

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 862**

51 Int. Cl.:

H01L 31/0216 (2014.01)

H01L 31/0224 (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: **09.11.2012 PCT/FR2012/052586**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2013 WO13068702**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2012 E 12795511 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018 EP 2777075**

54 Título: **Substrato conductor para celda fotovoltaica**

30 Prioridad:

09.11.2011 FR 1160210

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

04.04.2018

73 Titular/es:

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)

18 avenue d'Alsace

92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es:

PALM, JÖRG;

URIEN, MATHIEU;

RUITENBERG, GÉRARD;

LEYDER, CHARLES;

HEISS, ANDREAS;

MAHE, ERWAN y

DUPUY, DELPHINE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 661 862 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

Substrato conductor para celda fotovoltaica

La invención se refiere al campo de las celdas fotovoltaicas, más particularmente al campo de los substratos conductores a base de molibdeno utilizados para fabricar celdas fotovoltaicas de capas finas.

5 En efecto, de forma conocida, algunas celdas fotovoltaicas de capas finas, llamadas de segunda generación, utilizan un substrato conductor a base de molibdeno revestido de una capa de agente absorbente (por ejemplo, material fotoactivo), generalmente de calcopirita de cobre Cu, indio In, y selenio Se y/o azufre S. Se puede tratar, por ejemplo, de un material de tipo CuInSe_2 . Este tipo de material es conocido con la abreviatura CIS. También se puede
10 tratar de CIGS, es decir, de un material que incorpora además galio, o incluso materiales de tipo $\text{Cu}_2(\text{Zn},\text{Sn})(\text{S},\text{Se})_4$ (por ejemplo, CZTS), que utiliza zinc y/o estaño más bien que indio y/o galio.

Para este tipo de aplicación, los electrodos a menudo son a base de molibdeno (Mo) ya que este material presenta un cierto número de ventajas. Es un buen conductor eléctrico (resistividad relativamente baja del orden de $10 \mu\Omega\cdot\text{cm}$). Se puede someter a los tratamientos térmicos elevados necesarios, ya que tiene un punto de fusión elevado (2610°C). Resiste, en cierta medida, al selenio y al azufre. El depósito de la capa de agente absorbente
15 requiere lo más a menudo un contacto con una atmósfera que contiene selenio o azufre que tiende a deteriorar la mayoría de los metales. El molibdeno reacciona con el selenio o el azufre principalmente, formando MOSe_2 , MoS_2 o $\text{Mo}(\text{S},\text{Se})_2$, pero guarda lo esencial de sus propiedades, principalmente eléctricas, y conserva un contacto eléctrico adecuado, por ejemplo, con la capa de CIS, de CIGS, o de CZTS. Finalmente, es un material sobre el que las capas de CIS, CIGS o CZTS se adhieren bien, incluso el molibdeno tiende a favorecer el crecimiento cristalino.

20 Sin embargo, el molibdeno presenta un inconveniente importante cuando se prevé una producción industrial: es un material costoso. En efecto, las capas de molibdeno se depositan generalmente por pulverización catódica (asistida por campo magnético). Ahora bien, las dianas de molibdeno son costosas. Esto es particularmente menos despreciable en la medida en que para obtener el nivel de conductividad eléctrica deseada (una resistencia por cuadrado inferior o igual a $2 \Omega/\square$, y preferentemente inferior o igual a 1 o incluso $0,5 \Omega/\square$ después de tratamiento en
25 atmósfera que contiene S o Se), hace falta una capa de molibdeno relativamente gruesa, generalmente del orden de 400 nm a 1 micrómetro .

La solicitud de patente WO-A-02/065554 de SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE muestra la previsión de una capa relativamente fina de molibdeno (inferior a 500 nm) y la previsión de una o varias capas impermeables a los alcalinos entre el substrato y la capa a base de molibdeno, de forma que se preserven las cualidades de la capa fina a base
30 de molibdeno durante tratamientos los térmicos subsiguientes.

Este tipo de substrato conductor sigue siendo sin embargo relativamente costoso.

Un objetivo de la presente invención es el de proporcionar un nuevo substrato conductor a base de molibdeno cuyo coste de fabricación sea relativamente bajo.

35 Con esta finalidad, la presente invención tiene principalmente como objetivo un substrato conductor para celda fotovoltaica, que comprende un substrato portador y un revestimiento de electrodo formado sobre el substrato portador, en el que el revestimiento de electrodo comprende:

- una capa principal a base de molibdeno formada sobre el substrato portador;
- una capa barrera contra la selenización formada sobre la capa principal a base de molibdeno, teniendo la capa barrera contra la selenización un espesor inferior a 50 nm , preferentemente inferior o igual a 30 nm , preferentemente todavía inferior o igual a 20 nm ; y
- sobre la capa barrera contra la selenización, una capa superior a base de un metal M apto para formar, después de sulfuración y/o selenización, una capa de contacto óhmico con un material semiconductor fotoactivo.

45 Dicho substrato conductor presenta la ventaja de permitir la obtención, con menores espesores de molibdeno, una resistencia por cuadrado equivalente a la de un substrato conductor cuyo revestimiento de electrodo está formado por una sola capa de molibdeno.

Gracias al substrato conductor, el procedimiento de fabricación de la celda fotovoltaica (o módulo fotovoltaico) es, además, particularmente fiable. En efecto, la capa barrera contra la selenización permite garantizar a la vez la presencia y la cantidad de $\text{Mo}(\text{S},\text{Se})_2$ por la transformación de la integralidad de la capa superior (por ejemplo si su espesor está entre 10 y 50 nm), garantizando la presencia y un espesor uniforme de una capa principal a base de molibdeno cuyas propiedades de conductancia se han preservado. La preservación de las cualidades de la capa principal a base de molibdeno y la uniformidad de su espesor permiten reducir las cantidades de materiales de forma
50 ajustada.

La uniformidad de la capa de contacto óhmico formada por la capa superior después de selenización y/o sulfuración

beneficia además a la eficacia de la celda solar.

El documento WO-A-2005/088731 describe una mejora del coeficiente de reflexión del sustrato conductor con una capa de TiN o de ZrN. Sin embargo, las capas de absorbente ensayadas para la presente invención eran demasiado espesas para que este efecto pudiese tener una influencia sobre las prestaciones. Más aún, las capas de TiON ensayadas aquí también eran demasiado finas para aumentar el coeficiente de reflexión de forma significativa.

El documento WO 2008/095146 A2 divulga un sustrato conductor para celda fotovoltaica que comprende una capa interfacial sobre la capa de electrodo.

