

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 809**

21 Número de solicitud: 201731223

51 Int. Cl.:

**H01L 31/0725** (2012.01)

**H01L 31/0735** (2012.01)

**H01L 31/18** (2006.01)

**H01L 51/44** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**17.10.2017**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**27.04.2018**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**19.07.2018**

Fecha de concesión:

**07.06.2019**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**14.06.2019**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID  
(100.0%)**

**Avda. Ramiro de Maeztu nº 7  
28040 MADRID (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**ALGORA DEL VALLE, Carlos;  
BARRUTIA PONCELA, Laura;  
REY-STOLLE PRADO, Ignacio y  
OCHOA GOMEZ, Mario**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

54 Título: **CÉLULA SOLAR MULTIUNIÓN DE SEMICONDUCTORES III-V QUE CONTIENE GRAFENO Y MÉTODO DE OBTENCIÓN**

57 Resumen:

Célula solar multiunión de semiconductores III-V que contiene grafeno y método de obtención.

La invención se refiere a una célula solar multiunión que comprende: una estructura semiconductor que incorpora una o más uniones pn fotovoltaicamente activas hechas de semiconductores III-V, contactos metálicos frontales y traseros, y una o más capas de grafeno depositadas entre la estructura semiconductor y los contactos frontales. Para muchas aplicaciones de esta invención, además sería necesario depositar capas antirreflectantes sobre el grafeno. Asimismo, la presente invención se refiere al método de obtención de la célula solar multiunión, caracterizado porque comprende depositar al menos una capa de grafeno mediante transferencia sobre la superficie semiconductor frontal de la célula solar, previamente al depósito de los contactos metálicos frontales.

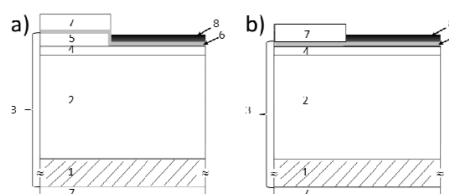


Fig. 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.  
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 665 809 B2

**DESCRIPCIÓN**

**CÉLULA SOLAR MULTIUNIÓN DE SEMICONDUCTORES III-V QUE CONTIENE  
GRAFENO Y MÉTODO DE OBTENCIÓN**

5 **Objeto y sector técnico de la invención**

La invención se dirige a una nueva estructura de células solares multiunión que incorpora grafeno para mejorar su eficiencia, reduciendo la resistencia lateral al paso de la corriente fotogenerada, así como a un método de obtención de las mismas. Esta invención se enmarca dentro del sector fotovoltaico, concretamente en el campo de fabricación de  
10 células solares multiunión de muy alta eficiencia como son, por ejemplo, las células de concentración, las células solares para el espacio, etc. También se engloba en el campo de la fabricación, transferencia y aplicaciones de grafeno.

**Antecedentes de la invención**

15 En los últimos años, los esfuerzos en el sector fotovoltaico y, concretamente de la energía solar fotovoltaica de alta eficiencia, se han centrado en la búsqueda de nuevos materiales y configuraciones para las células solares multiunión comúnmente utilizadas en la generación de electricidad, con el fin de incrementar su eficiencia y reducir su coste. Una de las limitaciones fundamentales de estas células multiunión es el efecto nocivo que  
20 ejerce la resistencia serie a la corriente lateral fotogenerada que fluye hacia los contactos frontales. Las pérdidas vinculadas con la resistencia serie dependen con el cuadrado del nivel de la intensidad luminosa (también llamada, concentración), lo que hace que la eficiencia, que aumenta a concentraciones bajas y medias, comience a disminuir para altos niveles de concentración. Este efecto nocivo de la resistencia serie también se  
25 manifiesta con el aumento del tamaño de la célula solar, como ocurre en las aplicaciones espaciales que requieren de células solares multiunión de semiconductores III-V con tamaños de decenas de centímetros cuadrados.

Una alternativa para reducir la resistencia serie lateral podría consistir en utilizar grafeno  
30 en la superficie frontal, de manera que en el caso de que el grafeno depositado tuviera una elevada conductividad eléctrica, podría contribuir a la extracción lateral de corriente hacia los contactos. La manera más sencilla y directa de integrar el grafeno en células solares de concentración consistiría en depositar grafeno sobre la superficie frontal de una célula solar fabricada previamente de manera convencional (es decir, incluyendo la  
35 malla metálica frontal que hace de contacto). Este procedimiento ha sido usado por Jieun

Chang, Myoung-Gyun Suh, Jinseong Heo, Dongho Kim, Joosung Kim, Sang-Moon Lee, Hyun-Jong Chung, and Yungi Kim en "Transparent Graphene Electrodes for Highly Efficient III–V Multijunction Concentrator Solar Cells"; Energy Technol. 2013, 1, 283 – 286, donde se describe un aumento de la eficiencia gracias a la disminución de la resistencia serie. En este sentido, los autores de la presente invención han comprobado, que si se sigue la misma manera de integrar grafeno en la célula solar que la descrita en la referencia citada, se experimenta una mejora de la resistencia serie pero a costa de una disminución de la corriente (debido a la absorción óptica del grafeno). El resultado final es un ligerísimo aumento de la eficiencia que no compensaría el aumento de la complicación y del coste de fabricación de la célula solar por la inclusión del grafeno.

Además, los autores de la presente invención han comprobado que cuando la integración del grafeno en la célula solar de concentración consiste simplemente en el depósito de grafeno sobre la superficie frontal de la célula solar fabricada de manera convencional (es decir, sobre los contactos frontales), tal como se presenta en la referencia de Jieun Chang, aparecen los siguientes problemas:

1. tras depositar el grafeno sobre la célula solar, no es posible aplicar un tratamiento térmico (con los parámetros de tiempo y temperatura necesarios) para mejorar su adherencia y sus propiedades ópticas y eléctricas. El rango óptimo de este tratamiento térmico está alrededor de los 300-400°C durante varias horas, valores de temperatura y tiempo que dañarían irremisiblemente las propiedades de los contactos metálicos de la célula solar sobre los que se deposita el grafeno, que típicamente experimentan una degradación para temperaturas superiores a 300°C.
2. La capa de grafeno depositada sobre la superficie frontal de la célula solar reproduce su orografía, que en este caso presenta varias micras de pico a valle debido, fundamentalmente, al espesor de la malla metálica frontal. Como consecuencia, la capa de grafeno no está en contacto con toda la superficie frontal de la célula ni de los contactos. Esto hace que la eficiencia de extracción de corriente desde la estructura semiconductor hacia el grafeno se vea afectada negativamente.
3. La capa de grafeno depositada sin más sobre la superficie frontal de la célula hace un contacto muy endeble con la malla frontal de metalización, lo que dificulta el paso de corriente entre el metal y el grafeno.

4. Por los anteriores motivos, la transferencia del grafeno sobre la célula sería un proceso poco repetible si se deseara fabricar industrialmente, por lo que su fiabilidad se vería afectada.

5. Debido a que Jieun Chang et al. utilizan en su experimento grafeno crecido sobre un substrato de Si/SiO<sub>2</sub>/Ni por el método de depósito químico en fase vapor asistido por plasma acoplado inductivamente (*Inductively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition* -ICP-CVD-), no se controla el número de capas de grafeno a incorporar ni sus propiedades ópticas ni eléctricas, por lo que su impacto en la eficiencia de la célula solar es cuestionable y poco predecible.

Con el objetivo de solucionar los problemas anteriores detectados en el campo de la técnica, que además redundaría en una mejora de la eficiencia de la célula solar multiunión, se propone en la presente invención una estructura mejorada con grafeno, así como un método alternativo de integración del mismo en dicha estructura, en el que la transferencia de grafeno sobre la célula solar se realiza con anterioridad a la metalización de los contactos metálicos frontales (a diferencia del método descrito por Jieun Chang et al.). En esencia, en la presente invención el grafeno es transferido a (integrado en) la parte frontal (superior) de la célula solar directamente sobre la estructura semiconductor, lo que permite transferir de manera controlada un número deseado de capas de grafeno de alta calidad optoelectrónica antes de colocar los contactos metálicos frontales. La invención propone así una nueva configuración que comprende la propia estructura de capas semiconductoras que constituye la célula solar, el grafeno transferido sobre la superficie semiconductor y finalmente la colocación del contacto tanto frontal como trasero así como de las capas antirreflectantes (si fueran necesarias), como paso posterior a la transferencia de grafeno a la célula. De esta manera, el grafeno se deposita sobre una superficie prácticamente plana (y más homogénea) en la totalidad del área semiconductor de la célula solar, lo que permite: a) un contacto con mejor morfología entre el semiconductor y el grafeno, b) una mejora del contacto eléctrico entre el semiconductor y el grafeno, c) que el grafeno quede bien adherido sobre la estructura semiconductor previniendo el posible "dettachment" o levantamiento del grafeno, ya que la colocación de la metalización frontal se realiza sobre la superficie del grafeno. Esta forma de integración es compatible con la tecnología planar, ya que el que el grafeno queda empotrado entre el semiconductor y la malla frontal, lo que redundará en una fiabilidad elevada. Otra ventaja de la invención es que permite realizar tratamientos térmicos a temperaturas más elevadas (~300-400 °C) para la limpieza de la superficie del

grafeno y eliminar posibles restos orgánicos, ya que dicha temperatura no estaría limitada por la presencia de la metalización frontal, que como se ha dicho, típicamente no debe superar los 200 °C - 300 °C y cuyos tiempos de tratamiento térmico son de unos pocos minutos.

