

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 650**

51 Int. Cl.:

H01L 31/032 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

H01L 31/0749 (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2006 E 06755519 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2012 EP 1883975**

54 Título: **Sulfuración y selenización de capas de CIGS electrodepositadas por recocido térmico**

30 Prioridad:

25.05.2005 FR 0505277

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.04.2013

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (50.0%)
3, RUE MICHEL-ANGE
75794 PARIS CEDEX 16, FR y
ELECTRICITÉ DE FRANCE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**TAUNIER, STÉPHANE;
LINCOT, DANIEL;
GUILLEMOLES, JEAN-FRANÇOIS;
NAGHAVI, NEGAR y
GUIMARD, DENIS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 401 650 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

Sulfuración y selenización de capas de CIGS eletrodepositadas por recocido térmico.

La presente invención se refiere al campo de las deposiciones de capas finas de semiconductores para aplicaciones fotovoltaicas.

5 Se depositan capas finas de diseleniuro y/o disulfuro de cobre y de indio y/o de galio (denominado CIGS o CIS) sobre sustratos para fabricar células fotovoltaicas. Tales compuestos, de fórmula general $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_{2-y}\text{S}_y$ (donde x está comprendido entre 0 y 1 e y está comprendido entre 0 y 2), denominada CIGS_{Se}, son considerados muy prometedores y podrían constituir la próxima generación de células solares en capas finas. Los materiales semiconductores CIGS_{Se} tienen un ancho de banda prohibida ("gap" directo) que puede fijarse entre 1,0 y 2,5 eV, lo
10 que permite una absorción óptima de radiaciones solares en el campo de las radiaciones solares. Se han obtenido recientemente rendimientos de conversión récord, de 19,5%, sobre células de pequeñas superficies. Los compuestos CIGS_{Se} se denominan también I-III-VI₂, en referencia a la naturaleza química de sus constituyentes, donde:

- el elemento Cu representa un elemento de la columna I (columna 1B de la tabla periódica de Mendeleiev),
- 15 - el elemento In y/o el elemento Ga representan elementos de la columna III (columna 3B de la tabla periódica de Mendeleiev), y
- el elemento Se y/o el elemento S representan elementos de la columna VI (columna 6B de la tabla periódica de Mendeleiev).

20 Por lo tanto se cuenta aproximadamente dos átomos de la columna VI por un átomo de la columna I y un átomo de la columna III, en la zona monofásica alrededor de la composición I-III-VI₂ del CIGS.

Las capas de CIGS utilizadas para la conversión fotovoltaica deben presentar un carácter semiconductor de tipo p y con buenas propiedades de transporte de carga. Estas propiedades de transporte de carga están favorecidas por una buena cristalinidad. Así, los compuestos de CIGS deben estar al menos parcialmente cristalizados para poseer propiedades fotovoltaicas suficientes para su aplicación en la fabricación de células solares. Los compuestos CIGS
25 cristalizados tienen una estructura cristalográfica que corresponde al sistema de calcopiritas o de esfaleritas, según la temperatura de deposición. Un procedimiento de fabricación de tales semiconductores se conoce por la solicitud WO03/094246.

Los materiales calcopiritas como por ejemplo de tipo $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ tienen anchos de banda prohibida que varían entre 1,0 eV para CuInSe_2 y 2,4 eV para CuGaSe_2 . Las células solares que presentan los mejores rendimientos y los
30 módulos comercializados se preparan a partir de absorbentes con relaciones Ga/(Ga+In) comprendidos entre 25 y 30%, que corresponden a bandas prohibidas de 1,12 eV. La utilización de células solares basadas en absorbentes de bandas prohibidas más grandes reviste dos intereses: por una parte, son próximas al valor óptimo de 1,5 eV de absorción del espectro solar. Por otra parte, para una aplicación módulo, las pérdidas debidas a las resistencias en serie se reducen para tensiones grandes y corrientes bajas.

35 A partir de absorbentes de CuInSe_2 , es posible aumentar el valor de la banda prohibida sustituyendo átomos de indio y/o de selenio por átomos de galio y/o azufre, respectivamente. Las células record actuales, que presentan rendimientos del 18%, se obtienen sustituyendo aproximadamente 30% de los átomos de indio por átomos de galio.

También es posible aumentar la banda prohibida del CuInSe_2 reemplazando una parte de los átomos de selenio por átomos de azufre. A continuación este procedimiento se denominará "procedimiento de sulfuración" de CuInSe_2 .

40 La sulfuración de precursores metálicos o binarios ha sido descrita. En V. Alberts, F. D. Dejene, Journal of Physics D: Appl. Phys. 35 (2002) 2021-2025 por ejemplo, la sulfuración interviene bajo presión de azufre elemental a temperaturas elevadas, inferiores al punto de ablandamiento del vidrio (600°C). En K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Braüning, Solar Energy Materials and Solar Cells, 67 (2001) 159-166, un procedimiento por RTP (siglas del inglés de Proceso Térmico Rápido) permite el recocido de los precursores metálicos de Cu-In a 600°C
45 durante tres minutos (tiempo total de recocido) y con gradientes de subida del orden de $10^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. El sustrato se sitúa en un recinto de cuarzo y el azufre elemental se sitúa al lado del sustrato. La cámara se pone a vacío antes de recocer. La presión durante el recocido es entonces la presión de saturación del azufre.

Existen otros métodos de sulfuración para obtener capas finas de semiconductores que presentan bandas prohibidas óptimas, como por ejemplo la descrita en el documento US 5 730 852. Una capa de precursor de composición $\text{Cu}_x\text{In}_y\text{Ga}_z\text{Se}_n$ (donde x, y y z está comprendido entre 0 y 2, y n está comprendido entre 0, y 3),
50 utilizando un método por corrientes pulsadas. A esta etapa le sigue una etapa de deposición por evaporación bajo vacío de una capa de elementos Cu+Se o In+Se. Un recocido final permite mejorar la homogeneidad y la calidad de la capa resultante.

Sin embargo estos métodos bien requieren productos tóxicos que implican fuertes limitaciones sobre los procedimientos (utilización de atmósfera de H₂S o H₂Se), o bien no permiten controlar finamente el ancho de la banda prohibida. Necesitan igualmente una etapa de vacío.

5 Además, cuando se utiliza un elemento VI en su forma sólida (azufre o selenio en forma de polvo por ejemplo próximo al precursor CIGS), se pueden plantear problemas de homogeneidad de este elemento.

Los documentos US 5 578 503, WO 03/094246 A1, WO 01/37324 A1, FR 2 849 450 A1, FR 2 849 532 A1 y el artículo "Solar cells based on CuInSe₂ and related compounds: material and device properties and processing" por Nardenau et al., aparecido en Progress in Photovoltaics: Research and applications, vol. 3, no. 6, 1995, páginas 363-382, XP000545817, describen procedimientos de fabricación de las capas I-III-VI₂ a partir de capas precursoras.

10 La presente invención permite remediar los inconvenientes de las técnicas de sulfuración conocidas.

Propone a este efecto un procedimiento de fabricación en capas finas de aleaciones de semiconductores de tipo I-III-VI₂ incluyendo azufre, para aplicaciones fotovoltaicas según la reivindicación 1.

La difusión de azufre en la capa fina de CIGS permite así obtener un valor deseado del ancho de banda prohibida, en particular jugando con el espesor de la capa que incluye azufre.

15 Se entiende por la expresión "sensiblemente amorfo" en la etapa a) el hecho de que la capa de precursor CIGS se presenta morfológicamente por nanocristales unidos por una fase amorfa. Después de la etapa de recocido, estos nanocristales engordan de tamaño y pueden alcanzar tamaños del orden del micrómetro.

