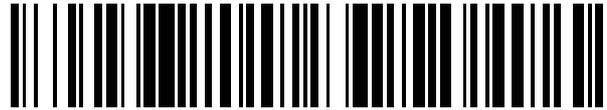


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 694**

51 Int. Cl.:

H01L 31/032 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2003 E 03747464 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 1500146**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de semiconductores en películas delgadas a base de compuestos I-III-VI(2) para aplicaciones fotovoltaicas**

30 Prioridad:

29.04.2002 FR 0205362

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

14.01.2015

73 Titular/es:

**ELECTRICITÉ DE FRANCE (50.0%)
22-30 Avenue de Wagram
75008 Paris, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE -CNRS- (50.0%)**

72 Inventor/es:

**TAUNIER, STÉPHANE;
KERREC, OLIVIER;
MAHE, MICHEL;
GUIMARD, DENIS;
BEN-FARAH, MOËZ;
LINCOT, DANIEL;
GUILLEMOLES, JEAN-FRANÇOIS;
GRAND, PIERRE PHILIPPE;
COWACHE, PIERRE y
VEDEL, JACQUES**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 526 694 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de semiconductores en películas delgadas a base de compuestos I-III-VI(2) para aplicaciones fotovoltaicas

Sector de la técnica

La presente invención se refiere al campo de depósitos de capas delgadas de semiconductores para aplicaciones fotovoltaicas.

Estado de la técnica

Las capas delgadas de diseleniuro y/o disulfuro de cobre y de indio y/o de galio (CIGS) se depositan sobre un sustrato para fabricar células fotovoltaicas. Dichos compuestos, de fórmula general $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_{2-y}\text{S}_y$ (con x comprendido entre 0 y 1 e y comprendido entre 0 y 2), se consideran muy prometedores y podrían constituir la próxima generación de células solares en capas delgadas. Los materiales semiconductores CIGS tienen un ancho de banda prohibida ("gap" directa) comprendido entre 1,0 y 1,6 eV que permite una gran absorción de radiaciones solares en el espectro visible. Recientemente se han obtenido rendimientos de conversión récord, superiores al 18 %, sobre células de superficies pequeñas.

Los compuestos CIGS también se denominan I-III-VI₂, en referencia a la naturaleza química de sus constituyentes, en el que:

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

Hay por tanto aproximadamente dos átomos de la columna VI por átomo de la columna I y un átomo de la columna III, en el dominio monofásico en torno a 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 buenas propiedades de transporte de carga. Estas propiedades de transporte de carga se ven favorecidas por una buena cristalinidad. Así, los compuestos CIGS deben estar al menos parcialmente cristalizados para presentar propiedades fotovoltaicas suficientes para su aplicación en la fabricación de células solares. Los compuestos CIGS cristalizados tienen una estructura cristalográfica correspondiente al sistema de las calcopiritas o de las esfaleritas, según la temperatura de deposición.

Las capas delgadas de CIGS, cuando se depositan a baja temperatura (depósito del precursor), se encuentran poco cristalizadas, o son amorfas, y se debe realizar el recocido de las capas mediante aportación térmica para obtener una mejora de la cristalización del CIGS y propiedades de transporte de cargas suficientes.

Sin embargo, a las temperaturas que permiten una cristalización al menos parcial del CIGS, uno de los elementos constitutivos del CIGS (en principio, el selenio Se) es más volátil que los otros elementos. Por tanto es difícil de obtener CIGS cristalizado con la composición deseada (próxima a la estequiometría I-III-VI₂) sin la adición de selenio para el recocido de la capa del precursor.

Además, para obtener un carácter semiconductor de tipo p (conducción por huecos), la composición de las capas debe presentar una ligera desviación de la estequiometría I-III-VI₂, en favor del elemento VI.

Es por ello que en la fabricación de capas delgadas de CIGS para aplicaciones fotovoltaicas, las realizaciones de la técnica anterior utilizan un recocido de depósitos precursores en presencia de exceso de selenio en fase de vapor.

Los mejores rendimientos de conversión fotovoltaica a partir de CIGS (superiores al 17 %) se han obtenido preparando capas delgadas por evaporación. No obstante, la evaporación es una técnica costosa y difícil de poner en práctica a escala industrial, en particular, debido a problemas de falta de uniformidad de los depósitos de capas delgadas sobre grandes superficies y un bajo rendimiento de utilización de las materias primas.

La pulverización catódica (o "*sputtering*") está más adaptada a grandes superficies pero requiere equipos de vacío y objetivos de precursores muy costosos. Se entiende por "precursores" aquellos compuestos intermedios cuyas propiedades físico-químicas son distintas de las de CIS (o de CIGS) y los hacen inadecuados para la conversión fotovoltaica. Se depositan inicialmente en forma de capa delgada, esta capa delgada que a continuación se trata para formar el depósito deseado de CIGS.

La deposición electroquímica ofrece una alternativa ventajosa. Sin embargo, las dificultades encontradas están

relacionadas con el control de calidad de los precursores electrodepositados (composición, morfología) y su tratamiento para conferir propiedades electrónicas adecuadas para la conversión fotovoltaica. Se han propuesto varios enfoques para superar estas dificultades entre las que:

- 5 – la electrodeposición separada, o secuencial, de precursores de Cu e In, seguido de adición de Se (etapa denominada "selenización"), como se describe en el documento de Estados Unidos 4.581.108;
- la electrodeposición de binarios (Cu, In), en presencia de una suspensión de Se, como se describe en el documento de Estados Unidos 5.275.714.

10 Efectivamente es más fácil aportar un solo precursor a la vez.

Desarrollos más recientes (documentos de Estados Unidos 5.730.852, Estados Unidos 5.804.054) proponen una electrodeposición que consiste en depositar una capa de precursores de composición $Cu_xIn_yGa_zSe_n$ (con x, y y z comprendidos entre 0 y 2, y n comprendido entre 0 y 3), utilizando un método por corrientes pulsadas. La electrodeposición va seguida de una etapa de evaporación de los elementos In, Ga y Se, con el fin de incrementar su contenido con respecto a la capa electrolizada.

En lo que respecta a la electrodeposición "pura" es decir, sin etapa de evaporación y con la estequiometría I-III-VI₂, los mejores rendimientos son del 6 al 7 % aproximadamente, como indican las publicaciones:

- 20 - GUILLEMOLES y col., *Advanced Materials*, 6 (1994) 379;
- GUILLEMOLES y col., *J. Appl. Phys.*, 79 (1996) 7293.