5

**Descripción general de la invención**

La presente invención se refiere a una célula solar multiunión de semiconductores III-V que comprende:

- 10 - una estructura semiconductor que incorpora una o más uniones pn fotovoltaicamente activas que constituyen el cuerpo de la célula solar,
- contactos metálicos frontales y traseros, los contactos frontales estando constituidos por una malla metálica,

15 caracterizada porque comprende una o más capas de grafeno depositadas entre la parte superior de la estructura semiconductor y los contactos metálicos frontales (ver Figura 1a y 1b).

La capa superior de la estructura semiconductor, es decir, su superficie superior donde está depositada la capa o capas de grafeno, puede estar constituida en una realización particular por una capa ventana, o alternativamente en otra realización por una capa ventana en unas zonas de la superficie y una capa de contacto en otras zonas.

Por unión pn, debe entenderse la unión formada por un semiconductor tipo p y otro n, sin importar qué tipo de semiconductor está encima del otro.

25 En esencia, se transfiere el grafeno, previamente crecido en capas, a la estructura semiconductor de interés (en este caso, la capa superior de la célula solar sin los contactos metálicos), antes de depositar dichos contactos metálicos frontales, de tal forma que las capas de grafeno quedan embutidas entre ambos (estructura semiconductor y contactos metálicos).

30

Aunque existen diversos métodos para crecer grafeno, el depósito químico a partir de fase vapor (en inglés *Chemical Vapour Deposition*, cuyo acrónimo, CVD, se utiliza a partir de ahora por simplicidad) es un ejemplo de método preferido, porque presenta ventajas significativas frente a los demás para el objetivo perseguido: produce propiedades tanto 35 ópticas como electrónicas del grafeno de alta calidad, permite crecer grafeno a gran

escala y además permite controlar y depositar el número de capas de grafeno deseadas. Estas ventajas hacen que el grafeno fabricado por CVD sea óptimo y preferido para la configuración de las células solares reivindicadas, aunque cualquier método de crecimiento de capas de grafeno es válido para el ámbito de la presente invención.

5

Las autores de la presente invención han comprobado que, debido a las excelentes propiedades tanto ópticas como electrónicas que presenta el grafeno, así como por la forma de integración en la célula solar que aquí se describe (entre la superficie semiconductor y los contactos frontales), su presencia en la parte frontal de dicha estructura como electrodo transparente, contribuye de manera eficiente a la extracción de la fotocorriente hacia los contactos metálicos frontales, disminuyendo de manera efectiva la resistencia serie lateral, que es la responsable de que estos dispositivos disminuyan su eficiencia a altos niveles de concentración (ver Figura 2), cuando las células solares tienen tamaños de varios centímetros cuadrados aunque no trabajen en concentración.

10

15

La estructura descrita para la célula solar de concentración que integra grafeno, que produce una mejora significativa de su eficiencia, es el resultado de un análisis exhaustivo por parte de los autores de múltiples factores, que no han sido contemplados en experimentos similares como el realizado por Jieun Chang et al., principalmente: a) control del número de capas de grafeno depositadas en la superficie semiconductor y su efecto, b) las condiciones del tratamiento térmico del grafeno (temperatura, tiempo) una vez depositado en la célula solar, c) posible ataque del grafeno para aislar eléctricamente las células solares de una oblea, y d) dopado de la capa ventana de la célula solar y de la función trabajo del grafeno una vez depositado sobre la misma, entre las más importantes. Los resultados de estos análisis indican que hay vías para mejorar la eficiencia de la célula solar pero que chocan con la manera de integrar el grafeno utilizada en el arte previo, y que son resueltas con esta invención.

20

25

30

Debe considerarse que, si no se especifica lo contrario en el texto, los límites de cualquier intervalo descrito en la presente memoria están incluidos dentro del objeto de la presente invención.

La invención también se dirige a un método de obtención de una célula solar multiunión de semiconductores III-V que contiene grafeno, caracterizado porque comprende:

- depositar al menos una capa de grafeno sobre la superficie de la estructura semiconductoras;
- previamente al depósito de los contactos metálicos frontales.

5 Debe tenerse en cuenta que en la parte superior de la estructura semiconductoras donde se deposita la capa de grafeno se encuentra la capa de contacto en unas zonas y la capa ventana en otras zonas (Figura 1a), o alternativamente como segunda alternativa, se encuentra la capa ventana cubriendo toda la superficie frontal como última capa semiconductoras (Figura 1b).

10

**Descripción detallada de la invención**

*Célula solar multiunión de semiconductores III-V*

La estructura de la célula solar multiunión consta en definitiva de múltiples capas de semiconductores III-V superpuestas una sobre otra constituyendo uniones pn  
 15 fotovoltaicamente activas como por ejemplo en las células solares de concentración habituales en el campo de la técnica, de tal forma que cualquier variante conocida es aplicable en esta invención, ya que este aspecto del dispositivo no interfiere en el efecto ventajoso del grafeno entre dicho soporte y los contactos metálicos. La célula solar multiunión en la que se incorpora el grafeno puede describirse de modo genérico como  
 20 un conjunto de subcélulas conectadas entre sí y que están formadas por diversas capas de semiconductores. Las diferentes capas semiconductoras que constituyen la célula solar multiunión están formadas, siguiendo los patrones conocidos para este tipo de células, por diferentes semiconductores III-V como son GaAs, GaInP, AlInP, GaInAs, AlGaInP, GaInNAs o similares. Este conjunto es el que se denomina en la presente  
 25 invención estructura semiconductoras, en la cual mediante diversos pasos de procesamiento tecnológico se definen los contactos metálicos, tamaño de la célula, etc. Las capas semiconductoras son normalmente crecidas epitaxialmente sobre un sustrato, por ejemplo, de Germanio (Ge), Arseniuro de Galio (GaAs) o silicio (Si).

30 Las capas superiores de dicha estructura o soporte semiconductor, sobre la que se deposita el grafeno y que van a estar en contacto directo con el mismo, pueden ser como primera opción la capa de contacto en unas zonas y la capa ventana en otras zonas de la superficie (Figura 1a) o, como alternativa a esta primera opción, puede ser la capa ventana la última capa semiconductoras presente en toda la superficie frontal (Figura 1b).

35 En la primera opción, la capa de contacto se ha eliminado de las zonas que no van estar

recubiertas de metal. La capa de contacto tiene un dopado muy elevado ( $>10^{18}$ - $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ ) que garantiza un buen contacto óhmico con los metales a depositar encima. Las regiones de grafeno que están en contacto con la capa contacto (habitualmente pero no exclusivamente de GaAs) es donde tiene lugar a posteriori el depósito de los contactos metálicos, mientras que la denominada zona activa es la zona del grafeno que está en contacto directo con la capa ventana y que ha quedado al descubierto una vez eliminada la capa de contacto en determinadas zonas de la superficie. La capa ventana es una capa semiconductor que es ópticamente muy transparente (alto *bandgap*), que puede ser de AlGaInP, AllnP o similares (siendo más preferible este último caso) y cuyo espesor es del orden de 25-40nm. Por ejemplo, en una estructura preferida de célula multiunión de triple unión ajustada en red, las subcélulas que forman la célula solar completa (de arriba abajo) son de GaInP, GaInAs y Ge. El propio sustrato de Ge actúa como subcélula (la de menor *bandgap*). La Figura 3 muestra la simulación de una estructura de célula de triple unión que está formada por una capa ventana (en este caso de AllnP) sobre la que se deposita grafeno. Estas simulaciones evalúan cómo es el mecanismo conducción de corriente entre la interfaz grafeno/capa ventana en función del dopado de la ventana y la función de trabajo del grafeno depositado. Los resultados de estas simulaciones indican que para niveles de dopado de la capa de AllnP del orden de  $7 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  -  $1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , se garantiza el paso de corriente a través de la interfaz grafeno/AllnP mediante efecto túnel ("*tunneling*") que es el más efectivo.

