

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 188**

51 Int. Cl.:
C23C 16/08 (2006.01)
C23C 16/18 (2006.01)
C23C 16/448 (2006.01)
C23C 16/30 (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01)
C23C 16/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09727706 .5**
96 Fecha de presentación: **14.03.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2268847**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2011**

54 Título: **Procedimiento de deposición química de vapor a presión atmosférica para producir una capa delgada de sulfuro metálico n-semiconductor**

30 Prioridad:
01.04.2008 DE 102008017076

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.05.2012

73 Titular/es:
**Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und
Energie GmbH
Hahn-Meitner-Platz 1
14109 Berlin , DE**

72 Inventor/es:
**ALLSOP, Nicholas;
FISCHER, Christian-Herbert;
GLEDHILL, Sophie y
LUX-STEINER, Martha Christina**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 380 188 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

Procedimiento de deposición química de vapor a presión atmosférica para producir una capa delgada de sulfuro metálico n-semiconductor.

5 La invención se refiere a un procedimiento de deposición química de vapor a presión atmosférica (APCVD) para producir una capa delgada de sulfuro metálico n-semiconductor sobre un sustrato calentado con un precursor que contiene el metal, sulfuro de hidrógeno (H_2S) como precursor gaseoso reactivo y una corriente de gas portador inerte.

10 En la deposición química de vapor (Chemical Vapor Deposition CVD) se deposita en la superficie calentada de un sustrato, a consecuencia de una reacción química, un componente sólido derivado de la fase gaseosa. Una propiedad especial del procedimiento es la deposición conforme en capas. A diferencia de la deposición física de vapor clásica (Physical Vapor Deposition PVD), la deposición química en fase gaseosa hace posible también el revestimiento de superficies de formas tridimensionales complejas. Así, por ejemplo, se pueden revestir uniformemente cavidades muy finas en pastillas o bien cuerpos huecos en su lado interior. Condición previa para una deposición desde la fase gaseosa es que existan compuestos precursores volátiles del material de la capa que
15 depositen la capa sólida a una temperatura de reacción determinada. Para fomentar las reacciones deseadas en la superficie frente a reacciones concurrentes en fase gaseosa y evitar así la formación de partículas sólidas en la fase gaseosa, y para obtener más material en la fase gaseosa con menos precursores volátiles, los procesos de deposición química en fase gaseosa se explotan casi siempre a presión reducida (típicamente: 0,01-10 hPa).

20 Las capas delgadas de sulfuro metálico n-semiconductor se utilizan preferiblemente como capas tampón en células solares entre la capa de absorbedor y la capa de ventanilla, con lo que se puede lograr un neto incremento del rendimiento. Por capa tampón ha de entenderse una capa con mayor hueco de banda que la capa de absorbedor semiconductor adyacente. El mayor hueco de banda se puede conseguir aquí por aleación o por una elección correspondiente del material. Gracias a mejores estados de superficie límite se reduce la recombinación en la zona de superficie límite de la transición pn y se incrementa así la tensión en bornes abiertos. La capa tampón deberá
25 optimizar también la alineación de banda. El CdS es un semiconductor de tipo n y posee un hueco de banda de 2,4 eV y, por tanto, absorbe en el dominio UV y en el dominio azul del espectro solar. Los pares electrón-agujero entonces generados no son separados a través de la zona de carga espacial y, por tanto, no contribuyen a la corriente.

30 Se intenta cada vez más sustituir la capa tóxica de CdS por materiales menos tóxicos. A este respecto, se utiliza cada vez más el procedimiento CVD en diferentes variantes, lo que hace posible también un buen recubrimiento de sustratos rugosos. En particular, el sulfuro de indio(III) (In_2S_3) con un hueco de banda indirecto de 2 eV a 2,2 eV, por lo que, como semiconductor indirecto, absorbe menos luz que el semiconductor directo CdS, tiene muy buenas expectativas de relevar al CdS tóxico, razón por la cual se conocen posibilidades de fabricación muy diferentes en el estado de la técnica. Sin embargo, no es conocida hasta ahora una fabricación con un procedimiento CVD debido a
35 que los componentes a utilizar, según los conocimientos del experto, tienden a formar ya en la fase gaseosa unos productos de reacción sólidos que conducen después a capas no homogéneas con un recubrimiento deficiente sobre el sustrato.

