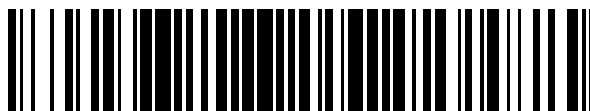


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 255**

51 Int. Cl.:
H01L 31/0336 (2006.01)
H01L 31/072 (2012.01)
H01L 31/032 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10170372 .6**
96 Fecha de presentación: **19.12.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **2239782**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.2010**

54 Título: **Dispositivo fotovoltaico de película delgada**

30 Prioridad:
21.12.2005 EP 05112605

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.11.2012

73 Titular/es:
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)
18, AVENUE D'ALSACE
92400 COURBEVOIE, FR

72 Inventor/es:
NIESEN, THOMAS y
PROBST, VOLKER

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 391 255 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

Dispositivo fotovoltaico de película delgada.

Campo de la invención

La invención se refiere a un dispositivo fotovoltaico de película delgada.

5 Antecedentes de la invención

Una clase particular de dispositivos fotovoltaicos de película delgada tiene una capa absorbente formada por un semiconductor del grupo I-III-VI, también referido como un semiconductor de calcopirita. Generalmente, un semiconductor tal es del tipo de diseleniuro de cobre e indio ("CIS"), en el que esta expresión ha de entenderse de tal modo que el indio se puede reemplazar parcial o completamente por galio y/o aluminio, y el selenio se puede reemplazar parcial o completamente por azufre. Los semiconductores de tipo CIS incluyen los caracterizados mediante la fórmula $CuIn_xGa_yAl_{(1-x-y)}Se_2S_{(2-z)}$, en la que $x+y \leq 1$ y $z \leq 2$. Los casos especiales de capas de tipo CIS también se denominan, por ejemplo, CIGS o CIGSS. La capa de tipo CIS puede comprender además una baja concentración, trazas, o una concentración de dopaje de uno o más elementos o compuestos adicionales. En particular, elementos alcalinos tales como el sodio, el potasio, el rubidio, el cesio y/o el francio, o compuestos alcalinos. Típicamente, la concentración de tales constituyentes adicionales es 5% en peso o menos, preferiblemente 3% en peso o menos.

Típicamente, la capa de tipo CIS se dispone en un electrodo posterior de una película de un metal tal como el Mo que se soporta mediante un sustrato, típicamente vidrio sódico-cálcico, pero también es posible utilizar otros sustratos. Preferiblemente, entre el sustrato de vidrio y el electrodo posterior se dispone una capa de barrera contra la difusión, tal como de nitruro de silicio o de óxido de silicio.

Típicamente, el dispositivo fotovoltaico de película delgada se completa depositando sobre la capa de tipo CIS una capa amortiguadora de sulfuro de cadmio, seguida por una o más capas de un óxido metálico transparente, a menudo óxido de cinc, sobre las que se disponen unos contactos metálicos. La capa superior del óxido metálico se dispone para que sea un semiconductor tipo n, por ejemplo, dopando el ZnO con boro o aluminio.

En la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, tales como las celdas solares y los módulos solares, se desea optimizar varios parámetros, tales como la eficacia, el voltaje de circuito abierto, la intensidad de corriente de cortocircuito, el factor de forma, y al mismo tiempo se desea cumplir algunas exigencias, tales como la estabilidad y la resistencia a largo plazo frente a influencias medioambientales tales como la temperatura y la humedad. Un objetivo adicional es minimizar o eliminar el uso de cadmio.

La patente de EE.UU. N° 4.612.411 describe un dispositivo fotovoltaico de película delgada que comprende sucesivamente una capa de un semiconductor de diseleniuro de cobre e indio tipo p, una capa de óxido de cinc de alta resistividad y una capa de óxido de cinc de baja resistividad, en el que ambas capas de óxido de cinc se depositan mediante deposición química en fase vapor ("CVD"). No está presente una capa amortiguadora de CdS. El óxido de cinc de alta resistividad puede comprender además azufre. En un procedimiento de CVD, el sustrato se expone a una composición en fase vapor químicamente reactiva, en el que la reacción que tiene lugar sobre la superficie del sustrato produce el depósito deseado en forma de película. Aunque con una celda tal se puede conseguir un buen rendimiento eléctrico, en la publicación de Solicitud de Patente Internacional N° WO 97/36334 se ha informado que los módulos con óxido de cinc depositado por CVD muestran una degradación relativamente grande en el ensayo llamado de calor húmedo, y que este problema se puede resolver disponiendo una capa de barrera adicional encima del ZnO. El documento de patente de EE.UU. N° 5.871.630 describe una celda solar a base de CIS.

