

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 423**

51 Int. Cl.:  
**H01L 31/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08861948 .1**  
96 Fecha de presentación: **10.12.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2238626**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.2010**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un heterocontacto que tiene una capa amortiguadora doble**

30 Prioridad:  
**14.12.2007 DE 102007060236**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.05.2012**

73 Titular/es:  
**HELMHOLTZ-ZENTRUM BERLIN FÜR  
MATERIALIEN UND ENERGIE GMBH  
GLIENICKER STRASSE 100  
14109 BERLIN, DE**

72 Inventor/es:  
**ANDRES, Stefan;  
LEHMANN, Carsten y  
PETTENKOFER, Christian**

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 380 423 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 para la producción de un heterocontacto que tiene una capa amortiguadora doble

El invento se refiere a un procedimiento para la producción de un heterocontacto que tiene una capa amortiguadora doble entre una capa semiconductora basada en un calcogenuro activo y una capa de contacto de ventana de ZnO.

5 En elementos componentes de semiconductores sobre la base de un heterocontacto (p.ej., una celda solar) el rendimiento y/o la eficiencia se determinan esencialmente mediante la adaptación a una banda junto a la interfase de los materiales utilizados. En el caso de celdas solares de capa delgada constituidas sobre la base de una calcopirita, el heterocontacto está establecido entre la calcopirita ( $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ) como material absorbente y óxido de zinc como electrodo frontal transparente.

10 Con el fin de producir eficientes celdas solares de capa delgada sobre la base de una calcopirita, de acuerdo con el estado actual de la técnica se necesita una capa amortiguadora de sulfuro de cadmio (CdS) junto a la interfase (véase, por ejemplo, en "Minimodules from a  $\text{CuInS}_2$  baseline process" [Minimódulos procedentes de un proceso de línea de base con  $\text{CuInS}_2$ ]; Thin Solid Films [Delgadas películas sólidas]; 431-432 (2003) 534-537 o "Solar cells based on  $\text{CuInS}_2$  - an overview" [Celdas solares basadas en  $\text{CuInS}_2$ , una visión de conjunto], Thin Solid Films; 480-481 (2005) 509-514).

Esta capa amortiguadora mejora ciertamente la adaptación a una banda del heterocontacto, pero conduce a los siguientes problemas tecnológicos:

- La utilización de cadmio como el metal pesado constituye un alto riesgo a causa de su alta toxicidad.
- Tanto el elemento absorbente, como también las capas de ZnO se preparan in situ a través de métodos que trabajan en vacío. La capa amortiguadora de CdS o también otras capas amortiguadoras se preparan sin embargo exclusivamente una mediante deposición química en húmedo del baño. De esta manera se impide un proceso en línea universal para la producción *in situ* de las celdas solares de capa delgada.

25 Además de esto, el crecimiento del elemento absorbente de calcopirita conduce en la mayor parte de los casos a una fase de sulfato de cobre metálico ( $\text{CuS}$ ) junto a la superficie. También esta fase ajena es eliminada por vía química en húmedo en los procedimientos hoy en día usados.

30 En los últimos tiempos se emprendieron esfuerzos para extender el uso de compuestos de zinc también a las capas amortiguadoras para celdas solares de CIS y por lo tanto trabajar sin Cd. Así, en J. Appl. Phys. 99, 123503 (2006) se informa acerca de una capa amortiguadora doble a base de  $\text{ZnS}/\text{Zn}(\text{S},\text{O})$  sobre el elemento absorbente de una celda solar de capa delgada de  $\text{CuInS}_2$ , que se produce mediante una deposición química del baño. En este caso, en un primer estadio de este procedimiento, se deposita una delgada capa de ZnS sobre la capa del elemento absorbente de CIS. En el segundo estadio de la deposición del baño se aumenta esencialmente la velocidad de deposición, lo cual conduce a la formación de una capa de  $\text{Zn}(\text{S},\text{O})$  que no es pura en cuanto a la fase.

