



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 190**

51 Int. Cl.:

H01L 31/032 (2006.01)

H01L 31/0336 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00109198 .2**

96 Fecha de presentación : **09.05.2000**

97 Número de publicación de la solicitud: **1052702**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.11.2000**

54

Título: **Célula solar de capa fina basada en semiconductores de compuestos Ib/IIla/VIa con una barrera de potencial dentro de la capa de absorbente y procedimiento para la preparación de una célula solar de dicho tipo.**

30

Prioridad: **10.05.1999 DE 199 21 514**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.04.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.04.2011

73

Titular/es: **ODERSUN AKTIENGESELLSCHAFT
Im Technologiepark 7
15236 Frankfurt (Oder), DE**

72

Inventor/es: **Tober, Olaf;
Penndorf, Jürgen;
Winkler, Michael;
Jacobs, Klaus y
Koschack, Thomas**

74

Agente: **Morgades Manonelles, Juan Antonio**

ES 2 357 190 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

Célula solar de capa fina basada en semiconductores de compuestos Ib/IIIa/VIIa con una barrera de potencial dentro de la capa de absorbente y procedimiento para la preparación de una célula solar de dicho tipo.

5 La presente invención se refiere a una célula solar de capa fina según el preámbulo de la reivindicación 1 así como a un procedimiento para la preparación de una célula solar de dicho tipo según el preámbulo de la reivindicación 6.

10 Uno de los objetivos centrales del desarrollo de módulos fotovoltaicos es la reducción sustancial de los costes de producción de corriente solar. Las células solares y módulos basados en semiconductores de compuestos Ib/IIIa/VIIa son candidatos aptos para alcanzar dicho objetivo. Se han hecho grandes avances durante los últimos años en particular con las calcopiritas basadas en el cobre, indio y galio así como selenio o azufre, que se denominan generalmente CIS o CIGS.

15 La estructura celular que comprende un electrodo posterior de molibdeno, una capa de absorbente policristalina de un grosor de 1 a 5 μm y constituida por $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ del tipo de conducción p y un electrodo frontal transparente como capa de colector del tipo de conducción n forma la base de la mayoría de las células solares basadas en semiconductores de compuestos Ib/IIIa/VIIa. La barrera de potencial para la separación de los portadores de carga producidos por la luz se forma en dicha disposición como transición hetero entre la capa de absorbente policristalina de conducción p y el electrodo frontal de conducción n o está directamente contigua a ésta.

20 En el documento DE-C2-196 34 580, se propone otra disposición para una célula solar basada en los semiconductores de compuestos Ib/IIIa/VIIa, según el cual en una banda de cobre se deposita una capa de absorbente policristalina constituida por $\text{Cu}(\text{In, Ga})(\text{Se, S})_2$ del tipo de conducción n. Por encima de la misma, se deposita una capa de colector de conducción p constituida por $\text{Cu}(\text{S, O})$. Otra vez la barrera de potencial para la separación de los portadores de carga producidos por la luz coincide con la interfase entre la capa de absorbente esta vez de conducción n y la capa de colector del tipo de conducción p o está directamente contigua a la misma.

25 Ambas disposiciones tienen en común que en la interfase entre la capa de absorbente policristalina y la capa de colector de otro tipo se forma una transición p/n.

30 El inconveniente de dichas disposiciones radica en las densidades generalmente elevadas de los centros de captación de portadores de carga en las interfases hetero, formadas por contaminación con átomos ajenos, por defectos de red como consecuencia de mala adaptación de la red, por acumulación de defectos puntuales y por discontinuidades de la banda. Dichos centros de recombinación para los portadores de la carga minoritaria limitan de forma decisiva los rendimientos fotoeléctricos de células solares hetero de este tipo.

35 Un modo para mejorar los rendimientos es la pasivación de los estados de interfase, depositando capas finas de búfer adecuadas entre la capa de absorbente policristalina y la capa de colector. Dichas capas búfer disminuyen los efectos adversos de una gran diferencia en las constantes de red de la capa de absorbente policristalina y del electrodo de derivación. Protege la capa de absorbente contra los daños al disponerse el electrodo frontal transparente. A tal fin, se propone en el documento US-A-5 141 564 depositar una capa fina de CdS entre la capa de absorbente de conducción p y la capa de colector de conducción n. En el documento DE-A1-44 40 878, se presenta una capa intermedia de $\text{In}(\text{OH, S})$ o $\text{Zn}(\text{O, S})$.

