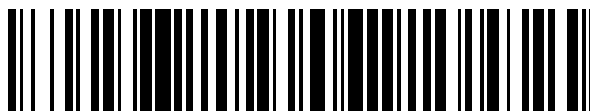


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 858**

51 Int. Cl.:

H01L 31/0725 (2012.01)

H01L 31/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.07.2014 PCT/EP2014/066170**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015 WO15014788**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2014 E 14755600 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 3028314**

54 Título: **Célula fotovoltaica con banda prohibida variable**

30 Prioridad:

01.08.2013 IT MI20131297

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.02.2018

73 Titular/es:

**CESI CENTRO ELETTROTECNICO
SPERIMENTALE ITALIANO GIACINTO MOTTA
S.P.A. (100.0%)
Via Rubattino, 54
20134 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**CAMPESATO, ROBERTA y
GORI, GABRIELE**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 655 858 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Célula fotovoltaica con banda prohibida variable.

- 5 La presente invención generalmente se refiere al sector de las células fotovoltaicas, y particularmente a las células fotovoltaicas para radiaciones solares (células solares).

10 Células solares son dispositivos electrónicos que pueden convertir energía electromagnética, tal como la radiación solar, en electricidad. Los documentos US2012/0167967A y DE202012104415U dan a conocer dispositivos de células solares. Dichos dispositivos electrónicos están principalmente compuestos por materiales semiconductores, que se caracterizan por estructuras cristalinas sólidas que presentan bandas de energía prohibidas ("bandas prohibidas") ubicadas entre las bandas de valencia y las bandas de conducción. Una banda prohibida define un intervalo de energía que está prohibido normalmente para los electrones libres. Sin embargo, cuando la radiación solar incide en un material de tal tipo en una célula solar, los electrones que ocupan bandas de energías inferiores pueden excitarse hasta el punto de hacer un salto de energía y superar la banda prohibida, para alcanzar bandas de energías superiores. Por ejemplo, cuando los electrones en las bandas de valencia de un semiconductor absorben energía suficiente de los fotones de la radiación solar incidente, dichos electrones pueden superar la banda prohibida y alcanzar la banda de conducción.

20 Al alcanzar las bandas de energía superiores, dichos electrones dejan ubicaciones vacías dentro de las bandas de energías inferiores; dichas ubicaciones vacías, definidas en la jerga con el término "huecos", pueden moverse de átomo en átomo en la red cristalina. Los huecos actúan por tanto como portadores de carga, de la misma manera que los electrones libres en la banda de conducción, y contribuyen a la conductividad del cristal.

25 Es decir, cada fotón absorbido por el semiconductor origina un par hueco-electrón correspondiente. El conjunto de pares hueco-electrón formados por la absorción de fotones origina la denominada fotocorriente de la célula solar. Los huecos y los electrones generados de esta manera pueden recombinarse entre sí, haciendo menos su contribución al mantenimiento de la fotocorriente. Con el fin de evitar (o por lo menos reducir tanto como sea posible) este fenómeno para aumentar la eficiencia de la célula solar, se genera un campo eléctrico local dentro del material semiconductor. De esta manera, resulta que la generación de los huecos y los electrones debido a la absorción de los fotones se acelera por el campo eléctrico local hacia direcciones opuestas, y por tanto disminuye drásticamente la probabilidad de que se recombinen antes de alcanzar los terminales de la célula solar. Particularmente, tal campo eléctrico se origina por medio de la generación de una región de carga espacial, tal como la región de depleción que puede obtenerse por medio de la generación de una unión pn entre un par de materiales semiconductores dopados de manera opuesta.

35 Las células solares pueden ser del tipo de unión pn o np simple, o células solares de unión simple, o pueden ser del tipo de unión de más de una pn o np, o células solares de múltiples uniones.

40 Las células solares de unión simple se constituyen sustancialmente por la presencia de unas uniones pn o np simples. Por el contrario, las células solares de múltiples uniones se implementan por el apilamiento de varias uniones pn o np, actualmente, de dos a cinco uniones. Se realizan las diferentes uniones de materiales semiconductores diferentes, y se conectan eléctricamente entre sí en serie por medio de diodos túnel interpuestos entre cada par de uniones adyacentes.

45 Cada una de las diferentes uniones superpuestas forma una denominada célula elemental, y las diferentes células elementales pueden convertir de manera individual las diferentes partes del espectro de radiación solar incidente de una manera más eficiente en comparación con la que puede obtenerse con una unión simple.

50 Las células de múltiples uniones presentan la ventaja de poder proporcionar una tensión de salida más alta con respecto a las células de unión simple, siendo la tensión total igual a la suma de tensiones de las células elementales simples (menos una pequeña caída de tensión en los diodos túnel que conectan las células en serie).

55 Durante los últimos años, los rendimientos de células solares basadas en materiales semiconductores basados en compuestos de elementos de los grupos III y V de la tabla periódica de los elementos, a continuación en el presente documento denominados simplemente "materiales III-V", y en particular de las células solares de GaAs, han estado sometidas a un aumento continuo, gracias a los avances de tecnologías que permiten el desarrollo de nuevos materiales para fabricar tres, cuatro y también cinco células de unión.

60 El coste de una célula solar de múltiples uniones es ligeramente superior al coste de una de unión simple, y su eficiencia es muy superior (en una condición de iluminación de atmósfera extraterrestre a 25°C, la eficiencia es aproximadamente igual al 30% para una célula de unión triple, en comparación con el 20% del de una de unión simple); por esta razón, especialmente para aplicaciones aeroespaciales, el mercado está orientado hacia el uso de estos nuevos dispositivos más eficientes. Por ejemplo, los grandes satélites de telecomunicaciones actuales

65

requieren el uso de células solares de unión triple. Estas células presentan por otro lado un empleo en aplicaciones terrestres, tales como en los sistemas de concentración óptica.

5 Con el fin de fabricarse, las capas de diversos materiales dirigidas para formar las uniones de una célula solar se obtienen normalmente con la técnica de crecimiento epitaxial a través de la deposición (por ejemplo por medio de la técnica de deposición de vapor mediante procesos químicos organometálicos, o MOCVD) en sustratos comerciales. Con el fin de fabricar células solares de materiales III-V, los materiales que más se usan como sustrato son el germanio (Ge) y/o el arseniuro de galio (GaAs). Otros materiales que pueden usarse como sustratos comprenden por ejemplo el silicio (Si).