20 En una realización preferida, el recocido efectuado se dice "rápido". Típicamente, puede tratarse de un recocido con lámparas con una fuerte potencia transmitida a las capas durante un corto lapsus de tiempo (inferior a algunas decenas de segundos).

La capa fina que contiene al menos azufre, así como eventuales capas suplementarias de selenio se depositan por deposición química en solución (Chemical Bath Deposition, o CBD).

25 Así, la presente invención permite resolver los problemas planteados por los métodos conocidos de sulfuración o selenización. Por lo tanto no hay utilización de atmósfera de H₂S o H₂Se, ni utilización de azufre o de selenio dispuesto en la proximidad del sustrato en forma de polvo.

Además con la lectura de la descripción que va a seguir aparecerán otras características y ventajas de la invención. Esta es puramente ilustrativa y debe leerse en referencia a los dibujos adjuntos sobre los que:

- la figura 1 es una vista en corte de una capa fina de CIGS sobre la que se ha depositado una capa que contiene al menos azufre a partir del procedimiento de la invención,
- 30 - la figura 2 representa esquemáticamente una instalación de una deposición, por electroquímica, de una capa fina de CIGS,
- la figura 3 representa esquemáticamente el aspecto de la estructura en forma de matriz de un precursor antes del recocido, en escala nanométrica,
- la figura 4 representa una instalación de recocido rápido, por iluminación de la capa fina obtenida por electrodeposición,
- 35 - la figura 5 representa esquemáticamente la estructura, en capas finas, de una célula destinada a aplicaciones fotovoltaicas,
- la figura 6.1 ilustra a título de ejemplo un perfil temporal de una densidad de potencia transferida a la capa, durante un impulso luminoso;
- 40 - la figura 6.2 ilustra, a título de ejemplo para CIGS, parejas de duraciones (abscisas) y densidades medias de potencia de iluminación (ordenadas) que permiten cristalizar al menos parcialmente una capa sin degradarla,
- la figura 7 ilustra el espesor de azufre depositado por deposición química en solución, medido por fluorescencia X (XRF), en función del tiempo de deposición y de la tasa de acidificación de las soluciones de tiosulfatos,
- 45 - la figura 8 ilustra la variación de la tasa de sulfuración de las películas después de recocido, en función de los espesores de azufre depositados,
- la figura 9 ilustra un ejemplo de deposición de azufre sobre un sustrato vidrio/Mo/CIGS 30x30 cm² en un reactor horizontal, y;

- la figura 10.1 ilustra los espesores de azufre efectivos medidos por fluorescencia X en el caso de un sustrato vidrio/Mo/CIGS 30x30 cm².
- la figura 10.2 ilustra la variación de la tasa de sulfuración de las películas después de recocido, en función de los espesores de azufre depositados, en el caso de un sustrato vidrio/Mo/CIGS 30x30 cm².

5 La etapa a) del procedimiento de fabricación según la invención comprende la deposición de una heteroestructura que comprende una capa fina de precursor I-III-VI₂ sensiblemente amorfa, y que corresponde a las Figuras 1 a 3, y una capa fina que incluye al menos azufre, ilustrada en la Figura 7. La deposición de la capa fina de precursor se describirá en un primer momento.

10 La figura 1 es una vista en corte de una capa fina de CIGS sobre la que se ha depositado una capa que contiene al menos azufre a partir del procedimiento según la invención. La capa de azufre 10 se deposita sobre la superficie del precursor CIGS 20. Este último ha sido depositado por electrolisis sobre un sustrato por ejemplo de vidrio 40, revestido con una capa conductora, por ejemplo molibdeno 30, para favorecer la electrolisis y la deposición del precursor CIGS 20.

15 La deposición de la capa de precursor puede realizarse con técnicas conocidas por el experto en la técnica. Se puede contemplar una deposición por serigrafía del precursor CIGS por ejemplo. La capa puede depositarse también por ejemplo, según el procedimiento descrito en la solicitud WO03/094246, como se recoge a continuación.

20 Se obtienen capas finas (o "películas") de precursor CIGS a presión y temperatura ambiente por electrodeposición de una película CM sobre un sustrato de vidrio S, recubierto con molibdeno Mo previamente (figura 5). Ventajosamente, el sustrato S se recubre inicialmente con una capa suplementaria, conductora, electrónica, por ejemplo metálica o en forma de óxido (no representada). Esta capa conductora puede reposar además sobre una o varias capas inferiores que sirven para una aplicación específica (barrera de difusión, espejo u otro), en la fabricación de células fotovoltaicas.

25 En referencia a la figura 2, la electrodeposición se efectúa en un baño B que contiene una sal de indio, una sal de cobre y de óxido de selenio disueltos. Para la obtención de una capa fina de CIGS, cuya composición general corresponde sensiblemente a CuGa_xIn_{1-x}Se₂ (donde x está comprendido entre 0 y 1), se comprenderá que el baño puede contener además una sal de galio. En una variante todavía más sofisticada, se pueden añadir sales de azufre (por ejemplo de sulfito o de tiosulfato) a la solución de manera a obtener una deposición de composición similar a CuGa_xIn_{1-x}Se₂S_y (donde x está comprendido entre 0 y 1 e y está comprendido entre 0 y 2). Las sales se mezclan durante la deposición gracias a un agitador giratorio M (o de peine) inmerso en el baño de electroquímica B. La configuración de la figura 2 muestra una agitación del baño con barra magnética. Para aplicaciones a grandes superficies se puede reemplazar ventajosamente este sistema por un agitador con varillas oscilantes (dicho de peine).

35 Así, la capa fina se obtiene por electrodeposición de un precursor cuyos elementos constitutivos están íntimamente mezclados previamente. Las concentraciones de los elementos del precursor (en forma de sales y óxidos en la solución) están comprendidas entre 10⁻⁴ y 10⁻¹ mol/L. Preferiblemente, el pH de la solución se fija entre 1 y 4. El potencial aplicado al electrodo de molibdeno (cátodo Ca) está comprendido entre -0,8 V y -1,9 V con respecto al electrodo de referencia REF, aquí de sulfato de mercurio (-0,65 V vs el electrodo normal de hidrógeno).

Se obtienen deposiciones de capas finas de espesor comprendido entre 0,1 y 3 μm, con densidades de corriente de aproximadamente 0,5 a 4 mA/cm².

40 A título de ejemplo no limitativo, una deposición de precursor se realiza a partir de un baño cuyas concentraciones son las siguientes: [Cu(SO₄)] = 1,0.10⁻³ mol/l, [In₂(SO₄)₃] = 6,0.10⁻³ mol/l, [H₂SeO₃] = 1,7.10⁻³ mol/l, [Na₂(SO₄)] = 0,1 mol/l. El pH del baño es 2 en este ejemplo. Los precursores se depositan por reacción catódica con potencial impuesto, preferiblemente -1V con respecto al electrodo de referencia de sulfato mercurioso. La densidad de corriente es -1 mA/cm².

45 En la medida en la que las sales de cobre y de indio y/o de galio, así como el óxido de selenio disueltos, se mezclan en la solución del baño B, al final de la etapa anteriormente citada de electrodeposición, se obtiene un precursor cuyos elementos están íntimamente mezclados previamente. La película de precursor obtenida es densa, adherente, de morfología homogénea y su composición está próxima a la de una composición estequiométrica Cu (25%), In+Ga (25%), Se (50%).

50 En referencia a la figura 3, las películas obtenidas después de la etapa de electrodeposición están constituidas por una matriz globalmente amorfa (o poco cristalizada con respecto a la aleación después de recocido) pero que comprende mayoritariamente granos GR de CIGS (cristalitas del orden de algunas decenas de nanómetros).