35 En Chem. Phys. Lett. 433 (2006) 71-74 se expone que un alto grado de eficiencia de una celda solar de capa delgada de  $\text{CuInS}_2$  con la capa amortiguadora doble a base de  $\text{ZnS}/\text{Zn}(\text{S},\text{O})$  antes mencionada y producida mediante deposición química de un baño, solamente se consigue mediante un tratamiento térmico posterior que, sin embargo, no provoca ninguna modificación esencial en la capa amortiguadora doble.

En el caso de los dos procedimientos químicos en húmedo que se han mencionado en último término, no es posible tampoco una integración en línea a la escala industrial.

40 A partir del documento de patente de los EE.UU. US 4.612.411 se conoce una celda solar de capa delgada, en la que sobre una capa de CIS se aplica, mediante una CVD (deposición química desde la fase de vapor) o respectivamente de LTCVD (deposición química desde la fase de vapor a baja temperatura) una capa amortiguadora de ZnO de alta resistencia eléctrica y sobre ésta se aplica una capa de ventana de ZnO de baja resistencia eléctrica. El procedimiento descrito hace posible ciertamente una integración en línea en un proceso para la producción a escala industrial de celdas solares de CIS, pero aquí no se describe la producción de una capa amortiguadora doble.

50 En el documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2006/0180200 A1 se ha descrito, por fin, una capa amortiguadora doble, en cuyo caso sobre una capa de CIGS se dispone primeramente una primera capa amortiguadora de  $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$  y después de esto - en una segunda etapa de deposición - una segunda capa amortiguadora, a saber una capa de ZnO. Ambas capas amortiguadoras se depositan consecutivamente mediante una deposición de capa atómica (ALD, acrónimo de Atomic Layer Deposition), siendo transformada la capa amortiguadora de  $\text{Zn}(\text{O}_x, \text{S}_{1-x})$ , con  $x$  comprendido entre 0 y 0,9, mediante una transición, en la capa de ZnO. El

procedimiento de ALD es costoso desde puntos de vista cronológicos y técnicos a causa de la necesaria limpieza regular de la cámara mediante impulsos de nitrógeno.

Además, es conocido, y se describe por ejemplo en las citas de Forschungsverbund Sonnenenergie (Asociación de investigación de energía solar], Workshop (Foro profesional] 2005, páginas 25-27 y de Annual Report 2005, Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH, páginas 92-93, el hecho de aplicar un óxido de zinc mediante una MOMBE (acrónimo de Metal Organic Molecular Beam Epitaxie = epitaxia de haces moleculares orgánicos metálicos) sobre  $Al_2O_3$  o ZnO o SiC, con el fin de investigar la estructura electrónica de las capas de ZnO que han crecido de tal manera.

Es misión del invento, por fin, indicar otro procedimiento para la producción de un heterocontacto que tiene una capa amortiguadora doble entre una capa semiconductor activa basada en un calcogenuro y una capa de contacto de ventana de ZnO, el cual no contenga ninguna etapa de proceso químico en húmedo, y que en particular se encaje en un proceso de producción en línea para celdas solares de capa delgada de CIS, pero que en tal contexto se contente sin la utilización de CdS para la capa amortiguadora, y se pueda llevar a cabo con mayor rapidez y con menor gasto que los procedimientos conocidos hasta ahora según el estado de la técnica. El procedimiento debe de hacer posible en este caso una adaptación óptima a una banda de las capas del heterocontacto, según sea la finalidad de uso.

El problema planteado por esta misión es resuelto conforme al invento mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 1.

La solución conforme al invento prevé producir, mediante un procedimiento de MOMBE, un heterocontacto directo entre una capa semiconductor basada en un calcogenuro y una capa de contacto de ventana de ZnO, habiéndose mostrado de un modo sorprendente que intrínsecamente se forma una capa amortiguadora muy delgada de ZnX, con  $X = S, Se, Te$ , entre la capa semiconductor y la segunda capa amortiguadora parcial, pura en cuanto a la fase, de la capa de ZnO, cuya formación no hace necesaria ninguna otra etapa de procedimiento - tal como la que se describe en el estado de la técnica -. La capa de contacto de ventana de ZnO es aplicada luego con medios usuales, conocidos según el estado de la técnica, sobre la capa amortiguadora que tiene las dos capas parciales puras en cuanto a la fase.