10 La fabricación de una célula solar haciendo crecer epitaxialmente una o más capas en un sustrato por deposición requiere que los materiales de las capas que van a hacerse crecer presenten un parámetro de red compatible con la del material que forma el sustrato. De hecho, si una capa de material se hizo crecer con una red muy diferente de la del material de sustrato, se formarían durante la operación de deposición unos defectos cristalográficos (en la jerga, "dislocaciones") de manera que se deterioran significativamente las propiedades de transporte y optoelectrónicas de las uniones de la célula solar resultante.

15 La restricción de compatibilidad del parámetro de red mencionada con anterioridad limita la elección de materiales III-V que pueden emplearse en las células solares actuales, por ejemplo en células solares de unión triple con sustrato de Ge, obstaculizando el desarrollo de nuevas células solares con eficiencias mejores que las que se están desarrollando actualmente. De hecho, la necesidad de elegir materiales con un parámetro de red compatible con la del sustrato dificulta la realización de nuevas estructuras en las que las uniones se realizan de materiales cuyas bandas prohibidas permiten una mejor conversión del espectro solar.

20 Con el fin de aumentar la eficiencia de células solares formadas de materiales III y V, una solución conocida proporciona usar también materiales que presenten constantes de red que no son compatibles con el parámetro de red del sustrato, insertando entre cada par de capas de materiales que presentan constantes de red que no son compatibles una estructura coincidente adecuada adaptada para confinar los defectos cristalográficos en ella, previniendo el deterioro del rendimiento de la célula solar. Cada estructura coincidente está realizada entre una primera unión que presenta un primer parámetro de red y una segunda unión que presenta un segundo parámetro de red (diferente de la primera) en una región de la célula que no está activa desde el punto de vista fotovoltaico, normalmente entre la primera unión y el diodo túnel que conecta la segunda unión. La estructura coincidente se realiza normalmente a través de una secuencia de capas de un mismo material (por ejemplo, InGaAs, InGaP, AlInGaP). Cada capa presenta un parámetro de red respectivo (que es constante a lo largo de toda la capa), con la primera capa de la secuencia (en contacto con la primera unión) que presenta un parámetro de red igual al del material que forma la primera unión, con las capas intermedias posteriores que presentan constantes de red que se aproximan gradualmente al parámetro de red del material que forma la segunda unión, y una última capa (en contacto con el diodo túnel) que presenta un parámetro de red igual que el del material que forma la segunda unión. Las constantes de red de las diferentes capas se establecen ajustando en cada capa la concentración de dos de los elementos que forman el compuesto del material de esta capa. Actualmente, sin embargo, todavía no existe evidencia de que estas estructuras puedan también prevenir la propagación de defectos cristalográficos en otras zonas de la célula solar durante su vida útil. Por ejemplo, las variaciones de temperatura a las que se somete la célula solar durante su vida útil inducen esfuerzos mecánicos en los materiales que la constituyen, de manera que permite que se propaguen los defectos cristalográficos, inicialmente confinados en las estructuras coincidentes, a toda la estructura de la célula solar.

25 Se conoce también fabricar células solares que comprenden por lo menos una unión que incluye una capa de material basada en un compuesto de indio (In), galio (Ga) y fósforo (P), o InGaP, o de In, Ga y arsénico (As), o InGaAs, con una concentración uniforme de In a lo largo de toda la profundidad de la capa. Mediante el aumento de dicha concentración uniforme de In en el material de por lo menos una de las dos capas que forman una unión, se conoce que se disminuye la banda prohibida correspondiente. Dado que a medida que la banda prohibida disminuye, la parte del espectro solar que puede convertirse por consiguiente aumenta, con esta técnica es posible aumentar la corriente producida por la célula solar. Sin embargo, el uso de esta técnica no está libre de inconvenientes. En primer lugar, se conoce que al disminuir la banda prohibida, la tensión que se desarrolla en los terminales de la unión por consiguiente se disminuye. Además, al aumentar demasiado la concentración de In, se altera el parámetro de red del material, introduciendo, por consiguiente, defectos cristalográficos que pueden deteriorar las propiedades de transporte y optoelectrónicas de la célula solar. Aumenta la presencia de dichos defectos cristalográficos a medida que aumenta el grosor de la capa de material con una alta concentración de In.

30 A la luz de lo anterior, el solicitante ha observado que las soluciones conocidas actualmente en el estado de la técnica con respecto a la implementación de células fotovoltaicas, y en particular para la implementación de células solares, puede mejorarse desde el punto de vista de la eficiencia.

35 Diferentes aspectos de la solución según una forma de realización de la presente invención se indican en las reivindicaciones independientes.

Un aspecto de la presente invención considera una célula fotovoltaica monolítica según la reivindicación 1. Dicha célula fotovoltaica monolítica comprende por lo menos una unión. Cada una de dicha por lo menos una unión comprende una base formada por un material semiconductor dopado de un primer tipo de conductividad y un emisor formado por un material semiconductor dopado de un segundo tipo de conductividad opuesto al primero. Dicho emisor se apila en la base según una primera dirección. El material semiconductor de la base y/o del emisor de por lo menos una de dicha por lo menos una unión es un material semiconductor formado por un compuesto de por lo menos un primer elemento y un segundo elemento. La banda prohibida y el parámetro de red de dicho material semiconductor de la base y/o del emisor dependen de la concentración de dicho primer elemento en dicho compuesto con respecto a dicho segundo elemento. Dicha concentración del primer elemento en dicho compuesto con respecto al segundo elemento no es uniforme a lo largo de dicha primera dirección, siendo igual a un primer valor en una parte inferior de dicha base y/o emisor y siendo igual a un segundo valor inferior al primer valor en una parte superior de dicha base y/o emisor. Dicha parte superior está por encima de dicha parte inferior según la primera dirección.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento correspondiente para fabricar una célula fotovoltaica según la reivindicación 6. Formas de realización ventajosas se describen en las reivindicaciones dependientes.

La solución según una o más formas de realización de la invención, así como características adicionales y sus ventajas se entenderán mejor por referencia a la siguiente descripción detallada, dada puramente a modo de una indicación no restrictiva y sin limitación, para leerse en conjunto con las figuras adjuntas. En este aspecto, se pretende expresamente que las figuras no estén necesariamente a escala y que, a menos que se indique lo contrario, simplemente pretenden ser conceptualmente ilustrativas de los procedimientos y las estructuras descritos. En particular:

La figura 1 muestra de forma esquemática una vista en sección vertical de una célula fotovoltaica monolítica;

La figura 2 muestra un diagrama de la concentración de In en el compuesto que forma una base de la célula de la figura 1 y un diagrama de las bandas de conducción y de valencia correspondientes que se desarrollan en esta base según una forma de realización de la presente invención; y

La figura 3 es un gráfico que muestra cómo la eficiencia cuántica externa de la célula de la figura 1 cambia de un perfil de concentración uniforme de In a un perfil de concentración decreciente de In.