Según modos particulares de realización, el sustrato conductor comprende una o varias de las siguientes características, considerada(s) de forma aislada o según cualquier combinación técnicamente posible:

- 10 - la capa barrera contra la selenización es a base de un nitruro o de un oxinitruro metálico eligiéndose el metal M entre el titanio, el molibdeno, el zirconio o el tántalo y con un contenido de oxígeno $x = O/(O+N)$ siendo $x = 0$ ó $0 < x < 1$;
- la capa barrera contra la selenización es a base de un oxinitruro metálico eligiéndose el metal M entre el titanio, el molibdeno, el zirconio o el tántalo y con un contenido de oxígeno $x = O/(O+N)$ siendo $0 < x < 1$, por ejemplo $0,05 < x < 0,95$, por ejemplo $0,1 < x < 0,9$;
- 15 - la capa barrera contra la selenización tiene una resistividad comprendida entre $200 \mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ y $500 \mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$;
- la capa barrera contra la selenización es un compuesto a base de molibdeno con un contenido elevado de oxígeno y/o nitrógeno.
- 20 - la capa barrera contra la selenización tiene una resistividad comprendida entre $20 \mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ y $50 \mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$;
- dicho metal M es apto para formar un compuesto de tipo sulfuro y/o seleniuro semiconductor de tipo p con una concentración de portadores de carga superior o igual a $10^{16}/\text{cm}^3$ y un trabajo de salida superior o igual a 4,5 eV.
- 25 - dicha capa superior a base de un metal M es a base de molibdeno y/o tungsteno;
- dicha capa superior a base de un metal M tiene un espesor superior o igual a 10 nm, preferentemente superior o igual a 20 nm e inferior o igual a 100 nm, preferentemente inferior o igual a 50 nm;
- la capa barrera contra la selenización tiene un espesor superior o igual a 3 nm, preferentemente superior o igual a 5 nm;
- 30 - la capa principal a base de molibdeno tiene un espesor inferior o igual a 400 nm, por ejemplo inferior o igual a 300 nm, por ejemplo inferior o igual a 250 nm;
- la capa principal a base de molibdeno tiene un espesor superior o igual a 40 nm, preferentemente superior o igual a 150 nm;
- 35 - la capa principal a base de molibdeno tiene un espesor uniforme, permaneciendo el espesor preferentemente en un intervalo de +/-10% en relación a un valor medio;
- el revestimiento de electrodo tiene una resistencia por cuadrado inferior o igual a $2 \Omega/\square$, preferentemente inferior o igual a $1 \Omega/\square$;
- dicha capa superior a base de un metal M se forma directamente sobre la capa barrera contra la selenización;
- 40 - la capa barrera contra la selenización se forma directamente sobre la capa principal a base de molibdeno;
- el sustrato portador está en un material que contiene alcalinos, comprendiendo el sustrato conductor una o más capas barrera contra los alcalinos formadas sobre el sustrato portador y debajo de la capa principal a base de molibdeno, siendo la o las capas barreras contra los alcalinos, por ejemplo, a base de uno de los materiales elegidos entre el nitruro, el óxido, el oxinitruro o el oxicarburo de silicio y el óxido o el oxinitruro de aluminio;
- 45 - el sustrato portador es una hoja de vidrio.

La invención también tiene como objetivo un dispositivo semiconductor que comprende un sustrato portador y un revestimiento de electrodo formado sobre el sustrato portador, comprendiendo el revestimiento de electrodo:

- una capa principal a base de molibdeno;
- una capa barrera contra la selenización formada sobre la capa principal a base de molibdeno, teniendo la capa barrera contra la selenización un espesor inferior a 50 nm;
- 5 - una capa fotoactiva de un material semiconductor fotoactivo a base de calcopirita de cobre y de selenio y/o de azufre, por ejemplo un material de tipo $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, principalmente CIS o CIGS, o incluso un material de tipo $\text{Cu}_2(\text{Zn,Sn})(\text{S,Se})_4$, formándose la capa fotoactiva sobre la capa barrera contra la selenización; y
- entre la capa barrera contra la selenización y la capa fotoactiva, una capa de contacto óhmico a base de un compuesto de tipo sulfuro y/o seleniuro de un metal M.

10 Según modos particulares de realización, el dispositivo semiconductor comprende una o varias de las siguientes características, considerada(s) de forma aislada o según cualquier combinación técnicamente posible:

- el material de la capa de contacto óhmico es un material semiconductor de tipo p con una concentración de portadores de carga superior o igual a $10^{16}/\text{cm}^3$ y un trabajo de salida superior o igual a 4,5 eV;
- 15 - la capa de contacto óhmico es a base de un compuesto de tipo sulfuro y/o seleniuro de molibdeno y/o de tungsteno.

La invención también tiene como objetivo una celda fotovoltaica que comprende un dispositivo semiconductor tal como se ha descrito anteriormente, y un revestimiento de electrodo transparente formado sobre la capa fotoactiva.

20 Otro objetivo de la invención es un módulo fotovoltaico que comprende varias celdas fotovoltaicas unidas entre sí en serie y formadas todas sobre el mismo sustrato, en el que las celdas fotovoltaicas son tal como se han descrito anteriormente.

La invención también tiene como objetivo un procedimiento de fabricación de un sustrato conductor para celda fotovoltaica, que comprende etapas que consisten en:

- depositar una capa principal a base de molibdeno sobre un sustrato portador;
- 25 - depositar una capa barrera contra la selenización sobre la capa principal a base de molibdeno, teniendo la capa barrera contra la selenización un espesor inferior a 50 nm;
- depositar, sobre la capa barrera contra la selenización, una capa superior a base de un metal M apto para formar, después de sulfuración y/o selenización, una capa de contacto óhmico con un material semiconductor fotoactivo; y
- transformar la capa superior a base de metal M en un sulfuro y/o seleniuro del metal M.

30 Según modos particulares de realización, el procedimiento presenta una o varias de las siguientes características, considerada(s) de forma aislada o según cualquier combinación técnicamente posible:

- el procedimiento comprende una etapa de formación de una capa fotoactiva por selenización y/o sulfuración, sobre dicha capa superior a base de un metal M, realizándose la etapa de transformación de dicha capa superior a base de un metal M antes o durante la formación de dicha capa fotoactiva, preferentemente durante;
- 35 - después de sulfuración y/o selenización, dicha capa superior es a base de un semiconductor de tipo p con una concentración de portadores de carga superior o igual a $10^{16}/\text{cm}^3$ y un trabajo de salida superior o igual a 4,5 eV;
- 40 - después de sulfuración y/o selenización, dicha capa superior es un compuesto a base de sulfuro y/o seleniuro de molibdeno y/o de tungsteno;
- comprendiendo la etapa de formación de la capa fotoactiva una etapa de selenización y/o sulfuración a una temperatura superior o igual a 300°C.

La invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción que sigue, dada únicamente a modo de ejemplo, y realizada con referencia a los dibujos anexos, en los que:

- 45 - la figura 1 es una vista esquemática en sección de un sustrato conductor;
- la figura 2 es una vista esquemática en sección de una celda fotovoltaica que comprende un sustrato conductor según la figura 1;
- las figuras 3a y 3b son vistas en sección obtenidas por microscopía electrónica, representando la figura 3b

un dispositivo semiconductor después de tratamiento a alta temperatura y a alta presión parcial de selenio y cuyo sustrato conductor no tenía al principio más que una capa de molibdeno mientras que tenía además en la figura 3a una capa barrera contra la selenización, a base de TiON, y una capa superior de contacto óhmico, a base de Mo;

- 5 - la figura 4 es una imagen en sección por microscopía electrónica de la sección de un sustrato conductor mejorado;
- la figura 5 es una imagen análoga a la de la figura 4 de un dispositivo semiconductor en el que la capa fina CIGSSe se ha formado por selenización sobre el sustrato conductor de la figura 4;
- 10 - las figuras 6 y 7 ilustran la eficacia de celdas que utilizan sustratos conductores Si_3N_4 (140 nm)/Mo con diferentes espesores de Mo con y sin capa barrera contra la selenización; y
- la figura 8 muestra resultados experimentales de ensayos de selenización tal como se han descrito anteriormente.

15 Los dibujos de las figuras 1 a 2 no son a escala, para una representación clara, ya que los diferentes espesores entre, principalmente, el sustrato portador y las capas depositadas son grandes, por ejemplo, del orden de un factor 500.

En la figura 1 se ilustra un sustrato conductor 1 para celda fotovoltaica que comprende:

- un sustrato portador 2 de vidrio;
- una capa barrera contra los alcalinos 4 formada sobre el sustrato 2; y
- un revestimiento de electrodo 6 a base de molibdeno formado sobre la capa barrera contra los alcalinos 4.