En el caso de una capa absorbente de  $CuInS_2$ , la capa amortiguadora de sulfuro de zinc (ZnS) que se forma espontáneamente, desaloja al sulfuro de cobre (CuS) en exceso, eventualmente presente junto a la interfase, desde la superficie, de manera tal que es improcedente una etapa de preparación química en húmedo para la eliminación del CuS. También para otros materiales semiconductores basados en calcogenuros se espera un tal efecto de la capa de Zn y un calcógeno.

No es necesaria, en el caso de procedimiento conforme al invento, la utilización de CdS como capa amortiguadora.

En unas formas de realización del invento está previsto utilizar, como capa semiconductor activa basada en un calcogenuro, una capa semiconductor I-III-VI con una estructura de calcopirita, en particular una que contiene azufre - y para este fin una capa de  $CuInS_2$ .

En otra forma de realización está previsto utilizar como materiales precursores dietil-zinc y agua. La presión de los materiales precursores gaseosos se ajusta para que sea menor que  $10^{-4}$  mbar.

Con la etapa de procedimiento de la deposición según el procedimiento conforme al invento mediante una MOMBE, en cuyo caso los materiales precursores son depositados, mediando mantenimiento de la temperatura ajustada y de la presión ajustada, sobre la superficie de la capa semiconductor en función de la velocidad de crecimiento, se forma tanto una capa amortiguadora parcial a base de ZnO pura en cuanto a la fase - tal como se ha mencionado - pero en primer lugar se aplica sobre la capa semiconductor - tal como se mostró de una manera sorprendente - una capa amortiguadora de ZnX, con  $X = S, Se, Te$ , muy delgada, formada intrínsecamente entre la capa semiconductor y la segunda capa parcial pura en cuanto a la fase, esto es la capa de ZnO. Esta capa de ZnX, con  $X = S, Se, Te$ , situada entremedias, está caracterizada porque ella no contiene nada de oxígeno. Por consiguiente, el heterocontacto tiene una capa amortiguadora a base de dos capas parciales puras en cuanto a la fase, lo cual hace posible una adaptación mejorada a una banda.

El invento se debe de describir con mayor detalle en el siguiente ejemplo de realización con ayuda de dibujos.

En este caso muestran

La Fig. 1: una representación esquemática de la cinética de crecimiento de la capa amortiguadora doble para una MOMBE;

La Fig. 2: muestra una representación esquemática de la estructura del heterocontacto producido con el procedimiento conforme al invento;

La Fig. 3: muestra el diagrama de bandas del heterocontacto según la Fig. 2.

El procedimiento de MOMBE, empleado para la producción de un heterocontacto que tiene por lo menos una capa amortiguadora que contiene ZnO a base de dos capas parciales puras en cuanto a la fase, constituye - tal como es conocido - una técnica híbrida a base de una epitaxia de haces moleculares (MBE) habitual y una deposición química desde una fase gaseosa (CVD). La MOMBE reúne en tal caso las ventajas de ambas técnicas de deposición. Por una parte, el haz dirigido de las fuentes permite la preparación de heterocontactos semiconductores abruptos con una exactitud situada en la región de una monocapa. Por otro lado, la utilización de sustancias de partida gaseosas permite un control exacto del flujo de material y un sencillo escalonamiento del proceso a usos en grandes superficies.

Los precursores para el proceso de MOMBE, en este ejemplo de realización dietil-zinc  $Zn(C_2H_5)_2$  y agua  $H_2O$ , se infiltran en el estado gaseoso dentro de la cámara de crecimiento. Si en tal caso la presión se dosifica de tal manera que en ningún momento ella sea más alta que  $10^{-4}$  mbar, la longitud media del camino libre,  $\lambda$ , de la molécula es mayor que la distancia entre la entrada y el sustrato. Las fuentes pueden ser consideradas por lo tanto como unos haces moleculares dirigidos. Junto a la superficie calentada del sustrato, por ejemplo una superficie de  $CuInS_2$ , los precursores se descomponen por pirólisis y reaccionan entre ellos. Esto se muestra de una manera esquemática en la Figura 1.