Con referencia a los dibujos, y en particular a la figura 1, se muestra de forma esquemática en sección vertical una célula fotovoltaica monolítica de manera particular pero no limitada a una célula solar, en la que pueden aplicarse los conceptos según una forma de realización de la presente invención. La célula fotovoltaica, identificada como un todo con la referencia 100, es una célula de múltiples uniones con tres uniones, y comprende una primera célula elemental, identificada en la figura con referencia 105a y denominada "célula inferior", una segunda célula elemental, identificada con referencia 105b y denominada "célula intermedia", y una tercera célula elemental, identificada con referencia 105c y denominada "célula superior". La célula superior 105c se ubica por encima de la célula intermedia 105b, que a su vez se ubica por encima de la célula inferior 105a.

Las tres células elementales se conectan eléctricamente en serie con la interposición de diodos túnel; en particular, la célula inferior 105a se conecta eléctricamente a la célula intermedia 105b por medio de un primer diodo túnel, identificado en la figura con la referencia 108, mientras que la célula intermedia 105b se conecta eléctricamente a la célula superior 105c a través de un segundo diodo túnel, identificado en la figura con la referencia 110.

La célula inferior 105a comprende una primera capa de material semiconductor 112 (denominada "base") de un primer tipo de conductividad, por ejemplo del tipo p, y una segunda capa de material semiconductor 114 (denominada "emisor") del tipo de conductividad opuesta, por ejemplo del tipo n. La base 112 y el emisor 114 se posicionan directamente en contacto entre sí, con el fin de formar una unión pn. Una capa de material semiconductor adicional 116, denominada "capa ventana" se forma preferiblemente por encima del emisor 114, cuya presencia permite reducir el efecto de la recombinación superficial de los portadores de carga fotogenerados en la capa 114, aumentando por lo tanto la eficiencia de conversión de la célula fotovoltaica 100.

El diodo túnel 108 se forma por encima de la capa ventana 116.

Una capa de barrera 118 se sitúa preferiblemente entre el diodo túnel 108 y la célula intermedia 105b, cuya presencia permite crear un campo eléctrico que empuja los portadores de carga fotogenerados en la capa 120 hacia la región de carga espacial de la célula y reducir el efecto de la recombinación superficial de los portadores de carga fotogenerados en la capa 120, aumentando de esta manera la eficiencia de conversión de la célula fotovoltaica 100.

- 5 La célula intermedia 105b, formada por encima de la capa de barrera 118, comprende una primera capa de material semiconductor 120 (base) del primer tipo de conductividad, por ejemplo de tipo p; una segunda capa 122, denominada "capa espaciadora", se forma preferiblemente por encima de la base 120, que consiste en material semiconductor dopado no de manera intencionada. La célula intermedia 105b además comprende una
- 10 tercera capa de material semiconductor 124 (emisor) ubicada por encima de la capa espaciadora 122. El emisor 124 se compone de un material semiconductor del tipo de conductividad opuesto a la de la base 120, por ejemplo del tipo n. De manera similar a la célula inferior 105a, una capa ventana 126 se forma preferiblemente por encima del emisor 124 de la célula intermedia 105b.
- 15 El diodo túnel 110 se forma por encima de la capa ventana 126. Una capa de barrera adicional 128 se sitúa preferiblemente entre el diodo túnel 110 y la célula superior 105c.
- 20 La célula superior 105c, formada por encima de la capa de barrera 128, comprende una primera capa de material semiconductor 130 (base) del primer tipo de conductividad, por ejemplo del tipo p; una capa espaciadora 132 de material semiconductor sin dopar de manera intencionada se forma preferiblemente por encima de la base 130. Una tercera capa de material semiconductor 134 (emisor) del tipo de conductividad opuesto a la de la base 130, por ejemplo de tipo n, se forma por encima de la capa espaciadora 132. Una capa ventana 136 se forma preferiblemente por encima del emisor 134.
- 25 En la parte posterior de la célula fotovoltaica 100, y en particular en correspondencia con la superficie de la base 112 opuesta a la superficie frente al emisor 114, se forma una primera capa de material conductor 138, por ejemplo de un metal tal como oro (Au) o plata (Ag), que constituye un primer terminal de contacto de la célula fotovoltaica 100.
- 30 Una tapa 145 de material semiconductor de un tipo de conductividad prescrita, por ejemplo del tipo n, se forma por elementos por encima de la capa ventana 136 que corresponde a la célula superior 105c; un contacto de material conductor 150, por ejemplo de un metal tal como Au o Ag, se forma sobre la tapa 145, que constituye un segundo terminal de contacto de la célula fotovoltaica 100.
- 35 Una capa de recubrimiento 140 de material no reflectante, constituida por ejemplo por una o más capas de óxido, se forma por encima de la capa ventana 136. Se deja un paso adecuado hacia el metal 150 en la capa de recubrimiento no reflectante 140 para permitir contacto con la célula fotovoltaica 100 desde el exterior.
- 40 Mirando en más detalle las células elementales que constituyen la célula fotovoltaica 100 en su conjunto, la célula inferior 105a presenta la base 112 que se constituye mediante germanio (Ge) dopado del primer tipo de conductividad, en el ejemplo considerado del tipo p. El emisor 114 de la célula inferior 105a se forma con el mismo material de la base 112, por ejemplo Ge, pero dopado de manera opuesta, en el ejemplo considerado, del tipo n.
- 45 La capa ventana 116 puede constituirse por una capa de material III-V tal como un compuesto cuaternario o ternario, por ejemplo un compuesto de indio (In), galio (Ga) y fósforo (P), es decir, InGaP, un compuesto de In, Ga y arsénico (As), es decir, InGaAs, un compuesto de aluminio (Al), Ga y As, es decir, AlGaAs.
- 50 El diodo túnel 108 se implementa de una manera conocida, por ejemplo por una primera capa formada de material III-V dopado del segundo tipo de conductividad, en el ejemplo considerado, del tipo n, y una segunda capa de material formada de material III-V dopado del tipo de conductividad opuesta, en el ejemplo considerado, del tipo p.
- 55 La capa de barrera 118 se forma de un material semiconductor, tal como un material III-V, tal como AlGaAs, AlGaInP o InGaP dopado del primer tipo de conductividad, en el ejemplo considerado, del tipo p.
- 60 La célula intermedia 105b presenta la base 120 realizada de un material III-V dopado, tal como un compuesto cuaternario o ternario, por ejemplo, InGaAs, del primer tipo de conductividad, en el ejemplo considerado, del tipo p. El emisor 124 de la célula intermedia 105b se forma de un material III-V adicional, por ejemplo el mismo material de la base 120, tal como InGaAs, dopado de manera opuesta, en el ejemplo considerado, del tipo n. La capa espaciadora 122 se forma por un material semiconductor, por ejemplo el mismo de la base 120; sin embargo, el material de la capa espaciadora 122 es intrínseco, es decir, desprovisto de una cantidad apreciable de impurezas dopantes.
- 65 La capa ventana 126 puede constituirse por una capa de material III-V, tal como AlGaAs, AlInGaP, AlInP o InGaP.
- El diodo túnel 110 puede realizarse por una primera capa formada de material III-V dopado del segundo tipo de conductividad, en el ejemplo considerado, del tipo n, y una segunda capa formada de material III-V dopado del tipo de conductividad opuesta, en el ejemplo considerado, del tipo p.

