

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 431 608**

51 Int. Cl.:

H01L 31/0224 (2006.01)

H01L 31/032 (2006.01)

H01L 31/052 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2005 E 05711173 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 1723682**

54 Título: **Célula solar de película delgada y método de fabricación**

30 Prioridad:

11.03.2004 SE 0400631

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2013

73 Titular/es:

**SOLIBRO RESEARCH AB (100.0%)
VALLVÄGEN 5
756 51 UPPSALA, SE**

72 Inventor/es:

**MALMSTRÖM, JONAS y
STOLT, LARS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 431 608 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Célula solar de película delgada y método de fabricación

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una célula solar de película delgada y un método para fabricar dichas células. En particular la invención se refiere al uso de un reflector posterior en células solares de película delgada a base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) con capas absorbentes delgadas.

Antecedentes de la invención

10 Las células solares proporcionan un medio para producir energía eléctrica con mínimo impacto medioambiental puesto que las células solares convierten directamente la energía en la radiación solar en electricidad. La tecnología de células solares, o fotovoltaicas (FV), ha demostrado un desarrollo sustancial en el último año, ambas con respecto a la eficacia de las células, su fiabilidad, vida útil y el coste de producción. La tecnología de las células solares está ahora establecida y el mercado global ha mostrado altas tasas de crecimiento de 20-25% p. a. durante más de una década. Sin embargo, el alto coste de la electricidad FV aún está limitando el mercado accesible.

15 La tecnología de las células solares de película delgada de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) se considera una de las candidatas más prometedoras para hacer la generación fotovoltaica de electricidad más eficaz en coste y que se extienda así accesible el mercado. Comparado con la tecnología del silicio (Si), que domina el mercado actual, la tecnología de las películas delgadas presenta algunas ventajas inherentes en el proceso de producción, tal como consumo reducido de materiales y energía e interconexiones eléctricas simplificadas entre células solares individuales en un módulo de células solares. Entre las tres tecnologías de película delgada dominantes de hoy, es decir, CIGS, silicio amorfo (a-Si) y telururo de cadmio (CdTe), la tecnología CIGS ha demostrado la mayor eficacia de conversión de energía, que excede ahora de 19% [1].

20 Una célula 100 solar CIGS de la técnica anterior típica se representa en la FIG. 1 y comprende un sustrato 105 de vidrio de un espesor de 1-3 mm, un contacto 110 posterior de Mo de un espesor de 0,2-1 μm , una capa CIGS (absorbente) 115 de 1,5-2,5 μm , una capa 120 ventana que comprende la capa 122 de tampón de CdS de 40-60 nm, una capa 125 de ZnO de 50-100 nm y una capa 130 de ZnO:Al de 300-400 nm. La estructura puede variar con respecto a los espesores de capa y se pueden añadir y/o excluir capas, por ejemplo. Se usa y/o sugiere una serie de procesos de fabricación, incluyendo por ejemplo procedimientos húmedos, técnicas de pulverización y deposición tales como deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) y deposición de capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés).

30 Dentro de la tecnología CIGS, una estrategia para reducir más los costes de fabricación es disminuir el espesor de la capa absorbente CIGS por debajo de los 1,5-2,5 μm , que se usa comúnmente hoy en día. Con un absorbente más delgado, se reduce el consumo de materiales relativamente escasos y caros tales como Indio (In) y Galio (Ga). Además, a iguales velocidades de deposición, se puede hacer crecer un absorbente más delgado en menor tiempo, que se traduce en rendimiento mejorado y, por lo tanto, en coste de capital de la producción reducido.

35 Una clara desventaja de los absorbentes demasiado delgados es la realización reducida. Como se muestra por Lundberg y colaboradores [2], las células solares CIGS con un espesor de absorbente por debajo de 0,5 μm se pueden fabricar con eficacia razonablemente alta ($\eta > 10\%$). Sin embargo, dada la estructura vidrio/Mo/CIGS/CdS/ZnO/ZnO:Al clásica, ilustrada en la FIG. 1, hay una clara disminución en eficacia comparado con dispositivos con absorbentes espesos ($\sim 1,8 \mu\text{m}$). Esta caída en la eficacia se debe principalmente a una corriente de cortocircuito reducida de la célula debido a la reducida absorción en los absorbentes más delgados [2].

40 Para mantener una alta absorción óptica en un absorbente delgado, se sabe aplicar un esquema de captura de la luz. Un esquema de captura de la luz se puede definir como una disposición para aumentar la probabilidad de que la luz que ha penetrado en la capa absorbente se absorba en realidad en esta capa. Como se ilustra en la FIG. 2, se puede conseguir captura de la luz haciendo el desplazamiento de la luz en el absorbente 115 en un ángulo oblicuo, por ej., por dispersión en las interfases posterior y frontal absorbentes y maximizando la reflectancia R_b en la interfase absorbente/contacto posterior y la reflectancia R_f en la interfase absorbente/ventana (frontal). Obviamente, para maximizar la absorción total de luz en el absorbente, el acoplamiento de la luz en la capa absorbente también se debería maximizar minimizando la reflectancia del sistema ventana/absorbente así como la absorción de luz en la ventana.

50 La captura de luz se establece dentro de la tecnología de células solares de película delgada de a-Si, véase por ej., la referencia [3] y las referencias en la misma. Para células solares CIGS hasta ahora casi no ha habido aplicaciones de captura de la luz, principalmente debido al hecho de que la absorción de fotones en la radiación solar con una energía que excede de la energía de la banda prohibida del material absorbente es casi completa ya para absorbentes CIGS tan delgados como 2 μm . Sin embargo, como se describió anteriormente, la necesidad de captura de luz en células solares CIGS llega a ser evidente para células con capas absorbentes del sub-micrómetro. Cuando la capa absorbente CIGS se fabrica más delgada que 1,5-2,5 μm usada comúnmente, una fracción significativa de la

5 luz que se ha transmitido por la capa ventana al absorbente no se absorberá durante el primer pase desde la interfase ventana/absorbente a la interfase absorbente/contacto posterior. Puesto que el coeficiente de absorción del absorbente aumenta con la energía creciente de los fotones, esta pérdida de absorción es más pronunciada para longitudes de onda de fotones largas, que corresponde a energías de los fotones inferiores más próximas a la energía de la banda prohibida del absorbente.

10 Estudios experimentales sobre reflectores posteriores para células solares CIGS, es decir, en materiales de contacto posterior alternativos destinados a aumentar la reflectancia de contacto posterior, incluye [4] por los autores de la presente invención, en los que se investigó TiN y un estudio por Orgassa y colaboradores [5], en el que se investigaron W, Cr, Ta, Nb, V, Ti, Mn. En el último estudio se encontró que mientras los contactos de W, Ta, Nb y Mo de referencia eran casi inertes, Cr, V, Ti y Mn tendían a degradarse por reacciones químicas con Se. Entre los W, Ta y Nb, estables se espera que Nb y sobre todo Ta presenten mejores propiedades reflectoras que el Mo. Un efecto óptico en la reflectancia medida de muestras CIGS/contacto posterior fue visible pero en gran medida se ensombreció por diferencias en dispersión superficial. Para dispositivos de células solares con espesor de absorbente de 0,9 μm , las diferencias en las propiedades electrónicas del contacto posterior dominaron sobre la diferencia óptica. Las pérdidas electrónicas en el contacto posterior podían suprimirse parcialmente añadiendo una subcapa de 0,5 μm de espesor al absorbente CIGS con relación de $[\text{Ga}]/[\text{Ga}]+[\text{In}]$ creciente (graduación de Ga) y aumentando de ese modo la banda prohibida hacia el contacto posterior. Sin embargo, con esta graduación de Ga y espesor de absorbente total de 1,4 μm no hubo ganancia significativa en la corriente de cortocircuito con los contactos posteriores alternativos.

20 En cuanto a las muestras en [4] con reflector posterior de TiN, se demostró claramente una ganancia óptica en el espectro de eficacia cuántica y en la corriente de cortocircuito a espesor de absorbente de 0,5 μm y con graduación de Ga. Sin embargo, la ganancia óptica se contrarrestó por pérdidas electrónicas, conduciendo a una eficacia total de 13,1% comparado con 13,4% para el dispositivo de referencia con contacto posterior de Mo.

25 Un contacto posterior con buenas propiedades reflectoras parece ser adecuado para mantener una alta eficacia de células solares CIGS con espesor de absorbente delgado (sub-micrómetro). Dichos materiales reflectores están disponibles, pero sólo se ha indicado eficacia de conversión de energía peor o mejorada de manera insignificante, total, con respecto a dispositivos con el contacto posterior de Mo clásico.

30 Células solares de calcopirita de película delgada adicionales con reflectores posteriores de TiN se desvelan en O. Lundberg, "Band gap profiling and high speed deposition of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ for thin film solar cells", 21 de noviembre de 2.003, ACTA UNIVERSITATIS UPSALIENSIS, UPPSALA SUECIA y "Final technical report: Production of large-area CIS-based modules, proyecto N° NNE5-2000-0398, Contrato N° ENK5-CT-2000-00331", publicado el 28 de febrero de 2.004, XP55014151.

