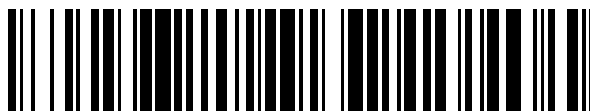


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 713**

51 Int. Cl.:

**H01L 31/068** (2012.01)

**H01L 31/0352** (2006.01)

**H01L 31/075** (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2010** **E 10016068 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018** **EP 2469608**

54 Título: **Diodo bipolar con absorbedor óptico de estructura cuántica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.02.2019**

73 Titular/es:

**DECHAMPS & SREBALL GBR (100.0%)**  
**Adenauerallee 135**  
**52066 Aachen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHÜPPEN, ANDREAS PAUL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 699 713 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**

Diodo bipolar con absorbedor óptico de estructura cuántica

Resumen

5 Se propone una nueva célula solar de una etapa basada en silicio que, en lugar de la conversión de luz en el interior de un material semiconductor extraído de la masa fundida, utiliza la generación de corriente dentro de una estructura cuántica aplicada muy delgada. En este caso, la propia serie de capas se compone, como absorbedor activo, de una triple heteroestructura insertada en la zona de carga espacial de una unión PN que utiliza efectos de la mecánica cuántica.

10 Aquí el recubrimiento se aplica preferiblemente por medio de un procedimiento CVD o similar. Se pudieron medir rendimientos de más del 30% en pequeñas muestras de silicio.

Estado de la técnica

15 En la actualidad existen muchos tipos y materiales diferentes dentro de la energía fotovoltaica para obtener corriente eléctrica a partir de la radiación solar. En primer lugar, hay que citar las células solares de silicio monocristalinas y policristalinas con una unión PN que en la investigación han alcanzado rendimientos de aproximadamente un 23% y que normalmente suministran en la producción un 17-20%. Estas células solares se caracterizan sobre todo por su sencillez, rentabilidad, buena compatibilidad medioambiental y estabilidad probada a largo plazo. Además, existen células de capa fina basadas en silicio en las que una o varias uniones PN se aplican al vidrio por medio de un procedimiento CVD. No obstante, en la actualidad estas células solares aún ofrecen en la producción rendimientos modestos de sólo un 5-8%. Además, parece que la estabilidad a largo plazo de estas células aún no es lo suficientemente clara. En la actualidad, las células de capa fina ya se componen a menudo de dos uniones PN apiladas una sobre otra, las así llamadas células tándem. También hay células solares basadas en II-VI y III-V. Aunque las células de capa fina CdTe y CIGS son extremadamente económicas en la fabricación y logran rendimientos de hasta un 20% en la investigación, los materiales utilizados son muy controvertidos, dado que, por 25 una parte, son muy raros y, por otra parte, están clasificados como contaminantes ambientales.

Las células solares basadas en GaAs ya se han utilizado con éxito durante mucho tiempo en la navegación espacial. Éstas se suelen realizar como las así llamadas células de triple unión, en las que se apilan una encima de otras tres uniones PN que convierten respectivamente diferentes bandas de frecuencia de la luz solar en corriente. El estado de la técnica de las células solares con respecto a su rendimiento se resume en la siguiente tabla:

30 - Récord mundial

Silicona cristalina	23,2%.
Cristalino III-V	42,8%
Capa fina a-Si/c-Si	15,0%
Capa fina CIGS	19,9%.
35 Capa fina CdTe	15,6%.
Células solares orgánicas	6,0 %.

- Producción

Silicona cristalina	16-20%.
Cristalino III-V	30-35%.
40 Capa fina a-Si	5-8%.
Capa fina CIGS	9-12%.
Capa fina CdTe	7-8%.
Células solares orgánicas	- %.