De manera similar a la capa de barrera 118, la capa de barrera 128 se forma de un material semiconductor, tal como un material III-V dopado tal como AlGaInP o AlInP del primer tipo de conductividad, en el ejemplo considerado, del tipo p.

5 La célula superior 105c presenta la base 130 realizada de un material III-V tal como un compuesto cuaternario o ternario, por ejemplo InGaP dopado del primer tipo de conductividad, en el ejemplo considerado, del tipo p. El emisor 134 de la célula superior 105c se forma de un material III-V adicional, por ejemplo el mismo material de la base 130, tal como InGaP, pero dopado de manera opuesta, en el ejemplo considerado, del tipo n. La capa espaciadora 132 se realiza por medio de material III-V, por ejemplo el mismo de la base 130; sin embargo, el material de la capa espaciadora 132 es intrínseco, es decir, desprovisto de una cantidad apreciable de impurezas dopantes.

De manera similar a la capa ventana 126, la capa ventana 136 puede constituirse por una capa de material III-V, tal como AlInP.

15 Desde el punto de vista del procedimiento de fabricación, la célula fotovoltaica 100 se fabrica a partir de un sustrato de material semiconductor que forma la base 112 de la célula inferior 105a, en el ejemplo considerado, Ge, del tipo de conductividad apropiada, en el ejemplo considerado, del tipo p, y con una concentración adecuada de dopantes. En particular, a través de procedimientos de deposición y/o difusión, partiendo de un sustrato de este tipo que actúa como la base 112, se forma el emisor 114 de la célula inferior 105a. Todas las capas posteriores de la célula fotovoltaica 100 hasta la ventana 136 se obtienen mediante técnicas adecuadas de crecimiento epitaxial, tal como epitaxia por haces moleculares, "MBE", o por deposición de vapor mediante procesos químicos organometálicos, "MOCVD", usando el emisor 114 y la base 112 de la célula inferior 105a como sustrato masivo.

25 Según una forma de realización de la presente invención, la concentración de In en el compuesto InGaAs que forma la base 120 de la célula intermedia 105b no es uniforme, sino que se varía a lo largo de su profundidad, es decir, a lo largo de la dirección identificada en la figura 1 con la referencia x, desde un primer valor C1 en la parte inferior de la base (por ejemplo, en la interfaz entre la base 120 y la barrera 118 debajo de la misma) hasta un segundo valor $C2 < C1$ en la parte superior de la base (por ejemplo, en la interfaz entre la base 120 y la capa espaciadora 122 encima de la misma).

35 En referencia al caso en que las capas posteriores de la célula fotovoltaica 100 se obtienen por la técnica MOCVD, la variación del perfil de concentración de In en la base de la célula intermedia 105b puede alcanzarse por ejemplo mediante la variación del flujo del gas portador del precursor de In con respecto al flujo del gas portador del precursor de Ga (o viceversa) durante el procedimiento de crecimiento.

40 Para describir en detalle los efectos producidos por la presencia de una concentración no uniforme de In en el compuesto InGaAs que forma la base 120, e ilustrar las ventajas obtenibles de tal solución, se hará referencia ahora a la figura 2.

45 La figura 2 muestra un diagrama 205 de la concentración de In en el compuesto InGaAs que forma la base 120 a lo largo de la dirección x, y un diagrama 210 de la conducción correspondiente y las bandas de valencia que se desarrollan en la base 120 a lo largo de la dirección x como resultado de la concentración de In del diagrama 205.

50 En referencia al diagrama 205, con la línea continua se muestra la concentración C_{In} de In en el compuesto InGaAs de la base 120 según una solución conocida, en la que la concentración C_{In} es uniforme a lo largo de todo el grosor de la base 120, es decir, presenta un valor constante C_c a lo largo de la dirección x. Con la línea discontinua se muestra la concentración C_{In}^* de In en el compuesto InGaAs de la base 120 según una solución según una forma de realización de la presente invención, en la que tal concentración C_{In}^* disminuye linealmente a lo largo de la dirección x desde un primer valor $C1 \geq C_c$ en la interfaz entre la base 120 y la barrera 118 debajo de la misma hasta un segundo valor $C2 < C1$ en la interfaz entre la base 120 y la capa espaciadora 122 encima de la misma.

55 Por ejemplo, según una forma de realización de la presente invención, C1 puede ser de tal manera que la proporción In/Ga en el compuesto InGaAs es igual al 3-10%, mientras que C2 puede ser de tal manera que la proporción In/Ga en el compuesto InGaAs es igual al 0-2%.

60 Haciendo referencia al diagrama 210, con la línea continua se muestran la banda de conducción C_b y la banda de valencia V_b que se desarrollan en la base 120 a lo largo de la dirección x como resultado de la concentración uniforme C_{In} mostrada en el diagrama 205 según una solución conocida. Con la línea discontinua se muestran la banda de conducción C_b^* y la banda de valencia V_b^* que se desarrollan en la base 120 a lo largo de la dirección x como resultado de la concentración decreciente (a lo largo de la dirección x) C_{In}^* mostrada en el diagrama 205 según una solución según una forma de realización de la presente invención.

65

En el caso conocido de concentración uniforme C_{In} de I_n , la banda prohibida E_g , igual a la diferencia (en términos de energía electrónica) entre la banda de conducción C_b y la banda de valencia V_b , resulta presentar un valor de E_g casi uniforme a lo largo de toda la profundidad de la base 120, es decir, un valor constante a medida que cambia x .