40 Otra posibilidad de evitar recombinaciones en la zona de carga espacial es la conversión del tipo de conducción en el área cerca de la superficie de la capa de absorbente policristalina, con el fin de que las minorías con su densidad portadora incrementada ya no puedan alcanzar la interfase hetero. En el documento EP-A1-0 817 279, se propone un dopaje cerca de la superficie de la capa de absorbente policristalina, elementos VIIa, tales como el cloro. En "Proceedings 2nd WCEPSC 1998, p. 545-548", se propone una inversión de las áreas próximas a la superficie de la capa de absorbente policristalina por incorporación de elementos IIb, tal como cadmio, o elementos Va, tal como antimonio.

45 Otras células solares de capa fina convencionales se conocen del documento WO 96/06454 y del documento EP 0 534 459.

Sin embargo, la producción de dichas capas finas de forma homogénea sobre una gran área de superficie es difícil de manejar a escala industrial y significa un gran gasto tecnológico adicional. Las partes invertidas contribuyen apenas a la captación de corriente.

50 El objetivo de la presente invención es crear una célula solar del tipo citado anteriormente basado en semiconductores de compuestos Ib/IIIa/VIIa, cuyas zonas de conducción n y p contribuyan a la creación de portadores de carga y que puedan prepararse a gran escala industrial a bajos costes así como indicar un procedimiento para la preparación de una célula solar de dicho tipo.

Según la presente invención, dicho objetivo se alcanza mediante una célula solar con las características de la reivindicación 1 y mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 6. Unos perfeccionamientos ventajosos son el objetivo de las reivindicaciones subordinadas correspondientes.

5 La idea básica de la presente invención es preparar una célula solar cuya capa de absorbente policristalina fotoactiva está constituida por una estructura heterogénea de dos fases Ib/IIIa/VIa (PAS I, PAS II), dispuestas verticalmente en capas una encima de otra, y presenta una barrera de potencial dentro de su volumen, siendo la superficie de la capa de absorbente policristalina del tipo de conducción p. A tal fin, según la presente invención, se depositan en una primera etapa los metales Ib y IIIa sobre un sustrato, se produce en una segunda etapa en un proceso de calcogenización una primera fase Ib/IIIa/VIa de conducción n, se deposita en una tercera etapa sobre la superficie de dicha fase una fase Ib/VIa, seguido de la conversión parcial de la primera fase Ib/IIIa/VIa junto con la fase Ib/VIa en un proceso de recocido para dar una segunda fase Ib/IIIa/VIa de conducción p en superficie, con lo cual las dos fases Ib/IIIa/VIa que forman la capa de absorbente fotoactiva quedan dispuestas verticalmente en capas una encima de otra, formándose dentro de dicha capa una barrera de potencial.

15 La presente invención alcanza unas ventajas especiales al utilizarse láminas mecánicamente sólidas flexibles como sustrato. Al utilizarse sustratos de este tipo, las etapas individuales del proceso pueden llevarse a cabo de forma automatizada en procesos continuos de rodillo-a-rodillo. El procedimiento de preparación de células solares flexibles de este tipo presenta una alta productividad y es muy eficiente energéticamente debido a la baja capacidad térmica del sustrato.

20 A continuación, la presente invención se ilustrará haciendo referencia a dos ejemplos de forma de realización. Los dibujos adjuntos muestran esquemáticamente las:

Fig. 1 una estructura de una célula solar con el sustrato, el electrodo posterior, la capa de absorbente policristalina – constituida por las dos fases ternarias PAS I, PAS II – y un electrodo frontal transparente;

Fig. 2 una característica de una estructura $\text{Cu}_7\text{In}_3/\text{CuIn}_5\text{S}_8/\text{CuInS}_2/\text{CuJ}$;

Fig. 3 una estructura constituida por un sustrato, el electrodo posterior y la primera fase ternaria PAS I;

25 Fig. 4 una estructura constituida por un sustrato, el electrodo posterior, la primera fase ternaria PAS I y una capa de reacción;

Fig. 5 una estructura del componente con el sustrato, el electrodo posterior y la capa de absorbente policristalina constituida por las dos fases ternarias PAS I y PAS II.