20 Se entiende, en todo el texto, por "una capa A formada (o depositada) sobre una capa B", una capa A formada bien directamente sobre la capa B y por lo tanto en contacto con la capa B, o bien formada sobre la capa B con interposición de una o varias capas entre la capa A y la capa B.

25 Hay que señalar que se entiende en todo el texto por "revestimiento de electrodo", un revestimiento de admisión de corriente que comprende al menos una capa electrónicamente conductora, es decir cuya conductividad está asegurada por la movilidad de los electrones.

Además, en todo el texto, "comprende una capa" se debe entender como "comprende al menos una capa".

El revestimiento de electrodo 6 ilustrado está formado por:

- 30 - una capa principal 8 a base de molibdeno formada directamente sobre la capa barrera contra los alcalinos 4;
- una capa barrera contra la selenización 10 formada directamente sobre la capa principal 8 a base de molibdeno y de pequeño espesor; y
- una capa superior 12 a base de un metal M, formada directamente sobre la capa barrera contra la selenización 10.

35 Dicho sustrato conductor 1 está destinado a la fabricación de un material fotoactivo con adición de sodio (es sabido que el sodio mejora las prestaciones de los materiales fotoactivos de tipo CIS o CIGS. La capa barrera contra los alcalinos 4 impide la migración de los iones de sodio desde el sustrato 2 de vidrio, para un mejor control de la adición de sodio en el material fotoactivo.

En el caso de que el sustrato no contenga iones alcalinos, la capa barrera contra los alcalinos 4 se puede omitir.

40 Otra técnica de fabricación de material fotoactivo consiste en utilizar la migración de los iones de sodio desde el sustrato portador de vidrio para formar el material fotoactivo. En este caso, el sustrato conductor 1 no posee una capa barrera contra los alcalinos 4 y la capa principal 8 de molibdeno se forma por ejemplo directamente sobre el sustrato portador 2.

También como variante, el revestimiento de electrodo 6 comprende una o varias capas intercalares.

Así, de forma general, el sustrato conductor 1 comprende un sustrato portador 2 y un revestimiento de electrodo 6 que comprende:

- 45 - una capa principal 8 a base de molibdeno formada sobre el sustrato portador 2;
- una capa barrera contra la selenización 10 formada sobre la capa principal 8 a base de molibdeno; y

- una capa superior 12 a base de un metal M formada sobre la capa barrera contra la selenización 10.

5 El metal M es apto para formar, después de sulfuración y/o selenización una capa de contacto óhmico con un material semiconductor fotoactivo, principalmente con un material semiconductor fotoactivo a base de calcopirita de cobre y de selenio y/o de azufre por ejemplo un material fotoactivo de tipo $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, principalmente CIS o CIGS, o también un material de tipo $\text{Cu}_2(\text{Zn,Sn})(\text{S,Se})_4$.

Se entiende por una capa de contacto óhmico una capa de un material tal que la característica corriente/tensión de contacto es no rectificativa y lineal.

Preferentemente, la capa superior 12 es la última capa superior del revestimiento de electrodo 6, es decir que el revestimiento de electrodo 6 no posee otra capa sobre la capa 12.

10 También de forma preferente, el revestimiento de electrodo 6 comprende una sola capa principal 8 a base de molibdeno, una sola capa barrera contra la selenización 10, y una sola capa 12.

Hay que señalar que se entiende, en todo el texto, por "una sola capa", una capa de un mismo material. Sin embargo, esta única capa se puede obtener por superposición de varias capas de un mismo material, entre las que existe una interfase que es posible de caracterizar, tal como se describe en el documento WO-A-2009/080931.

15 Generalmente, en un recinto de depósito por magnetrón, se van a formar varias capas de un mismo material de forma sucesiva sobre el substrato portador por varias dianas para formar al final una sola capa del mismo material, es decir el molibdeno.

20 Hay que señalar que se entiende por el término "a base de molibdeno", un material compuesto por una cantidad sustancial de molibdeno, es decir bien un material formado solamente por molibdeno, o bien una aleación que comprende mayoritariamente molibdeno, o bien un compuesto que comprende mayoritariamente molibdeno, pero con un contenido de oxígeno y/o nitrógeno, por ejemplo, un contenido que lleva a una resistividad superior o igual a $20 \mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$.

25 La capa 12 está destinada a ser totalmente transformada por selenización y/o sulfuración en $\text{Mo}(\text{S,Se})_2$, no siendo considerado, sin embargo, este material como un material "a base de molibdeno" sino un material a base de disulfuro de molibdeno, de diseleniuro de molibdeno o de una mezcla de disulfuro y de diseleniuro de molibdeno.

De forma convencional, la notación (S,Se) indica que se trata de una combinación de $\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ siendo $0 \leq x \leq 1$.

30 Es importante señalar que el substrato ilustrado en la figura 1 y descrito anteriormente es un producto intermedio en la fabricación de un módulo fotovoltaico. Este producto intermedio se transforma a continuación debido al procedimiento de fabricación del material fotoactivo. El substrato conductor 1 descrito anteriormente se entiende como el producto intermedio antes de transformación, que se puede almacenar y trasladar a otros lugares de producción para la fabricación del módulo.

La capa superior 12, de forma que desempeñe su papel de contacto óhmico una vez transformada en $\text{Mo}(\text{S,Se})_2$, tiene por ejemplo un espesor superior o igual a 10 nm, e inferior o igual a 100 nm, preferentemente comprendido entre 30 nm y 50 nm. Un espesor grande no es necesario.

35 Dicho metal M es ventajosamente a base de molibdeno y/o de tungsteno.

40 Los compuestos de disulfuro y/o de diseleniuro de molibdeno $\text{Mo}(\text{S,Se})_2$ son materiales cuya eficacia como capa de contacto óhmico está probada. El tungsteno (W) es un material con propiedades químicas análogas. También forma semiconductores calcogénidos WS_2 y WSe_2 . El $\text{Mo}(\text{S,Se})_2$ y el $\text{W}(\text{S,Se})_2$ pueden ambos formarse como semiconductores de tipo p con un dopaje de tipo p superior o igual a $10^{16}/\text{cm}^3$ y un trabajo de salida de aproximadamente 5 eV. De forma general, se puede tratar de un material a base de un metal M apto para formar un compuesto de tipo sulfuro y/o seleniuro semiconductor de tipo p con una concentración de portadores de carga superior o igual a $10^{16}/\text{cm}^3$ y un trabajo de salida superior o igual a 4,5 eV. Más generalmente todavía, se trata de un metal M de cualquier tipo apto para formar, después de sulfuración y/o selenización, una capa de contacto óhmico con un material semiconductor fotoactivo, más particularmente con un material fotoactivo a base de calcopirita de cobre y de selenio y/o de azufre.

La capa barrera contra la selenización 10 protege la capa principal 8 a base de molibdeno de una selenización y/o sulfuración eventual. Hay que señalar que una capa que protege de la selenización protege también de la sulfuración.

50 Se entiende por capa barrera contra la selenización, una capa de un material de cualquier tipo adaptada para impedir o reducir la selenización de las capas cubiertas por la capa barrera contra la selenización durante el depósito, sobre la capa barrera contra la selenización, de capas de materiales semiconductores formados por selenización y/o sulfuración. La capa barrera contra la selenización en el sentido de la invención muestra una eficacia probada incluso con un espesor de 3 nm.