Sumario de la invención

35 Obviamente, se requiere una estructura de célula solar de película delgada mejorada y un método de fabricación de la misma, que se dispone para minimizar o compensar completamente preferiblemente la pérdida en eficacia de la estructura de la célula solar cuando se reduce el espesor del absorbente. En particular, dicha necesidad de las células solares de película delgada para estudiar los problemas de pérdidas electrónicas asociadas al uso de capas reflectoras en estructuras de células solares de la técnica anterior.

40 El objeto de la invención es proporcionar una célula solar de película delgada y un método de fabricación de una célula solar de película delgada que supere las desventajas de las técnicas de la técnica anterior. Esto se consigue mediante la célula solar de película delgada como se define en la reivindicación 1 y el método como se define en la reivindicación 4.

45 El problema se resuelve mediante una célula solar de película delgada que comprende un sustrato y un absorbente, y un contacto posterior de material compuesto proporcionado entre el sustrato y el absorbente. El contacto posterior de material compuesto comprende:

-una capa reflectora posterior que mejora la reflectancia en la interfase absorbente/contacto posterior de material compuesto;

-una capa de contacto que asegura propiedades eléctricas adecuadas del contacto posterior con respecto al absorbente y opcionalmente

50 -una capa de conductancia que asegura baja resistencia de la lámina para el flujo de corriente en el plano.

55 La capa de contacto modifica preferiblemente las propiedades eléctricas del contacto posterior de material compuesto con respecto a la resistencia de contacto para la mayoría de portadores o la recombinación del contacto posterior para la minoría de portadores, más preferiblemente la capa de contacto proporciona baja resistencia de contacto para la mayoría de las aberturas y/o baja recombinación del contacto posterior para la minoría de electrones.

El contacto posterior de material compuesto proporcionado por la invención es especialmente aplicable a las células solares con absorbentes de película delgada del semiconductor tipo-p $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) o $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ o $\text{Cu}(\text{Al,In})(\text{Se,S})_2$. La capa reflectora está formada por ZrN.

El método de fabricación de la estructura de célula solar inventiva comprende las etapas de:

- 5 - formación de una capa (311) reflectora posterior próxima al absorbente (115);
 - opcionalmente formación de una capa de conductancia sobre un sustrato y
 - formación de una capa de contacto entre la capa (311) reflectora y el absorbente,

proporcionando según lo cual un contacto (314) posterior de material compuesto entre el sustrato y el absorbente.

- 10 Una ventaja proporcionada por la presente invención es que se puede usar una capa reflectora en la estructura de célula solar con un absorbente delgado, sin, o al menos con muy pocas pérdidas electrónicas que se han asociado al uso de capas reflectoras en estructuras de célula solar de la técnica anterior.

Una ventaja más de la presente invención es que el contacto posterior de material compuesto se puede combinar ventajosamente con disposiciones y métodos para añadir Na al absorbente, por ejemplo por el uso de una capa precursora de NaF.

- 15 Otra ventaja más de la presente invención es que la capa reflectora del contacto posterior de material compuesto puede proteger las otras capas del contacto posterior de material compuesto de la corrosión y exposición a alta temperatura y un entorno químico agresivo durante el crecimiento del absorbente CIGS. Como el contacto posterior de material compuesto se fabrica completamente de un material inerte y estable (ZrN), el contacto posterior de material compuesto en su totalidad será altamente resistente a la corrosión, por ejemplo.

- 20 Se definen realizaciones de la invención en las reivindicaciones dependientes. Otros objetos, ventajas y nuevas características de la invención llegarán a ser evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención cuando se consideran junto con los dibujos y reivindicaciones que se adjuntan.

Breve descripción de las figuras

- 25 Las características y ventajas de la presente invención indicadas en líneas generales anteriormente se describen más completamente a continuación en la descripción detallada junto con los dibujos donde como referencia los números se refieren a elementos similares por todo, en que:

La Fig. 1 es un dibujo esquemático de la estructura estratificada de una célula solar de película delgada CIGS de la técnica anterior en el caso clásico;

- 30 La Fig 2. ilustra de manera esquemática captura de luz en la capa absorbente por una alta reflectancia R_b en la interfase absorbente/contacto posterior y una alta reflectancia R_f en la interfase absorbente/ventana y por desplazamiento de la luz en un ángulo oblicuo en el absorbente;

- 35 La Fig 3 a) muestra una estructura del dispositivo que no forma parte de la presente invención que comprende una capa reflectora para reflectancia R_b de contacto posterior mejorada, b) muestra la estructura del dispositivo según una realización de la presente invención que comprende una capa de contacto en la parte superior de la capa reflectora para propiedades eléctricas mejoradas del contacto posterior; c) muestra la estructura del dispositivo según una realización de la presente invención que comprende una capa de contacto de material compuesto en la parte superior de la capa reflectora para propiedades eléctricas mejoradas del contacto posterior.

La Fig. 4 muestra una simulación de reflectancia R_b CIGS/contacto posterior a incidencia normal como una función de la longitud de onda para materiales reflectores Ag, ZrN y TiN, y para el contacto de Mo clásico;

- 40 La Fig. 5 a) muestra absorción de luz calculada en la capa absorbente CIGS como una función del espesor del absorbente para diferentes materiales de contacto posterior usando un modelo idealmente especular (símbolos rellenos) y un modelo de dispersión ideal (símbolos vacíos), b) muestra la ganancia de absorción con reflectores posteriores de ZrN y Mo relativa a $R_b = 0$ en los mismos casos del modelo;

La Fig. 6 es un diagrama de flujo que ilustra las etapas principales del método según la presente invención;

- 45 La Fig. 7 muestra reflectancia medida y modelada de un reflector de ZrN pulverizado de manera reactiva típico;

La Fig. 8 muestra una comparación de espectros de eficacia cuántica (EC) de las mejores células de las muestras de referencia de Mo (líneas discontinuas) y muestras de reflector de ZrN (líneas continuas) del proceso A (no capa de contacto), B (capa de contacto de CuGaSe_2) y C (capa de contacto de MoSe_2);

La Fig.9 muestra una comparación de eficacia cuántica interna $\text{ECi}(\lambda)=\text{EC}(\lambda)/(1-R(\lambda))$ y reflectancia del dispositivo

especular $R(\lambda)$ de las mejores células de la muestra de referencia de Mo (líneas discontinuas) y muestra de reflector de ZrN (líneas continuas) del proceso C, incluyendo una capa de contacto de MoSe_2 ;

Descripción detallada de la invención

Ahora se describirán realizaciones de la invención con referencia a las figuras.

5 En la descripción se usa una calcopirita $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ con parámetro x de contenido en Ga en el intervalo 0 a 1) capa absorbente de luz como un ejemplo preferido. Como apreciará el experto en la materia se pueden usar otros absorbentes de luz en una célula solar de película delgada según la invención. Ejemplos de dichos absorbentes de luz incluyen, pero no se limitan a, calcopirita $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ y calcopirita $\text{Cu}(\text{Al,In})(\text{Se,S})_2$ en composiciones atómicas adecuadas.

10 A partir de la FIG. 2 se puede comprender que es muy deseable una alta reflectancia R_b en la interfase 115/110 CIGS/contacto posterior para conseguir una captura de luz eficaz. Con una alta reflectancia para penetración de luz por el absorbente al contacto posterior, una alta fracción de esta luz tiene otra oportunidad de ser absorbida cuando se desplaza desde el contacto posterior hacia el frente. El contacto 110 posterior de Molibdeno (Mo) usado comúnmente está lejos de lo óptimo desde un punto de vista óptico, puesto que proporciona una reflectancia
15 relativamente baja en la interfase 115/110 CIGS/Mo. Sin embargo, como se indica en los estudios referidos anteriormente, reemplazar el Mo con un material que proporcione una mayor reflectancia en la interfase CIGS/Mo no mejora necesariamente la eficacia total de la célula solar. Específicamente, las propiedades electrónicas inapropiadas de los materiales de contacto posterior alternativos han dado como resultado pérdidas electrónicas que contrarrestan la ganancia óptica. De ese modo, el resultado puede ser una eficacia de conversión de energía peor o
20 mejorada de manera insignificante, total, comparado con los dispositivos con el contacto posterior de Mo común. Posibles factores que influyen de manera significativa en la eficacia incluyen las propiedades para la mayoría de portadores (aberturas) y la minoría de portadores (electrones) en, o cerca de, la interfase 115/110 CIGS/contacto posterior y las propiedades resistivas para la corriente de las células solares. En la selección de un material adecuado con respecto a las propiedades ópticas también se requiere que se estudien estos factores. Esto estrecha
25 la elección de los materiales de contacto posterior. Los requerimientos que el contacto posterior necesita satisfacer se pueden resumir como sigue:

- Una alta reflectancia R_b relativa a la capa absorbente
- Tener baja resistencia de la lámina para soportar la corriente de la célula solar con pequeñas pérdidas de energía;
- Ser químicamente inerte para resistir la alta temperatura y entorno químico agresivo durante el crecimiento del
30 absorbente CIGS y para ser altamente resistente a la corrosión;
- Proporcionar baja resistencia de contacto para la mayoría de portadores (aberturas) en el absorbente CIGS;
- Dar como resultado baja recombinación en la interfase de contacto posterior de la minoría de portadores (electrones) en el absorbente.