Estas publicaciones indican además que los mejores resultados se obtienen cuando los recocidos se realizan a presión de vapor de selenio a temperaturas superiores a 450 °C al vacío. Por tanto se aplica un recocido convencional en un horno de difusión, a presión de Se elemental. No obstante, dichos recocidos son relativamente prolongados (del orden de una a varias horas).

El documento DE 19917758 A1 describe la fabricación de una capa CIS a partir de un depósito ternario por electroquímica. La acumulación de selenio dentro del horno de recocido se evita mediante un recocido con calentamiento muy rápido.

El documento de Estados Unidos 5.578.503 describe un procedimiento en dos etapas, que en primer lugar prevé un depósito por pulverización catódica (o "sputtering"), y a continuación un recocido rápido (con lámparas) de los precursores depositados de esta forma. En particular, los elementos precursores Cu, In y Se se depositan por separado en forma elemental (Cu(0), In(0) y Se(0)) o en forma de binarios (tales como In₂Se₃). Así, la estructura depositada inicialmente antes del recocido es esencialmente heterogénea y se presenta en forma de una pluralidad de láminas sucesivas (apilamientos de Cu⁰/In⁰/Se⁰ o Cu⁰/In₂Se³, o incluso una combinación de los dos) en el sentido del espesor de la capa. Esta mezcla de precursores a continuación se somete a un recocido rápido, que comprende un incremento de la temperatura seguido de una meseta necesaria para homogeneizar la capa de CIS. Sin embargo, la capa delgada depositada por pulverización y de estructura heterogénea en láminas soporta mal los incrementos bruscos de temperatura, en particular mecánicamente. El coeficiente de dilatación de temperatura de la capa es espacialmente no homogéneo, y se pueden producir problemas de separación de esta capa durante la etapa de recocido. Dicho procedimiento, aunque es ventajoso, no es todavía plenamente satisfactorio.

Más en general, los procedimientos de deposición por evaporación o por pulverización (*sputtering*) utilizan fuentes que habitualmente están constituidas de elementos puros, o en algunos casos de binarios, pero raramente de ternarios. En la puesta en práctica de dichos procedimientos se plantea una dificultad. Esta consiste en la transferencia de elementos de la fuente hacia el sustrato. Esa transferencia no es la misma para todos los elementos y la velocidad de evaporación o el índice de pulverización pueden ser diferentes para un elemento con respecto al otro. En particular, a altas temperaturas, las tensiones de vapor de los elementos (su volatilidad) pueden ser muy diferentes. Este efecto penaliza mucho más que el hecho de que el número de elementos a obtener en la aleación sea grande (CIS ternario, CIGS cuaternario, etc.).

55 La presente invención mejora esta situación.

Objeto de la invención

60 Para ello propone un procedimiento de fabricación en capas delgadas de aleaciones semiconductoras I-III-VI₂, para aplicaciones fotovoltaicas, según la reivindicación 1.

Se entiende por "granos nanométricos", aquellos granos de aleaciones que, de manera ventajosa, presentan mayoritariamente una naturaleza fisicoquímica próxima a la de la aleación mencionada en la etapa b) (tanto en términos de composición como de enlaces entre átomos, en particular) y pueden alcanzar hasta varias decenas de nanómetros.

Por tanto todos los granos forman de manera ventajosa una matriz compacta y capaz de soportar un aumento brusco de la temperatura durante la etapa de recocido b).

Así, la presente invención se pone de manifiesto globalmente mediante la asociación de dos etapas que consisten en:

- la preparación de un precursor cuyos elementos están íntimamente unidos, este precursor que tiene una morfología capaz de soportar el recocido rápido de la etapa b), y
- el recocido rápido de este precursor, tal que la cinética de tratamiento sea suficientemente rápida para limitar la exodifusión del elemento VI (debido a su volatilidad) durante el recocido, al tiempo que permite una cristalización satisfactoria de la capa.

Además, como se ha indicado anteriormente, la conservación del elemento VI dentro de la capa después del recocido confiere un carácter semiconductor de tipo p, favorable para la conversión fotovoltaica.

De acuerdo con la invención, tanto por rapidez como por simplicidad de aplicación industrial, dicha capa delgada se deposita electroquímicamente en la etapa a).

En una realización preferida, el recocido de la etapa b) se realiza mediante iluminación, preferentemente directa, con una fuente de luz. De manera alternativa, el recocido se realiza por inducción.

Para el recocido de CIS (o CIGS) en la etapa b), la temperatura de la capa preferentemente se incrementa por encima de 450 °C.

De manera ventajosa, el recocido rápido de la etapa b) se puede realizar por transferencia a la capa delgada de una densidad de potencia de iluminación del orden de la decena de vatios por cm² y durante periodos inferiores o del orden de la decena de segundos.

El rendimiento fotovoltaico de las capas delgadas obtenidas tras el recocido puede ser del orden o incluso superior al 8 %, en estas condiciones.

Descripción de las figuras

Otras características y ventajas de la presente invención aparecerán tras la lectura de la descripción detallada a continuación y el examen de los dibujos anexos, en los que:

- la figura 1 es una representación esquemática de una instalación de deposición, mediante electroquímica, de una capa delgada de CIS;
- la figura 2 es una representación esquemática del aspecto de la estructura en forma de matriz de un precursor antes del recocido, a escala nanométrica;
- la figura 3 representa una instalación de recocido rápido, por iluminación de la capa delgada obtenida mediante electrodeposición;
- la figura 4 es una representación esquemática de la estructura, en capas delgadas, de una célula destinada a aplicaciones fotovoltaicas;
- la figura 5 ilustra, a modo de ejemplo para el CIS, pares de periodos (abscisas) y densidades medias de potencia de iluminación (ordenadas) que permiten cristalizar al menos parcialmente una capa sin degradarla;
- la figura 6 ilustra, de acuerdo con otra representación (aquí en escala logarítmica), pares de periodos (abscisas) y de energías suministradas a la capa (ordenadas) que permiten cristalizar al menos parcialmente una capa de CIS sin degradarla y obtener los rendimientos fotovoltaicos indicados debajo de los puntos experimentales a título ilustrativo;
- la figura 7 ilustra, a modo de ejemplo, un perfil temporal de una densidad de potencia transferida a la capa, durante un pulso luminoso;
- la figura 8 ilustra picos de intensidad de rayos X obtenidos para orientaciones θ variables en el análisis de una capa de CIS electrodepositada (curva de trazo sólido) y tratada mediante recocido rápido (curva de trazo discontinuo).

