

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 464**

51 Int. Cl.:

H01L 21/36 (2006.01)

H01L 31/032 (2006.01)

H01L 31/0392 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.04.2012 PCT/IB2012/051926**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2012 WO12143858**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2012 E 12726182 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2647033**

54 Título: **Procedimiento para fabricar un dispositivo fotovoltaico de película delgada**

30 Prioridad:

19.04.2011 WO PCT/IB2011/000857

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.11.2016

73 Titular/es:

**FLISOM AG (50.0%)
Überlandstrasse 129
8600 Dübendorf, CH y
EMPA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CHIRILA, ADRIAN;
TIWARI, AYODHYA NATH;
BLOESCH, PATRICK;
NISHIWAKI, SHIRO y
BREMAUD, DAVID**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 590 464 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para fabricar un dispositivo fotovoltaico de película delgada

5 **Sector técnico de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar, por lo menos, una capa de absorción para dispositivos fotovoltaicos y, más particularmente, a la distribución en profundidad de elementos en la capa de absorción de semiconductores de calcogenuros o compuestos semiconductores ABC.

10

Antecedentes de la invención

Los dispositivos fotovoltaicos se entiende generalmente que son células fotovoltaicas o módulos fotovoltaicos. Los módulos fotovoltaicos se componen normalmente de conjuntos de células fotovoltaicas interconectadas.

15

Un procedimiento de fabricación de dispositivos fotovoltaicos y/o de células fotovoltaicas incluye, por ejemplo, el corte en rebanadas de material semiconductor en forma de obleas. Otro procedimiento de fabricación de dispositivos fotovoltaicos incluye la deposición de material semiconductor como una película delgada sobre un sustrato. La fabricación de los dispositivos fotovoltaicos de película delgada puede de un coste más reducido que la de los dispositivos fotovoltaicos a partir de obleas. La mayor eficiencia en costes se consigue no sólo gracias al ahorro de material y de energía durante la fabricación sino asimismo al progreso tecnológico en el aumento de la eficiencia de conversión fotovoltaica de los dispositivos. La presente invención se refiere a la fabricación de dispositivos fotovoltaicos de película delgada utilizando un procedimiento de un coste relativamente reducido y con temperaturas del sustrato relativamente bajas, teniendo dichos dispositivos una eficiencia fotovoltaica mayor que la de los dispositivos de película delgada de la técnica anterior fabricados a niveles similares de temperaturas del sustrato. La reducción de costes de los dispositivos fotovoltaicos para una potencia eléctrica determinada son un factor importante para desarrollar su comercialización y para ayudar a reducir las emisiones producidas por la combustión de combustibles fósiles. Además, el incremento de la eficiencia de conversión de los dispositivos fotovoltaicos permite una mayor potencia eléctrica por unidad de superficie y, por lo tanto, costes menores de materiales y de instalación para una potencia determinada.

20

25

30

Un dispositivo fotovoltaico de película delgada se fabrica normalmente depositando capas de material sobre un sustrato. Desde un punto de vista funcional simplificado, las capas de material se pueden representar como una capa de absorción fotovoltaica recubierta opcionalmente por una capa intermedia, estando la combinación intercalada entre, por lo menos, dos capas conductoras. La presente invención se refiere a dispositivos fotovoltaicos que contienen una capa de absorción basada generalmente en un material de calcogenuros ABC, tal como un material de calcopirita ABC_2 , donde A representa a elementos del grupo 11 de la tabla periódica de los elementos químicos definida por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, incluyendo Cu o Ag, B representa elementos del grupo 13 de la tabla periódica incluyendo In, Ga, o Al, y C representa elementos del grupo 16 de la tabla periódica incluyendo S, Se, o Te. Un ejemplo de un material ABC_2 es el semiconductor $Cu(In,Ga)Se_2$, conocido asimismo como CIGS. La invención se refiere asimismo a variantes de los compuestos ABC ternarios ordinarios, tales como $Cu_xIn_ySe_z$ o $Cu_xGa_ySe_z$, en forma de materiales cuaternarios, pentanarios o multinarios tales como $Cu_x(In,Ga)_y(Se,S)_z$, $Cu_x(In,Al)_ySe_z$, $Cu_x(Zn,Sn)_ySe_z$, $Cu_x(Zn,Sn)_y(Se,S)_z$ o $(Ag,Cu)_x(In,Ga)_ySe_z$.

35

40

45

La invención presenta un procedimiento de fabricación de dispositivos fotovoltaicos a temperaturas del sustrato relativamente bajas (por debajo de $600^\circ C$). Este procedimiento es especialmente ventajoso para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos flexibles basados en sustratos plásticos o láminas metálicas. La invención presenta asimismo dispositivos con una nueva distribución de profundidades característica de los elementos semiconductores en la capa de absorción.

50

La capa de absorción fotovoltaica de dispositivos fotovoltaicos ABC o ABC_2 de película delgada se puede fabricar utilizando diversos procedimientos, tales como deposición por vapor, pulverización, impresión, haz de iones o galvanoplastia. El procedimiento más común está basado en la deposición por vapor o coevaporación en el interior de una cámara de vacío, normalmente utilizando múltiples fuentes de evaporación de material. La Patente U.S.A. número 4.335.266 describe procedimientos para la fabricación de células solares de película delgada a partir de compuestos de calcopirita I-III-VI₂ y se considera generalmente un hito en la técnica de fabricación de dispositivos fotovoltaicos ABC_2 . La técnica anterior más reciente se muestra en la Patente U.S.A. 5.441.897, que presenta un procedimiento para fabricar células solares de película delgada $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ en dos o tres etapas. La Patente de U.S.A. número 6.258.620 contribuye además al procedimiento de tres etapas mencionado anteriormente utilizando diferentes relaciones atómicas del material al inicio del proceso de deposición y contribuyendo opcionalmente con más etapas de deposición de material para componer una capa precursora que se transforma, a continuación, en una capa de absorción calentando los materiales depositados a una temperatura del sustrato sustancialmente más elevada.

55

60

65

Aunque alguna técnica anterior ha permitido la fabricación de dispositivos fotovoltaicos cuya eficiencia de conversión puede estar a la par con la tecnología más convencional de obleas de silicio, hasta la fecha las altas eficiencias en

5 películas delgadas se han obtenido utilizando procesos de deposición de alta temperatura, habitualmente en torno a 600°C. Por lo tanto, esta invención describe un procedimiento que tiene la ventaja de permitir asimismo la fabricación de dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia a temperaturas de deposición sustancialmente menores, habitualmente entre 350°C y 550°C. La invención describe asimismo las características de dichos dispositivos fotovoltaicos.

Características de la invención

10 Esta invención presenta soluciones al problema de fabricar dispositivos fotovoltaicos de película delgada de alta eficiencia, especialmente dispositivos fotovoltaicos flexibles, y más precisamente dispositivos fabricados a una temperatura del sustrato relativamente baja, tal como por debajo de 600°C. En adelante, se utiliza ABC para representar compuestos semiconductores ABC o ABC₂ en forma de materiales ternarios, cuaternarios, pentanarios o multinarios.

15 Un objetivo de la invención es dar a conocer procedimientos que mejoran la fabricación de dispositivos fotovoltaicos así como la eficiencia de la conversión fotovoltaica de dichos dispositivos, y la caracterización de dispositivos fotovoltaicos fabricados en consecuencia, tal como se indica en los párrafos siguientes.

20 Un problema común en el sector de los dispositivos fotovoltaicos de película delgada fabricados depositando un compuesto semiconductor ABC sobre un sustrato, es que se requieren altas temperaturas, en torno a 600°C, para producir dispositivos que tengan eficiencias de conversión fotovoltaica lo suficientemente altas como para rivalizar con las de los dispositivos basados en obleas de silicio. Cuanto mayor es la temperatura del sustrato durante la deposición de película delgada, mayor es la energía necesaria. Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento para fabricar dispositivos fotovoltaicos ABC a temperaturas y niveles energéticos menores, teniendo dichos dispositivos eficiencias de conversión fotovoltaica que no sólo son comparables con los dispositivos de película fabricados a dichas altas temperaturas sino asimismo con dispositivos basados en obleas de silicio.

30 Otro problema en el sector de la fabricación de dispositivos fotovoltaicos de película delgada, y más específicamente en el sector de la fabricación de dispositivos fotovoltaicos de película delgada ABC, es que los procesos de deposición a alta temperatura limitan la variedad de materiales de sustrato sobre los que se puede depositar el semiconductor ABC. Por lo tanto, el proceso de deposición está limitado a materiales que no se deterioren a dichas altas temperaturas mientras dura el proceso. Por lo tanto, otro objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento para fabricar dispositivos fotovoltaicos de película delgada ABC de alta eficiencia sobre una amplia variedad de sustratos, tal como sustratos plásticos flexibles. Esto se posibilita con el procedimiento inventivo gracias a temperaturas de deposición de semiconductores ABC menores, entre 350°C y 550°C.

40 Otro problema en el sector de la fabricación de dispositivos fotovoltaicos de película delgada es que el material de algunos sustratos, tales como los sustratos metálicos, puede contaminar con elementos del sustrato e impurezas la película delgada de semiconductor depositada. Un procedimiento para evitar esta contaminación es recubrir el sustrato con una capa de barrera tal como Al_xO_y, Si_xN_y, o Si_xO_y. Sin embargo, dicha capa de barrera puede tener poros que inducen una cierta contaminación residual de la película delgada de semiconductor. La aparición de poros en la capa de barrera está relacionada con la rugosidad del sustrato. Normalmente, los sustratos metálicos tienen que ser sometidos a tratamiento superficial, tal como alisado o pulido, antes del recubrimiento con una capa de barrera. Además, las temperaturas comparativamente bajas del procedimiento inventivo durante la deposición conducen a reducciones en la difusión no deseada de impurezas y pueden permitir eliminar la etapa de deposición de la capa de barrera del proceso antes de la deposición de la capa de absorción fotovoltaica. Por lo tanto, otro objetivo de la invención es evitar la contaminación, los problemas de rugosidad y los costes de los tratamientos asociados con los sustratos metálicos, gracias a un procedimiento de deposición a temperatura relativamente baja (por debajo de 550°C) que permite la utilización de materiales de sustrato no contaminantes y extremadamente lisos, tales como plástico.

55 Otro problema más en el sector de la fabricación de módulos fotovoltaicos de alta eficiencia es que los módulos se montan a partir de células fotovoltaicas individuales, tales como células de silicio, o películas delgadas sobre células de vidrio. Este montaje requiere un procesamiento por lotes en varias etapas de la línea de producción lo que, comparado con las técnicas de producción rollo a rollo, es más costoso. Además, debido a que los dispositivos de película delgada de máxima eficiencia se fabrican a altas temperaturas fundamentalmente sobre sustratos de vidrio rígido, no se prestan demasiado bien a la fabricación rollo a rollo. Una ventaja de los sustratos metálicos utilizados como bandas continuas en la fabricación rollo a rollo es que permiten temperaturas del sustrato relativamente altas (por encima de 550°C) durante la deposición de material, pero a costa del tratamiento superficial mencionado anteriormente. Por lo tanto, otro objetivo de la invención es dar a conocer un procedimiento que permita la fabricación rollo a rollo de dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia a bajo coste y con baja energía.

65 Un objetivo particular de la invención es dar a conocer dispositivos solares de alta eficiencia gracias a características de conversión y calidades de la capa de absorción fotovoltaica mejoradas, tal como se indica en los párrafos siguientes.