35 Según la presente invención se proporciona un contacto 314 posterior de material compuesto entre el sustrato 105 de vidrio y la capa 115 absorbente CIGS, que se ilustra en la FIG. 3a-c. Por el uso de una pluralidad de capas el contacto 314 posterior de material compuesto puede proporcionar una combinación de propiedades que satisfacen los requerimientos indicados anteriormente, no combinando al menos un contacto posterior muy reflectivo con buenas propiedades electrónicas. El contacto 314 posterior de material compuesto comprende:

1) Una capa 311 reflectora posterior que proporciona alta reflectancia en la interfase absorbente/contacto posterior y
40 2) Al menos una capa 310, 313 de contacto que asegura propiedades eléctricas adecuadas del contacto posterior con respecto al absorbente, por ej., hace posible que satisfaga preferiblemente ambas, pero al menos una de las demandas sobre baja resistencia de contacto para la mayoría de portadores y baja recombinación de la minoría de portadores en el contacto 314 posterior de material compuesto y

3) Al menos una capa 312 de conductancia que asegura baja resistencia de la lámina para el flujo de corriente en el
45 plano.

Usando una combinación de capas se alivian las demandas de material en cada una de las capas. Esto amplía la elección de los materiales candidatos y hace posible implantar un contacto 314 posterior de material compuesto que tenga la posibilidad de proporcionar mayor eficacia de conversión de energía que las células solares de película delgada con una capa absorbente delgada y el contacto posterior de Mo clásico. Por lo tanto, el contacto posterior
50 de material compuesto compensa al menos parcialmente la reducción en eficacia de conversión de energía asociada previamente a la reducción de la capa absorbente. Proporcionar una capa 310, 313 de contacto se puede ver como que se igualan las propiedades electrónicas de la capa 115 absorbente a las propiedades electrónicas de la capa 311 reflectora usando una capa 310, 313 de contacto intermedia con propiedades electrónicas apropiadas, para al menos mantener la realización eléctrica del dispositivo obtenida cuando no se usa una capa 311 reflectora. En

algunos casos, se puede realizar más de una de las capas descritas anteriormente por el mismo material.

Según un dispositivo que no forma parte de la presente invención, ilustrado en la FIG. 3a, se ha introducido una capa 311 reflectora con propiedades ópticas apropiadas y una capa 312 de conductancia, preferiblemente Mo, en la estructura 100 de la célula solar por debajo del absorbente 115 CIGS, para obtener un alto valor de R_b y una baja resistencia de la lámina. La capa 311 reflectora y la capa 312 de conductancia forman el contacto 314 posterior de material compuesto. El valor de la reflectancia posterior debería estar preferiblemente por encima de 0,5 y más preferiblemente por encima de 0,9, en una región de energías de fotón 0 – 0,2 eV por encima de la banda óptica prohibida del absorbente. Los materiales adecuados para la capa 311 reflectora incluyen, pero no se limitan a, nitruro de circonio (ZrN), nitruro de hafnio (HfN), nitruro de titanio (TiN), plata (Ag), oro (Au) y aluminio (Al). ZrN, HfN o TiN son especialmente preferidos debido a su estabilidad química y buenas propiedades de adhesión. Las propiedades y la eficacia resultante de estos materiales se discutirá más a continuación. Como se combina la capa 311 reflectora con la capa 312 de conductancia, la resistencia de la lámina de la capa 311 reflectora no es crítica. En este caso, la capa 312 de conductancia (la capa de baja resistencia de la lámina) típicamente y preferiblemente soporta la mayoría del flujo de corriente en las direcciones en el plano laterales. La resistencia de la lámina está preferiblemente por debajo de 2 Ω /cuadrado. Se prefiere Mo como el material de la capa de conductancia, pero se podían usar otros materiales con propiedades eléctricas y químicas adecuadas tales como tungsteno (W) y tántalo (Ta).

En una realización alternativa que no forma parte de la invención, el contacto 314 posterior de material compuesto se realiza con un solo material. Esto puede proporcionar realización aceptable si el material elegido satisface el requerimiento anterior en un grado satisfactorio, es decir, aparte de la alta reflectancia, presenta una conductividad razonablemente alta y se hace suficientemente espeso para que la resistencia de la lámina resultante de la capa reflectora sea suficientemente baja. Esta realización alternativa puede ser ventajosa desde una perspectiva de fabricación. Las propiedades de ZrN satisfacen los requerimientos anteriores, tanto de manera óptica como de manera eléctrica. Con un espesor de ZrN de 1 μ m, se puede obtener una resistencia de la lámina por debajo de 0,5 Ω /cuadrado. Además, ZrN presenta alta estabilidad química y es la elección preferida en esta alternativa.

Como se discutió anteriormente el contacto 314 posterior de material compuesto debería tener, para obtener alta realización de célula solar, buenas propiedades eléctricas en una pluralidad de aspectos. Además de una baja resistencia de la lámina se debería proporcionar una interfase a la capa 115 absorbente CIGS con propiedades eléctricas que iguale los procedimientos fotovoltaicos en la capa absorbente, es decir, se caracterice por una baja resistencia de contacto para la mayoría de portadores (aberturas) que pasen desde la capa 115 absorbente al contacto 314 posterior de material compuesto y una baja recombinación de la minoría de portadores (electrones) en la interfase 115/314 absorbente/contacto posterior. Algunos de los mejores materiales reflectores disponibles para células solares CIGS no dan como resultado contactos posteriores con propiedades eléctricas suficientemente buenas.

En una realización de la presente invención, ilustrada en la FIG. 3b, se consiguen las propiedades electrónicas deseadas sin ninguna o con muy poca pérdida de reflectancia R_b del contacto posterior por introducción de una capa 313 de contacto con propiedades electrónicas y ópticas apropiadas en la parte superior de la capa 311 reflectora. Las propiedades del material enumeradas a continuación son ventajosas para obtener las propiedades ópticas y electrónicas deseadas de la capa de contacto. La capa 313 de contacto es preferiblemente una capa delgada de un material semiconductor con el mismo tipo de carga mayoritaria que el material en el absorbente 115. Ópticamente, el material en la capa de contacto se debería caracterizar preferiblemente por una banda óptica prohibida al menos 0,2 eV más amplia que la banda óptica prohibida del material absorbente, así como altos valores de la parte real y bajos valores de la parte imaginaria del índice de refracción complejo comparado con la parte real e imaginaria del índice de refracción complejo del material reflector, respectivamente, en la región de energía del fotón pertinente. La diferencia en índice de refracción permite alta reflectancia en la interfase a la capa 311 reflectora. Que la capa 313 de contacto se haga delgada y tenga una banda óptica prohibida amplia asegura baja absorbancia en esta capa. Electrónicamente, el material de contacto se caracteriza preferiblemente por un alto dopaje, que facilita una baja resistencia de contacto a la capa 311 reflectora. Para suprimir la recombinación de la minoría de portadores en el contacto posterior, las propiedades electrónicas de la capa de contacto deberían dar como resultado preferiblemente una barrera de potencial que evite que la minoría de portadores alcance la interfase a la capa 311 reflectora. En el caso de absorbentes de tipo-p, el material de contacto se debería caracterizar así preferiblemente por una menor afinidad electrónica que el material absorbente, mientras en el caso de absorbentes de tipo n se debería caracterizar preferiblemente por un mayor valor de la suma de la afinidad electrónica y la banda prohibida comparado con el material absorbente. Para suprimir además la recombinación de la minoría de portadores en el contacto posterior, la capa 313 de contacto debería dar como resultado preferiblemente una baja densidad de estados de defecto de interfase en la interfase para la capa 115 absorbente y en la interfase para la capa 311 reflectora, que da como resultado una baja velocidad de recombinación.

La capa 313 de contacto se fabrica preferiblemente de MoSe₂. Otros materiales alternativos son un seleniuro o sulfuro de un elemento metálico elegido del grupo IVB, tal como Ti, Zr, Hf; grupo VB, tal como V, Nb, Ta o grupo VIB, tal como Cr, Mo, W o grupo VIIB, tal como Mn, Re en el sistema periódico. ZrN es el material para la capa 311 reflectora.