La publicación de Solicitud de Patente Europea N° EP-0604801 A2 describe un dispositivo fotovoltaico de película delgada que comprende una película de un semiconductor sobre la que se ha depositado químicamente a partir de la solución una película aislante de óxido de cinc, y acto seguido un óxido de cinc de tipo n depositado por CVD.

En un procedimiento actualmente preferido como se describe en J. Palm, V. Probst y F. H. Karg, "Second generation CIS solar modules", Solar Energy, vol. 77, pág. 757-765, 2004, se emplea una capa amortiguadora de CdS, sobre la que se deposita una capa delgada (ca. 75 nm) de ZnO intrínseco mediante pulverización catódica por RF (radiofrecuencia) de magnetrón a partir de un anticátodo cerámico de ZnO. Posteriormente, se deposita una capa de ZnO de tipo n de 600-800 nm de espesor mediante pulverización catódica de corriente continua (DC) de magnetrón a partir de un anticátodo de ZnO-Al₂O₃. La publicación de patente de EE.UU. N° 5.871.630 describe otro procedimiento en el que se deposita una capa de CdS, y a continuación dos capas de óxido de cinc obtenidas por pulverización catódica por RF. Otro método de deposición se comenta en el artículo "High efficiency chalkopyrite solar cells with ILGAR-ZnO WEL-device characteristics subject to the WEL composition", M. Bär et al., registro de conferencias de la 29ª Conferencia IEEE de especialistas en fotovoltaica, vol. 29, 10 de Mayo de 2002. El ZnO se deposita usando una reacción de gases y capas iónicas (ILGAR, siglas del inglés "Ion Layer Gas Reaction"), método que incluye en primer lugar la inmersión del sustrato en una solución de un precursor de Zn²⁺, el secado, y la conversión química del precursor sólido en una atmósfera gaseosa.

La investigación se ha encaminado a encontrar alternativas al CdS para uso como capa amortiguadora encima de la capa absorbente de tipo CIS. La memoria descriptiva de la patente alemana DE-4440878 C1 describe una celda solar de película delgada de tipo CIS con una capa amortiguadora sin cadmio que incluye un compuesto ternario de un componente metálico, azufre e hidrógeno, en la que el componente metálico es indio o estaño, y con una capa ventana de ZnO encima. Los artículos "Performance improvement of CIGS based modules by depositing high-quality Ga-doped ZnO windows with magnetron sputtering", Baosheng Sang et al., Solar Energy Materials & Solar Cells 67 (2001) 237-245; "18% Efficiency Cd-free Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells using chemical bath deposition (CBD) -ZnS buffer layers", Tokio Nakada et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002), pág. L165-L167; "Highly efficient Cu(Ga, In) (S, Se)₂ thin film solar cells with zinc-compound buffer layers", A. Ennaoui et al., Thin Solid Films 431-432 (2003), 335-339; "Atomic layer deposition of ZnO(O, S) buffer layers for high efficiency Cu(In, Ga)Se₂ solar cells", Ch. Plazer-Björkman et al., Proc. de la 3ª Conferencia Mundial sobre Conversión de Energía Fotovoltaica, Osaka, Japón, 2003; "Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cells with buffer layer alternative to CdS", R.N. Bhattacharya et al., Solar Energy 77 (2004), 679-683, describen varios materiales alternativos tales que incluyen el ZnO, ZnS, Zn(O, S), ZnS(O, OH), dopados con Ga, para capas amortiguadoras interpuestas entre la capa de tipo CIS y una o más capas ventana de ZnO obtenidas por pulverización catódica.

