



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 669**

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: **00109199 .0**
96 Fecha de presentación : **09.05.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1052703**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.11.2000**

54 Título: **Célula solar de película delgada basándose en un semiconductor compuesto de Ib/LIIa/VIa y procedimiento para su fabricación.**

30 Prioridad: **10.05.1999 DE 199 21 515**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2011

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 2 360 669 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 película delgada basándose en un semiconductor compuesto de Ib/IIIa/VIa y procedimiento para su fabricación.

5 La presente invención se refiere a una célula solar de película delgada según el preámbulo de la reivindicación 1 así como un procedimiento para una célula solar de dichas características según el preámbulo de la reivindicación 3.

10 Uno de los objetivos esenciales del desarrollo de los módulos fotovoltaicos es una reducción clara de los costes de producción de la energía eléctrica de origen solar para las aplicaciones terrestres. Para las aplicaciones extraterrestres, además de la resistencia a la radiación de las células solares, el aspecto central del desarrollo lo constituye la reducción del peso de los módulos solares.

15 Las células solares y los módulos basándose en semiconductores compuestos de Ib/IIIa/VIa policristalinos son los candidatos apropiados para alcanzar dicho objetivo. En particular con los semiconductores compuestos basados en cobre, indio y galio así como el selenio y el azufre como material absorbedor fotovoltaico, que se denominan generalmente como CIS y CIGS, se han alcanzado unos progresos muy grandes en el curso de los últimos años.

20 La estructura de célula conocida a partir del documento US-A-5141564, con un sustrato de vidrio, un electrodo posterior de molibdeno, una capa absorbidora policristalina de 1 a 5 μm de espesor de CuInSe_2 o $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$ del tipo de conducción p, una capa de ventana de sulfuro de cadmio delgada y un electrodo frontal transparente del tipo de conducción n, constituye la base de la mayoría de procedimientos para la realización de dichas células solares de película delgada policristalinas. En lugar de depositarse sobre unos sustratos de vidrio recubiertos con molibdeno, las capas absorbedoras policristalinas pueden depositarse asimismo sobre unos sustratos en forma de cinta flexibles, tales como unas cintas de molibdeno o unas cintas metálicas recubiertas de molibdeno, tal como se describe en los documentos DE-C2-4225385 y EP-A1-0574716.

25 Todas dichas disposiciones tienen en común un electrodo posterior de molibdeno. Sin embargo, la reducida adherencia de las capas absorbedoras policristalinas sobre el molibdeno origina el desprendimiento de las capas sobre los sustratos de vidrio y desprendimientos sobre las cintas flexibles y, hasta la fecha, ha impedido en gran medida el desarrollo de las células solares CIS flexibles. Para mejorar la adherencia de las capas absorbedoras CIS, en el documento WO95/09441 se proponen unas capas intermedias de titanio, tántalo, cromo o nitruro de titanio entre el electrodo posterior de molibdeno y la capa absorbidora. En el documento EP-A2-0360403 se propone una célula solar de diselenuro de indio y cobre con una capa intermedia con un contenido de galio entre el absorbedor CIS y el sustrato de molibdeno. En el documento EP-A2-0798786 se propone una célula solar con una capa superior de calcopirita, en la que entre el electrodo posterior de molibdeno y la capa absorbidora se dispone una capa intermedia delgada, que contiene cinc. Todas dichas disposiciones adolecen del inconveniente de la introducción de un elemento adicional y, con ello, la necesidad de una etapa tecnológica adicional para la deposición de dichas capas.

30 En el documento DE-C2-19634580 se proponen un procedimiento con el que la capa absorbidora CIS se deposita directamente sobre una cinta de cobre. Con dicho procedimiento, la capa absorbidora CIS se compenetra sólidamente con la cinta de cobre, de tal modo que en este caso no se producen desprendimientos o desplazamientos. Entre la cinta de cobre y la capa absorbidora policristalina, en "Solar Energy Materials and Solar Cells 53 (1998) páginas 285-298" se constata una capa delgada de fases de cobre-indio intermetálicas. La capa absorbidora realizada empleando dicho procedimiento es del tipo de conducción n. Puesto que la movilidad del portador minoritario en las calcopiritas de conducción n es de un orden de magnitud inferior que en las de conducción p, con dicha disposición son de esperar unos rendimientos inferiores que con la disposición con una capa absorbidora de conducción p y una capa colectora de conducción n. Además, con este procedimiento, la reducida estabilidad mecánica del cobre repercute negativamente, de modo que deben emplearse unas cintas de cobre relativamente gruesas. Puesto que con dicho procedimiento la cinta de cobre constituye al mismo tiempo la fuente de cobre para la capa absorbidora, deben emplearse unas cintas de cobre muy puras, que encarecen innecesariamente las células solares.