45 Independientemente del tipo de fabricación y del material utilizado, todas las células solares que se encuentran actualmente en producción tienen una cosa en común: se basan en el principio de diodo estándar, es decir, se componen de una o varias uniones PN. En este caso se genera una zona dopada tipo n y una zona dopada tipo p de un material semiconductor. Debido al gradiente de concentración entre los electrones y los huecos, la unión de ambas zonas configura una así llamada zona de carga espacial y un campo eléctrico. Los pares de electrón-hueco generados en la zona de carga espacial por la luz incidente (efecto fotovoltaico) se mueven como consecuencia de la así llamada tensión de difusión a los terminales del diodo y, al conectarse a un consumidor, generan un flujo de corriente y, por consiguiente, una producción de energía. Los inconvenientes de este tipo de generación de corriente 50 fotovoltaica son, sobre todo, que la tensión de difusión está determinada principalmente por la dotación de las dos

- regiones y que la anchura de la zona de carga espacial es inversamente proporcional a la dotación, es decir, si la tensión de difusión aumenta, la zona de carga espacial disminuye y, por consiguiente, la zona en la que se pueden generar portadores de carga útiles. Además, hay que asegurarse de que la luz llegue a la zona de carga espacial y que no se absorba con anterioridad o incluso penetre completamente a través del material y, por lo tanto, tenga muy poca interacción con los electrones de valencia de los átomos de la zona de carga espacial. Como consecuencia, las células solares convencionales siempre utilizan sólo una parte del espectro de luz y los portadores de carga generados internamente a menudo no pueden contribuir al flujo de corriente debido a la dependencia de la ubicación de la generación, por ejemplo, fuera de la zona de carga espacial, dado que éstos se recombinan de nuevo después de su generación antes de llegar a los terminales del diodo.
- Ya a finales de los años setenta se propusieron las así llamadas estructuras cuánticas que conectaron muchas heterouniones en serie para evitar este dilema. Sin embargo, hasta la fecha no se han logrado éxitos notables en este tipo de estructuras. Este principio no se ha seguido aplicando en la industria también debido a la complejidad de estas estructuras y a la ineficiencia asociada.
- Como se representa esquemáticamente en la figura 1a, actualmente las células solares monocristalinas y policristalinas se fabrican con ayuda de una unión PN en el interior de la célula solar. Aquí la unión PN suele estar situada a varios cientos de nanómetros por debajo de la superficie de célula. La energía fotónica de la luz incidente se utiliza sólo parcialmente en estas células, dado que, por ejemplo, la luz en la gama de infrarrojos posee una longitud de onda demasiado grande y no se pueden generar pares de electrón-hueco. La luz con, por ejemplo, longitudes de onda de aproximadamente 900-1100 nm, se acerca a la separación energética del silicio, convirtiéndose en su mayor parte en energía eléctrica. Por el contrario, la luz azul y la luz ultravioleta generan pares de electrón-hueco, pero tienen demasiada energía y se termalizan de nuevo en las regiones orbitales de la célula solar, es decir, pierden energía y la convierten en calor. Los cálculos teóricos muestran que el rendimiento de una célula solar ideal de una sola etapa no puede ser superior al 33% aproximadamente.
- En una célula solar monocristalina o policristalina convencional, la luz incidente genera pares de electrón-hueco que se mueven a los contactos a través del campo eléctrico que se produce en la unión PN. A partir de la solución especial de las ecuaciones de Maxwell (la ecuación de Poisson) se puede demostrar que la curvatura de los así llamados cantos de banda es responsable del movimiento de los portadores de carga libres por el campo eléctrico que se produce. Por este motivo, en una célula solar estándar resultan sobre todo los siguientes mecanismos de pérdida:
- Distribución espacial de la absorción de luz en el silicio, es decir, generación de pares de electrón-hueco en las regiones orbitales que se recombinan parcialmente.
  - Recombinación de los pares de electrón-hueco al pasar por las zonas de carga espacial y las regiones orbitales - vida útil de los portadores de carga.
  - Termalización de los pares de electrón-hueco en las regiones orbitales.
  - Pérdidas óhmicas en las regiones orbitales y zonas de conexión.
  - Pérdidas de resistencia de contacto.
  - Sombreado a través de los contactos delanteros.
  - Reflexión en la superficie de célula (sobre todo para la radiación de alta frecuencia), texturización necesaria.
  - Dependencia de la profundidad de penetración de la frecuencia de la luz.
  - Dependencia de la temperatura del rendimiento mediante la reducción de la distancia de banda y una mayor recombinación de los portadores de carga, es decir, una vida útil más corta - conducción intrínseca.
  - La eficiencia cuántica está limitada a 1.
- La tarea de la presente invención consiste en proponer una célula solar altamente eficiente lista para la producción que supere los inconvenientes de las células solares convencionales por medio de una estructura cuántica insertada en la unión PN y que, sobre todo, elimine el acoplamiento entre la altura de la tensión de difusión o  $U_{oc}$  y la zona de carga espacial amplia o capa activa. Además, se pretende reducir la termalización de los electrones generados y la recombinación de los portadores de carga generados. Gracias a la introducción de un material con una mayor absorción cuántica también se pretende reducir los grosores de capa totales y aumentar el rendimiento. Además, la nueva célula solar debe cumplir el requisito de ser adecuada para una producción económica.
- Descripción de la invención
- A diferencia de las células solares según el estado de la técnica, en la figura 1a se propone un diodo con una estructura de banda como la representada en la figura 2b. La célula solar de la presente invención se compone de dos barreras de túnel que rodean una zona de, por ejemplo, germanio de silicio. Esta triple heteroestructura se inserta en una unión PN. Las capas insertadas se componen de sólo tres zonas; de un material con una gran separación de banda, por ejemplo, SiC, de un material con una pequeña separación de banda, por ejemplo, SiGe, y de nuevo de un material con una gran separación de banda. El material circundante tiene una separación de banda media y podría ser, por ejemplo, de silicio. Esta estructura, en su mayor parte epitaxial, ya ha sido descrita en [1].

