

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 449**

51 Int. Cl.:

**H01L 31/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2014 PCT/CN2014/094506**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016 WO16101097**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2014 E 14908668 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 3238228**

54 Título: **Método para producir un sistema de capas para células solares de película delgada que tienen una capa tampón de sulfuro de indio y de sodio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.04.2020**

73 Titular/es:  
**BENGBU DESIGN & RESEARCH INSTITUTE FOR  
GLASS INDUSTRY (100.0%)  
No. 1047 Tushan Road  
Bengbu, Anhui 233010, CN**

72 Inventor/es:  
**PALM, JORG;  
POHLNER, STEPHAN;  
HAPP, THOMAS;  
DALIBOR, THOMAS;  
JOST, STEFAN;  
DIETMUELLER, ROLAND y  
VERMA, RAJNEESH**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 753 449 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

Método para producir un sistema de capas para células solares de película delgada que tienen una capa tampón de sulfuro de indio y de sodio

5 La presente invención está en el área técnica de la fabricación de células solares y se refiere a un método para producir un sistema de capas para células solares de película delgada con una capa tampón de sulfuro de sodio e indio.

10 Los sistemas de capas fotovoltaicas para células solares para la conversión directa de la luz solar en energía eléctrica son bien conocidos. El término "células solares de película delgada" se refiere a sistemas de capas con grosor de solo unos pocos micrómetros que requieren sustratos (soporte) para una estabilidad mecánica adecuada. Sustratos conocidos incluyen vidrio inorgánico, plásticos (polímeros), o metales, en particular, aleaciones metálicas y pueden, dependiendo del grosor de la capa respectiva y de las propiedades del material específico, estar diseñados como placas rígidas o películas flexibles.

15 Los sistemas de capas para células solares de película delgada están disponibles en el mercado en diversos diseños, dependiendo del sustrato y los materiales aplicados sobre el mismo. Los materiales están seleccionados tal que el espectro solar incidente es utilizado al máximo. Debido a las propiedades físicas y las calidades de manipulación técnica, los sistemas de capas con silicio amorfo, micromorfo o policristalino, telururo de cadmio (CdTe), arseniuro de galio (GaAs), sulfuro selenuro de cobre, indio (galio)  $(\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2)$  y sulfoselenuro de cobre, cinc y estaño (CZTS del grupo de las quateritas, así como semiconductores orgánicos son particularmente adecuados para células solares de película delgada. El semiconductor pentenario  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  pertenece al grupo de los semiconductores de calcopirita, que se designan con frecuencia como CIS (diselenuro de cobre e indio o disulfuro de cobre e indio) o CIGS (diselenuro de cobre, indio y galio, disulfuro de cobre, indio y galio o disulfoselenuro de cobre, indio y galio. En la forma abreviada CIGS, S puede representar selenio, azufre o una mezcla de ambos calcógenos.

25 Las actuales células solares de película delgada y los módulos solares basados en  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  requieren una capa tampón entre una capa de absorbedor conductora tipo p  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  y un electrodo frontal conductor tipo n. El electrodo frontal incluye normalmente óxido de cinc (ZnO). De acuerdo con el conocimiento actual, esta capa tampón permite la adaptación electrónica entre el material absorbedor y el electrodo frontal. Además, ofrece protección frente a daño por pulverización catódica en la subsiguiente etapa de proceso de deposición del electrodo frontal por pulverización catódica asistida por campo magnético DC. Adicionalmente, construyendo una capa intermedia de alta resistencia entre semiconductores tipos p y n, se evita la actual fuga desde zonas electrónicamente buenas conductoras a zonas poco conductoras. Hasta la fecha, el sulfuro de cadmio (CdS) es el material que se ha usado con más frecuencia como capa tampón. Para producir buena eficiencia de las células, se ha depositado sulfuro de cadmio químicamente por vía húmeda en un proceso de baño químico (proceso CBD). Sin embargo, asociado con este está la desventaja de que el proceso químico en húmedo no se ajusta bien al ciclo de proceso de la actual producción de células solares de película delgada de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ . Otra desventaja de la capa tampón de CdS consiste en que esta incluye el cadmio metálico pesado tóxico. Esto crea mayores costes de producción puesto que deben adoptarse mayores precauciones de seguridad en el proceso de producción, por ejemplo, en el desechado del agua residual. La eliminación del producto puede causar mayores costos para el cliente puesto que, dependiendo de las leyes locales, el fabricante puede verse obligado a recuperar, a desechar o a reciclar el producto.