ESTADO DE LA TÉCNICA

40 En general, se conoce ya por el estado de la técnica la fabricación de capas de In_2S_3 por medio de evaporación directa, fase de polvo con atmósfera reductora y recocido a una temperatura de 500°C a 800°C, CBD (Chemical Bath Deposition - deposición de baño químico), PVD (Physical Vapor Deposition - deposición física de vapor), ALCVD (Atomic Layer Vapor Deposition o Atomic Layer Epitaxy ALE - deposición de vapor de capa atómica o epitaxia de capa atómica), CSP (Chemical Spray Pyrolysis - rociado-pirólisis químico), ILGAR (Ion Layer Gas Reaction - reacción de gas en capa iónica) y AAMOCVD (Aerosol Assisted Metal Oxid Chemical Vapor Deposition -
45 deposición química de vapor de óxido metálico asistida por aerosol). Por el contrario, no es conocido una fabricación directa de capas de In_2S_3 por CVD.

50 Se conoce por el documento DE 198 31 214 C2 una fabricación de diferentes capas de sulfuro metálico adecuadas para uso en células solares, la cual se basa en una reacción de intercambio iónico. Se describe el procedimiento ILGAR de dos etapas, en el que se deposita secuencialmente primero como producto de partida una sal metálica o un compuesto metálico sobre un sustrato calentado a una temperatura de más de 100°C, preferiblemente por inmersión o rociado, y a continuación se le hace reaccionar con un gas reactivo. Se conoce por ALLSOP 2006 un proceso de dos etapas de fabricación de capas de In_2S_3 para uso como capas tampón en células solares por rociado-ILGAR. En este caso, se rocía primero una solución de $InCl_3$ -etanol sobre el sustrato calentado, en donde se forma una capa sólida de precursor $In(Cl,OH,O)$ que se transforma seguidamente mediante un gaseado con H_2S
55 en una capa de sulfuro de indio. Repitiendo el ciclo de dos etapas se puede ajustar el espesor de la capa. La construcción de ensayo según la figura 1 de ALLSOP 2006 muestra en la alimentación de H_2S la válvula de bloqueo necesaria para el procedimiento de rociado-ILGAR secuencial con una reacción de fase sólida sobre el sustrato. Se suprime básicamente un contacto de la solución rociada de $InCl_3$ -etanol con el H_2S gaseoso dentro del recinto de

reacción, ya que, en caso contrario, tendría lugar una formación de partículas absolutamente no deseada en el recinto del reactor. Por este motivo, entre los distintos pasos de tratamiento del procedimiento se efectúa una y otra vez un barrido con un gas de nitrógeno inerte. Sin embargo, la alusión en el capítulo 5 de ALLSOP 2006 a que en el procedimiento de rociado-ILGAR la deposición del precursor ($\text{In}(\text{Cl},\text{OH})$) tiene similitudes en el dominio microscópico con el procedimiento CVD, no le da tampoco al experto ninguna indicación referente a cómo tendría éste que proceder concretamente, ya que en el mismo apartado se alude a las ventajas del rociado-ILGAR en el dominio macroscópico y para la deposición de In_2S_3 .

Se conoce también por TAKAHASHI 1997 un procedimiento CVD especial (Vapor Phase Epitaxy - epitaxia de fase de vapor) con participación de InCl_3 como precursor y este procedimiento, utilizando un gas precursor de NH_3 reactivo, se aprovecha para generar InN - que no se utiliza para células solares - sobre un sustrato calentado a 750°C . Se conoce por DIEHL 1975 el recurso de dejar que crezca In_2S_3 con aprovechamiento de gases de transporte halogenados. Se conoce por SAWADA 2002 un procedimiento de rociado-pirólisis con similitud al CVD para generar InSnOx (como capa de ITO para células solares), en el que se utiliza una solución de InCl_3 -etanol. Sin embargo, no se utiliza ningún gas precursor reactivo y para óxidos no se utiliza naturalmente tampoco H_2S , y el sustrato se calienta a temperaturas de 300°C a 350°C . Se conoce por ERNITS 2007 un procedimiento de ultrasonidos-rociado-pirólisis (rociado-pirólisis químico CSP), en el que se rocía una solución de InCl_3 -alcohol-tiourea sobre un sustrato caliente (aproximadamente 380°C) para producir In_2S_3 . En este caso, se forma in situ sobre el sustrato H_2S gaseoso a partir de la tiourea. Este procedimiento se emplea para fabricar capas tampón. Sin embargo, en el procedimiento de rociado-pirólisis es desventajosa la alta temperatura necesaria para la pirólisis y también es desventajosa la aparición de impurezas, especialmente de óxidos. El rociado-pirólisis no funciona a bajas temperaturas. Se conoce por ASIKAINEN 1994 el CVD de capa atómica (ALCVD, epitaxia de capa atómica ALE) para producir In_2S_3 para una fabricación de capas tampón. En este caso, se utiliza InCl_3 secuencialmente evaporado a 275°C y adsorbido como monocapa en la superficie del sustrato calentada a una temperatura de 300°C a 400°C y se utiliza también H_2S gaseoso. Se conoce igualmente por NAGHAVI 2003 un procedimiento ALCVD secuencial para células solares, en el que se utilizan acetilacetato de indio $\text{In}(\text{acac})_3$ evaporado a 125°C y H_2S gaseoso a temperaturas del sustrato de 160°C a 260°C .