Un problema común en el sector de los dispositivos fotovoltaicos de película delgada fabricados depositando una capa de absorción semiconductor de calcopirita o calcogenuro sobre un sustrato es que los defectos e irregularidades en la estructura cristalina representados por tamaños del grano de cristal y configuraciones en la capa semiconductor fotovoltaica pueden degradar la conversión fotovoltaica. Dicha estructura cristalina dentro de la primera micra del grosor de la capa semiconductor en el lado expuesto a la luz, es especialmente importante para una alta eficiencia de la conversión fotovoltaica. Dichos defectos e irregularidades se producen más frecuentemente como resultado de la formación de la capa semiconductor a baja temperatura. Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es dar a conocer dispositivos solares que tienen una estructura cristalina aproximadamente en la primera micra del grosor de la capa semiconductor en el lado expuesto a la luz, que es deseable para una eficiencia de conversión fotovoltaica elevada, a pesar de estar fabricados a temperatura relativamente baja (por debajo de 550°C).

Otro problema en dicho sector, que resulta del problema mencionado anteriormente, es que los portadores eléctricos se pueden recombinar en el interior de la capa semiconductor y, por lo tanto, pueden reducir la eficiencia de conversión fotovoltaica del dispositivo fotovoltaico. Por lo tanto, otro objetivo de la invención es fabricar dispositivos solares a baja temperatura que tengan una menor recombinación de portadores de carga y, por lo tanto, un factor de llenado y una tensión en circuito abierto que sean comparables a las de los dispositivos fotovoltaicos fabricados a temperaturas sustancialmente más elevadas, es decir a 600°C.

Otro problema en dicho sector es el diseño de la distribución en profundidad, o gradiente, de elementos en la capa de absorción para optimizar el compromiso entre corriente generada y tensión con el fin de maximizar la eficiencia de la conversión. Por lo tanto, un objetivo adicional del procedimiento inventivo es dar a conocer una distribución en profundidad, o gradiente, de elementos en la capa de absorción que tiene como resultado dispositivos solares de alta eficiencia fabricados a baja temperatura (entre 350°C y 550°C).

Otro problema más en dicho sector es la obtención de una superficie de la capa de absorción que se adapte a las capas depositadas a continuación. Por lo tanto, otro objetivo del procedimiento inventivo es dar a conocer una capa de absorción cuyas propiedades superficiales y de interconexión, tales como suavidad y alineamiento de la banda prohibida, coincidan con las de las capas depositadas a continuación.

Otro problema más en dicho sector es diseñar capas para dispositivos fotovoltaicos de película delgada, en los que dichas capas tengan unos coeficientes de expansión térmica coincidentes. Los coeficientes de expansión térmica coincidentes son un factor importante para la buena adhesión de las capas, la longevidad, y una eficiencia de conversión fotovoltaica constante y duradera, especialmente en el caso de la fabricación de dispositivos fotovoltaicos flexibles. Además, las menores temperaturas de fabricación pueden reducir los problemas asociados con las variaciones en los coeficientes de expansión térmica en todas las capas de un dispositivo fotovoltaico.

En resumen, la invención se refiere a un procedimiento para fabricar dispositivos fotovoltaicos de película delgada que comprenden una capa de absorción fotovoltaica de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ o ABC o ABC_2 equivalente, depositada sobre una capa de contacto en la parte posterior, caracterizado porque dicho procedimiento comprende, por lo menos, cinco etapas de deposición, en el que el par de etapas tercera y cuarta son repetibles secuencialmente, en presencia de, por lo menos, un elemento C durante una o varias etapas. En la primera etapa, se deposita, por lo menos, un elemento B, seguido en la segunda por la deposición de elementos A y B en una relación de velocidades de deposición A_r/B_r , en la tercera en una relación A_r/B_r , menor que las anteriores, en la cuarta en una relación A_r/B_r , mayor que las anteriores, y en la quinta depositando solamente elementos B para conseguir una relación final A/B de elementos depositados totales. Los dispositivos fotovoltaicos resultantes se caracterizan porque, empezando por el lado expuesto a la luz, la capa de absorción -130- de los dispositivos fotovoltaicos -100- comprende una primera zona -501- de relación $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ decreciente, seguida por una segunda zona -502- de relación $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ creciente en la que, sobre el medio lado expuesto a la luz de la segunda zona -502-, el valor de $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ aumenta en menos de 0,20 y contiene, por lo menos, un saliente.

En mayor detalle, la invención se refiere a un procedimiento para fabricar, por lo menos, una capa de absorción para dispositivos fotovoltaicos de película delgada, cuya capa de absorción está fabricada de un material de calcogenuro ABC, incluyendo variaciones cuaternarias, pentanarias o multinarias del material de calcogenuro ABC, en el que A representa elementos del grupo 11 de la tabla periódica de los elementos químicos tal como se define por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, incluyendo Cu y Ag, B representa elementos del grupo 13 de la tabla periódica incluyendo In, Ga y Al, y C representa elementos del grupo 16 de la tabla periódica incluyendo S, Se y Te.

Dicha capa de absorción se deposita sobre una capa de contacto en la parte posterior soportada por un sustrato.

El procedimiento inventivo comprende las siguientes etapas secuenciales -s₁- a -s₅-, en que las dos etapas -s_{3,r}- y -s_{4,r}- se ejecutan, por lo menos, una vez y se pueden repetir secuencialmente desde cero hasta un número R de veces, en que r es un índice de contaje de repetición que tiene un valor desde 0 hasta R que identifica las etapas sucesivas -s_{3,r}- y -s_{4,r}-, y en que la temperatura del sustrato entre las etapas -s₂- y -s₅- es mayor de 350°C. Las etapas secuenciales -s₁- a -s₅- son:

5 -s₁-. depositar, por lo menos, un elemento B sobre la capa de contacto en la parte posterior de dicho sustrato en una cantidad mayor que el 10% y menor que el 90% de la cantidad total de elementos B requeridos al final del proceso de deposición, realizándose dicha deposición de los uno o varios elementos B en presencia de, por lo menos, un elemento C;

10 -s₂-. depositar una cantidad inicial de, por lo menos, un elemento A en combinación con, por lo menos, un elemento B y en presencia de, por lo menos, un elemento C, con una relación A_r/B_r de las velocidades de deposición atómicas de los elementos A y B, tal que:

- A_r/B_r > 1, y
- la relación atómica A/B de los elementos A y B depositados totales hasta el final de la etapa -s₂- es:

$$(1/(3+2R))^2 < A/B < 1,0;$$

15 -s_{3,r}-. depositar, por lo menos, un elemento A en combinación con, por lo menos, un elemento B y en presencia de, por lo menos, un elemento C, con una relación A_r/B_r de las velocidades de deposición atómicas de los elementos A y B, tal que:

- A_r/B_r es menor que 1/1,2 veces A_r/B_r de la etapa anterior, y
- la relación atómica A/B de los elementos A y B depositados totales hasta el final de la etapa -s_{3,r}- es:

$$((2+2r)/(3+2R))^2 < A/B < 1 + 3((1+2r)/(2+2R))^{1/2};$$

25 -s_{4,r}-. depositar, por lo menos, un elemento A en combinación con, por lo menos, un elemento B y en presencia de, por lo menos, un elemento C, con una relación A_r/B_r de las velocidades de deposición atómicas de los elementos A y B, tal que:

- A_r/B_r es, por lo menos, 1,2 veces mayor que A_r/B_r de la etapa anterior, y
- la relación atómica A/B de los elementos A y B depositados totales hasta el final de la etapa -s_{4,r}- es:

$$((3+2r)/(3+2R))^2 < A/B < 1 + 3((1+r)/(1+R))^{1/2};$$

y

35 -s₅-. depositar una cantidad adicional de, por lo menos, un elemento B en presencia de, por lo menos, un elemento C sobre la capa de absorción parcialmente completa, cambiando de ese modo la relación atómica A/B de los elementos A y B depositados totales hasta el final de la etapa -s₅- a:

$$0,6 < A/B < 0,99.$$

40 Por lo menos, un elemento C se añade opcionalmente a la capa de absorción antes, entre o después de cualesquiera de las etapas -s₁-, -s₂-, -s_{3,r}-, -s_{4,r}- y -s₅-.

45 La temperatura del sustrato es preferentemente mayor de 350°C y menor de 550°C en el caso de las etapas -s₂-, -s_{3,r}-, -s_{4,r}- y -s₅-. Además, la temperatura del sustrato donde se deposita el material en la etapa -s₁- es preferentemente mayor de 200°C y menor de 450°C, aumentándose a continuación durante cualquiera de las etapas -s₂-, -s_{3,r}- y -s_{4,r}- o una combinación de las mismas para alcanzar una temperatura mayor de 350°C y menor de 550°C. También preferentemente, la temperatura del sustrato donde se deposita el material en la etapa -s₁- es de aproximadamente 350°C, se incrementa a continuación en la etapa -s₂- para alcanzar una temperatura que es de aproximadamente 450°C en la etapa -s_{3,r}-, en que r = 0; y a continuación se mantiene sustancialmente constante hasta el final de las etapas -s_{4,r}- y -s₅-, en que r = R.

55 El procedimiento puede ser utilizado para fabricar un material ABC en que A representa el elemento Cu, b representa los elementos In y/o Ga y C representa el elemento Se.

60 Cuando el elemento o elementos B depositados comprenden Ga, la cantidad total de Ga depositado durante las etapas -s₂-, -s_{3,r}- y -s_{4,r}- está comprendida ventajosamente entre el 10% y el 50% de la cantidad total de Ga depositado durante todo el proceso, y la cantidad total de Ga depositado durante las etapas -s_{3,r}- está comprendida entre el 10% y el 25% de la cantidad total de Ga depositado durante todo el proceso.

En algunas realizaciones, las etapas de deposición -s₁- a -s₅- corresponden a la siguiente secuencia de etapas respectivas de velocidades de deposición de material dentro de un margen ± 20%:

ES 2 590 464 T3

-s₁-. depositar In a una velocidad de 3,5 Å/s y Ga comenzando a una velocidad de 1,1 Å/s y disminuyendo progresivamente hasta 0,95 Å/s;

5 -s₂-. depositar Cu a una velocidad de 2,1 Å/s, In a una velocidad de 0,15 Å/s y Ga a una velocidad de 0,15 Å/s;

-s_{4,0}-. depositar Cu a una velocidad de 2,1 Å/s, In a una velocidad de 0,15 Å/s y Ga a una velocidad de 0,6 Å/s;

10 -s_{3,0}-. depositar Cu a una velocidad de 2,1 Å/s, In a una velocidad de 0,15 Å/s y Ga a una velocidad de 0,15 Å/s; y

-s₅-. depositar In a una velocidad de 0,9 Å/s y Ga comenzando a una velocidad de 0,35 Å/s y aumentando progresivamente hasta 0,45 Å/s.

15 Las etapas secuenciales -s₁- a -s₅- pueden estar seguidas por otra etapa en la que se deposita, por lo menos, de un elemento B en presencia, por lo menos, de un elemento C a una temperatura por debajo de 350°C, y de tal modo que se deposita una capa complementaria de menos de 100 nm de grosor.

20 Se pueden proporcionar elementos alcalinos a dicha capa de absorción mediante cualquiera de: dicho sustrato, dicha capa de contacto de la parte posterior y/o un precursor que contiene alcalinos que se deposita durante y/o después de la deposición de dicha capa de absorción.

25 Asimismo, el grosor de la capa de absorción está comprendido preferentemente entre 0,5 µm y 4,0 µm. El factor de llenado definido como el producto de la tensión y la corriente en el punto de potencia máxima dividido por el producto de la tensión en circuito abierto y la corriente de cortocircuito, es esencialmente constante entre las temperaturas de 120 K y 300 K con un valor del factor de llenado mayor de 0,60.