Descripción detallada de la invención

En referencia a la figura 1, las capas delgadas (o "películas") de diseleniuro de cobre y de indio se obtienen a presión y temperatura ambiente mediante electrodeposición de una película precursora CD sobre un sustrato de vidrio S, recubierto previamente de molibdeno Mo (figura 4). De manera ventajosa, el sustrato S está recubierto inicialmente de una capa complementaria, conductora, electrónica, por ejemplo metálica o en forma de óxido (no representada). Esta capa conductora además puede reposar sobre una o varias subcapas que sirven para una aplicación específica (barrera de difusión, espejo u otra) en la fabricación de células fotovoltaicas.

En referencia a la figura 1, la electrodeposición se realiza en un baño B que contiene una sal de indio, una sal de cobre y óxido de selenio disuelto.

Las sales se mezclan durante la deposición con un agitador rotatorio M sumergido en la bandeja electroquímica B.

Así, se obtiene la capa delgada mediante electrodeposición de un precursor en el que los elementos constitutivos están premezclados íntimamente.

De acuerdo con ejemplos más generales que la invención reivindicada, los parámetros de deposición se pueden seleccionar entre los intervalos siguientes:

Las concentraciones de los elementos precursores (en forma de sales o de óxido en la solución) están comprendidas entre 10^{-4} y 10^{-1} mol/l. Preferentemente, el pH de la solución está fijado entre 1 y 3. 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, en este caso sulfato mercurioso.

Se obtienen depósitos de capas delgadas de espesores comprendidos entre 0,1 y 3 μm , con densidades de corriente de aproximadamente 0,5 a 4 mA/cm^2 .

De acuerdo con la invención, se realiza el depósito de precursor en un baño en el que las concentraciones son las siguientes:

$[\text{Cu}(\text{SO}_4)]= 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3]= 6,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{H}_2\text{SeO}_3]= 1,7 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{Na}_2(\text{SO}_4)]= 0,1$ mol/l.

El pH del baño es de 2. Los precursores se depositan mediante reacción catódica con un potencial impuesto de -1 V con respecto al electrodo de referencia de sulfato mercurioso. La densidad de corriente es de -1 mA/cm^2 .

A medida que las sales de cobre y de indio, así como el óxido de selenio disuelto, se mezclan en la solución del baño B, al final de la etapa a) de electrodeposición anteriormente mencionada, se obtiene un precursor cuyos elementos están íntimamente premezclados.

La película de precursor obtenida es densa, adherente, de morfología homogénea y su composición está próxima a la composición estequiométrica Cu (25 %), In (25 %), Se (50 %).

La tabla siguiente indica la composición atómica en porcentaje, en diferentes puntos (puntos 1 a 5) de una película de precursor CIS electrodepositado sobre un sustrato de 10 cm^2 aproximadamente, estas composiciones que se han analizado mediante microsonda electrónica (WDX).

	Cu (% atom.)	In (% atom.)	Se (% atom.)	In/Cu	Se/(In+Cu)
Punto 1	22,5	24,3	53,3	1,080	1,14
Punto 2	22,7	24,4	52,9	1,075	1,12
Punto 3	22,6	24,6	52,8	1,088	1,12
Punto 4	22,9	24,5	52,6	1,070	1,11
Punto 5	22,9	24,3	52,8	1,061	1,12
Media	22,72	24,42	52,88	1,075	1,122
Desviación estándar	0,179	0,130	0,259	0,010	0,011

En referencia a la columna relativa a la composición de selenio Se, sin embargo se constata un ligero exceso de selenio con respecto a la cantidad necesaria para su asociación al cobre en forma de Cu_2Se y al indio en forma de In_2Se_3 . En el ejemplo descrito, este exceso de selenio es del 10 % aproximadamente.

El exceso de selenio es un elemento favorable para la obtención de un carácter semiconductor de tipo p de la capa después de la etapa de recocido, que permite una conversión fotovoltaica satisfactoria.

Asimismo, se constata un ligero exceso de indio, con respecto al cobre, de en torno al 7 %. Este exceso de indio también parece desempeñar un papel favorable para la obtención de propiedades fotovoltaicas.

Se puede verificar que la deposición mantiene una uniformidad satisfactoria en la composición en el plano de la capa delgada. Además, los solicitantes han constatado que esta uniformidad también se mantiene en el espesor de la capa, en particular a partir de análisis finos de tipo SIMS ("Espectroscopía de masas de iones secundarios") o EELS ("Espectroscopía de pérdida de energía mediante electrones").

Sin embargo, también es posible generar un gradiente de composición en la capa depositada, por ejemplo, variando la proporción de composición de cobre en función del espesor (en particular modificando el valor del potencial

electroquímico impuesto durante la electrodeposición). Dicho gradiente de composición permite obtener de manera ventajosa un confinamiento de portadores en las aplicaciones fotovoltaicas contempladas.

Dichos análisis finos (SIMS, EELS) muestran además que la composición del precursor electrodepositado es mayoritariamente próxima a la deseada para la aleación final, en granos GR de unas pocas decenas de nanómetros, representados a modo ilustrativo en la figura 2. En la composición final de la aleación obtenida después de la etapa de recocido rápido, el excedente de selenio es muy inferior al orden del 1 %, pero es suficiente para "dopar" (como un dopaje de tipo p en torno a 10^{16} cm^{-3}) el CIS recocido. Por tanto se entiende que la composición de la aleación obtenida tras el recocido está muy próxima a la de la aleación estequiométrica I-III-VI₂. Es sustancialmente esta composición la que está esencialmente presente en los granos GR del precursor electrodepositado, antes del recocido.

En referencia a la figura 2, las películas obtenidas después de la etapa de electrodeposición están constituidas de una matriz globalmente amorfa (o poco cristalizada con respecto a la aleación después del recocido) pero que comprende mayoritariamente granos GR de CIS (cristalitos del orden de varias decenas de nanómetros).

Por el término "matriz" se entiende el carácter compuesto de la capa susceptible de presentar varias posibles fases: ternaria (en el caso del CIS), binaria (por ejemplo Cu_xSe con x próximo a 2 y In_xSe_y con x próximo a 2 e y próximo a 3), o incluso elemental (selenio u otro). Como se ha indicado anteriormente, los granos GR tienen una composición próxima a la deseada para la aleación final, por ejemplo, CuInSe_2 en el caso de CIS, aunque globalmente el precursor presente un exceso de selenio de en torno al 10 %. Así se observa que, aparte de los granos o de la superficie de los granos como los representados en la figura 2 a modo de ejemplo, están presentes las fases PH más ricas en selenio, por ejemplo, de selenio elemental Se o de CuSe binario.