Se conoce por AFZAAL 2003 un procedimiento CVD asistido por aerosol (CVD metalorgánico asistido por aerosol - AAMOCVD) con un precursor individual a fabricar por separado, con una proporción de azufre, para generar In_2S_3 sobre un sustrato caliente a una temperatura de 425°C a 475°C . Empleando el procedimiento AACVD, es conocida por BARONE 2001 y PARKIN 2001 la generación de sulfuro de estaño para materiales fotovoltaicos. En función de la temperatura del sustrato se generan en Barone 2001 SnS (500°C), SnS_2 (350°C a 450°C) y Sn_2S_3 (400°C). Se utilizan para ello unos precursores complejos, por ejemplo fenilsulfuro de estaño, o unos precursores sencillos, por ejemplo cloruro de estaño, y se emplea también H_2S gaseoso que, en caso de un precursor sulfurado, deberá impedir sobre todo la formación de óxidos y que, en caso de un precursor exento de azufre, participa en la reacción.

Se conoce por MOLLOY 2001, del cual parte la presente invención como estado de la técnica más próximo, el recurso de fabricar por medio de un procedimiento de deposición química en fase gaseosa a presión atmosférica (APCVD) una capa delgada de sulfuro de estaño n-semiconductor (sulfuro de estaño(III) Sn_2S_3) sobre un sustrato calentado a una temperatura entre 475°C y 525°C . En este caso, se utilizan dos precursores, un precursor soluble que contiene estaño (SnCl_4 (líquido con un punto de ebullición de 114°C) o SnBr_4) y sulfuro de hidrógeno (H_2S) como precursor reactivo gaseoso, en una corriente de gas portador de nitrógeno inerte. La reacción de SnCl_4 o SnBr_4 con H_2S gaseoso produjo capas monofásicas uniformes y coincidentes sobre grandes placas de vidrio en calidad de sustrato. Se observaron aquí los parámetros de deposición temperatura del sustrato, concentración de precursor y caudal de gas. Se comprobó que la temperatura del sustrato tenía el máximo efecto sobre la síntesis (a una temperatura de 475°C a 525°C se obtuvo Sn_2S_3 marrón), mientras que una variación del caudal del H_2S gaseoso no tenía ninguna influencia sobre la estequiometría de la capa. Con una alimentación limitada de H_2S se obtuvo una proporcionalidad entre la tasa de deposición y la tasa de precursor de estaño alimentada. Únicamente empleando el procedimiento AACVD es posible una fabricación sin el H_2S gaseoso tóxico, es decir, con una alimentación de azufre a través del precursor sólido, ya que la presión de vapor (punto de ebullición) del precursor sulfurado utilizado para el procedimiento APCVD es demasiado pequeña. Asimismo, se puede constatar que el Sn tiene un comportamiento de reacción distinto del correspondiente al In (otro grupo principal), de modo que el experto no puede llegar mediante sencillas conclusiones de analogía a una fabricación de In_2S_3 por APCVD.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El problema para la presente invención reside en perfeccionar el procedimiento de deposición química de vapor del género expuesto descrito al principio a presión atmosférica (APCVD) en sus parámetros de modo que pueda fabricarse una capa delgada compacta de sulfuro de indio, sin que se presente la desventaja conocida hasta ahora para el experto consistente en que ya en la fase gaseosa se produce una formación de productos de reacción sólidos. La solución para este problema según la invención puede deducirse de la reivindicación de procedimiento. Modificaciones ventajosas del procedimiento según la invención pueden encontrarse en las reivindicaciones subordinadas y se explican en detalle seguidamente en relación con la invención.

