



ESPAÑA

(19) ES	(11) 457439	(10) A 1
(21)		
(22)	FECHA DE PRESENTACION - 1 / 1977	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
672.878	2 de abril de 1.976	EE.UU. de A.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H 01 L	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR FOTODIODOS DE HETEROUNION.		
(71) SOLICITANTE (S)		
WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED,		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
195 Broadway, New York, New York 10007, EE.UU. de A.		
(72) INVENTOR (ES)		
KLAUS JURGEN BACHMANN, ERNEST BUEHLER, JOSEPH LEO SHAY, SIGURD WAGNER.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO		

Esta invención se relaciona con perfeccionamientos en fotodiodos de sulfuro de cadmio-fosfuro de indio.

5 En un intento para obtener mejores fotocélulas, se han investigados dispositivos de heterounión. Sin embargo, muchos de los dispositivos de heterounión exhiben varios problemas incluyendo los asociados con la interfase de dos materiales diferentes, por ejemplo falta de adhesión.

10 La célula Cu_xS/CdS , que ha sido objeto de la mayor cantidad de trabajo para aplicaciones terrestres, exhibe hasta un 3,7 % de desequilibrio de la constante de red (véase Tseng y Greenfield, Physica Status Solidi, 26, 643-656 (1974)) que según se cree es la causa de grandes densidades de defecto en la interfase. Adicionalmente, la célula Cu_xS/CdS tiene otras dificultades potenciales. Por ejemplo, el sulfuro de cobre es inestable en una atmósfera que contiene oxígeno o agua. El caracter multifase del sulfuro de cobre presenta otras dificultades. Entre 450°C y temperatura ambiente, el sulfuro de cobre exhibe múltiples cambios de fases. Esta propiedad hace más difícil la producción de cristales libres de defectos. En realidad, parece posible que el calor de la radiación solar misma podría causar deformidades locales cuando la luz solar enfoca sobre la célula.

25 En una solicitud USA presentada anteriormente, No. de Serie 442.423, se describe un diodo de heterounión fabricado por la deposición de sulfuro de cadmio de tipo n sobre fosfuro de indio de tipo p de cristal único. Si bien dicha célula tiene eficacias cuanticas del 70% en la región espectral comprendida entre 550 y 910 nm, y una eficacia de conversión de energía solar comprendida entre 8,5 y 10,3 %, su estructura de cristal único establece un límite superior sobre su tamaño físi-

30

co y, por lo tanto, se limitan correspondientemente los empleos en los cuales se puede poner en práctica de un modo económico. Por ejemplo, sería impracticable intentar emplear dicho dispositivo para la generación de energía solar a gran escala, en donde se requiere que la célula se extienda sobre un área muy grande.

Estas dificultades y limitaciones son evitadas con un fotodiodo en el cual el fosforo de indio es policristalino. Según un método de fabricación de dicho diodo, el sulfuro de cadmio se deposita sobre cinta de fosforo de indio policristalino. Las células así formadas conducen a uniones que son estables en presencia de oxígeno y agua y que tienen cualidades útiles para dispositivos policristalinos de película delgada, muy grandes.

Según un aspecto de la presente invención, la interfase entre InP y CdS tiene excelente adhesión. En adición, la interfase de heterodiodos fabricados a partir de InP tipo p y CdS tipo n, tienen buenas propiedades eléctricas; la resistencia ohmic de las capas semiconductoras es baja; y no son detectables estados interferentes de energía de interfase.