55 Se entiende por "granos nanométricos", granos de aleaciones que, ventajosamente, presentan mayoritariamente una naturaleza físico-química próxima a la de la aleación contemplada después de recocido y que puede alcanzar hasta algunas decenas de nanómetros.

El conjunto de los granos en el seno de la capa forma entonces una matriz ventajosamente compacta y capaz de soportar un aumento brusco de temperatura durante la etapa de recocido.

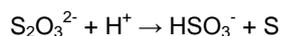
5 Se entiende por el término "matriz" una naturaleza composite de la capa susceptible de presentar varias fases PH posibles: ternaria (en el caso de CIGS), binaria (por ejemplo Cu_xSe con x próximo a 2 y In_xSe_y con x próximo a 2 y próximo a 3), o mismamente elemental (selenio). Los granos GR son de composición similar a la deseada para la aleación final, por ejemplo $CuInSe_2$ en el caso de CIGS. El volumen de la capa ocupada por los granos GR sigue siendo sin embargo ampliamente preponderante respecto del ocupado por estas fases PH.

10 Las capas finas de CIGS, cuando se depositan a baja temperatura (deposición de precursor), cristalizan levemente véase cercano al estado amorfo y se debe realizar un recocido de las capas con aporte térmico para obtener una mejora de la cristalización del CIGS y de las propiedades de transporte de carga satisfactorias. Este recocido corresponde a la etapa b) del procedimiento y se describirá posteriormente. Sin embargo se puede prever un precocido parcial suplementario entre la etapa a) y la etapa b) con el fin de iniciar una cristalización parcial de la capa fina de precursor.

15 En una segunda fase de la etapa a) del procedimiento según la invención, se deposita una capa fina, que contiene al menos azufre. En un modo de realización preferido, presenta una interfase común con la capa de precursor CIGS. En un modo de realización suplementario, se deposita directamente sobre la capa de precursor CIGS. Este azufre, durante el recocido de la etapa b) va a ocupar sitios de los cristales de CIGS en la capa fina de CIGS por difusión, para llegar a reemplazar átomos de selenio.

20 La capa fina que incluye azufre, depositada por deposición química en solución (Chemical Bath Deposition, o CBD). Este tipo de deposición se describirá a continuación.

Se acidula una solución que contiene iones tiosulfatos $S_2O_3^{2-}$ con el fin de formar azufre elemental por dismutación del azufre inicialmente en el estado de oxidación +II en azufre 0 y azufre +IV, según la reacción siguiente:



25 Los precursores utilizados son precursores de $Cu(In,Ga)Se_2$ o de $CuInSe_2$ depositados por electrodeposición sobre sustratos de vidrio/molibdeno como se ha descrito anteriormente.

30 Se prepara una solución de tiosulfato de sodio $Na_2S_2O_3$ 0,1M y se calienta a 70°C bajo agitación. Se pueden utilizar otras sales como sal de litio, de potasio o de amonio. Los sustratos de vidrio/molibdeno/CIGS se disponen horizontalmente en el reactor (vaso de precipitados o cristalizador). El reactor se dispone sobre una placa calefactora y la solución de tiosulfato de sodio se vierte entonces sobre los precursores. El volumen de la solución utilizado depende del número de sustratos a tratar. La altura típica de solución por encima de los sustratos es de 1 cm.

35 A partir de una solución concentrada (por ejemplo 10 M) se añade entonces el volumen de una solución ácida, por ejemplo ácido clorhídrico, que corresponde a una mezcla preferiblemente equimolar de protones H^+ e iones tiosulfato $S_2O_3^{2-}$. La solución se vuelve turbia inmediatamente. Pueden formarse coloides de azufre de color amarillo típico. La solución se mantiene a una temperatura entre 0 y 70°C, preferiblemente entre 40 y 70°C. Después de un cierto tiempo de deposición, los sustratos se sacan de la solución, se enjuagan con agua desionizada y se secan con argón o nitrógeno.

40 Se obtienen deposiciones amarillas de azufre. Estas deposiciones son homogéneas y cubren. Los espesores de azufre depositados son típicamente de algunos micrómetros. Dependen del tiempo de deposición (tiempo de inmersión), de la concentración de la solución de tiosulfatos y también de la tasa de acidificación de las soluciones de tiosulfato. La figura 7 representa el espesor de azufre depositado por CBD, espesor medido por fluorescencia X (XRF), en función del tiempo de deposición y de la tasa de acidificación de las soluciones de tiosulfatos (relación entre la concentración de protones y iones tiosulfatos en la solución final). Las duraciones de las deposiciones típicas pueden variar entre 1 minuto y 30 minutos, según el grado de sulfuración (es decir la proporción de azufre) después de recocido buscado. Así se deposita una capa superficial que contiene al menos azufre sobre la capa fina de precursor CIGS. Contrariamente a las técnicas conocidas en las que la homogeneidad de la presión de azufre durante el recocido depende de la posición de la fuente de azufre en polvo o del régimen hidrodinámico del flujo de H_2S en el recinto, esta homogeneidad no depende más en el caso de CBD que de la homogeneidad de la temperatura del sustrato durante el recocido.

50 El espesor de las deposiciones es de varios μm , para las deposiciones más espesas, caracterizadas por tiempos de deposición de 30 minutos. Además, las deposiciones de azufre están preferiblemente compuestas por azufre únicamente. Pueden contener especies que provienen del baño químico (oxígeno, sodio). Sin embargo su cantidad es típicamente inferior al %.

55 Los sustratos de vidrio/Mo/CIGS/S se recuecen entonces por un procedimiento de recocido térmico. Tales procedimientos son conocidos por el experto en la técnica, como por ejemplo en la solicitud de patente WO 03/094246 que se refiere a un procedimiento de recocido térmico rápido, y recogido a continuación.

Se pueden utilizar diferentes tipos de recocidos térmicos. Un recocido térmico rápido se utiliza en un modo de realización ventajoso del procedimiento según la invención, del cual se va a describir un ejemplo a continuación.

5 El tratamiento térmico puede efectuarse a partir de un recocido rápido de la capa fina del precursor electrodepositado CM y de la capa fina que contiene al menos azufre CS. En referencia a la figura 4, las capas CM y CS, así como el sustrato S, se disponen sobre un porta muestras PE. Este último es, preferiblemente, capaz de desplazarse en un plano horizontal (desplazamiento a lo largo del eje X, tal como se representa sobre la figura 4), relativo a una fuente de luz LA. Esta fuente, en el ejemplo descrito, es una rampa de lámparas halógenas de fuerte potencia de iluminación, ventajosamente en una banda de absorción óptica de las capas CM y CS. Así, se entiende, en el ejemplo descrito, por "recocido rápido" una iluminación de las películas CM y CS de manera a permitir la difusión del azufre de la capa superficial hacia la capa fina electrodepositada de precursor, y una cristalización del precursor, durante duraciones totales del orden de la decena a algunas decenas de segundos. Esta reducción rápida se efectúa en un horno de lámparas (figura 4) en el cual la capa fina puede recibir por incidencia directa potencias de iluminación del orden de $5\text{W}/\text{cm}^2$ y más. En una variante, se puede prever un recocido rápido por calentamiento por inducción a partir de un bucle de corriente.