En una segunda realización de la invención, la capa 313 de contacto se realiza por una pluralidad de capas, formando una capa 310 de contacto de material compuesto, que se ilustra en la FIG 3c. Esto puede mejorar además las posibilidades de satisfacer los requerimientos sobre la capa 313 de contacto. Por ejemplo, una primera capa 320 de contacto asegura una baja resistencia de contacto para la mayoría de portadores y/o baja velocidad de recombinación para la minoría de portadores en la interfase para la capa 311 reflectora y una segunda capa 315 de contacto en una capa de contacto de material compuesto puede suministrar una barrera de potencial que evite que la minoría de portadores alcance la interfase para la capa 311 reflectora. Una capa de contacto de material compuesto preferida en el caso de absorbentes CIGS se representa en la FIG 3c. Una segunda capa 315 de contacto (capa de barrera de potencial) de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, con x mayor que el x promedio válido para el absorbente 115, se proporciona adyacente al absorbente 115 y proporcionando así una barrera para la minoría de electrones. La segunda capa 315 de contacto se produce típicamente y preferiblemente de la misma manera que, y en un procedimiento continuo con, el absorbente 115. No habrá típicamente una distinción brusca entre el absorbente 115 y la capa 315 de barrera de potencial, que se indica con la línea discontinua en la FIG. 3c. La capa 315 de barrera de potencial también será parte desde un punto de vista diferente del absorbente 115 por que la absorción de luz que contribuye a la generación de la corriente de la célula solar tendrá lugar también en la capa 315 de barrera de potencial, aunque en menor grado debido a la banda prohibida más amplia en esta capa. Se proporciona una primera capa 320 de contacto de MoSe_2 , debajo de la capa 315 de barrera de potencial. Como se ejemplifica en la realización previa, otros seleniuros o sulfuros se pueden usar alternativamente en la primera capa 320 de contacto.

Para satisfacer los requerimientos tanto ópticos como eléctricos, el contacto 314 posterior de material compuesto debería comprender preferiblemente: capa 312 de conductancia, capa 311 reflectora y capa 313 de contacto. Las capas del contacto posterior de material compuesto con las principales funciones de proporcionar: baja resistencia de la lámina para el flujo de corriente en el plano; alta reflectancia en la interfase absorbente/contacto posterior y baja resistencia de contacto para la mayoría de portadores y baja recombinación del contacto posterior para la minoría de portadores, respectivamente. Sin embargo, en alguna aplicación y/o con selección cuidadosa de materiales, se puede omitir la capa de conductancia. La capa 312 de conductancia como materiales que proporcionan alta reflexión con frecuencia son buenos conductores. Las dos capas se combinan entonces en una, pero con dos diferentes funciones en la estructura 100 de la célula solar, correspondiendo a las funciones de la capa 312 de conductancia y la capa 311 reflectora.

Se acepta, en general, que la presencia de Na en la capa CIGS mejora la realización del absorbente. El contacto 110 posterior de Mo clásico no actúa como una barrera de difusión. En este caso, es la fuente de Na principalmente el sustrato 105 de vidrio, a partir del cual se difunde Na a la capa CIGS durante el procedimiento de fabricación. Los experimentos indicaron que las capas introducidas en el contacto 314 posterior de material compuesto según la presente invención pueden actuar como una barrera para difusión de Na desde el sustrato de vidrio a la capa CIGS. En particular la capa reflectora, una película de ZrN, puede dificultar la difusión de Na. En este caso, el Na se puede proporcionar a la capa absorbente de una manera controlada con métodos conocidos, por ejemplo por deposición de capas precursoras de NaF antes de la deposición de la capa 115 absorbente. Un método para proporcionar una cantidad controlada de Na al absorbente por el uso de una capa precursora se explica en SE 199400003609.

El contacto posterior se puede exponer típicamente a alta temperatura y un entorno químico agresivo durante el crecimiento del absorbente CIGS y a corrosión durante el funcionamiento y/o almacenamiento de la célula solar. Una ventaja de la estructura de la célula solar según la presente invención es que la capa reflectora se puede usar ventajosamente también como una protección de las otras capas del contacto 314 posterior de material compuesto, o parte de las otras capas del contacto 314 posterior de material compuesto. Para satisfacer esta función la capa reflectora necesita ser inerte químicamente para resistir la alta temperatura y el entorno químico agresivo durante el crecimiento del absorbente CIGS y ser muy resistente a la corrosión. El material reflector ZrN también presenta estas propiedades. En los dispositivos en los que se usa ZrN tanto como material reflector como como material de conductancia el contacto posterior de material compuesto completo se puede considerar como una porción inerte y estable de la estructura celular, apta para resistir la corrosión, por ejemplo.

Las propiedades inertes y estables de estos materiales se puede usar ventajosamente para fabricar un contacto posterior que sea estable durante el crecimiento de la capa absorbente y muy resistente a la corrosión también en estructuras de células solares en las que no se requieren capas reflectoras, por ej., las células solares CIGS clásicas mencionadas con un absorbente (capa CIGS) de 1,5-2,5 μm .

La reflectancia R_b de contacto posterior se determina por el índice de refracción complejo dependiente de la longitud de onda de la capa absorbente y del material de contacto posterior. La FIG. 4 muestra una simulación de R_b a incidencia normal como una función de la longitud de onda para el contacto de Mo clásico, así como materiales reflectores TiN, ZrN y Ag. Se ha demostrado experimentalmente [4] que la mayor R_b obtenida con TiN que con Mo da como resultado una corriente de la célula solar aumentada. La Ag proporciona la R_b más alta pero requiere preferiblemente más protección en los dispositivos prácticos, puesto que películas de Ag no son estables por deposición del absorbente CIGS. El ZrN muestra R_b significativamente mayor que TiN por toda la región espectral mostrada en la FIG. 4. También se sabe que el ZrN tiene alta estabilidad química y se ha demostrado estable por evaporación de absorbentes CIGS a alta temperatura. Esto hace el ZrN la elección de material reflector posterior en la presente invención.

La FIG. 5a muestra una simulación de la densidad de corriente equivalente A_a absorbida en el absorbente CIGS a incidencia normal como una función del espesor de absorbente cuando se proporciona la luz incidente por el espectro de referencia AM 1.5 [6] con reflectores posteriores de ZrN y Mo, así como para el caso $R_b = 0$. Los símbolos rellenos muestran resultados para un modelo especular sin dispersión e interferencia completa y los símbolos vacíos muestran resultados para el caso modelo de dispersión de Lambertian ideal en las interfaces posterior y frontal absorbentes, c. f. [4]. La FIG. 5b muestra la ganancia de absorción con reflectores posteriores de ZrN y Mo R_b relativa = 0 en los mismos casos del modelo.

Los resultados de simulación mostrados en la FIG. 4 y la FIG. 5 demuestran claramente que se puede obtener una ganancia en absorbancia del absorbente con R_b mejorada relativa al contacto posterior de Mo clásico usando un material reflector posterior adecuado tal como ZrN. A espesor CIGS de 500 nm la ganancia con ZrN comparado con Mo en el modelo especular es aproximadamente 1 mA/cm². La precisión cuantitativa de estas simulaciones depende de la calidad de las propiedades ópticas de entrada y en cómo de bien describan los modelos ópticos simplificados la situación del caso real.

Un método según la presente invención de fabricación de estructuras de célula solar según la invención se describirá con referencia al diagrama de flujo de la FIG. 6. Las etapas del método que son idénticas al método conocido para producir células solares CIGS de la técnica anterior se indican en líneas generales sólo en pocas palabras y no se tienen que considerar como parte de la presente invención. Una descripción extensa de dichos métodos de la técnica anterior se pueden encontrar en, por ejemplo, [7]. Los detalles de cada etapa proporcionados a continuación no se deberían considerar como ejemplos limitantes. Como observaría el experto en la materia, se pueden usar ventajosamente diferentes técnicas de deposición y evaporación, por ejemplo, dependiendo de los materiales usados, el equipo disponible, etc. El método de la técnica anterior, partiendo del sustrato de vidrio, comprende las etapas de:

610: Pulverización de contacto posterior de Mo.

Los sustratos de referencia consisten en sustratos de vidrio de cal sodada de 1 mm de espesor. Después de limpiarse, estos sustratos se recubren con una capa de 0,4 μ m de espesor de molibdeno, depositado por pulverización con magnetrón de CC. La resistencia de la lámina del contacto posterior de Mo es típicamente 0,5 Ω /cuadrado.

620: Evaporación de capas de absorbente CIGS

La capa CIGS se deposita por co-evaporación de fuentes de bote abierto de Cu, In, Ga y Se elementales. Se usa un cuadrupolo de masas-espectrómetro para controlar las velocidades de evaporación de Cu, In y Ga. La fuente de Se es de temperatura controlada y el Se se evapora en exceso durante toda la evaporación.

630: Formación de tampón de CdS/ZnO/ZnO:Al y capas ventana

Se deposita una capa de tampón de CdS de 40-50 nm de espesor por Deposición por Baño Químico (CBD, por sus siglas en inglés). Se deposita una segunda capa de tampón de ZnO muy resistivo, no dopado, de aproximadamente 80 nm, de espesor nominalmente por pulverización por magnetrón RF de una diana de ZnO de cerámica. El magnetrón RF de una diana de ZnO dopado con Al se usa para depositar el contacto superior de ZnO:Al conductor transparente. El espesor de esta capa es aproximadamente 350 nm y la resistencia de la lámina es típicamente 20-30 Ω /cuadrado.