- Un ensayo posible para saber si un material está adaptado o no para un papel de barrera contra la selenización consiste en comparar una muestra con y sin una capa de 5 nm de este material entre la capa superior 12 a base de un metal M y la capa principal 8 y someter las muestras a una selenización, por ejemplo por calentamiento a 520°C en una atmósfera al 100% de selenio. Si la selenización de la capa principal 8 está reducida u obstaculizada y la capa superior 12 completamente selenizada, el material es eficaz.
- El material de la capa barrera contra la selenización 10 es por ejemplo a base de un nitruro de metal tal como el nitruro de titanio, el nitruro de molibdeno, el nitruro de zirconio o el nitruro de tántalo, o una combinación de estos materiales. También se puede tratar de un oxinitruro.
- De forma general, se trata de un material de cualquier tipo adaptado para proteger la capa principal 8 a base de molibdeno de una selenización o sulfuración eventual.
- También puede ser a base de un óxido metálico tal como el óxido de molibdeno, el óxido de titanio o un óxido mixto de molibdeno y de titanio.
- Sin embargo, se prefieren los nitruros a los óxidos.
- De forma también preferida, se trata de un material a base de un oxinitruro metálico eligiéndose M entre el titanio, el molibdeno, el zirconio o el tántalo, y con un contenido de oxígeno $x = O/(O+N)$ siendo $0 < x < 1$, por ejemplo $0,05 < x < 0,95$, por ejemplo, $0,1 < x < 0,9$.
- Hay que señalar que los nitruros, óxidos y oxinitruros anteriores pueden ser subestequiométricos, estequiométricos o superestequiométricos, respectivamente en nitrógeno y en oxígeno.
- Como variante, se trata de una capa a base de molibdeno, más precisamente de un compuesto a base de molibdeno con un contenido elevado de oxígeno y/o de nitrógeno. El contenido de oxígeno y/o de nitrógeno es suficiente por ejemplo si induce una resistividad superior o igual a $20 \mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$.
- De forma general, se trata por lo tanto de una capa a base de molibdeno con un contenido elevado de oxígeno y/o de nitrógeno o de un material a base de un nitruro, de un óxido o de un oxinitruro metálico adaptado para proteger la capa principal 8 a base de molibdeno de una selenización o sulfuración eventual.
- La capa barrera contra la selenización 10 es de espesor pequeño. Tiene un espesor inferior a 50 nm, preferentemente inferior o igual a 30 nm, preferentemente todavía inferior o igual a 15 nm.
- Si la capa barrera contra la selenización 10 es muy fina, corre el riesgo de no tener una influencia significativa. Así, tiene por ejemplo un espesor superior o igual a 3 nm, preferentemente superior o igual a 5 nm. De forma sorprendente, se ha demostrado efectivamente que una capa barrera contra la selenización 10 de un espesor tan pequeño tenía un efecto significativo.
- La capa barrera contra la selenización 10 tiene una conductividad menor que la capa principal 8 a base de molibdeno. Tiene por ejemplo una resistividad comprendida entre $200 \mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ y $500 \mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ en el caso de una capa a base de un óxido, nitruro u oxinitruro metálico y una resistividad comprendida entre $20 \mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ y $50 \mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ en el caso de un material a base de molibdeno con un contenido elevado de nitrógeno y/o de oxígeno.
- Debido al pequeño espesor de la capa barrera contra la selenización 10, una resistividad elevada no perjudica a las prestaciones de la celda, pasando la corriente eléctrica de forma transversal.
- Además, la capa barrera contra la selenización 10 es apta, de forma preferente, para limitar la difusión posterior de los iones de sodio hacia el substrato portador 2, es decir la difusión de los iones de sodio desde la parte superior de la capa superior 12, a través de la capa superior 12 y hacia el substrato portador 2.
- Esta propiedad es ventajosa en muchos aspectos.
- Asegura los procedimientos de fabricación que consisten en añadir alcalinos para formar el material fotoactivo, por ejemplo, por depósito de diseleniuro de sodio sobre la capa superior 12 del revestimiento de electrodo 6 o por adición de sodio durante el depósito del material fotoactivo, por ejemplo, utilizando dianas que contienen sodio u otros alcalinos, tal como se describe en el documento US-B-5.626.688.
- La capa principal a base de molibdeno 8 tiene un espesor suficiente para que el revestimiento de electrodo 6 tenga, después de un ensayo de selenización tal como se ha descrito anteriormente, una resistencia por cuadrado inferior o igual a $2 \Omega/\square$, preferentemente inferior o igual a $1 \Omega/\square$. La presencia de la capa superior 12 a base del metal M y de la capa barrera contra la selenización 10 permite alcanzar tales prestaciones.
- En la hipótesis de un revestimiento de electrodo 6 que no comprende otras capas electroconductoras más que la capa principal 8 a base de molibdeno, la capa barrera contra la selenización 10 y la capa superior 12 a base del metal M, la capa principal a base de molibdeno 8, para tener un efecto significativo, tiene preferentemente un espesor superior o igual a 40 nm, preferentemente superior o igual a 150 nm. Sin embargo, la capa principal a base

de molibdeno 8 tiene por ejemplo un espesor inferior o igual a 400 nm, por ejemplo, inferior o igual a 300 nm, por ejemplo, inferior o igual a 250 nm.

5 Disminuir el espesor de la capa principal a base de molibdeno 8 presenta una ventaja: permitir el depósito de esta capa relativamente fina por pulverización catódica con parámetros de depósito que llevan a una capa muy limitada, sin los problemas de deslaminación que se pueden encontrar con capas espesas.

La capa principal a base de molibdeno 8 está formada, por ejemplo, por molibdeno, es decir, comprende solamente molibdeno.

Ahora se van a describir el sustrato portador 2 y la capa barrera contra los alcalinos 4.

10 Hay que distinguir dos casos. El caso en el que se desee una migración de iones alcalinos desde el sustrato para dopar la capa de material fotoactivo y el caso en el que esta migración no sea deseada.

Los sustratos provistos por una o varias capas barrera contra los alcalinos 4 se utilizan en el segundo caso principalmente para permitir el uso como sustrato de una hoja de vidrio de tipo silico-sodo-cálcico obtenida por flotación, vidrio con un coste relativamente pequeño y que presenta todas las cualidades que se conocen para este tipo de material, como por ejemplo su transparencia, su impermeabilidad al agua y su dureza.

15 El contenido de iones alcalinos del sustrato 2 en este caso es un inconveniente que va a minimizar la capa barrera contra los alcalinos.

La capa barrera contra los alcalinos 4 es a base, por ejemplo, de uno de los materiales elegidos entre: el nitruro, el óxido, el oxinitruro o el oxcarburo de silicio o el óxido o el oxinitruro de aluminio.

20 Como variante, siempre en el segundo caso, el sustrato portador 2 es una hoja de un material de cualquier tipo adecuado, por ejemplo, un vidrio a base de sílice que no contenga alcalinos, tales como los vidrios borosilicatados, o de materia plástica, o incluso de metal.

En el primer caso, el sustrato portador 2 es de cualquier tipo adecuado y contiene alcalinos, por ejemplo iones sodio y potasio. El sustrato, por ejemplo, es de vidrio silico-sodo-cálcico. La capa barrera contra los alcalinos está ausente.

25 En los dos casos, el sustrato portador 2 está destinado a servir de contacto posterior en el módulo fotovoltaico y no necesita ser transparente.

La hoja que forma el sustrato portador 2 puede ser plana o abombada, y presentar cualquier tipo de dimensiones, principalmente al menos una dimensión superior a 1 metro.

30 La invención tiene también como objetivo un procedimiento de fabricación del sustrato conductor 1 descrito anteriormente.