Una de las teorías contempladas es que las ventajosas propiedades adhesivas y eléctricas de la interfase pueden resultar de una buena combinación entre las redes cristalinas de InP y CdS. El InP tiene una estructura cristalina de blenda de zinc con el parámetro de red, A_z , igual a $5,869 \text{ \AA}$. Como describen Reeber y Kulp, Trans. Metallurgical Soc., 233, 698-702 (1965), el CdS tiene una estructura cristalina hexagonal de wurzita con parámetros de red $A_w = 4,14 \text{ \AA}$ (y $C_w = 6,72 \text{ \AA}$). Estos parámetros de red no son por sí mismo estrechos y parecerían indicar que podrían presentarse problemas debido a un desequilibrio de las redes. Sin embargo, no se han obser-

vado tales problemas. Se cree que debido a que se forman tanto cristales de InP como de CdS mediante unión del tipo tetrahédrico y debido a que los radios tetrahédricos entre InP y CdS en sus respectivas estructuras cristalinas están extremadamente próximos, las mitades In y S, y P y Cd pueden alinearse en la interfase. (Calculado a partir de los radios tetrahedricos de Phillip: In - P = 2,533Å y Cd - S = 2.53Å). Esto es cierto tanto para el cristal único como para las uniones policristalinas.

Las ventajosas propiedades de una heterounión CdS/InP pueden conseguirse no solo en una sino en muchas configuraciones diferentes de un dispositivo fotovoltaico. Esto permite una mayor flexibilidad en la adaptación de la heterounión al uso específico contemplado para dicha célula o detector. De este modo, la invención tiene incluso más potencial como una fuente de energía primaria y también como una fuente compacta y eficaz. Se han producido dispositivos ejemplificativos de células solares policristalinas con una eficacia cuántica del 70% y una eficacia de conversión de energía solas de 2,5%.

En el empleo de células fotovoltaicas policristalinas y sus características ventajosas resultantes, está implicado la necesidad de un método eficaz para la producción de capas policristalinas de fosfuro de indio adulterado. Aunque dicha fabricación puede realizarse a través de diversas técnicas, por ejemplo los métodos de evaporación convencionales tales como epitaxia de had molecular o evaporación por vacío o mediante CVD, se ha desarrollado un método específico de deposición de vapor químico utilizando hidrógeno como gas vehículo, cuyo método es particularmente adecuado para la producción de fosfuro de indio policristalino de tipo p.

La figura 1 es una ilustración de un aparato de deposición de vapor químico útil en la producción de películas de fosfuro de indio adulterado.

5 La figura 2 es una ilustración de un aparato de vapor químico modificado útil en la producción de películas de fosfuro de indio adulterado.

La figura 3 es una ilustración de una célula fotovoltaica policristalina de la invención.

10 Las películas de fosfuro de indio de tipo p se pueden depositar sobre varios sustratos utilizando técnicas convencionales, por ejemplo métodos de evaporación (evaporación por vacío o epitaxia de haz molecular) o utilizando una deposición de vapor químico (CVD) utilizando tricloruro de fósforo o trietilindio y fosfina como compuestos de origen. Se ha descubierta que un proceso FVD específico, utilizando gas hidrógeno saturado con tricloruro de fósforo o fosfina y gas hidrógeno saturado con cloruro de hidrógeno, proporciona películas muy adecuadas para fines fotovoltaicos.

20 Específicamente, el aparato mostrado en la figura 1 se puede utilizar para producir películas de InP de tipo p para dispositivos de heterounión policristalinos. Una corriente de gas hidrógeno que ha sido purificado por difusión a través de paladio, se introduce en el tubo 19 y pasa a través de un burbujeador 20 que contiene tricloruro de fósforo mantenido a una temperatura constante, normalmente del orden de 0 a 50°C. (Una porción del hidrógeno puro difundido a través de paladio se dirige también a través de 21 pasando al exterior del tubo 44). El gas hidrógeno que se encuentra en el burbujeador llega a triturarse con tricloruro de fósforo. La temperatura del burbujeador, la velocidad de flujo de hidrógeno a través del mismo