30 Además, la anchura total a un cuarto del máximo, medida desde la base de una curva de intensidad de difracción de rayos X de las reflexiones -220/-240- respecto a un ángulo de dispersión de 2θ, tiene una anchura de menos de 0,6°. El sistema de difracción de rayos X utilizado en este caso y en los ejemplos subsiguientes es un equipo Siemens D-5000 ajustado en modo Bragg-Brentano con un tamaño de salto de 0,02°, un tiempo de salto de 30 s, una anchura de rendija de 1 mm, una tensión de 40 kV y una corriente de 37 mA. Las líneas utilizadas son Cu K-alfa-1 y Cu K-alfa-2 con longitudes de onda de 1,54060 Å y 1,54439 Å, respectivamente.

35 El dispositivo puede comprender una célula fotovoltaica que tiene una eficiencia de conversión fotovoltaica mayor del 16% en las condiciones de la prueba, conocidas por los expertos en la materia como Condiciones de prueba estándar, definidas por una irradiancia de 1.000 W/m², un espectro solar de AM 1,5G y una temperatura de la célula en funcionamiento de 25°C.

40 El sustrato del dispositivo puede ser cualquiera de poliimida, poliimida recubierta, acero inoxidable, acero inoxidable recubierto, acero bajo en carbono, acero bajo en carbono recubierto, aluminio, aluminio recubierto, vidrio o un material cerámico.

45 Las características de la invención resuelven ventajosamente varios problemas en el sector de la fabricación de dispositivos fotovoltaicos de película delgada, y más específicamente de la fabricación de la capa de absorción de dichos dispositivos, en concreto:

50 - El procedimiento de múltiples etapas que comprende, por lo menos, cinco etapas permite la fabricación de compuestos ventajosos con capas de absorción ABC graduadas frontal y posterior, necesarias para dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia. Dicho procedimiento detalla y acota ventajosamente las relaciones de composición requeridas y proporciona dos etapas repetibles que guían ventajosamente los ajustes finos del procedimiento.

55 - Dicho procedimiento está diseñado más específicamente para temperaturas de deposición relativamente bajas comprendidas entre 350°C y 550°C y, por lo tanto, es especialmente ventajoso para la deposición de materiales tales como plásticos o láminas flexibles.

- Dicho procedimiento comprende etapas en las que la cantidad de Ga en los elementos B depositados aumenta con respecto a la cantidad de In para crear ventajosamente el gradiente de composición necesario, requerido para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia.

60 - Dicho procedimiento detalla y acota ventajosamente las velocidades de flujo de material para una secuencia de deposición a modo de ejemplo, dirigida a la fabricación de un dispositivo fotovoltaico de alta eficiencia a dichas temperaturas de deposición relativamente bajas.

65 - Dicho procedimiento permite asimismo ventajosamente la deposición de otra capa de material B de menos de 100 nm de grosor.

- Dicho procedimiento se completará normalmente con la adición de material alcalino originado a partir de diversas fuentes tales como un sustrato, una capa de contacto posterior o un precursor alcalino, para aumentar ventajosamente la eficiencia de la conversión fotovoltaica del dispositivo resultante.

5 - Dicho procedimiento se puede implementar asimismo ventajosamente con un aparato de fabricación rollo a rollo, en el que dicho sustrato se monta entre el rollo de suministro y el rollo de recogida y está situado para la deposición, con muchos beneficios ventajosos de productividad.

10 - El dispositivo fotovoltaico de película delgada resultante comprende un sustrato flexible y una capa de absorción fabricada de un material de calcogenuro ABC que comprende los elementos In y Ga. Un análisis del compuesto en todo el grosor de dicha capa de absorción presenta una curva de la relación $Ga/(Ga+In)$ que es ventajosa para la eficiencia de conversión fotovoltaica porque contiene zonas de gradiente frontal y posterior ventajosas que evolucionan entre límites determinados y en las que la zona de gradiente posterior comprende, por lo menos, un saliente de la relación $Ga/(Ga+In)$ localmente aumentada o reducida.

15 - Dicho dispositivo puede comprender ventajosamente una capa de absorción fabricada de $Cu(In,Ga)Se_2$.

20 - Dicho dispositivo puede ser comprobado ventajosamente mediante un conjunto de análisis no invasivos, tales como mediciones del factor de llenado en un intervalo de temperaturas de funcionamiento comprendidas entre 120 K y 300 K, y la intensidad de difracción de los rayos X, antes de proceder a mediciones invasivas de la composición de la capa de absorción, con el fin de determinar si el dispositivo fue fabricado según dicho procedimiento.

25 - Dicho dispositivo es especialmente ventajoso porque comprende, por lo menos, una célula fotovoltaica cuya eficiencia de conversión fotovoltaica es mayor del 16% en condiciones de ensayo definidas por una irradiancia de 1.000 W/m^2 , un espectro solar de AM 1,5 G y una temperatura de la célula de 25°C .

30 - Dicho dispositivo se fabrica ventajosamente en una amplia gama de sustratos flexibles o rígidos, tales como poliimida, poliimida recubierta, acero inoxidable, acero inoxidable recubierto, acero bajo en carbono, acero bajo en carbono recubierto, aluminio, aluminio recubierto, vidrio o un material cerámico.

Breve descripción de las figuras

Se describirán a continuación realizaciones de la invención a modo de ejemplo, haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

35 La figura 1 representa una sección esquemática de una célula fotovoltaica, que representa capas depositadas sobre un sustrato.

40 Las figuras 2A a 2C son gráficos conceptuales de temperaturas de sustrato y velocidades de deposición relativas, durante el proceso de deposición de material para fabricar una gama de realizaciones de célula fotovoltaica.

Las figuras 3A a 3C son gráficos a modo de ejemplo de temperaturas del sustrato (3A) y de velocidades de deposición (3B, 3C) durante el proceso de deposición de material para fabricar una realización de célula fotovoltaica.

45 Las figuras 4A a 4B son un segundo conjunto de gráficos a modo de ejemplo, respectivamente de temperaturas del sustrato y de velocidades de deposición de material durante el proceso de deposición de material para fabricar una primera realización de célula fotovoltaica a modo de ejemplo.

50 Las figuras 5A, 5B y 5C son gráficos, respectivamente de datos sin procesar, datos suavizados y datos a modo de ejemplo, que muestran las relaciones de los materiales en función de la profundidad de pulverización para una capa de absorción resultante de un procedimiento de deposición basado en la técnica anterior, en comparación con una realización de una capa de absorción fabricada utilizando el procedimiento inventivo y variaciones del mismo (figura 5C).

55 Las figuras 6A y 6B son gráficos que muestran la densidad de corriente respecto a la tensión a varias temperaturas en células fotovoltaicas que tienen una eficiencia fotovoltaica de aproximadamente el 16% y el 18,7%, respectivamente.

60 La figura 7 es un gráfico que permite una comparación entre dos células fotovoltaicas (eficiencia del ~16% y del 18,7%), del factor de llenado respecto a la temperatura de funcionamiento.

65 Las figuras 8A y 8B son gráficos que muestran, respectivamente, la densidad de corriente respecto a la tensión y la eficiencia cuántica externa (EQE, external quantum efficiency) en función de la longitud de onda de iluminación en células fotovoltaicas de una eficiencia del 18,7% y aproximadamente del 16% que funcionan a una temperatura de 298 K.

La figura 9 es un gráfico que muestra la intensidad de la difracción de rayos X de reflexiones dominantes respecto al ángulo de dispersión en dos células fotovoltaicas (eficiencia del ~16% y del 18,7%).

Descripción detallada de realizaciones específicas

5 Se han fabricado realizaciones a modo de ejemplo de células fotovoltaicas que tienen una sección transversal similar a la que se presenta en la figura 1, utilizando el procedimiento presentado en las figuras 2 a 4. Las realizaciones a modo de ejemplo de células fotovoltaicas fabricadas utilizando el procedimiento inventivo descrito
10 presentan un denominado perfil de distribución de materiales. El perfil de distribución de materiales se obtiene muestreando la distribución en profundidad de los materiales presentes en la capa de absorción fotovoltaica de la célula fotovoltaica mostrada en la figura 1. Se presentan perfiles de distribución de materiales a modo de ejemplo en las figuras 5A a 5C. En las figuras 6 a 9 se presentan otras propiedades fotovoltaicas.

15 La figura 1 presenta la sección transversal de una realización de un módulo o célula fotovoltaica -100-. Una secuencia de capas de material está depositada sobre un sustrato -110-. El sustrato -110- puede ser rígido o flexible, y ser de diversos materiales o de materiales recubiertos, tales como vidrio, metal recubierto, plástico-metal recubierto, plástico o plástico recubierto, tal como metal-plástico recubierto. El procedimiento inventivo descrito es especialmente ventajoso para materiales que presentan temperaturas de transición vítrea relativamente bajas, tales como el plástico. Por lo tanto, un material de sustrato flexible preferente podría ser poliimida, dado que ésta puede
20 soportar temperaturas de aproximadamente 350°C a 550°C. Los sustratos de poliimida disponibles industrialmente están disponibles normalmente en grosores que varían de 7 µm a 150 µm. Sigue una secuencia a modo de ejemplo de deposición de capas de material. El orden de esta secuencia se puede invertir e incluir asimismo operaciones de grabado para delinear componentes de la célula o del módulo. El propósito de esta descripción es aclarar el contexto en el que se deposita la capa de absorción -130-, el objetivo principal de esta invención.

25 El sustrato -110- está recubierto normalmente, por lo menos, con una capa eléctricamente conductora -120-. Dicha capa eléctricamente conductora, o pila de capas eléctricamente conductoras, conocida asimismo como el contacto posterior, puede ser de diversos materiales eléctricamente conductores, preferentemente con un coeficiente de expansión térmica (CTE, coefficient of thermal expansion) próximo tanto al de dicho sustrato -110- sobre el que ésta se deposita como al de otros materiales que se tienen que depositar secuencialmente sobre la misma. Dicha capa conductora tiene preferentemente una alta reflectancia óptica. Preferentemente, dicha capa conductora no reacciona de manera químicamente destructiva con otros materiales que se deben depositar a continuación sobre la misma. En la práctica común, la capa -120- se deposita en un proceso tal como pulverización catódica, electrodeposición, deposición química por vapor, deposición física por vapor, evaporación por haces de electrones, o por rociado, y
30 normalmente se compone de Mo, aunque pueden ser asimismo utilizados o incluidos ventajosamente otros materiales tales como calcogenuros metálicos, calcogenuros de molibdeno, MoSe_x, calcogenuros de metales de transición, óxido de indio dopado con estaño (ITO), In_xO_y, ZnO_x, ZrN_x, SnO_x, TiN_x, Ti, W, Ta y Nb.

35 En la etapa siguiente, se deposita sobre dicho contacto en la parte posterior, por lo menos, una capa fotovoltaica semiconductora -130-, conocida asimismo como la capa de absorción. El procedimiento, la composición y la estructura de la capa fotovoltaica semiconductora -130- son el objetivo principal de esta invención. La capa -130- se compone de un material ABC, en el que A representa elementos del grupo 11 de la tabla periódica de los elementos químicos tal como se define por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, incluyendo Cu o Ag, B representa elementos del grupo 13 de la tabla periódica incluyendo In, Ga, o Al, y C representa elementos del grupo 16 de la tabla periódica incluyendo S, Se, o Te. Un ejemplo de un material ABC₂ es el semiconductor Cu(In,Ga)Se₂, conocido asimismo como CIGS. La capa -130- se puede depositar utilizando una diversidad de técnicas tales como pulverizado catódico, electrodeposición, impresión o, como técnica preferente, deposición por vapor. La capa -130- tiene un grosor comprendido normalmente entre 1 µm y 4 µm pero puede incluso ser tan delgada como de 0,5 µm.