El método según la presente invención introduce las etapas siguientes:

615: Formación de la capa reflectora

La etapa se tiene que realizar previamente a la etapa de evaporación de la capa CIGS, 620. La capa reflectora se puede proporcionar en una pluralidad de maneras, pero dada la naturaleza de los materiales de la capa reflectora sugeridos, la pulverización es con frecuencia una técnica preferida. Como ejemplo un posible procedimiento para el nitruro de circonio se proporcionará a continuación.

616: Formación de la capa de contacto

La etapa opcional de proporción de una capa de contacto en la parte superior de la capa reflectora se puede realizar preferiblemente por pulverización, posiblemente seguido por recocido en atmósfera de Se o S o por evaporación, como se ejemplificará a continuación. La capa de contacto puede ser una capa de contacto de material compuesto formada por una pluralidad de capas.

617: Deposición de capa precursora de NaF

La etapa opcional de proporción de una capa precursora de NaF adyacente a la capa CIGS se puede realizar preferiblemente por evaporación, como se ejemplificará a continuación.

En las realizaciones de la presente invención que proporcionan una capa de conductancia dedicada, la pulverización de la capa de contacto posterior de Mo (capa 610) está sustituida con la etapa:

611: Formación de la capa de conductancia

- 5 La etapa se tiene que realizar previamente a la etapa de formación de la capa reflectora, 615 y comprende deposición de una capa con baja resistencia de la lámina, preferiblemente una capa de molibdeno depositada por pulverización por magnetrón de CC.

Ejemplos del procedimiento:

Se describirán ejemplos de realización de las etapas descritas anteriormente según la presente invención.

Ejemplo de capa 615: Formación de la capa reflectora:

- 10 Se prepararon capas reflectoras posteriores de nitruro de circonio (ZrN) por pulverización por magnetrón de CC reactiva de una diana de Zr elemental en una atmósfera de argón y nitrógeno mezclado sobre sustratos de vidrio o de vidrio recubierto con Mo. Se mantuvo constante la corriente de plasma a 2,5 A en todas las deposiciones. Se hicieron varias series de deposición de ZrN, en que se variaron los parámetros de pulverización presión del procedimiento, flujo de argón y flujo de nitrógeno. Las películas con buenas propiedades ópticas se obtuvieron por
- 15 ejemplo con una presión del procedimiento de 0,7 Pa (5 mTorr), flujo de $1,7 \times 10^{-6}$ m³/s (100 sccm) de Ar, flujo de 3×10^{-7} m³/s (18 sccm) de N₂ y tiempo de deposición de 400 s. Con estos ajustes, se obtuvo una velocidad de crecimiento de aproximadamente 2,5 nm/s y una resistividad de 0,45 μΩm en sustratos de vidrio, que para una deposición de 400 s conduce a una resistencia de la lámina por debajo de 0,5 Ω/cuadrado. La velocidad de crecimiento fue ligeramente mayor, aproximadamente 3 nm/s, sobre sustratos de Mo.
- 20 La películas de ZrN pulverizadas fueron ópticamente especulares, es decir, no dispersión. Las propiedades ópticas de una película de ZrN típica pulverizada sobre sustrato de Mo con los parámetros del procedimiento proporcionados anteriormente se ilustran en la FIG. 7 por la reflectancia especular medida con luz polarizada s a un ángulo de 5° de incidencia. Como se indica también en la figura, las propiedades ópticas en la región de longitudes de onda pertinente 400-1.500 nm se describen por el modelo de Drude. Según este modelo, la función dieléctrica, que iguala
- 25 el cuadrado del índice de refracción complejo, depende de la energía E del fotón como

$$\epsilon(E) = \epsilon_{\text{inf}} - \frac{E_N^2}{E^2 + i\Gamma E}$$

El ajuste de los parámetros en este modelo para los datos de reflectancia medidos mostrados en la FIG. 6 proporcionó $\epsilon_{\text{inf}} = 10,28$; $E_N = 9,88$ eV y $\Gamma = 0,76$ eV. Las propiedades ópticas de ZrN así obtenidas se usaron en las simulaciones mostradas en la FIG. 4 y 5.

- 30 616a: Formación de la capa de contacto (capa de contacto de MoSe₂):

En la parte superior de algunos de los reflectores posteriores de ZrN, se formó una capa de contacto de MoSe₂ por pulverización primero de una capa delgada de Mo y exponiendo después esta capa a alta temperatura a una atmósfera de Se de baja presión. Se obtuvieron buenos resultados con un espesor de capa de Mo de aproximadamente 2 nm. Se llevó a cabo la etapa de recocido de Se en el sistema de evaporación CIGS. La duración fue 20 min y se mantuvieron los sustratos a aproximadamente 500°C. El análisis de los materiales con espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) soportó que se formaba MoSe₂ por este procedimiento.

35

616b: Formación de la capa de contacto (capa de contacto de CuGaSe₂):

En la parte superior de algunos de los reflectores posteriores de ZrN, se formó una capa de contacto de CuGaSe₂ por co-evaporación, usando el sistema de evaporación CIGS. El espesor de esta capa fue aproximadamente 70 nm. Como se mencionó anteriormente, la interdifusión de Ga e In durante el crecimiento de la capa absorbente cambiará la composición de esta capa y creará un gradiente en el contenido de Ga. La composición final de la capa de contacto de CuGaSe₂ puede ser Cu_{1-x}Ga_xSe₂ con $x < 1$. En los casos en los que se usó una capa 310 de contacto de material compuesto, la capa de contacto de MoSe₂ corresponde a la primera capa 320 de contacto y la capa de

40

45 CuGaSe₂ corresponde a la segunda capa 315 de contacto.

617: Deposición de capa precursora de NaF:

El NaF se evaporó de manera térmica desde una fuente de bote abierto en un sistema de evaporación diferente que se usó para evaporación CIGS. La velocidad de deposición y el espesor se vigilaron mediante un monitor de cristal de cuarzo. Para cada preparación CIGS, se aplicaron simultáneamente los precursores a las muestras con reflectores posteriores de ZrN, con o sin una capa de contacto, y a una muestra de referencia con contacto posterior de Mo clásico. Cuando se usan capas de contacto de calcopirita, el precursor de NaF se puede depositar

50

previamente a estas capas.

Comparación de la realización del dispositivo con diferentes estructuras de célula solar.

Una serie de procesos de fabricación de células solares se completó por los solicitantes para evaluar el efecto del contacto 314 posterior de material compuesto en una célula solar según la invención. En cada proceso, se comparó una muestra de reflector de ZrN con una muestra de referencia de Mo. Todas las etapas del procedimiento fueron idénticas excepto la deposición de ZrN y, si se aplica, deposición de una capa de contacto de MoSe₂ o CuGaSe₂. La realización del dispositivo se evaluó mediante mediciones de corriente-voltaje (IV) y mediciones de eficacia cuántica (EC). Después de una medición inicial de IV, se recocieron todos los dispositivos al aire a 200°C durante un total de cuatro minutos. Por este procedimiento de recocido, la eficacia de los dispositivos de células solares se mejoró típicamente por 1% (absoluto).

En los siguientes tres resultados de tres procesos se comparan, el proceso A, el proceso B y el proceso C, marcados. En el proceso A, se compara una muestra de referencia fabricada con un contacto posterior de Mo clásico con una muestra de reflector incluyendo una capa reflectora de ZrN en un contacto posterior de ZrN/Mo de material compuesto, según la primera realización de esta invención. En el proceso B y C la muestra de referencia se compara con una muestra de reflector que incluye una capa de contacto en la parte superior de un reflector de ZrN, según la segunda realización de esta invención. En el proceso B, la capa de contacto es de CuGaSe₂, y en el proceso C la capa de contacto es de MoSe₂, dando como resultado contactos posteriores de material compuesto MoSe₂/ZrN/Mo y CuGaSe₂/ZrN/Mo en el proceso B y C, respectivamente. En el proceso A y C, se definieron 8 células solares con un área de 0,5 cm² cada una, mientras que en el proceso B se definieron 16 células.

El espesor del absorbente CIGS se controló a alrededor de 0,5 – 0,6 μm. El espesor real se midió por perfilometría, y en cada proceso fue muy similar para las muestras de reflector y de referencia. La composición atómica de la capa CIGS se midió por fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés). Para todos los procesos A-C, la proporción [Cu]/([In]+[Ga]) estaba en el intervalo 0,8-0,9 y la diferencia en composición entre las muestras de reflector y de referencia no fue significativa.

La FIG. 8 muestra una comparación de la eficacia cuántica de las mejores células de las muestras de referencia de Mo y muestras de reflector de ZrN del proceso A-C. La EC describe la probabilidad de que un fotón incidente sobre la célula solar contribuya a un electrón en la corriente externa medida en condiciones de cortocircuito como función de la longitud de onda del fotón. Esta probabilidad se puede considerar como un producto de la probabilidad de que el fotón incidente se absorba y genere un par electrón-cavidad en la célula solar y la probabilidad promedio de que se recoja este par electrón-cavidad generado, es decir, no se evite que contribuya a la fotocorriente por recombinación en la célula solar.