35 40 45 50 55 Otras células solares de película delgada convencionales se conocen a partir de los documentos siguientes:

US-A-5 477 088

60 JACOBS K ET AL: "CISCuT- a non vacuum roll to roll technique for the preparation of copper indium chalcogenide absorber layers on a copper tape" 2ND WORLD CONFERENCE ON PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONVERSION./ 15TH EUROPEAN PV SOLAR ENERGY CONFERENCE./ 27TH US IEEE PHOTOVOLTAICSPECIALISTS CONFERENCE./ 10TH ASIA/PACIFIC PV SCIENCE AND ENGINEERING CONFERENCE. VIENNA. AUSTRIA, JULY 6-10, 1998, Tomo VOL. 1, 6 julio 1998 (06-07-1998) páginas 409-412, XP002148778 ISBN: 92-828-5179-6

65 WO 94/07269 A

El objetivo de la presente invención es crear una célula solar del tipo mencionado anteriormente, que sea manejable más fácilmente y sea rentable económicamente, que se adhiera sólidamente en particular sobre unas láminas de soporte económicas de un tipo cualquiera, que sea flexible, que se pueda producir con un coste reducido y que tenga un peso muy reducido, así como proporcionar un procedimiento para realizar una célula solar de dichas características.

Dicho objetivo se alcanza, según la presente invención, mediante una célula solar con las características de la reivindicación 1 y, en lo que al procedimiento se refiere, mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 3. Unas configuraciones ventajosas son objeto de las reivindicaciones subordinadas correspondientes.

La idea básica de la invención es realizar el electrodo posterior de la célula solar a partir de las fases intermetálicas de los mismos metales Ib y IIIa, que se emplean para la formación de la capa absorbidora policristalina. Dichas fases intermetálicas sirven al mismo tiempo para proporcionar la adherencia entre la capa absorbidora y la lámina de soporte flexible. Con ello resulta innecesaria la deposición separada de una capa de molibdeno como electrodo posterior y la deposición de unas capas intermedias para mejorar la adherencia de la capa absorbidora.

Debido a la buena adherencia de la capa absorbidora pueden utilizarse como sustrato unas láminas metálicas económicas, muy delgadas y mecánicamente sólidas. Sobre dichos sustratos pueden realizarse unas células solares flexibles en unos procesos continuos de rodillo a rodillo. Para ello, en una primera etapa se depositan los metales Ib y IIIa, en un proceso de rodillo a rodillo continuo. En un segundo proceso de rodillo a rodillo continuo, la lámina de soporte recubierta con el precursor se calcogeniza en un reactor de ranura estrecha. El proceso se conduce de tal modo que el precursor metálico Ib/IIIa se transforme, únicamente de una forma incompleta, en la capa absorbidora p policristalina ternaria, de tal modo que inmediatamente haya sobre la lámina de soporte unas fases intermetálicas de los metales Ib y IIIa, que sirven como electrodo posterior de la estructura de la célula solar.

Gracias a los tiempos de reacción cortos en la calcogenización y a la capacidad calorífica reducida de la lámina de soporte, pueden depositarse de un modo eficiente unas capas absorbedoras policristalinas ternarias sobre unas láminas de soporte delgadas, en un proceso continuo de rodillo a rodillo. La capa absorbidora policristalina se compenetra sólidamente con el electrodo posterior, de tal modo que no se producen desprendimientos ni desplazamientos en las láminas metálicas flexibles. La deposición de una capa intermedia y de un electrodo frontal transparente en un procedimiento de rodillo a rodillo continuo completa el proceso para la realización de dichas células solares de película delgada flexibles.

La presente invención se describe a continuación con la ayuda de dos ejemplos de forma de realización. Los dibujos asociados representan lo siguiente:

La figura 1 representa una configuración esquemática de una célula solar;

La figura 2 representa una vista ampliada de una capa absorbidora policristalina que se compenetra sólidamente con el electrodo posterior; y

La figura 3 representa unas vistas esquemáticas de unos productos intermedios en la realización de la célula solar flexible.