30 La célula solar se compone de un sustrato 1, un electrodo posterior 2, una primera fase ternaria (PAS I) 31 de la capa de absorbente policristalina del tipo de conducción n, una segunda fase ternaria (PAS II) 32 de la capa de absorbente policristalina, que es del tipo de conducción p en superficie, con lo cual se forma dentro del volumen de la capa de absorbente policristalina la barrera de potencial, y de un electrodo frontal transparente 5.

Como sustrato 1 sirve normalmente una lámina de acero fina, típicamente de un grosor comprendido entre 10 μm y 30 μm , que puede estar recubierta adicionalmente de otros metales u óxidos. Pueden utilizarse también otras láminas.

35 Sobre el sustrato 1, se encuentra un electrodo posterior con un grosor comprendido entre 1 μm y 5 μm constituido por fases metálicas de los elementos cobre y indio. Por encima del mismo, está dispuesta la primera fase ternaria 31 de la capa de absorbente policristalina – constituida por la fase CuIn_5S_8 . Dicha fase ternaria estable 31 presenta una estructura de espinela, es del tipo de conducción n y presenta, temperatura ambiente, un intervalo entre bandas de 1,51 eV apto para aplicaciones solares. Típicamente, presenta un grosor comprendido entre 0,5 μm y 1 μm .

40 Directamente sobre la fase PAS I 31, se encuentra la segunda fase ternaria 32 de la capa de absorbente policristalina constituida por CuInS_2 . Dicha fase ternaria estable 32 presenta una estructura de calcopirita, puede ser o bien del tipo de conducción n o bien del tipo de conducción p mediante autodopado y presenta un intervalo entre bandas apto para aplicaciones solares.

45 Típicamente, la fase ternaria PAS II 32 presenta un grosor comprendido entre 0,1 μm y 1 μm . En superficie, la fase PAS II 32 es del tipo de conducción p, con lo cual dentro del volumen de la capa de absorbente policristalina se forma la barrera de potencial para separar los portadores de carga producidos por la luz. Sobre la capa de absorbente policristalina, se ha dispuesto el electrodo de derivación transparente 5. Preferentemente, está constituido por CuI del tipo de conducción p con una baja resistencia específica. Típicamente, el grosor de la capa de CuI está comprendido entre 0,5 μm y 2 μm .

50 Otra posibilidad es la disposición de un electrodo de derivación transparente 5 constituido por ZnO del tipo de conducción n dopado con átomos ajenos con una alta conductividad específica sobre la capa de absorbente policristalina con la barrera de potencial. Típicamente, dicha capa presenta un grosor de 1 μm . Como resultado de la conductividad casi metálica de dicha capa TCO, entre la capa de absorbente policristalina, que en la interfase con el electrodo de derivación es del tipo de conducción p, y el electrodo de derivación del tipo de conducción n no se forma