25

30

y la velocidad de flujo total de hidrógeno, se ajustan de modo que la fracción molar de tricloruro de fósforo en el hidrógeno sea de 1 a 5%, preferiblemente 2%. El gas hidrógeno saturado con tricloruro de fósforo se hace fluir entonces a través de un conducto 23 al interior del tubo de cuarzo 24 que contiene botes 25 y 26. La velocidad lineal de la corriente de hidrógeno puede variarse en una amplia gama, comprendida entre 10-50 cm/min. Se ha utilizado una velocidad lineal de 30 cm/min., pero son utilizables también mayores velocidades de flujo. Los botes 25 y 26 están calentados independientemente por los hornos 27 y 28 y contienen respectivamente una composición adulterante e indio elemental. El compuesto adulterante puede ser más convenientemente cloruro de cadmio anhidro. El cadmio elemental, si se utiliza en la configuración de la figura 1, se convertirá a $CdCl_2$ mediante el gas hidrógeno saturado con tricloruro de fósforo. Sin embargo, si como adulterante se desea el empleo de Cd ó Zn, el aparato de la figura 1 puede modificarse para conseguir este resultado, como se muestra en la figura 2. Esta modificación se puede llevar a cabo colocando el adulterante en un tubo de cuarzo extra 29 que es concéntrico al tubo de deposición principal y que termina poco antes de la localización del bote de fuente de indio 26. Se proporcionan entradas separadas 31 y 32 para los dos tubos de cuarzo concéntricos. Solamente se hace fluir gas hidrógeno purificado a través de la entrada 32 al adulterante. El hidrógeno saturado con tricloruro de fósforo se inyecta a través de la entrada 32. Los dos flujos de gas se ajustan de modo que la fracción molar de tricloruro de fósforo sea como la anteriormente establecida.

En la práctica de la invención, el bote 25, que contiene preferiblemente cadmio elemental, se precalienta y

mantiene a una temperatura entre 450 y 550°C, con preferencia entre 470 y 480°C. Si se utiliza cloruro de cadmio anhidro, la temperatura preferida es de 500°C y si se emplea zinc elemental, resulta adecuada una gama de 550-600°C, preferiblemente 580°C.

5 El indio del bote 26 se precalienta y mantiene a una temperatura entre 700 y 800°C, preferiblemente 740°C. Una vez que se han precalentado los botes 25 y 26 y establecido un flujo constante de hidrógeno saturado con tricloruro de fósforo, el sustrato 22 se introduce en el área de deposición 33 del tubo 44, utilizando la varilla 34, en donde se calienta y mantiene a una temperatura entre 575 y 700°C, preferiblemente 630°C, mediante un horno 35 independientemente controlado.

15 A medida que el hidrógeno saturado con tricloruro de fósforo fluye sobre el bote que contiene indio, reacciona con el indio formando una costra de InP sobre la superficie del indio. La ulterior reacción del tricloruro de fósforo con la costra de InP hace que el monocloruro de indio sea transportado aguas abajo por el flujo de hidrógeno saturado con tricloruro de fósforo y se mezcle con la corriente de hidrógeno que contiene adulterante, transportándose entonces aguas abajo en donde el InP adulterado con Cd se deposita sobre el sustrato. El proceso de deposición puede continuarse hasta obtener el espesor deseado de InP del tipo p. Puesto que se forma inicialmente una costra de fosfuro de indio, es posible también utilizar inicialmente en el bote fosfuro de indio en lugar de indio elemental. En dicho caso, se utilizan las mismas condiciones. La velocidad de deposición puede variarse entre 1 y 20 $\mu\text{m/hr}$, controlando la diferencia de temperatura entre la fuente de indio y el sustrato. Se han producido capas entre 1 y 25 micras. 20 25 30 Las capas superiores a 25 micras pueden producirse utilizando

este método prolongando simplemente el tiempo de deposición. Puesto que la longitud de absorción de InP es de $1/\mu\text{m}$, son indeseables las capas más finas de este valor en el caso de que se haya de obtener una mejor eficacia.