En el ámbito de la presente invención, se puede utilizar grafeno previamente obtenido de cualquier modo que permita el depósito del mismo por capas, como por ejemplo mediante alguna de las técnicas habituales en el campo, a saber, exfoliación, obtención epitaxial, reducción de óxido de grafito o deposición química de vapor (CVD). Como un ejemplo de método preferente, las capas de grafeno se crecen y depositan sobre un soporte mediante esta última técnica citada (CVD). Esta técnica, a diferencia de otras técnicas como la descrita por Jieun Chang et al. (ICP-CVD), permite controlar el número de capas a depositar, su homogeneidad y su espesor, así como las propiedades optoelectrónicas del grafeno. Así, el grafeno crecido mediante CVD tiene una alta transmitancia óptica (entre 97-98%) y una conductividad eléctrica lateral alta (de entre 200-400  $\Omega$ /cuadro) que son importantes para la función que desempeña en la célula, así como un espesor homogéneo de unos  $\sim 0,34$  nm. Esta técnica es capaz también de generar láminas de grafeno con áreas suficientemente grandes para cubrir completamente obleas semiconductoras como las utilizadas en la fabricación de células solares (por ejemplo, 2,



4, 6 pulgadas -5,08; 10,16 y 15,24 cm de diámetro, respectivamente-, etc.). Otra ventaja del CVD reside en el hecho de que las capas de grafeno, además de ser homogéneas y cubrir toda el área del semiconductor, no presentan relieves al depositarse sobre la superficie semiconductor de la capa ventana (Figura 1b) o en todo caso el relieve formado al depositarse tanto sobre la superficie semiconductor de la capa de contacto como de la capa ventana (Figura 1 a), lo que hace este proceso compatible con la tecnología planar y permitiendo así un mejor contacto con el semiconductor. Del mismo modo, el contacto entre el grafeno y el contacto metálico frontal es bueno, tanto morfológica como eléctricamente, al estar correctamente adherido y permitir el paso de corriente en la interfaz grafeno/semiconductor (contacto óhmico).

De manera preferida, la célula solar contiene entre 1 y 5 capas de grafeno, siendo este número preferiblemente de 1-2 porque así se garantiza que la transparencia óptica sea elevada. El número de capas depende de la intensidad luminosa bajo la que vayan a trabajar las células solares, de su tamaño, etc. El compromiso para la elección óptima de capas de grafeno se basa en que a mayor número de capas, menor resistencia de hoja y por lo tanto una mayor conducción eléctrica pero también una mayor absorción óptica no deseada. Por ello, se establece aquí como límite superior 5 capas de grafeno ya que se ha visto que por encima se absorbe demasiada luz. Cada capa presenta un grosor de 0,34 nm por la propia naturaleza del grafeno.

Los contactos frontales metalizados de la célula solar multiunión consisten en una malla frontal de metalización que hace de contacto óhmico. Aunque para la metalización de los contactos frontales pueden emplearse metales y tratamientos habituales en el campo, como es la basada en Au-Ge con recubrimiento de plata, otras metalizaciones recomendadas en aplicaciones con grafeno están basadas en aleaciones del tipo Ti/Au, Ti/Pd/Au, Ti/Pt, Ti/Pd/Ag (recomendadas por las buenas propiedades del Ti en cuanto a actuar como capa adherente), Ni/Au, Pd/Au, Cr/Au, etc. las cuales producen un resultado óhmico adecuado.

Ya hemos comentado que las células solares multiunión de semiconductores III-V, incluyen una capa ventana en la superficie semiconductor, que suele ser también de un material semiconductor que presenta un alto *gap* y un espesor de 25-40 nm para optimizar su transparencia. De manera más preferida, la capa ventana es de AlInP, aunque la presente célula puede contener una capa ventana de otros materiales

conocidos. Esta capa ventana es la capa semiconductor superior de toda la superficie frontal de la estructura (Figura 1b) sobre la cual se encuentra depositado el grafeno, salvo que en una realización alternativa se desee que exista capa de contacto en determinadas zonas de la superficie de la estructura semiconductor, en cuyo caso las dos capas, contacto y ventana, son las más exteriores (Figura 1a). Al desarrollar la presente invención, los autores han constatado la importancia del nivel de dopado de dicha capa ventana (de AlInP) que es necesario para garantizar el paso de corriente entre la interfaz grafeno/capa ventana de AlInP. Ya que mediante esta invención se logra un excelente contacto morfológico entre el grafeno y la estructura semiconductor, es clave lograr un buen contacto óhmico entre grafeno y capa ventana. En efecto, las simulaciones realizadas (véase Figura 3) indican la importancia tanto de la función trabajo del grafeno como del dopado de la capa ventana para garantizar el paso de corriente a través de esa interfaz. Así, para valores de la función trabajo del grafeno de 3,78, 4.86 y 4,95 y niveles de dopado de la capa ventana (preferiblemente de AlInP) del orden de  $7 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  -  $1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , el paso de corriente a través de la interfaz grafeno/capa ventana mediante efecto túnel (*tunneling*) empieza a ser efectivo. De manera más preferida, el nivel de dopado de la capa ventana es igual o superior a  $1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , ya que en estas condiciones la interfaz se comporta como un contacto óhmico (que es lo pretendido) en lugar de como un contacto Schottky (a evitar). Por consiguiente, de cara a lograr el paso de corriente desde la estructura semiconductor (a través de la capa ventana) al grafeno, es clave que el dopaje de la capa ventana sea lo más elevado posible.

De manera preferida, la célula solar comprende un recubrimiento antirreflectante por encima del grafeno con, típicamente, dos capas que son diferentes en función de la aplicación a la que se dedique la célula solar. Combinaciones típicas de capas antirreflectantes son  $\text{MgF}_2/\text{ZnS}$ ,  $\text{TiO}_x/\text{AlO}_x$ , etc.

#### Método de obtención de la célula solar

Para obtener la célula solar multiunión objeto de la invención, es posible partir de una estructura semiconductor ya fabricada constituida por las capas semiconductoras sobre cuya superficie se transfiere el grafeno, o alternativamente es posible incluir una etapa previa de crecimiento de dichas capas semiconductoras sobre un substrato como parte del proceso. Preferiblemente, el crecimiento es epitaxial, y más preferiblemente aún la etapa de crecimiento de las capas semiconductoras se realiza mediante la técnica de Epitaxia en fase vapor a partir de precursores metalorgánicos (*Metal Organic Vapor*

*Phase Epitaxy* -MOVPE-), epitaxia por haces moleculares (*Molecular Beam Epitaxy* - MBE-), *Hydride vapor-phase epitaxy* (HVPE), etc. o una combinación de ellas.

En una realización particular del método, éste puede incluir una etapa previa de  
 5 crecimiento de la capa o capas de grafeno, siendo más preferiblemente aún crecidas sobre un soporte mediante la técnica CVD. Dicha etapa se efectúa siguiendo procedimientos habituales en el campo del crecimiento de monocapas de grafeno mediante CVD (Li, X., W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff "Large-Area Synthesis of  
 10 High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils". *Science*, (2009). 324(5932): 1312-1314).

Antes de transferir el grafeno a la superficie semiconductor superior de la célula, es posible y conveniente tratar químicamente dicha superficie para eliminar restos de óxido y  
 15 garantizar un contacto adecuado grafeno/semiconductor. De forma preferida, para el caso de depositar grafeno tanto en la capa ventana como en ciertas partes de la capa de contacto (Figura 1a), dicho tratamiento químico consiste en el ataque selectivo de la capa de contacto de las zonas de interés (salvo en las zonas en las que se depositarán a posteriori los contactos metálicos) por ataque húmedo (como por ejemplo mediante  
 20  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (2:1:10) durante 30-40s. Para el caso de depositar grafeno directamente sobre la capa ventana en la totalidad de la superficie (Figura 1b), la capa de contacto es eliminada en su totalidad mediante ataque selectivo en húmedo (como por ejemplo mediante  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (2:1:10) durante 30-40s) quedando al descubierto la capa ventana donde se va a transferir el grafeno.