Si la probabilidad de recogida fuera la misma para las muestras de reflector y las muestras de referencia, se esperaría una EC superior para las muestras de reflector, puesto que la reflectancia R_b de contacto posterior aumentada (FIG. 4) conduce a probabilidad aumentada para la generación de pares electrón-cavidad en el absorbente CIGS. Esta generación aumentada es lo más importante para longitudes de onda más largas donde el coeficiente de absorción de CIGS es más débil a fin de que una fracción mayor de la luz alcance el contacto posterior. Si las células son especulares, una R_b mayor también debería dar como resultado un patrón de interferencia más pronunciado en la EC en esta región. Comparando la EC de células de referencia y células del reflector en la FIG. 8, se encuentra que en todos los procesos A-C las células reflectoras muestran por supuesto mayor EC que las referencias para longitudes de onda largas y que el patrón de interferencia es más pronunciado en esta región.

El hecho de que la EC de las células de referencia de Mo sea mayor que la EC de las células reflectoras para longitudes de onda cortas se puede atribuir a diferencias en la probabilidad de recogida. Esto se soporta por mediciones de la reflectancia R de la célula, que es menos sensible que la EC a R_b , pero por otra parte, es insensible a pérdidas de recogida. Como se muestra en la FIG. 8 para el proceso C, la reflectancia de la célula (especular) medida de la mejor célula reflectora es mayor y muestra interferencia más pronunciada que la reflectancia de la célula (especular) de la mejor célula de referencia, por toda la región de longitudes de onda en que es activa la célula. Esto muestra claramente el efecto óptico beneficioso del reflector posterior de ZrN, también en presencia de una capa de contacto de MoSe₂. También se muestra en la FIG. 9 la eficacia cuántica interna $EC_i(\lambda) = EC(\lambda)/(1-R(\lambda))$. El aumento debido a R_b mejorada es mayor que en la EC para longitudes de onda largas y la disminución relativa a la referencia para longitudes de onda más cortas es menor.

La Tabla 1 muestra parámetros de célula solar promedio voltaje de circuito abierto (V_{oc}), factor de relleno (FR), corriente de cortocircuito (J_{sc}) y eficacia de conversión de energía (η) de muestras de referencia y de reflector en los procesos A, B y C. El promedio se toma sobre valores obtenidos para las células en cada muestra, con valores atípicos estadísticos eliminados. Está claro a partir de la Tabla 1 que en el proceso A la realización de la muestra de reflector es significativamente peor que la referencia, mientras que en el proceso B la realización de la muestra de reflector es más próxima a, y en el proceso C superior a, la muestra de referencia. Estas diferencias entre los procesos A, B y C se puede explicar por las propiedades eléctricas mejoradas del contacto posterior cuando se incluye una capa de contacto. En el proceso A, sin capa de contacto sobre la muestra de reflector, la mayor

recombinación de electrones y la mayor resistencia para las cavidades en el contacto posterior dan como resultado realización disminuida comparado con la referencia. En el proceso C, las propiedades eléctricas mejoradas del contacto posterior de la muestra de reflector cuando se incluye la capa de contacto de MoSe₂ junto con la realización óptica mejorada conducen a una realización mejor total. Como apreciará un experto en la materia, se puede prever más mejora cuando los efectos beneficiosos de la capa de contacto de CuGaSe₂ usada en el proceso B y la capa de contacto de MoSe₂ usada en el proceso C se combinan en una capa de contacto de CuGaSe₂/MoSe₂ de material compuesto.

Tabla 1: Parámetros de célula solar promedio voltaje de circuito abierto (V_{oc}), factor de relleno (FR), corriente de cortocircuito (J_{sc}) y eficacia de conversión de energía (η) de las células de dispositivos de referencia de Mo y dispositivos de reflector de ZrN de los procesos A-C. Se obtienen V_{oc} y FR directamente de las características de IV, mientras los valores de J_{sc} y, por consiguiente, los valores de η corregidos se corrigen por errores de emparejamiento espectrales en la medición de IV usando los espectros de EC y teniendo en cuenta pérdidas de red.

Proceso:	A	A	B	B	C	C
Contacto posterior:	Mo	ZrN/Mo	Mo	CuGaSe ₂ /ZrN/Mo	Mo	MoSe ₂ /ZrN/Mo
V_{oc} [mV]	535	456	637	572	518	580
FR [%]	72,5	62,8	70,9	66,0	69,8	70,5
J_{sc} [mA/cm ²]	25,0	24,9	25,3	26,9	25,5	25,4
η [%]	9,7	7,2	11,4	10,2	9,2	10,4

Referencias

1. Ramanathan, K., et al., *Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2003. **11**(4): p. 225-230.
2. Lundberg, O., Bodegard, M., Malmstrom, J., and Stolt, L., *Influence of the Cu(In,Ga)Se₂ thickness and Ga grading on solar cell performance*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2003. **11**(2): p. 77-88.
3. Hegedus, S.S. and Kaplan, R., *Analysis of Quantum Efficiency and Optical Enhancement in Amorphous Si p-i-n Solar Cells*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2002. **10**(4): p. 257-69.
4. Malmstrom, J., Lundberg, O., and Stolt, L. *Potential for light trapping in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*. in WCPEC-3. 2003. Osaka, Japan.
5. Orgassa, K., Schock, H.W., and Werner, J.H., *Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*. Thin Solid Films, 2003. **431-432**: p. 387-391.
6. *IEC 60904-3. Photovoltaic devices - Part 3: Measurement principles for terrestrial photovoltaic (PV) solar devices with reference spectral irradiance data*. 1 ed. 1989, Geneva: International Electrotechnical Commission.
7. Kessler, J., Bodegard, M., Hedström, J., and Stolt, L., *Baseline Cu(In,Ga)Se₂ device production: Control and statistical significance*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001. **67**: p. 67-76.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una célula solar de película delgada que comprende un sustrato (105) y un absorbente (115) de calcopirita, en la que se proporciona un contacto (314) posterior de material compuesto entre el sustrato (105) y el absorbente (115) de calcopirita, caracterizada por que dicho contacto (314) posterior de material compuesto comprende: una capa (311) reflectora posterior formada por ZrN y,
- una capa (313, 320) de contacto que se proporciona entre la capa (311) reflectora posterior y el absorbente (115), capa de contacto que se forma de un seleniuro o sulfuro de un elemento metálico elegido del grupo IVB del sistema periódico, o grupo VB del sistema periódico, o grupo VIB del sistema periódico, o grupo VIIB del sistema periódico.
- 10 2. Célula solar de película delgada según la reivindicación 1, en la que el contacto (314) posterior de material compuesto comprende además una capa (312) de conductancia formada de Mo y proporcionada entre la capa (311) reflectora y el sustrato (105).
3. Célula solar de película delgada según la reivindicación 1 ó 2, en la que el absorbente (115) de calcopirita es una película delgada del semiconductor tipo-p $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) o $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ o $\text{Cu}(\text{Al,In})(\text{Se,S})_2$.
- 15 4. Método de fabricación de una célula solar de película delgada, el método comprende las etapas de proporcionar un sustrato (105) y un absorbente (115) de calcopirita, caracterizado el método por proporcionar un contacto (314) posterior de material compuesto entre el sustrato y el absorbente de calcopirita por realización de las etapas de:
- (615) formación de una capa (311) reflectora posterior entre el sustrato y el absorbente de calcopirita, capa reflectora posterior que se forma de ZrN
- 20 y formación de una capa (313, 320) de contacto entre la capa (311) reflectora posterior y el absorbente (115), capa de contacto que se forma de un seleniuro o sulfuro de un elemento metálico elegido del grupo IVB del sistema periódico, o grupo VB del sistema periódico, o grupo VIB del sistema periódico o grupo VIIB del sistema periódico.
5. Método según la reivindicación 4, que comprende además la etapa (611) de formación de una capa (312) de conductancia sobre el sustrato (105).