El volumen de la capa ocupado por los granos GR sin embargo es muy preponderante con respecto al ocupado por las fases PH. El precursor electrodepositado de esta manera presenta globalmente una naturaleza fisicoquímica mayoritariamente próxima a la de la aleación final deseada, y ello, no solamente en términos de composición sino también en términos de enlaces químicos, que son los de la aleación deseada en los granos GR. Así, la mezcla íntima de los elementos (y por tanto las bajas distancias de migración de los elementos durante el recocido) contribuyen a que la aleación no se degrade durante el recocido.

Además también pueden coexistir localmente los granos mayoritarios de CIS, granos de binarios de composiciones próximas de Cu_2Se e In_2Se_3 (no representadas en la figura 2). Estos granos, durante la etapa b) de recocido rápido, también son capaces de reaccionar juntos para dar un grano más grueso cristalizado de composición próxima a CuInSe_2 .

Aunque el riesgo de exodifusión durante el recocido rápido es limitado, antes de la etapa de recocido se deposita una capa que recubra la capa de precursor para limitar aún más la exodifusión de elementos del precursor, tales como Se, durante la etapa de recocido.

El buen nivel de oxidación de los elementos mezclados de esta forma durante la etapa de electrodeposición evita reacciones químicas incontroladas durante el recocido. En otras palabras, la energía libre de reacción es relativamente baja, lo que evita la aparición de reacciones muy exotérmicas, como las del indio y el selenio elementales en el CIS. En efecto, los elementos In y Se en forma elemental In^0 , Se^0 son muy reactivos. En un procedimiento de deposición denominado "en láminas" como se ha descrito anteriormente, un recocido demasiado rápido podría dar lugar a una degradación de la capa, en particular por esta razón.

Además, esta matriz es esencialmente homogénea en el reparto espacial de su coeficiente de dilatación. Por tanto es capaz de soportar un aumento brusco de la temperatura durante la etapa de recocido por iluminación, en comparación con la estructura heterogénea, en láminas, mencionada anteriormente.

De forma más general, la naturaleza fisicoquímica (grado de oxidación, densidad, coeficiente de dilatación de temperatura) del precursor está mayoritariamente muy próxima a la fase cristalizada CuInSe_2 , lo que limita enormemente la generación de heterogeneidades durante el recocido (burbujas, deslaminaciones localizadas). Así, se comprenderá que la matriz obtenida después de la etapa de electrodeposición y que comprende los elementos del precursor premezclados de manera ventajosa permite realizar un recocido rápido, esta matriz que es capaz de soportar potencias transferidas superiores o iguales a 10 W/cm^2

Las películas de precursor después de la etapa de deposición sólo poseen bajas propiedades fotovoltaicas en el estado. De hecho, estas propiedades fotovoltaicas sólo se obtienen después de un tratamiento por recocido térmico. La recristalización de la capa delgada permite obtener buenas propiedades de transferencia de carga para la conversión fotovoltaica.

De acuerdo con una de las características de la invención, este tratamiento térmico se realiza a partir de un recocido rápido de la capa delgada CD electrodepositada. En referencia a la figura 3, la capa delgada CD electrodepositada sobre el sustrato S está dispuesta sobre un porta-muestras PE que preferentemente se puede desplazar en el plano horizontal (desplazamiento a lo largo del eje X, tal como está representado en la figura 3), con respecto a una fuente

de luz LA que, en el ejemplo descrito, es una rampa de lámparas halogenadas de radiación de alta potencia, de manera ventajosa en una banda de absorción óptica de la capa delgada CD. Por tanto, en el ejemplo descrito, por "recocido rápido" se entiende una iluminación de la película CD de forma que permita una cristalización al menos parcial de esta capa delgada, durante periodos totales del orden de la decena de segundos. Este recocido rápido se realiza en un horno tubular (figura 3) en el que la capa delgada puede recibir potencias de radiación por incidencia directa del orden de 10 W/cm² y superior. De manera alternativa, se puede prever un recocido rápido mediante calentamiento por inducción a partir de un circuito de corriente.

La energía transferida a la capa delgada durante el recocido rápido activa el selenio (el selenio que en particular está en exceso en el exterior de los granos GR), lo que inicia una aglomeración de granos GR como por sinterización. Los granos GR, nanométricos en el precursor, se unen formando granos más grandes, de tamaño esencialmente micrométrico. Durante el recocido rápido el selenio desempeña un papel importante como agente de recristalización y de pasivación de los defectos. Este papel se ve particularmente favorecido por las cortas distancias interatómicas que debe recorrer el selenio. La estructura en matriz homogénea del precursor por su parte desempeña un papel, durante el recocido, de "cubierta interna" para el selenio (por confinamiento) limitando enormemente su exodifusión.

De manera ventajosa, los recocidos se pueden realizar a presión atmosférica, al aire ambiente, o incluso bajo presión de un gas inerte (por ejemplo argón o nitrógeno).

En el ejemplo descrito, la potencia máxima por unidad de superficie que recibe realmente la capa delgada se estima en 25 W/cm², teniendo en cuenta la potencia nominal de las lámparas, la dispersión de la luz entre las lámparas y la capa delgada, pérdidas por reflexión, y otros.

La figura 7 representa un pulso a potencia máxima, controlado durante 3 segundos. Sin embargo se constatan frentes ascendentes y descendentes de la potencia luminosa suministrada en función del tiempo, debido a la inercia de las lámparas. No obstante, en referencia ahora a la figura 5, dicho pulso ha permitido recocer una capa delgada de CIS cristalizándola de forma satisfactoria para obtener buenas propiedades fotovoltaicas.

La figura 5 representa los puntos experimentales (cuadrados oscuros) correspondientes a pares de potencia luminosa promedio/duración del recocido que han permitido obtener capas cristalizadas. El pulso de 3 segundos mencionado anteriormente corresponde al primer punto a la izquierda de la gráfica. Las zonas A, B y C, delimitadas por las curvas de trazo discontinuo, corresponden respectivamente a:

- pares de potencia/duración para los que la potencia es demasiado alta (zona A) y es probable que la capa se degrade durante el recocido,
- pares de potencia/duración que permiten obtener una cristalización satisfactoria de la capa (zona B) y
- pares de potencia/duración para los que la potencia no es suficiente para recocer correctamente la capa (zona C).