40 Por consiguiente, se han probado diversas alternativas al tampón elaborado de sulfuro de cadmio para diferentes absorbedores de la familia de los semiconductores de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ , por ejemplo, ZnMgO depositado por pulverización catódica, Zn(S,OH) depositado por CBD, In(O,OH) depositado por CBD, y sulfuro de indio depositado por deposición de capa atómica (ALD), deposición por reacción de gas de capa iónica (ILGAR), pirólisis por pulverización o procesos de deposición química de vapor (PVD), tales como evaporación térmica o pulverización catódica. Sin embargo, estos materiales aún no son adecuados para su uso comercial como un tampón para células solares basadas en  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ , puesto que estos no consiguen las mismas eficiencias que aquellos con una capa tampón de CdS. La eficiencia describe la relación de potencia incidente a potencia eléctrica producida por una célula solar y es como mucho aproximadamente 20% para capas tampón de CdS para células de laboratorio sobre pequeñas superficies y entre 10% y 15% para módulos de área mayor. Adicionalmente, capas tampón alternativas presentan inestabilidades excesivas, efectos de histéresis, o degradaciones en la eficiencia cuando son expuestas a la luz, el calor y/o la humedad.

50 Otra desventaja de las capas tampón de CdS reside en el hecho de que el sulfuro de cadmio es un semiconductor con una banda prohibida electrónica directa de aproximadamente 2,4 eV. Por consiguiente, en una célula solar de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ , ya con un grosor de película de CdS de apenas 10 nm, la luz incidente es absorbida en gran medida. La luz absorbida en la capa tampón se pierde para el rendimiento eléctrico puesto que los portadores de carga generados en esta capa se recombinan inmediatamente y hay muchos defectos cristalinos en esta región de la heterounión y en el material tampón que actúa como centros de recombinación. Como resultado, la eficiencia de la célula solar se reduce, lo cual no es ventajoso para una célula solar de película delgada.

55 Se conoce un sistema de capas con una capa tampón basada en sulfuro de indio, por ejemplo, del documento WO 2009/141132 A2. El sistema de capas consiste en un absorbedor de calcopirita de la familia CIGS y, en particular, consiste en  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  en conjunción con una capa tampón elaborada de sulfuro de indio. La capa tampón de

sulfuro de indio ( $\text{In}_v\text{S}_w$ ) tiene, por ejemplo, una composición ligeramente rica en indio con  $v/(v+w)=41\%$  a  $43\%$ . La capa tampón de sulfuro de indio puede depositarse con diversos métodos químicos por vía no húmeda, por ejemplo, por evaporación térmica, evaporación de haz de electrones, deposición por reacción de gas de capa iónica (ILGAR), pulverización catódica (pulverización), deposición de capa atómica (ALD) o pirólisis por pulverización.

- 5 En el desarrollo hasta la fecha de estos sistemas de capas y los métodos de producción, se ha demostrado, sin embargo, que la eficiencia de las células solares con una capa tampón de sulfuro de indio es menor que las que tienen capas tampón de CdS. Se conoce un proceso para fabricar una capa tampón de sulfuro de sodio e indio sobre una capa de absorbedor basada en CIGs- por Barreau *et al.*: "New Cd-free buffer layer deposited by PVD:  $\text{In}_2\text{S}_3$  containing Na compounds", THIN SOLID FILMS, vol. 431-432, 1 de mayo de 2003 (2003-05-01), páginas 326-329. En esta publicación, la capa tampón contiene sulfuro de sodio e indio de acuerdo con la fórmula  $\text{In}_{21,33-x}\text{Na}_x\text{S}_{32}$  donde  $0 \leq x \leq 0,8$ . La capa tampón se forma por evaporación de capas delgadas de fluoruro de indio y sodio depositadas secuencialmente sobre el sustrato, seguido de una sulfurización de la mezcla de fluoruro de indio y sodio.