- 5 una barrera de potencial. En la interfase entre la capa de absorbente policristalina, que en esta zona es del tipo de conducción p, y el TCO del tipo de conducción n se produce un diodo túnel, que presenta una característica óhmica en el área de trabajo de la célula solar. Entre la capa de absorbente policristalina con una barrera de potencial y el electrodo de derivación del tipo de conducción n, pueden estar dispuestas capas finas de búfer del tipo de conducción p constituidas por Cu_2O , $\text{Cu}(\text{S}, \text{O})$ o CuS con una baja resistencia específica. Típicamente, presentan un grosor comprendido entre 20 nm y 50 nm.
- Dichas capas de búfer sirven para optimizar la característica del diodo túnel entre la capa de absorbente policristalina con una barrera de potencial y el electrodo de derivación de alta conductividad.
- 10 Sobre la lámina flexible, que forma el substrato 1 de la célula solar, se depositan uno tras otro los metales cobre (Cu) y indio (In) en un proceso rodillo-a-rodillo preferentemente por electrólisis.
- 15 Se trata de un procedimiento eficiente en materiales y relativamente sencillo desde el punto de vista de ingeniería de plantas. La deposición de los metales mediante procesos de proyección catódica y de evaporación al vacío o combinaciones de dichos procesos también son posibles. Preferentemente, la capa de cobre presenta un grosor comprendido entre 1 μm y 5 μm , mientras que la capa de indio es típicamente de un grosor comprendido entre 0,5 μm y 2 μm .
- A continuación, la lámina recubierta del precursor Cu/In se calcogeniza en un proceso de rodillo-a-rodillo en un reactor de separación estrecha dentro de segundos. El precursor se calienta a una temperatura comprendida entre 450°C y 550°C bajo una atmósfera de gas inerte preferentemente en milisegundos. Ello funde el indio, mientras que el cobre se disuelve en la masa fundida según el diagrama de fase.
- 20 A continuación, el precursor se calcogeniza en un gas de reacción que contiene azufre, preferentemente en un gas portador de nitrógeno que contiene azufre. La calcogenización tarda aproximadamente entre 1 y 3 segundos. En este proceso, se forma típicamente una fase de CuIn_5S_8 31 de un grosor comprendido entre 1 μm y 2 μm . Dicha fase ternaria estable 31 presenta una estructura de espinela, es de conducción n y, a temperatura ambiente, presenta un intervalo entre bandas de 1,51 eV apto para aplicaciones solares. Tras la calcogenización, la lámina se enfría a temperatura ambiente bajo una atmósfera de gas inerte dentro de segundos. Ello provoca la solidificación del precursor restante formando fases de Cu/In intermetálicas, preferentemente la fase Cu_7In_3 , que forma el electrodo posterior 2 de la célula solar. El proceso global de “Calentamiento – Calcogenización – Enfriamiento” tarda típicamente entre 3 s y 8 s.
- 25 En la próxima etapa, se deposita una capa de sulfuro de cobre 4 de un grosor comprendido típicamente entre 50 nm y 200 nm, preferentemente en un proceso de rodillo-a-rodillo, recubriendo la banda primero en superficie con una solución de tiourea y acetato de cobre en un proceso denominado spin-on, un proceso de aplicación por rodillo o en un proceso de aplicación por rasqueta y entonces secándola y activándola. A continuación, la capa de absorbente policristalina 31 recubierta de sulfuro de cobre 4 se recuece en un proceso de rodillo-a-rodillo. A tal fin, la lámina recubierta se calienta a una temperatura comprendida entre 550°C y 600°C bajo una atmósfera de gas inerte por conducción de calor, preferentemente dentro de milisegundos.
- 30 A continuación, sigue un proceso de recocido durante 1 a 10 s, preferentemente en una atmósfera de gas inerte. Durante dicho proceso de recocido, la fase ternaria CuIn_5S_8 y la fase binaria de sulfuro de cobre reaccionan entre si parcialmente para dar una fase ternaria policristalina de CuInS_2 32, que en superficie es de conducción p. Típicamente, la fase de absorbente policristalina 32 con conducción p en superficie es de un grosor comprendido típicamente entre 100 nm y 500 nm. Tras el proceso de recocido, toda la capa de absorbente policristalina está constituida por una estructura heterogénea de las fases CuIn_5S_8 31 y CuInS_2 32, que están dispuestas verticalmente en capas una encima de otra, siendo la capa de absorbente policristalina 31 del tipo de conducción n, la capa de absorbente policristalina 32 del tipo de conducción p en superficie y presentando la misma dentro del volumen una barrera de potencial para separar los portadores de carga producidos por la luz.
- 35 Después del recocido, la lámina se enfría a temperatura ambiente dentro de segundos bajo una atmósfera de gas inerte. El proceso global de “Calentamiento - Recocido – Enfriamiento” tarda preferentemente entre 3 s y 15 s. En una etapa subsiguiente, pueden quitarse la capa de sulfuro de cobre 4 restante mediante una técnica de decapado.
- 40 En una última etapa, en la capa de absorbente policristalina 32 se dispone un electrodo frontal 5 para la descarga de los portadores de carga.
- 45