- Dado que el germanio de silicio, por ejemplo, un 33% de germanio en toda la gama de longitudes de onda de interés, tiene una absorción unas 100 veces superior a la del silicio, las capas relevantes pueden ser aproximadamente 100 veces más delgadas que en una célula solar de silicio con la misma absorción de luz y eficiencia cuántica. Como muestra la estructura de banda, con un grosor de capa apropiado se crean minibandas que garantizan que cada fotón incidente encuentre una combinación de minibandas que convierta exactamente la energía del fotón en uno o varios pares de electrón-hueco. A través del campo exterior que se crea en virtud de la tensión de difusión de la unión PN circundante, los electrones se tunelizan en la banda de conducción de la zona n y los huecos en la zona p adyacente. Gracias a este método, en la nueva célula solar se suprime la mayoría de los mecanismos de pérdida.
- 5
- 10 - Hay una distribución de la profundidad de penetración de la luz a sólo unos pocos nanómetros, concretamente el grosor de la capa de SiGe.
- La recombinación y la vida útil de los portadores de carga apenas tienen importancia para la nueva célula solar, dado que los portadores de carga generados también llegan en cualquier caso a las regiones orbitales.
- 15 - Es improbable que tenga lugar una termalización, dado que los electrones y los huecos de las minibandas (con los niveles de energía correspondientes) pueden alcanzar inmediatamente las zonas de contacto a través del efecto de túnel y del campo eléctrico exterior.
- La reflexión sólo desempeña un papel secundario, dado que cualquier fotón que penetre sólo unos pocos nm en la superficie de la nueva célula ya se convierte en energía eléctrica. Esto tiene la ventaja de una mayor independencia del ángulo de incidencia.
- 20 - Desde un punto de vista térmico, la nueva célula es mucho más independiente, dado que la capa de SiGe es muy delgada y al mismo tiempo está dopada hasta la degeneración, de manera que las variaciones del intervalo de energía entre bandas sólo influyan en una pequeña medida en la célula solar. El efecto cuántico mecánico del túnel es prácticamente independiente de la temperatura.
- La tensión de difusión que se produce se puede ajustar independientemente del absorbedor de luz.
- 25 - La estructura y las mediciones en las estructuras de prueba sugieren que se puede obtener una eficiencia cuántica mayor de uno, dado que los pares de electrón-hueco generados, por ejemplo, por medio de luz ultravioleta, pueden generar más pares de electrón-hueco en caso de un descenso a niveles de energía más bajos.
- La sensibilidad espectral SR de la innovadora célula solar es mayor que la de las células solares estándar debido al uso de una capa fina en la que se produce luz con diferentes longitudes de onda.
- 30 - Gracias a las barreras respectivamente adyacentes para huecos y electrones, se suprime casi por completo la difusión inversa de huecos y electrones.