15 Una interpretación actual del efecto del recocido es la siguiente. La energía transferida a la capa fina durante el recocido rápido hace activos los elementos VI (Se y S), que presentan temperaturas bajas de fusión, lo que inicia una aglomeración de los granos GR como por sinterización. Los granos GR, nanométricos en el precursor, se juntan formando granos más gordos, de tamaño sensiblemente micrométrico. A temperatura más alta ($>500^\circ\text{C}$) los binarios del tipo cobre selenio, que pueden igualmente estar presentes en la capa de precursor, pueden fundir ellos mismos y contribuir igualmente a los mecanismos de cristalización. Los elementos VI en exceso, así como los binarios cobre selenio, juegan durante el recocido rápido, un papel importante de agente de recristalización y de pasivación de los defectos.

25 Ventajosamente, los recocidos pueden efectuarse a presión atmosférica bajo presión de gas neutro (por ejemplo argón o nitrógeno). De esta manera la velocidad de evaporación de los elementos VI en exceso está limitada dejando más tiempo al efecto de recristalización. En el ejemplo descrito, la potencia máxima por unidad de superficie que recibe efectivamente la capa fina se estima en $25\text{ W}/\text{cm}^2$, teniendo en cuenta la potencia nominal de las lámparas, de la dispersión de la luz entre las lámparas y la capa fina, de las pérdidas de reflexión, y otros.

30 La figura 6.1 representa una impulsión a una potencia máxima, ordenada para 3 segundos. Se constatan sin embargo subidas y descensos de la potencia lumínica entregada en función del tiempo, debido a la inercia de las lámparas. Sin embargo, la experiencia muestra que tales impulsos permiten ya la difusión del azufre y la cristalización de la capa fina de CIGS de manera a obtener buenas propiedades fotovoltaicas.

35 La figura 6.2 representa puntos experimentales (cuadrados oscuros) que corresponden a parejas potencia lumínica media/duración de recocido que han permitido obtener capas cristalizadas. La impulsión citada anteriormente de 3 segundos corresponde al primer punto a la izquierda de la gráfica. Las zonas A, B y C, delimitadas por curvas en trazos punteados, corresponden respectivamente a:

- parejas potencia/duración para los cuales la potencia es demasiado importante (zona A) y la capa es susceptible de degradarse durante el recocido,
- parejas potencia/duración que permiten obtener una cristalización satisfactoria de la capa (zona B), y
- parejas potencia/duración para las cuales la potencia no es suficiente para recocer correctamente la capa (zona C).

45 Típicamente, para un espesor de capa vecina de μm depositada sobre un sustrato de vidrio, la potencia transferida a la capa es superior a algunos Watts por cm^2 (W/cm^2) para comenzar con una cristalización satisfactoria. Un recocido ventajoso se obtiene para una potencia transferida típicamente superior a $5\text{ W}/\text{cm}^2$, y preferiblemente $10\text{ W}/\text{cm}^2$, durante una duración inferior a 30 segundos. Un recocido ventajoso se obtiene también para una potencia superior a $15\text{ W}/\text{cm}^2$, durante una duración inferior a algunas decenas de segundos. Las potencias necesarias de una manera general del orden de algunos W/cm^2 .

La capa fina CM, después de recocido, se recristaliza ventajosamente de manera sensiblemente equivalente, véase mejor, con respecto a lo que se obtiene a raíz de los recocidos clásicos, a temperaturas superiores a 450°C y durante duraciones próximas a una hora.

50 Así, según una de las ventajas que procura la presente invención, la estructura mezclada previamente del precursor electrodepositado es de naturaleza a favorecer el proceso de recristalización, sin embargo con duraciones bien inferiores a las de los recocidos clásicos.

55 El recocido térmico rápido se efectúa típicamente durante duraciones inferiores o del orden de algunas decenas de segundos. Estas duraciones suficientemente cortas permiten asegurar sensiblemente la difusión del azufre hacia la capa CIGS, así como la obtención de la composición deseada en la capa fina de aleación semiconductor, para transferirle así propiedades fotovoltaicas, y principalmente un ancho de banda prohibida ajustada.

5 Durante el recocido, los átomos de azufre que provienen de la capa de azufre depositada por deposición química en solución reemplazan los átomos de selenio de la capa de CIGS. La tasa de sustitución de los átomos de selenio por átomos de azufre (o tasa de sulfuración) en el seno de la capa de CIGS, $y = S/(S+Se)$, depende de la cantidad de azufre disponible, y por lo tanto del espesor relativo de la capa que incluye al menos azufre (y depositada por ejemplo por deposición química en solución). La proporción de azufre en la aleación después de recocido se controla por lo tanto en función del espesor relativo de la capa que incluye azufre (Figura 8). Se entiende por espesor relativo de la capa que incluye azufre el espesor de esta capa con respecto al espesor de la capa de precursor CIGS.

10 Cuanto más elevada sea esa tasa de sustitución, más elevada será la banda prohibida del absorbente después de recocido de fórmula aproximada $Cu(In_xGa_{1-x})(S_ySe_{1-y})_2$, con $0 \leq x \leq 1$ y $0 \leq y \leq 1$. El ancho de la banda prohibida se ajusta en función de la proporción de azufre, y por consiguiente, en función del espesor de la capa 10.

15 Las películas de precursor después de la etapa de deposición no poseen más que bajas propiedades fotovoltaicas en el estado. De hecho, estas propiedades fotovoltaicas se obtienen solamente después de un tratamiento por recocido térmico que favorece la difusión del azufre hacia el precursor. La recristalización de la capa fina permite obtener buenas propiedades de transporte y de tipo p para la conversión fotovoltaica.

Controlando la cantidad de azufre depositada por deposición química en solución y por lo tanto disponible para la sulfuración durante el recocido, se puede entonces controlar el valor de la banda prohibida.

20 Después del recocido térmico rápido, se obtienen diferentes tasas de sulfuración, según el espesor de la deposición de azufre por deposición química en solución. Las tasas de sulfuración varían desde algunos porcentajes (%) a 100% (Figura 8). Se nota que se obtienen tasas de sulfuración elevadas a la vez para absorbentes ricos en cobre, pero igualmente para absorbentes ricos en indio, que presentan por lo tanto según valoraciones clásicas, coeficientes de difusión del azufre inferiores.

25 Así parece imposible, según el espesor de azufre depositado por CBD, es decir según el espesor relativo de la capa que incluye azufre, controlar la tasa de sulfuración (proporción de azufre) de los absorbentes después de recocido, y ajustar por consiguiente el ancho de la banda prohibida. Según la tasa de sulfuración, las tensiones de circuito abierto varían entre 400 y 750 mV.

$Y = \frac{S}{S+Se}$	Eg (eV)	Icc (mA/cm ²)	Vco (mV)	FF (%)	Eff (%)
10,0 %	1,06	18,0	482	56,0	4,9
62,1 %	1,29	20,7	621	60,4	7,8
86,4 %	1,43	19,2	764	66,0	9,7

Tabla 1:

30 Parámetros I-V de células preparadas por el procedimiento según la invención, con diferentes tasas de sulfuración después de recocido bajo iluminación simulada AM 1.5

con:

- Eg el gap o ancho de banda prohibida, en eV
- Icc la corriente de corto circuito, en mA/cm²
- 35 - Vco la tensión de circuito abierto, en mV
- FF, factor de forma
- Eff, rendimiento de conversión

40 Este método de sulfuración puede acoplarse al método de selenización, presentado a continuación. En efecto se pueden realizar deposiciones de S y Se por deposición química en solución. Estas estructuras de S/Se pueden permitir quizás optimizar la sulfuración de las capas de CIGS evitando una depleción demasiado rápida de las capas de CIGS en selenio durante las primeras etapas de subida de temperatura.