Con el procedimiento según la invención es posible por primera vez fabricar directamente con el procedimiento CVD

más sencillo, concretamente el de presión atmosférica, de manera barata, rápida y reproducible, capas delgadas compactas de sulfuro de indio (In_2S_3) con una alta homogeneidad y, por tanto, una alta calidad, que se pueden utilizar especialmente bien como capas tampón en células solares y que desalojan así las capas tampón tóxicas de CdS. Además de una sencilla deposición del precursor que contiene indio con sulfuración en la superficie del substrato, tiene lugar ya detrás del punto de mezclado una reacción de H_2S con el precursor que contiene indio, bien en las gotitas de aerosol o bien en la fase gaseosa, con lo que se deposita más In_2S_3 sobre la superficie del substrato. A este fin, un precursor que contiene indio y que posee él mismo una alta presión de vapor o forma un aducto volátil con un disolvente es transferido primeramente a una fase líquida (disolución y transformación en un aerosol) o a una fase gaseosa. En un reactor CVD se mezcla después el precursor líquido (como aerosol) o gaseoso, que contiene indio, con sulfuro de hidrógeno gaseoso y una corriente de gas portador inerte. Según el estado de agregación de precursor, resulta un punto de mezclado líquido/gaseoso o gaseoso/gaseoso. En ambos puntos de mezclado se pudieron producir capas de sulfuro de indio de alta calidad. En particular, la posibilidad de mezclar los dos precursores en un punto de mezclado líquido/gaseoso es, por un lado, atractiva, ya que se pueden emplear métodos de rociado, pero, por otro lado, es sorprendente, ya que se esperaría una formación de polvo en la fase líquida/gaseosa. Para una formación de capa homogénea puede ser ventajoso con miras a una formación de capa homogénea que todos los componentes circulen en flujo laminar sobre el substrato.

Para impedir que se formen ya en el interior del reactor componentes de reacción sólidos no deseados son de importancia decisiva el ajuste de la relación de indio utilizado a azufre utilizado y la elección de la temperatura del substrato. En contraposición a la manifestación hecha en MOLLOY 2007 en el sentido de que en el procedimiento APCVD la tasa de gas no tiene ninguna influencia sobre la estequiometría y, por tanto, se puede generar una sobreoferta de H_2S , se ha visto de manera totalmente sorprendente en la invención - que, en lugar del metal pesado estaño Sn del grupo del carbono, utiliza el metal pesado indio In del grupo del boro - que la proporción del azufre proporcionado representa aquí uno de los dos parámetros principales para lograr una capa delgada de sulfuro de indio de alto valor. Por este motivo, se regula siempre en la invención la alimentación del sulfuro de hidrógeno gaseoso de modo que en la corriente de gas portador se ajuste una concentración de azufre igual o inferior a 1% en volumen. En contraste con la sobreoferta de azufre conocida por MOLLOY 2007, se efectúa así en la invención tan sólo una oferta de azufre extremadamente reducida.

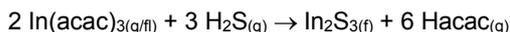
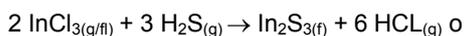
Aparte de los parámetros del procedimiento consistentes en la concentración de H_2S o la concentración de azufre o la relación de indio a H_2S , el segundo parámetro esencial del procedimiento para formar capas homogéneas es la temperatura del substrato. No obstante, se muestra en MOLLOY 2007 una generación de sulfuro de estaño(III) (Sn_2S_3) únicamente a temperaturas del substrato de 475°C a 525°C . Por el contrario, en la invención se pudo ajustar de manera completamente sorprendente una temperatura significativamente más baja del substrato en un intervalo igual o entre 100°C y 275°C para obtener resultados de capa satisfactorios. Esto es especialmente esencial, ya que los absorbedores de células solares, después de su fabricación, aguantan sin sufrir daños solamente temperaturas de hasta aproximadamente 275°C . Asimismo, se ha comprobado que ya a la temperatura extraordinariamente moderada de 100°C , que permite una utilización de casi todo los substratos, especialmente también aquellos a base de plásticos, vidrios o con un revestimiento de material absorbedor en calidad de substrato, es posible la fabricación de una capa delgada de sulfuro de indio según la invención, sin influir negativamente sobre el substrato.