#### Descripción de las figuras y modo de funcionamiento

- La figura 1a muestra esquemáticamente una célula solar convencional con una unión PN. En la mayoría de los casos, se utiliza una plaquita dopada tipo p como material de partida para la generación de la capa ①. La capa dopada tipo n ② se genera principalmente mediante una difusión de fósforo y presenta un gradiente aquí no representado. En la transición de n a p se forma la así llamada zona de carga espacial (RLZ) que se caracteriza por que, debido al fuerte gradiente de concentración de n y p se configuran una zona sin cargas libres y un campo eléctrico. Para simplificar se ha omitido la representación de los contactos y del gradiente de dotación resultante de la difusión de las zonas n. En el modelo de bandas esto da lugar a desviaciones de banda de la banda de conducción  $E_L$  y de la banda de valencia  $E_v$  sin aplicación de tensión que se representan esquemáticamente en la figura 1b. La tensión de difusión que se produce y que corresponde aproximadamente a la tensión en los terminales  $U_{CO}$ , es la diferencia entre el canto de la banda de conducción en la zona n ② y el canto de la banda de conducción en la zona p ① y depende sobre todo de la dotación de las dos zonas. En el caso de las células solares ésta es normalmente de unos 0,6 V. En caso de células solares habituales, la anchura de la RLZ es de unos 100 nm. Sólo en la zona en la que hay un gradiente de las bandas, es decir, la banda de conducción y la banda de valencia no se desarrollan paralelas al nivel de Fermi, los pares de electrón-hueco se mueven a los terminales del diodo a través del campo eléctrico que se produce, contribuyendo así eficazmente al flujo de corriente al conectarse a un consumidor. Debido al acoplamiento de la tensión de difusión, a la anchura de la RLZ y a la dotación, las posibilidades de optimización de una célula solar de este tipo son muy limitadas. Si ahora la luz incide sobre esta célula solar con longitudes de onda inferiores a unos 1000 nm, se generan pares de electrón-hueco en la RLZ. No obstante, la luz con longitudes de onda más grandes, por ejemplo, la infrarroja, no tiene suficiente energía para sacar a los electrones de valencia de sus órbitas y convertir así la energía fotónica en energía eléctrica. La luz con longitudes de onda cortas tiene demasiada energía, de manera que los pares de electrón-hueco generados caen de nuevo al nivel de la banda de conducción o de la banda de valencia hasta los terminales y sólo generan calor.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55 La figura 2a muestra esquemáticamente la estructura de capas de la nueva célula solar aquí propuesta, en la que la tensión de difusión, así como las dotaciones exteriores están completamente desacopladas mediante la introducción de barreras de túnel a partir de un material Widegap, por ejemplo, SiC o SiO<sub>2</sub>. En caso de una célula convencional se parte de una plaquita dopada tipo p ①, por ejemplo, Si. Sin embargo, en lugar de la difusión de una zona n, se aplican al menos cuatro capas más mediante un procedimiento de separación epitaxial o similar. En primer lugar,

una capa de 1-10 nm de un material con una separación de banda grande ③, por ejemplo, SiC, a continuación, un material con una separación de banda pequeña ④, por ejemplo, SiGe con grosores de entre 5 y 25 nm, y de nuevo un material con una separación de banda grande de 1-10 nm. En este caso resulta determinante que en el caso de los grosores de las capas ③ y ⑤ se cumplan las condiciones de túnel para los huecos y los electrones. El grosor de la capa ④ se ajusta convenientemente de manera que se formen las así llamadas minibandas. La capa ② está dopada con un tipo n y sirve como capa de contacto, pero también para el ajuste de la tensión de difusión deseada.