5 El sistema de transporte de gas de hidrógeno saturado con tricloruro de fósforo puede reemplazarse también por un sistema gaseoso de hidrógeno-fosfina-cloruro de hidrógeno (sistema HPA). Cuando este sistema se utiliza, el burbujeador de tricloruro de fósforo se sustituye por una fuente de HCl y gas fosfina, tal como un cilindro que contiene una mezcla de 10 y gas fosfina, tal como un cilindro que contiene una mezcla de gas HCl en hidrógeno y un cilindro que contiene una mezcla de fosfina en hidrógeno. Las composiciones de estas mezclas gaseosas no son críticas pero han resultado convenientes las relaciones molares de 10% de HCl a H_2 y 5% de PH_3 a H_2 , para controlar los flujos de HCl y PH_3 al interior del tubo 24, figura 2. 15 La mezcla PCl_3/H_2 anteriormente descrita reacciona en el interior del tubo caliente 24, para formar HCl y moléculas de fósforo tales como P_2 y P_4 . Se consigue la misma composición química de la fase vapor cuando se inyectan HCl, PH_3 y H_2 en lugar de la mezcla PCl_3/H_2 . Los parámetros del proceso pueden permanecer en la forma descrita para el proceso CVD utilizando PCl_3/H_2 . 20 La relación molar de HCl y PH_3 a H_2 se controla para que sea equivalente a las relaciones de PCl_3 a H_2 anteriormente establecidas. De este modo, puede verse que un sistema de transporte que contiene tanto HCl como moléculas de fósforo constituye el resultado deseado. 25

El sustrato está compuesto de materiales cuyo coeficiente de expansión se corresponde prácticamente con el de InP y que no reaccionan con InP a temperaturas inferiores a 30 650°C , tal como, por ejemplo, Corning 7052 (un nombre registrado

para una composición de bario-álumina-borosilicato, de bajo contenido en álcali), vidrio Nonex (un nombre registrado para un vidrio duro de borosilicato), carbón, molibdeno y vidrio canario. Antes del empleo, los sustratos de vidrio se limpian mediante pulimentado en una llama de hidrógeno. Los sustratos de molibdeno se limpian mediante mordentado durante 30 segundos en una mezcla de 50 ml de ácido nítrico concentrado y 30 gotas de ácido fluorhídrico, seguido por lavado con agua destilada y propanol. Tanto los sustratos de carbón como los de molibdeno reciben una etapa final de calentamiento a 1.000°C en vacío. No se observa rotura o pelado alguno de las películas sobre los materiales sustratos antes mencionados.

La concentración de aceptor obtenida mediante la práctica del proceso PVD está comprendida entre 10^{16} y 10^{20} cm^{-3} . Este valor se encuentra dentro de una gama que produce material semiconductor que resulta muy satisfactorio para utilizarse en células fotovoltaicas. Igualmente, el tamaño cristalino medio de las partículas que forman la capa, es de aproximadamente 2 μm . Este valor es significativo. Si el tamaño de grano es sustancialmente más pequeño, se aproximaría entonces estrechamente a la longitud de absorción del fósforo de indio de tipo p. Por consiguiente, la mayoría de los transportadores de carga tendrían necesariamente que cruzar al menos un contorno cristalino. Esto, a su vez, conduciría a una recombinación excesiva y a una eficacia reducida. Sin embargo, y mediante la práctica del proceso de la invención, se pueden producir capas muy finas que tienen un tamaño de grano de 2 μm o mayor. Esta combinación ayuda a obtener una eficacia máxima al mismo tiempo que se reduce al mínimo la cantidad de material que debe emplearse.

Una vez que la capa 37 de InP de tipo p, como se muestra en la figura 3, se ha formado sobre, por ejemplo, un sus-

trato de carbón 38, bien por el proceso CVD de esta invención o bien por otro proceso CVD u otra técnica tal como evaporación, la superficie que se utiliza como superficie de interfase se trata durante 15 segundos en una solución fría de bromo-metanol (0,1% en volumen de bromo) y se enjuaga entonces con metanol puro. A continuación, se deposita una capa 39 de CdS de tipo n sobre la capa de InP de tipo p.