25 Para transferir la capa o capas de grafeno a la superficie del substrato semiconductor puede emplearse cualquier técnica habitual y conocida en el campo. Un ejemplo de realización más preferida, es por transferencia en húmedo (o en inglés, *wet transfer method*). A diferencia del método descrito por Chang et al., el método de transferencia  
 30 húmeda de grafeno no sólo permite un control del proceso en cuanto del número de monocapas de grafeno que se desean transferir y depositar en la superficie semiconductor, sino que permite también realizar el depósito de grafeno sobre toda la superficie, cubriendo el 100% del área activa de la célula en cuestión. De este modo, partiendo del grafeno se realiza el siguiente procedimiento de *wet transfer*. Algunas  
 35 referencias sobre la técnica *wet transfer* son: Reina, A., X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son,

V. Bulovic, M. S. Dresselhaus and J. Kong "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition". *Nano Letters*, (2009). 9(1): 30-35; Li, X., Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo and R. S. Ruoff "Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes". *Nano Letters*, (2009). 9(12): 4359-4363.

De manera genérica, el *wet transfer* comprende las etapas de:

- recubrir con resina PMMA la parte superior del grafeno previamente crecido en capas sobre un soporte,
- aplicar un ataque químico del soporte obteniendo una nueva configuración PMMA/grafeno,
- limpiar la estructura PMMA/grafeno eliminando cualquier resto que proviene del ataque de dicho soporte,
- transferir el grafeno sobre la capa semiconductor superior de la célula solar multiunión a formar,
- eliminar la resina PMMA, y
- aplicar tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 300°C y 400°C durante un tiempo comprendido entre 2 y 4 horas.

En definitiva, la transferencia en húmedo (*wet transfer*) puede realizarse del siguiente modo en un procedimiento particular preferido: en primer lugar, definiendo el área de grafeno crecido que quiere depositarse, recortando una superficie de dicho grafeno y su soporte de crecimiento (por ejemplo, grafeno/cobre) según el área de muestra de célula solar en la que se quiere transferir (por ejemplo en obleas de 2 pulgadas -5,08cm-), y a continuación realizando los pertinentes pasos de preparación de los materiales y de transferencia. En una realización particular preferida de la técnica de *wet transfer*, se toma el grafeno crecido mediante CVD de su soporte, tomando como referencia las medidas de la muestra semiconductor de célula solar en particular (por ejemplo de 2 pulgadas) en la que se desea realizar la transferencia. Se recubre el grafeno de dicha estructura (grafeno/Cu) con resina PMMA quedando al descubierto el soporte de cobre. Se somete a calentamiento para que la resina quede debidamente adherida al grafeno. A continuación, se ataca el soporte de Cu durante 30 minutos con FeCl<sub>3</sub>. La nueva estructura PMMA/grafeno es sumergida en varios pasos de agua. Para la limpieza de cualquier resto de FeCl<sub>3</sub>, se sumerge la muestra en HCl:H<sub>2</sub>O (1:3) durante 5 min. De nuevo, varios pasos de agua son realizados para asegurar una buena limpieza. Quedando la muestra PMMA/grafeno sumergida en agua, se realiza a la par el ataque de

la capa de contacto de la célula solar de GaAs con  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (2:1:10) durante 30-40s. Tras dicho ataque, queda al descubierto la capa ventana de AlInP sobre la que se realiza la pesca de PMMA/grafeno. Se seca la nueva muestra PMMA/grafeno/estructura semiconductor con  $\text{N}_2$  evitando dejar trazas de agua y asegurándose de obtener una superficie plana. A continuación, se calienta la muestra a  $80^\circ\text{C}$  durante 15 min y a  $120^\circ\text{C}$  durante otros 15 minutos para adherir mejor el PMMA/grafeno a la superficie semiconductor y desprender cualquier molécula de agua. El siguiente paso es la eliminación de la resina PMMA introduciendo la muestra en acetona durante al menos dos horas. Tras dicho tiempo, se introduce en metanol o isopropanol y se seca de nuevo con  $\text{N}_2$ . Para eliminar cualquier resto de partículas o residuos orgánicos derivados del proceso de transferencia se efectúa un tratamiento térmico en atmósfera de  $\text{H}_2$  o  $\text{H}_2+\text{Ar}$  ( $\sim 200$  sccm) durante  $\sim 3$  horas a unos  $\sim 350^\circ\text{C}$ . Tras este último paso queda finalizado el proceso de transferencia.

El proceso de transferencia se repite tantas veces como capas de grafeno se desee depositar. De este modo, se consigue que la transferencia de grafeno se realice de manera controlada en cuanto al área de grafeno depositado y su número de capas.

Del mismo modo, tras la transferencia de la capa o capas de grafeno sobre la superficie de la estructura semiconductor es conveniente y recomendable tratar térmicamente la superficie del grafeno para eliminar restos orgánicos producidos durante dicha transferencia y, como consecuencia, mejorar sus propiedades ópticas y su calidad electrónica antes del depósito de los contactos metálicos frontales. Normalmente, este tratamiento térmico se realiza a una temperatura superior a  $200^\circ\text{C}$  y, preferiblemente, entre  $350^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$ . Una de las ventajas que ofrece el procedimiento de la presente invención es que dicho tratamiento térmico no afecta ni empeora la calidad de los contactos metálicos, ya que se efectúa de forma previa al depósito de los mismos sobre el grafeno. En la realización más preferida de todas, el tratamiento térmico se hace a una temperatura comprendida entre  $350^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$ , incluidos ambos límites, durante un tiempo comprendido entre 2 y 4 horas, siendo más preferiblemente de 3 horas, en atmósfera de  $\text{H}_2+\text{Ar}$ .

Tras la transferencia del grafeno sobre la estructura semiconductor, se procede al depósito de los contactos metálicos frontales. Dicho depósito de contactos frontales, que tiene forma de malla de metalización, se realiza mediante técnicas habituales de

metalización, como es la técnica de evaporación. El proceso de metalización consiste en definir un patrón sobre la superficie del grafeno y depositar la metalización en dicho patrón, de tal forma que la metalización frontal se deposita en la superficie del grafeno que está transferido encima de la capa de contacto (habitualmente de GaAs) si se trata de la estructura de la figura 1a o sobre la capa ventana si se trata de la figura 1b. En ambos casos, el depósito de contacto metálico ayuda a mantener el grafeno adherido sobre la superficie depositada previniendo el posible “*detachment*” o levantamiento del grafeno. Este modo de integración permite el uso de tecnología planar en la fabricación industrial, y el hecho de que el grafeno quede embutido entre el semiconductor y la malla frontal, redundando en una alta fiabilidad de la célula solar resultante.

La técnica preferida para la definición de la malla susceptible de ser metalizada consiste en aplicar una fotorresina sensible a la luz ultravioleta que recubre la parte frontal de la célula donde se encuentra el grafeno, definiendo el patrón de la malla de metalización frontal. Posteriormente, se aplica una máscara fotolitográfica con el patrón de metalización, sobre la que se proyecta una luz ultravioleta para eliminar la fotorresina en aquellas partes donde se va a depositar metal y protegiendo el resto de la superficie, siguiendo procedimientos habituales conocidos en el campo de la técnica.

En esta fase del procedimiento, es recomendable limpiar los restos orgánicos de la fotorresina sobre la superficie del grafeno previamente a la metalización por evaporación, garantizando así una mejor interfaz grafeno/metal. Esta limpieza se realiza preferiblemente por aplicación de plasma de oxígeno durante un tiempo comprendido entre 60 y 90 segundos o por tratamiento de “*ultra violet ozone*” de unos 10-16 minutos según los parámetros usados. Estos métodos se describen en el estado de la técnica, como son las siguientes referencias: “UV/Ozone treatment to reduce metal-graphene contact resistance”; W. Li, Y. Liang, D. Yu, L. Peng, K P. Pernstich, T. Shen, A. R. Hight Walker, G. Cheng, C A. Hacker, C A. Ritcher, Q. Li, D J. Dundlach and X. Liang. *Appl. Phys. Lett.* 102, 183110 (2013); y “Contacting graphene” J. A. Robinson, M. LaBella, M. Zhu, M. Hollander, R. Kasarda, Z. Hughes, K. Trumbull, R. Cavalero, and D. Snyder. *Appl. Phys. Lett.* 98, 053103 (2011).

Seguidamente, la evaporación para el depósito de la metalización sobre la malla se hace también mediante técnicas habituales en el campo, como la evaporación térmica, por cañón de electrones, etc. Tras la evaporación de la metalización frontal, se realiza el “*Lift-*

off" o retirada mediante acetona y metanol para eliminar toda la fotorresina junto con el metal evaporado encima de ella, dejando solamente el metal contactado directamente sobre el grafeno. En este último paso puede ser recomendable aplicar un tratamiento térmico. Las condiciones del tratamiento consisten preferiblemente en una atmósfera de H<sub>2</sub> a 200 °C-375 °C durante unos minutos según la metalización a usar, de tal forma que no afecta negativamente al grafeno sino que le ayuda para desprender cualquier resto atrapado durante los distintos pasos tecnológicos descritos.