Como lámina de soporte 1 se emplea habitualmente una lámina de acero delgada, típicamente con un espesor de 10 μm a 30 μm , que puede estar recubierta adicionalmente con otros metales u óxidos. Sobre la lámina de soporte 1 existe el electrodo posterior 4 con un espesor de 1 μm a 5 μm , que se compone de la fase intermetálica Cu_7In_3 . Encima se dispone la capa absorbidora policristalina (PAS) 5 del tipo de conducción p, compuesta de la fase CuInS_2 . La misma presenta típicamente un espesor 1 μm a 3 μm . La PAS 5 se compenetra sólidamente con el electrodo posterior 4, de tal modo que no se producen desplazamientos. Sobre la capa absorbidora policristalina 5 se dispone una capa intermedia delgada 7, preferentemente de CdS. Dicha capa intermedia 7 presenta un espesor de 10 nm a 50 nm. Sobre la capa intermedia 7 se encuentra el electrodo de referencia transparente 8, preferentemente de óxido de cinc dopado externamente.

Dicha célula solar presenta un espesor únicamente de aproximadamente 20 μm a 40 μm y por lo tanto puede realizarse con una gran eficiencia de uso de materiales. Con su reducido espesor de la capa, es muy ligera y por lo tanto óptimamente apta para las aplicaciones extraterrestres.

Para realizar dichas células solares, sobre la lámina de acero 1 flexible se depositan electrolíticamente consecutivamente, preferentemente en un proceso de rodillo a rodillo, los metales cobre e indio. Este es un procedimiento muy eficiente en cuanto a eficiencia de material y relativamente simple en cuanto a técnica de instalación. Asimismo es posible la deposición del precursor metálico mediante unos procesos de vaporización por pulverización y al vacío o una combinación de dichos procesos. La capa de cobre 2 presenta un espesor de 1 μm a 5 μm . El espesor de la capa de indio 3 es de 0,5 μm a 2 μm .

5 A continuación, la lámina de soporte 1 recubierta con el precursor de Cu/In se calcogeniza durante algunos segundos en un reactor de ranura estrecha en un proceso de rodillo a rodillo. El precursor se calienta, preferentemente en cuestión de milisegundos, hasta 450°C a 600°C bajo una atmósfera de gas inerte. El indio se funde, el cobre se incorpora a la masa fundida según el diagrama de fases. A continuación, el precursor se calcogeniza en un gas de reacción que contiene azufre o selenio, preferentemente en un gas de soporte de nitrógeno que contiene azufre. En dicho proceso, la capa absorbidora policristalina 5 de conducción p se forma mediante una reacción química del azufre en forma gaseosa con el precursor de Cu/In líquido. La calcogenización dura preferentemente de 1 a 10 segundos. En dicha conducción del proceso, el precursor de Cu/In se transforma, únicamente de una forma incompleta, en la capa absorbidora policristalina 5. Tras la calcogenización, la lámina 1 con la capa absorbidora 5 se tempera, bajo una atmósfera de gas inerte, a una temperatura de preferentemente 500°C a 600°C. Dicha etapa de temperación dura típicamente de 10 a 60 s. En dicho proceso, el precursor residual se solidifica formando unas fases de Cu/In intermetálicas, de la fase Cu_7In_3 , que forma el electrodo posterior 4 de la célula solar y, al mismo tiempo, se compenetra sólidamente con la capa absorbidora 5. La temperación determina la estructura cristalina y las características electrónicas de la capa absorbidora policristalina 5. Tras la temperación, la lámina se enfría, bajo una atmósfera de gas inerte, en cuestión de segundos hasta la temperatura ambiente.

20 El proceso completo "Calentamiento – Calcogenización – Temperación – Enfriamiento" dura típicamente entre 15 y 70 s. Se origina la estructura "Lámina de acero 1 – Electrodo posterior de Cu/In 4 – Capa absorbidora CIS p policristalina 5".

Sobre la superficie de la capa absorbidora CIS 5 pueden haberse formado unas fases de Cu/Calcógeno binarias 6, que se quitan con mordiente en una etapa intermedia en un procedimiento de rodillo a rodillo.

25 Sobre la capa absorbidora policristalina 5 de conducción p se deposita al agua fuerte una capa de sulfuro de cadmio en un proceso de rodillo a rodillo. Asimismo, es posible la deposición de unas capas delgadas de óxido de indio, de hidróxido de indio o de sulfuro de cinc.

30 En una última etapa se aplica un electrodo superior transparente (TCO) en un proceso de rodillo a rodillo, que habitualmente consiste en una capa de ZnO de 1 μm a 2 μm y que puede depositarse mediante un proceso de pulverización. En este caso pueden emplearse asimismo otros óxidos conductores.

DOCUMENTOS QUE SE LISTAN EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de documentos listados por el Solicitante se recopiló exclusivamente para información del lector y no forma parte del documento de patente europeo. Se recopiló con el máximo esmero; sin embargo, la Oficina Europea de Patentes declina toda responsabilidad sobre los errores u omisiones que pudiera contener.

