

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

465768

10	ES	11	10	A1
		21		
		22		
FECHA DE PRESENTACION				
4 ENE. 1978				

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		739.471	8 de Noviembre de 1.976		Norteamerica.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			H01J, H01L		

64	TITULO DE LA INVENCION
	Procedimiento para fabricar una célula fotoeléctrica.

71	SOLICITANTE (S)
	WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED, entidad norteamericana.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	residente en 195 Broadway, New York, N.Y.10007, EE.UU. de A.

72	INVENTOR (ES)
	Adam Heller y Barry Miller.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. Jose Miguel Gomez-Acebo y Pombo.

20 JUL. 1978

UNE A-4 MOD. 3108

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

BAD ORIGINAL

Este invento se refiere a un procedimiento para fabricar un dispositivo de unión de semiconductores de gran área, útil como célula fotoeléctrica y como célula solar en particular.

5. La preocupación nacional relativa a la energía y a las fuentes energéticas ha generado un intenso interés en el potencial de la energía solar. La conversión de energía solar en electricidad es costosa. Los dispositivos de conversión considerados con mayor frecuencia son las baterías solares, que son dispositivos semiconductores. Para aplicaciones eléctricas tradicionales, como conmutación o amplificación de señales, los dispositivos semiconductores son extraordinariamente baratos porque se pueden hacer de tamaño muy pequeño. El costo de los dispositivos semiconductores dependen principalmente del tamaño del dispositivo. Como las baterías solares recogen luz en proporción al área de la unión fotosensible, que necesita ser relativamente grande para generar una cantidad útil de corriente fotoeléctrica, son generadores de energía costosos.
- 10.
- 15.

20. Se ha dedicado un considerable esfuerzo y gastos a hallar medios para reducir el costo de los dispositivos solares semiconductores. Gran parte de este esfuerzo y gastos se ha realizado en un intento de fabricar dispositivos donde el material del semiconductor se deposita como una delgada película policristalina sobre un substrato barato en lugar de desarrollarse por una costosa técnica de un solo cristal. Un ejemplo de esta forma de enfocar el problema se describe en la patente EE.UU. número 3.953.876 concedida el 27 de Abril de 1976. Como en este ejemplo, gran parte de los esfuerzos realizados por la tecnología anterior se han dirigido a la fabricación de dispositivos de silicio, que es la célula solar más clásica.
- 25.

30. Una forma de célula solar que ha generado entusiasmo

- recientemente es la célula solar de unión de semiconductor líquido. Como indica su nombre, la parte activa de estos dispositivos es una unión formada en una interfase del líquido del semiconductor. Esta clase de dispositivo promete ser menos costosas porque
5. no exige los procedimientos relativamente costosos de epitaxia o difusión para formar la unión, sino que la unión se forma espontáneamente en la zona interfacial líquido-sólido. No obstante, todavía existe la necesidad de tener que emplear un cuerpo semiconductor de un solo cristal.
10. Recientemente se han realizado notables avances en las células solares de unión de semiconductor líquido. Estos dispositivos se exponen en un documento escrito en 1974 por Heinz Gerischer, Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 58 (1975), 263-274. Este documento trata principalmente con
15. uniones basadas en CdS elegidas debido a la posición del nivel Fermi del CdS y porque esta clase de célula el CdS promete ser más estable desde un punto de vista fotoquímico que el silicio, que un material con un espacio de banda más favorable. Gerischer considera también las células a base de CdSe que tiene un espacio
20. de banda favorable, y es en potencia más eficaz, por lo tanto, que el CdS en lo que se refiere a conversión de energía solar. Los dispositivos que emplean GaP se consideran también pero producen considerablemente menos energía. Los resultados indicados por Gerischer no establecen los méritos intrínsecos de estos se-
25. miconductores en dispositivos solares porque se basan en el sistema redox líquido particular. La elección del líquido que forma la unión determina la fotoquímica del dispositivo. Gerischer informa que ha averiguado que el electrolito redox de ferrocianuro-ferricianuro es corrosivo para el CdS. Se sabe que esta unión de
30. semiconductor líquido no es estable desde un punto de vista foto-

químico. La excitación fotoeléctrica que produce orificios en la superficie de CdS tiende a someter el CdS a corrosión, produciendo una capa de azufre en la zona interfacial de la unión. Este mecanismo de fotocorrosión se manifiesta por un empobrecimiento