25

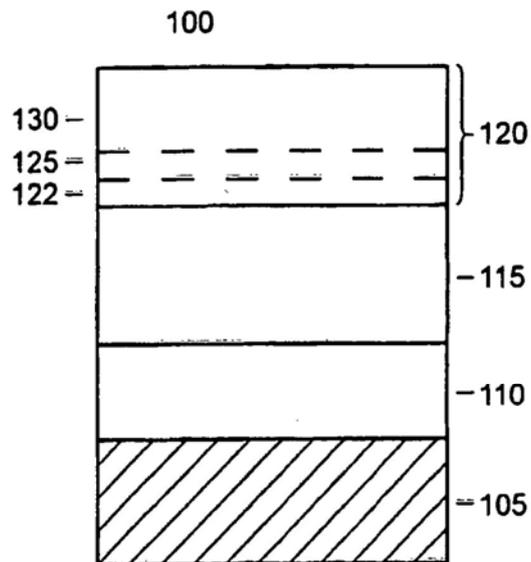


Fig. 1 (Técnica Anterior)

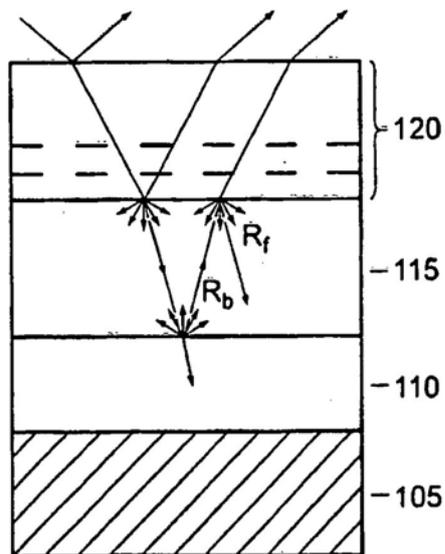


Fig. 2 (Técnica Anterior)