40 Las etapas subsiguientes incluyen normalmente la deposición de dos pilas de capas, de capas sustancialmente transparentes. Una primera pila de capas incluye normalmente, por lo menos, una denominada capa intermedia semiconductora -140-, normalmente con una banda prohibida de energía mayor de 1,7 eV, por ejemplo, fabricada de material de CdS, In_xS_y, ZnS_x, GaSe_x, In_xSe_y, SnO_x, ZnO_x ó Zn(O,S). Una segunda pila de capas incluye normalmente una capa -150- de óxido conductor de contacto frontal (TCO) fabricada, por ejemplo, de materiales tales como óxido de indio dopado, óxido de galio dopado u óxido de zinc dopado. Otras etapas adicionales incluyen la deposición de trazas de rejilla metalizadas de contacto frontal -160- para aumentar ventajosamente la conductividad del contacto frontal, seguidas por un recubrimiento antirreflectante dispuesto normalmente como una capa depositada o como una película de encapsulamiento.

45 50 55 60 65 Las figuras 2A a 4B son gráficos de la temperatura del sustrato y de las velocidades de deposición de material durante la etapa de deposición de la capa de absorción fotovoltaica para fabricar cuatro realizaciones de célula fotovoltaica. Las figuras 2A a 2C son gráficos conceptuales que no especifican las duraciones de cada etapa -s₁-, -s₂-, -s_{3,r}-, -s_{4,r}-, -s₅- del proceso de deposición. En la práctica, especialmente en el contexto de un proceso industrial, un experto en la materia deducirá que la duración del proceso se puede reducir sustancialmente aumentando, por ejemplo, las velocidades de deposición de material o reduciendo el grosor global de la capa de absorción fotovoltaica -130-. Los tiempos proporcionados en las figuras 3A, 3B, 4A, 4B para cada etapa de deposición pueden,

por lo tanto, acortarse o alargarse en función de las velocidades de deposición que se pueden conseguir mediante el sistema de deposición, o para fabricar una capa de absorción fotovoltaica que corresponda a las especificaciones del procedimiento. Las figuras 4A y 4B son un ejemplo ilustrativo del proceso de referencia que permite a un experto en la materia, y con el equipo adecuado, fabricar módulos y células solares con una eficiencia de conversión fotovoltaica que puede ser mayor del 16%.

La secuencia de temperaturas y de velocidades relativas de deposición de material que forman el material ABC de la capa -130- se representan en las figuras 2A a 2C. La figura 2A es un gráfico de temperaturas del sustrato durante el proceso de deposición de material para fabricar una capa de absorción fotovoltaica semiconductor -130- para una gama de realizaciones de células fotovoltaicas. La figura 2B es el gráfico correspondiente de velocidades de deposición relativas durante el proceso de deposición de material para fabricar una gama de realizaciones de células fotovoltaicas. Las temperaturas del sustrato se mantienen normalmente aproximadas a las temperaturas indicadas por los valores preferentes de la gráfica continua -200- y, en algunas partes del proceso, a temperaturas mayores que los valores más bajos indicados mediante los segmentos -212- y -214-. Las secciones -S₁-, -S₂-, -S_{3,r}-, -S_{4,r}-, -S₅- permiten una comparación de los tiempos de la figura 2A con las etapas -S₁-, -S₂-, -S_{3,0}-, -S_{4,0}-, -S₅- en el proceso de referencia de la figura 2B y con -S₁-, -S₂-, -S_{3,0}-, -S_{4,0}-, -S_{3,1}-, -S_{4,1}-, -S₅-, en que las etapas -S_{3,r}-, -S_{4,r}- se repiten una vez, en la figura 2C. Antes de la deposición de la capa fotovoltaica semiconductor -130-, el sustrato -110- habrá sido recubierto normalmente con una capa de contacto posterior -120-. A continuación, el sustrato -110- con su capa de contacto posterior -120- se calienta preferentemente para el inicio de la deposición de la capa fotovoltaica semiconductor -130-.

Los valores de las velocidades de deposición de las figuras 2B y 2C están en unidades arbitrarias (u. a.), de tal modo que para los materiales A y B depositados durante un periodo de deposición T a una velocidad de 1 se obtiene una relación atómica estequiométrica de A/B = 1. Por ejemplo, para una deposición de Cu(In,Ga) se obtiene Cu/(In+Ga) = 1. En las figuras 2B, 2C y 3B no se muestra la velocidad de deposición del material C que, en el contexto de una deposición de Cu(In,Ga), sería preferentemente de material de Se. La velocidad del flujo del material C se mantiene constante normalmente durante todo el proceso de deposición, a una velocidad normalmente mayor de 2, preferentemente aproximadamente de 5, y normalmente menor de 100 en dichas unidades arbitrarias. En las figuras 2B y 2C no se muestra la velocidad de deposición de uno o varios denominados materiales precursores de alcalinos dopantes, tales como NaF, NaCl, NaSe, KF, KCl, CsF y LiF. Esta omisión se debe al hecho de que dicho dopante puede ser añadido de manera continua o por etapas, o se puede originar a partir del sustrato, de una capa precursora o de otra fuente de deposición.

La deposición se lleva a cabo en las etapas sucesivas -S₁-, -S₂-, -S_{3,r}-, -S_{4,r}-, -S₅-, en que las etapas -S₃- y -S₄- se repiten hasta un número R de veces y en que r es un índice de contaje de cero a R, que identifica cada etapa -S₃- y -S₄- por su número. En la figura 2B, R = 0 y en la figura 2C, R = 1. Omitiendo algunos detalles, las etapas de deposición se pueden resumir como:

-S₁-. La deposición de la capa fotovoltaica semiconductor -130- comienza con la deposición, por lo menos, de un material B. La deposición durante esta etapa se puede realizar a una temperatura menor o igual a la temperatura más preferente de aproximadamente 350°C. Si la temperatura inicial está por debajo de la temperatura más preferente de 350°C, el mínimo inicial es de 150°C, preferentemente de 200°C, y debe aumentar, por ejemplo, linealmente según el segmento -212-, para llegar a 350°C al final de la etapa -S₁- tal como se indica con el punto -213-.

-S₂-. Se añade el material A y se reduce la velocidad de deposición de materiales B. La etapa -S₂- se inicia en el punto -213-, en que se aumenta la temperatura hasta alcanzar aproximadamente 450°C y, por lo menos, la temperatura acorde con el segmento lineal -214-. El segmento -214- se extiende desde el punto -213- hasta el punto -215-, en el que la temperatura es aproximadamente de 450°C. La abscisa en el punto -215- está situada dentro del tiempo asignado para la etapa -S_{4,0}- en la figura 2B o -S_{4,1}- en la figura 2C. Un experto en la materia determinará que el punto -215- está situado antes del final de la etapa -S_{4,0}- o -S_{4,1}-, para permitir un tiempo suficiente para que los materiales reaccionen y formen las fases cristalinas deseadas.

-S_{3,r}-. Los materiales A y B se depositan con una relación A_r/B_r de velocidades de deposición de elementos A y B tal que, entre otras limitaciones, A_r/B_r es 1/1,2 veces (~0,83 veces) menor que en la etapa anterior, en que la etapa anterior es -S₂- o -S_{4,r}-.

-S_{4,r}-. Los materiales A y B se depositan con una relación A_r/B_r de velocidades de deposición de elementos A y B tal que, entre otras limitaciones mencionadas anteriormente, A_r/B_r es 1,2 veces mayor que en la etapa anterior y mayor que 1.

-S₅-. El material B se deposita hasta que la relación atómica de los elementos A depositados respecto a los elementos B depositados es tal que $0,6 < A/B < 0,99$.

Las etapas -S₁- a -S₅- se realizan en presencia, por lo menos, de un elemento C que puede estar asimismo presente antes, entre y después de estas etapas.

La temperatura de la etapa siguiente -S₅- se reduce hasta el punto -217-, en el que la temperatura alcanza 350°C. A partir del punto -217- existen dos posibilidades: 1) si se han proporcionado cantidades suficientes de elementos

alcalinos a la capa de absorción -130- durante cualquiera de las etapas -S₁-, -S₂-, -S_{3,r}-, -S_{4,r}-, -S₅- utilizando diversos procedimientos tales como por medio del sustrato -110-, de la capa de contacto posterior -120- y/o de un precursor que contiene alcalinos que se deposita durante y/o después de la deposición de la capa de absorción -130-, entonces la temperatura puede seguir disminuyendo hasta 200°C y menos, ó 2) si no se han proporcionado, o se han proporcionado insuficientes cantidades de elementos alcalinos a la capa de absorción -130-, entonces la temperatura se mantiene a 350°C durante un periodo de tiempo que un experto en la materia estimará para permitir el suministro de una cantidad suficiente de elementos alcalinos a la capa de absorción -130-, tras lo cual la temperatura puede disminuir a 200°C y menos.

Por lo tanto, la invención presenta al experto en la materia un procedimiento ventajoso que comprende, por lo menos, 5 etapas para fabricar la capa de absorción -130- de dispositivos fotovoltaicos -100- de alta eficiencia a temperaturas del sustrato relativamente bajas (por debajo de 550°C). Dicho procedimiento es especialmente ventajoso porque proporciona directrices que son independientes en cierta medida del proceso de deposición y de las velocidades de deposición absolutas, permitiendo, por lo tanto, procesos de deposición más largos o más cortos.

Las tablas 1 y 2 enumeran la secuencia de velocidades de deposición atómica de materiales (en unidades arbitrarias) para las sucesivas etapas representadas a modo de ejemplo en las figuras 2B y 2C, respectivamente.

Tabla 1: etapas de deposición de material y velocidades de deposición de la figura 2B

Etapa	Velocidad de deposición de material [u. a.]	
	A	B
S ₁	0	0,85
S ₂	1,5	0,2
S _{3,0}	0,95	0,4
S _{4,0}	1,5	0,25
S ₅	0	0,35

Tabla 2: etapas de deposición de material y velocidades de deposición de la figura 2C.

Etapa	Velocidad de deposición de material [u. a.]	
	A	B
S ₁	0	0,86
S ₂	1,3	0,1
S _{3,0}	0,7	0,35
S _{4,0}	1,2	0,15
S _{3,1}	0,6	0,45
S _{4,1}	1,1	0,12
S ₅	0	0,25

En las figuras 2A a 2B y en las subsiguientes figuras 3A a 4B no se muestra que la deposición puede estar seguida opcionalmente por la deposición de una capa suplementaria de, por lo menos, un elemento B en presencia de, por lo menos, un elemento C a una temperatura inferior a 350°C, y tal que la capa suplementaria depositada tenga menos de 100 nm de grosor. Esta capa suplementaria puede actuar como dicha capa intermedia semiconductora -140- y puede estar compuesta de (In_{1-x},Ga_x)₂Se₃, en donde x es normalmente de aproximadamente 0,3.

Las figuras 3A a 3C muestran dos ejemplos de deposición y permiten una comparación de los tiempos de las etapas de temperatura y de deposición de material durante un proceso de deposición determinado. La duración de las etapas -S₁- a -S₅- está representada en la parte superior de los gráficos en las figuras 3B y 3C.

La figura 3A es un gráfico de temperaturas del sustrato -300- durante el proceso de deposición de material para fabricar otro ejemplo de una capa fotovoltaica semiconductora -130-. El eje horizontal está en unidades de tiempo arbitrarias (u.t.a.) tales como minutos, o periodos de varios segundos o minutos. La razón para las unidades de tiempo arbitrarias es que un experto en la materia puede variar la duración de las etapas del proceso, por ejemplo, variando las velocidades de flujo de material. De manera similar a la descripción de las figuras 2A a 2C, el sustrato -110- normalmente habrá sido recubierto con la capa de contacto posterior -120- y a continuación ser calentado, para esta realización, aproximadamente a 350°C para el inicio de la deposición de la capa semiconductora -130-. De manera similar a la descripción de las figuras 2A a 2C, las temperaturas tienen normalmente un límite inferior marcado por los segmentos -312- y -314-, con puntos de referencia -313- a 350°C al final de la etapa -S₁- y -315- a 450°C y aproximadamente 40 u.t.a. antes del final de la etapa -S_{4,0}-.