En principio, el procedimiento, sin embargo, no está limitado a los precursores mencionados. También se pueden emplear otros precursores que contienen zinc y oxígeno que poseen una apropiada presión de vapor y que reaccionan entre ellos para formar óxido de zinc.

El concreto ejemplo de realización para la producción de una capa amortiguadora que tiene dos capas parciales puras en cuanto a la fase de un heterocontacto para una capa de  $CuInS_2$  y una capa de ventana de ZnO, comprende las etapas de procedimiento que transcurren en cámaras de UHV (de ultra alto vacío).

- preparación del sustrato de  $CuInS_2$  tal como se describe en "Epitaxial  $CuInS_2$  on Si(111) using di-tert-butyl disulfide as sulphur precursor" [ $CuInS_2$  epitaxial sobre Si(111) usando disulfuro de di-terc-butilo como precursor del azufre]; Thin Solid Films; 480-481; 347-351;
- infiltración del sustrato de  $CuInS_2$  en la cámara para MOMBE;
- calentamiento del sustrato durante 10 min a  $450^\circ C$ ;
- regulación de la presión del dietil-zinc a  $p_{DEZ} = 2 \cdot 10^{-6}$  mbar;
- regulación de la presión del agua a  $p_{H_2O} = 8 \cdot 10^{-6}$  mbar;
- comienzo de la deposición mediante rotación del manipulador en la dirección orientada hacia las fuentes de precursores;
- deposición con un período de tiempo definida de deposición y con una temperatura del sustrato de  $T_S = 450^\circ C$ ;
- terminación de la deposición mediante rotación del manipulador en la dirección apartada de las fuentes de precursores;
- cierre de las fuentes de precursores,
- retirada de la muestra con la heteroestructura producida.

Puesto que las cámaras de UHV, en las que transcurre el procedimiento, están comunicadas unas con otras mediante un sistema de transferencia, se pueden excluir las impurezas atmosféricas.

En conjunto se llevaron a cabo diez etapas de deposición, siendo de 5 s la duración de la etapa más corta y de 30 min la de la etapa más larga. Toda vez que en el espectro de fotoelectrones no se podía observar ya ninguna emisión del sustrato, no se llevaron a cabo ningunas otras etapas de deposición.

El resultado de este proceso está representado esquemáticamente en la Fig. 2 y muestra una capa de  $CuInS_2$ , con una capa amortiguadora aplicada, que se compone de dos capas parciales puras en cuanto a la fase, a base de una capa de ZnS muy delgada y de una capa de ZnO, sobre la cual luego en la constitución ulterior de elementos constructivos se aplica una capa de ventana de ZnO.

El correspondiente diagrama de bandas está representado en la Fig. 3. La adaptación a una banda, determinada mediante espectroscopía de fotoelectrones de la estructura mostrada esquemáticamente en la Fig. 2, muestra una óptima transición en la banda de conducción sin desplazamiento junto a la interfase.

Tal como ya se ha mencionado, el procedimiento conforme al invento hace posible un proceso en línea para la producción de celdas solares de capa delgada constituidas sobre la base de una calcopirita, en el que se puede prescindir de la utilización del tóxico cadmio.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la producción de un heterocontacto que tiene una capa amortiguadora doble entre una capa semiconductor activa basada en un calcogenuro y una capa de contacto de ventana, **caracterizado porque**