- 10 Se conoce una capa tampón basada en sulfuro de indio aleado con sodio por Barreau *et al.*: "Study of the new  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  containing Na thin films. Part II: Optical and electrical characterization of thin films", Journal of Crystal Growth, 241 (2002), páginas 51-56.

- 15 Como resultados de la Fig. 5 de esta publicación, por medio de un incremento en la fracción de sodio desde 0% hasta 6% en átomos en la capa tampón, la banda prohibida aumenta hasta valores de hasta 2,95 eV. Sin embargo, puesto que la capa tampón tiene, entre otras, la tarea de adaptación de banda de la capa de absorbedor al electrodo frontal, tal elevada banda prohibida en la interacción con materiales absorbedores típicos da lugar a una degradación de las propiedades eléctricas de las células solares.

- 20 Puede obtenerse técnica anterior adicional del documento WO 2013/189968 A1 que describe una capa tampón que contiene cloruro sulfuro de sodio e indio de acuerdo con la fórmula  $\text{Na}_x\text{In}_y\text{S}_z\text{Cl}_2$  donde  $0,05 \leq x < 0,2$  o  $0,2 \leq x \leq 0,5$ ,  $1 \leq y < 2$ , y  $0,6 \leq z < 1,4$ .

- 25 En contraste, el objeto de la presente invención consiste en proporcionar un sistema de capas para células solares de película delgada con una capa de absorbedor, basada en un semiconductor compuesto de calcopirita, y una capa tampón que tiene alta eficiencia y alta estabilidad, cuya producción debe ser económica y medioambientalmente segura. Este y otros objetos se consiguen por un método para producir un sistema de capas con las características de las reivindicaciones independientes. Formas de realización ventajosas de la invención se indican mediante las características de las reivindicaciones dependientes.

- 30 El método de acuerdo con la invención para producir un sistema de capas para células solares de película delgada incluye la producción de una capa de absorbedor para absorber luz. La capa de absorbedor contiene un semiconductor compuesto de calcopirita, en particular  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ ,  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga},\text{Al})(\text{S},\text{Se})_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  o  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ . En una forma de realización ventajosa de la capa de absorbedor, esta está elaborada de tal semiconductor compuesto de calcopirita.

- 35 Ventajosamente, la capa de absorbedor se aplica sobre un sustrato en el electrodo posterior en un proceso de RTP ("procesado térmico rápido") (del inglés "rapid thermal processing"). Para capas de absorbedor de  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ , primero se deposita una capa de precursor sobre el sustrato con un electrodo posterior. La capa de precursor contiene los elementos cobre, indio y galio, que se aplican por pulverización catódica. En el momento del revestimiento por la capa de precursor, se introduce una dosis de sodio deseada en la capa de precursor, como es conocido, por ejemplo, por el documento EP 715 358 B1. Adicionalmente, la capa de precursor contiene selenio elemental, que se aplica por evaporación térmica. Durante estos procesos, la temperatura del sustrato está por debajo de  $100^\circ\text{C}$  tal que los elementos permanecen sustancialmente sin reaccionar como una aleación metálica y selenio elemental. Por consiguiente, esta capa de precursor se hace reaccionar en un método de procesado térmico rápido (RTP) en una atmósfera que contiene azufre para formar un semiconductor de calcogenuro  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ .

- 45 El método de acuerdo con la invención para producir un sistema de capas incluye adicionalmente la producción de una capa tampón dispuesta sobre la capa de absorbedor, capa tampón que contiene sulfuro de sodio e indio de acuerdo con la fórmula molecular  $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$  donde  $0,063 \leq x \leq 0,625$  y  $0,681 \leq y \leq 1,50$ . La fórmula molecular  $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$  describe las fracciones molares de sodio, indio y azufre en la capa tampón basadas en sulfuro de sodio e indio, donde el índice x indica la cantidad de sustancia de sodio y para la cantidad de sustancia de indio, el índice x y otro índice y es definitivo, estando la cantidad de sustancia de indio determinada a partir del valor de  $y-x/3$ . Para la cantidad de sustancia de azufre, el índice es siempre 1. Con el fin de obtener la fracción molar de una sustancia en % en átomos, el índice de la sustancia se divide por la suma de todos los índices de la fórmula molecular. Si, por ejemplo,  $x = 1$  e  $y = 1,33$ , esto proporciona la fórmula molecular  $\text{NaInS}$ , donde sodio, indio y azufre, basados en sulfuro de sodio e indio, tienen cada uno una fracción molar de aproximadamente 33% en átomos.