Se ha explicado ya más arriba que en la invención existe la posibilidad de mezclar el precursor que contiene indio en estado líquido (gotitas de líquido en aire = aerosol) con el precursor gaseoso, sin obtener una formación de polvo. Ventajosamente, el precursor que contiene indio puede ser transferido aquí a una fase líquida por disolución en un disolvente y atomización de la solución con un generador de ultrasonidos o un atomizador neumático para generar un aerosol de finísimas gotitas. Como alternativa, el precursor que contiene indio puede ser transferido naturalmente también a una fase gaseosa. Preferiblemente, esto puede efectuarse por conducción de un vapor de disolvente a través del precursor sólido que contiene indio. Por ejemplo, se generan vapores de etanol por burbujeo de gas inerte, por ejemplo N_2 , a través de etanol y luego se conducen tales vapores a través de InCl_3 sólido. Como alternativa adicional, la transferencia a la fase gaseosa puede efectuarse también por disolución en un disolvente y goteo de la suspensión sobre una superficie calentada. El gas inerte circula entonces sobre la superficie calentada y - como antes - conduce el precursor volátil para reunirlo con H_2S y llevarlo al substrato. En ambos casos, se forma un aducto de InCl_3 -etanol volátil que se descompone sobre el substrato en InCl_3 o, en función de la temperatura, también en $\text{In}(\text{Cl},\text{O},\text{OH})$, se deposita y sigue reaccionando aquí para producir In_2S_3 . En paralelo con esto, se puede efectuar en la fase gaseosa o en el aerosol una reacción con H_2S para obtener productos intermedios sulfurados, concretamente de tal manera que no se originen partículas sólidas. Estos productos intermedios pueden seguir reaccionando en la superficie para obtener In_2S_3 . En cualquier caso, se efectúa sobre la superficie caliente del substrato la deposición de In_2S_3 .

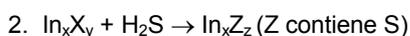
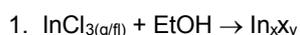
Asimismo, el precursor que contiene indio puede consistir preferiblemente en una sal halogenuro de indio. Entre los halogenuros (halógenos, en inglés halid) se cuentan el flúor, el cloro, el bromo y el yodo. Preferiblemente, la sal halogenuro puede ser cloruro de indio (InCl_3). Como alternativa, el precursor que contiene indio puede ser también un β -dicetonato, preferiblemente acetilacetato de indio ($\text{In}(\text{acac})_3$) o un derivado. Asimismo, el disolvente puede ser en general un alcohol, preferiblemente etanol u otro alcohol, o una acetona, preferiblemente acetona. Por último,

se utiliza preferiblemente una corriente portadora de nitrógeno (N₂).

Una de las mayores ventajas del procedimiento APCVD es el desarrollo del mismo a presión atmosférica (presión ambiente). De este modo, no son necesarios recipientes cerrados ni bombas de vacío. Se pueden materializar sistemas de circulación de una manera sencilla. Análogamente a la presión ambiente, reina preferiblemente también en el recinto de reacción la temperatura del entorno (temperatura ambiente). La alimentación de la energía de reacción para la formación de In₂S₃ se efectúa por el calentamiento del sustrato y por un precalentamiento opcional del precursor utilizado, así como de la corriente de gas portador. Según los materiales anteriormente citados (g = gas, fl = líquido, f = sólido), se desarrollan las siguientes reacciones químicas brutas:



En este caso, se pueden desarrollar aún los pasos intermedios siguientes y se pueden presentar productos intermedios correspondientes (no estequiométricamente):



Un precalentamiento moderado de la mezcla del sulfuro de hidrógeno (H₂S) y la corriente de gas portador acelera la reacción y, por tanto, la tasa de deposición o de crecimiento. El ajuste de la temperatura ambiente o un calentamiento moderado de los precursores fuera del campo de acción del sustrato calentado cuida de que no se presente una formación prematura de polvo en el recinto de reacción.

EJEMPLO DE REALIZACIÓN

Se describe seguidamente con más detalle un ejemplo de síntesis del procedimiento según la invención para la mejor comprensión de ésta. A este fin, la figura muestra un croquis de principio esquemático para el desarrollo del procedimiento (modo de trabajo por lotes, siendo posible también un modo de trabajo en línea).

En la figura 1 se representa un reactor CVD APCVD-R que trabaja a presión atmosférica. Se utiliza un primer precursor PR_{H₂S(g)} en forma de sulfuro de hidrógeno gaseoso H₂S y un segundo precursor PR_{In(g/fl)} que contienen indio In y puede estar en forma gaseosa o líquida (en solución). Asimismo, se añade una corriente de gas inerte IG, siendo opcional el lugar de alimentación mostrado y pudiendo estar situado éste en cualquier otro sitio adecuado. La alimentación de gas del precursor gaseoso PR_{H₂S(g)} se regula aquí, por ejemplo, por medio de una válvula dosificadora DV de modo que se alcance una concentración absoluta de menos de 1% en volumen después del punto de mezclado, estando adaptada la concentración del precursor que contiene indio de tal manera que la capa de sulfuro de indio a fabricar sea especialmente compacta. La relación de H₂S a PR_{In(g/fl)} es también decisiva para la calidad de la capa. La alimentación del segundo precursor PR_{In(g/fl)} se efectúa con una tasa óptima (por ejemplo, 25 μM/min). En el caso de una nebulización del segundo precursor PR_{In(g/fl)} se puede determinar su concentración por medición de reflexión óptica. En caso de una desviación de la concentración absoluta de sulfuro de hidrógeno respecto del valor nominal prefijado (≤ 1% en volumen en la región de mezclado MP), se puede realizar entonces una regulación adicional correspondiente.