- 5 - la capa semiconductor activa basada en un calcogenuro se infiltra en una cámara para la MOMBÉ,
- después de esto la capa semiconductor se ajusta a una temperatura comprendida entre 200°C y 550°C,
- se utilizan materiales precursores gaseosos que contienen zinc y oxígeno, cuya presión se ajusta para que sea menor que  $10^{-4}$  mbar, efectuándose la reacción de las moléculas de los precursores solamente junto a la superficie de la capa semiconductor,
- 10 - a continuación, los materiales precursores se depositan, mediando mantenimiento de la temperatura ajustada y de la presión ajustada sobre la superficie de la capa semiconductor, en hasta 10 etapas de deposición con una respectiva duración de la deposición comprendida entre 5 s y 30 min,
- luego, la aportación de los materiales precursores se termina, cuando en el espectro de la corriente de fotoelectrones ya no se observa ninguna emisión del sustrato, y
- 15 - al final, la capa semiconductor activa basada en un calcogenuro, con la capa amortiguadora resultante, se deja salir, teniendo la resultante capa amortiguadora dos capas parciales puras en cuanto a la fase, a saber una capa de ZnO y una capa de ZnX resultante intrínsecamente, significando X S o Se o Te.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como la capa semiconductor activa basada en un calcogenuro se utiliza una capa semiconductor I-III-VI con una estructura de calcopirita.

20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** se utiliza una capa semiconductor I-III-VI que contiene azufre, con una estructura de calcopirita.

25 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** se utiliza una capa de  $\text{CuInS}_2$ .

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como materiales precursores se utilizan dietil-zinc y agua.