- 55 Tal como se usa aquí y a continuación, la fracción molar de una sustancia (elemento) de sulfuro de sodio e indio describe en % en átomos la fracción de la cantidad de sustancia de esta sustancia (elemento) en sulfuro de sodio e indio basado en la suma de las cantidades de sustancia de todas las sustancias (elementos) de la fórmula molecular. La fracción molar de una sustancia basada en sulfuro de sodio e indio corresponde a la fracción molar de la sustancia

en la capa tampón, si no hay elementos diferentes de sodio, indio y azufre presentes en la capa tampón o estos elementos tienen una fracción insignificante.

La capa tampón está compuesta de (o realizada en) sulfuro de sodio e indio de acuerdo con la fórmula molecular  $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$  donde  $0,063 \leq x \leq 0,625$  y  $0,681 \leq y \leq 1,50$  y uno o una pluralidad de componentes (impurezas) diferentes de sulfuro de sodio e indio. En una forma de realización ventajosa de la invención, la capa tampón consiste sustancialmente en sulfuro de sodio e indio de acuerdo con la fórmula molecular  $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$  donde  $0,063 \leq x \leq 0,625$  y  $0,681 \leq y \leq 1,50$ . Esto significa que los componentes (impurezas) de la capa tampón diferentes de sulfuro de sodio e indio tienen una fracción insignificante. Es posible, sin embargo, que los componentes (impurezas) de la capa tampón diferentes de sulfuro de sodio e indio tengan una fracción no insignificante. Si no está basada en los elementos de la forma molecular de un sulfuro de sodio e indio, la fracción molar de una sustancia (impureza) en % en átomos describe la fracción de la cantidad de sustancia de esta sustancia basándose en la suma de las cantidades de sustancia de todas las sustancias en la capa tampón (es decir, basada en sulfuro de sodio e indio e impurezas).

De acuerdo con la invención, en la etapa b) antes citada para producir la capa tampón, la capa tampón se produce basándose en al menos un compuesto de tioindato de sodio. Al menos un compuesto de tioindato de sodio se usa como material de partida (fuente) para producir la capa tampón. Aquí y a continuación, el término “compuesto de tioindato de sodio” significa un compuesto químico ternario, que está compuesto de los elementos sodio (Na), indio (In) y azufre (S). Los elementos pueden estar presentes en el compuesto de tioindato de sodio en cada caso en diferentes estados de oxidación.

Es esencial que la producción de la capa tampón tenga lugar sin deposición de sulfuro de indio, en contraposición con el método que se presenta en la solicitud de patente internacional no publicada PCT/EP2014/063747. En particular, para la producción de la capa tampón no se produce deposición separada de sulfuro de indio. Así, ni el sulfuro de indio ni el indio y el azufre se usan como material de partida (fuente) para la deposición de sulfuro de indio. Aquí y a continuación, el término “sulfuro de indio” significa un compuesto químico binario, que está compuesto de los elementos indio (In) y azufre (S), por ejemplo,  $\text{InS}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  y  $\text{In}_6\text{S}_7$ . Los elementos pueden estar presentes en el sulfuro de indio en diferentes estados de oxidación.

Por ejemplo, aunque no obligatorio, la capa tampón se produce solo basándose en al menos un compuesto de tioindato de sodio, es decir, no se usa para producir la capa tampón ninguna de las sustancias diferentes del al menos un compuesto de tioindato de sodio.

Preferiblemente, la capa tampón se produce basándose en una o una pluralidad de compuestos de tioindato de sodio, seleccionados de  $\text{NaIn}_3\text{S}_5$ ,  $\text{NaIn}_5\text{S}_8$  y  $\text{NaInS}_2$ . Posiblemente, también podrían usarse otros compuestos de tioindato de sodio, tales como  $\text{NaIn}_5\text{S}_7$  o  $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$ .