El procedimiento comprende etapas que consisten en:

- depositar la capa principal 8 a base de molibdeno sobre el sustrato portador 2, con depósito eventual previo de la capa barrera contra los alcalinos 4;
- 35 - depositar la capa barrera contra la selenización 10 sobre la capa principal 8 a base de molibdeno, por ejemplo, directamente encima;
- depositar la capa superior 12 a base del metal M sobre la capa barrera contra la selenización 10; y
- 40 - transformar dicha capa a base de metal M en un sulfuro y/o seleniuro del metal M. Esta etapa de transformación puede ser una etapa separada antes de la formación de la capa semiconductor CIS, CGS o CZTS o una etapa realizada durante la selenización y/o sulfuración de la capa semiconductor CIS, CGS o CZTS, ya se realice esta selenización y/o sulfuración durante el depósito de dicha capa semiconductor o después del depósito de componentes metálicos denominados precursores de la capa semiconductor.

El depósito de las diferentes capas se realiza por ejemplo por pulverización catódica asistida por magnetrón pero se trata de una variante de otro procedimiento de cualquier tipo adecuado.

45 La invención también tiene como objetivo un dispositivo semiconductor 20 (figura 2) que utiliza el sustrato conductor 1 descrito anteriormente para formar allí una o varias capas fotoactivas 22, 24.

La primera capa fotoactiva 22 generalmente es una capa dopada de tipo p, por ejemplo, a base de calcopirita de cobre Cu, de indio In, y de selenio Se y/o de azufre S. Se puede tratar, por ejemplo, tal como se ha explicado anteriormente, de CIS, CIGS O CZTS.

La segunda capa fotoactiva 24 es dopada de tipo n y denominada tampón. Está compuesta, por ejemplo, por CdS

(sulfuro de cadmio) y se forma directamente sobre la primera capa fotoactiva 22.

Como variante, la capa tampón 24 es a base, por ejemplo, de In_xS_y , $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ o ZnMgO o de otro material de cualquier tipo adecuado. También como variante, la celda no comprende una capa tampón, pudiendo formar la primera capa fotoactiva 22 una homounión p-n.

- 5 De forma general, la primera capa fotoactiva 22 es una capa de tipo p o de homounión p-n obtenida por adición de elementos alcalinos.

El depósito de la capa fotoactiva comprende etapas de selenización y/o sulfuración, tal como se ha explicado anteriormente con detalle. El depósito se puede realizar por evaporación de los elementos Cu, In, Ga y Se (o Cu, Sn, Zn, S). Durante estas etapas de selenización y/o de sulfuración, la capa superior 12 a base del metal M se transforma en una capa 12' a base de $\text{M}(\text{S},\text{Se})_2$. Esta transformación se refiere por ejemplo a la integralidad de la capa superior 12.

Por lo tanto, el dispositivo semiconductor 20 comprende:

- el substrato portador 2 y el revestimiento de electrodo 6' formado sobre el substrato portador 2 y cuya capa superior 12' se ha transformado.

15 El revestimiento de electrodo 6' comprende:

- la capa principal 8 a base de molibdeno;
- la capa barrera contra la selenización 10 formada sobre la capa principal a base de molibdeno 8; y
- la capa superior 12' de contacto óhmico, a base de $\text{M}(\text{S},\text{Se})_2$, formada sobre la capa barrera contra la selenización 10. Sobre la capa de contacto óhmico 12' y en contacto con ésta, el dispositivo semiconductor comprende la o las capas semiconductoras fotoactivas 14 y 16,

La invención también tiene como objetivo una celda fotovoltaica 30 que comprende un dispositivo semiconductor 20 tal como se ha descrito anteriormente.

La celda comprende, por ejemplo, tal como se ilustra en la figura 2:

- el dispositivo semiconductor 20 formado por las capas 8, 10, 12', 22 y 24;
- 25 - un revestimiento de electrodo transparente 32, por ejemplo, de $\text{ZnO}:\text{Al}$, formado sobre la primera capa fotoactiva 22, y sobre la capa tampón 24 en caso de presencia de esta última, con interposición eventual entre el revestimiento de electrodo transparente 32 y el dispositivo semiconductor 20 de una capa pasivante 34, por ejemplo de ZnO intrínseca o de ZnMgO intrínseca.

30 El revestimiento de electrodo transparente 32 comprende como variante una capa de óxido de zinc dopado con galio, o boro, o también una capa de ITO.

De forma general, se trata de un material conductor transparente (TCO) de cualquier tipo adecuado.

35 Para una buena conexión eléctrica y una buena conductancia, se deposita a continuación de forma opcional una rejilla metálica (no representada en la figura 2) sobre el revestimiento de electrodo transparente 32, por ejemplo, a través de una máscara, por ejemplo, por haz de electrones. Se trata, por ejemplo, de una rejilla de Al (aluminio), por ejemplo de aproximadamente $2\ \mu\text{m}$ de espesor sobre la que se deposita una rejilla de Ni (níquel), por ejemplo de aproximadamente 50 nm de espesor para proteger la capa de Al.

40 La celda 30 se protege a continuación de las agresiones exteriores. Con esta finalidad, comprende, por ejemplo, un contrasustrato (no representado) que cubre el revestimiento de electrodo anterior 32 y laminado en el substrato portador 2 por medio de una capa intercalar de laminado (no representada) de materia termoplástica. Se trata por ejemplo de una hoja de EVA, PU o PVB.

La invención también tiene como objetivo un módulo fotovoltaico que comprende varias celdas fotovoltaicas formadas sobre el mismo substrato 2, conectadas en serie entre sí y obtenidas por recorte de las capas del dispositivo semiconductor 20.

45 La invención también tiene como objetivo un procedimiento de fabricación del dispositivo semiconductor 20 y de la celda fotovoltaica 30 anterior, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de formación de una capa fotoactiva por selenización y/o sulfuración.

Existen numerosos procedimientos conocidos de fabricación de una capa fotoactiva de tipo $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$. Por ejemplo, la capa fotoactiva 22 es una capa CIGS formada de la siguiente forma.

En una primera etapa, los precursores de la capa se depositan sobre el revestimiento de electrodo 6.

Un apilamiento metálico compuesto por una alternancia de capas de tipo CuGa e In se deposita por ejemplo por pulverización catódica por magnetrón a temperatura ambiente, sobre el revestimiento de electrodo 6. Una capa de selenio se deposita a continuación a temperatura ambiente de forma directa sobre el apilamiento metálico, por ejemplo, por evaporación térmica.

5 Como variante, el apilamiento metálico tiene, por ejemplo, una estructura multicapas de tipo Cu/In/Ga/Cu/In/Ga...

En una segunda etapa, el substrato se somete a un tratamiento de calentamiento a alta temperatura denominado RTP ("*Rapid Thermal Process*" en inglés), por ejemplo, a aproximadamente 520°C en una atmósfera compuesta, por ejemplo por azufre gaseoso, por ejemplo a base de S o de H₂S, formando así una capa de CuIn_xGa_{1-x}(S,Se)₂.

10 Una ventaja de este procedimiento es que no necesita una fuente externa de vapor de selenio. La pérdida de una parte del selenio durante el calentamiento se compensa con un depósito en exceso de selenio sobre el apilamiento metálico. El selenio necesario para la selenización es proporcionado por la capa de selenio depositada.

Como variante, la selenización se obtiene sin el depósito de una capa de selenio sino mediante una atmósfera que contiene selenio gaseoso, por ejemplo, a base de Se o de H₂Se, previamente a la exposición a una atmósfera rica en azufre.