La tasa de deposición viene determinada por la concentración del precursor gaseoso PR_{H₂S(g)} y por la temperatura del precursor mixto MPR que se forma en la región de mezclado MP del primer precursor PR_{H₂S(g)} y el segundo precursor PR_{In(g/fl)}. En la región de mezclado MP se obtiene un precursor mixto MPR. Debido a los parámetros seleccionados (reinan la presión ambiente RPR - es decir, la presión atmosférica (la presión media del aire de la atmósfera asciende a la altura del mar a 1013,25 mbar, amplitud de fluctuación de 869,9 mbar a 1085,7 mbar) y la temperatura del entorno RTE (temperatura ambiente, por ejemplo 18°C a 22°C) se efectúa una reacción para obtener productos intermedios sulfurados, pero no tiene lugar una reacción prematura para obtener In₂S₃ ni, por tanto, una formación de polvo. Por el contrario, el precursor mixto MPR es conducido hasta un sustrato SU cuya superficie ha sido calentada a una temperatura T entre 100°C y 275°C. Sobre el sustrato SU o inmediatamente por encima del mismo se forma así una región de reacción RP en la que se descomponen los productos intermedios o reaccionan uno con otro los dos precursores PR_{H₂S(g)} y PR_{In(g/fl)} y estos conducen a una formación de la capa de sulfuro metálico homogénea deseada sobre el sustrato SU. Los productos de reacción UPR no depositados se acumulan y evacúan detrás del sustrato SU y pueden ser reciclados.

EJEMPLO DE FABRICACIÓN PARA UNA CAPA DELGADA HOMOGÉNEA Y COMPACTA DE SULFURO DE INDIO

El cloruro de indio InCl₃ es un sólido con una pequeña presión de vapor, es decir, con un punto de fusión o ebullición muy alto (586°C). Para hacer accesible este material al procedimiento APCVD es necesaria la transformación en un

5 aducto más volátil, por ejemplo con un alcohol. Por este motivo, el InCl_3 se disuelve primero en etanol (alternativamente en acetona, alternativamente en $\text{In}(\text{acac})_3$ en etanol) (concentración 20 mM). Se nebuliza después 1 ml/min de esta solución. El aerosol obtenido es transportado con una corriente de gas portador de nitrógeno a un caudal de 5 l/min y es mezclado con una corriente de gas de 5% de H_2S en Ar, que se alimenta con una tasa de inyección de 15 ml/min.

10 Resulta una concentración absoluta de H_2S de 0,015% en volumen, que está netamente por debajo de 1% en volumen. El precursor mixto MP de gas portador IG, aerosol (precursor que contiene indio $\text{PR}_{\text{In}(\text{g/fl})}$ y gas reactivo (precursor gaseoso $\text{PR}_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})}$) (y eventualmente productos intermedios sulfurados) es conducido después (eventualmente en flujo laminar) al sustrato calentado SU, que presenta una temperatura $T = 200^\circ\text{C}$. Sobre el sustrato calentado SU se forma entonces con una tasa de crecimiento de 9 nm/min una capa compacta de sulfuro de indio In_2S_3 . Se consigue ya también una formación de capa a una temperatura T del sustrato SU = 100°C . No obstante, la tasa de crecimiento asciende entonces aquí a tan sólo 2 nm/min. La temperatura del entorno durante la fabricación es la temperatura ambiente. Un precalentamiento de los gases/la mezcla gaseosa por debajo de la temperatura de deposición (temperatura admisible del sustrato) aumenta la tasa de crecimiento. Cabe hacer notar todavía que la capa de sulfuro de indio contiene también cloro ($\text{In}_2(\text{S}_x\text{Cl}_{2y})_3$ con $x+y=1$), pero esto no repercute desventajosamente sobre la calidad de la capa fabricada, especialmente ni siquiera en su utilización como capa tampón en una célula solar.