La formulación, de acuerdo con la cual se produce la capa tampón “basándose en al menos un compuesto de tioindato de sodio”, incluye tanto el caso de que la estequiometría de la capa tampón con respecto a los componentes sodio, indio y azufre corresponde a la estequiometría de estos componentes en el al menos un compuesto de tioindato de sodio usado como material de partida, y también el caso de que la estequiometría de la capa tampón con respecto a los componentes sodio, indio y azufre no corresponde a la estequiometría de estos componentes en el al menos un compuesto de tioindato de sodio usado como material de partida.

El uso de al menos un compuesto de tioindato de sodio ternario para producir la capa tampón cuenta con sus ventajas relativas a la tecnología del proceso sustanciales comparadas con otros métodos. Una ventaja importante es la sencilla calidad de manipulación de los compuestos de tioindato de sodio ternarios con respecto al carácter higroscópico, toxicidad e inflamabilidad, comparado con un método de producción en el que se deposita sulfuro de indio. Además, la producción de la capa tampón es posible con un número relativamente pequeño de materiales de partida (en el caso más sencillo, solo un compuesto de tioindato de sodio), lo cual significa que la complejidad del proceso de producción y, por tanto, los costes de producción del sistema de capas pueden reducirse de forma significativa.

De acuerdo con una forma de realización ventajosa del método de acuerdo con la invención, la capa tampón se produce depositando un único compuesto de tioindato de sodio o depositando una pluralidad de compuestos de tioindato de sodio diferentes entre sí sobre la capa de absorbedor. En este caso, la estequiometría de la capa de absorbedor con respecto a los componentes sodio, indio y azufre corresponde a la estequiometría de estos compuestos en el al menos un compuesto de tioindato de sodio usado como material de partida.

En principio, todos los métodos de deposición química-física son adecuados para producir la capa tampón. Ventajosamente, la capa tampón de acuerdo con la invención se aplica sobre la capa de absorbedor por deposición química en baño en húmedo, deposición de capa atómica (ALD), deposición por reacción de gas de capa iónica (ILGAR), pirólisis por pulverización, deposición química de vapor (PVD), o deposición física de vapor (PVD). La capa tampón de acuerdo con la invención se deposita preferiblemente por pulverización (pulverización catódica), evaporación térmica o evaporación por haz de electrones, en particular de fuentes separadas para al menos uno o varios compuestos de tioindato de sodio.

La capa tampón de acuerdo con la invención se deposita ventajosamente con un método de vacío. El método de vacío tiene la ventaja particular de que en el vacío, se evita la incorporación de oxígeno o hidróxido. Se cree que los

componentes hidróxido en la capa tampón son responsables de cambios de corta duración en la eficiencia bajo el efecto del calor y la luz. Adicionalmente, los métodos de vacío tienen la ventaja de que el método funciona sin química en húmedo y puede usarse equipo de revestimiento a vacío convencional.

5 De acuerdo con otra forma de realización ventajosa del método de acuerdo con la invención, en la etapa b), la capa  
 10 tampón es depositada desde la fase gaseosa sobre la capa de absorbedor, donde la concentración de al menos un  
 componente del material a depositar es reducida en su fase gaseosa, y así, antes de su deposición sobre la capa de  
 absorbedor, comparada con la concentración de este componente en el material de partida (compuesto de tioindato  
 de sodio). Así, por ejemplo, la concentración del componente azufre puede reducirse en su fase gaseosa comparada  
 15 con la concentración en el material de partida (compuesto de tioindato de sodio). En este caso, la estequiometría de  
 la capa tampón con respecto a los componentes sodio, indio y azufre ya no corresponde a la estequiometría de estos  
 componentes en el al menos un compuesto de tioindato de sodio usado como material de partida. La concentración  
 de un componente puede reducirse en la fase gaseosa, por ejemplo, mediante un elemento introducido en una cámara  
 de deposición para la deposición de la capa tampón, denominado habitualmente "elemento desgasificador", sobre el  
 cual el componente se une físicamente y/o químicamente. Las diversas medidas para reducir la concentración de un  
 20 componente en su fase gaseosa son bien conocidas *per se* para un experto en la técnica, por ejemplo, por la solicitud  
 de patente internacional WO 2011/104235, tal que esta necesidad no se tratará con detalle aquí. Gracias a esto, es  
 ventajosamente posible influir selectivamente en la estequiometría de los componentes sodio, indio y azufre en la capa  
 tampón en particular para mejorar la eficiencia de las células solares.