45 Otra ventaja importante del procedimiento de fabricación según la invención es que puede extrapolarse fácilmente a grandes superficies. En particular, se han realizados deposiciones de azufre por CBD sobre sustratos de 30x30 cm² como se ilustra en la Figura 9. Se realiza una deposición de azufre sobre sustratos vidrio/Mo/CIGS 230 de una dimensión 30x30 cm² en un reactor horizontal 210, pudiendo minimizarse la cantidad de baño químico 220.

- El espesor efectivo de las películas de azufre se mide por fluorescencia X. Puede variar desde algunos nanómetros a varios micrómetros dependiendo de las condiciones. Sin embargo, la homogeneidad de la deposición se ha verificado sobre $30 \times 30 \text{ cm}^2$ como se ilustra en la Figura 10.1 para una capa superficial de azufre depositada por el procedimiento según la invención, y la dispersión de los espesores de esta capa es inferior a 5% (comprendida entre 7,5 y $8,0 \text{ }\mu\text{m}$ sobre el sustrato $30 \times 30 \text{ cm}^2$).
- La Figura 10.2 ilustra, sobre estos mismos sustratos $30 \times 30 \text{ cm}^2$, la correlación que puede existir entre el espesor de azufre depositado por el procedimiento según la invención antes del recocido y la tasa de sulfuración de las películas después de recocido. En la gama explorada, la tasa de sulfuración no parece depender del espesor de azufre depositado por CBD: estamos ciertamente por encima de la saturación. Hay que notar sin embargo que este punto de saturación depende ciertamente de las condiciones experimentales como la composición del precursor CIGS antes de recocido, la forma del recocido, etc.
- De la misma manera, es posible depositar una capa de selenio elemental por baño químico o CBD en la superficie de precursores CIGS electrodepositados con la capa superficial de azufre. En efecto es bien conocido que la calidad de recristalización de las películas de CIGS durante el recocido es muy dependiente de la presión parcial de Se durante esta etapa. La atmósfera de Se se genera en principio por evaporación de Se elemental y/o introducción de H_2Se . La capa superficial depositada directamente sobre el precursor, además de contener al menos azufre, contiene en este caso igualmente selenio.
- La presente invención resuelve los mismos problemas que para el azufre: heterogeneidades para el Se sólido y toxicidad para el seleniuro de hidrógeno.
- El principio de la invención es disolver Se elemental en medio sulfito SO_3^{2-} o disulfito $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ para formar complejos SeSO_3^{2-} o $\text{SeS}_2\text{O}_5^{2-}$ respectivamente. La liberación del Se se efectúa por acidificación del medio de reacción que provoca una precipitación controlada del Se elemental.
- El anión complejante parece jugar un papel importante. Los primeros estudios han mostrado que la deposición de selenio se realizaba más fácilmente con iones disulfitos $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ antes que con iones sulfitos SO_3^{2-} .
- A diferencia de los complejos tiosulfato $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a partir de los cuales se forman deposiciones de azufre en la superficie de CIGS, los complejos seleno-sulfato SeSO_3^{2-} no parecen dar deposiciones adherentes de selenio, aunque que haya precipitación de selenio en solución después de acidificación. Sin embargo, los ensayos con complejos $\text{SeS}_2\text{O}_5^{2-}$ han resultado más concluyentes.
- Se prepara una solución de disulfito de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 0,1 M y se calienta a $40\text{-}90^\circ\text{C}$ bajo agitación. Esta preparación puede efectuarse eventualmente bajo reflujo para temperaturas próximas a 100°C . El pH de la solución se lleva a un pH básico, preferiblemente 10 por adición de un aditivo como la sosa NaOH . Se añade una baja cantidad de selenio elemental gris, preferiblemente inferior o igual a $0,05 \text{ mol/L}$, a la solución en forma de polvo. La solución se agita hasta la total disolución (aproximadamente 1 hora).
- La solución preparada anteriormente se vierte entonces sobre las muestras de CIGS en un reactor. El volumen de la solución utilizado depende del número de sustratos a tratar. La deposición química en solución de la capa fina suplementaria rica en selenio se efectúa en los intervalos de temperatura comprendidos entre 0°C y 80°C . La altura típica de solución por encima de los sustratos es de 1 cm. A partir de una solución concentrada (p.ej. 10 M), se añade entonces el volumen de una solución ácida, por ejemplo de ácido clorhídrico, que corresponde a una mezcla preferiblemente equimolar de protones H^+ e iones disulfito $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$. Pueden formarse coloides de selenio. La solución se vuelve turbia inmediatamente y toma un color típico rojo-burdeos. Después de un cierto tiempo de deposición, los sustratos se sacan de la solución, se enjuagan con agua desionizada y se secan con argón. Si la solución se mantiene entre 50 y 70°C durante la deposición de selenio, las deposiciones obtenidas son negras (forma cristalina hexagonal del Se). Si la deposición se realiza a temperatura ambiente, las deposiciones obtenidas son rojo naranja (rojo: forma amorfa de Se naranja: forma cristalina monoclinica α o β).
- Las deposiciones son homogéneas y cubren. El espesor de las deposiciones de selenio obtenidas, pudiendo llegar hasta algunos μm , depende del tiempo de deposición durante el cual los sustratos se han dejado en la solución y de la concentración inicial de la solución madre. El tiempo de deposiciones típico varía entre 1 minuto y 60 minutos, según el grado de selenización deseado, durante el recocido.
- El selenio que se queda en solución se deposita en el fondo del vaso de precipitados y puede reciclarse para una deposición siguiente. Por lo tanto no hay pérdida de selenio durante la deposición de selenio por deposición química en solución.
- La capa fina rica en selenio se deposita ventajosamente entre el precursor y la capa de azufre, para limitar la exodifusión del selenio durante la etapa de recocido b).
- El aporte de una capa fina suplementaria rica en selenio permite igualmente controlar el ancho de banda prohibida en función del espesor y de la proporción relativa de la capa de selenio.