La figura 3B muestra una primera secuencia a modo de ejemplo de velocidades de materiales A y B que pueden formar el material ABC de la capa -130- en función de un tiempo determinado en unidades de tiempo arbitrarias (u.t.a.). El material C y materiales dopantes adicionales no están representados. En este ejemplo, el material A está representado mediante la curva -320- para Cu, y el material B mediante una combinación de In (curva -310-) y Ga (curva -330-). La tabla 3 combina los datos de temperatura y deposición de las figuras 3A y 3B.

Tabla 3: Secuencia de deposición de materiales a modo de ejemplo de las figuras 3A y 3B

Etapa	Periodo [u.t.a.] Inicio → fin	Temp. [°C] Inicio → fin	Velocidad de deposición de material [Å/s]		
			A: Cu	B: In	B: Ga
s ₁	0 → 20	(200 - ~350) → 350	0	3,7	1,1
s ₂	20 → 28	350 → ~450	2,6	0	0,4
s _{3,0}	28 → 36	~450 → ~450	1,3	0	0,5
s _{4,0}	36 → 44	~450 → 450	2,6	0	0,1
s ₅	44 → 62	450 → 450	0	0,9	0,3

La figura 3C muestra una segunda secuencia a modo de ejemplo de velocidades de materiales A y B que pueden formar el material ABC de la capa -130- en función del tiempo en minutos. La duración de las etapas -s₁- a -s₅- está representada en la parte superior del gráfico. El material C no está representado pero se proporciona como un elemento Se proporcionado a una velocidad de aproximadamente 30 Å/s, por lo menos, hasta el final de la etapa -s₅- y normalmente durante todo el proceso de deposición. En este ejemplo, el material A está representado mediante la curva -320- para Cu, y el material B mediante una combinación de In (curva -310-) y Ga (curva -330-). En una descripción más general, en la que las etapas -s_{3,r}- y -s_{4,r}- se repiten hasta un número R de veces, y en la que r es un número que va de 0 a R que identifica cada etapa -s_{3,r}- y -s_{4,r}-, la cantidad total de Ga depositado durante las etapas -s₂-, -s_{3,r}- y -s_{4,r}- está comprendida normalmente entre el 10% y el 50% de la cantidad total de Ga depositada durante todo el proceso. Además, la cantidad total de Ga depositado durante las etapas -s_{3,r}- está comprendida normalmente entre el 10% y el 25% de la cantidad total de Ga depositado durante todo el proceso. La curva -350- indica la velocidad de deposición del material alcalino NaF, en este ejemplo cerca del final del proceso de deposición a una velocidad de aproximadamente 0,3 Å/s desde aproximadamente T0+68 hasta aproximadamente T0+88, en que T0 es el momento de inicio del proceso, y los tiempos están en minutos. La tabla 4 enumera puntos de referencia en la segunda secuencia de deposición a modo de ejemplo. Los tiempos para las etapas -s₁- a -s₅- son indicativos, y un experto en la materia deducirá que hay un cierto cruce entre las etapas, provocado por el tiempo necesario para ajustar las temperaturas de la fuente utilizadas para la deposición de material.

Tabla 4: Secuencia de deposición de materiales a modo de ejemplo de las figuras 3A y 3C

Etapa	Tiempo [mín]	Temp. [°C]	Velocidad de deposición de material [Å/s]		
			A: Cu	B: In	B: Ga
s ₁	0	350	0	3,5	1,1
	19	350	0	3,5	0,95
s ₂	21	350	2,1	0,15	0,15
	28	450	2,1	0,15	0,15
s _{3,0}	29	450	2,1	0,15	0,6
	37	450	2,1	0,15	0,6
s _{4,0}	38	450	2,1	0,15	0,15
	44	450	2,1	0,15	0,15
s ₅	46	450	0	0,9	0,35
	62	450	0	0,9	0,45
	62,01	450	0	0	0

Las figuras 4A y 4B muestran un tercer ejemplo de deposición para fabricar una primera realización a modo de ejemplo. De manera similar a la figura 3A, la figura 4A es un gráfico de temperaturas del sustrato -400- durante un proceso de deposición de material que dura aproximadamente 100 minutos. Con la ayuda del proceso de deposición de referencia de las figuras 4A y 4B, un experto en la materia puede fabricar células fotovoltaicas CIGS con una eficiencia de conversión fotovoltaica reconocida independientemente mayor del 17%. Aunque en la figura 4B se representan aumentos y disminuciones en las velocidades de deposición de material como pendientes lineales, un experto en la materia deducirá que son posibles asimismo variaciones pequeñas y transiciones de gradiente más pronunciadas para una deposición de material satisfactoria. Adicionalmente, las pendientes de transición lineal pronunciadas, representadas en la figura 4B, son el resultado de limitaciones del hardware del sistema de deposición de material utilizado, y un experto en la materia deducirá que dichas limitaciones permiten que el proceso representado permanezca dentro del alcance del procedimiento de la invención. Las curvas -420-, -410- y -430- describen las velocidades de deposición de Cu, In y Ga, respectivamente. La curva -430- se caracteriza por una muesca o un saliente central, en adelante denominado "saliente" -405- en el que, después de una disminución inicial, se incrementa la velocidad de deposición de Ga durante un periodo de tiempo. Por lo tanto, la figura 4B representa solamente la secuencia de deposición para los materiales A y B así como el material dopante alcalino

NaF. No se muestra en la figura 4B la deposición durante todo el proceso de Se, un material C, a una velocidad de aproximadamente 30 Å/s. La curva -450- describe la velocidad de deposición del material alcalino NaF, en este ejemplo cerca del final del proceso de deposición, a una velocidad de aproximadamente 0,3 Å/s, desde aproximadamente T0+68 hasta aproximadamente T0+88, en que T0 es el momento en el que se inicia el proceso, y los tiempos están en minutos. La tabla 5 enumera puntos de referencia en la secuencia de deposición para fabricar dicha primera realización a modo de ejemplo, según el procedimiento representado en las figuras 4A y 4B.

Tabla 5: Secuencia de deposición de materiales a modo de ejemplo de las figuras 4A y 4B

Tiempo [mín]	Temp. [°C]	Velocidad de deposición de material [Å/s]		
		A: Cu	B: In	B: Ga
0	350	0	3,2	1
18	350	0	3,2	0,85
24	350	2,17	0,2	0,20
30	450	2,17	0,2	0,50
36	450	2,17	0,2	0,50
42	450	2,17	0,2	0,2
48	450	0	1	0,35
63	450	0	1	0,45
63,01	450	0	0	0

Las figuras 5A-5C, 6A-6B y 7 muestran datos asociados con dos procedimientos que permiten la diferenciación entre un dispositivo fotovoltaico fabricado utilizando los procedimientos descritos en las figuras 2A a 4B y un dispositivo fotovoltaico fabricado utilizando los procedimientos descritos en la técnica anterior. Las figuras 5A a 5C corresponden a lo que normalmente es un procedimiento invasivo y están basadas en un análisis de la composición relativa de materiales a lo largo del grosor de la capa de absorción -130-. Las figuras 6A, 6B y 7 corresponden a un procedimiento no invasivo basado en un análisis de la conversión fotovoltaica de células fotovoltaicas sobre un intervalo de temperaturas.

Las figuras 5A y 5B son gráficos de perfiles de la profundidad de la pulverización catódica que muestran la cantidad relativa de Ga respecto a Ga+In, es decir $Ga/(Ga+In)$, respecto a la profundidad de pulverización catódica de dos tipos de células fotovoltaicas. El gráfico de la figura 5A se obtiene mediante la erosión progresiva del material en la superficie de la capa de absorción -130- de una célula fotovoltaica, es decir, la capa CIGS, utilizando un cañón de iones y midiendo a continuación la composición del material pulverizado catódicamente utilizando espectroscopía de masa por iones secundarios. La curva -518- presenta datos sin procesar de una célula fotovoltaica de un 18,7% de eficiencia con un grosor de capa de absorción CIGS de aproximadamente 2,8 μm depositado según el procedimiento descrito en relación con las figuras 4A a 4B. La curva -516- representa datos sin procesar de una célula fotovoltaica del 16% de eficiencia (15,1% sin recubrimiento antirreflejante) con una capa de absorción CIGS depositada con un procedimiento que tiene similitudes con los procedimientos descritos en la técnica anterior en la Patente U.S.A. 5.441.897 y en la Patente U.S.A. 6.258.620. Los datos de los perfiles de profundidad de la espectroscopía de masa por iones secundarios de las curvas -518- y -516- se obtuvieron con un sistema de microsonda de iones Atomika 6500 utilizando iones primarios O_2^+ . En la curva -518-, el sistema se ajustó a una energía de los iones de 12 kV, 2,0 μA , un tamaño del punto de $500 \times 500 \mu m^2$, un área monitorizada del 4% del centro del cráter correspondiente a una supresión del 20% \times 20% de cada coordenada del cráter. En el caso de la curva -516-, el sistema se ajustó a una energía de iones de 14 kV, 2,3 μA , un tamaño del punto de $600 \times 600 \mu m^2$, un área monitorizada del 4% del centro del cráter correspondiente a una supresión del 20% \times 20% de cada coordenada del cráter.

La figura 5B es similar a la figura 5A, en que la curva -500- se obtuvo suavizando los datos sin procesar de la curva -518- y la curva -510- se obtuvo suavizando los datos sin procesar de la curva -516-. El suavizado de los datos sin procesar se realizó utilizando un procedimiento LOESS (parámetro de suavizado $\alpha = 0,7$). Por lo tanto, la curva -500- corresponde a la de una célula con una eficiencia de conversión fotovoltaica del 18,7% y la curva -510- a la de una célula con un 16% aproximadamente de eficiencia, fabricadas utilizando un procedimiento de la técnica anterior.

La curva -500- se describe considerando dos zonas -501- y -502- de la curva. La primera zona -501- de la curva empieza en el lado expuesto a la luz (profundidad de pulverización = 0) de la capa de absorción -130- y continúa hasta que la relación de $Ga/(Ga+In)$ disminuye hasta un primer mínimo. La zona -501- se denomina la zona de gradiente frontal de la curva -500-. La segunda zona -502- de la curva empieza en el primer mínimo y se extiende hasta el lado posterior. La zona -502- se denomina la zona de gradiente posterior de la curva -500-. El valor de la superficie expuesta a la luz (profundidad de pulverización = 0) corresponde un máximo para $Ga/(Ga+In)$ de aproximadamente 0,43. Un perfil característico revelado en el perfil -500- de la profundidad de pulverización es el valor relativamente alto de $Ga/(Ga+In)$ de aproximadamente 0,27 en el que el perfil -500- alcanza su primer mínimo por debajo de la superficie de la capa de absorción -130-. Por lo tanto, hay una diferencia de 0,16 entre el máximo y el primer mínimo. Por otra parte, el perfil -510- de la profundidad de pulverización tiene un valor de la superficie expuesta a la luz correspondiente a un máximo para $Ga/(Ga+In)$ de aproximadamente 0,52, pero el perfil característico revelado en el perfil -510- de profundidad de pulverización muestra que $Ga/(Ga+In)$ alcanza un primer valor mínimo (que, en este caso, es el mínimo absoluto de la curva) de aproximadamente 0,14 a una profundidad de

aproximadamente 0,5 μm por debajo de la superficie de la capa de absorción -130-. Por lo tanto, hay una diferencia de 0,38 entre el máximo y el primer mínimo. Comparando el intervalo entre el máximo y el primer mínimo en las curvas -500- y -510-, es decir, 0,16 y 0,38, hay una diferencia absoluta de intervalo máx-mín entre dichas curvas de 0,38 - 0,16 = 0,22, es decir una diferencia de intervalo de cerca del 58% entre las curvas -500- y -510-. El menor intervalo de la curva -500- comparado con el de la curva -510- es beneficioso para una mayor eficiencia de la conversión fotovoltaica y es el resultado del procedimiento de deposición ventajoso presentado en las figuras 2A-2B, 3A-3B y demostrado en las figuras 4A a 4B en las que se produce un gradiente de banda prohibida más óptimo mediante una dosificación cuidadosa de In y Ga durante todo el proceso.