15 La etapa de sulfuración permite abstenerse eventualmente de una capa tampón por ejemplo de CdS.

Tal como se ha explicado anteriormente, puede ser ventajoso proceder a un depósito de una capa a base de alcalinos, por ejemplo de sodio, para una dosificación precisa de sodio en la capa fotoactiva.

20 Previamente al depósito del apilamiento metálico de CuGa e In, los alcalinos se introducen, por ejemplo por depósito, sobre la capa anódica de protección 12 a base de molibdeno, de una capa de seleniuro de sodio o de un compuesto que contiene sodio de forma que se introduzcan por ejemplo del orden de $2 \cdot 10^{15}$ átomos de sodio por cm². El apilamiento metálico se deposita directamente sobre esta capa de seleniuro de sodio.

25 Hay que señalar que existen numerosas variantes posibles para formar las capas de Cl(G)S o CZTS, las cuales incluyen por ejemplo la coevaporación de los elementos mencionados anteriormente, el depósito por vapor químico, el depósito electroquímico de metales, seleniuros o calcopiritas, la pulverización reactiva de metales o seleniuros en presencia de H₂Se o H₂S.

De forma general, el procedimiento de fabricación de la capa fotoactiva 22 es de cualquier tipo adecuado.

Todos los procedimientos de fabricación de capas de tipo CIS o CZTS utilizan una etapa de calentamiento a alta temperatura en presencia de selenio y/o de azufre en estado vapor o en estado líquido.

Ejemplos y resultados

30 Las prestaciones de celdas fotovoltaicas que incorporan diferentes revestimientos de electrodos a base de molibdeno se han ensayado con éxito.

En todos los ejemplos, se ha utilizado un substrato portador 2 de vidrio silico-sodo-cálcico de un espesor de 3 mm, con una capa barrera contra los alcalinos formada por Si₃N₄ y con un espesor de 140 nm depositada directamente sobre el substrato portador 2 de vidrio.

35 Las celdas fotovoltaicas se han producido por formación de Cu(In,Ga)(S,Se)₂ en dos etapas. Se ha depositado un apilamiento precursor que contiene Cu, Ga, In y Na mediante pulverización por magnetrón de la forma descrita anteriormente.

A continuación se ha depositado una capa de selenio mediante evaporación térmica.

40 Después se ha transformado el apilamiento precursor en Cu(In,Ga)(S,Ge)₂ mediante un procedimiento de calentamiento rápido RTP en una atmósfera que contiene azufre.

A continuación se ha depositado una capa 24 de CdS, seguida por una capa 32 de ZnO:Al. Se han producido celdas fotovoltaicas con una superficie de apertura de 1,4 cm² mediante el depósito de una rejilla sobre la capa de ZnO:Al. Se han fabricado módulos de 30x30 cm por interconexión monolítica.

45 Las figuras 3a y 3nb ilustran el efecto de la capa barrera contra la selenización. Figura 3b: debido a una alta temperatura y una presión parcial de selenio elevada, el espesor del compuesto Mo(S,Se)₂ formado es de varias centenas de nanómetros, dejando solamente un espesor muy fino de Mo metálico. Figura 3a: la capa barrera contra la selenización impide la selenización de la capa de molibdeno que protege.

50 De la misma forma, la figura 4 es una imagen de microscopía electrónica que muestra un substrato de vidrio de 3 mm, una capa barrera contra los alcalinos a base de nitruro de silicio, de 130 nm, una capa de nitruro de titanio de 30 nm y una capa de 25 nm de molibdeno, antes de tratamiento. La figura 5 muestra a su vez el mismo substrato

que en la figura 4 después del depósito de la capa fotoactiva y selenización. El espesor total del electrodo posterior, incluyendo la capa de Mo(S,Se)_2 y la capa barrera contra la selenización varía entre 460 nm y 480 nm, variando a su vez el espesor de la capa de Mo(S,Se)_2 entre 70 nm y 80 nm.

5 Las figuras 6 y 7 ilustran el coeficiente de conversión energética obtenido en función de los diferentes substratos conductores utilizados.

La figura 6 presenta resultados de experimentación obtenidos para celdas fotovoltaicas que difieren entre sí en el espesor de la capa barrera contra la selenización, de TiON o MoON (ejemplos 1 a 6), y comparando estos resultados con una celda fotovoltaica con un substrato conductor sin capa barrera contra la selenización y capa de molibdeno gruesa (ejemplo 7).

10 El rendimiento de la celda está en ordenadas en %.

Los ejemplos no difieren más que en el revestimiento de electrodo posterior 6 a base de molibdeno.

Ejemplo 1 (MoON 05): vidrio (3 mm)/ Si_3N_4 (140 nm)/ Mo (200 nm)/ MoON (5 nm)/ Mo (30 nm),

Ejemplo 2 (MoON 15): vidrio (3 mm)/ Si_3N_4 (140 nm)/ Mo (200 nm)/ MoON (15 nm)/ Mo (30 nm),

Ejemplo 3 (MoON 30): vidrio (3 mm)/ Si_3N_4 (140 nm)/ Mo (200 nm)/ MoON (30 nm)/ Mo (30 nm),

15 **Ejemplo 4 (TiON 05):** vidrio (3 mm)/ Si_3N_4 (140 nm)/ Mo (200 nm)/ TiON (5 nm)/ Mo (30 nm),

Ejemplo 5 (TiON 15): vidrio (3 mm)/ Si_3N_4 (140 nm)/ Mo (200 nm)/ TiON (15 nm)/ Mo (30 nm),

Ejemplo 6 (TiON 30): vidrio (3 mm)/ Si_3N_4 (140 nm)/ Mo (200 nm)/ TiON (30 nm)/ Mo (30 nm),

Ejemplo 7 (V1209): vidrio (3 mm)/ Si_3N_4 (140 nm)/ Mo (425 nm)

20 Los ejemplos 1 a 6 muestran una ventaja de utilizar una capa barrera a base de TiON mejor que una capa barrera a base de MoON.

Hay que señalar que se entiende por TiON o MoON un oxinitruro con $0 < x < 1$, $x = \text{O}/(\text{O} + \text{N})$, entendiéndose que O y N son las proporciones atómicas.

Se han obtenido mejores resultados con un espesor de 5 nm en el caso de MoON.

En el caso del TiON, el espesor óptimo es de aproximadamente 15 nm.

25 La comparación de los resultados de los ejemplos 1 a 6 con el ejemplo 7 muestra además que es posible obtener prestaciones equivalentes con revestimientos de electrodo que no combinan más que 230 nm de Mo, es decir 195 nm de menos que en el ejemplo 7, es decir una economía sustancial de material.

30 La figura 7 ilustra el mismo tipo de resultados que la figura 4 (es decir, el rendimiento energético en %) pero para módulos completos compuestos por cuarenta células cada uno y utilizando substratos conductores estándar de vidrio/ Si_3N_4 (140 nm)/Mo con diferentes espesores de Mo.:

Ejemplo 8 (TiON 10): vidrio (3 mm)/ Si_3N_4 (140 nm)/ Mo (350 nm)/ TiON (10 nm)/ Mo (30 nm),

Ejemplo 9 (TiON 30): vidrio (3 mm)/ Si_3N_4 (140 nm)/ Mo (350 nm)/ TiON (30 nm)/ Mo (30 nm),

Ejemplo 10 (V1209): vidrio (3 mm)/ Si_3N_4 (140 nm)/ Mo (425 nm),

Se han realizado dos rondas de experimentación (3919 y 3920).

35 Se ha elegido un espesor de molibdeno más grande debido al recorte realizado para definir las diferentes celdas. A pesar de un espesor total de molibdeno inferior a 45 nm en relación al módulo de referencia, los módulos presentan prestaciones que son equivalentes.