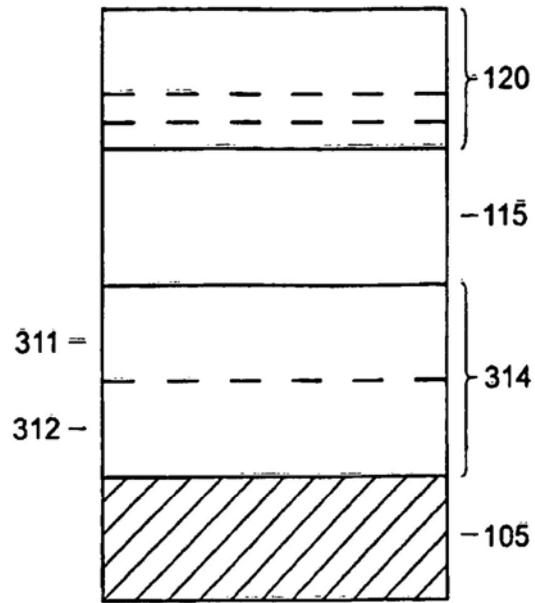


Fig. 3a

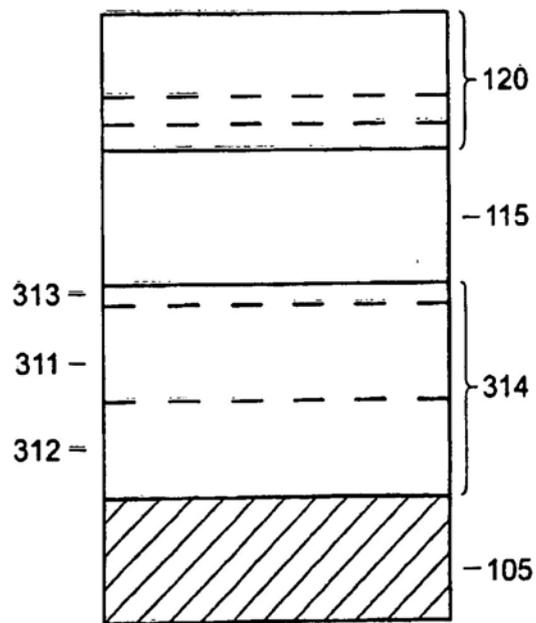


Fig. 3b

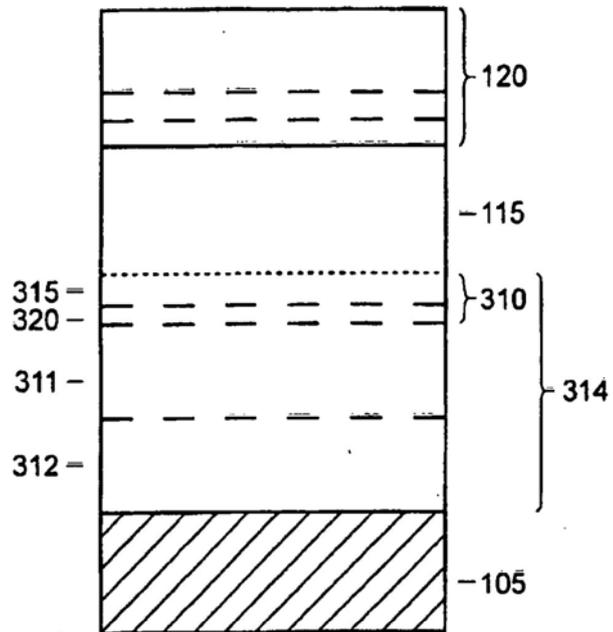


Fig. 3c

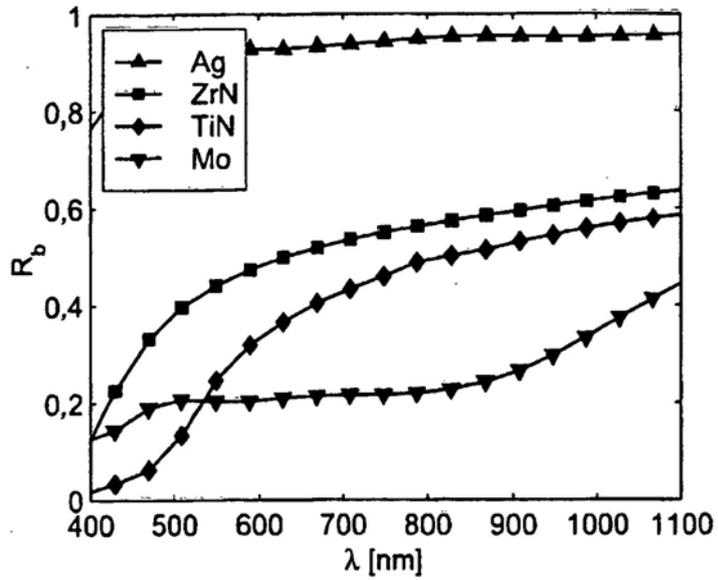


Fig. 4

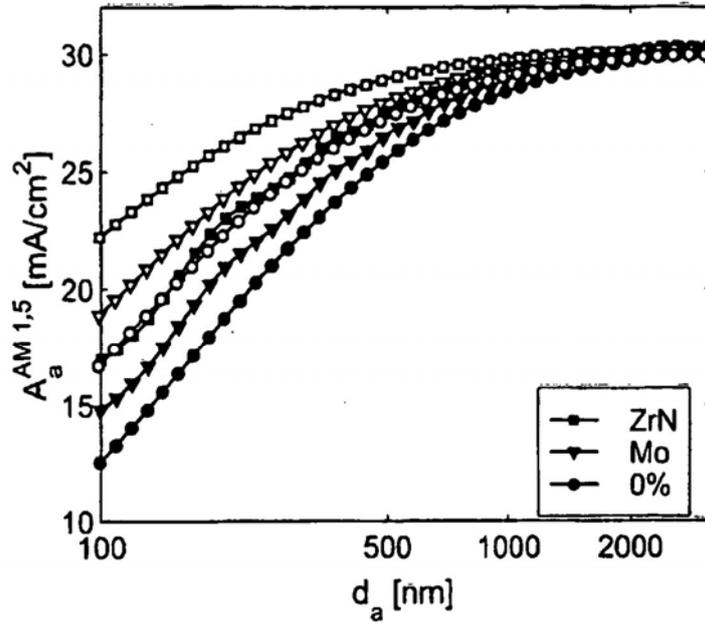


Fig. 5a

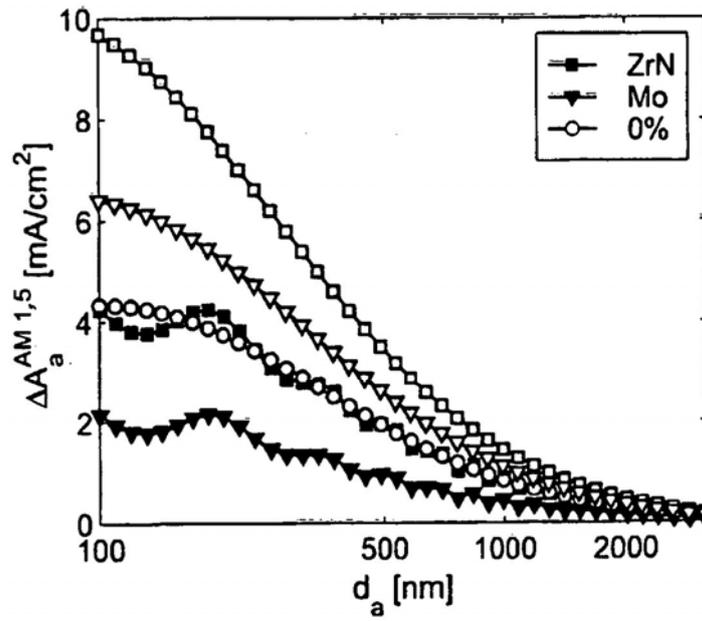


Fig. 5b

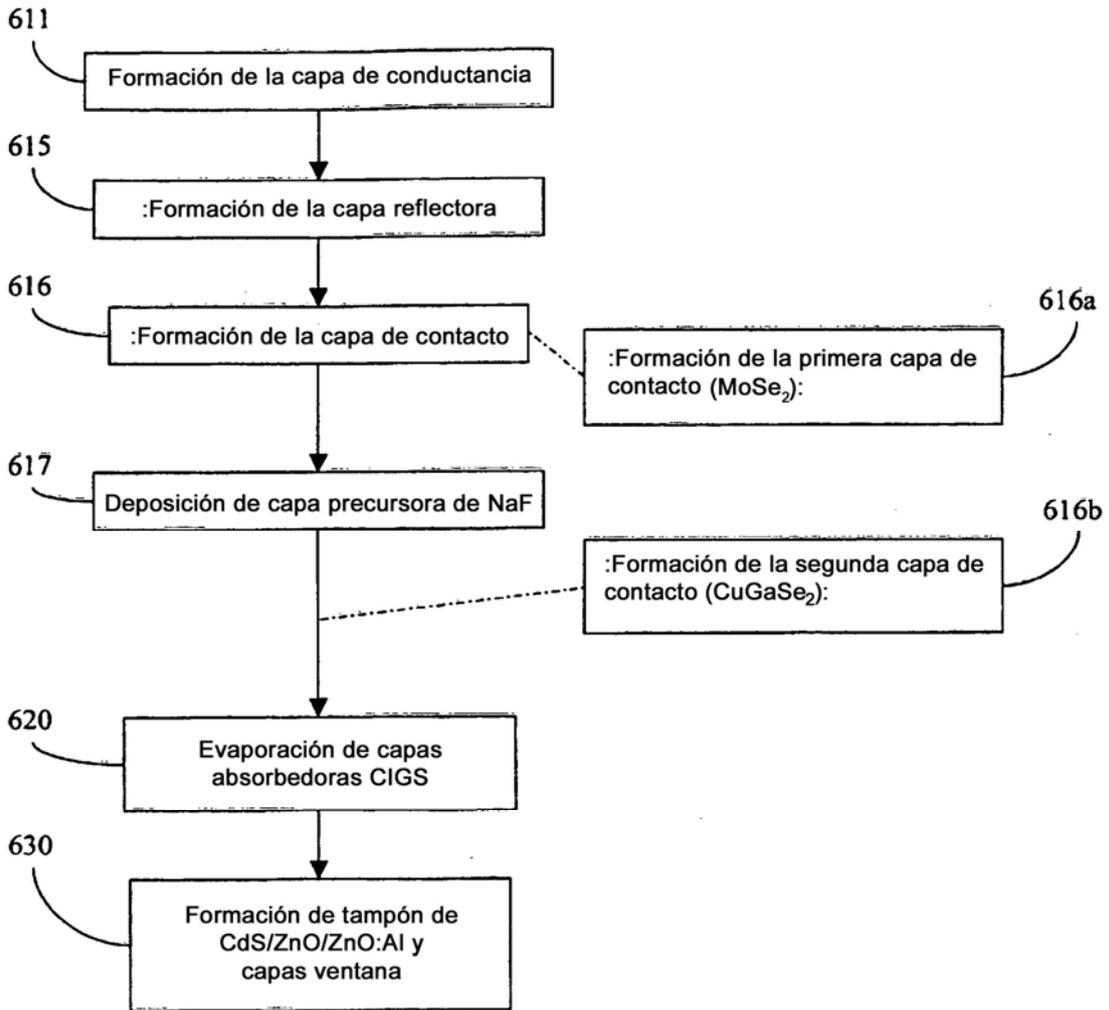


Fig. 6

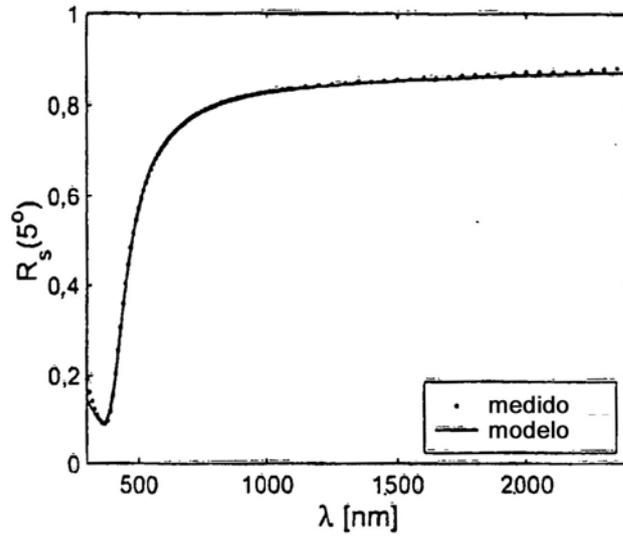


Fig. 7

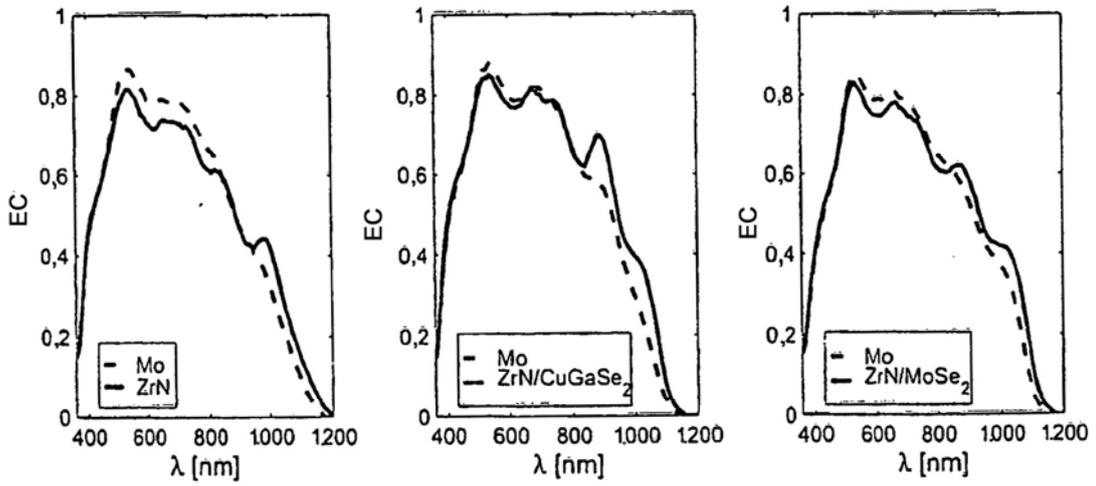


Fig. 8

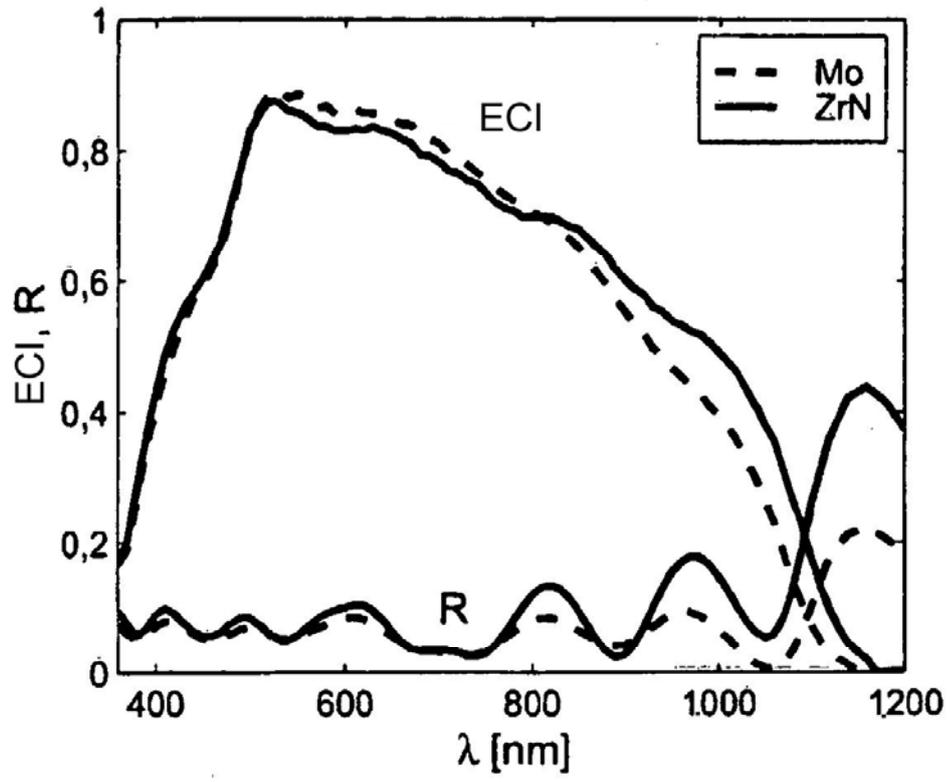


Fig. 9