REIVINDICACIONES

1. Célula solar de capa fina basado en semiconductores de compuestos Ib/IIIa/VIa,
que comprende un sustrato (1) constituido por una lámina flexible, un electrodo posterior (2) constituido por Cu y In, que se encuentra sobre el sustrato (1),
- 5 que comprende una capa de absorbente policristalina fotoactiva constituido por una estructura heterogénea de dos fases Ib/IIIa/VIa (31, 32), que están dispuestas verticalmente en capas una encima de otra,
estando dispuesta la primera fase (31) de la capa de absorbente policristalina por encima del electrodo posterior (2) y formada por la fase ternaria de CuIn_5S_8 del tipo de conducción n y
- 10 encontrándose la segunda fase (32) de la capa de absorbente policristalina directamente sobre la primera fase (31), estando formada por la fase ternaria CuInS_2 y siendo del tipo de conducción p en la superficie dirigida hacia el lado de la luz incidente, con lo cual la capa de absorbente presenta una barrera de potencial dentro de su volumen.
2. Célula solar de capa fina según la reivindicación 1, caracterizada porque sobre la superficie de la capa de absorbente se encuentra un electrodo frontal transparente (5).
- 15 3. Célula solar de capa fina según la reivindicación 2, caracterizada porque el electrodo frontal (5) está constituido por CuI del tipo de conducción p.
4. Célula solar de capa fina según la reivindicación 2, caracterizada porque el electrodo frontal (5) está constituido por una capa TCO constituida por ZnO del tipo de conducción n con una alta conductividad metálica y porque en la interfase entre la capa de absorbente del tipo de conducción p en dicho punto y la capa de TCO se ha formado un electrodo túnel.
- 20 5. Célula solar de capa fina según la reivindicación 4, caracterizada porque entre la capa de absorbente y el electrodo frontal (5) están dispuestas capas finas de búfer del tipo de conducción p constituidas por Cu_2O , $\text{Cu}(\text{S}, \text{O})$ o CuS .
6. Procedimiento para la preparación de una célula solar de capa fina según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque
- sobre un sustrato se depositan los metales Ib y IIIa Cu y In,
 - 25 - en un proceso de calcogenización se produce una primera fase Ib/IIIa/VIa (31) constituida por CuIn_5S_8 del tipo de conducción n,
 - sobre la superficie de dicha fase se deposita una fase Ib/VIa de sulfuro de cobre,
 - en un proceso de recocido se hace reaccionar la primera fase Ib/IIIa/VIa parcialmente con la fase Ib/VIa para dar una segunda fase Ib/IIIa/VIa (32) constituida por CuInS_2 , que en superficie es del tipo de conducción p, con lo
 - 30 cual se forma una capa de absorbente policristalina fotoactiva de una estructura heterogénea de dos fases Ib/IIIa/VIa, que están dispuestas verticalmente en capas una encima de otra y presentan dentro de su volumen la barrera potencial.
7. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque la fase Ib/VIa es $\text{Cu}_{(2-x)}\text{S}_{(0<x<1)}$.