5. continuo de la corriente fotoeléctrica de la célula según transcurre el tiempo de servicio. La reacción es :  $CdS + 2h^+ + \text{electrolito redox} \longrightarrow S + Cd^{2+}$ . El empleo de un par redox que actúe a un potencial superior, o sea el par ferro-ferricianuro de Gerischer et al, producirá también una reacción de corrosión.

10. El problema de la corrosión y la pasivación consiguiente del elemento semiconductos de la unión es un grave obstáculo para las células solares de unión de semiconductor líquido prácticas.

15. Los intentos realizados para reprimir la reacción de corrosión en presencia de otros elementos redox aumentando la concentración de  $Cd^{2+}$  y S en el electrodo líquido son de aplicación limitada.

20. Otro semiconductor,  $TiO_2$ , de tipo n, es electroquímicamente estable en ciertos electrolitos acuosos según ha demostrado Fujishima y Honda, Nature 238 (1972) 37. No obstante, según afirma Gerischer, "este material está excluido, no obstante, de una aplicación práctica para la conversión de energía solar por su gran espacio de banda". No obstante, en el sistema investigado por Fujishima et al, en el cual es estable el semiconductor, el propio electrolito se consume, produciendo oxígeno y, por lo tanto, no es idóneo para la conversión de energía fotoeléctrica.

25. Otros semiconductores han demostrado recientemente ser apropiadamente estables en estas clases de células, pero todos ellos tienen grandes espacios de banda.

30. Un modo de resolver el problema de la corrosión lo puede encontrar fácilmente el electroquímico experto y, verdaderamen

te, ha sido propuesto por Gerischer en 1966 por J.C.Barker, J. Electrochem. Society, 113 (1966) 1182. La solución es emplear un par redox de polisulfuro-sulfuro como electrodo líquido con un electrodo sólido de CdS.

5. La reacción de corrosión;  $CdS + 2h^+ \rightarrow Cd^{2+} + S$  prosigue a un potencial de electrodo superior (más anódico) que  $S^{2-} \rightarrow S + 2e$ . Por lo tanto, el elemento de polisulfuro de azufre

(y otros con potenciales redox comparables) consumen los orificios responsables de la reacción de corrosión antes de que se alcance el potencial de la reacción. Nosotros lo consideramos como un principio fundamental de la electroquímica y se ha podido demostrar ampliamente su eficacia en células solares de semiconductores de calcogenuro líquido. Los otros calcogenuros, seleniuro y telurio, siguen el mismo principio, v.g., son estables en electrolitos redox que contengan seleniuro o telurio como la forma reducida del elemento. Hemos encontrado casos (v.g., CdSe en sulfuro) de funcionamiento eficaz donde el anión del semiconductor sólido y el del electrolito no armonizan, dando lugar a la conclusión de que para un semiconductor de calcogenuro dado la forma reducida del elemento redox puede ser azufre, seleniuro o telurio, o aun mezclas de estos aniones.

10. Los otros calcogenuros, seleniuro y telurio, siguen el mismo principio, v.g., son estables en electrolitos redox que contengan seleniuro o telurio como la forma reducida del elemento. Hemos encontrado casos (v.g., CdSe en sulfuro) de funcionamiento eficaz donde el anión del semiconductor sólido y el del electrolito no armonizan, dando lugar a la conclusión de que para un semiconductor de calcogenuro dado la forma reducida del elemento redox puede ser azufre, seleniuro o telurio, o aun mezclas de estos aniones.

15. Hemos encontrado casos (v.g., CdSe en sulfuro) de funcionamiento eficaz donde el anión del semiconductor sólido y el del electrolito no armonizan, dando lugar a la conclusión de que para un semiconductor de calcogenuro dado la forma reducida del elemento redox puede ser azufre, seleniuro o telurio, o aun mezclas de estos aniones.