Una vez transferido el grafeno y depositada la metalización, las células solares se aíslan eléctricamente dentro de la oblea semiconductor.

En este sentido, cabe resaltar que, debido al tamaño de las células solares diseñadas que puede variar de entre 0.1mm<sup>2</sup> a 100 cm<sup>2</sup> (según la aplicación como por ejemplo células de concentración o células del espacio), es habitual fabricar desde una hasta miles de estas células solares multiunión durante un mismo procesado sobre una oblea semiconductor. Por esta razón, es también objeto de esta invención el método de obtención de numerosas células solares multiunión como la descrita previamente. En este caso, se preparan varias células simultáneamente en una misma oblea de material semiconductor, se transfiere el grafeno, se depositan los contactos metálicos frontales mediante las etapas anteriormente señaladas, y seguidamente se elimina la parte del grafeno transferido y la parte de las capas semiconductoras que separan (quedan entre) las distintas células solares que se preparan en la oblea. Así, para aislar eléctricamente las distintas células solares que contiene la oblea procesada, se realiza una serie de tratamientos químicos que van atacando el grafeno y cada capa semiconductor hasta llegar al substrato semiconductor (el denominado ataque de mesas). Debido a que el grafeno es inerte a los ataques químicos húmedos usados en las otras capas, es necesario en primer lugar atacar previamente el grafeno de las zonas de interés mediante un método diferente. Para ello, es necesario:

1. un segundo paso fotolitográfico que protege con fotorresina tanto las zonas activas de la célula que contienen grafeno como la metalización y, a la vez, deja al descubierto el grafeno que se quiere atacar (en este caso el grafeno existente entre una célula y otra);
2. atacar el grafeno usando la técnica *Reactive Ion Etching* (RIE) que usa un plasma de oxígeno. Esta técnica ataca el grafeno (en las zonas de la futura mesa) que no ha sido protegido previamente por la fotorresina. Los parámetros de ataque RIE

varían en función de la potencia usada, del flujo de oxígeno y del número de capas de grafeno que se quieren atacar; y

3. una vez atacado el grafeno, usar la misma fotorresina que ha protegido las zonas de interés (tanto zona activa de la célula como la metalización) para realizar el pertinente ataque de mesas. Este ataque de mesas se basa en una serie de procesos químicos que van atacando selectivamente cada capa semiconductor hasta llegar al substrato (ver Figura 5).

Tras la limpieza de la fotorresina, de nuevo con acetona y metanol, se depositan, si se requieren en una realización particular, las capas antirreflectantes necesarias para maximizar la luz solar que le llega al dispositivo y reducir las pérdidas por reflexión. El número de capas antirreflectantes, materiales y espesores deben optimizarse para cada aplicación teniendo en cuenta las propiedades ópticas del grafeno.

#### 15 **Breve descripción de las figuras**

Figura 1: Breve descripción de las distintas partes que componen la célula solar multiunión de semiconductores III-V de esta invención (la figura no está hecha a escala).

- 1) Substrato semiconductor con espesores que pueden variar típicamente desde 60-500  $\mu\text{m}$ .
- 2) Capas semiconductoras crecidas epitaxialmente sobre el substrato semiconductor.
- Figura 1a: Primera opción con capa de contacto y capa ventana como capas superiores sobre las que se deposita el grafeno. Figura 1b: Segunda opción, capa ventana como única capa superior sobre la que se deposita el grafeno.
- 3) Estructura semiconductor que integra tanto las capas semiconductoras crecidas epitaxialmente como el substrato semiconductor sobre el que han sido crecidas.
- 4) Capa ventana.
- 5) Capa de contacto.
- 6) Monocapa/s de grafeno transferida/s sobre la estructura semiconductor ( $\sim 0.34\text{nm}$  cada capa).
- 7) Contactos metálicos frontales y traseros.
- 8) Capas antireflectantes (opcionales).

Figura 2: Evolución del Factor de forma (FF) en función de la concentración (en soles) para células solares de triple unión sin grafeno (representado con un círculo), con una monocapa de grafeno (estrella) y con dos monocapas de grafeno (cuadrado). El análisis de la resistencia serie se ha estudiado a través de la evolución del factor de forma (FF) en función de la concentración. Esta medida experimental obtenida por los inventores, demuestra claramente la mejora de este tipo de células cuando funcionan a altas concentraciones gracias al uso del grafeno. La resistencia serie responsable de extracción de la corriente, disminuye debido a la incorporación de una y dos monocapas de grafeno dando lugar a un mejor FF. Un comportamiento similar es esperable si en el



eje horizontal se pusiera el tamaño de la célula solar manteniéndose constante la concentración.

Figura 3: Simulación de las curvas I-V en oscuridad de una estructura de triple unión (GaInP/GaInAs/Ge considerando una densidad de corriente de aproximadamente 14-  
5 15mA/cm<sup>2</sup> a un sol) con grafeno en contacto con la capa ventana de AlInP en función del dopado de ésta y de la función trabajo (WF) del grafeno. Estas simulaciones tratan de ilustrar la importancia tanto de la función trabajo del grafeno como del dopado de la capa ventana para garantizar el paso de corriente a través de esa interfaz. Para los valores simulados de la función trabajo del grafeno de 3,78 eV, 4,8 eV y 4,95 eV y niveles de  
10 dopado de la capa ventana de AlInP del orden de  $7 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  -  $1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , el paso de corriente a través de la interfaz grafeno/AlInP mediante efecto túnel ("*tunneling*") empieza a ser efectivo. Para dopados superiores a  $1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , la interfaz se comporta como un contacto óhmico (que es lo pretendido) en lugar de como un contacto Schottky (a evitar). Por consiguiente, de cara a lograr el paso de corriente desde la estructura  
15 semiconductor (a través de la capa ventana) al grafeno, es clave que el dopaje de la capa ventana sea lo más elevado posible.

Figura 4: 4.a) Esquema de un método de fabricación preferido de la célula solar objeto de la invención (la figura no está hecha a escala) basada en una estructura como la Figura 1.a. 4.b) Esquema de un método de fabricación preferido de la célula solar multiunión de  
20 semiconductores III-V objeto de la invención (la figura no está hecha a escala) basada en una estructura como la Figura 1.b. Los pasos G), H), I) y J) que se comentan en el apartado siguiente no están representados en la figura:

- A) Crecimiento de la estructura semiconductor (1) sobre el substrato semiconductor. En el caso de la figura 4.a, además se muestra el ataque parcial de la capa de  
25 contacto.
- B) Transferencia de grafeno (2) en forma de capas sobre la superficie frontal de la estructura semiconductor (1) y tratamiento térmico para garantizar su adherencia.
- C) Depósito de fotorresina (3) y proceso fotolitográfico para definir el patrón de metalización: incorporar una máscara de fotolito (5), donde las zonas oscuras  
30 impiden el paso de la luz ultravioleta.
- D) Limpieza de restos orgánicos de la superficie del grafeno donde se van a depositar los contactos metálicos (6).
- E) Depósito de (4) de los contactos metálicos.
- F) *Lift-off* y tratamientos térmicos para una mejora del contacto metálico.

G) Depósito de resina en la que se abrirán ventanas para, posteriormente, atacar el grafeno entre las células mediante RIE. A continuación, realizar el ataque de mesas con ataque químico húmedo.

H) Limpieza de los restos de resina con acetona y metanol o isopropanol.

5 I) Depósito de capas antirreflectantes (opcional).

Figura 5: Representación gráfica de las etapas fundamentales de preparación de células solares multiunión: a) transferencia de grafeno (1) y depósito de contactos frontales (2); b) ataque del grafeno de la zona de mesas mediante RIE, dejando una zona sin grafeno (3); y c) realización de mesas (4) mediante ataques químicos de las capas semiconductoras.

### **Descripción de una realización preferida**

A continuación, se describe un método detallado y preferido pero no limitante para la fabricación de la célula solar multiunión de semiconductores III-V con grafeno integrado objeto de invención, que consta de los siguientes pasos (véase esquema de la Figura 4).