20 En una forma de realización ventajosa del método de acuerdo con la invención, la capa de absorbedor es transportada,  
 en un método en línea o en un método de rotación, delante de un haz de vapor de un compuesto de tioindato de sodio  
 o delante de una pluralidad de haces de vapor de compuestos de tioindato de sodio diferentes entre sí con haces de  
 vapor que solapan totalmente, parcialmente o que no solapan. En el contexto de la presente invención, "haz de vapor"  
 se refiere a la región delante de la salida de la fuente que es técnicamente adecuada para la deposición del material  
 25 evaporado sobre un sustrato en términos de velocidad de deposición y homogeneidad. La fuente es, por ejemplo, una  
 célula de efusión, un recipiente para incineración o crisol de un evaporador térmico, un calentador de resistencia, un  
 evaporador de haz de electrones, o un evaporador lineal.

La capa tampón se produce tal que la fracción porcentual (% en átomos) de sulfuro de sodio e indio de acuerdo con  
 la fórmula molecular  $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$  donde  $0,063 \leq x \leq 0,625$  y  $0,681 \leq y \leq 1,50$  (es decir, la suma de las fracciones  
 30 porcentuales respectivas (% en átomos) de los elementos del sulfuro de sodio e indio) en la capa tampón es al menos  
 75%, preferiblemente al menos 80%, más preferiblemente al menos 85%, incluso más preferiblemente al menos 90%,  
 incluso más preferiblemente al menos 95% y, lo más preferiblemente al menos 99%. La capa tampón consiste así en  
 al menos 75% de sulfuro de sodio e indio y un máximo de 25% de componentes diferentes de sulfuro de sodio e indio,  
 preferiblemente de al menos 80% de sulfuro de sodio e indio y un máximo de 20% de componentes diferentes de  
 35 sulfuro de sodio e indio, más preferiblemente de al menos 85% de sulfuro de sodio e indio y un máximo de 15% de  
 componentes diferentes de sulfuro de sodio e indio, incluso más preferiblemente de al menos 90% de sulfuro de sodio  
 e indio y un máximo de 10% de componentes diferentes de sulfuro de sodio e indio, incluso más preferiblemente de  
 al menos 95% de sulfuro de sodio e indio y un máximo de 5% de componentes diferentes de sulfuro de sodio e indio,  
 y lo más preferiblemente de al menos 99% de sulfuro de sodio e indio y un máximo de 1% de componentes diferentes  
 de sulfuro de sodio e indio (todos los datos en % en átomos).

40 Puesto que los elementos de la capa tampón pueden, en cada caso, estar presentes en diferentes estados de  
 oxidación, a todos los estados de oxidación se hace referencia uniformemente a continuación con el nombre del  
 elemento a no ser que se indique de forma explícita de otro modo. Por ejemplo, el término "sodio" se refiere a sodio  
 elemental y a iones sodio así como a sodio en compuestos.

45 Debido a la aleación con sodio, la capa tampón de sulfuro de sodio e indio en los sistemas de capas de acuerdo con  
 la invención tienen ventajosamente una estructura amorfa o cristalina fina. El tamaño medio de partículas está limitado  
 por el grosor de la capa tampón y ventajosamente está en el intervalo de 8 nm a 100 nm y, más preferiblemente en el  
 intervalo de 20 nm a 60 nm, por ejemplo, 30 nm.