Así, la zona de explotación del recocido (zona B) en términos de par "potencia/duración" está delimitada por una curva de cristalización (zona inferior de potencia) y una curva de degradación de la película (zona superior de potencia). A potencias elevadas, los solicitantes a veces han constatado una degradación de las películas, en particular de la capa de molibdeno subyacente. A potencias demasiado bajas y/o periodos de tiempo demasiado prolongados, la cristalización es insuficiente y se corre el riesgo de que se pueda producir la evaporación del selenio, con la tensión de vapor de saturación del selenio que ya es importante a 200 °C.

Un punto experimental de la figura 5 (aparte del primer punto ya mencionado) puede corresponder a uno o varios impulsos luminosos sucesivos, separados por periodos sin iluminación. Una representación más exacta de estos puntos experimentales aparece en la figura 6, que muestra pares de "energía suministrada/duración" en escalas logarítmicas en abscisas y ordenadas. Las zonas están delimitadas por curvas esencialmente lineales con dichas escalas.

Naturalmente, estas zonas están representadas en las figuras 5 y 6 con fines ilustrativos: sólo sirven para comprender los fenómenos involucrados.

No obstante, los solicitantes han constatado que, para un espesor de capa próximo al micrómetro depositada sobre el sustrato de vidrio, la potencia transferida a la capa debe ser superior a varios vatios por cm² para dar lugar a una cristalización satisfactoria. Se obtiene un recocido ventajoso para una potencia superior a 15 W/cm², durante un periodo inferior a varias decenas de segundos.

La capa delgada CD, tras el recocido, se recristaliza de manera ventajosa de manera esencialmente equivalente, o incluso mejor, con relación a lo que se obtiene al final de los recocidos convencionales, a presión de vapor de selenio, a temperaturas superiores a 450 °C y durante periodos próximos a una hora.

Así, de acuerdo con una de las ventajas que proporciona la presente invención, la estructura premezclada del precursor electrodepositado es probable que favorezca el procedimiento de recristalización, pero con periodos muy

inferiores a los de los recocidos convencionales.

En particular, la estructura premezclada obtenida después de la etapa de electrodeposición permite una cristalización más rápida y más controlable, con respecto al procedimiento descrito anteriormente de deposición por pulverización de capas delgadas de acuerdo con la estructura denominada "en láminas". En efecto, la matriz de precursores electrolizada obtenida después de la etapa de deposición comprende constituyentes mezclados íntimamente a escala atómica, estos constituyentes que no tienen que difundirse a grandes distancias (en comparación con las distancias interatómicas) para formar la fase de CuInSe_2 durante el recocido.

Además, en los procedimientos convencionales, la cantidad de selenio en exceso habitualmente es mucho mayor al 10 % después de la etapa de deposición y antes del recocido, lo que incrementa los costes de obtención de buenos materiales fotovoltaicos. Como se ha indicado anteriormente, otra solución del estado de la técnica consiste en la selenización en presencia de H_2Se gaseoso. No obstante, este gas es muy reactivo y muy tóxico. Así, con el procedimiento objeto de la presente invención, se obtienen rendimientos fotovoltaicos aunque con cantidades iniciales de selenio relativamente bajas directamente después de la deposición por electroquímica y sin añadir selenio durante el recocido. En efecto, las cinéticas rápidas durante el recocido limitan enormemente la exodifusión del elemento Se fuera de la capa. Este efecto de manera ventajosa permite prescindir del uso habitual del gas tóxico H_2Se en los procedimientos de selenización, así como de cualquier otro aporte de Se durante la etapa de recocido.

No obstante, el uso de un recocido rápido en el contexto de la presente invención también es compatible con el aporte de elementos VI (por ejemplo, de selenio o de azufre para aumentar la anchura de la banda prohibida del semiconductor) durante la fase de cristalización.

Según una ventaja adicional proporcionada por la presente invención, el tiempo de recocido relativamente corto permite limitar los riesgos de deformación del sustrato S debido a temperaturas demasiado elevadas. Este sustrato puede ser de vidrio pero también de cualquier otro material que soporte menores incrementos de temperatura. En efecto, la combinación de una deposición en solución (electroquímicamente o por precipitación), a temperatura ambiente, y de un recocido rápido permiten una recristalización de las películas sin que el sustrato tenga tiempo para alterarse de forma perjudicial para la aplicación prevista. De este modo, se pueden proporcionar depósitos sobre sustratos deformables (por ejemplo, de plástico). De manera ventajosa, se puede recocer un depósito sobre un sustrato polimérico tal como KAPTON[®] con uno o varios pulsos de potencia de iluminación próxima a 25 W/cm^2 y durante unos pocos segundos. Además, también se obtienen resultados satisfactorios para el CIS electrodepositado sobre un sustrato metálico, tal como una lámina de aluminio. Por tanto los solicitantes han constatado que el sustrato metálico de manera ventajosa soporta el recocido rápido que permite una cristalización satisfactoria del CIS. La deposición electroquímica sobre un sustrato metálico conductor permite prescindir de manera ventajosa de la capa de molibdeno subyacente. Por otra parte, la deposición sobre un sustrato flexible (tal como una lámina de aluminio o un panel de KAPTON) permite de manera ventajosa producir materiales para aplicaciones fotovoltaicas que se pueden utilizar en aeronaves espaciales, debido a su ligereza y a su capacidad de plegamiento.

La figura 8 representa un diagrama de difracción de rayos X de una película de CIS antes y después del recocido rápido (la curva de trazo continuo y de trazo discontinuo, respectivamente). Antes del recocido, la línea del plano (112) característica del CIS es muy amplia y poco intensa, lo que demuestra que el precursor electrodepositado está mal cristalizado. No obstante, la fase ternaria del CIS aparece aquí mayoritariamente, mientras que las fases binarias o las fases elementales (por ejemplo, Cu) prácticamente no aparecen. Así esencialmente se pone de manifiesto una superposición de líneas de difracción en el plano (112) del CIS antes y después del recocido. No obstante, después del recocido, la línea (112) es más fina e intensa.

Después del recocido de la capa CD, las células fotovoltaicas se forman por deposición de una capa fina de CdS y una capa de ZnO por pulverización catódica (figura 4). Si fuera el caso, se puede proporcionar una última capa o apilamiento anti-reflectante AR para aumentar el rendimiento de la célula solar. Las células formadas de esta manera presentan propiedades fotovoltaicas que dan lugar a rendimientos del orden del 8 % (figura 6), sin galio y sin la capa anti-reflectante representada en la figura 4.