- 5 Así, se pueden realizar capas finas depositadas sobre la capa fina de precursor CIGS y que presentan alternativamente capas que incluyen azufre y selenio, todas obtenidas por ejemplo por CBD. También se puede contemplar realizar simultáneamente la deposición de una capa mixta que contiene selenio y azufre, a partir de un baño que contiene a la vez selenio y azufre, en proporciones controladas. La etapa de recocido permite luego la difusión del azufre y del selenio en el seno de la capa fina de precursor. Este recocido en el caso de capas finas que incluyen azufre y selenio debe efectuarse durante duraciones inferiores o del orden de algunas decenas de segundos, duraciones suficientemente cortas para obtener sensiblemente la difusión de la totalidad del azufre y del selenio hacia la capa de CIGS.
- 10 Que se efectúe la deposición por CBD de una capa fina que incluye azufre, selenio, o una mezcla de los dos, el baño químico puede contener una suspensión coloidal respectivamente de azufre, de selenio o de una mezcla azufre/selenio en un disolvente. Bien entendido, las proporciones de azufre y de selenio en el baño de coloides se determinan en función del ancho de banda prohibida deseado.
- 15 Para la deposición de tal capa (de azufre, de selenio, o de una mezcla de los dos), el baño químico puede presentarse alternativamente bajo la forma de una solución que contiene respectivamente azufre, selenio o una mezcla azufre/selenio disuelto en un disolvente. Bien entendido, las proporciones de azufre y de selenio en el baño de coloides se determinan en función del ancho de banda prohibida deseado.
- 20 Las capas superficiales que contienen al menos azufre presentan además la ventaja durante el recocido de constituir una capa protectora que limita la evaporación de elementos volátiles del precursor como el selenio.
- De una manera general, el procedimiento según la invención permite ventajosamente limitar la exodifusión del selenio de la capa de precursor, y favorece la difusión del azufre hacia esta última. El procedimiento permite ventajosamente obtener una composición final en las relaciones estequiométricas deseadas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de capas finas de aleaciones semiconductoras de tipo I-III-VI₂ que incluyen azufre, para aplicaciones fotovoltaicas en el cual:
 - a) se deposita sobre un sustrato una heteroestructura que comprende una capa fina de precursor I-III-VI₂ sensiblemente amorfa, y una capa fina que incluye al menos azufre elemental, depositándose la capa de precursor a la vez que se mezclan elementos constitutivos del precursor de manera a conferir al precursor una estructura que comprende granos nanométricos de aleaciones, unidos por fases amorfas, y estando realizada la deposición de la capa fina que incluye azufre, por deposición química en solución, estando situados el sustrato y la capa de precursor en un reactor en el cual se vierte una solución que contiene iones tiosulfatos S₂O₃²⁻,
 - b) se recuece la heteroestructura para favorecer, a la vez:
 - la difusión del azufre en la capa de precursor,
 - la cristalización al menos parcial de aleación I-III-VI₂ de dicha capa de precursor con una estequiometría que incluye así azufre.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa de precursor se deposita por electrolisis.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que se prevé un recocido previo parcial suplementario entre las etapas a) y b) con el fin de iniciar una cristalización parcial de la capa fina de precursor.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la capa fina que incluye azufre presenta una interfase común con la capa de precursor.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la capa fina que incluye azufre se deposita directamente sobre la capa de precursor.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el recocido de la heteroestructura se efectúa durante duraciones inferiores o del orden de algunas decenas de segundos, y a una potencia del orden de algunos W/cm².
7. Procedimiento según la reivindicación precedente, en el que una temperatura de la heteroestructura se eleva a más de 450°C en la etapa b).
8. Procedimiento según la reivindicación precedente, en el que una potencia transferida a la heteroestructura es superior a 5 W/cm².
9. Procedimiento según la reivindicación precedente, en el que la potencia transferida a la capa es superior a 10 W/cm², durante una duración inferior a 30 segundos.
10. Procedimiento según la reivindicación precedente, en el que en la etapa a), se vierte un volumen de ácido que corresponde a una mezcla, preferiblemente equimolar, de protones H⁺ y de iones tiosulfatos S₂O₃²⁻.
11. Procedimiento según la reivindicación precedente, en el que la capa que incluye azufre es sensiblemente homogénea en espesor en un intervalo de 5% sobre una superficie de 30x30 cm².
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que en la etapa a) se deposita igualmente al menos una capa fina suplementaria rica en selenio.
13. Procedimiento según la reivindicación precedente, en el que la capa fina suplementaria rica en selenio se deposita entre el precursor y la capa de azufre, para limitar la exodifusión del selenio.
14. Procedimiento según la reivindicación precedente, en el que la capa fina suplementaria rica en selenio se realiza por deposición química en solución.
15. Procedimiento según la reivindicación precedente, en el que la capa fina suplementaria rica en selenio se prepara a partir de una solución de disulfuro a la cual se añade un aditivo que le confiere un pH básico.
16. Procedimiento según la reivindicación 12, en la que la deposición química se efectúa en un baño que contiene a la vez selenio o azufre que permiten la deposición de una capa constituida por una mezcla de azufre y de selenio en proporciones controladas.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 16, en el que el baño químico es una suspensión coloidal de azufre, de selenio o de una mezcla azufre/selenio en un disolvente.
18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 16, en el que el baño químico es una solución de azufre, de selenio o de una mezcla azufre/selenio en un disolvente.
- 5 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la proporción de azufre en la aleación I-III-IV₂ obtenida en la etapa b), y un ancho de banda prohibida se controlan al menos en función de un espesor relativo de la capa que incluye azufre.
- 10 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 15, en el que se controlan proporciones respectivas de azufre y selenio en la aleación obtenida en la etapa b), y un ancho de banda prohibida, en función de espesores respectivos de las capas de azufre y selenio.

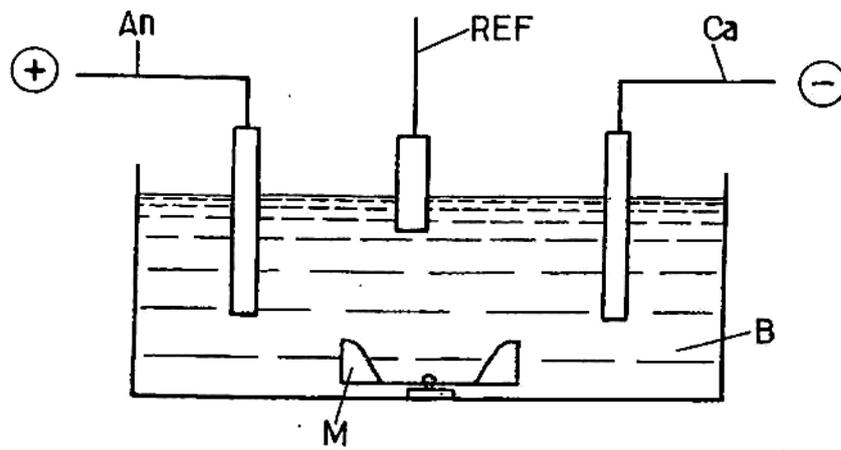
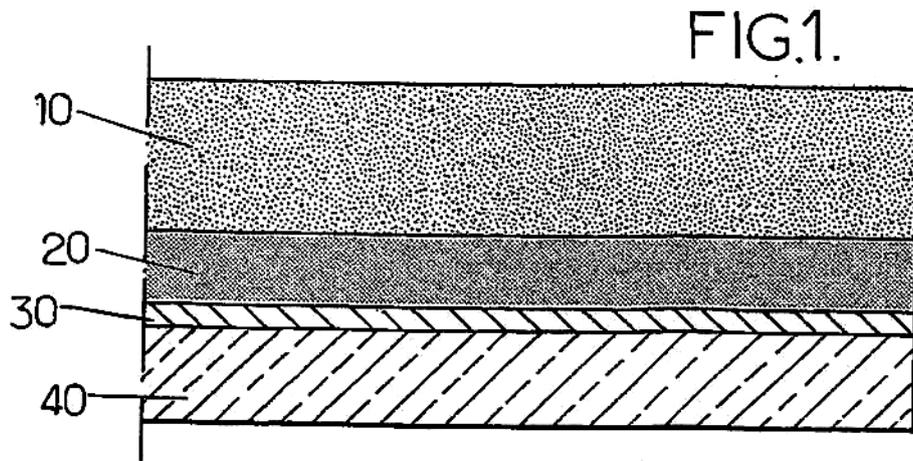


FIG.2.

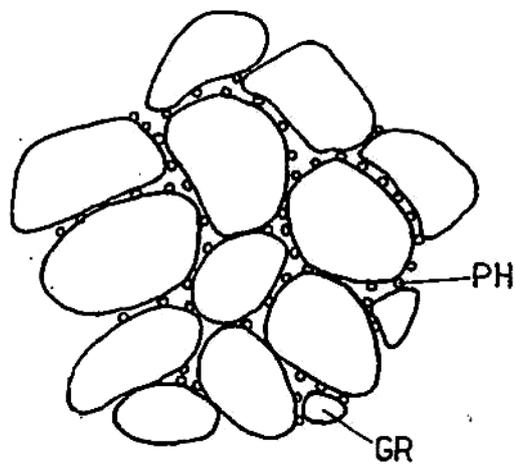


FIG.3.