#### **A. Preparación de la estructura semiconductor de la célula solar multiunión.**

Partiendo de una oblea de un material semiconductor como los habitualmente utilizados en el campo y descrito en esta memoria (Ge, GaAs, InP, etc...) se realiza el crecimiento epitaxial de las distintas capas semiconductoras que constituyen una célula solar multiunión. Las técnicas comúnmente usadas para dicho crecimiento, que también son aplicables en la presente invención, son por ejemplo la epitaxia en fase de vapor a partir de precursores metalorgánicos (*Metal Organic Vapor Phase Epitaxy* -MOVPE-), epitaxia por haces moleculares (*Molecular Beam Epitaxy* -MBE-), epitaxia en fase de vapor mediante hidruros (*Hydride vapour phase epitaxy* -HVPE-), combinaciones de ellas, etc.

Tras el crecimiento epitaxial, se prepara la superficie de las capas semiconductoras superiores donde se va a transferir el grafeno. De forma preferida, para el caso de depositar grafeno tanto en la capa ventana como en ciertas partes de la capa de contacto (Figura 1 a) dicha preparación consiste en el ataque selectivo de la capa de contacto de las zonas de interés por ataque húmedo (como por ejemplo mediante  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (2:1:10) durante 30-40 s. Para el caso de depositar grafeno directamente sobre la capa ventana (Figura 1 b) la capa de contacto es eliminada en su totalidad mediante ataque selectivo en húmedo (como por ejemplo mediante  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (2:1:10) durante 30-

40 s) quedando al descubierto la totalidad de la capa ventana donde se va a transferir el grafeno.

Ya que mediante la estructura/método propuesto en esta invención se logra una  
5 excelente adhesión entre el grafeno y la estructura semiconductor, a través de la capa  
ventana, es clave lograr un buen contacto óhmico entre grafeno y la capa ventana más  
externa de la estructura semiconductor. Los inventores han realizado simulaciones  
(véase Figura 3) que indican la importancia tanto de la función trabajo del grafeno como  
del dopado de la capa ventana para garantizar el paso de corriente a través de esa  
10 interfaz. Para los valores simulados de la función trabajo del grafeno de 4.86 y 4,95 eV y  
niveles de dopado de la capa ventana de AlInP del orden de  $7 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$  -  $1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , el  
paso de corriente a través de la interfaz grafeno/AlInP mediante efecto túnel ("*tunneling*")  
empieza a ser efectivo. Para dopados superiores a  $1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , la interfaz se comporta  
como un contacto óhmico (que es lo pretendido) en lugar de como un contacto Schottky.  
15 Por consiguiente, de cara a lograr el paso de corriente desde la estructura  
semiconductor (a través de la capa ventana) al grafeno, es clave que el dopaje de la  
capa ventana sea lo más elevado posible.

A. Depósito por transferencia del grafeno previamente crecido sobre la superficie  
20 semiconductor de la célula solar multiunión

Tras el crecimiento epitaxial de las capas semiconductoras, se realiza la transferencia de  
grafeno crecido por CVD en la superficie frontal de la estructura (es decir, sobre las capa  
más externas o superiores de la estructura semiconductor, a saber la capa de contacto y  
la capa ventana, dependiendo de si la configuración final es la de la figura 1a o 1b). El  
25 grafeno se transfiere mediante la técnica *wet transfer* sobre dicha superficie, la cual ha  
sido previamente tratada químicamente para eliminar cualquier óxido presente en la  
superficie de interés, garantizando una buena interfaz grafeno/semiconductor. Los  
distintos pasos de la técnica de transferencia *wet transfer* se ejecutan siguiendo la  
realización particular descrita en la presente patente: Partiendo de grafeno crecido sobre  
30 una lámina de cobre, se transfiere grafeno de tal manera que su área viene determinada  
por las medidas de la muestra semiconductor de célula solar en particular (por ejemplo  
una oblea de 2 pulgadas). Se recubre el grafeno de dicha estructura (grafeno/Cu) con  
resina PMMA quedando al descubierto la placa de cobre. Se realiza un calentamiento  
para que la resina quedara adherida al grafeno. A continuación, se ataca la lámina de Cu  
35 durante 30 minutos con  $\text{FeCl}_3$ . La nueva estructura PMMA/grafeno se sumerge en varios

pasos de agua. Para la limpieza de los restos de  $\text{FeCl}_3$ , se sumerge la muestra en  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$  (1:3) durante 5 min. De nuevo, se usan varios pasos de agua para asegurar una buena limpieza. En paralelo, se realiza el ataque de la capa de contacto de GaAs con  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (2:1:10) durante 30-40 s. Tras dicho ataque, queda al descubierto

5 la capa ventana de  $\text{AlInP}$  sobre la que se realiza la pesca de PMMA/grafeno. Se seca la nueva muestra PMMA/grafeno/estructura semiconductor con  $\text{N}_2$  durante dos minutos evitando dejar partículas de agua y asegurándose de obtener una superficie plana. A continuación, se calienta la muestra a  $80^\circ\text{C}$  durante 15 min y a  $120^\circ\text{C}$  durante otros 15 minutos para adherir mejor el PMMA/grafeno a la superficie semiconductor y desprender

10 restos indeseados. El siguiente paso es la eliminación de la resina PMMA introduciendo la muestra en acetona durante al menos dos horas. Tras dicho tiempo, se introduce en metanol o isopropanol y se seca de nuevo. Para eliminar cualquier resto de partículas o residuos orgánicos derivados del proceso de transferencia, se realiza un tratamiento térmico en atmósfera de  $\text{H}_2$  o  $\text{H}_2+\text{Ar}$  ( $\sim 200$  sccm) durante  $\sim 3$  horas a unos  $\sim 350^\circ\text{C}$ . Tras

15 este último paso finaliza el proceso de transferencia.

El proceso de transferencia se repite tantas veces como capas de grafeno se desea depositar y que en la presente invención se circunscribe entre 1 y 5 capas.

20 Finalmente, una vez transferidas, las capas de grafeno se someten a un tratamiento térmico para eliminar restos orgánicos producidos durante dicha transferencia y, como consecuencia, mejorar sus propiedades ópticas y su calidad electrónica, así como garantizar su correcta adherencia. Este tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre  $300^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$  durante un tiempo de 3 horas en

25 atmósfera de  $\text{H}_2+\text{Ar}$ .

#### B, C, D, E. Depósito del contacto frontal metalizado

Una vez transferido el grafeno a la superficie frontal de la célula solar, se realiza el depósito de los contactos metálicos frontales. Para ello, se realiza en primer lugar la

30 definición del patrón de la malla de metalización frontal mediante el depósito en la parte frontal de la estructura (que antes estaba determinada por la superficie de la capa semiconductor y que ya contenía grafeno) de una fotorresina sensible a la luz ultravioleta. Con el uso de una máscara de fotolitografía que lleva definido dicho patrón de metalización, la fotorresina se elimina gracias al uso de luz ultravioleta y posterior

revelado de las zonas de interés donde se va a depositar el metal y, simultáneamente, protegiendo el resto de las zonas donde no se quiere depositar dicho metal.

5 Previo a la metalización, se limpia la superficie del grafeno para eliminar los posibles restos orgánicos de la fotorresina donde se iban a depositar los contactos metálicos, para garantizar una mejor interfaz grafeno/metal. Esta limpieza se lleva a cabo mediante aplicación de plasma de oxígeno durante un tiempo comprendido entre 60 y 90 segundos o con "UV/ozono" durante 10-15 minutos dependiendo de los parámetros usados.

10 Es entonces cuando el depósito de la metalización se lleva a cabo mediante la evaporación térmica, por cañón de electrones, etc. Tras la evaporación de la metalización frontal, se realiza de retirada ("*Lift-off*") mediante acetona y metanol, eliminando toda la fotorresina junto con el metal evaporado encima de ella y dejando solamente el metal contactado directamente sobre el grafeno. En este último paso, es necesario aplicar un  
15 tratamiento térmico para garantizar un buen contacto entre el grafeno y el metal usado como contacto. Dicho tratamiento consiste en atmósfera de *forming gas* o de H<sub>2</sub> a 200 °C – 375 °C (según la metalización a usar), de tal forma que no afecta negativamente al grafeno sino que permite eliminar cualquier resto de fotorresina o de agua atrapada durante los distintos pasos tecnológicos descritos.

20

F, G, H, I. Preparación final de las células solares: aislamiento eléctrico, limpieza y depósito de capas antirreflectantes.

Debido al tamaño de las células solares diseñadas (0,1 mm<sup>2</sup>-100 cm<sup>2</sup>) en muchas ocasiones pueden fabricarse un número considerable durante un mismo procesado.