La figura 2b muestra el desarrollo de la banda que se produce en una célula solar como ésta. En las dos zonas de conexión ① y ② se inserta una estructura cuántica compuesta por dos barreras de túnel ③ y ⑤, en cuyo centro se crea un pozo cuántico ④ a partir de un material con una separación de banda reducida. Si se optimiza el grosor de la capa ④ se puede suponer que, como se representa en la figura 2b, se configuran en esta zona minibandas, es decir, niveles de energía cuantificados.

Mediante esta estructura insertada, las zonas de unión dopadas tipo n y p ① y ② se separan de la estructura del absorbedor, es decir, la tensión de difusión se puede ajustar libremente en un rango determinado. Si se parte de la base de que las dos capas circundantes se componen de Si, se pueden ajustar tensiones de difusión de hasta 1,1 V. Esto sería aproximadamente el doble que las células solares convencionales.

Si la luz incide sobre una estructura de este tipo, los pares de electrón-hueco se generan a partir del vacío energético del material con una separación de banda baja, por ejemplo, de 1500-1700 nm para SiGe. Debido a la tensión de difusión entre ① y ②, los electrones se tunelizan inmediatamente después de su generación en la zona n ② y los huecos en la zona p ①. De este modo, al conectar la célula a un consumidor se crea un flujo de corriente. En este caso, prácticamente todas las longitudes de onda de luz encuentran una combinación adecuada de niveles de energía, de manera que las pérdidas provocadas por la termalización se minimicen como en las células solares convencionales. Además, se puede suponer que la eficiencia cuántica puede ser superior a uno y que los pares de electrón-hueco que caen, generados, por ejemplo, por la luz ultravioleta de alta energía, encuentran de nuevo los niveles por debajo, pudiendo generar allí más pares de electrón-hueco. Por consiguiente, la célula solar presentada funciona en principio como un láser invertido. La absorción de la luz, que en la nueva estructura tiene lugar sólo a unos pocos nanómetros de profundidad, se apoya en el hecho de que, por ejemplo, el Si<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> tiene una absorción más alta, en un factor de 20-50 en toda la gama de longitudes de onda, que el silicio puro, de manera que suponiendo que la RLZ en las células solares estándar sea de aproximadamente 500 nm, una RLZ con 10-25 nm será al menos tan eficaz como la de las células convencionales.

A partir de la misma absorción, de un amplio espectro de longitudes de onda de luz útil de aproximadamente 1700 nm-300 nm, de una mayor tensión de difusión, de una menor termalización y, por lo tanto, de una mayor densidad media de corriente, se puede suponer que los rendimientos serán significativamente superiores a los de las células solares estándar. Esto ya se ha demostrado con muestras pequeñas.

Descripción de las figuras:

Figura 1a: Serie de capas de una célula solar convencional.

Figura 1b: Desarrollo de banda esquemático de una célula solar de una etapa con canto de banda de conducción  $E_L$ , canto de banda de valencia  $E_V$  y nivel de Fermi  $E_F$  con irradiación indicada de luz roja y ultravioleta. • Electron, hueco o, RLZ (zona de carga espacial).

Figura 2a: Serie de capas de semiconductores del elemento constructivo bipolar con la zona dopada tipo p ①, ② y ④ material con separación de banda grande, ③ Material semiconductor con separación de banda pequeña, y la capa ⑤ de un material conductor n.