5

Gracias a el perfil decreciente de la concentración C_{In}^* a lo largo de la dirección x , la banda de conducción C_b^* según una forma de realización de la presente invención exhibe partes que presentan valores de energía electrónica inferiores a aquellos de la banda de conducción C_b que corresponde a la concentración uniforme C_{In} , mientras que las bandas de valencia V_b y V_b^* son sustancialmente coincidentes. La banda de conducción C_b^* presenta valores de energía electrónica inferiores en la que la concentración de I_n es más alta. Consecuentemente, con un perfil de concentración decreciente tal como el perfil C_{In}^* mostrado en la figura 2, la banda de conducción C_b^* correspondiente exhibe valores de energía electrónica inferiores (inferiores a aquellos de la banda de conducción C_b) en las regiones más profundas de la base 120 (es decir, para valores bajos de x) y valores cada vez mayores a medida que se aproxima a la interfaz con la capa espaciadora 122 (es decir, a medida que aumenta x). Consecuentemente, en el caso de la concentración decreciente C_{In}^* , la banda prohibida E_g^* , igual a la diferencia (en términos de energía electrónica) entre la banda de conducción C_b^* y la banda de valencia V_b^* , ya no es constante a lo largo de toda la profundidad de la base 120, sino que varía en función de x . Presentando la concentración C_{In}^* un perfil decreciente que comienza desde un valor inicial $C_1 \geq C_c$ en la interfaz entre la base 120 y la barrera 118 y finaliza en un valor final $C_2 < C_1$ en la interfaz entre la base 120 y la capa espaciadora 122, la banda prohibida E_g^* presenta un perfil que aumenta a medida que aumenta x , que comienza desde un valor inicial $E_1 < E_g$ en la interfaz entre la base 120 y la barrera 118 hasta que alcanza un valor final $E_2 > E_1$ en la interfaz entre la base 120 y la capa espaciadora 122.

10

15

20

25

De esta manera, se absorben los fotones incidentes según pasan a través de la capa de material que forma la base 120, dejando que los fotones de energía inferior se muevan desde las partes más superficiales de la base 120 y se conviertan en las partes más profundas de la misma (en la que la banda prohibida E_g^* presenta valores menores).

30

Refiriéndose de nuevo a la figura 2, la eficiencia global de una célula solar 100 con el perfil de concentración decreciente C_{In}^* resulta ser mayor que la de una célula solar con el perfil de concentración uniforme C_{In} , como en las partes más profundas de la base 120, en el primer caso, la banda prohibida presenta valores inferiores.

35

En comparación con un sencillo aumento uniforme en la concentración de I_n a lo largo de toda la profundidad de la base 120, usando el perfil de concentración decreciente C_{In}^* según la forma de realización de la invención que se acaba de describir permite aumentar la eficiencia de la célula sin incurrir (o incurriendo por lo menos hasta un punto limitado) en los inconvenientes mencionados en la sección introductoria de este documento por las siguientes razones.

40

En primer lugar, el hecho de haber reducido la banda prohibida E_g^* no de manera uniforme, sino solo en correspondencia con determinadas partes de la base 120 (en las partes más profundas de la misma), permite limitar la reducción de la tensión que se desarrolla en los terminales de la unión. Esta tensión es de hecho proporcional al potencial inherente de la unión, que depende principalmente del valor de la banda prohibida en correspondencia con la región de carga espacial de la unión (estando dicha región en la parte más superficial de la base, donde no se ha disminuido la banda prohibida).

45

50

55

Además, se observó que los defectos cristalográficos causados por crecimiento epitaxial de un material que presenta un parámetro de red que no es compatible con el del sustrato en el que se hace crecer solo se generan si el grosor de la capa con parámetro de red no compatible que va a hacerse crecer supera un grosor crítico $TH_c = k/d$, en el que k es una constante y representa la diferencia entre las constantes de red de los dos materiales. Por tanto, cuanto más baja es la diferencia entre las redes, mayor es el espesor del material que presenta un parámetro de red que no es compatible que puede hacerse crecer sin incurrir en defectos cristalográficos. En la solución según una forma de realización de la invención que se acaba de describir, la base 120 no presenta un parámetro de red constante, sino que varía a lo largo de la dirección x en función del perfil de concentración C_{In}^* de I_n . El perfil de concentración decreciente C_{In}^* de I_n se modula ventajosamente de tal manera que la base 120 exhibe un parámetro de red no compatible con el de la célula inferior 105a que actúa como sustrato para el crecimiento epitaxial (es decir, Ge) solo en una parte profunda de la base que presenta un grosor inferior a TH_c , mientras el resto de la base 120 exhibe un parámetro de red compatible. De esta manera, es posible aumentar ventajosamente la eficiencia de la célula sin incurrir en la formación de defectos cristalográficos de manera que se deteriora el rendimiento de la célula solar.

60

65

En la forma de realización de la invención que se ha descrito en detalle en la figura 2, el perfil de concentración C_{In}^* de I_n en la base 120 es estrictamente decreciente. Sin embargo, los conceptos de la presente invención pueden aplicarse también a otros tipos de perfiles de concentración no uniformes de I_n con respecto a x , siempre que el valor de C_1 en la parte inferior de la base (por ejemplo, entre la base 120 y la barrera 118 debajo de la misma) sea mayor que el valor de C_2 en la parte superior de la base (por ejemplo, en la interfaz entre la base 120 y la capa espaciadora 122 encima de la misma).

Por ejemplo, según una forma de realización de la presente invención, la concentración de In en el compuesto InGaAs de la base 120 puede ser, con respecto a x, una función no creciente genérica, una función decreciente lineal por elementos, una función polinomial decreciente, una función de proporcionalidad inversa, o también una función que comprende por lo menos una parte creciente.

En las soluciones según formas de realización de la presente invención, la banda prohibida E_g^* exhibe un perfil que no es uniforme con respecto a x, que comienza desde un valor inicial E_1 en la interfaz entre la base 120 y la barrera 118 hasta que alcanza un valor final $E_2 > E_1$ en la interfaz entre la base 120 y la capa espaciadora 122. Un perfil de este tipo de la banda prohibida E_g^* causa la generación de un campo eléctrico, dirigido para impedir la difusión de los portadores hacia la unión.