20. La solución al problema de la corrosión supone un obstáculo principal al empleo práctico de baterías solares, como fuentes de energía; competitiva. Dicho obstáculo, que se indicó anteriormente con relación a las células solares de unión de estado sólido, es el costo del material del semiconductor de un solo cristal.

25. Hemos descubierto que el elemento semiconductor para células fotoeléctricas de unión de semiconductor líquido se pueden producir económicamente anodizando cadmió o bismuto para formar

30.

un semiconductor de calcogenuro. Hemos demostrado también la preparación de célula fotoeléctrica de CdS líquido y  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  líquido in situ empleando soluciones de sulfuro como elemento redox y como electrolito anodizante. En cualquiera de los casos el semiconductor es policristalino y de producción barata.

5.

En el dibujo:

La figura 1 es un gráfico de la eficacia de conversión de energía teórica en (%) (sobre ordenadas) para diversos semiconductores tomando como base su espacio de banda (sobre abscisas).

10.

La figura 2 es una representación esquemática de una célula fotoeléctrica de semiconductor líquido.

Las figuras 3 y 7 son una serie de espectros que representan la respuesta fotoeléctrica (energía fotónica, eV), de diversas células fotoeléctricas fabricadas según el invento con potencial fotoeléctrico relativo ( $\text{ma}/\text{cm}^2$ ) trazados sobre la ordenada contra la longitud de onda (nm) trazada sobre abscisas.

15.

La figura 8 es un gráfico de corriente fotoeléctrica (sobre ordenadas) contra el voltaje (sobre abscisas) de la célula fotoeléctrica del líquido de CdS fabricada según el invento, representando la curva superior un estado iluminado y la curva inferior un estado no iluminado.

20.

La figura 9 es un gráfico similar al de la figura 8 para una célula fotoeléctrica líquida de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; y

25.

La figura 10 es un gráfico similar para una célula fotoeléctrica líquida de CdSe.

La figura 1 ilustra un gráfico idealizado del espacio de banda del semiconductor contra su eficacia de conversión de energía, teniendo en cuenta el espectro solar. Según se verá de su posición, los elementos CdSe,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  y CdTe tendrían los es

30.

pacios de banda apropiados para una eficacia de conversión de energía máxima.

5. Los datos espectrales presentados en las figuras 3A a 3E y los datos eléctricos expuestos en las figuras 4-6 se han obtenido por medición real de células fabricadas según el invento. La estructura de la célula empleada era similar a la representada esquemáticamente en la figura 2.

10. La estructura de célula de la figura 2 comprende un recipiente 20, electrolito 21, contraelectrodo 22, que en nuestros dispositivos es un anillo de carbón, y el electrodo activo 23. El electrodo 23 se aísla con epoxi 24 excepto donde se activa e ilumina. La parte inferior del recipiente es transparente para dejar pasar la luz incidente, según se ilustra.

15. Las células fotoeléctricas como las descritas se fabricaron con diversos materiales de calcogenuro formados anódicamente y empleados como electrodo activo 23.

20. Las figuras 3A a 3E son gráficos de mediciones espectrales reales sobre células preparadas para los métodos descritos más adelante. La ordenada en cada caso es el voltaje fotoeléctrico relativo trazado con la longitud de onda en nanómetros de radiación incidente sobre la célula fotoeléctrica como abscisa. Los electrodos semiconductores en la célula que producen los datos de las figuras 3A-3E se consiguieron anodizando lámina de cadmio de 254 micrones sobre barras de fundición, o bismuto colado de una calda fundida, en cada caso con una pureza del 99,99% o superior. La superficie activa se define trazando las superficies superfluas en resina epoxi, según se ha indicado anteriormente en la descripción de los electrodos 23 (figura 2). La superficie de calcogenuro anódico se formó anodicando el electrodo  
25. en un sulfuro, seleniuro o telurio que forma solución a una densi  
30.

dad de corriente de 0,1 a 10 ma/cm<sup>2</sup> y durante periodos que son normalmente de varios minutos a varias horas.