Otro punto de interés en el perfil característico encontrado en las células fabricadas utilizando el procedimiento ventajoso de las figuras 2A a 4B es la pendiente de la parte fuertemente decreciente de la curva -500-, conocida asimismo como la zona o segmento de gradiente frontal, desde aproximadamente las coordenadas (0, 0,43) hasta (0,4, 0,265). El segmento más o menos lineal del segmento de gradiente frontal de la curva -500- tiene una pendiente decreciente de aproximadamente $0,64 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$. En comparación, el segmento más o menos lineal del segmento de gradiente frontal de la curva -510- tiene una pendiente decreciente más pronunciada de aproximadamente $1,18 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$. La pendiente más gradual del segmento de gradiente frontal -501- combinada con el intervalo reducido mencionado anteriormente de la curva -500-, es beneficiosa para una mayor eficiencia de la conversión fotovoltaica.

Otro punto de interés en el perfil característico encontrado en las células fabricadas utilizando el procedimiento ventajoso de las figuras 2A-4B es la presencia en la curva -500- de un saliente -505- situado en el interior de la zona -502- y más concretamente dentro de la parte, denominada en esta memoria la zona o segmento de gradiente posterior, que se extiende desde el primer mínimo hasta aproximadamente medio camino al lado posterior de la capa de absorción. La anchura del saliente -505- se caracteriza por la presencia de un primer punto de inflexión en la curva del lado expuesto a la luz del saliente y de un segundo punto de inflexión en la curva en el lado posterior del saliente. El saliente -505- es especialmente visible en la curva -500- debido a una parte extensa de bajo nivel, que es notablemente baja desde aproximadamente las coordenadas (0,235, 0,28) hasta (1,1, 0,28). El saliente -505- es resultado del saliente -405- de la figura 4B. La curva -500- presenta asimismo un segmento relativamente ancho y de relativamente bajo nivel desde dicho primer mínimo hasta el máximo del lado posterior. El denominado segmento de gradiente posterior que se extiende desde aproximadamente las coordenadas (0,4, 0,265) hasta aproximadamente (2,0, 0,35) forma una pendiente bastante extensa y gradual desde el mínimo hasta al máximo del lado posterior. Una pendiente gradual extendida desde el mínimo hasta el máximo del lado posterior puede ser beneficiosa para una mayor eficiencia de la conversión fotovoltaica. Comparado con la curva -500-, el segmento del gradiente posterior de la curva -510- es mucho más pronunciado y mucho más alto, formando de ese modo un mínimo estrecho.

La figura 5C es un gráfico de perfiles de la profundidad de pulverización catódica que compara las curvas de perfil -500- para Sig1, -520- para Sig2, -530- para Sig3, que se pueden obtener aplicando variantes al procedimiento inventivo. La curva -500- de la figura 5C es igual que la curva -500- de la figura 4B. Las curvas -500-, -520-, -530- incluyen todas ellas, empezando en el lado expuesto a la luz de la capa de absorción -130-, una zona de gradiente frontal seguida por un primer mínimo, seguido por un saliente característico -505- comprendido en una zona de gradiente posterior. El saliente -505- resulta del procedimiento del proceso de deposición de esta invención, ejemplificado mediante las figuras 2A a 4B. La curva -500- corresponde al procedimiento de las figuras 4A-4B que proporciona células fotovoltaicas del 18,7% de eficiencia. El saliente -505- es visible en las curvas -500-, -520- y -530-. El saliente -505- resulta del saliente -405- visible en la figura 4B. La curva -520- es similar a la curva -500- pero con un saliente menos pronunciado -505- debido a un segundo mínimo ligeramente elevado en el lado posterior del saliente -505- en comparación con la curva -500-. La característica común del saliente -505- en las curvas -500-, -520-, -530- es que el saliente está situado, a partir del lado expuesto a la luz de cualquiera de las curvas -500-, -520-, -530-, entre dicho primer mínimo y el medio lado expuesto a la luz de la zona de gradiente posterior de las curvas -500-, -520-, -530-. La curva -520- se obtiene aplicando el procedimiento de las figuras 2A a 4B pero aumentando ligeramente la relación $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ durante la deposición, por ejemplo, en referencia a la figura 4B, entre T0+25 y T0+41. La curva -530- representa el perfil que se puede obtener con otra variante del procedimiento de las figuras 4A a 4B para diseñar un segmento de gradiente posterior uniforme y ascendente gradualmente, desde el mínimo del perfil hasta el máximo posterior. La curva -530- se obtiene aplicando el procedimiento de las figuras 4A a 4B, con la diferencia de que la relación $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ aumenta más que en la curva -520-, por ejemplo, con referencia a la figura 4B, durante la etapa de deposición entre T0+25 y T0+41, incluyendo dicha etapa de deposición la etapa -s_{3,0}-.

La teoría subyacente a la invención es ventajosa porque permite a un experto en la materia utilizar el procedimiento y sus ejemplos para diseñar un dispositivo con características fotovoltaicas mejoradas. Un experto en la materia puede utilizar 5 o más etapas para generar una capa de absorción -130- con zonas de gradiente frontal y de gradiente posterior -501- y -502- mejoradas, respectivamente. Por lo tanto, las etapas -s_{3,r}- y -s_{4,r}- pueden ser utilizadas y repetidas para generar uno o varios salientes -505- con el fin de diseñar una zona de gradiente posterior mejorada -502- semejante a la representada por la curva -500-, o más mejorada semejante a la representada por la mencionada zona de gradiente posterior de las curvas -520- y -530-. Una utilización especialmente cuidadosa de las

etapas -s1- a -s5- permitirá asimismo a un experto en la materia fabricar un dispositivo con la zona de gradiente frontal requerida -501-.

5 La invención es ventajosa asimismo porque el análisis de los perfiles de pulverización puede permitir a un experto en la materia diferenciar entre un dispositivo fabricado utilizando el procedimiento inventivo y un dispositivo fabricado utilizando otro procedimiento, siendo la presencia de, por lo menos, un saliente -505- en el gráfico de perfiles de pulverización un posible perfil del procedimiento de la invención.

10 Las figuras 6A y 6B permiten una comparación del rendimiento de la conversión fotovoltaica entre dos dispositivos fotovoltaicos que funcionan en un cierto intervalo de temperaturas. La figura 6A resume las pruebas realizadas con la célula fotovoltaica de aproximadamente el 16% de eficiencia presentada en las figuras 5A a 5B y fabricada utilizando un procedimiento similar al descrito en la técnica anterior. Las curvas -16283-, -16243-, -16203-, -16163- y -16123- representan la densidad de corriente normalizada en función de la tensión a temperaturas del dispositivo de 283 K, 243 K, 203 K, 163 K y 123 K. La figura 6B resume las pruebas realizadas con la célula fotovoltaica del 18,7% de eficiencia presentada en las figuras 5A a 5C y fabricada utilizando el procedimiento inventivo descrito en relación con las figuras 4A a 4B. Las curvas -18283-, -18243-, -18203-, -18163- y -18123- representan la densidad de corriente normalizada en función de la tensión a temperaturas del dispositivo de 283 K, 243 K, 203 K, 163 K y 123 K, respectivamente. La figura 6A muestra que cuando la temperatura del dispositivo de 16% de eficiencia disminuye de 283 K a 123 K, las curvas de densidad de corriente normalizada respecto a la tensión experimentan una deformación de la forma debido a la presencia de un punto de inflexión para temperaturas por debajo de 243 K. Una consecuencia de esta deformación es una reducción en la potencia fotovoltaica en el punto de máxima potencia cuando la temperatura disminuye de 243 K a 123 K. A la inversa, la figura 6B muestra que cuando la temperatura del dispositivo del 18,7% de eficiencia se reduce de 283 K a 123 K, las curvas de densidad de corriente normalizada respecto a la tensión no experimentan ninguna deformación. Una consecuencia de esta uniformidad es un aumento en la potencia fotovoltaica en el punto de máxima potencia cuando la temperatura disminuye de 283 K a 123 K.

La figura 7 es un gráfico que muestra el factor de llenado en función de la temperatura para las células del 16 y del 18,7% de eficiencia estudiadas en las figuras 6A y 6B, respectivamente. El factor de llenado (FF, fill factor) se define como:

$$30 \quad FF = (V_{MP} \times I_{MP}) / (V_{OC} \times I_{SC}),$$

en que V_{MP} es la tensión en el punto de máxima potencia, I_{MP} es la corriente en el punto de máxima potencia, V_{OC} es la tensión en circuito abierto y I_{SC} es la corriente de cortocircuito. La curva -710- para la célula de aproximadamente el 16% de eficiencia muestra cómo la disminución de la temperatura del dispositivo desde 283 K hasta 123 K induce una disminución en el FF de 0,72 a 0,34. La curva -700- para la célula del 18,7% de eficiencia muestra cómo la disminución de la temperatura del dispositivo desde 298 K hasta 123 K no provoca casi ninguna variación en el FF con valores de los puntos extremos de aproximadamente 0,76 y de los valores intermedios máximos de 0,78.

40 Por lo tanto, un análisis del rendimiento de la conversión fotovoltaica en un cierto intervalo de temperaturas del dispositivo puede permitir ventajosamente a un experto en la materia realizar una evaluación preliminar sobre si un dispositivo -100-, especialmente si es flexible y está fabricado sobre un sustrato que requiere temperaturas de deposición relativamente bajas inferiores a 550°C, comprende una capa de absorción -130- que opcionalmente fue fabricada utilizando el procedimiento inventivo.

45 Las figuras 8A y 8B son gráficos que permiten comparar la caracterización del rendimiento fotovoltaico a una temperatura del dispositivo de 298 K para la célula fotovoltaica del 18,7% de eficiencia fabricada según la invención, utilizando el procedimiento descrito en las figuras 4A a 4B, con la de un dispositivo de aproximadamente el 16% de eficiencia fabricado utilizando un procedimiento de la técnica anterior. Las curvas -800- y -805- de las figuras 8A y 8B son mediciones certificadas independientemente, realizadas por el Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, de dicha célula fotovoltaica del 18,7% de eficiencia. La curva -800- de la figura 8A, conocida como una curva I-V o bien como una curva J-V, representa la densidad de corriente en función de la tensión. Se caracteriza por una tensión en circuito abierto V_{OC} de 711,9 mV, una densidad de corriente en cortocircuito de 34,75 mA/cm², un factor de llenado FF del 75,75%, una potencia en el punto de potencia máxima P_{MPP} de 10,91 mW, una tensión en el punto de potencia máxima V_{MPP} de 601,5 mV, una densidad de corriente en el punto de potencia máxima J_{MPP} de 31,15 mA/cm² y un área total A de 0,5824 cm². Esto tiene como resultado un punto de potencia máxima de 18,74 mW/cm² a 601,5 mV y 31,15 mA/cm². La curva -810- es representativa de un dispositivo de aproximadamente el 16% de eficiencia fabricado utilizando un procedimiento de la técnica anterior. La curva -810- muestra una tensión menor en un intervalo similar de densidad de corriente, en comparación con la curva -800-, con una tensión en circuito abierto de aproximadamente 0,6 V. La curva -805- en la figura 8B representa la eficiencia cuántica externa (EQE) de la célula fotovoltaica en función de la longitud de onda de iluminación. Es notable que la parte superior de la curva -805- es relativamente plana y se prolonga, a un nivel de EQE de aproximadamente el 90% en un intervalo de longitudes de onda que se extiende desde aproximadamente 540 nm hasta aproximadamente 880 nm. El hecho de que dicho intervalo de longitudes de onda de la curva -805- esté por encima de un nivel EQE del 90% muestra que las pérdidas en este intervalo no ascienden a más del 10%. Otro punto de interés es la pendiente decreciente pronunciada y prolongada de la curva -805- entre las longitudes de onda de 1020 nm y 1100 nm, siendo dicha

pendiente de aproximadamente 0,688%/nm. Por otra parte, la curva -815- es una curva característica de EQE respecto a la longitud de onda de la técnica anterior, con una pendiente decreciente comparativamente más plana para longitudes de ondas comprendidas entre 1050 nm y 1150 nm, siendo dicha pendiente de aproximadamente -0,433%/nm.