Figura 2b: Desarrollo de banda esquemático del nuevo elemento constructivo bipolar con indicación de la irradiación de luz roja y ultravioleta. • Electron, hueco o, RLZ (zona de carga espacial).

Literatura

[1] DE 10 2005 047 221 A1, 2005

[2] Albert Einstein: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. En: Annalen der Physik. 322, Número 6, páginas 132-148, 1905

[3] Ibach-Lüth, Festkörperphysik, Einführung in die Grundlagen, 2002

[4] M. S. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley & Sohn, 1981

[5] Rubin Braunstein, Arnold R. Moore y Frank Herman, Intrinsic Optical Absorption in Germanium-Silicon Alloys, Phys. Rev. 109, 695-710, 1958.

[6] Richard Feynman: QED. Die seltsame Theorie des Lichts und der Materie ISBN 3-492-21562-9 - 1987

**REIVINDICACIONES**

1. Un elemento constructivo semiconductor bipolar de al menos cinco capas que convierte la luz en corriente eléctrica, para lo cual se inserta una heteroestructura en una unión PN, es decir, previéndose capas de manera,
- 5 a) que la primera capa se componga de un material semiconductor dopado tipo p con una separación de banda X,
- b) que la segunda y la cuarta capa se compongan de un material con una separación de banda Y mayor y presenten un grosor que permita tunelizar los portadores de carga,
- c) que la tercera capa se componga de un material con una menor separación de banda Z y de un material con una elevada absorción de luz, y
- 10 d) que la quinta capa se componga de un material semiconductor dopado tipo n con una separación de banda X, de modo que entre la primera capa y la quinta capa se inserte una estructura cuántica de dos barreras de túnel, concretamente de la segunda y de la cuarta capa, en cuyo centro se dispone la tercera capa, siendo una de las capas de a) y d) tan delgada que la luz incidente alcanza las demás capas,
- 15 caracterizado por que en la unión PN se insertan exactamente tres capas, es decir, una heteroestructura triple y por que la tercera capa es tan delgada que entre la segunda y la cuarta capa se configuran minibandas, es decir, un nivel de energía cuantificado.
2. Estructura de capa semiconductor para un elemento constructivo electrónico según la reivindicación 1, caracterizada por que la primera y la quinta capa se componen de silicio, por que la segunda y la cuarta capa se componen al menos de silicio y de carbono y por que la tercera capa se compone de germanio de silicio (SiGe).
- 20 3. Estructura de capas semiconductor para un elemento constructivo electrónico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las capas se aplican por medio de un procedimiento CVD, MBE o un procedimiento similar.
- 25 4. Estructura de capas semiconductor para un elemento constructivo electrónico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la serie de capas según la reivindicación 1 se realiza mediante materiales del grupo II, III, V y VI.
- 30 5. Estructura de capas semiconductor para un elemento constructivo electrónico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las capas se precipitan en plaquitas de silicio monocristalinas o en plaquitas de silicio policristalinas o en láminas de silicio o en vidrio o en vidrio recubierto de metal.
- 35 6. Estructura de capas semiconductor para un elemento constructivo electrónico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que a partir de las capas se fabrica una célula solar por medio de procedimientos tradicionales.