El artículo "Development of Cu(In, Ga)Se₂-based thin-film PV modules with a Zn(O, S, OH)_x buffer layer", Katsumi Kushiya, Solar Energy 77 (2004), 717-724, describe una capa amortiguadora de Zn(O, S, OH)_x depositada mediante deposición de baño químico entre una capa de Cu(In, Ga)Se₂ y una capa ventana de óxido de cinc dopado con boro depositada mediante deposición química en fase vapor de un metal orgánico.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un dispositivo fotovoltaico a base de una capa absorbente de tipo CIS con un rendimiento mejorado.

Compendio de la invención

La invención proporciona un dispositivo fotovoltaico de película delgada según se expresa en la reivindicación 1.

El solicitante ha encontrado que la combinación de una capa de óxido de cinc intrínseco, depositado mediante deposición química en fase vapor, y una capa de un semiconductor de óxido de cinc dopado, depositado de otra manera, proporciona un módulo fotovoltaico de rendimiento mejorado por que se consiguen unas buenas propiedades eléctricas al mismo tiempo que una buena resistencia al calor húmedo.

La expresión "tipo de dopaje primero" o "tipo de dopaje segundo", con referencia a una capa de un semiconductor, se usa para referirse a una capa dopada tanto tipo n como tipo p.

La capa tercera se puede depositar, por ejemplo, mediante rociado pirolítico, epitaxia de haces moleculares (MBE, siglas del inglés "molecular beam epitaxy"), un procedimiento sol-gel, evaporación por arco asistida por plasma al vacío, electrodeposición.

Preferiblemente, la capa tercera es de ZnO depositado por pulverización catódica, más preferiblemente de ZnO depositado mediante un procedimiento de pulverización catódica DC. Se prefieren la deposición por pulverización catódica y otros procedimientos no químicos.

El solicitante ha verificado que el ZnO depositado por CVD es menos compacto que otros ZnO, y esto se considera la causa principal de la limitada estabilidad frente al calor húmedo. En particular, se cree que el ZnO depositado por pulverización catódica es más compacto y tiene una microestructura diferente, y por lo tanto se cree que aumenta la estabilidad frente al calor húmedo.

En una realización particular, el procedimiento puede comprender además la etapa a1), entre las etapas a) y b), consistente en proporcionar una capa cuarta. Entonces, el dispositivo comprende además una capa cuarta entre las capas primera y segunda. La capa cuarta puede ser, en particular, una capa amortiguadora.

La capa cuarta es diferente de las capas primera y segunda, y puede ser de CdS, pero preferiblemente la capa cuarta no tiene cadmio. En particular, la capa cuarta puede comprender un metal sin cadmio, tal como Zn, In, Sn, y oxígeno y/o azufre. Más preferiblemente la capa cuarta comprende un metal sin cadmio, oxígeno y azufre. En una forma particularmente ventajosa, la capa contiene parte o sustancialmente todo el oxígeno en forma de grupos hidroxilo. Un ejemplo es una capa de Zn(S, O, OH). Esta notación se usa para referirse a una capa que consiste sustancialmente en Zn, S, O y OH. Esta capa puede ser una mezcla de sustancialmente ZnO, ZnS, Zn(OH)₂, como describe Kushiya, en Solar Energy 77 (2004), pág. 717-724, como capa amortiguadora Zn(O, S, OH)_x. Otras capas adecuadas se pueden formar a partir de In₂S₃, ZnSe y/o SnO₂, en las que, dependiendo de nuevo del método de deposición, se puede incluir una cierta cantidad de grupos hidroxilo. La capa cuarta, en particular de Zn(S, O, OH), se puede proporcionar mediante deposición de baño químico.

En otra realización, la capa segunda está en contacto por superposición con la capa primera, de modo que no se dispone una capa amortiguadora adicional.

Convenientemente, la capa tercera está en contacto por superposición con la capa segunda.

Breve descripción de los dibujos

Ahora se describe la invención con más detalle y con referencia a los dibujos anexos, en los que:

La Figura 1 muestra esquemáticamente una primera realización de un dispositivo fotovoltaico según la invención; y la Figura 2 muestra esquemáticamente una segunda realización de un dispositivo fotovoltaico según la invención.