Para aumentar adicionalmente la eficiencia de la célula solar, el campo eléctrico puede compensarse por un campo eléctrico opuesto, generado mediante la modulación de la concentración de dopante de tipo p en la base 120 de modo que presenta un perfil decreciente a lo largo de la dirección x. De esta manera, gracias a la presencia de este segundo campo eléctrico, se empujan los portadores hacia la unión, lo que permite explotar plenamente los beneficios obtenidos por la disminución de la banda prohibida E_g^* sin alterar la longitud de difusión efectiva. Se describe esta solución en la solicitud de documento de patente WO 2011/009857, propiedad del solicitante, y se incorpora en el presente documento en su totalidad mediante referencia.

La figura 3 es un gráfico que muestra un ejemplo de cómo la eficiencia cuántica externa (EQE) de una célula solar que presenta tres uniones puede cambiar, pasando de un perfil de concentración uniforme C_{In} de In (línea continua) a un perfil de concentración decreciente C_{In}^* de In (línea discontinua). Tal como puede verse a partir de la figura, debido al perfil de concentración decreciente C_{In}^* de In, existe un cambio del umbral de absorción hacia longitudes de onda en energías inferiores.

Aunque en la presente descripción se ha hecho referencia explícitamente a una célula solar particular, es decir, la célula solar 100 que presenta tres uniones ilustrada en la figura 1, que comprende una célula inferior 105a realizada de Ge, una célula intermedia 105b realizada de InGaAs, y una célula superior 105c realizada de InGaP, presentando la base 120 de la célula intermedia 105b un perfil de concentración no uniforme C_{In}^* de In, los conceptos de la presente invención pueden aplicarse también a células solares de estructura diferente, que comprenden por lo menos una unión que comprende por lo menos una capa de un material semiconductor basándose en un compuesto que comprende In. Por ejemplo, una lista a modo de ejemplo y no exhaustiva de células solares en las que los conceptos de la presente invención pueden aplicarse puede comprender:

- Células solares de unión única con sustrato (no activo) de Ge, y una unión realizada de InGaAs. En este caso, el perfil de concentración no uniforme de In puede aplicarse ventajosamente a la base de la única unión de la célula.
- Células solares que presentan dos uniones con sustrato (no activo) de Ge, una primera unión inferior formada de InGaAs, y una unión superior realizada de InGaP. En este caso, el perfil de concentración no uniforme de In puede aplicarse ventajosamente a la base de la unión inferior.
- Células solares que presentan cuatro uniones dotadas de (comenzando desde el fondo) una primera unión de Ge, una segunda unión de InGaAs, una tercera unión de Al(In)GaAs, y una cuarta unión de AlInGaP. En este caso el perfil de concentración no uniforme de In puede aplicarse ventajosamente a la base de la segunda unión y/o a la base de la tercera unión y/o a la base de la cuarta unión.

Además, los conceptos de la presente invención pueden aplicarse no solo a células solares que comprenden materiales semiconductores basados en compuestos que comprenden In, sino también en general a todos los materiales semiconductores basados en compuestos (es decir, formados de un compuesto de más de un elemento) en los que la banda prohibida y el parámetro de red dependen de la concentración de por lo menos un elemento del compuesto con respecto a por lo menos otro elemento del compuesto. En estos casos, se hace variar la banda prohibida con un perfil de concentración no uniforme de dicho por lo menos un elemento a lo largo de la profundidad de la capa en la que se incluye tal elemento.

Por ejemplo, los conceptos de la presente invención pueden aplicarse a materiales semiconductores formados de compuestos de tres o más elementos diferentes que pertenecen a por lo menos dos grupos diferentes (por ejemplo, grupos III y V), por ejemplo, AlGaAs, GaAsSb, GaInAsSb, GaInAsP, GaInSb, o también a materiales semiconductores formados de compuestos de dos elementos diferentes si pertenecen al mismo grupo (por ejemplo, el grupo IV), por ejemplo SiGe.

Además, aunque en la presente descripción se ha hecho referencia explícita y únicamente a una célula solar con banda prohibida variable obtenido por medio de un perfil de concentración no uniforme de un elemento a lo largo de la profundidad de por lo menos una base de una unión de la célula, los conceptos de la presente invención pueden aplicarse también al caso en el que el emisor de por lo menos una unión presenta un elemento del

- 5 compuesto que lo forma con un perfil de concentración que no es uniforme. En este caso, se hace variar la concentración del elemento (por ejemplo, In) a lo largo de su profundidad (es decir, a lo largo de la dirección x de la figura 1) desde un primer valor C' en la parte inferior del emisor (por ejemplo, en la interfaz entre el emisor y la capa espaciadora subyacente posible) hasta un segundo valor $C'' < C'$ en la parte superior del emisor (por ejemplo en la interfaz entre el emisor y la capa ventana superpuesta). Con un perfil de concentración de este tipo, la banda de valencia presenta partes con valores de energía electrónica mayores que aquellos de la banda de valencia que corresponde a la concentración uniforme. La banda de valencia exhibe valores de energía electrónica mayores en las zonas más profundas del emisor, es decir, para valores bajos de x , y valores inferiores para valores mayores de x . Consecuentemente, la banda prohibida presenta un perfil no uniforme a lo largo de x , con un valor inicial E' en la interfaz entre el emisor y la capa espaciadora debajo de la misma y un valor final $E'' > E'$ en la interfaz entre el emisor y la capa ventana encima de la misma. Preferiblemente, el valor inicial E' de la banda prohibida se establece para ser igual o superior al valor máximo de la banda prohibida en la base.
- 10
- 15 Pueden aplicarse consideraciones similares en el caso de soluciones mixtas con perfiles de concentración no uniformes tanto a lo largo de la profundidad de la base, como a lo largo de la profundidad del emisor.
- 20 Naturalmente, con el fin de satisfacer los requerimientos específicos y locales, un experto en la materia puede aplicar muchas modificaciones y alteraciones a la solución descrita anteriormente. Particularmente, aunque se ha descrito la presente invención con cierto grado de particularidad con referencia a las formas de realización preferida(s) de la misma, debe entenderse que son posibles diferentes omisiones, sustituciones y cambios en la forma y los detalles así como otras formas de realización; además, se pretende expresamente que elementos y/o etapas de procedimiento específicos descritos en conexión con cualquier forma de realización dada a conocer de la invención pueden incorporarse en cualquier otra forma de realización como cuestión general de elección de diseño.
- 25