LISTA DE SÍMBOLOS DE REFERENCIA

	APCVD-R	Reactor CVD a presión atmosférica
20	DV	Válvula dosificadora
	$\text{PR}_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})}$	Primer precursor (sulfuro de hidrógeno gaseoso H_2S)
	$\text{PR}_{\text{In}(\text{g/fl})}$	Segundo precursor (conteniendo indio)
	G	Gaseoso
	LI	Líquido
25	F	Sólido
	IG	Corriente de gas inerte
	MPR	Precursor mixto
	MP	Región de mezclado
	RPR	Presión del entorno
30	RTE	Temperatura del entorno
	SU	Sustrato
	T	Temperatura
	RP	Región de reacción
	UPR	Productos de reacción no depositados

35

BIBLIOGRAFÍA CITADA

ALLSOP 2006

N. A. Allsop et al.: "Indium Sulfide Thin Films Deposited by the Spray Ion Layer Gas Reaction Technique", Thin Solid Films 513 (2006) 52-56

40 TAHASHI 1997

N. Takahashi et al.: "Growth of InN at High Temperature by Halide Vapor Epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36 (1997) pp. L 743-L 745

DIEHL 1975

45 R. Diehl et al.: "Vapor Growth of Three In_2S_3 Modifications by Iodine Transport", J. of Cryst. Growth 28 (1975) 306-310

SAWADA 2002

- Y. Sawada et al.: "Highly-Conducting Indium-Tin-Oxide Transparent Films fabricated by Spray CVD Using Ethanol Solution of Indium(III) Chloride and Tin(II) Chloride", *Thin Solid Films* 409 (2002) 46-50
- ERNITS 2007**
- 5 K. Ernits et al.: "Characterisation of Ultrasonically Sprayed In_xS_y Buffer Layers for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Solar Cells", *Thin Solid Films* 515 (2007) 6051-6054
- ASIKAINEN 1994**
- T. Asikainen et al.: "Growth of In_2S_3 Thin Films by Atomic Layer Epitaxy", *Appl. Surface Science* 82/83 (1994) 122-125
- NAGHAVI 2003**
- 10 N. Naghavi et al.: "High Efficiency Copper Indium Gallium Diselenide (CIGS) Solar Cells with Indium Sulfide Buffer Layers Deposited by Atomic Layer Chemical Vapor Deposition (ALCVD)", *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 3003; 11:437-443
- AFZAAL 2003**
- Afzaal et al.: "Metal-Organic Chemical Vapor Deposition of $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ Thin Films Using a Single-Source Approach", *J. of Mat. Sc.: Mat in Electr.* 14 (2003) 555-557
- 15 **BARONE 2001**
- Barone et al.: "Deposition of Tin Sulfide Films from Tin(IV) Thiolate Precursors", *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 464-468
- PARKIN 2001**
- Parkin et al.: "The First Single Source Deposition of Tin Sulfide Coatings on Glass: Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition using $[\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ ", *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 1486-1490
- 20 **MOLLOY 2001**
- K. C. Molloy et al.: "New Precursors for the Chemical Vapour Deposition of Tin Sulphide Semiconductors and Related Materials", EPSRC Referencia GR/L56442/01 y GR/L54721/01, 2001