- 5 Cuando se usan referencias numéricas semejantes en figuras diferentes, ellas se refieren a los mismos o similares objetos.

Descripción detallada de la invención

10 Se hace referencia a la Figura 1 que muestra esquemáticamente un corte transversal a lo largo de un dispositivo fotovoltaico 10 de película delgada según la presente invención. La celda solar 10 se soporta en un sustrato 12 que típicamente es de vidrio con un espesor de alrededor de 1 a 3 milímetros. Un contacto eléctrico posterior comprende una capa metálica 14 depositada sobre el sustrato 12. En la realización preferida, típicamente, la capa 14 comprende o consiste en molibdeno que se ha depositado mediante pulverización catódica hasta un espesor de alrededor de 0,2 a 2 micrómetros. Encima del electrodo posterior 14 se dispone una capa 16 (capa primera) de un semiconductor del tipo CIS tipo p, que tiene un espesor de alrededor de 0,2 a 2 micrómetros.

15 La capa CIS (16) se puede formar mediante cualquier método disponible en la técnica. Un método preferido incluye la deposición por pulverización catódica de una secuencia de capas que comprenden los constituyentes metálicos de la capa CIS, depositando opcionalmente una capa de Se por deposición en fase vapor, seguido por un rápido tratamiento térmico. Un procedimiento preferido se describe en J. Palm, V. Probst y F. H. Karg, "Second generation CIS solar modules", Solar Energy, vol. 77, pág. 757-765, 2004.

20 Entre las capas 12 y 14 se puede disponer una capa de barrera contra la difusión (no mostrada), que sirve para suprimir la difusión de los metales alcalinos del sustrato de vidrio al interior de la capa CIS 16. Además, preferiblemente la capa CIS contiene una cantidad controlada de Na, como se describe en la patente de EE.UU. N° 5.626.688.

25 Según la invención, encima de la capa CIS se dispone una capa 18 de ZnO intrínseco (capa segunda) mediante deposición química en fase vapor. El ZnO intrínseco también se refiere como i-ZnO, ZnO de alta resistividad, ZnO no dopado. En la descripción y en las reivindicaciones, la expresión "ZnO intrínseco" se usa para referirse a una capa de ZnO que tiene una resistividad masiva mayor de 1 Ohm-cm, preferiblemente mayor de 100 Ohm-cm, tal como entre 1×10^3 y 10×10^3 Ohm-cm. Preferiblemente la capa tiene un espesor entre 10 y 150 nm.

30 La celda solar 10 comprende además una capa 20 de un semiconductor de ZnO tipo n (capa tercera) en contacto por superposición con la capa 18 de ZnO intrínseco, y preferiblemente se deposita por medio de pulverización catódica. La pulverización catódica se puede hacer, por ejemplo, mediante pulverización catódica de corriente continua (DC) a partir de un anticátodo de ZnO:Al, o mediante pulverización catódica reactiva a partir de un anticátodo metálico. La capa se dopa apropiadamente para proporcionar una resistividad relativamente baja, por ejemplo mejor de alrededor de 2,0 veces 10^{-3} Ohm-cm, y preferiblemente mejor de alrededor de 1,0 veces 10^{-3} Ohm-cm. Convenientemente, el espesor de la capa 20 es 0,5 a 2 micrómetros.

35 En conexión eléctrica con la capa 20 del semiconductor de ZnO tipo n, se disponen unos contactos frontales 22 en forma de estrechas tiras metálicas que pueden ser, por ejemplo, de aluminio depositado mediante pulverización catódica, evaporación, o electrodeposición. Además, el módulo se encapsula adecuadamente usando técnicas conocidas, que incluyen por ejemplo estratificar un vidrio frontal templado usando una lámina de un polímero transparente sobre el lado del electrodo frontal (no mostrado).