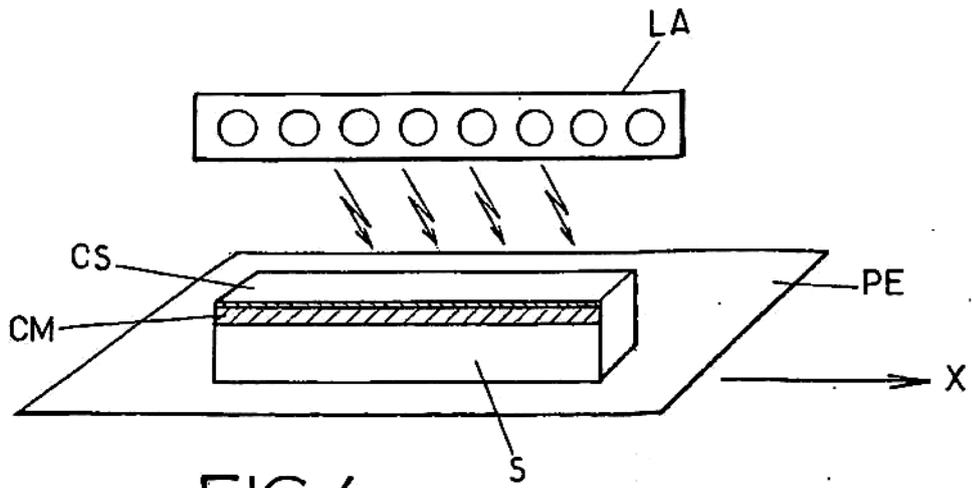


FIG.4.

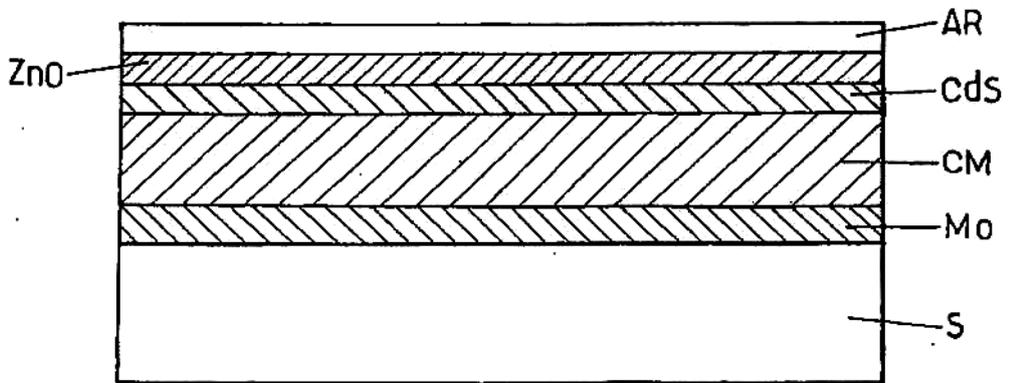
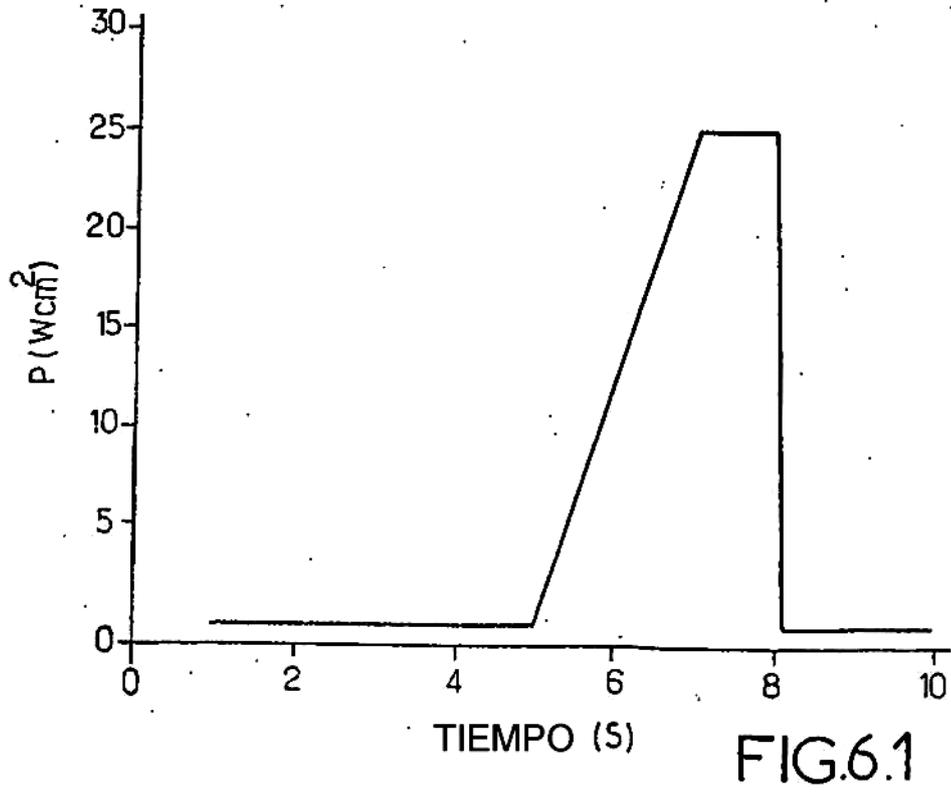
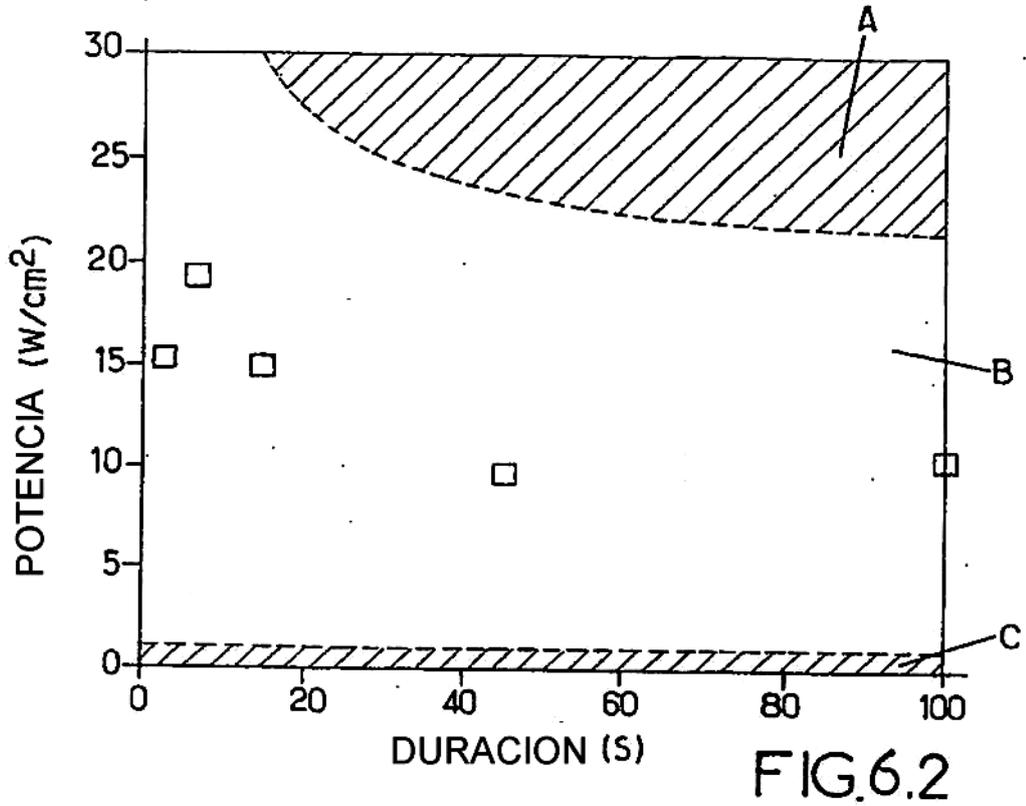


FIG.5.