El aparato para el crecimiento o desarrollo de CdS es una modificación del aparato anteriormente descrito por D. Beecham en Rev. Sci. Instrum., 41, 1654 (1970). El dispositivo, modificado, ha sido descrito por S. Wagner en dos artículos, Applied Physics Letters, 22, 351 (1973) y J. Applied Physics, 45, 246 (1974). Estas publicaciones describen básicamente una fuente doble isotérmica coaxial para el crecimiento in vacuo de CdS a partir de cadmio y azufre. Un solo elemento de calentamiento, que comprende un hilo de nicromo o tántalo concéntrico enrollado sobre un tubo de cuarzo, controla tanto la temperatura del cadmio como la del azufre. Los flujos respectivos de cadmio y azufre se controlan mediante orificios de efusión separados. La fuente se sitúa en un sistema de vacío libre de aceite y se separa del mantenedor del sustrato mediante un obturador de acero inoxidable mecánicamente operado. Después de montar el mantenedor del sustrato de InP en el aparato, se cierra la estación de vacío utilizada para el crecimiento de películas de CdS 13 y se evacua a una presión $<1 \times 10^{-5}$ Torr. La fuente isotérmica coaxial de CdS (no mostrada), que contiene cadmio elemental y azufre elemental y azufre elemental, se calienta entonces a 350°C. Simultáneamente, el mantenedor del sustrato de InP se calienta a 200-250°C. Durante el calentamiento, el obturador de acero inoxidable permanece cerrado y separa al compartimento de fuente del sustrato.

Una vez que la fuente y el sustrato han alcanzado la temperatura establecida, se abre el obturador y se desarrolla una película 13 de n-CdS de 5 a 10 μm de espesor sobre la pastilla de p-InP. La velocidad de crecimiento de la película se moni-
5 toriza con un obturador de cristal de cuarzo. Dicha velocidad es de 0,15 $\mu\text{m}/\text{min}$, aproximadamente. Una vez alcanzado el espesor de película deseado, se cierra el obturador y se desconectan la fuente y los calentadores del sustrato.

El espesor de la capa de CdS no es crítico y
10 puede ser normalmente de 10 μm . Aunque no es esencial, la célula puede ser recocida en gas de formación. El contacto eléctrico al lado InP de la heterounión se puede realizar de muchos modos, por ejemplo uniendo una orejeta de cobre 40 al sustrato de carbón. El contacto al lado CdS se puede realizar también por diver-
15 sos medios, por ejemplo utilizando técnicas convencionales para incorporar un contacto 41 de In o de aleación Ga-In a una porción del exterior del material 39 de CdS. Cualquiera de los vértices de la superficie de CdS se puede cubrir o se puede utilizar una rejilla sobre toda la superficie de CdS. Normalmente, el In o
20 aleación de Ga-In cubre el 0,1% del área superficial de CdS. La célula, como se muestra en la figura 3, puede operarse entonces dirigiendo la energía solar a través de la capa CdS transmisora y al interior de la capa InP. Puesto que el InP tiene un mayor coeficiente de absorción, los transportadores de carga se forman
25 cerca de la interfase. Esto se traduce en una eficacia cuántica del 70% y una eficacia de conversión solar de 2,5%, medidas utilizando un simulador de luz solar como fuente.

La configuración anterior, sin embargo, es solo
ejemplificativa de las posibles geometrías de células. Sobre la
30 parte superior del contacto de In o de μm , se puede añadir un

5 sustrato de vidrio o un sustrato anti-reflexión. La energía solar se dirige a través de la capa de CdS para formar transportadores de carga cerca de la interfase. En lugar de carbón se pueden utilizar varios sustratos tales como molibdeno o metal zincado. (Sin embargo, si se utiliza metal zincado, el método CVD descrito aquí puede requerir ciertas precauciones adicionales puesto que el HCl formado en aquel método ataca al zinc).