5. Para formar semiconductores de calcogenuro-sulfuro, se puede emplear una solución que contiene una concentración total de azufre en estado de oxidación de sulfuro en una concentración del orden de 1 milimolar hasta la solubilidad, y a valores de pH de 7 a fuertemente alcalino (>14), Como ejemplos de dichas soluciones se indican los tampones de fosfato de pH 7, tampones de carbonato de pH 10, y soluciones de hidróxido sodico con un pH
10. >14 que llevan añadido sulfuro como sulfuro sódico o potásico o gas sulfuro de hidrógeno. Empleando células como en la figura 2, los electrodos de cadmio o bismuto, se pueden anodizar a una corriente constante o voltaje constante suficiente para formar la película de sulfuro. Se puede emplear el mismo procedimiento para
15. producir seleniuro de cadmio o bismuto y telurio de cadmio simplemente sustituyendo una fuente de seleniuro o telurio.

20. Dichos semiconductores de calcogenuro se pueden transferir a un electrolito redox apropiado en la misma configuración que en la figura 2, para actuar como célula solar. Las demostraciones eléctricas ejemplares representadas por los datos de las figuras 3-6 se obtuvieron en sulfuro-polisulfuro como electrolito redox. Cuando se emplea polisulfuro para formación de CdS ó Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, la misma célula puede servir con aquellos materiales de calcogenuro tanto como medio de formación como de funcionamiento. De
25. igual modo, los seleniuros y telurios se pueden formar y actuar en soluciones de seleniuros y telurios, respectivamente. Esto permite que las células de este invento se fabriquen, y aun se cierran herméticamente si así se desea, y después se forman. Las células que fallan en el funcionamiento, a causa de la pérdida de
30. calcogenuro, producida por ejemplo por inversión de la célula en

ciertas condiciones, se pueden regenerar formando el material activo de calcogenuro in situ. No obstante, la célula de CdSe se sometió a demostración transfiriéndola desde la solución de formación de seliniuro hasta una célula redox de sulfuro-polisulfuro.

5. El espectro de fotosensibilidad de las figuras 3A a 3E se obtuvo iluminando varios electrodos revestidos anódicamente con radiación monocromática recortada obtenida con una lámpara de tungsteno (yodo) y un monocromador de reticulación. La respuesta electroquímica prosiguió con un amplificador de bloque retenido a la frecuencia del pulsador. Un filtro Corning 2-58 que corta longitudes de onda por debajo de 6300 angstroms se empleó apropiadamente para evitar respuestas armónicas a las longitudes de ondas superiores. Los espectros de respuesta fotoeléctrica se corrigieron con relación a la producción monocromática y al espectro de la fuente luminosa.
- 10.
- 15.

Las figuras 3A y 3B son espectros para un electrodos de CdS y un electrodo de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , respectivamente. Ambos se formaron anodizando en soluciones de sulfuro según se ha descrito anteriormente. La anodización descrita en cada caso en la presente memoria se puede realizar de una forma galvanostática o potenciostática. Los electrodos que producen datos como los de las figuras 3A y 3B se pueden formar en soluciones de NaOH 1 M,  $\text{Na}_2\text{S}$  0,1 M anodizando a  $1 \text{ ma/cm}^2$  durante una hora.

- 20.
- 25.
- Los espectros representados en las figuras 3C y 3D se obtuvieron con un electrodo de CdSe y un electrodos de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  respectivamente. Ambos se pueden formar anodizando en una solución que contiene NaOH 1 M y  $\text{Na}_2\text{Se}$  10 mM, a una densidad de corriente de  $1 \text{ ma/cm}^2$  durante una hora.

- 30.
- El espectro representado en la figura 3E se puede obtener con un electrodo de CdTe elaborado anodizando una chapa de

cadmio en una solución que contiene NaOH 1 M y Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 5 mM a una densidad de corriente de 1 ma/cm<sup>2</sup> durante una hora.

5. Las soluciones anodizantes parecen ser eficaces con concentraciones de S<sup>2-</sup>, Se<sup>2-</sup> y Te<sup>2-</sup> de aproximadamente 1 mM hasta la solubilidad.