40 Con referencia a la Fig. 2, se representa una segunda realización 23 de la presente invención en la que hay una capa adicional amortiguadora 24 (capa cuarta) metida entre la capa CIS 16 y la capa 18 de i-ZnO, y en contacto directo con estas capas. En una realización preferida, la capa cuarta consiste en Zn(S, O, OH) que se ha depositado mediante deposición de baño químico (DBQ).

45 Una capa tal se puede depositar, por ejemplo, usando un baño con una composición de $Zn(OAc)_2$ 30-100mM, amoniaco 2-4M y tiourea 0,3-0,6M, por ejemplo en un procedimiento de deposición de 5-40 minutos a 70-85°C en un reactor DBQ fabricado a propósito. Opcionalmente, durante la deposición se pueden aplicar ultrasonidos.

Con referencia a las Figuras 1 y 2, se comenta ahora un método preferido para depositar i-ZnO mediante deposición química en fase vapor (CVD).

50 La CVD es un procedimiento químico para depositar películas delgadas de varios materiales. En un procedimiento CVD típico, el sustrato se expone a uno o más precursores volátiles, que reaccionan y/o se descomponen sobre la superficie del sustrato para producir el depósito deseado.

En la expresión deposición química en fase vapor se incluyen todas las variantes de esa técnica, tal como la deposición química en fase vapor a baja temperatura (LTCVD). El sustrato 12 con las películas 14, 16, y

opcionalmente 24, se pone al respecto en una cámara de vacío sobre un soporte calentado. Luego, la cámara se desaloja y la temperatura del sustrato se ajusta a alrededor de 150°C y se deja que se estabilice durante alrededor de 20 minutos. Para formar la capa 18 de óxido de cinc i-ZnO sobre un sustrato que tiene una superficie de alrededor de 30x30 cm, se hicieron fluir a través del sustrato unos gases reaccionantes que comprendían 8 sccm (centímetro cúbico estándar por minuto) de dietilcinc, 10 sccm de H₂O, y 186 sccm de argón, a una presión de 0,86 Torr, mientras que se mantenía la temperatura inicial. Los caudales de dietilcinc y H₂O se estimaron a partir de los caudales de las corrientes de gas inerte de vehículo, asumiendo saturación. Para unos tiempos de deposición de uno a seis minutos, se pueden depositar películas de i-ZnO con unos espesores que varían entre 300 y 2.000 angstroms. Mientras que la película de ZnO resultante se refiere aquí como ZnO puro, o esencialmente puro, se aprecia que el H₂O aporta al material algo de hidrógeno y es probable que esto tenga algún efecto sobre la resistividad.

Aunque anteriormente se proporcionan unos parámetros específicos para un ejemplo adecuado de un procedimiento LTCVD, se pueden conseguir unas buenas películas de ZnO para un intervalo de condiciones. La temperatura del sustrato se puede variar de 60 a 350°C, y preferiblemente de 100 a 200°C. Incluso al nivel de 350°C, este es un procedimiento a baja temperatura comparado con otros métodos de deposición de conductores transparentes, y por lo tanto es muy adecuado para uso con semiconductores. La presión del sistema de vacío puede variar de 10-250 Pa, intervalo que no se considera de alto vacío. Sin embargo, preferiblemente, la cámara debe ser capaz de desarrollar unos altos niveles de vacío para permitir la extracción de la cámara de todos los gases ambientales antes de que se establezcan las condiciones de la deposición. Se pueden usar otros compuestos orgánicos de cinc que tengan la fórmula R₂Zn, donde R es un radical alquílico inferior, por ejemplo dimetilcinc (CH₃)₂Zn, en lugar del dietilcinc (C₂H₅)₂Zn especificado antes. En lugar del H₂O usado en la realización preferida pueden ser útiles otras fuentes de oxígeno, tal como el O₂ gaseoso. Como vehículo para el compuesto orgánico de cinc y el agua, en lugar del argón, se pueden usar otros gases inertes, tal como el helio o posiblemente incluso el nitrógeno. Preferiblemente, el vapor del compuesto orgánico de cinc y el vapor de agua se introducen dentro de la cámara de vacío haciendo borbotear el gas inerte a través de un depósito del compuesto o de agua desionizada. Para proporcionar las condiciones de reacción adecuadas se prefiere una relación molar del agua al compuesto orgánico de cinc mayor de 1,0.