REIVINDICACIONES

1. Célula fotovoltaica monolítica (100) que comprende por lo menos una unión (105a, 105b, 105c), en la que cada una de dicha por lo menos una unión comprende una base (112, 120, 130) formada por un material semiconductor dopado de un primer tipo de conductividad y un emisor (114, 124, 134) formado por un material semiconductor dopado de un segundo tipo de conductividad opuesto al primero, estando dicho emisor apilado sobre la base según una primera dirección, siendo el material semiconductor de la base y/o del emisor de por lo menos una de dicha por lo menos una unión un material semiconductor formado por un compuesto de por lo menos un primer elemento y un segundo elemento, en la que la banda prohibida y el parámetro de red de dicho material semiconductor de la base y/o del emisor dependen de la concentración de dicho primer elemento en dicho compuesto con respecto a dicho segundo elemento, en la que dicha concentración del primer elemento en dicho compuesto con respecto al segundo elemento no es uniforme a lo largo de dicha primera dirección, siendo igual a un primer valor en una parte inferior de dicha base y/o emisor y siendo igual a un segundo valor inferior al primer valor en una parte superior de dicha base y/o emisor, estando dicha parte superior por encima de dicha parte inferior según la primera dirección, y en la que dicho material semiconductor de dicha base y/o emisor de dicha por lo menos una de dicha por lo menos una unión está formado por un compuesto de indio, galio y arsénico, siendo dicho primer elemento indio y dicho segundo elemento galio, y en la que dicho primer valor de concentración es tal que la proporción indio/galio en el compuesto es igual al 3-10%, y dicho segundo valor de concentración es tal que la proporción indio/galio en el compuesto es igual al 0-2%.
2. Célula fotovoltaica según la reivindicación 1, en la que dicha concentración corresponde a una función no creciente a lo largo de dicha primera dirección.
3. Célula fotovoltaica según la reivindicación 2, en la que dicha concentración corresponde a una función decreciente a lo largo de dicha primera dirección.
4. Célula fotovoltaica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende un sustrato (112) formado por un material adicional que presenta un primer parámetro de red, estando dicha por lo menos una unión apilada sobre dicho sustrato según la primera dirección, siendo dicha concentración del primer elemento tal que el material semiconductor de dicha base y/o emisor de dicha por lo menos una de dicha por lo menos una unión presenta un segundo parámetro de red diferente del primer parámetro de red en una parte de dicha base y/o emisor que presenta un grosor a lo largo de la primera dirección inferior a un grosor crítico, siendo dicho grosor crítico inversamente proporcional a la diferencia entre el primer y segundo parámetro de red.
5. Célula fotovoltaica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que:
- dicha por lo menos una unión comprende una primera unión, una segunda unión y una tercera unión, estando dicha segunda unión apilada sobre la primera unión según la primera dirección y estando dicha tercera unión apilada sobre la segunda unión según la primera dirección, y
 - dicha por lo menos una de dicha por lo menos una unión es la segunda unión.
6. Procedimiento para fabricar una célula fotovoltaica según la reivindicación 1, que comprende por lo menos una unión, comprendiendo el procedimiento:
- generar dicha por lo menos una unión (105a, 105b, 105c) que forma una base (112, 120, 130) por medio de un material semiconductor dopado de un primer tipo de conductividad y que forma un emisor (114, 124, 134) por medio de un material semiconductor dopado de un segundo tipo de conductividad opuesto al primero, estando dicho emisor apilado sobre la base según una primera dirección, siendo el material semiconductor de la base y/o del emisor de por lo menos una de dicha por lo menos una unión un material semiconductor formado por un compuesto de entre por lo menos un primer elemento y un segundo elemento, dependiendo la banda prohibida y el parámetro de red de dicho material semiconductor de la base y/o del emisor de la concentración de dicho primer elemento en dicho compuesto con respecto a dicho segundo elemento, en el que la etapa de formación de la base y/o el emisor de por lo menos una de dicha por lo menos una unión comprende:
 - hacer crecer epitaxialmente dicha base y/o emisor de tal manera que dicha concentración del primer elemento en dicho compuesto con respecto al segundo elemento no es uniforme a lo largo de dicha primera dirección, siendo igual a un primer valor en una parte inferior de dicha base y/o emisor y siendo igual a un segundo valor inferior al primer valor en una parte superior de dicha base y/o emisor, estando dicha parte superior por encima de dicha parte inferior según la primera dirección.