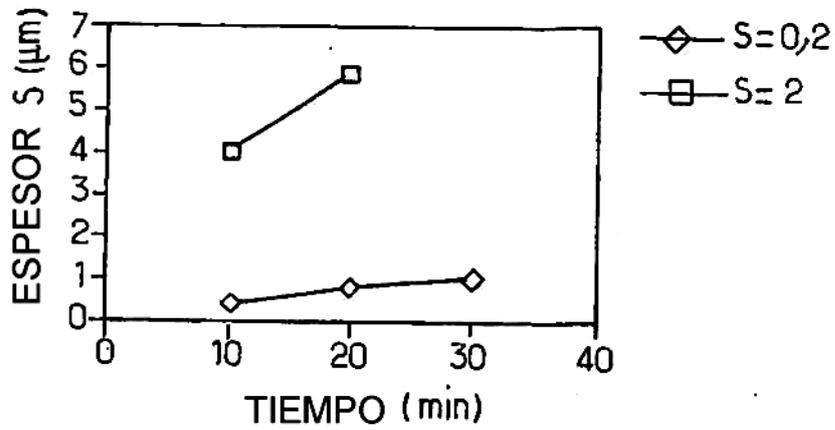


FIG.7.

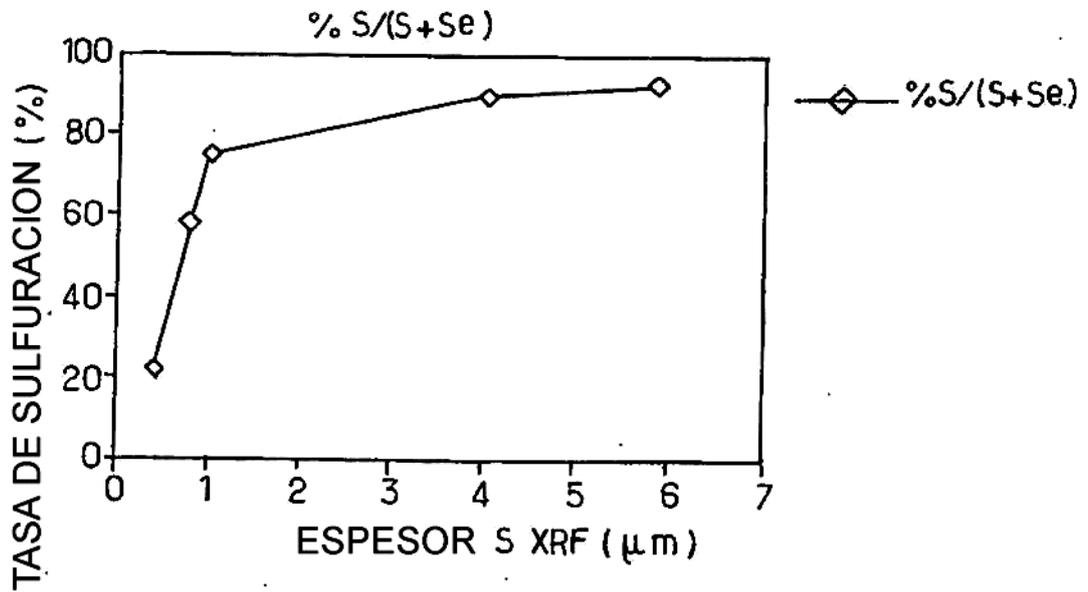


FIG.8.

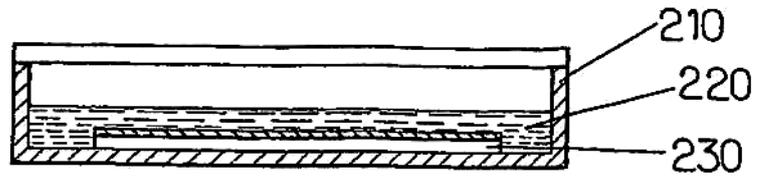


FIG.9.

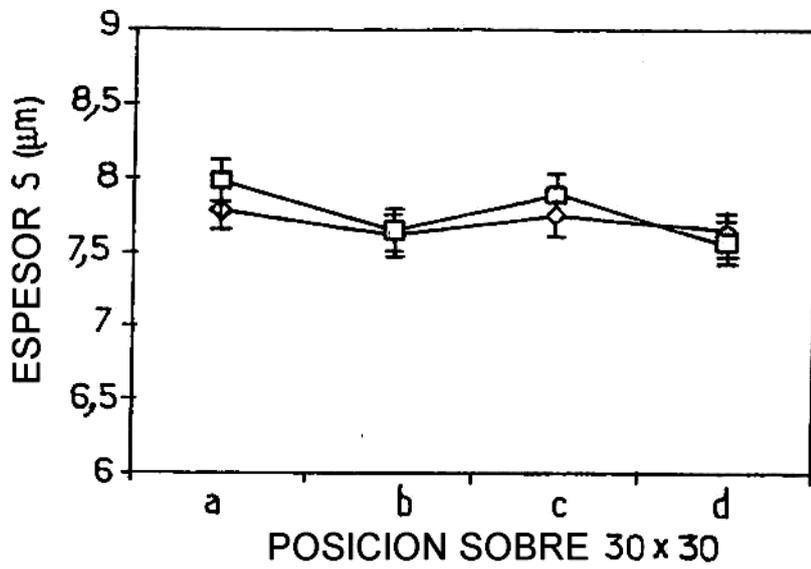


FIG.10.1

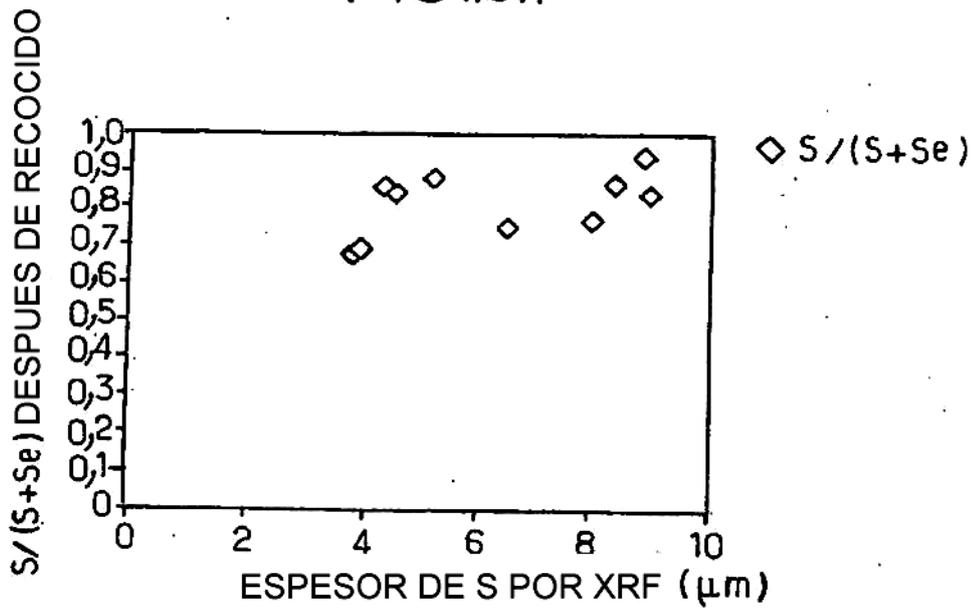


FIG.10.2