Como han demostrado las investigaciones, la difusión interior de cobre (Cu) desde la capa de absorbedor a la capa  
 50 tampón puede inhibirse por la estructura amorfa o cristalina fina de la capa tampón. Esto puede explicarse por el hecho  
 de que el sodio y el cobre tienen los mismos sitios en la red de sulfuro de indio y los sitios están ocupados por sodio.  
 La difusión interior de grandes cantidades de cobre es, sin embargo, nada ventajosa, puesto que la banda prohibida  
 de la capa tampón se reduce por el cobre. Esto da lugar a una mayor absorción de luz en la capa tampón y así en una  
 reducción de la eficiencia. Gracias a una fracción molar de cobre en la capa tampón de menos de 7% en átomos, en  
 particular menos de 5% en átomos, puede garantizarse de forma particular una alta eficiencia de la célula solar.

55 En una forma de realización ventajosa del método de acuerdo con la invención, la capa tampón se produce tal que el  
 sulfuro de sodio e indio está contenido en la capa tampón de acuerdo con la fórmula molecular  $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$  donde  $0,063$   
 $\leq x \leq 0,469$  y  $0,681 \leq y \leq 1,01$ . Fue posible medir eficiencias particularmente altas para estos valores. Las mejores  
 eficiencias hasta ahora se midieron para una capa tampón en la que está contenido sulfuro de sodio e indio de acuerdo  
 con la fórmula molecular  $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$  donde  $0,13 \leq x \leq 0,32$ , y  $0,681 \leq y \leq 0,78$ .

En otra forma de realización ventajosa del método de acuerdo con la invención, la capa tampón se produce tal que la capa tampón tiene una fracción molar de sodio de más de 5% en átomos, en particular más de 7% en átomos, en particular más de 7,2% en átomos. Fue posible medir eficiencias particularmente altas para tal fracción alta de sodio. También se cumple para una capa tampón en la que la relación de las fracciones molares de sodio e indio es mayor de 0,2.

En otra forma de realización ventajosa del método de acuerdo con la invención, la capa tampón se produce tal que esta contiene una fracción molar de un halógeno, en particular cloro, de menos de 7% en átomos, en particular menos de 5% en átomos, siendo preferible que la capa tampón esté totalmente exenta de halógeno. Así, puede obtenerse una eficiencia particularmente alta de la célula solar. Como se ha citado antes, es ventajoso que la capa tampón tenga una fracción molar de cobre menor de 7% en átomos, en particular menor de 5% en átomos, siendo preferible que la capa tampón esté totalmente exenta de cobre.

En otra forma de realización ventajosa del método de acuerdo con la invención, la capa tampón se produce tal que la capa tampón de acuerdo con la invención contiene una fracción molar de oxígeno de un máximo de 10% en átomos. Puede introducirse oxígeno, por ejemplo, a través del vapor de agua residual procedente del equipo de revestimiento. Gracias a una fracción molar de oxígeno < 10% en átomos en la capa tampón, puede garantizarse una eficiencia particularmente alta de la célula solar.

En otra forma de realización ventajosa del método de acuerdo con la invención, la capa tampón se produce tal que esta no tiene fracción sustancial de elementos distintos de sodio, indio y azufre, Cl y O. Esto significa que la capa tampón no se proporciona con otros elementos tales como, por ejemplo, carbono, y contiene, como mucho, fracciones molares de otros elementos de un máximo de 1% en átomos, inevitables desde un punto de vista de la tecnología de producción. Esto hace posible garantizar una alta eficiencia.

En otra forma de realización particularmente ventajosa del método de acuerdo con la invención, la capa tampón se produce tal que la suma de las fracciones molares de todas las impurezas (es decir, de todas las sustancias, que son diferentes de sulfuro de sodio e indio de acuerdo con la fórmula molecular  $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$  donde  $0,063 \leq x \leq 0,625$  y  $0,681 \leq y \leq 1,50$ ) en la capa tampón es un máximo de 25% en átomos, preferiblemente un máximo de 20% en átomos, más preferiblemente un máximo de 15% en átomos, incluso más preferiblemente un máximo de 10% en átomos, incluso más preferiblemente un máximo de 5% en átomos y, lo más preferible, un máximo de 1% en átomos.