Así, la combinación de una deposición electroquímica, de elementos de precursor premezclados y de un recocido rápido de la capa de precursor constituye un procedimiento más rápido, menos costoso (puesto que las sales presentes en el baño B se pueden utilizar en una electrólisis posterior) y no contaminante (evitando así emanaciones tóxicas de H_2Se). Además, la etapa de deposición se lleva a cabo a temperatura y presión ambientes (respectivamente $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm aproximadamente). Como se ha indicado en referencia a la tabla anterior, este procedimiento ofrece la posibilidad de tratar grandes superficies con una buena uniformidad.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de fabricación de capas delgadas de aleaciones semiconductoras I-III-VI₂ para aplicaciones fotovoltaicas, en el que:
- 10 a) sobre un sustrato se deposita electroquímicamente en exceso una capa delgada de una composición precursora de un elemento VI con respecto a la suma de la composición del elemento I y del elemento III, del 10 % aproximadamente con respecto a la composición de aleación final I-III-VI₂, mientras se mezclan los elementos constitutivos del precursor, siendo el elemento I cobre, el elemento III indio y el elemento VI selenio, encontrándose el indio en exceso, con respecto al cobre, en un 7 % aproximadamente, siendo el exceso de selenio del 10 % aproximadamente, y realizándose la deposición de precursor en un baño cuyas concentraciones son las siguientes [Cu(SO₄)] =1,0·10⁻³ mol/l, [In₂(SO₄)₂]=6,0·10⁻³ mol/l, [H₂SeO₃]=1,7·10⁻³ mol/l, [Na₂(SO₄)]=0,1 mol/l, siendo el pH del baño de 2, depositándose el precursor por reacción catódica a un potencial impuesto de -1 V con respecto a un electrodo de referencia de sulfato mercurioso, y una densidad de corriente de -1 mA/cm², para conferir al precursor una estructura que comprende granos nanométricos de aleaciones de composición I-III-VI₂, unidos por fases más ricas en elemento VI que la composición I-III-VI₂, y
- 15 b) a partir de una fuente de radiación electromagnética se realiza un recocido de la capa obtenida en la etapa a), con una potencia electromagnética superior a 10 W/cm², suficiente para activar el elemento VI y hacer que reaccionen juntos dichos granos de aleación, para mejorar la cristalización de dicha capa, y
- 20 durante un periodo inferior a 30 segundos, suficientemente corto para limitar la exodifusión del elemento VI y obtener esencialmente dicha composición I-III-VI₂ en la capa y conferir a dicha capa propiedades fotovoltaicas.
- 25 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichos granos de aleación son de una naturaleza fisicoquímica próxima a la de la aleación obtenida en la etapa b) y juntos forman una matriz capaz de soportar un aumento de temperatura superior a 450 °C durante dicha duración de la etapa de recocido b).
- 30 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de la capa se eleva por encima de 450 °C en la etapa b).
- 35 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la potencia transferida a la capa es del orden de 20 W/cm², durante un periodo inferior a 10 segundos.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato está fabricado de un material plástico.
- 40 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato está fabricado de un material metálico, preferentemente de aluminio.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa a) además se deposita una capa protectora que recubre la capa de aleación y capaz de limitar la exodifusión del elemento VI fuera de la capa de aleación durante la etapa de recocido b).
- 45 8. Procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicha capa protectora es soluble al menos después de la etapa de recocido b).

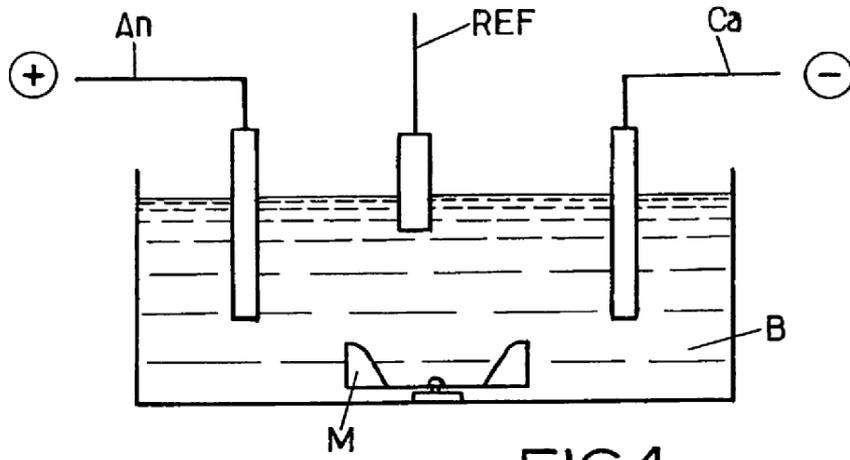


FIG.1.