40 La figura 8 ilustra los resultados de ensayos de selenización de diferentes revestimientos de electrodos. El espesor del revestimiento de electrodo sobre el que el revestimiento de electrodo se ha selenizado se representa en ordenadas. Para estos ensayos, los revestimientos de electrodos se han recocido a 520°C en una atmósfera que contiene selenio. Se han analizado las muestras siguientes:

Ejemplo 11 (MoON 05): vidrio (3 mm)/ Si_3N_4 (140 nm)/ Mo (200 nm)/ MoON (5 nm)/ Mo (30 nm),

Ejemplo 12 (MoON 15): vidrio (3 mm)/ Si_3N_4 (140 nm)/ Mo (200 nm)/ MoON (15 nm)/ Mo (30 nm),

Ejemplo 13 (MoON 30): vidrio (3 mm)/ Si_3N_4 (140 nm)/ Mo (200 nm)/ MoON (30 nm)/ Mo (30 nm),

Ejemplo 14 (TiON 05): vidrio (3 mm)/ Si₃N₄ (140 nm)/ Mo (200 nm)/ TiON (5 nm)/ Mo (30 nm),

Ejemplo 15 (TiON 15): vidrio (3 mm)/ Si₃N₄ (140 nm)/ Mo (200 nm)/ TiON (15 nm)/ Mo (30 nm),

Ejemplo 16 (TiON 30): vidrio (3 mm)/ Si₃N₄ (140 nm)/ Mo (200 nm)/ TiON (30 nm)/ Mo (30 nm),

Ejemplo 17 (V1209): vidrio (3 mm)/ Si₃N₄ (140 nm)/ Mo (425 nm)

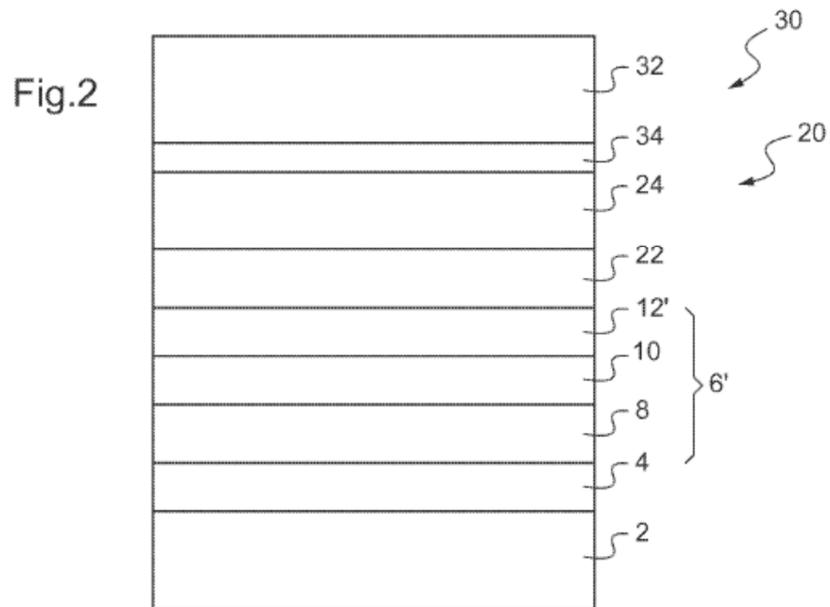
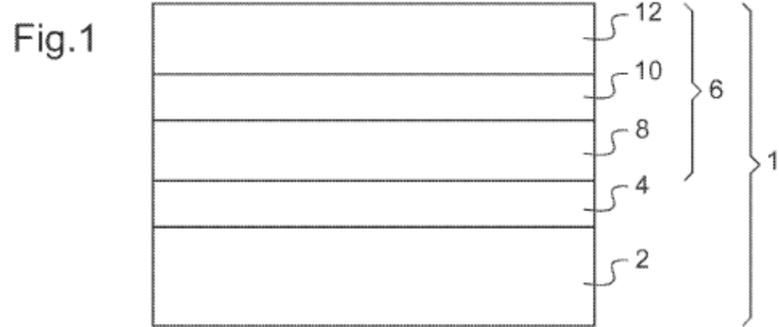
- 5 Tal como se ilustra en la figura 8, una capa barrera contra la selenización, incluso de 5 nm, sea el material de TiON o de MoON, tiene un efecto de protección contra la selenización de la capa principal 8 a base de molibdeno. En todos los ejemplos, la capa superior 12 a base de molibdeno se ha transformado completamente en MoSe₂.

REIVINDICACIONES

1. Substrato conductor (1) para celda fotovoltaica, que comprende un substrato portador (2) y un revestimiento de electrodo (6) formado sobre el substrato portador (2), en el que el revestimiento de electrodo (6) comprende:
- una capa principal (8) a base de molibdeno formada sobre el substrato portador (2);
- 5
- una capa barrera contra la selenización (10) formada sobre la capa principal (8) a base de molibdeno, teniendo la capa barrera contra la selenización (10) un espesor inferior a 50 nm, preferentemente inferior o igual a 30 nm, preferentemente todavía inferior o igual a 20 nm; y
 - sobre la capa barrera contra la selenización (10), una capa superior (12) a base de un metal M apto para formar, después de sufuración y/o selenización, una capa de contacto óhmico con un material semiconductor fotoactivo.
- 10
2. Substrato conductor (1) según la reivindicación 1, en el que la capa barrera contra la selenización (10) es a base de un nitruro o de un oxinitruro metálico eligiéndose el metal M entre el titanio, el molibdeno, el zirconio o el tántalo y con un contenido de oxígeno $x = O/(O+N)$ con $x = 1$ ó $0 < x < 1$.
- 15
3. Substrato conductor (1) según la reivindicación 2, en el que la capa barrera contra la selenización (10) es a base de un oxinitruro metálico, eligiéndose el metal M entre el titanio, el molibdeno, el zirconio o el tántalo y con un contenido de oxígeno $x = O/(O+N)$ con $0 < x < 1$, por ejemplo $0,05 < x < 0,95$, por ejemplo $0,1 < x < 0,9$.
4. Substrato conductor (1) según la reivindicación 1, en el que la capa barrera contra la selenización (10) es un compuesto a base de molibdeno con un contenido elevado de oxígeno y/o de nitrógeno.
- 20
5. Substrato conductor (1) según la reivindicación 4, en el que la capa barrera contra la selenización (10) tiene una resistividad comprendida entre $20 \mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ y $50 \mu\text{Ohm}\cdot\text{cm}$.
6. Substrato conductor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho metal M es apto para formar un compuesto de tipo sulfuro y/o seleniuro semiconductor de tipo p con una concentración de portadores de carga superior o igual a $10^{16}/\text{cm}^3$ y un trabajo de salida superior o igual a 4,5 eV.
- 25
7. Substrato conductor (1) según la reivindicación anterior, en el que dicha capa superior a base de un metal M es a base de molibdeno y/o de tungsteno.
8. Dispositivo semiconductor (20) que comprende un substrato portador (2) y un revestimiento de electrodo (6') formado sobre el substrato portador (2), comprendiendo el revestimiento de electrodo (6'):
- una capa principal (8) a base de molibdeno;
- 30
- una capa barrera contra la selenización (10) formada sobre la capa principal (8) a base de molibdeno, teniendo la capa barrera contra la selenización (10) un espesor inferior a 50 nm;
 - una capa fotoactiva (22) de un material semiconductor fotoactivo a base de calcopirita de cobre y de selenio y/o de azufre, por ejemplo un material de tipo $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, principalmente CIS o CIGS, o incluso un material de tipo $\text{Cu}_2(\text{Zn,Sn})(\text{S,Se})_4$, estando formada la capa fotoactiva (22) sobre la capa barrera contra la selenización (10); y
- 35
- entre la capa barrera contra la selenización (10) y la capa fotoactiva (22), una capa de contacto óhmico (12') a base de un compuesto de tipo sulfuro y/o seleniuro de un metal M.
9. Dispositivo semiconductor (20) según la reivindicación anterior, en el que el material de la capa de contacto óhmico (12') es un material semiconductor de tipo p con una concentración de portadores de carga superior o igual a $10^{16}/\text{cm}^3$ y un trabajo de salida superior o igual a 4,5 eV.
- 40
10. Dispositivo semiconductor (20) según la reivindicación anterior, en el que la capa de contacto óhmico (12') es a base de un compuesto tipo sulfuro y/o seleniuro de molibdeno y/o de tungsteno.
11. Celda fotovoltaica (30) que comprende un dispositivo semiconductor (20) según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, y un revestimiento de electrodo transparente (32) formado sobre la capa fotoactiva (22).
- 45
12. Procedimiento de fabricación de un substrato conductor (1) para celda fotovoltaica (30), que comprende etapas que consisten en:
- depositar una capa principal (8) a base de molibdeno sobre un substrato portador (2);
 - depositar una capa barrera contra la selenización (10) sobre la capa principal (8) a base de molibdeno, teniendo la capa barrera contra la selenización un espesor inferior a 50 nm;