10 Se puede formar también una célula depositando una capa policristalina de CdS de tipo n sobre una placa de cristal que tiene una rejilla conductora sobre su superficie. Esta rejilla se puede formar, por ejemplo, aplicando a brocha simplemente una capa delgada de In sobre la superficie del cristal. La capa de CdS se puede formar mediante técnicas tales como CVD o empleando la fuente isotérmica anteriormente descri-
15 ta. Una capa delgada de InP de tipo p se deposita entonces sobre el CdS mediante procesos tales como CVD o epitaxia de haz molecular. La capa de InP puede tener un espesor aproximado de 2 μm , mientras que la capa de CdS puede ser mucho más
20 gruesa, por ejemplo 10 a 20 μm . A continuación, se puede unir un contacto eléctrico metálico opaco a la superficie expuesta del InP mediante técnicas normalizadas, tales como electrodeposición o evaporación.

Estabilidad térmica de la capa de CdS

25 Se ha encontrado que la estabilidad térmica en aire de la capa CdS de tipo n del dispositivo, se afecta fuertemente por la concentración de donantes de red en la capa. Una concentración de donantes de red en el CdS de tipo n de por lo menos $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, produce un aumento en la estabilidad térmica en aire cuando se compara con dispositivos con
30

niveles de donantes de red de aproximadamente $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ y menores.

5 Para su ensayo, se fabrican dispositivos con elevados niveles de donantes de red, como anteriormente se ha descrito, utilizando la fuente isotérmica. Sin embargo, para obtener los mayores niveles de donantes de red, la temperatura de la fuente se eleva de 350 a 375°C. Las áreas de los orificios para la fuente de cadmio y fuente de azufre respectivamente, son de $0,47 \text{ cm}^2$ y $0,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$. Los sustratos de InP se mantienen a 240°C. Bajo tales condiciones, se producen concentraciones de donantes de red comprendidas entre 5×10^{18} y $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

10 Un dispositivo ejemplificativo de pInP/nCdS policristalina con una capa de n-CdS que tiene una concentración de donantes de red de aproximadamente $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, muestra buena estabilidad, es decir estabilidad hasta 600°C durante 15 minutos en el recocido en aire.

15 La buena estabilidad de la capa de n-CdS no depende como tal del empleo de una capa semiconductor de InP de tipo p. De este modo, un CdS de tipo n con una elevada concentración de donantes de red, puede tener una aplicación útil con otro material semiconductor de tipo p a condición de que no se presenten una interdifusión o reacción química degenerante de los dos materiales semiconductores.

20 Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

25

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para fabricar fotodiodos de heterounión, del tipo que comprenden una capa de fosforo de indio de tipo p y una capa de sulfuro de cadmio de tipo n; caracterizado porque comprende depositar la capa de sulfuro de cadmio sobre una capa policristalina de fosforo de indio.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la superficie expuesta de la capa de sulfuro de cadmio se cubre con una capa anti-reflexión.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa de fosforo de indio se forma sobre un sustrato adhesivo, químicamente inerte.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el sustrato se elige del grupo consistente esencialmente en molibdeno y carbón.

5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque con dicho sustrato y dicha capa de sulfuro de cadmio se pone en contacto ohmico con un electrodo conductor.

20 6.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho sustrato está compuesto de un material que es transparente a la luz.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se deposita una capa transparente protectora sobre la superficie expuesta de la capa de sulfuro de cadmio.

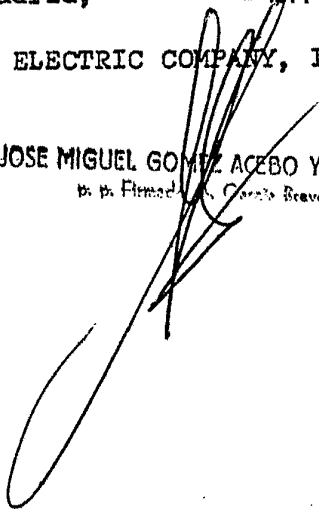
25 8.- Procedimiento para fabricar fotodiodos de heterounión, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los Dibujos adjuntos.