Dispuesto un dispositivo fotovoltaico, especialmente un dispositivo fotovoltaico flexible fabricado sobre un sustrato que requiere temperaturas de deposición relativamente bajas inferiores a 550°C, las figuras 8A y 8B pueden permitir a un experto en la materia intentar determinar si el dispositivo fue fabricado utilizando el procedimiento inventivo de esta invención, y decidir ventajosamente si llevar a cabo otras pruebas de caracterización, tal como las asociadas con las figuras 6A, 6B, 7 y 9, y más invasivamente 5A y 5B.

La figura 9 es un gráfico que muestra la intensidad de la difracción de los rayos X de las reflexiones dominantes -220-/-240- respecto al ángulo de dispersión para dos células fotovoltaicas. La curva -900- muestra la difracción de los rayos X para la célula fotovoltaica del 18,7% de eficiencia, fabricada según la invención, utilizando el procedimiento descrito en las figuras 4A y 4B. La curva -910- utiliza el mismo procedimiento no invasivo para analizar la célula fotovoltaica de aproximadamente el 16% de eficiencia presentada en la figura 5A con la curva -516- y fabricada utilizando un procedimiento similar al descrito en la técnica anterior. CuInSe_2 y CuGaSe_2 tienen diferentes parámetros de red y las curvas -900- y -910- corresponden a los perfiles $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ revelados en las curvas -500- y -510- de la figura 5B. La curva -900- muestra un pico que es sustancialmente más estrecho en su base que el de la curva -910-. Esto indica que el intervalo del gradiente $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ en todo el grosor de la capa de absorción es más estrecho en la célula inventiva del 18,7% de eficiencia que en la célula de la técnica anterior de aproximadamente el 16% de eficiencia. Además, la curva -910- presenta un resalte relativamente ancho para 2θ entre aproximadamente 44,4 y 44,8, que corresponde a la zona relativamente pobre en Ga visible en la curva -510- de la figura 5B a profundidades de pulverización entre aproximadamente 0,3 μm y 0,8 μm . En el caso de la célula fotovoltaica inventiva del 18,7% de eficiencia, la anchura total a un cuarto del máximo -905- medida desde la base de la curva -900- de intensidad de difracción de los rayos X de las reflexiones dominantes -220-/-240- respecto al ángulo de dispersión 2θ tiene una anchura de aproximadamente 0,54°. En el caso de la célula fotovoltaica de la técnica anterior de aproximadamente el 16% de eficiencia, la anchura total a un cuarto del máximo -915- medida desde la base de la curva -910- de intensidad de difracción de los rayos X de las reflexiones dominantes -220-/-240- respecto al ángulo de dispersión 2θ tiene una anchura de aproximadamente 0,78°.

El procedimiento de análisis de difracción de rayos X presentado en la figura 9 expone, por lo tanto, un procedimiento ventajoso para sugerir de manera no invasiva si un dispositivo fotovoltaico fabricado a temperaturas por debajo de aproximadamente 600°C se ha fabricado utilizando el procedimiento inventivo descrito en esta invención. El procedimiento de análisis de difracción de rayos X puede, por lo tanto, ser utilizado ventajosamente antes de procedimientos más invasivos tales como análisis de perfiles de la profundidad de pulverización expuestos en las figuras 5A a 5C.

En resumen, el procedimiento dado a conocer presenta soluciones a varios problemas encontrados en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos de película delgada a temperaturas de sustrato por debajo de 550°C, y de modo tal que dichos dispositivos tengan eficiencias de conversión que sean comparables a los dispositivos de película delgada fabricados a temperaturas sustancialmente mayores o a las de aquellos basados en la tecnología más convencional de obleas de silicio. El procedimiento ofrece soluciones para fabricar dispositivos fotovoltaicos con ventajas sobre la técnica anterior, mediante: 1) permitir el diseño de una curva característica $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ mediante un proceso que contiene etapas que se pueden iterar para generar la composición necesaria para una alta eficiencia, 2) requerir menos energía que la necesaria en la técnica anterior, 3) ofrecer una gama más amplia de posibles sustratos, tal como plástico, para producir dispositivos con una eficiencia fotovoltaica mayor que la posible en la técnica anterior, 4) evitar tener que utilizar sustratos metálicos y sus tratamientos superficiales preliminares asociados, 5) permitir la utilización de plásticos tales como poliimida, cuya suavidad es beneficiosa para fabricar películas delgadas fotovoltaicas muy eficientes, y 6) mediante la utilización de sustratos flexibles, permitir la fabricación de dispositivos fotovoltaicos muy eficientes rollo a rollo con un bajo coste y una baja energía.

Un dispositivo fotovoltaico fabricado utilizando dicho procedimiento presenta características fotovoltaicas con una mejora notable en la eficiencia de conversión fotovoltaica sobre la técnica anterior, caracterizadas por: 1) características fotovoltaicas y de gradiente frontal de la capa de absorción mejoradas en la primera micra en el lado expuesto a la luz de la capa de absorción, 2) un factor de llenado y una tensión en circuito abierto V_{OC} más elevados que los dispositivos de la técnica anterior fabricados a temperaturas similares, 3) propiedades de interconexión de capas mejoradas. El análisis del dispositivo de la manera indicada en esta invención presenta soluciones para: 1) sugerir si el dispositivo se ha fabricado según el procedimiento, 2) identificar cómo el dispositivo difiere de la técnica anterior, y 3) sugerir cómo utilizar el procedimiento para fabricar dispositivos de eficiencia de conversión fotovoltaica equivalente o superior.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar, por lo menos, una capa de absorción (130) para dispositivos fotovoltaicos de película delgada (100), cuya capa de absorción (130) está fabricada de un material de calcogenuro ABC, incluyendo variantes cuaternarias, pentanarias o multinarias del material de calcogenuro ABC, en que A representa elementos del grupo (11) de la tabla periódica de los elementos químicos definida por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, incluyendo Cu y Ag, B representa elementos del grupo (13) de la tabla periódica incluyendo In, Ga y Al, y C representa elementos del grupo (16) de la tabla periódica incluyendo S, Se y Te, en las que dicha capa de absorción (130) está depositada sobre una capa de contacto posterior (120) soportada por un sustrato (110), comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas secuenciales (s₁) a (s₅), en el que las dos etapas (s_{3,r}) y (s_{4,r}) se ejecutan, por lo menos, una vez y se pueden repetir secuencialmente desde cero hasta un número R de veces, en que r es un índice de contaje de repetición que tiene un valor de 0 a R que identifica las sucesivas etapas (s_{3,r}) y (s_{4,r}), y en que la temperatura del sustrato (110) desde las etapas (s₂) a (s₅) es mayor que 350°C:

(s₁). depositar, por lo menos, un elemento B sobre la capa de contacto posterior (120) de dicho sustrato (110) en una cantidad mayor que el 10% y menor que el 90% de la cantidad total de elementos B requeridos al final del proceso de deposición, realizándose dicha deposición en presencia de, por lo menos, un elemento C;
 (s₂). depositar una cantidad inicial de, por lo menos, un elemento A en combinación con, por lo menos, un elemento B y en presencia de, por lo menos, un elemento C, con una relación A_r/B_r de las velocidades de deposición atómicas de los elementos A y B, tal que:

- A_r/B_r > 1, y
- la relación atómica A/B de los elementos A y B depositados totales hasta el final de la etapa (s₂) es:

$$(1/(3+2R))^2 < A/B < 1,0;$$

(s_{3,r}). depositar, por lo menos, un elemento A en combinación, por lo menos, con un elemento B y en presencia, por lo menos, de un elemento C, con una relación A_r/B_r de las velocidades de deposición atómicas de los elementos A y B, tal que:

- A_r/B_r es menor que 1/1,2 veces A_r/B_r de la etapa anterior, y
- la relación atómica A/B de los elementos A y B depositados totales hasta el final de la etapa (s_{3,r}) es:

$$((2+2r)/(3+2R))^2 < A/B < 1 + 3((1+2r)/(2+2R))^{1/2};$$

(s_{4,r}). depositar, por lo menos, un elemento A en combinación, por lo menos, con un elemento B y en presencia, por lo menos, de un elemento C, con una relación A_r/B_r de las velocidades de deposición atómicas de los elementos A y B, tal que:

- A_r/B_r es, por lo menos, 1,2 veces mayor que A_r/B_r de la etapa anterior, y
- la relación atómica A/B de los elementos A y B depositados totales hasta el final de la etapa (s_{4,r}) es:

$$((3+2r)/(3+2R))^2 < A/B < 1 + 3((1+r)/(1+R))^{1/2};$$

(s₅). depositar una cantidad inicial, por lo menos, de un elemento B en presencia, por lo menos, de un elemento C sobre la capa de absorción parcialmente completada (130), cambiando de ese modo la relación atómica A/B de los elementos A y B depositados totales hasta el final de la etapas (s₅) a:

$$0,6 < A/B < 0,99.$$

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que se añade, por lo menos, un elemento C a la capa de absorción (130) antes, entre o después de cualquiera de las etapas (s₁), (s₂), (s_{3,r}), (s_{4,r}) y (s₅).

3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que la temperatura del sustrato es mayor de 350°C y menor de 550°C en las etapas (s₂), (s_{3,r}), (s_{4,r}) y (s₅).

4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la temperatura del sustrato donde se deposita el material en la etapa (s₁) es mayor de 200°C y menor de 450°C, aumentándose a continuación durante una cualquiera, o en una combinación de las etapas (s₂), (s_{3,r}) y (s_{4,r}) para alcanzar una temperatura mayor de 350°C y menor de 550°C.

5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la temperatura del sustrato donde se deposita el material en la etapa (s₁) es de aproximadamente 350°C, aumentándose a continuación en la etapa (s₂)

hasta alcanzar una temperatura de aproximadamente 450°C en la etapa ($s_{3,r}$), en que $r = 0$; y a continuación se mantiene sustancialmente constante hasta el final de las etapas ($s_{4,r}$) y (s_5), en que $r = R$.

5 6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, de fabricación de un material ABC, en el que A representa el elemento Cu, B representa los elementos In y/o Ga, y C representa el elemento Se.

10 7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el elemento o elementos B depositados comprenden Ga y en el que la cantidad total de Ga depositado en las etapas (s_2), ($s_{3,r}$) y ($s_{4,r}$) está comprendida entre el 10% y el 50% de la cantidad total de Ga depositado durante todo el proceso.