- depositar, sobre la capa barrera contra la selenización (10), una capa superior (12) a base de un metal M apto para formar, después de sulfuración y/o selenización, una capa de contacto óhmico con un material semiconductor fotoactivo; y
 - transformar la capa superior (12) a base de metal M en un sulfuro y/o seleniuro del metal M.
- 5 **13.** Procedimiento de fabricación según la reivindicación 12, que comprende una etapa de formación de una capa fotoactiva (22) mediante selenización y/o sulfuración, sobre dicha capa superior (12) a base de un metal M, realizándose la etapa de transformación de dicha capa superior a base de un metal M (12) antes o durante la formación de dicha capa fotoactiva (22), preferentemente durante.
- 10 **14.** Procedimiento de fabricación según la reivindicación 12 ó 13, en el que, después de sulfuración y/o selenización, dicha capa superior (12) es a base de un semiconductor de tipo p con una concentración de portadores de carga superior o igual a $10^{16}/\text{cm}^3$ y un trabajo de salida superior o igual a 4,5 eV.
- 15.** Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que la etapa de formación de la capa fotoactiva (22) comprende una etapa de selenización y/o sulfuración a una temperatura superior o igual a 300°C.

15



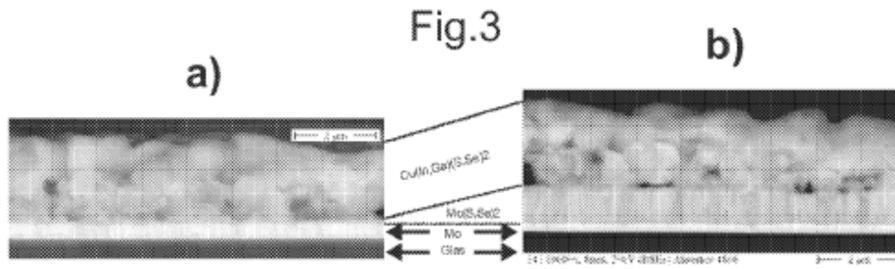


Fig.4

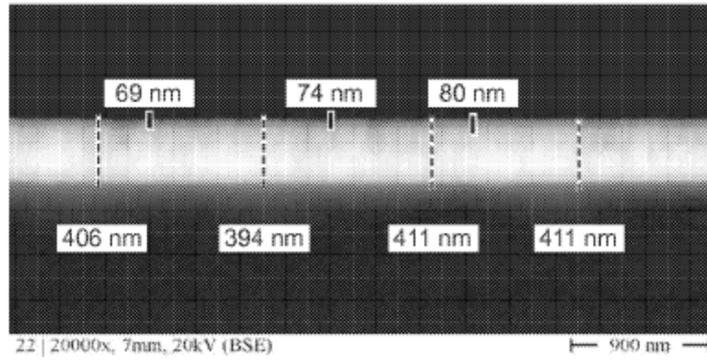


Fig.5

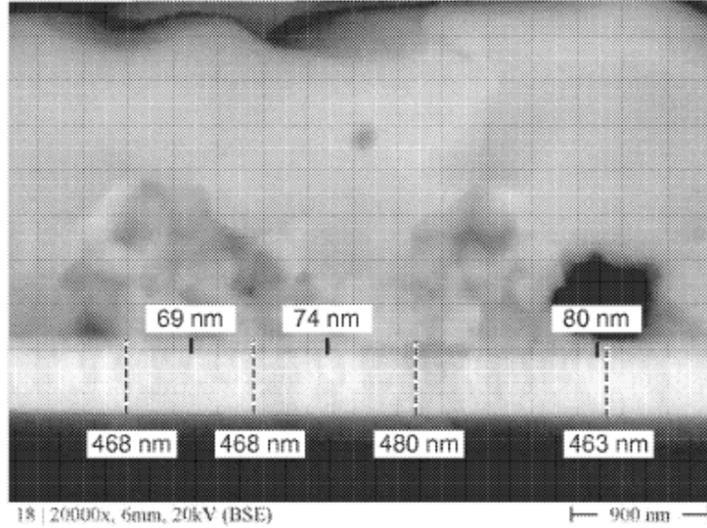


Fig.6

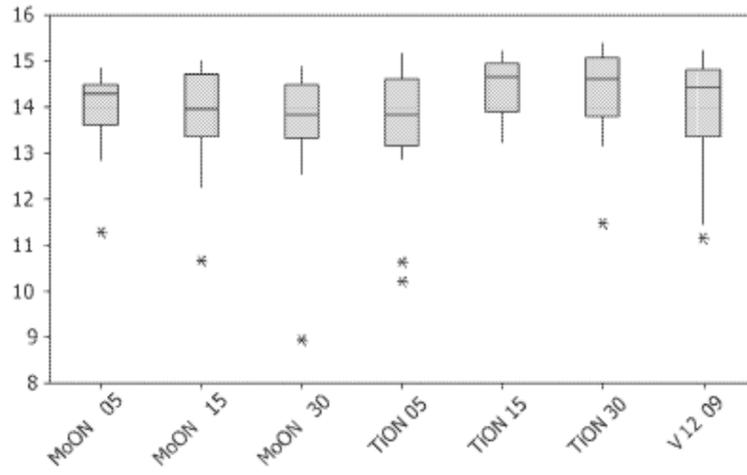


Fig.7

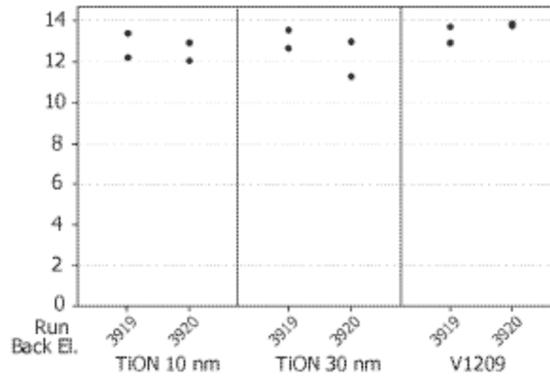


Fig.8