Ahora se comenta un método preferido de deposición de una capa de ZnO tipo n.

Para la pulverización catódica se usan unos anticátodos cerámicos de ZnO dopado, preferiblemente dopado con Al, más preferiblemente dopado con 0,5-5% en peso. El sustrato se calienta a 150-250°C, antes y durante la deposición. Preferiblemente se usa un procedimiento de pulverización catódica dinámica, lo que significa que durante la deposición el sustrato se desplaza en relación al anticátodo, de tal modo que el material se puede depositar sobre una superficie mucho mayor que la del anticátodo. Una velocidad típica de pulverización catódica dinámica es 50-150 nm [espesor de película] ·(m/min) [velocidad de transporte del sustrato]. Una presión típica de pulverización catódica es 0,1-1,0 Pa. Un gas preferido para la pulverización catódica es una mezcla de Ar/O₂ con 0-10% en volumen de O₂.

Comentarios de los ejemplos

Ahora se comentan unos aspectos de la invención con ayuda de varios ejemplos no limitativos. En los ejemplos, la capa de ZnO intrínseco se depositó mediante CVD (según el procedimiento de la invención, de tal modo que se obtuvieron unos dispositivos fotovoltaicos de película delgada según la invención), o mediante pulverización catódica por RF. Por otra parte, se produjeron y se ensayaron unas celdas solares según los ejemplos de la Figura 1 (sin una capa amortiguadora) y la Figura 2 (con una capa amortiguadora). También se varió el tipo de la capa amortiguadora. Las demás propiedades de los módulos se mantuvieron constantes, incluyendo el sustrato (vidrio flotado de 3 mm con una barrera contra la difusión de Si₃N₄), el electrodo posterior (450 nm de Mo por pulverización catódica.), una capa absorbente (2 µm CIGSS, Na dopado), y el ZnO tipo n obtenido por pulverización catódica DC. Los módulos ensayados tenían un tamaño de 30x30 cm² y se encapsularon con una resina de polímero y 3 mm de un vidrio frontal.

Salvo que se especifique otra cosa, los módulos se fabricaron como se describe en Solar Energy, vol. 77, pág. 757-765, 2004.

Los módulos se sometieron a un tratamiento de exposición a la luz bajo unas condiciones estándar de luz solar (25°C, masa de aire AM 1,5, 100 mW/cm²), hasta que se alcanzó el equilibrio.

Luego, se midió para cada caso la eficacia η [en %], el voltaje de circuito abierto Voc [mV], y el factor de forma FF [%]. En la mayoría de los casos, se ensayaron varios módulos y en estos casos se indican los valores medios con sus desviaciones típicas.

55 Ejemplo 1

Capa amortiguadora	i-ZnO	η [%]	Voc [mV]	Icc [mA/cm ²]	FF [%]
Ninguna	CVD	11,3	559	32,9	61,3

5 El módulo de este ejemplo, según la invención, no contenía una capa especial amortiguadora (capa cuarta). La capa de ZnO intrínseco con un espesor de 70-80 nm se depositó mediante CVD de metal orgánico (MO), generalmente como en el procedimiento LTCVD descrito aquí antes, con las siguientes condiciones: temperatura del calentador: 175-230°C, presión de deposición: hasta 700 mTorr, gas vehículo: nitrógeno, precursores: dietilzinc y vapor de agua, flujo másico total del gas vehículo y de los vapores: alrededor de 10 slm (litros estándar por minuto); resistividad masiva resultante: 1,5-7 kOhm-cm. Finalmente se depositó un electrodo frontal de ZnO obtenido por pulverización catódica DC.