FIG. 1

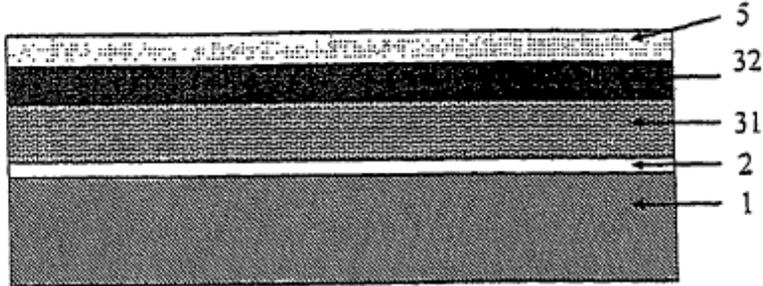


FIG. 2

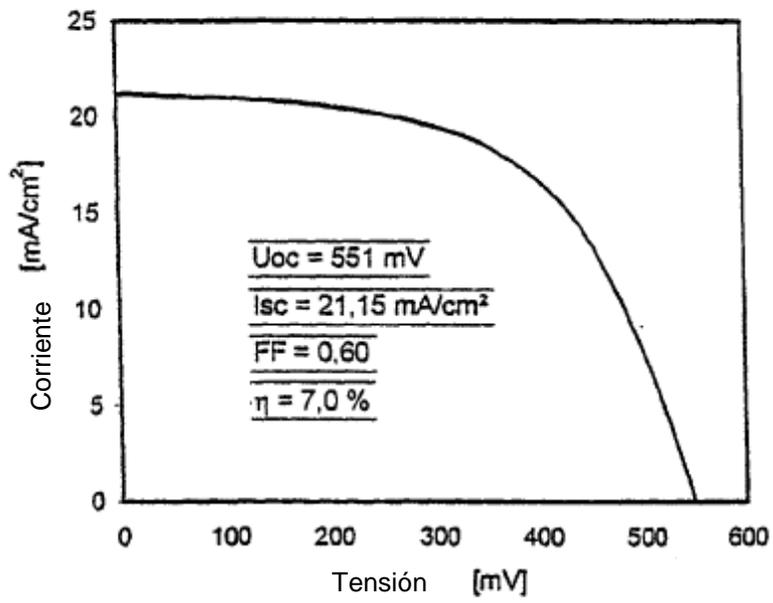


FIG. 3

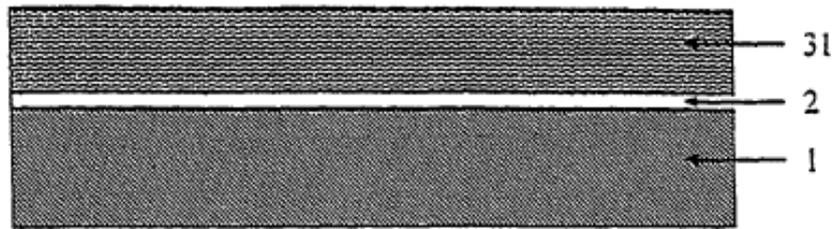


FIG. 4

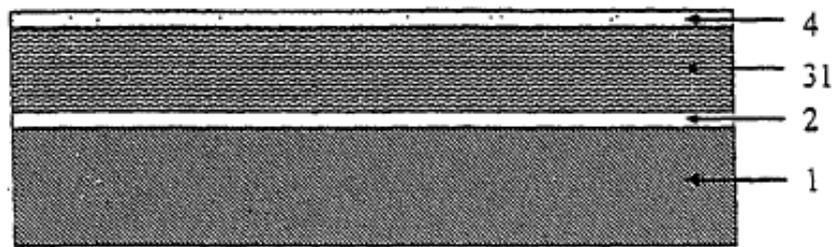
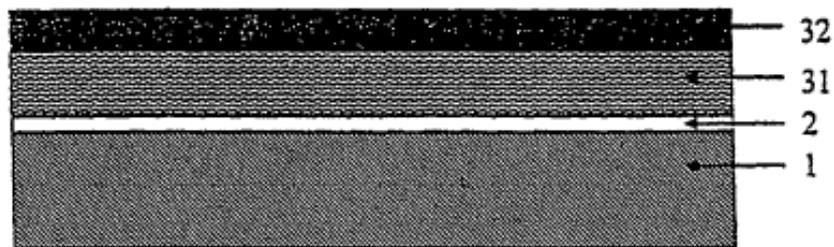


FIG. 5



DOCUMENTOS INCLUIDOS EN LA DESCRIPCIÓN

5 La presente lista de los documentos citados por el solicitante se ha incluido solamente para la comodidad del lector y no forma parte del documento de patente europeo. Aunque se ha recopilado con el mayor cuidado, la Oficina Europea de Patentes no asume ninguna responsabilidad de errores u omisiones eventuales.

Documentos de patente incluidos en la descripción

10 DE 19634580 C2 [0004] EP 0817279 A1 [0008]
US 5141564 A [0007] WO 9606454 A [0009]
DE 4440878 A1 [0007] EP 0534459 A [0009]