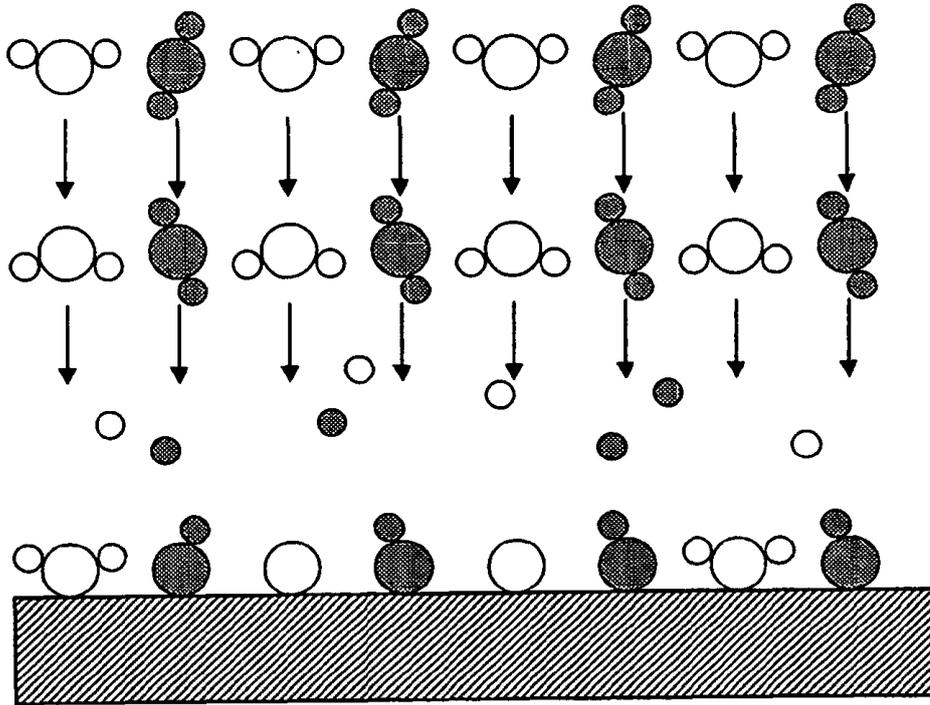


Fig. 1

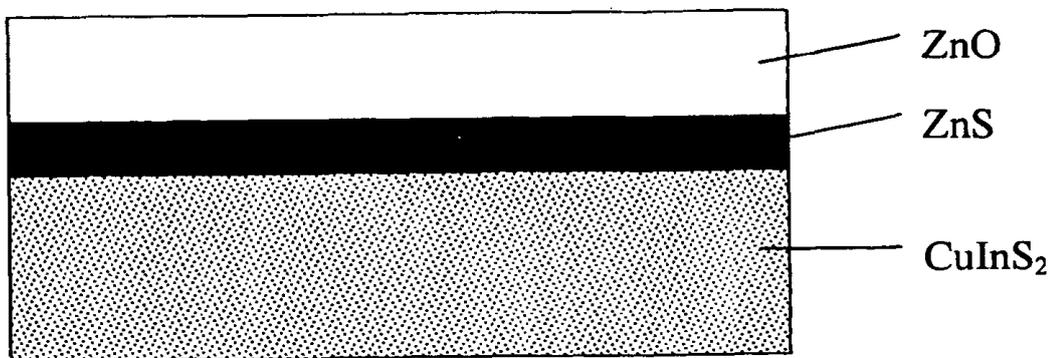


Fig. 2

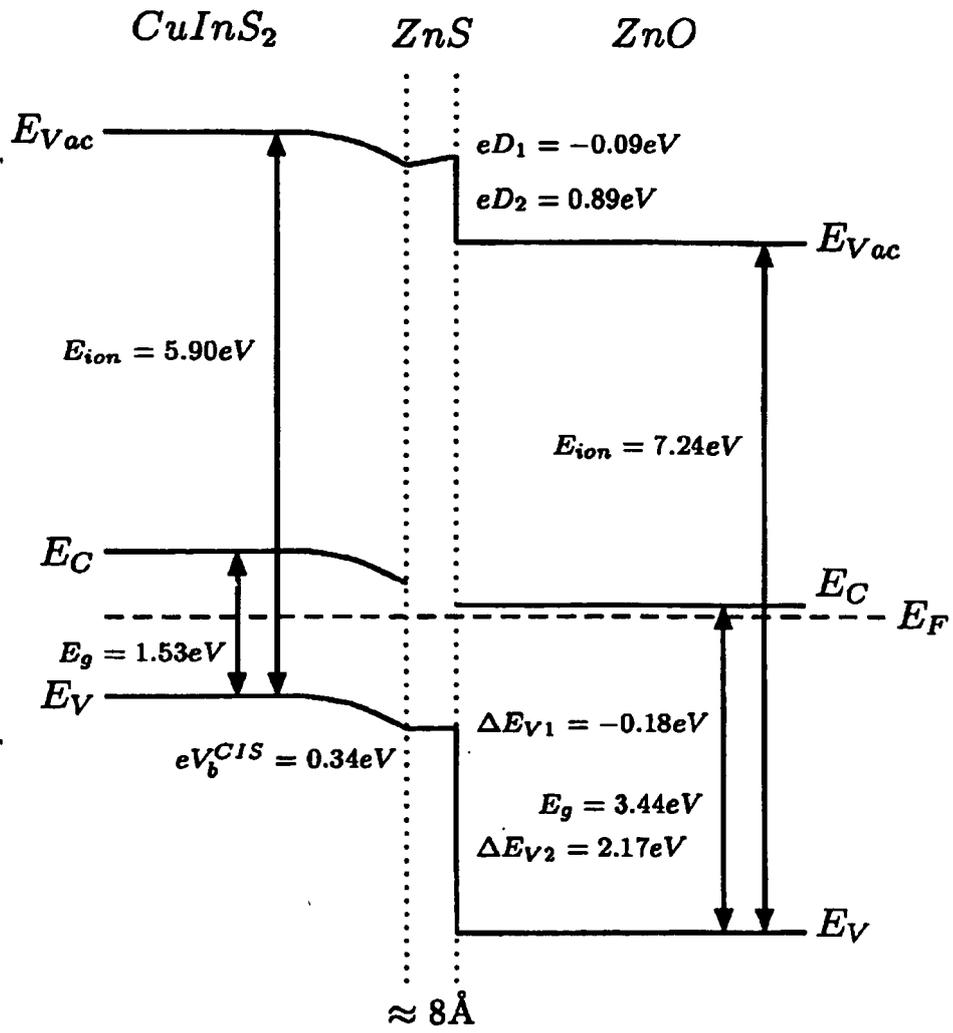


Fig. 3