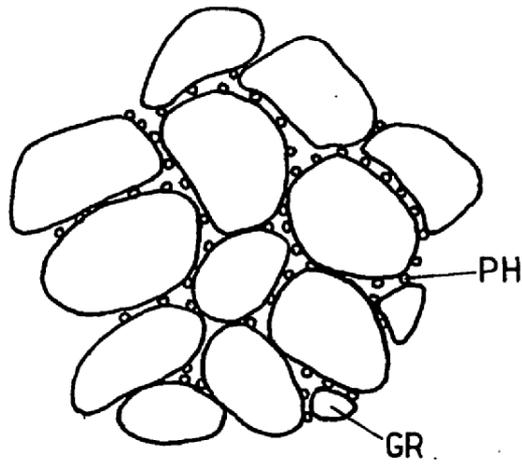
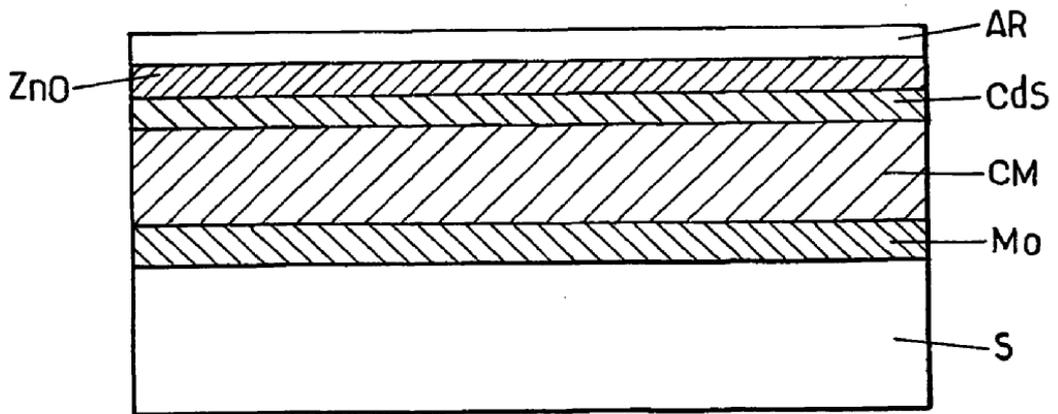
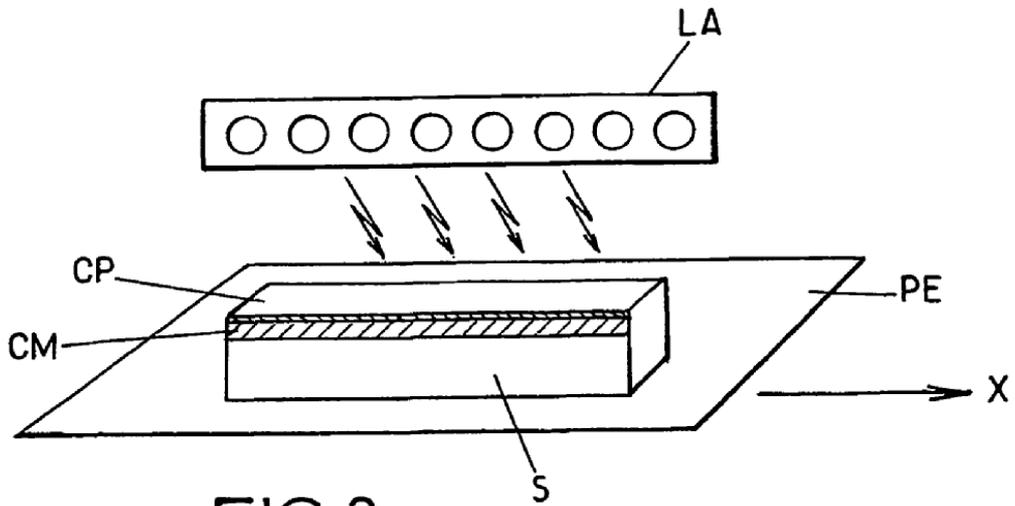
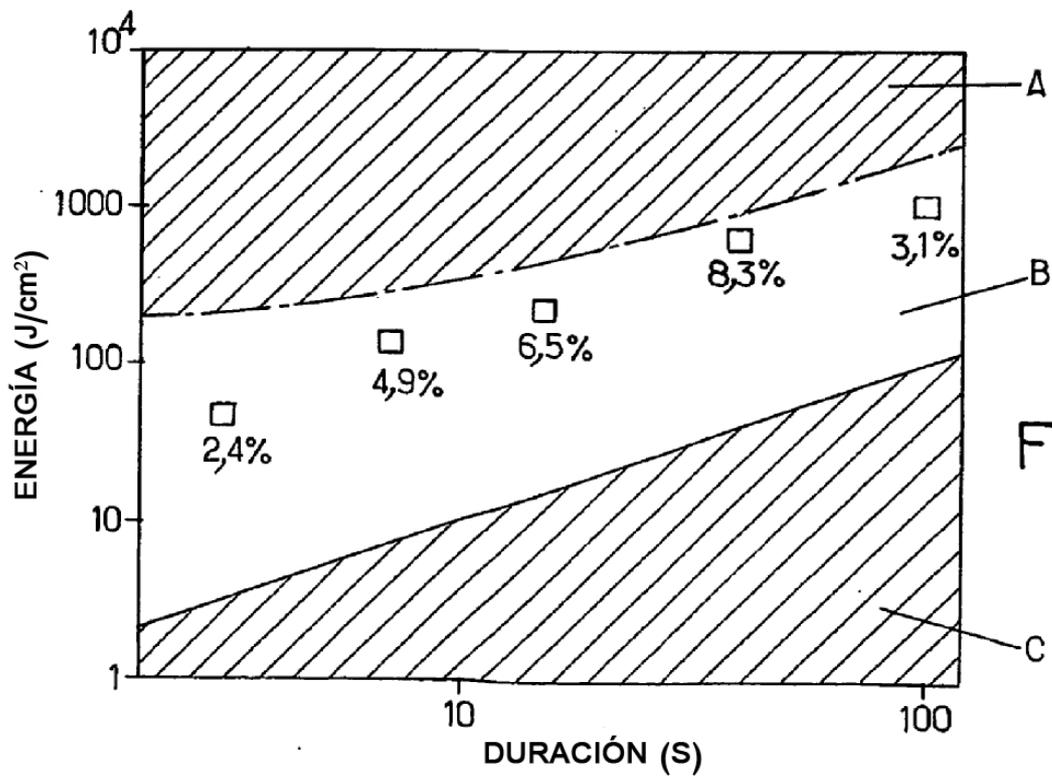
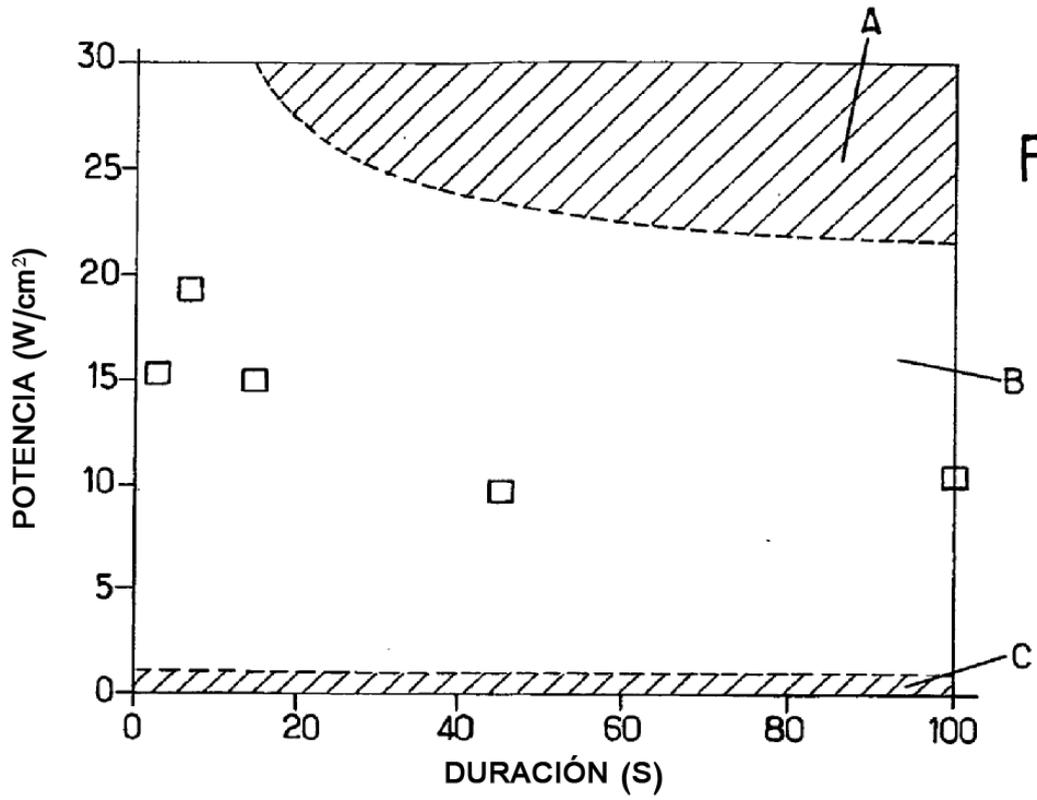