Ejemplo comparativo 2

Capa amortiguadora	i-ZnO	η [%]	Voc [mV]	Icc [mA/cm ²]	FF [%]
Ninguna	Obtenido por pulverización catódica por RF	7,9±1,6	508±1,8	28,0±0,8	55,1±7,4

10 En este ejemplo comparativo, que no es según la invención, la capa de i-ZnO se depositó mediante pulverización catódica por RF en lugar de mediante la CVD del Ejemplo 1. Esta fue la única diferencia. La pulverización catódica por RF se llevó a cabo de la manera siguiente: Se depositó una película delgada de ZnO no dopado con un espesor de 50-60 nm a partir de un anticátodo cerámico, con una presión de pulverización catódica entre 1 y 5x10⁻³ mbar de un Ar que contenía 0,5% en volumen de O₂ y 5% en volumen de H₂, a una temperatura del sustrato de aproximadamente 100°C.

En el Ejemplo 1, según la invención, se mejoran claramente la eficacia y otros parámetros.

Ejemplo 3

Capa amortiguadora	i-ZnO	η [%]	Voc [mV]	Icc [mA/cm ²]	FF [%]
CdS	CVD	11,5±0,4	569±9	32,8±0,2	61,3±1,8

20 El módulo de este ejemplo, según la invención, contenía una capa amortiguadora de CdS (capa cuarta). La capa amortiguadora de CdS se depositó mediante deposición de baño químico de la manera siguiente: El baño consistió en Cd(OAc)₂ 1,3mM, NH₃ 1,8M, tiourea 0,12M. El sustrato con las capas 14 y 16 se sumergió en este baño a 60°C, durante 12 minutos, para producir una capa de CdS encima de la capa 16. Durante la deposición, en el baño se generaron ultrasonidos. Posteriormente a la deposición, las muestras se enjuagaron con agua destilada y a continuación se secaron con nitrógeno a 80°C. La capa de i-ZnO se depositó como se describe en el Ejemplo 1.

25 Ejemplo comparativo 4

Capa amortiguadora	i-ZnO	η [%]	Voc [mV]	Icc [mA/cm ²]	FF [%]
CdS	Obtenido por pulverización catódica por RF	11,2±0,6	553±9	32,3±0,2	62,5±2,0

En este ejemplo comparativo, que no es según la invención, la capa de i-ZnO se depositó mediante pulverización catódica por RF en lugar de mediante la CVD del Ejemplo 3. Esta fue la única diferencia.

30 Se encontró que el rendimiento eléctrico del CdS según la invención es por consiguiente comparable con el obtenido con la tecnología convencional.

Ejemplo 5

Capa amortiguadora	i-ZnO	η [%]	Voc [mV]	Icc [mA/cm ²]	FF [%]
Zn(S, O, OH)	CVD	11,6±0,4	569±15	33,4±0,2	60,9±1,7

35 Los módulos de este ejemplo, según la invención, contenían una capa amortiguadora de Zn(S, O, OH) (capa cuarta). La capa amortiguadora se depositó con un procedimiento de deposición de baño químico. El baño consistía en Zn(OAc)₂ 30mM, NH₃ 2M, tiourea 0,4M. El sustrato con las capas 14 y 16 se sumergió en este baño a 80°C, durante 30 minutos, para producir una capa de Zn(S, O, OH) encima de la capa 16. Durante la deposición, en el baño se generaron ultrasonidos. Posteriormente a la deposición, las muestras se enjuagaron primero con NH₃ 1M, y luego con agua destilada. Después de secarlas con nitrógeno a 80°C, las muestras se templaron durante 15 minutos a 150°C en un horno de vacío. La capa amortiguadora fue la única diferencia con respecto a los Ejemplos 1 y 3.

Ejemplo comparativo 6

Capa amortiguadora	i-ZnO	η [%]	Voc [mV]	Icc [mA/cm ²]	FF [%]
Zn(S, O, OH)	Obtenido por pulverización catódica por RF	9,1±0,2	537±10	31,9±0,1	53,3±1,1

En este ejemplo comparativo, que no es según la invención, la capa de i-ZnO se depositó mediante pulverización catódica por RF en lugar de mediante la CVD del Ejemplo 5. Esta fue la única diferencia.

- 5 Se encontró de nuevo que el rendimiento eléctrico de los módulos sin Cd del Ejemplo 5, según la invención, era mucho mejor que el de los módulos según el Ejemplo comparativo 6, y generalmente comparable con los resultados obtenidos a partir de los módulos que contenían CdS de los Ejemplos 3 y 4.