8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el elemento o elementos B depositados comprenden Ga y en el que la cantidad total de Ga depositado durante las etapas ($s_{3,r}$) está comprendida entre el 10% y el 25% de la cantidad total de Ga depositado durante todo el proceso.

15 9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que las etapas de deposición (s_1) a (s_5) según la reivindicación 1, corresponden a la siguiente secuencia de etapas respectivas de velocidades de deposición de material dentro de un margen de $\pm 20\%$:

20 (s_1). depositar In a una velocidad de 3,5 Å/s y Ga empezando a una velocidad de 1,1 Å/s y disminuyendo progresivamente hasta 0,95 Å/s;

(s_2). depositar Cu a una velocidad de 2,1 Å/s, In a una velocidad de 0,15 Å/s y Ga a una velocidad de 0,15 Å/s;

25 ($s_{3,0}$). depositar Cu a una velocidad de 2,1 Å/s, In a una velocidad de 0,15 Å/s y Ga a una velocidad de 0,6 Å/s;

($s_{4,0}$). depositar Cu a una velocidad de 2,1 Å/s, In a una velocidad de 0,15 Å/s y Ga a una velocidad de 0,15 Å/s;

30 (s_5). depositar In a una velocidad de 0,9 Å/s y Ga empezando a una velocidad de 0,35 Å/s y aumentando progresivamente hasta 0,45 Å/s.

35 10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dichas etapas secuenciales (s_1) a (s_5) están seguidas por otra etapa en la que, por lo menos, un elemento B se deposita en presencia, por lo menos, de un elemento C a una temperatura por debajo de 350°C y de tal modo que se deposita una capa complementaria de menos de 100 nm de grosor.

40 11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que se proporcionan elementos alcalinos a dicha capa de absorción (130) mediante cualquiera de: dicho sustrato (110), dicha capa de contacto posterior (120) y/o un precursor que contiene alcalinos que se deposita durante y/o después de la deposición de dicha capa de absorción (130).

12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicho sustrato (110) está montado entre un rollo de suministro y un rollo de recogida de un aparato de fabricación rollo a rollo.

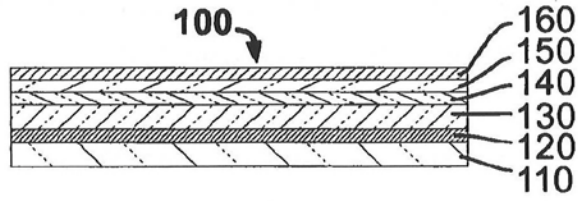


FIG. 1

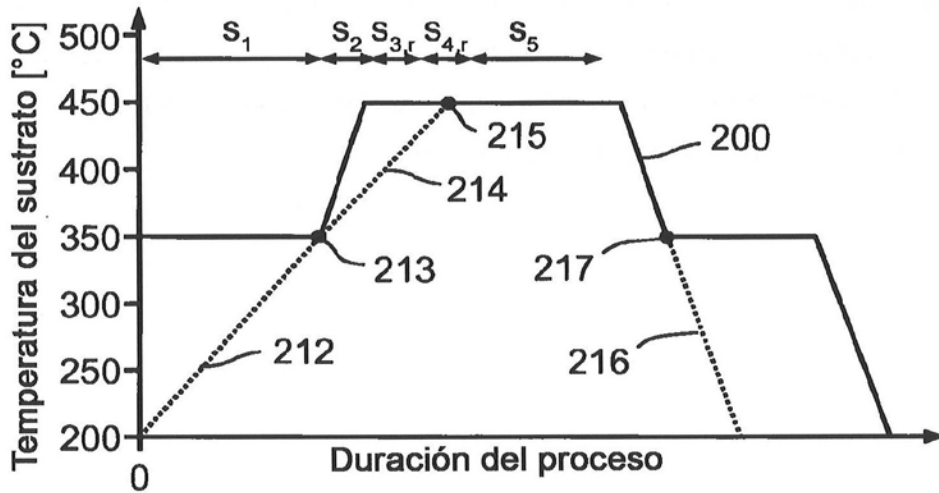


FIG. 2A

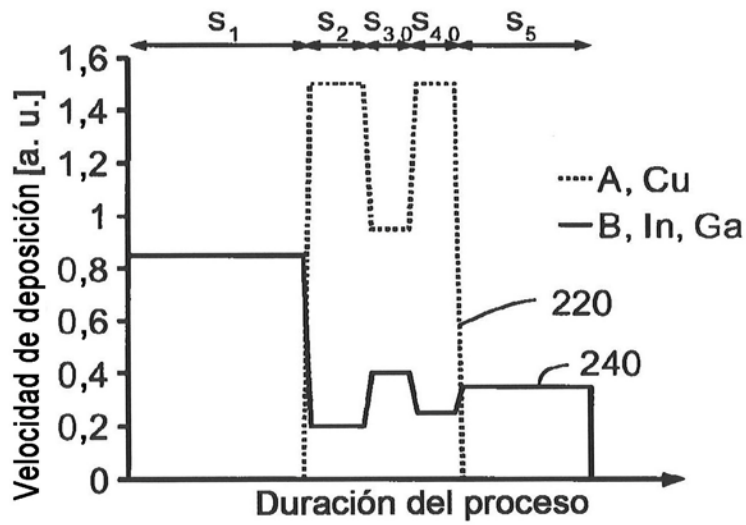


FIG. 2B

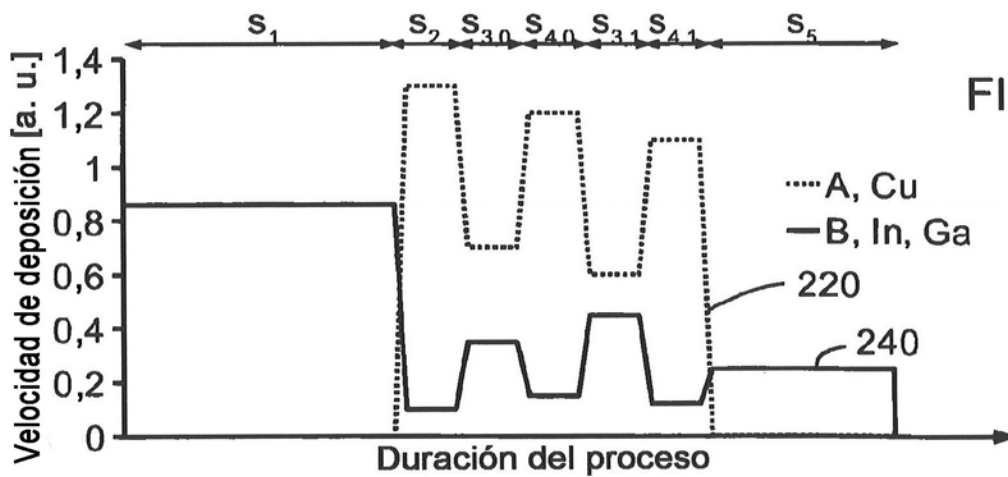


FIG. 2C

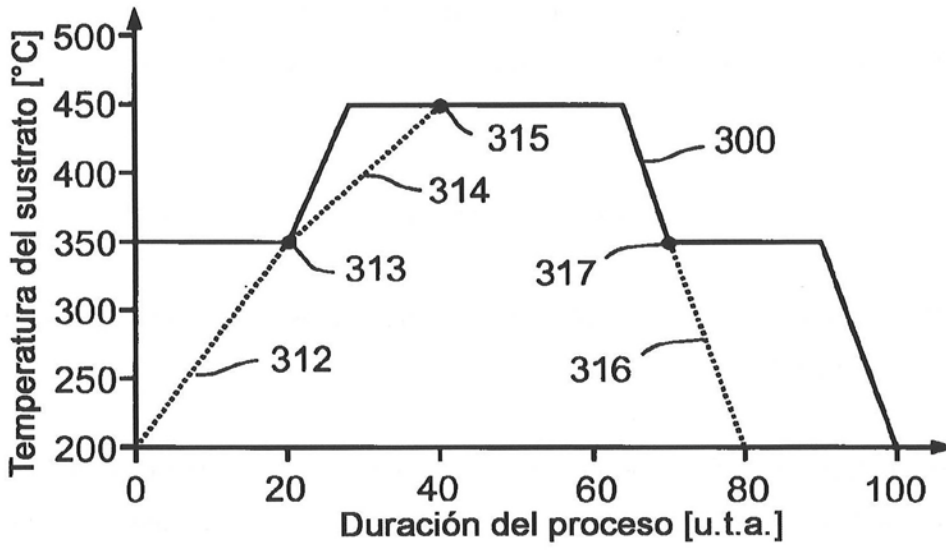


FIG. 3A

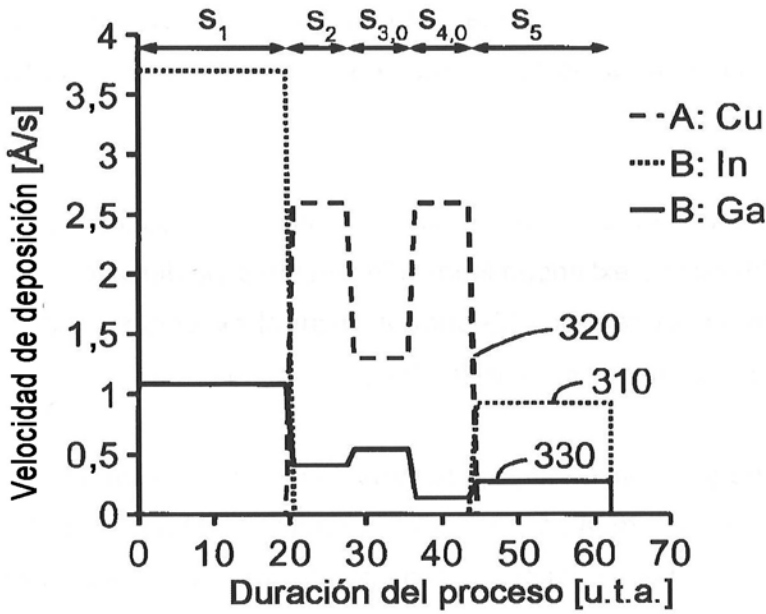


FIG. 3B

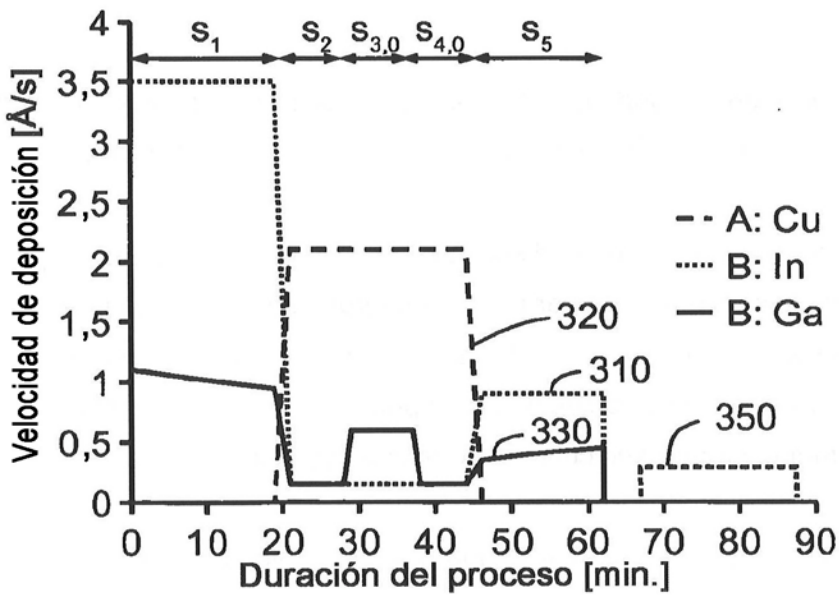


FIG. 3C