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de deposición química en fase gaseosa a presión atmosférica (APCVD) para fabricar una capa delgada de sulfuro metálico n-semiconductor sobre un sustrato calentado con un precursor que contiene el metal y sulfuro de hidrógeno (H_2S) en calidad de precursor gaseoso reactivo y una corriente de gas portador inerte, **caracterizado** porque, para la fabricación de una capa delgada compacta de sulfuro de indio (In_2S_3) se transfiere a una fase líquida o gaseosa un precursor que contiene indio ($PR_{In(g/fl)}$), que posee él mismo una alta presión de vapor o forma un aducto volátil con un disolvente, se mezcla dicho precursor en una región de mezclado (MP) con la corriente de gas portador inerte (IG) y con el sulfuro de hidrógeno ($PR_{H_2S(g)}$), que se alimenta en una cantidad tal que resulte una concentración absoluta del sulfuro de hidrógeno (H_2S) igual o inferior a 1% en volumen, y se conduce dicha mezcla hacia el sustrato (SU) calentado a una temperatura (T) con $100^{\circ}C \leq T \leq 275^{\circ}C$, eligiéndose la concentración de In del precursor que contiene indio ($PR_{In(g/fl)}$) de modo que la capa delgada de sulfuro de indio (In_2S_3) a fabricar sea compacta.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se barre el sustrato (SU) con una corriente laminar.
3. Procedimiento APCVD según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el precursor que contiene indio ($PR_{In(fl)}$) es transferido a una fase líquida por disolución en un disolvente y atomización de la solución con un generador de ultrasonidos o un atomizador neumático para generar un aerosol de gotas finísimas.
4. Procedimiento APCVD según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el precursor que contiene indio ($PR_{In(g)}$) es transferido a una fase gaseosa por conducción de un vapor de disolvente a través del precursor sólido que contiene indio ($PR_{In(fl)}$).
5. Procedimiento APCVD según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el precursor que contiene indio ($PR_{In(g)}$) es transferido a una fase gaseosa por disolución en un disolvente y goteo de la solución sobre una superficie calentada.
6. Procedimiento APCVD según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el precursor que contiene indio ($PR_{In(g/fl)}$) es una sal halogenuro de indio o su aducto con disolvente.
7. Procedimiento APCVD según la reivindicación 6, **caracterizado** porque la sal halogenuro es $InCl_3$.
8. Procedimiento APCVD según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el precursor que contiene indio ($PR_{In(g/fl)}$) es un β -dicetonato.
9. Procedimiento APCVD según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el β -dicetonato es acetilacetato de indio ($In(acac)_3$).
10. Procedimiento APCVD según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el disolvente es un alcohol o una cetona.
11. Procedimiento APCVD según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el disolvente es etanol o acetona.
12. Procedimiento APCVD según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la corriente de gas portador (IG) es N_2 .
13. Procedimiento APCVD según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en el entorno del sustrato calentado (SU) reina la temperatura ambiente (RTE).
14. Procedimiento APCVD según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se precalienta el sulfuro de hidrógeno (H_2S) o la mezcla (MPR) del sulfuro de hidrógeno (H_2S) y la corriente de gas portador (IG).

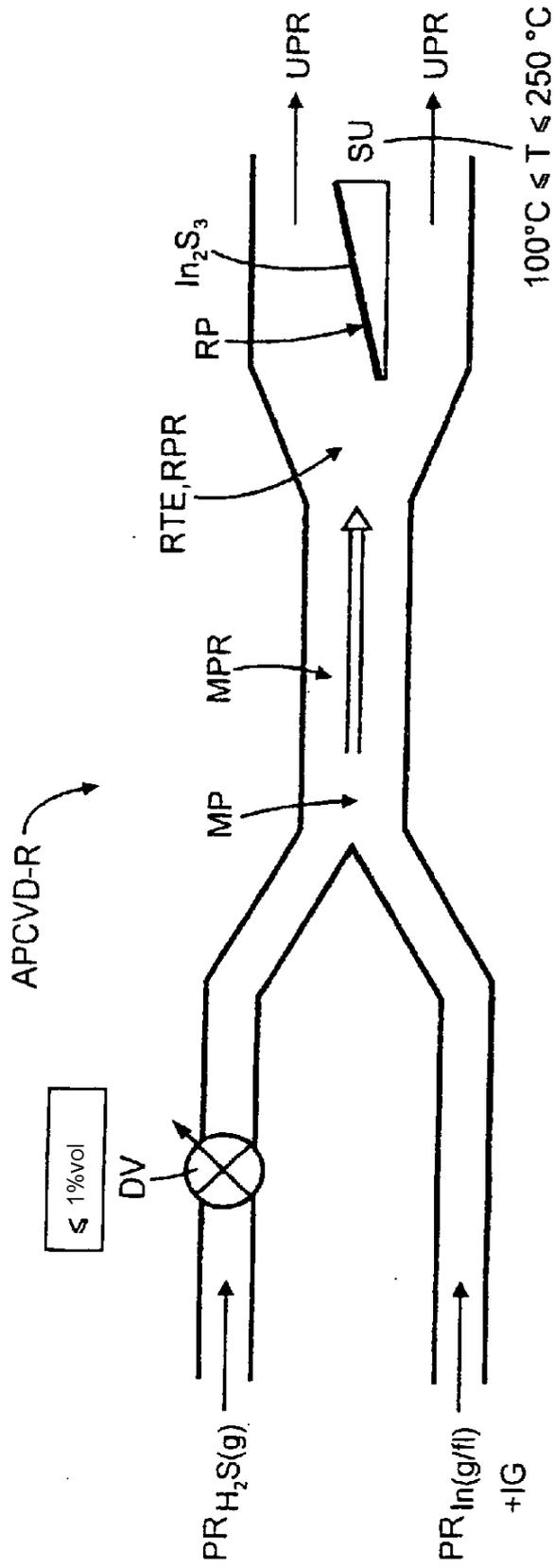


Fig.