- 10 Sin pretender limitarse a una hipótesis particular, el solicitante cree que la mejora del rendimiento eléctrico de los módulos según la invención comparado con los de i-ZnO obtenidos por pulverización catódica por RF se debe al hecho de que la deposición CVD es un tratamiento más suave. comparado con la pulverización catódica, de tal modo que tienen lugar menos efectos indeseables en la interfase con la capa de debajo. Mientras que el CdS es una capa bastante estable de modo que puede soportar relativamente bien las condiciones de la pulverización catódica, la capa absorbente tipo CIS o la capa amortiguadora sin Cd son más propensas a ser afectadas de un modo que produzca una disminución del rendimiento eléctrico del módulo.

- 15 Los módulos de los Ejemplos 1, 3, 5 tienen una estabilidad al calor húmedo comparable a los Ejemplos comparativos 2, 4, 6, por ejemplo en un ensayo a 85°C y 85% de humedad relativa, tal como se especifica en la norma internacional IEC 61646.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un dispositivo fotovoltaico de película delgada obtenido mediante:
- a) proporcionar una capa primera de un semiconductor de calcopirita de un tipo de dopaje primero;
 - b) depositar una capa segunda de un óxido de cinc intrínseco mediante deposición química en fase vapor de la capa primera, y
 - c) depositar una capa tercera de un semiconductor de óxido de cinc, de un tipo de dopaje segundo opuesto al tipo de dopaje primero, mediante deposición por pulverización catódica sobre la capa segunda.
- 2.- El dispositivo según la reivindicación 1, obtenido mediante proporcionar una capa cuarta entre las etapas a) y b).
- 3.- El dispositivo según la reivindicación 2, en el que la capa cuarta comprende un metal sin cadmio, tal como el Zn, y oxígeno y/o azufre, en particular en el que la capa cuarta comprende un compuesto seleccionado del grupo consistente en Zn(S, O, OH), In₂S₃, ZnSe, SnO₂.
- 4.- El dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la capa segunda está en contacto por superposición con la capa primera.
- 5.- El dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la capa tercera está en contacto por superposición con la capa segunda.
- 6.- El dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la capa primera es una capa dopada tipo p y la capa tercera es una capa dopada tipo n.
- 7.- El dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la capa segunda de óxido de cinc intrínseco tiene una resistividad masiva mayor de 1 Ohm-cm, preferiblemente mayor de 100 Ohm-cm, tal como entre 1x10³ Ohm-cm y 10x10³ Ohm-cm.

Fig.1.

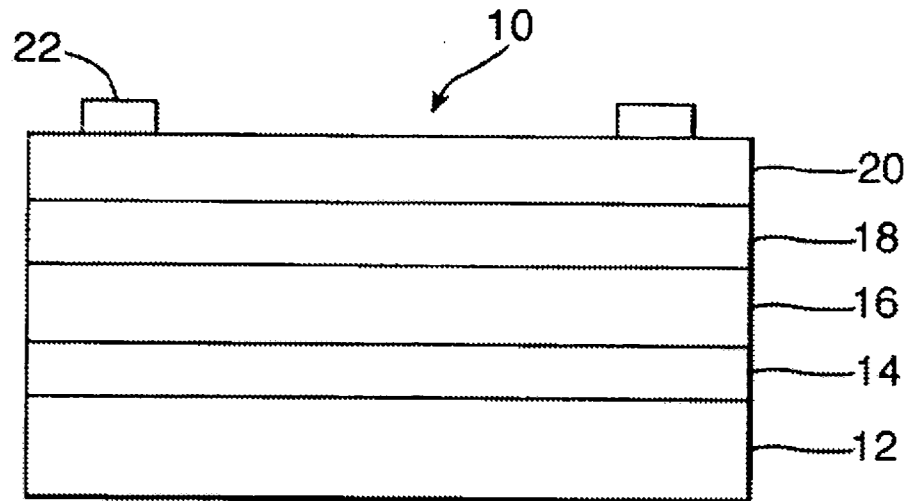


Fig.2.