25

De este modo, para aislar eléctricamente las células solares fabricadas sobre el mismo sustrato semiconductor, se realiza una serie de tratamientos químicos que atacan cada capa semiconductor hasta llegar al sustrato (ataque de mesas). Debido a que el grafeno es inerte a dichos ataques químicos, es necesario atacar previamente el grafeno  
30 de las zonas de interés mediante otro método. Para ello, es necesario un segundo paso fotolitográfico que protege con fotorresina las zonas activas de la célula que contienen grafeno y a la vez deja al descubierto el grafeno que quiere atacarse (en este caso el grafeno existente entre una célula y otra adyacente). Para el ataque del grafeno se usa la técnica *Reactive Ion Etching* (RIE) que consiste en un plasma de oxígeno.

35

Una vez atacado el grafeno, la misma fotorresina que protege las zonas de interés (tanto zona activa de la célula como metalización) se usa para realizar el pertinente ataque de mesas. Tras la limpieza de la fotorresina, de nuevo con acetona y metanol, como último paso previo al encapsulado individual de cada célula, se depositan opcionalmente las

5 capas antirreflectantes para maximizar la luz solar que le llega al dispositivo y reducir pérdidas por reflexión. De esta manera, en una oblea se obtienen células solares multiunión de semiconductores III-V (desde una hasta varios miles) que incorporan grafeno como se describe en esta invención.

10

## **REIVINDICACIONES**

1. Una célula solar multiunión de semiconductores III-V, que comprende:

- una estructura semiconductor de materiales III-V que incorpora una o más uniones pn fotovoltaicamente activas que constituyen el cuerpo de la célula solar,
- contactos metálicos frontales y traseros, los contactos frontales estando constituidos por una malla metálica,

caracterizada por que comprende al menos una capa de grafeno depositada entre la parte superior la estructura semiconductor y los contactos metálicos frontales, y por que la capa superior de la estructura semiconductor es una capa ventana o una combinación de una capa ventana en unas zonas de la superficie y una capa de contacto en el resto de zonas, donde la capa ventana presenta un nivel de dopado igual o superior a  $1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$

2. La célula solar de acuerdo con la reivindicación 1, donde la capa de grafeno se crece previamente mediante deposición química de vapor.

3. La célula solar de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende entre 1 y 5 capas de grafeno, cada una con un grosor de unos 0,34 nm.

4. La célula solar de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos una capa antirreflectante depositada sobre la capa de grafeno.

5. La célula solar de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el contacto metálico frontal se realiza mediante aleaciones seleccionadas dentro del grupo compuesto por: Au-Ge, Ti/Au, Ti/Pd/Au, Ti/Pt, Ti/Pd/Ag, Pd/Au, Ni/Au y Cr (Cr/Au).

6. La célula solar de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la capa ventana es de AlInP.

7. Un método de obtención de la célula solar multiunión de semiconductores III-V definida en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende:

- depositar al menos una capa de grafeno sobre la superficie de la estructura semiconductor,

previamente al depósito de los contactos metálicos frontales sobre dicha capa de grafeno.

5 8. El método de acuerdo con la reivindicación anterior, donde la capa de grafeno se deposita sobre la superficie de la estructura semiconductoras mediante transferencia en húmedo.

10 9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 ú 8, que comprende una etapa previa de crecimiento epitaxial de las capas semiconductoras que forman la estructura semiconductoras mediante una técnica seleccionada entre epitaxia en fase de vapor mediante precursores metalorgánicos (MOVPE), epitaxia por haces moleculares (MBE), epitaxia en fase vapor a partir de hidruros (HVPE) o combinaciones de ellas.

15 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, que comprende una etapa previa de crecimiento de la capa de grafeno por depósito en fase vapor (CVD).

20 11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, que comprende tratar químicamente la superficie de la estructura semiconductoras antes de transferir la capa de grafeno.

25 12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, que comprende tratar térmicamente la superficie de la capa de grafeno tras la etapa de transferencia y antes del depósito de los contactos metálicos frontales.

30 13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, donde los contactos metálicos frontales se depositan sobre el grafeno mediante la técnica de metalización por evaporación térmica o evaporación por cañón de electrones.

35 14. El método de acuerdo con la reivindicación anterior, que comprende una etapa de limpieza de restos orgánicos de las zonas donde se van a evaporar los contactos metálicos previamente a la etapa de evaporación, mediante una técnica seleccionada entre aplicación de plasma de oxígeno o UV/ozono.



15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14, que comprende aplicar un tratamiento térmico tras la evaporación en atmósfera de *forming* gas o H<sub>2</sub> a temperatura comprendida entre 200-450°C.
- 5 16. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 15, que comprende obtener más de una célula solar multiunión simultáneamente, y que comprende, tras el depósito de los contactos metálicos frontales sobre la capa de grafeno, aislar eléctricamente cada célula solar mediante eliminación por tratamiento químico del grafeno y de la parte de las capas semiconductoras que rodean cada célula
- 10 solar, en las siguientes subetapas:
- mediante tratamiento fotolitográfico, recubrir con una fotoresina de protección el grafeno tanto en las zonas activas de la célula como en la metalización frontal y a la vez dejar al descubierto el grafeno susceptible de ser eliminado;
  - eliminar el grafeno en la región que rodea cada célula solar mediante la técnica
- 15 *Reactive Ion Etching* con plasma de oxígeno;
- aplicar ataque de mesas mediante procedimiento químico en húmedo la parte de las capas semiconductoras donde se ha eliminado previamente el grafeno, hasta llegar al sustrato.
- 20 17. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 16, que comprende depositar al menos una capa antirreflectante sobre la capa de grafeno.