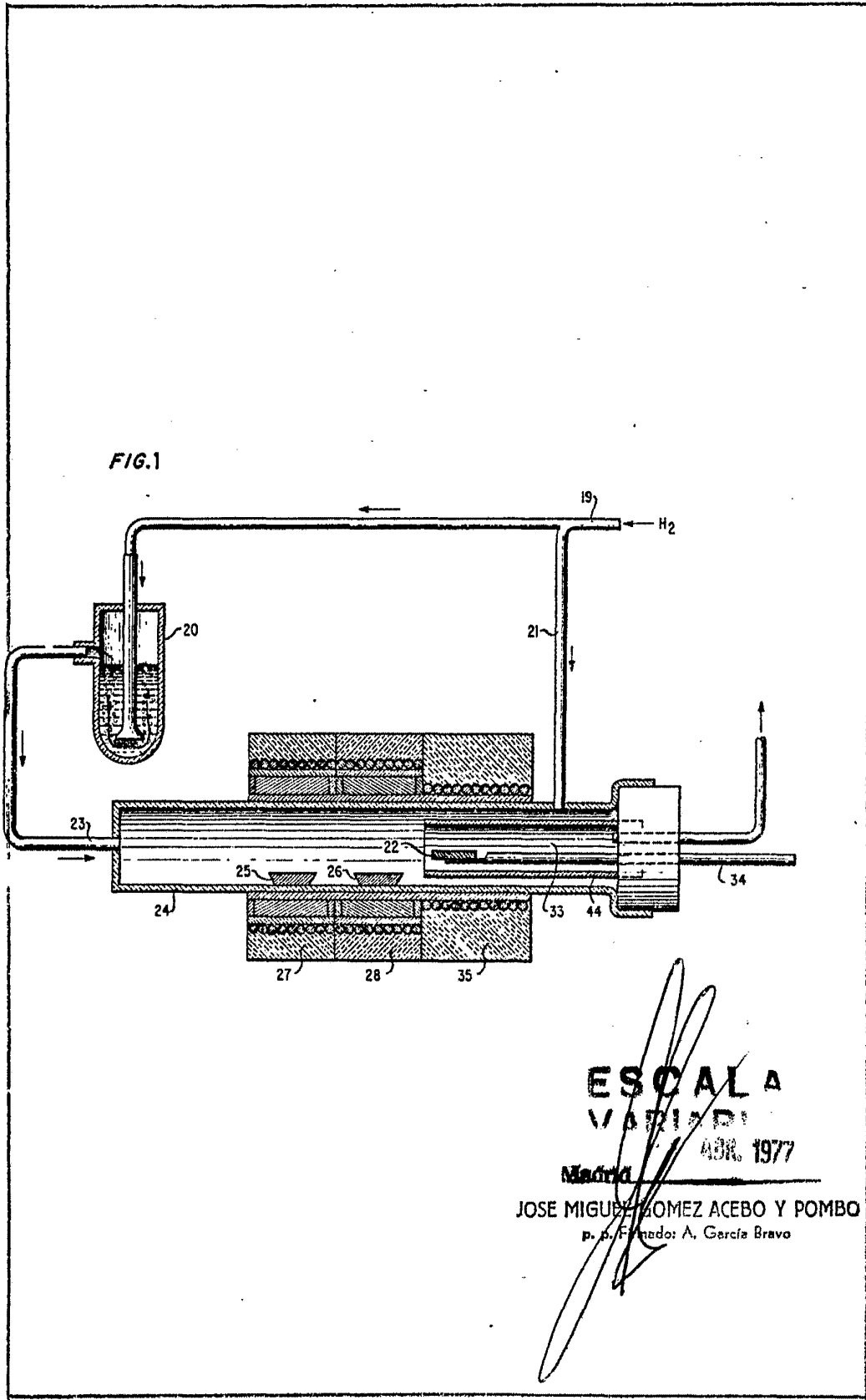
Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máqui
na por una sola cara.

Madrid, - 1 133. 1977

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED.

JOSE MIGUEL GOMEZ ACEBO Y POMBO
D. D. Firmado en Carretera Bravo





ESCALA
VARIADA

43R. 1977

Madrid

JOSE MIGUEL GOMEZ ACEBO Y POMBO
p. d. Fernando A. García Bravo