10. La corriente fotoeléctrica producida por diversas células con electrodos formados anódicamente, según se ha descrito, se ha trazado en las figuras 4-6 contra el voltaje de la célula. El nivel de iluminación es la equivalente a 0,1-5 soles bajo condiciones ponderales de aire 2.

15. Aunque hemos elegido el demostrar la eficacia de los elementos formados anódicamente de los semiconductores descritos, es evidente que se pueden obtener resultados equivalentes con cualquier semiconductor de calcogenuro. Por ejemplo, los compuestos ZnO, ZnS, ZnSe son materiales fotoeléctricos perfectamente conocidos que son candidatos evidentes para las células fotoeléctricas de este invento, aunque sus espacios de banda hacen improvable el que se puedan emplear como células solares. El telurio de cadmio, bismuto y zinc es también útil en potencia. Es evidente por la figura 1 que el candidato de preferencia es CdTe. El objeto de nuestra demostración es establecer que los semiconductores de calcogenuro, como una clase, se pueden preparar por anodización para actuar en células fotoeléctricas de unión de semiconductor líquido.

25. Según continúa el desarrollo de estos dispositivos, resultarán interesante observar las combinaciones óptimas no solamente de los componentes sólido y líquido de la unión, sino de calcogenuros mezclados en el sólido y aniones mezclados en el líquido. También pueden llegar a ser importantes las mezclas de estos, con otros aditivos para cambiar la conductividad de los electro

30.

trodos, para combatir los efectos de polarización o corrosión, o por razones aun imprevistas.

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

REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento para fabricar una célula fotoeléctrica, cuya célula comprende: un recipiente, una parte del cual por lo menos es transparente a la luz visible; un electrolito no consumible en el interior del recipiente, cuyo electrolito comprende un par redox; un electrodo fotoactivo sumergido en el electrolito, estando por lo menos una parte de la superficie de un electrodo alineada con la parte transparente del recipiente, de modo que la luz que penetra en el recipiente incida sobre dicha parte expuesta del electrodo, formando el electrodo fotoactivo con el electrolito una unión de semiconductor-líquido fotovoltaico y un contraelectrodo sumergido en el electrolito; caracterizado porque comprende: anodizar un electrodo de cadmio o bismuto en una solución de formación que comprende un anión elegido del grupo consistente en sulfuro, seleniuro, telurio y mezclas de los mismos, para formar un revestimiento de calcogenuro anódico; sumergir el electrodo revestido anódicamente y un contraelectrodo en una célula que contiene un electrolito redox que comprende un anión elegido del grupo consistente en sulfuro, seleniuro, telurio y mezclas de los mismos, teniendo dicha célula una parte transparente adyacente al electrodo revestido anódicamente.
- 10.
- 15.
- 20.

25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución de formación y el electrolito redox son la misma solución, y el electrodo se anodiza in situ.

30. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto se elige del grupo consistente en seleniuro de bismuto, sulfuro de bismuto, seleniuro de cadmio, telurio de cadmio, sulfuro de cadmio y mezclas de los mismos.

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracteri-
- 2

zado porque el electrolito que comprende el par redox es una solución que contiene aniones elegidos del grupo consistente en sulfuro, seleniuro, telurio y mezclas de los mismos.

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el anión en la solución y el anión del compuesto de calcogenuro son iguales.

10. 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el compuesto de calcogenuro es sulfuro de bismuto o sulfuro de cadmio y el electrolito comprende una solución de sulfuro.

7.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto de calcogenuro es seleniuro de cadmio y el electrolito comprende una solución de sulfuro.

15. 8.- Procedimiento para fabricar una célula fotoeléctrica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en los dibujos adjuntos.

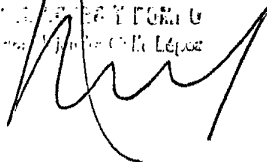
Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

4 ENE. 1978

Madrid,

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED.

WESTERN ELECTRIC COMPANY  
Sociedad Anónima de España



10