5

Documentos de patente listados en la descripción

- US 5141564 A
- DE 4225385 C2
- EP 0574716 A1
- WO 9509441 A
- EP 0360403 A2
- EP 0798786 A2
- DE 19634580 C2
- US 5477088 A

10 **Bibliografía no de patentes listada en la descripción**

- *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, vol. 53, 285-298
- **JACOBS K et al.** CISCuT – a non vacuum roll to roll technique for the preparation of copper indium chalcogenide absorber layers on a copper tape. 2ND WORLD CONFERENCE ON PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONVERSION, / 15TH EUROPEAN PV SOLAR ENERGY CONFERENCE. / 27TH US IEEE PHOTOVOLTAICSPECIALISTS CONFERENCE. / 10TH ASIA/PACIFIC PV SCIENCE AND ENGINEERING CONFERENCE. VIENNA, AUSTRIA, 06. Juli 1998, vol 1, ISSN 92-828-5179-6, 409-412

REIVINDICACIONES

1. Célula solar de película delgada basándose en un semiconductor compuesto de Ib/IIla/VIa, **caracterizada porque**
 5 entre la capa absorbadora de Ib/IIla/VIa policristalina (5) de CuInS_2 del tipo de conducción p y una lámina de soporte (1) flexible de acero, que sirve como sustrato, se dispone un electrodo posterior (4) a partir de la fase intermetálica binaria Cu_7In_3 de los mismos metales Ib y IIIa que forman la capa absorbadora (5) y sobre la capa absorbadora (5) policristalina se dispone una capa intermedia (7) delgada de sulfuro de cadmio, óxido de indio, hidróxido de indio o sulfuro de cinc.
- 10 2. Célula solar de película delgada según la reivindicación 1, **caracterizada porque** la lámina de soporte (1) presenta un espesor comprendido entre 15 μm y 100 μm .
- 15 3. Procedimiento para la realización de una célula solar de película delgada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque**
- 20 -los metales Ib y IIIa de Cu, In se depositan sobre la lámina de soporte (1) flexible de acero, aplicándose primeramente una capa de cobre con un espesor de 1 μm a 5 μm y a continuación una capa de indio con un espesor de 0,5 μm a 2 μm ,
 -desde el lado opuesto al de la lámina de soporte (1), los metales Cu, In se convierten verticalmente, mediante una reacción con calcógeno, únicamente de una forma incompleta, para obtener la capa absorbadora fotovoltaicamente activa (5) de CuInS_2 del tipo de conducción p, de tal modo que entre la capa absorbadora (5) y la lámina de soporte (1) se forma el electrodo posterior (4) a partir de la fase intermetálica Cu_7In_3 de los mismos metales Ib y IIIa que se depositaron para producir la capa absorbadora (5)
 25 -se deposita una capa intermedia (7) de sulfuro de cadmio, óxido de indio, hidróxido de indio o sulfuro de cinc y
 -se deposita un electrodo frontal (8) conductor transparente.
- 30 4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque** la lámina de soporte (1) con la capa absorbadora (5) se tempera tras la calcogenización bajo una atmósfera de gas inerte, preferentemente a una temperatura de 500°C a 600°C y con una duración de 10 a 60 s.
- 35 5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** la duración del proceso completo "calentamiento - calcogenización - temperado - enfriamiento" es de 15 a 70 s.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado porque** el proceso de calcogenización es un procedimiento de "rodillo a rodillo".

Fig. 1

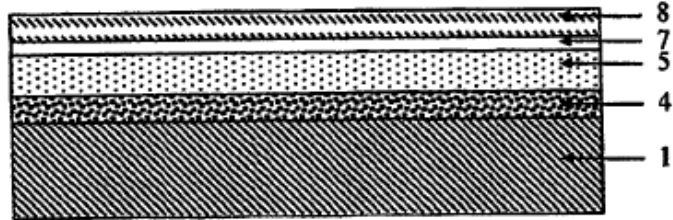
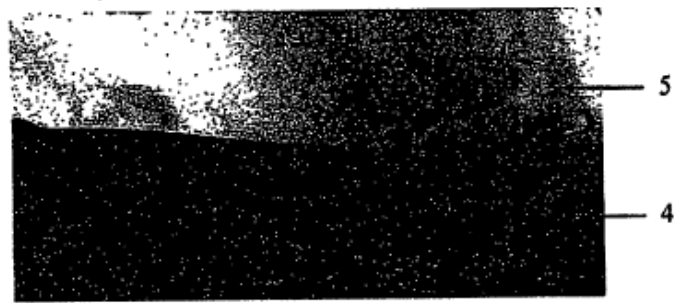


Fig. 2



500 nm

Fig. 3