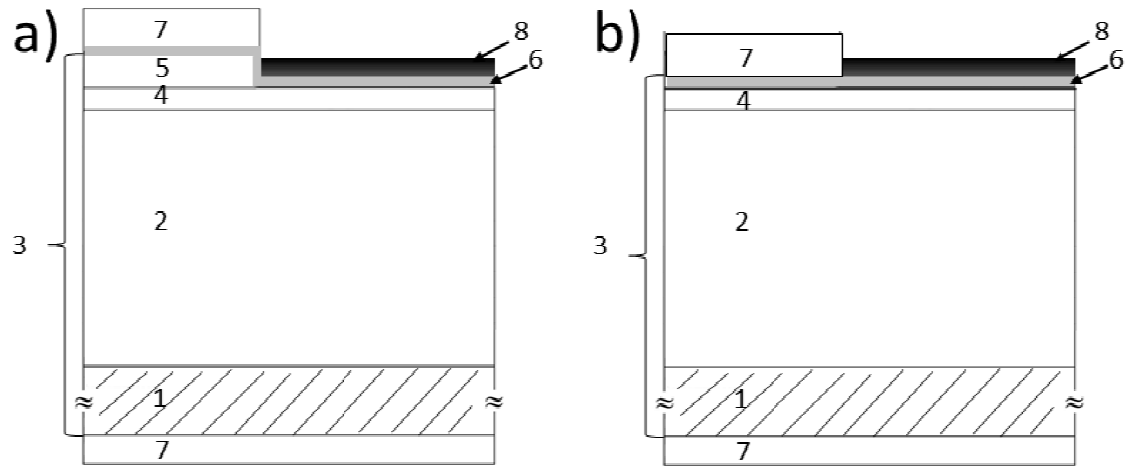


Fig. 1

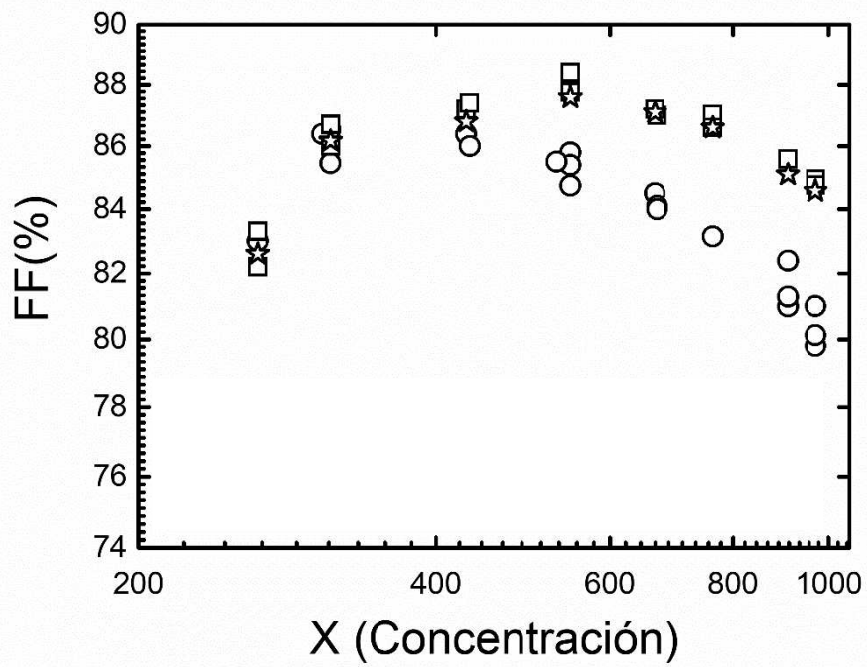


Fig. 2

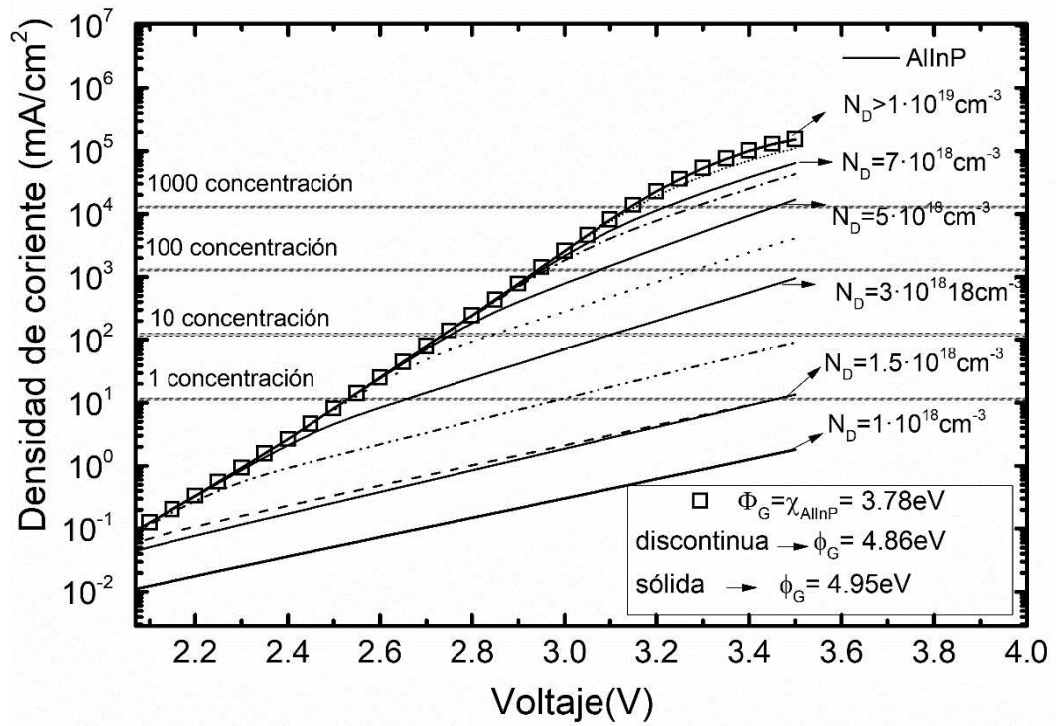


Fig. 3

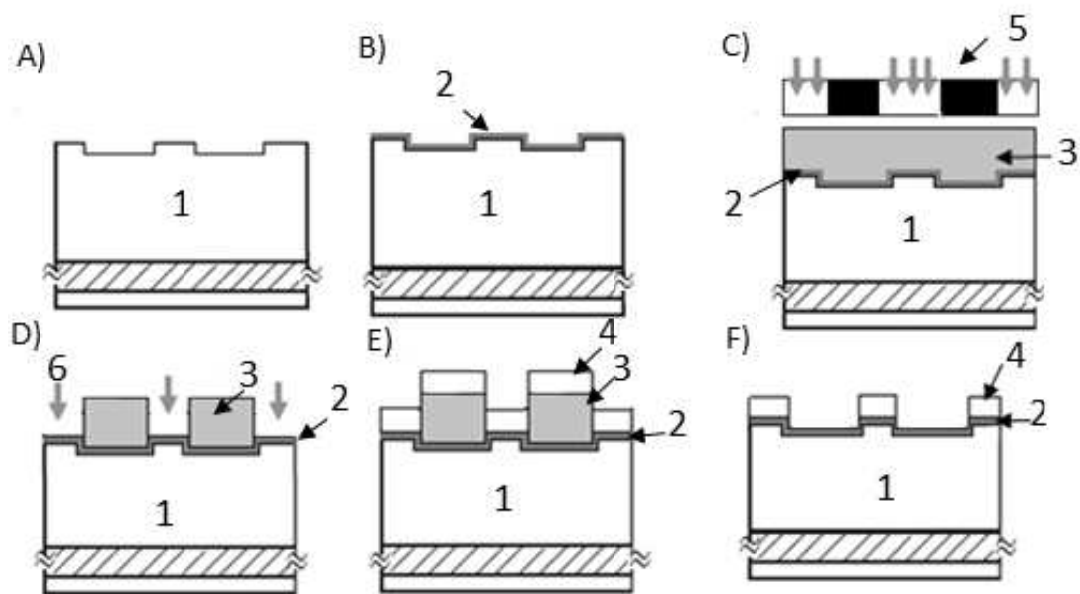


Fig. 4a

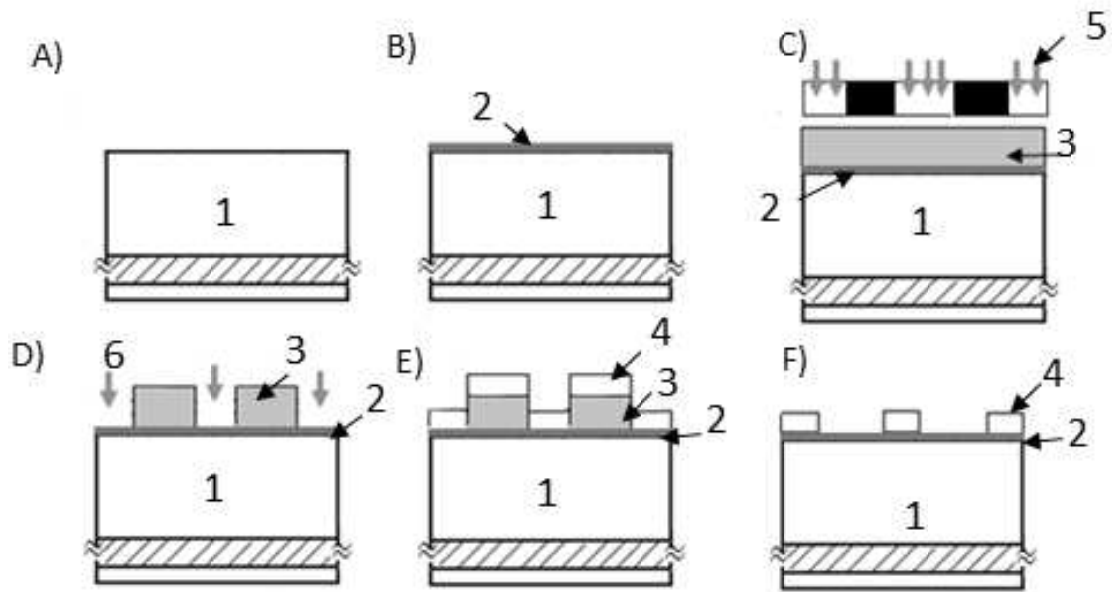


Fig. 4b

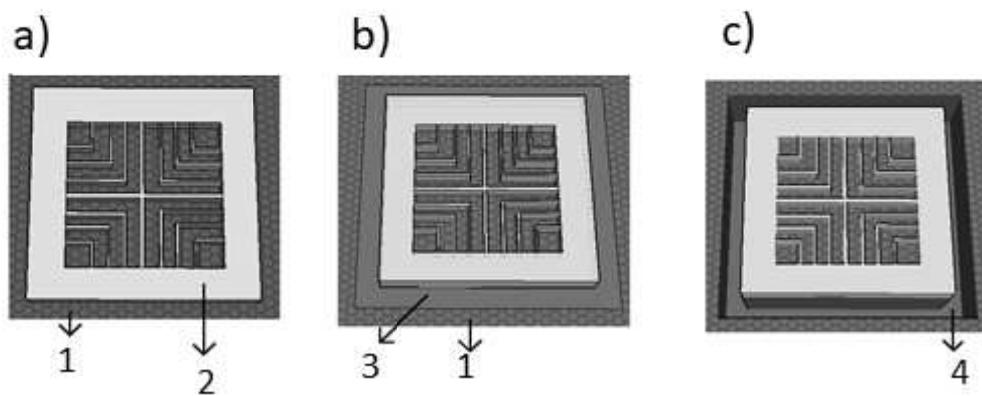


Fig. 5