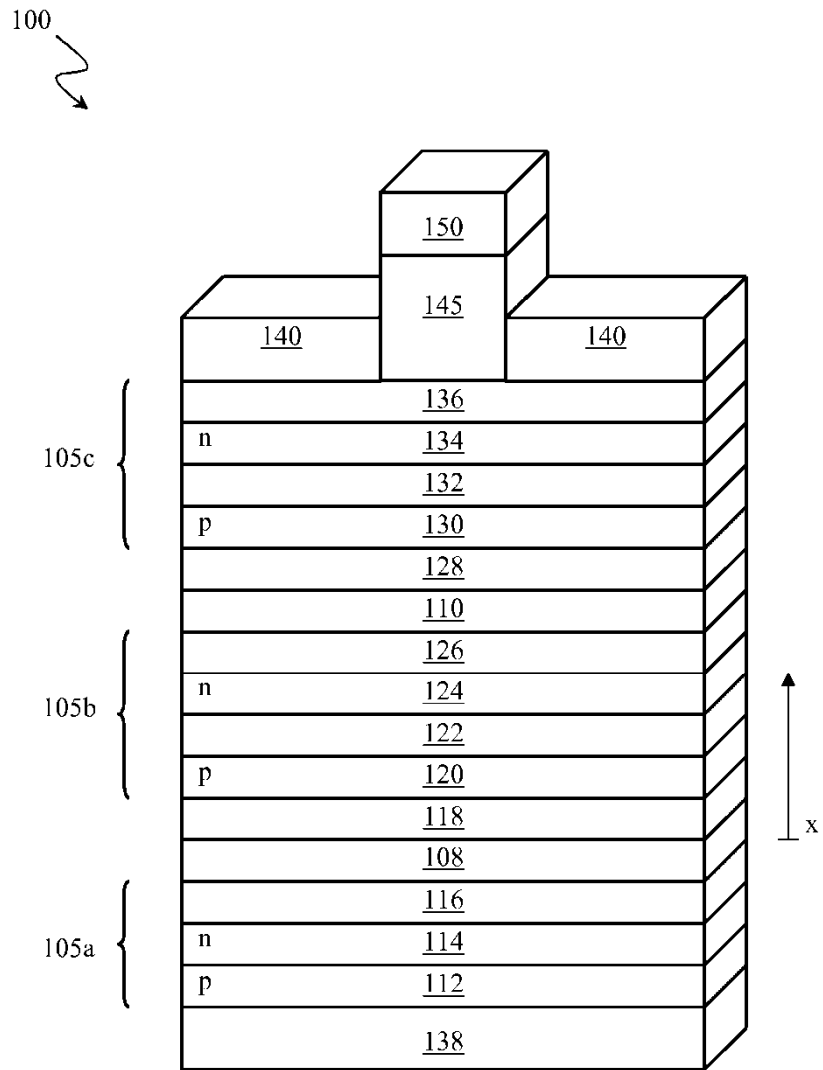


FIG.1

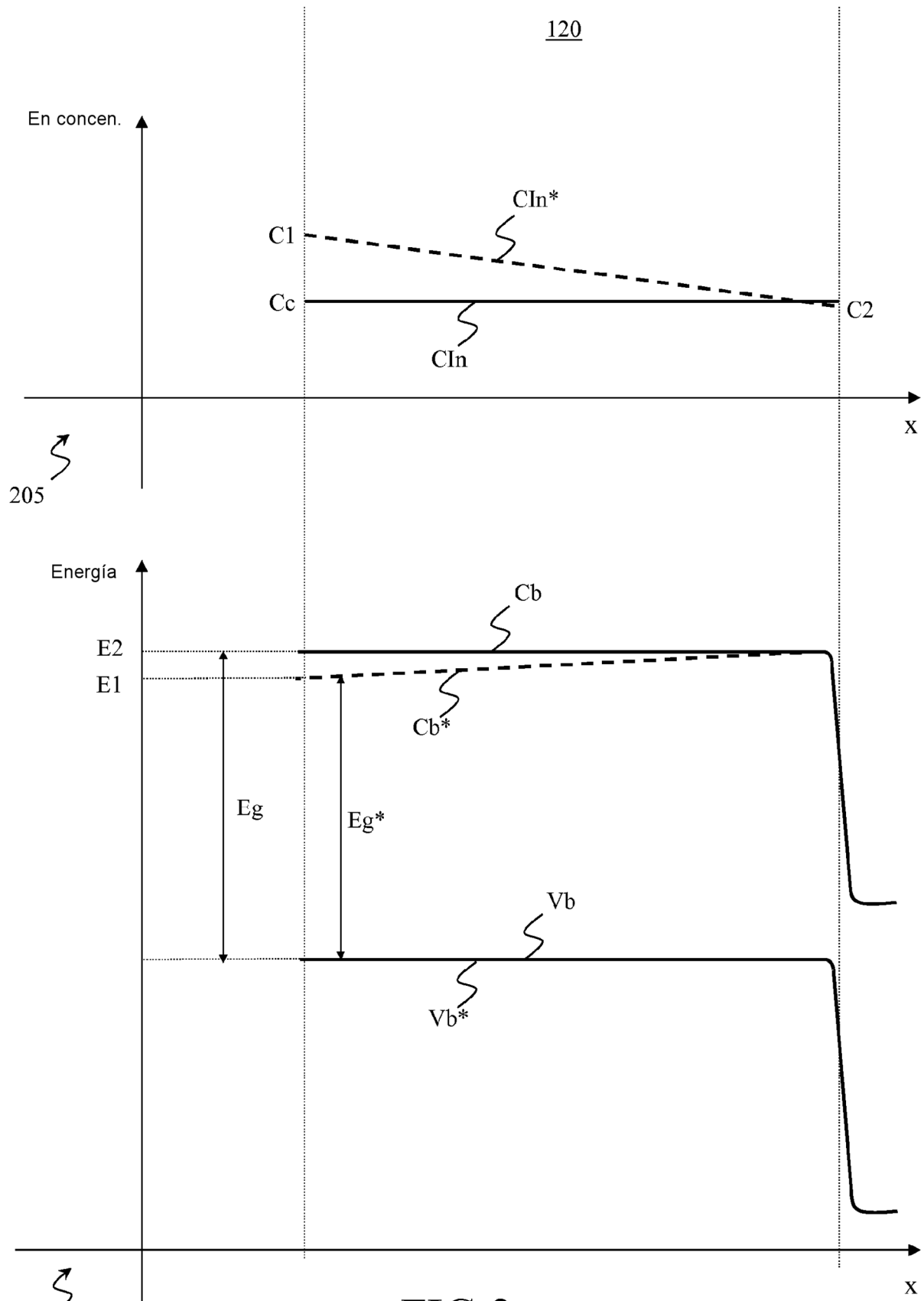


FIG.2

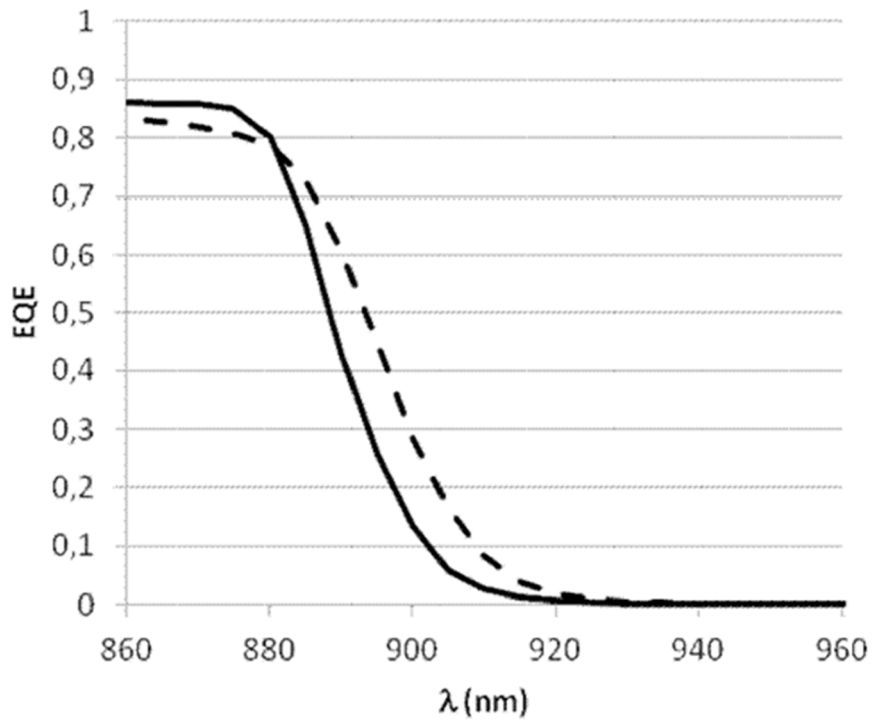


FIG.3