FIG.2.





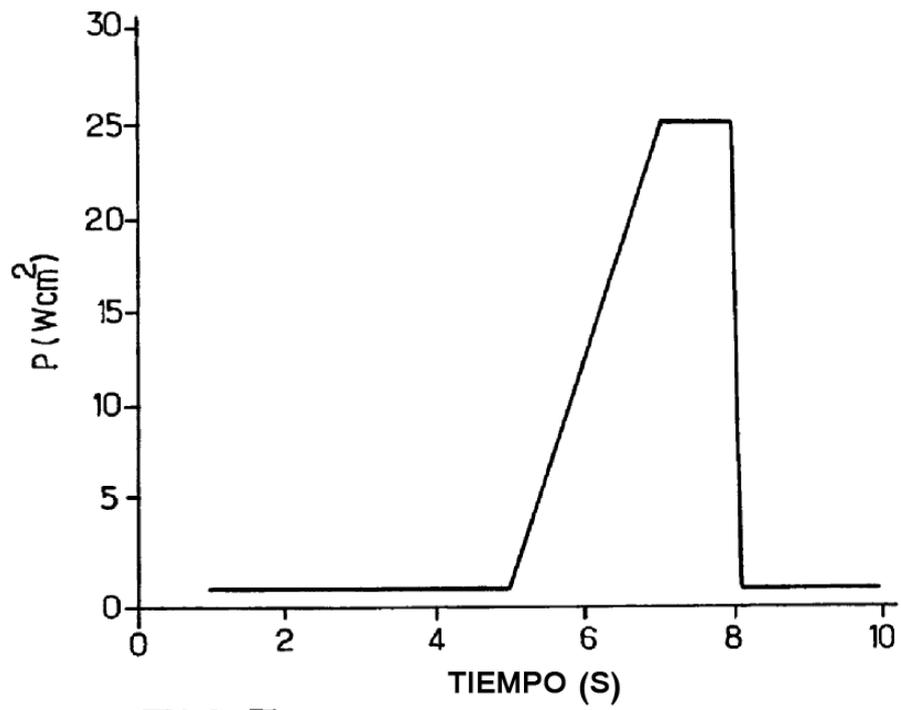


FIG.7.

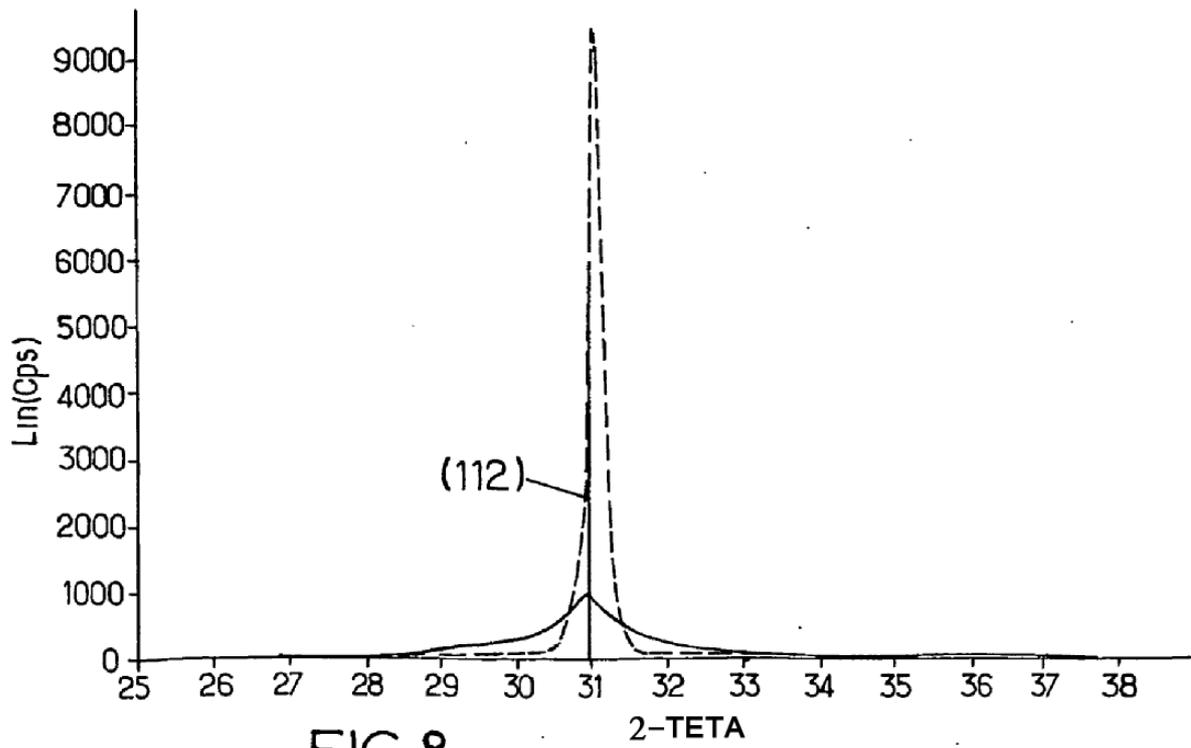


FIG.8.