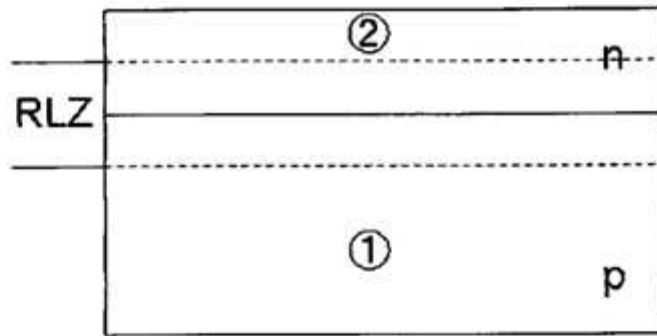


Fig. 1a

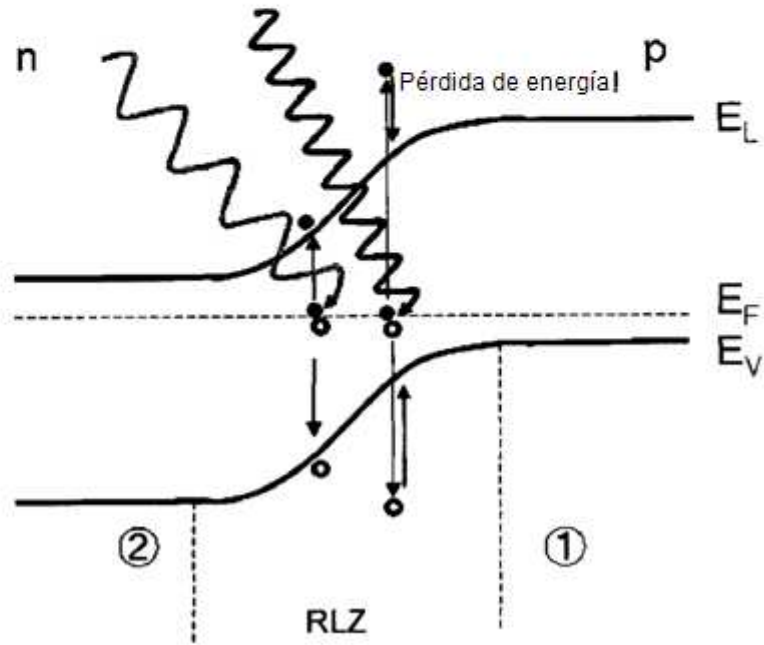


Fig. 1b:

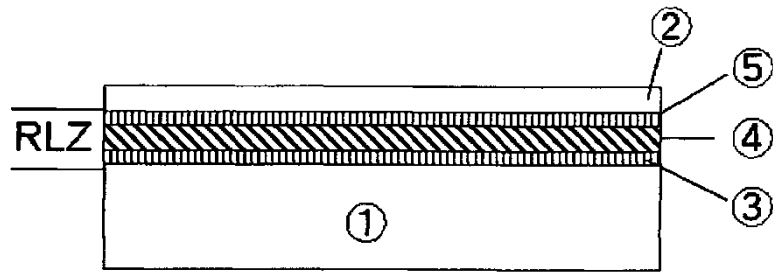


Fig.2a:

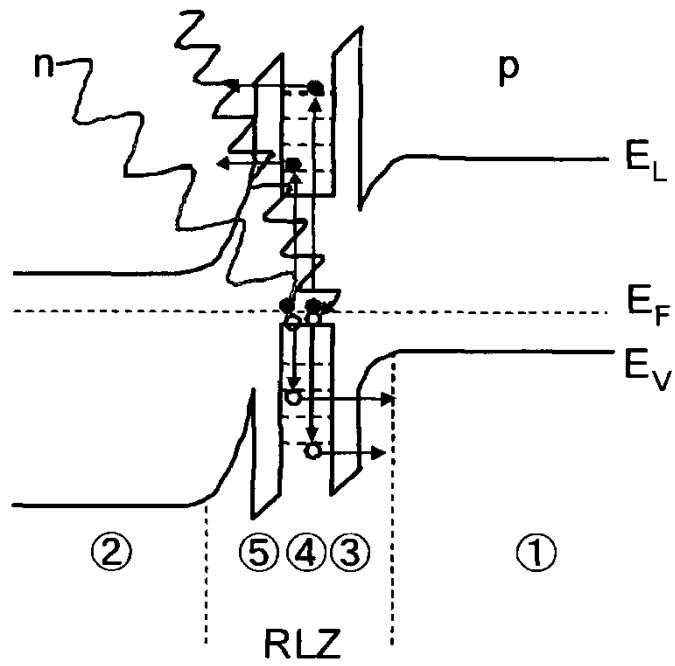


Fig.2b: