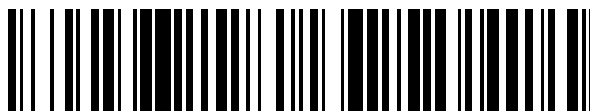


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 714**

51 Int. Cl.:

H01L 31/0236 (2006.01)

H01L 31/0352 (2006.01)

H01L 31/068 (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.11.2009 PCT/US2009/006119**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.05.2010 WO10056352**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2009 E 09826444 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 2351100**

54 Título: **Dispositivos nanoestructurados**

30 Prioridad:

04.03.2009 US 157386 P

09.10.2009 US 250418 P

14.11.2008 US 114896 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.07.2020

73 Titular/es:

BANDGAP ENGINEERING, INC. (100.0%)
6 Gill Street, Suite H
Woburn, Massachusetts 01801, US

72 Inventor/es:

BUCHINE, BRENT, A.;
MODAWAR, FARIS y
BLACK, MARCIE, R.

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 774 714 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

Dispositivos nanoestructurados

Antecedentes de la invención

Las células fotovoltaicas son una tecnología importante para generar electricidad que se está desplegando cada vez más ampliamente. Las mejoras en la eficiencia y el costo de tales células son importantes.

En las células fotovoltaicas, la luz se absorbe en un semiconductor, el cual crea pares electrón-hueco. Después los electrones viajan a un contacto mientras que los huecos viajan al contacto opuesto, lo que produce por lo tanto corriente eléctrica. La creación de electrones y huecos a través de una transición electrónica interbanda inducida por fotones es una condición necesaria, pero no suficiente, para la producción práctica de electricidad. También es necesario en la práctica que la absorción óptica resultante de la excitación electrónica sea el mecanismo de absorción dominante, de cualquier otra manera la eficiencia estará por debajo de los niveles aceptables. La absorción de portadores libres es donde la energía de la luz incidente se absorbe por los portadores libres dentro del material y da como resultado que los portadores libres ganen impulso. La absorción de portadores libres compete con la absorción óptica resultante de las transiciones electrónicas. Por lo tanto, para los diseños de célula solar que utilizan silicio altamente dopado, la absorción de portadores libres es un limitador para la eficiencia de la célula solar, particularmente en la región infrarroja de la luz. (Véase referencia (1) más abajo).

Una célula solar requiere una polarización interna. Usualmente, esta polarización interna se crea mediante una unión p-n, que se obtiene por el dopaje del material. Sin embargo, el dopaje del material aumenta la concentración de portadores libres y, por lo tanto, aumenta la absorción de portadores libres y desplaza esta absorción a energías más altas. Además, el incremento del dopaje incrementa la tasa de recombinación en el volumen, decreciendo así la eficiencia de conversión. Se necesitan niveles de dopaje razonablemente altos para mantener baja resistencia de lámina. Por lo tanto, las células solares a menudo se diseñan para tener una región del emisor muy poco profunda y altamente dopada, de manera que la resistencia de lámina es baja y la absorción de portadores libres y las tasas de recombinación en el volumen promedio son pequeñas, pero este enfoque limita el grosor de la región de agotamiento y, por lo tanto, cuánta corriente de luz puede crearse en el dispositivo.

Los materiales con dimensiones más pequeñas que la longitud de difusión de portadores libres (nanomateriales) han eliminado la absorción de portadores libres. (Véase, por ejemplo, la referencia (2) más abajo). En este sentido, los nanomateriales serían ideales para células solares. Además, los nanomateriales tienen mayor absorción y baja reflexión, lo que también es ideal para las células solares. Sin embargo, una célula solar necesita un camino conductor para que los portadores libres viajen a la unión. En las nanopartículas, un tipo de nanomaterial con dimensiones reducidas en todas las tres direcciones, los portadores necesitan saltar o hacer un túnel de una partícula a la siguiente. Dado que los saltos y la tunelización son procesos ineficientes, altamente resistivos, las nanopartículas no son ideales para aplicaciones solares. Por otro lado, los nanohilos, donde las dimensiones se reducen en solo dos direcciones, conservan la ventaja de eliminación de la absorción de portadores libres para la iluminación con un campo eléctrico perpendicular al eje del hilo, mientras que permiten el transporte con baja resistencia paralelo al eje del hilo.

Recientemente, un grupo colocó nanohilos encima de una célula solar de silicio, como se representa esquemáticamente en la Figura. 1. En este diseño, los nanohilos no están en contacto eléctrico con el silicio bruto, no dopado y no alineado. La ganancia de eficiencia observada en estas estructuras posiblemente se debe a que los nanohilos actúan como un recubrimiento antirreflectante para la célula a granel. Dado que los nanohilos no son verticales al sustrato y no están en contacto eléctrico con el sustrato, no se obtiene el beneficio máximo de los nanohilos.

Han habido propuestas para usar nanohilos con regiones concéntricas n y p. (Véanse las referencias (3), (4) y (5) más abajo). Se dice que el diseño de este dispositivo tiene ventajas únicas, que incluyen que la longitud de absorción óptica se desacopla de la longitud de difusión de portadores libres. Sin embargo, una deficiencia de este diseño es que el área de unión es muy grande y, por lo tanto, será necesario controlar la corriente de fugas.

Otros han propuesto usar nanohilos de silicio donde una sección del hilo es de tipo n y la otra sección del hilo es de tipo p. (Véase la referencia (6) más abajo). Este diseño también tiene ventajas, pero al igual que con el diseño radial, una posible limitante es la corriente de fugas causada por los estados superficiales que atraviesan la región de agotamiento y la unión.

Kayes, Atwater y Lewis (referencia (7) más abajo) realizaron cálculos para comprender mejor ambas uniones n-p, radial (Figura 2) y plana (Figura 3) para aplicaciones fotovoltaicas. Los cálculos encontraron que las regiones cuasineutrales alejadas de la zona de agotamiento pueden tolerar más trampas y una mayor tasa de recombinación, que puede ser el resultado de menos portadores minoritarios en estas regiones para contribuir a la recombinación. Sin embargo, los cálculos muestran que una baja densidad de trampa es conveniente en la zona de agotamiento para alcanzar altas eficiencias. Además, dado que los nanohilos tienen un área superficial grande, se pueden esperar mayores trampas y recombinaciones en las zonas de agotamiento.

Otros grupos han propuesto dispositivos fotovoltaicos donde un tipo de material (o dopaje) se fabrica de nanohilos, y otro tipo de material (o dopaje) se fabrica de material a granel, como se representa esquemáticamente en la Figura. 4. Por lo tanto, se forma una unión en la interfaz entre los nanohilos y el material a granel. Al igual que los otros diseños, los nanohilos están en la región de agotamiento y en la unión, lo que nuevamente produce un dispositivo limitado mediante la recombinación superficial y el transporte de portadores. (Véanse las referencias (8), (9) y (10) más abajo).

El documento "Aligned Single-Crystalline Si Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications" por Peng, K. y otros., Small, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, vol 1, núm. 11, páginas 1062-1067, divulga además un dispositivo fotovoltaico que comprende una matriz de nanohilos sobre una región principal

Los diseños descritos anteriormente recogen algunos de los beneficios de las células solares nanohilos, pero no aprovechan al máximo estos beneficios ni los obtienen a expensas del aumento de la corriente de fugas de los nanohilos en la región de agotamiento.

Por lo tanto, existe una continuada necesidad de diseños de células solares nanohilos que puedan alcanzar una mayor eficiencia y un menor costo.

Sumario de la invención

En un aspecto de la presente invención, se proporciona un dispositivo fotovoltaico. Comprende al menos dos contactos eléctricos, dopantes tipo p y dopantes tipo n. Comprende además una región principal y nanohilos en una matriz alineada que entra en contacto con la región principal. Todos los nanohilos en la matriz tienen un tipo predominante de dopante, n o p, y al menos una porción de la región principal comprende además ese tipo predominante de dopante. La porción de la región principal que comprende el tipo predominante de dopante típicamente entra en contacto con la matriz de nanohilos. La unión p-n de los dispositivos fotovoltaicos entonces se encontraría en la región principal, y uno de los contactos eléctricos se extendería al área donde los nanohilos entran en contacto con la región principal. Los dispositivos fotovoltaicos comúnmente comprenden silicio.

En un aspecto de la invención, se proporciona un dispositivo que comprende dos o más contactos, una nanoestructura que cubre parcialmente un sustrato y una película delgada que cubre porciones del sustrato no cubiertas por la nanoestructura, pero dentro de la nanoestructura, en el que la película delgada sirve como un contacto para el dispositivo.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 (técnica anterior) representa esquemáticamente una célula solar con nanohilos encima de la célula (en el lado que recibe radiación solar).

La Figura 2 (técnica anterior) representa esquemáticamente una célula solar con nanohilos con regiones concéntricas p y n.

La Figura 3 (técnica anterior) representa esquemáticamente una célula solar con nanohilos que comprende ambas regiones p y n.

La Figura 4 (técnica anterior) representa esquemáticamente una célula solar con nanohilos donde la unión p-n está en el contacto de los nanohilos y la región principal.

La Figura 5 representa esquemáticamente una célula solar con nanohilos donde la unión p-n está dentro de la región principal.

La Figura 6 representa esquemáticamente una célula solar con nanohilos donde se encuentran partículas metálicas donde los nanohilos encuentran la región principal.

La Figura 7 representa esquemáticamente con posibles dimensiones una célula fotovoltaica nanohilo de silicio con un contacto sumergido.

La Figura 8 representa los perfiles de dopante que se espera que resulten del proceso de difusión profunda de difusión que se expone a continuación.

Descripción detallada de la invención

Antes de describir la presente invención en detalle, debe entenderse que la presente invención no se limita a reactivos, materiales o estructuras de dispositivos específicos, ya que pueden variar. Se debe también entender que la terminología usada en la presente memoria es con el propósito de describir las realizaciones particulares solamente, y no pretende ser limitante.

Donde se proporciona un intervalo de valores, se entiende que cada valor intermedio, entre los límites superior e inferior de ese intervalo y cualquier otro valor establecido o intermedio en ese intervalo establecido, se abarca dentro

de la divulgación. Por ejemplo, si se establece un intervalo de 1 μm a 8 μm , se pretende que también se divulguen 2 μm , 3 μm , 4 μm , 5 μm , 6 μm y 7 μm , así como también el intervalo de valores mayores que o igual a 1 μm y el intervalo de valores menor o igual a 8 μm .

A. Descripción general

- 5 En un aspecto de la presente invención, se proporciona un dispositivo fotovoltaico. Comprende al menos dos contactos eléctricos, dopantes tipo p y dopantes tipo n. Comprende además una región principal y nanohilos en una matriz alineada que entra en contacto con la región principal. Todos los nanohilos en la matriz tienen un tipo predominante de dopante, n o p, y al menos una porción de la región principal comprende además ese tipo predominante de dopante. La porción de la región principal que comprende el tipo predominante de dopante típicamente entra en contacto con la matriz de nanohilos. La unión p-n de los dispositivos fotovoltaicos se encontraría entonces en la región principal. Uno de los contactos eléctricos se extiende hasta el área donde los nanohilos entran en contacto con la región principal. Los dispositivos fotovoltaicos comúnmente comprenderían silicio.

- 15 En un aspecto de la presente invención, se proporciona una célula solar basada en nanohilos donde los nanohilos no se extienden toda su trayectoria hasta la unión. En su lugar, la unión está en la región principal y los nanohilos son parte de la parte superior de la unión, como se representa esquemáticamente en la Figura 5.

En otro aspecto adicional de la invención, se proporciona un proceso para fabricar células solares que comprenden matrices de nanohilos en los que hay una unión p-n en el volumen de la célula solar y los nanohilos son parte del emisor.

- 20 Las células solares de la invención pueden diseñarse para hacer uso de la supresión de la recombinación de fotoportadores con relación a una célula solar nanohilo donde los nanohilos se solapan con la región de agotamiento. Los nanohilos también tienen una absorción óptica de portadores libres suprimida que disminuye la reflexión en los nanohilos sobre el material a granel. La recombinación de portadores en nuestro diseño de célula solar puede ser, por ejemplo, aproximadamente 10^2 , aproximadamente 10^3 o aproximadamente de 10^4 menos con relación a los diseños de célula solar donde los nanohilos contienen o solapan la región de agotamiento.

- 25 Para beneficiarse de la absorción de luz dentro de los nanohilos, los nanohilos son convenientemente lo suficientemente cortos como para permitir que los electrones y los huecos creados por la luz se difundan a través de la región cuasineutral y entren en la región de agotamiento. Para evitar una recombinación significativa en los nanohilos, los nanohilos pueden colocarse fuera de la región de agotamiento. Por lo tanto, para alcanzar un transporte de portadores libres efectivo a la unión sin causar una mayor recombinación, la base de la matriz de nanohilos debe estar justo fuera de la región de agotamiento.

Además, en un proceso de la invención, se pueden producir nanopartículas o películas metálicas autoalineadas en la parte inferior de la matriz de nanohilos, como se representa esquemáticamente en la Figura 6. Por lo tanto, si la matriz de nanohilos se coloca justo fuera de la unión, entonces el metal estará en una buena localización para la mejora fotovoltaica plasmónica.

- 35 La mejora fotovoltaica plasmónica es una propuesta que se espera que aumente la absorción de luz de una célula solar. Los plasmones superficiales de partículas metálicas o películas delgadas colocadas cerca de una unión de la célula solar mejoran la absorción de luz cerca de cada partícula o película delgada y, por lo tanto, aumentan la eficiencia de la célula solar, como se describe en la referencia (5) más abajo. En detalle, la luz incidente se absorbe por las nanopartículas metálicas o película delgada, que transfieren energía al semiconductor mediante polaritones de plasmones superficiales. Luego se crean un electrón y un hueco dentro del semiconductor a través de los polaritones de plasmones superficiales. Los polaritones de plasmones superficiales pueden transferir energía al silicio a través de un intervalo de aproximadamente 100 nm. Este procedimiento ha sido objeto de cálculos relacionados con las células solares de silicio cristalino y probado con películas delgadas con tinte fotosensible. (Véanse las referencias (13) y (14) más abajo).

- 45 Además, el metal en la parte inferior de la matriz de nanohilos (Figuras 6-7) puede usarse como un contacto para el dispositivo. Esto proporcionaría un contacto "sumergido" que entra en contacto directamente con todo el dispositivo pero no bloquea significativamente la luz que va a convertirse en electricidad. Suponga que los nanohilos son de tipo p como en la Figura 7. La luz incide en la célula y se absorbe parcialmente en los nanohilos, lo que resulta en pares electrón-hueco. Los electrones portadores minoritarios en los nanohilos luego se difunden a la región de agotamiento y encuentran su trayectoria hacia el contacto posterior. Parte de la luz aún puede absorberse en la región principal de tipo p (no nanoestructurada) así como también en la región de tipo n, que contribuye además a la corriente. Los fotones absorbidos en la región de tipo n también crean pares electrón-hueco. Para estos pares, los huecos portadores minoritarios se difunden a la región de agotamiento y se desplazan a través de esta región, saliendo de esta y pasando al silicio tipo p. Los portadores luego se difunden al contacto sumergido para producir corriente. Este diseño permite que se produzca la absorción de luz sobre toda la superficie superior, permite que los portadores se muevan a los contactos y proporciona una resistencia de contacto muy baja.

Los contactos no sumergidos convencionales en dispositivos fotovoltaicos tienen la desventaja de que bloquean parte de la luz que viene desde arriba. Los contactos sumergidos permiten que esta luz pase primero a través de la matriz

de nanohilos, cuyo diámetro de hilo puede ser, por ejemplo, de no más de aproximadamente 50 nm de diámetro, no más de aproximadamente 75 nm de diámetro, no más de aproximadamente 100 nm de diámetro o no más de aproximadamente 200 nm de diámetro, antes de que la luz incida en el contacto. Además, es probable que la luz reflejada por los contactos sumergidos en una dirección más o menos hacia arriba golpee a un nanohilo, lo que potencialmente le da una oportunidad adicional de crear un par electrón-hueco.

En los dispositivos de la invención, la matriz de nanohilos puede tener, por ejemplo, una altura entre aproximadamente 0,05 μm y aproximadamente 6 μm , o entre aproximadamente 0,1 μm y aproximadamente 2,5 μm , o entre aproximadamente 0,5 μm y aproximadamente 2 μm , o entre aproximadamente 1 μm y aproximadamente 1,5 μm , medido a partir del sustrato. Donde la matriz de nanohilos se graba en un sustrato, el sustrato puede tener un grosor que es altamente variable antes del grabado, ya que puede ser, por ejemplo, una oblea de silicio disponible comercialmente o puede ser un sustrato crecido o depositado en un sustrato diferente. Por lo tanto, el sustrato del que se graban los nanohilos puede tener un grosor de aproximadamente 1 mm, o 800 μm , o 500 μm , a aproximadamente 10 μm , aproximadamente 6 μm o aproximadamente 3 μm .

Si bien los nanohilos de los dispositivos de la invención pueden tener un diámetro constante a lo largo de su longitud, alternativamente también pueden tener un ahusamiento moderado. Los ángulos de ahusamiento convenientes pueden ser, por ejemplo, no más de aproximadamente 0,5 grados, aproximadamente 1 grado, aproximadamente 2 grados o aproximadamente 4 grados, o en un intervalo entre aproximadamente 0,5 grados y aproximadamente 1 grado, aproximadamente 2 grados o aproximadamente 4 grados.

Los nanohilos pueden ser exacta o aproximadamente perpendiculares a su sustrato. La desviación de la perpendicularidad de los nanohilos podría, por ejemplo, ser no más de aproximadamente 0,5 grados, aproximadamente 1 grado, aproximadamente 2 grados o aproximadamente 4 grados, o en un intervalo entre aproximadamente 0,5 grados y aproximadamente 1 grado, aproximadamente 2 grados, o unos 4 grados. Sin embargo, también son posibles mayores desviaciones de la perpendicularidad.

La profundidad de unión de los dispositivos de la invención puede tener una variación bastante amplia. La medida desde la parte inferior de los nanohilos después que se fabrican, puede variar de aproximadamente 30 nm a aproximadamente 3 μm , de 300 nm a aproximadamente 2 μm , o de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 1,5 μm . Los expertos en técnica entenderán que la profundidad de unión puede controlarse mediante la elección de condiciones de procesamiento con difusión o implantación iónica, por ejemplo, como se describe en Franssila, referencia (20), capítulos 14 y 15. Las condiciones de procesamiento típicas utilizadas para el control de la profundidad de unión serían, por ejemplo, la energía de los iones implantados y la duración y temperatura de un período de difusión profunda para los dopantes.

Se conoce una amplia variedad de dopantes en la técnica, por ejemplo, P, As, B, Sb, Al, Ga, Cu, In, Au, Fe o Zn. En los dispositivos de la invención, los dopantes están presentes en los niveles elegidos como se describe en los Antecedentes para alcanzar una conductividad adecuada sin aumentar excesivamente la recombinación y la absorción de portadores libres, de manera que los portadores fotoexcitados salen de la matriz de nanohilos y entran en la región de agotamiento antes de recombinarse. Las concentraciones máximas de dopante pueden ser, por ejemplo, entre aproximadamente 10^{15} cm^{-3} y 10^{18} cm^{-3} , o entre aproximadamente $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ y aproximadamente $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Una figura de mérito afectada por la concentración de dopante es la longitud de difusión de portadores mayoritarios y minoritarios. Como se señaló, esta longitud de difusión se ve fuertemente afectada por la concentración de dopante. En las células solares nanohilo de la invención, la longitud de difusión de portador minoritario es convenientemente mayor que la longitud del nanohilo. Puede ser, por ejemplo, al menos aproximadamente 0,5 μm , al menos aproximadamente 1 μm , al menos aproximadamente 2 μm , al menos aproximadamente 4 μm , al menos aproximadamente 6 μm , al menos aproximadamente 10 μm , o al menos aproximadamente 25 μm .

La capa metálica en los dispositivos de la invención puede tener una variedad de grosores. Puede estar, por ejemplo, entre aproximadamente 10 y aproximadamente 80 nm, o entre aproximadamente 20 y aproximadamente 60 nm, o entre aproximadamente 30 y aproximadamente 50 nm.

Un matriz de nanohilos con un contacto sumergido tiene usos potenciales más allá de las células fotovoltaicas. Por ejemplo, se podría imaginar un diodo emisor de luz que tuviera la misma estructura general. El contacto posterior y el contacto sumergido se utilizarían para conducir una corriente que generaría fotones.

Además, en otras estructuras que no forman parte de la presente invención, sería posible crear nanoestructuras que tengan formas distintas de nanohilos con procesos similares a los descritos aquí. Esto podría hacerse, por ejemplo, sin usar nanopartículas debajo de la plata u otro metal, sino más bien creando un patrón en la plata por algún medio conocido (por ejemplo, litográficamente) para formar nanoestructuras de otras formas (por ejemplo, que tienen secciones transversales alargadas en un plano paralelo a una superficie de la región principal). La idea de un contacto sumergido también podría implementarse de manera similar con otras nanoestructuras en lugar de una matriz de nanohilos.

B. Proceso ejemplar

Un proceso ejemplar para hacer una célula solar de la invención sería el siguiente:

1) Comenzar con silicio tipo p <100> sin dopar o ligeramente dopado.

2) Limpiar la oblea. Es conveniente que la superficie del sustrato esté limpia y libre de humedad para alcanzar una buena adhesión entre la película de metal y el silicio. Una limpieza aceptable es una limpieza de tres etapas. Primero, los sustratos se limpian en solventes mediante el uso de baños de acetona, metanol, IPA y agua DI dentro de un limpiador UltraSonic. Luego el sustrato se seca. Por último, los materiales orgánicos residuales se limpian mediante el uso de un grabado por plasma donde el plasma es oxígeno, argón u otro tipo adecuado de plasma. El BOE (grabado de óxido tamponado) se utiliza posteriormente para eliminar cualquier óxido nativo formado sobre la superficie.

3) Colocar nanopartículas (por ejemplo, óxido de hierro, sílice) sobre la superficie de la oblea. (Se proporcionan más detalles sobre una manera de hacer esto en el proceso alternativo a continuación). Se deposita una capa continua de plata (por ejemplo, 40 nm) mediante el uso de deposición física en fase vapor, tal como pulverización en la parte superior del sustrato para cubrir tanto las regiones de silicio desnudas como las nanopartículas. También es útil limpiar con Ar en el lugar la superficie antes de la deposición de metal a fin de eliminar cualquier óxido que pudo haberse reformado entre el BOE y el vaciado por bombeo de la cámara.

4) Colocar la oblea de silicio recubierta de plata dentro de la solución de grabado. El sustrato se sumerge posteriormente en una solución acuosa compuesta de 4-49 por ciento en peso de HF y 0,5-30 por ciento en peso de H_2O_2 . Aunque se desconoce el mecanismo para mejorar el grabado del silicio, lo que se conoce es que el H_2O_2 degradará el Ag (plata), lo que forma huecos en la plata. Además, cuando el Ag está en contacto con el silicio, el H_2O_2 oxida el silicio y el HF graba este óxido. Por lo tanto, cuando el Ag entra en contacto con el silicio, la velocidad de grabado mejora. Por lo tanto, el silicio se grabará en todas partes, excepto donde la plata tiene un hueco y en esta localización se formará un nanohilo a medida que el silicio se graba a su alrededor. El grabado se programa para que los nanohilos se graben en la unión, pero no a través de ella.

5) Retirar, enjuagar con DI y secar

6) Implantar dopantes. Dosis tipo N $4,6 \times 10^{14}$, 34 keV, inclinación de 7 °

7) Redistribuir los dopantes para activarlos, por ejemplo, con un recocido de 30 minutos a 1.000 °C.

8) Evaporar 30 nm de oro sobre un portaobjetos

9) Presionar el vidrio recubierto de oro sobre el lado de nanohilo del silicio

Un enfoque alternativo para hacer contactos al lado de nanohilo de las células sería utilizar otros procedimientos conocidos para contactar las células solares. Por ejemplo, uno podría en lugar de las etapas 8) y 9) anteriores emplear la etapa 8b) Serigrafía de electrodos metálicos sobre las obleas.

En el proceso anterior también sería posible usar alternativas a H_2O_2 como se describe por ejemplo en la referencia (18). Esa referencia también proporciona información adicional sobre cómo realizar el proceso descrito anteriormente. Un agente oxidante alternativo es el oxígeno, que puede introducirse mediante el burbujeo de oxígeno a través del HF. Otros oxidantes incluyen: ozono, cloruro, yodo, perclorato de amonio, permanganato de amonio, peróxido de bario, bromo, cloruro de calcio, hipoclorito de calcio, trifluoruro de cloruro, ácido crómico, trióxido de cromo (anhídrido crómico), peróxidos tales como peróxido de hidrógeno, peróxido de magnesio, peróxido de dibenzilo y peróxido de sodio, trióxido de dinitrógeno, flúor, ácido perclórico, bromato de potasio, cloruro de potasio, peróxido de potasio, nitrato de propilo, cloruro de sodio, clorato de sodio y perclorato de sodio.

C. Proceso alternativo

Un proceso para fabricar células fotovoltaicas con contactos sumergidos podría incluir las siguientes etapas.

1) Seleccionar una oblea de silicio sobre aislante con una capa de dispositivo de tipo p de bajo dopado de 4 micras y una capa de óxido enterrado. El grosor de la capa de óxido enterrado es de poca importancia; sin embargo, se prefiere más de 500 nm para este proceso. Eliminar toda contaminación orgánica y metálica con una limpieza RCA.

2) Grabar la oblea durante 5-10 minutos en 1 parte de NH_4OH : 1 parte H_2O_2 : 5 partes H_2O (DI) calentado a 80 °C. Sumergir la oblea en una solución de HF al 5 % en peso durante 2 minutos para eliminar cualquier capa de óxido que pueda haberse formado como resultado de las etapas anteriores.

3) Grabar la oblea durante 5-10 minutos en 1 parte de HCl: 1 parte H_2O_2 : 5 partes H_2O (DI) calentado a 80 °C. Sumergir la oblea en una solución de HF al 5 % en peso durante 2 minutos para eliminar cualquier capa de óxido que potencialmente pueda haberse formado. Enjuagar la oblea con DI durante 3 minutos para eliminar cualquier ácido residual en un tanque de descarga.

4) Para dopar la capa superior tipo n, depositar dopante por centrifugado (Producto: Honeywell P854 2:1 Phosphorus) al centrifugar primero a 200 RPM durante 2 segundos, seguido de un aumento en rampa a 3.000 RPM durante 20

segundos. No es necesario cocer las muestras en una hornilla una vez que se haya depositado el SOD, como se haría normalmente con fotorresina, ya que se producirá un cocido adecuado durante la etapa de difusión profunda que sigue.

5) *Difusión profunda* Un horno Lindberg Blue, de 3 zonas, de tubo de cuarzo, con una capacidad de 1.100 °C se usa para la difusión profunda y activación del dopante. Incrementar gradualmente el horno hasta 850 °C y sostenerlo mientras fluye gas N₂ a 4 l/min y gas O₂ a 500SCCM. Una vez que la temperatura y el flujo de gas son estables, empujar la oblea/obleas hacia el interior del horno y comenzar a incrementar la temperatura de difusión profunda deseada, que típicamente varía entre 900 °C y 1.100 °C. La velocidad de aumento en rampa debe controlarse a 6 °C/min. Mantener a alta temperatura durante 30 minutos y disminuir en rampa hasta 850 °C a una velocidad controlada de 3 °C/min. Una vez que se alcanzan los 850 °C, las obleas se pueden retirar del horno y dejar que se enfríen naturalmente. La capa vítrea que deja el SOD se elimina mediante grabado químico en 10 % en peso de HF durante 5 minutos.

Este proceso de dopaje por difusión daría como resultado, en dependencia de la temperatura de difusión profunda, en perfiles de dopaje como los mostrados en la Figura 8. Al doparse en una capa tipo p de bajo dopado de 10¹⁶ cm⁻³, la profundidad de unión resultante estaría entre 320 nm y 2 µm.

6) A continuación, depositar aluminio sobre la capa del dispositivo mediante pulverización. Proteger los bordes de las muestras con cinta kapton para evitar que el Al se deposite en los lados del dispositivo y haga un corto. Se hace una prelimpieza con Ar en el lugar de la superficie a 25 mTorr y 12 W para eliminar cualquier óxido nativo que pueda haberse formado después del grabado con HF y antes de insertar los sustratos en la herramienta de pulverización. Depositar 2.000 Å de aluminio a 250 W y 4 mTorr.

8) Retirar las muestras y unir un hilo conductor de cobre a la superficie del Al mediante el uso de pintura de plata. Adherir toda la estructura cara abajo a una oblea de zafiro limpia mediante el uso de Allied High Tech Products número de parte 71-10000, dos partes de adhesivo epóxico 110 en una proporción de 7:1 (parte A: parte B). El zafiro se utiliza para que actúe como un soporte químicamente inerte para el silicio delgado a medida que continúa el resto del proceso. Curar la resina epóxica en un horno tipo caja a 150 °C durante una hora hasta que el color sea un rojo intenso.

9) Voltar las muestras para que la porción del mango de la oblea SOI esté ahora arriba. Usar un STS MPX/LPX RIE para grabar toda la capa del mango mediante el uso de una química Bosch SF₆/C₄F₈. Primero, proteger los bordes de la oblea con cinta kapton para asegurarse de que no se produzca un corte al ras de la capa del dispositivo. La receta comienza con la etapa de grabado SF₆ (136 sccm, Pbobina = 600 W, Pplatina = 12 W durante 14,8 seg.) y ciclos para una etapa de pasivación C₄F₈ (90 sccm, Pbobina = 600 W, Pplatina = 2 W, durante 7 segundos) hasta que la oblea esté casi a través de la capa de óxido enterrado.

10) Una vez que se alcanza la capa de óxido enterrado, la etapa de pasivación se apaga y solo se permite que la etapa de grabado continúe hasta que se elimine todo el silicio del mango, pero convenientemente continúa durante al menos 5 minutos independientemente. Esto se hace para eliminar cualquier pasivación C₄F₈ que puede estar cubriendo la superficie después del grabado.

11) Una vez que la capa del mango se ha ido, las muestras se retiran de la cámara RIE y se graban en BOE 7:1 para eliminar la capa de óxido enterrado. Las velocidades de grabado típicas son de aproximadamente 2 micras por hora, sin embargo, este tiempo puede fluctuar en dependencia de la calidad del óxido. La inspección visual puede usarse junto con la elipsometría para garantizar que no quede óxido.

12) Colocar el chip en una solución piraña compuesta de 3 partes H₂SO₄ al 96 % y 1 parte de H₂O₂ al 30 % en peso durante 2 minutos para crear una superficie hidrófila. Asegurarse de que la resina epóxica subyacente no esté grabada en exceso por la solución piraña o, de lo contrario, la capa delgada de silicio se puede cortar al ras completamente del sustrato de zafiro. Retirar el sustrato del baño y colocarlo en un tanque de descarga de agua DI que fluye para eliminar los ácidos residuales. Secarlo con gas nitrógeno.

13) Hacer una suspensión coloidal de nanopartículas de óxido de hierro funcionalizado ácido oleico de 10 nm en cloroformo al diluir el producto #SOR-10-0050 de OceanNanotech a una concentración de 1 mg/ml. Cubrir la oblea de silicio con el óxido de hierro al sumergir el silicio dentro de la suspensión coloidal y retirar luego el sustrato de manera que la superficie normal sea perpendicular a la dirección vertical del movimiento que permite que el cloroformo se desprenda de la superficie. Una porción de la superficie puede dejarse sin recubrir para facilitar la fabricación del contacto posteriormente. La combinación de la superficie hidrófila y la naturaleza de las nanopartículas de óxido de hierro funcionalizadas con ácido oleico, da como resultado un autoensamblaje natural que limita la aglomeración y proporciona cierta separación razonable de las partículas. Luego hornear la muestra en una placa calentadora a 80 °C durante 2 minutos y limpiarla con un plasma de O₂ in situ antes de la deposición de metal.

Además de las nanopartículas de óxido de hierro, las esferas de poliestireno de 100 nm también se han utilizado con éxito en este proceso. En esta situación, se crea una superficie hidrófila sobre el sustrato de silicio como se describió anteriormente. Las esferas de poliestireno (compradas en Duke Scientific Corporation) se diluyen a una concentración

del 1 % y se centrifugan sobre el sustrato a 500 rpm durante 5 segundos, seguido de un aumento en rampa a 2.000 rpm durante 40 segundos. Las esferas de poliestireno crean una única monocapa sobre la superficie.

14) Pulverizar plata (Ag) o aleación de plata sobre la oblea. Se pueden usar otras técnicas de deposición física en fase vapor, que incluyen evaporación térmica o evaporación por haz electrónico. Se desea una película continua sin fracturas ni grietas que pueda hacer que una parte de la película se aisle del resto.

La aleación Ag puede ser una aleación multicomponente, no limitada a un sistema binario, compuesta de una variedad de componentes (por ejemplo, Pt, Si). Una porción de los componentes puede ser de dopantes y tipos de silicio conocidos (por ejemplo, B, P, As, Sb, Al). Los dopantes pueden ser, por ejemplo, menos del 1 % del peso total de la aleación, o menos del 0,1 % del peso total de la aleación.

El contacto de aleación Ag sumergido o Ag puede calentarse a una temperatura entre 25 °C y 900 °C durante un período de tiempo adecuado de 0 a 4 horas para conducir los componentes de la aleación o los dopantes al silicio para formar un emisor selectivo. El emisor selectivo tenderá a confinarse a las áreas entre los nanohilos donde existe el contacto sumergido. Antes de calentar, Al_2O_3 depositado mediante el uso de ALD (deposición de capa atómica) u otros materiales de otros procesos, pueden depositarse para cubrir el contacto sumergido con el fin de reducir el ángulo de humectación del contacto sumergido para mantener la película de metal intacta y evitarle rebordes.

15) Grabar el sustrato recubierto de plata resultante con una solución acuosa de HF para formar nanohilos. Con más detalle, una vez que el chip está recubierto con la película apropiada de Ag, avivar la solución acuosa de HF antes de comenzar la reacción de grabado al hacer fluir gas O_2 en el baño para crear un burbujeo vigoroso durante un período de 10 minutos. Una vez avivado el baño, sumergir las muestras, por ejemplo, durante 30 minutos. Se puede esperar que esto alcance una longitud de hilo promedio de 1 micra. Al finalizar el grabado, retirar las muestras y colocarlas en un tanque de descarga de agua DI que fluye y luego secarlas con N_2 . En este punto, el Ag depositado se ha grabado en el silicio y ahora descansa en la base de la nanoestructura. Esta plata forma el contacto sumergido descrito anteriormente.

La concentración de HF puede variar desde una concentración máxima (aproximadamente 49 % en peso) hasta concentraciones muy nominales. Las observaciones iniciales han demostrado que la longitud de la nanoestructura resultante aumenta a medida que se reduce la concentración de HF. Se pueden usar concentraciones tan bajas como 2 % en peso e inferiores. Por ejemplo, puede usarse una solución de 8 % en peso de HF. A medida que se altera la concentración de HF, es posible que sea necesario variar el grosor de la película para obtener mejores resultados.

Puede ser conveniente garantizar que la duración del grabado y el vigor estén equilibrados para que el contacto permanezca continuo en la base de la nanoestructura. Sin embargo, un grado considerable de discontinuidad es tolerable. El contacto sumergido puede tener, por ejemplo, no más de aproximadamente 10^3 , aproximadamente 10^4 o aproximadamente de 10^5 rupturas por cm^2 . Puede comprender no más de aproximadamente 10^3 , aproximadamente 10^4 o aproximadamente 10^5 componentes conectados separados por cm^2 . Además, el grosor del metal, la densidad de nanopartículas y las concentraciones de grabado pueden ser controladas en el proceso para alcanzar contactos sumergidos con propiedades convenientes, que incluyen la continuidad.

16) Contactar eléctricamente la película de plata, por ejemplo, en un área donde no se colocaron nanopartículas en la etapa 13).

Se ha llevado a cabo un experimento que construye un prototipo de célula fotovoltaica de acuerdo con los procesos descritos anteriormente. Se detectó una fotocorriente medible a partir de la absorción de luz dentro de la matriz de nanohilos.

Las siguientes referencias son de interés con relación a esta solicitud: (1) M.A. Green, *Silicon Solar Cells: Advanced Principles and Practice* (1995); (2) "Optical Properties of Bismuth Nanowires", M. Black, J. Reppert, M. S. Dresselhaus, A. M. Rao, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, H.S. Nalwa ed. (2004); (3) Erik C. Garnett, Peidong Yang J. Am. Chem. Soc. 130 (29) (2008) 9224-9225; (4) Brendan M. Kayes, Harry A. Atwater, Nathan S. Lewis, J. de App. Phys 97 (11) 2005, 114302; (5) solicitud de patente de Estados Unidos 20070107103, "Apparatus and methods for manipulating light using nanoscale cometal structures", Krzysztof J. Kempa, Michael J. Naughton, Zhifeng Ren, Jakub A. Rybczynski; (6) G. Goncher, R. Solanki, J.R. Carruthers, J. Conley Jr., Y. Ono, J. Electr. Ma 35 (7) (2006) 1509-1512; (7) B. Kayes, H. Atwater, N. Lewis, Journal of Applied Physics 97 (2005) 114302; (8) solicitud de patente de Estados Unidos 11/081,967; (9) solicitud de patente de Estados Unidos 20070278476; (10) solicitud de patente de Estados Unidos 20080169017; (11) solicitud de patente de Estados Unidos 20070289623, Harry A. Atwater, "Plasmonic Photovoltaics"; (12) T. Heidel, J. Mapel, M. Singh, K. Celebi, M. Baldo APL 91 093506 (2007) 093506; (13) M. Kirkengen, J. Bergli, Y. Galperin, J. Appl. Phys. 102 (9) (2007) 093713; (14) C. Hagglund, M. Zach, B. Kasemo, APL 92 (1) 013113 (2008); (15) solicitud de patente provisional de Estados Unidos núm. de serie 61/195,872, titulada "Process for Structuring Silicon," con los inventores Brent Buchine y otros, presentada el 9 de octubre de 2008; (16) Handbook of Photovoltaic Science and Engineering (A. Luque & S. Hegedus eds., 2003), (17) solicitud de patente provisional de Estados Unidos núm. de serie 61/114,896 titulada "Solar cells where a nanowire array makes up part of the n or p type region," presentada el 14 de noviembre de 2008; (18) solicitud de patente provisional de Estados Unidos núm. de serie 61/141,082, titulada "Process for Fabricating Nanowire Arrays," presentada el 29 de diciembre de 2008;

(19) solicitud de patente provisional de Estados Unidos núm. de serie 61/142,608, titulada "Process for Structuring Silicon," presentada el 5 de enero de 2009; (20) Sami Franssila, Introduction to Microfabrication (John Wiley & Sons, 2004); (21) Handbook of Photovoltaic Science and Engineering (A. Luque & S. Hegedus eds. 2003), particularmente el capítulo 3.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un dispositivo fotovoltaico que comprende al menos dos contactos eléctricos, dopantes tipo p y dopantes tipo n, que comprende además una región principal y nanohilos en una matriz alineada que entra en contacto con la región principal, en el que todos los nanohilos en la matriz tienen un tipo predominante de dopante, n o p, y al menos una porción de la región principal comprende además ese tipo predominante de dopado, en el que una superficie de la región principal está sustancialmente a lo largo de un plano y los nanohilos están alineados normalmente a ese plano, **caracterizado porque** uno de los contactos eléctricos se extiende hasta el área donde los nanohilos entran en contacto con la región principal.
- 10 2. Un dispositivo según la reivindicación 1, en el que los nanohilos no tienen más de aproximadamente 200 nm de diámetro.
3. Un dispositivo según la reivindicación 1, en el que los nanohilos y la región principal comprenden silicio.
4. Un dispositivo según la reivindicación 3, en el que la región principal comprende silicio cristalino.
5. Un dispositivo según la reivindicación 4, en el que la superficie de silicio cristalino está a lo largo de un plano de cristal en una orientación distinta de (100).
- 15 6. Un dispositivo según la reivindicación 1, en el que la transición entre las regiones n y p se produce al menos aproximadamente 0,75 μm por debajo de la base de los nanohilos.
7. Un dispositivo según la reivindicación 1, que comprende además partículas metálicas en los alrededores del área donde los nanohilos entran en contacto con la región principal.
- 20 8. Un dispositivo según la reivindicación 1, en el que el dispositivo se fabrica mediante un proceso que comprende grabado de metal mejorado en una solución que comprende HF y un oxidante.
9. Un dispositivo según la reivindicación 1, en el que la altura de los nanohilos en la matriz está entre 0,1 μm y 2,5 μm .
10. Un dispositivo según la reivindicación 1, que tiene una profundidad de unión de al menos aproximadamente 30 nm desde la parte inferior de los nanohilos.
- 25 11. Un dispositivo según la reivindicación 1, que tiene una profundidad de unión de al menos aproximadamente 300 nm desde la parte inferior de los nanohilos.
12. Un dispositivo según la reivindicación 1, que tiene una profundidad de unión de al menos aproximadamente 300 nm desde la parte inferior de todos los nanohilos.
- 30 13. Un procedimiento de fabricación de una célula solar que comprende las etapas de (a) limpiar una superficie de un sustrato de silicio, (b) depositar nanopartículas en la superficie limpia y luego metal en la parte superior de las nanopartículas, (c) colocar el sustrato en una solución de grabado que comprende HF y un oxidante, (d) introducir uno o más dopantes, donde el grabado y los dopantes introducidos dan como resultado nanohilos que tienen un tipo predominante de dopante, n o p, y al menos una parte del sustrato comprende además ese tipo predominante de dopante, y (e) hacer contactos eléctricos a los nanohilos, **caracterizado porque** uno de los contactos eléctricos se extiende a un área donde los nanohilos entran en contacto con la porción del sustrato.
- 35 14. El procedimiento según la reivindicación 13, en el que parte de la superficie limpia se deja sin nanopartículas depositadas en la etapa (b).
15. El procedimiento según la reivindicación 13, en el que la etapa de introducción (d) comprende la implantación iónica seguida opcionalmente de recocido.

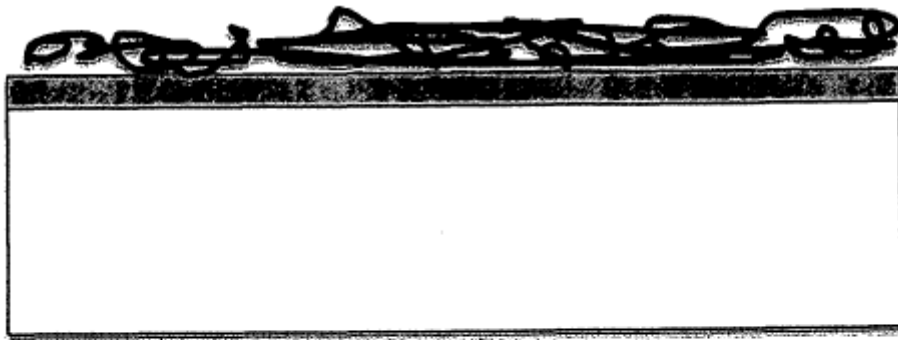


Figura 1 (técnica anterior)



Figura 2 (técnica anterior)

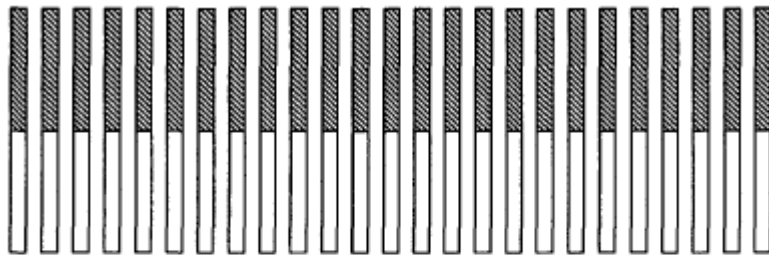


Figura 3 (técnica anterior)

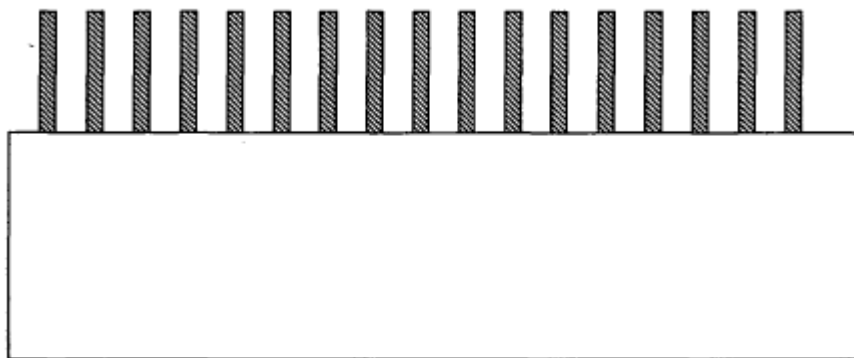


Figura 4 (técnica anterior)

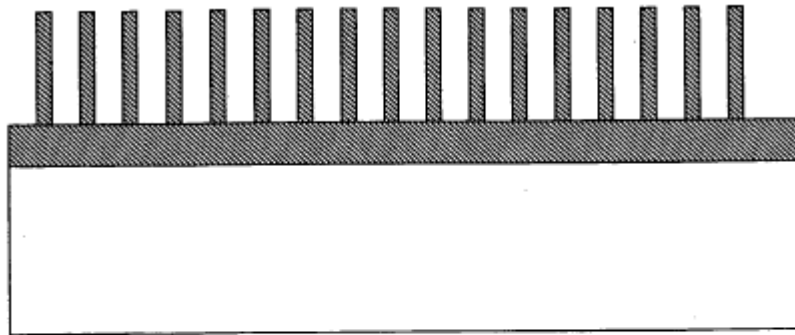


Figura 5

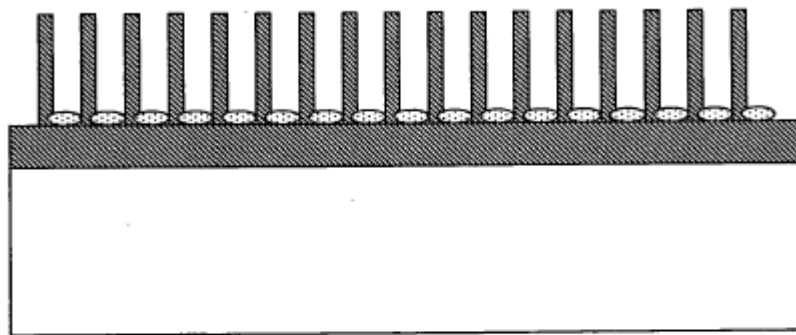


Figura 6

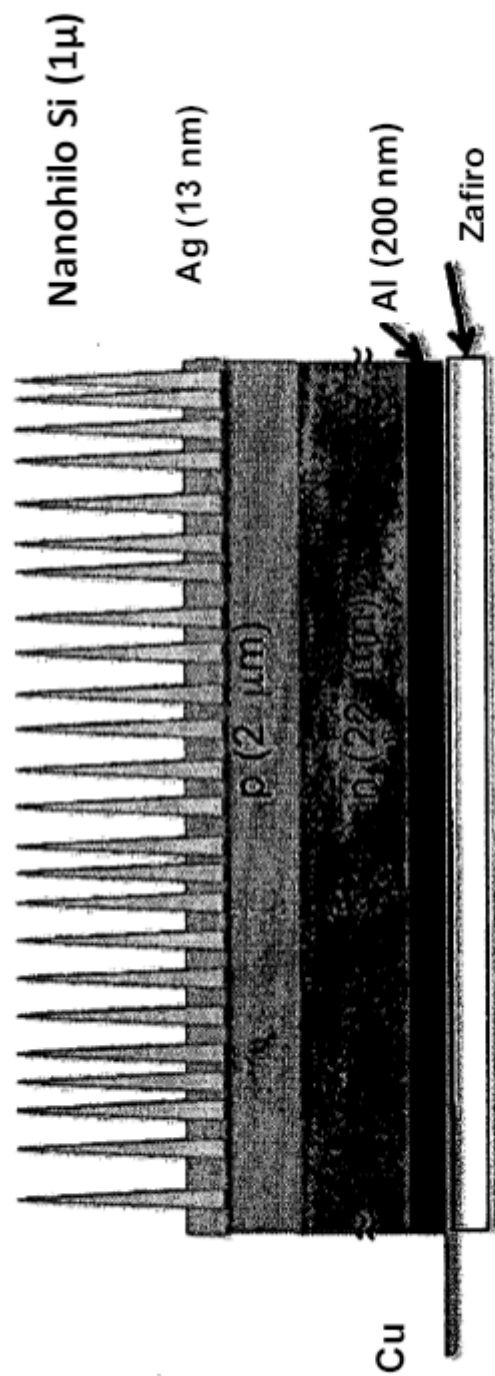


Figura 7

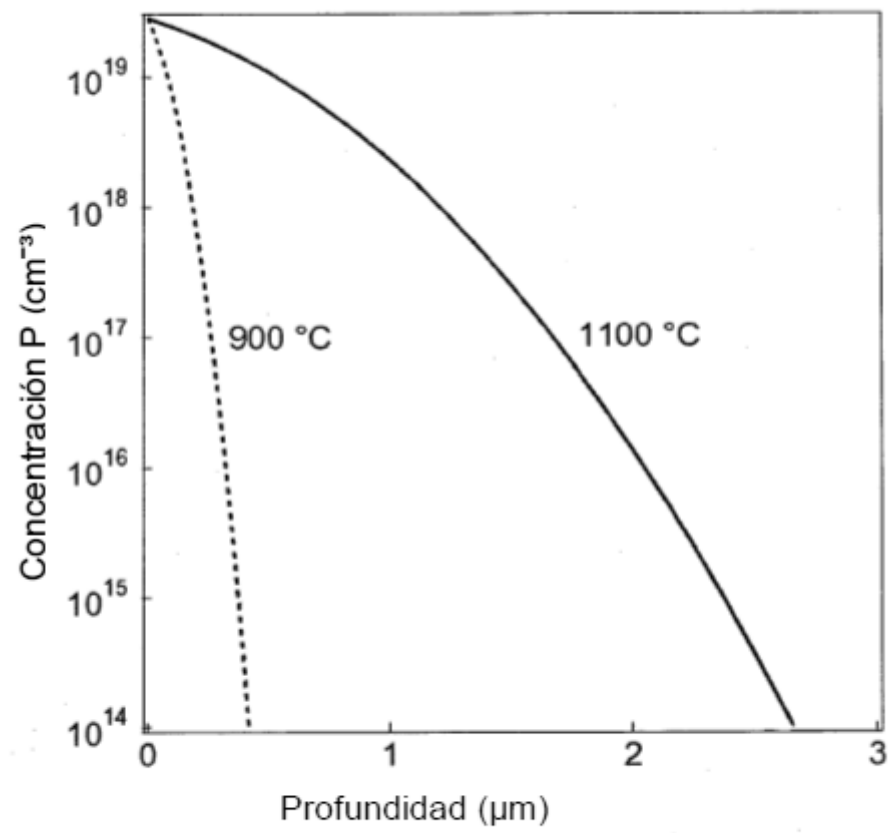


Figura 8