En una forma de realización típica, la capa tampón se produce tal que esta consiste en una primera región de capa contigua a la capa de absorbedor y una segunda región de capa contigua a la primera región de capa, donde el grosor de capa de la primera región de capa es menor que el grosor de capa de la segunda región de capa o igual al grosor de capa de la segunda región de capa, y donde la fracción molar de sodio tiene un máximo en la primera región de capa y disminuye tanto hacia la capa de absorbedor como hacia la segunda región de capa.

En otra forma de realización ventajosa del método de acuerdo con la invención, la capa tampón se produce tal que esta tiene un grosor de capa de 10 nm a 100 nm y preferiblemente de 20 nm a 60 nm.

La invención se extiende adicionalmente a un método para producir una célula solar de película delgada, que comprende:

- Preparar un sustrato,
- Disponer un electrodo posterior sobre el sustrato,
- Producir un sistema de capas de acuerdo con el método antes descrito para su producción, donde el sistema de capas está dispuesto sobre el electrodo posterior, y
- Disponer un electrodo frontal sobre el sistema de capas.

El sustrato es preferiblemente un sustrato de metal, vidrio, plástico o cerámica, siendo preferido el vidrio. Sin embargo, también pueden usarse otros materiales soporte transparentes, en particular plásticos. El electrodo posterior incluye ventajosamente molibdeno (Mo) u otros metales. En una forma de realización ventajosa del electrodo posterior, este tiene una capa secundaria de molibdeno, que es contigua a la capa de absorbedor, y una capa secundaria de nitruro de silicio (SiN), que es contigua a la capa secundaria de molibdeno. Tales sistemas de electrodos posteriores son conocidos, por ejemplo, por el documento EP 1356528 A1. El electrodo frontal incluye preferiblemente un óxido conductor transparente (TCO), en particular óxido de cinc dopado con aluminio, galio o boro y/u óxido de estaño e indio (ITO).

### Breve descripción de los dibujos

La invención se explicará ahora con detalle usando una forma de realización ejemplo, haciendo referencia a las figuras adjuntas. Estas representan:

Fig. 1 una vista esquemática en sección transversal de una célula solar de película delgada producida según el

método de acuerdo con la invención con un sistema de capas producido según el método de acuerdo con la invención;

- Fig. 2A un diagrama ternario para la representación de la composición de la capa tampón de sulfuro de sodio e indio de la célula solar de película delgada de la Fig. 1;
- 5 Fig. 2B un detalle ampliado del diagrama ternario de la Fig. 2A con la región reivindicada de acuerdo con la invención;
- Fig. 3A una medición de la eficiencia de la célula solar de película delgada de la Fig. 1 como una función de la relación de sodio e indio de la capa tampón;
- Fig. 3B una medición de la eficiencia de la célula solar de película delgada de la Fig. 1 como una función del contenido de sodio absoluto de la capa tampón;
- 10 Fig. 4 una medición de la banda prohibida de la capa tampón del sistema de capas de la Fig. 1 como una función del contenido de sodio absoluto de la capa tampón;
- Fig. 5 una medición del perfil de profundidad de la distribución de sodio en la capa tampón del sistema de capas de la Fig. 1 con diferentes fracciones de sodio altas;
- 15 Fig. 6 una forma de realización ejemplo de las etapas de proceso de acuerdo con la invención usando un diagrama de flujos;
- Fig. 7 una representación esquemática de un método en línea de acuerdo con la invención para producir la capa tampón;
- Fig. 8 una representación esquemática de un método en línea alternativo de acuerdo con la invención para producir la capa tampón;
- 20 Fig. 9 una representación esquemática de un método de rotación de acuerdo con la invención para producir la capa tampón.

#### Descripción detallada de los dibujos

La Fig. 1 representa, de forma puramente esquemática, una forma de realización ejemplo preferida de una célula solar 100 de película delgada producida según el método de acuerdo con la invención con un sistema 1 de capas producido según el método de acuerdo con la invención en una vista en sección transversal. La célula solar 100 de película delgada incluye un sustrato 2 y un electrodo posterior 3. En el electrodo posterior 3 hay dispuesto un sistema 2 de capas. El sistema 1 de capas incluye una capa de absorbedor 4 y una capa tampón 5. En el sistema 1 de capas están dispuestos una segunda capa tampón 6 y un electrodo frontal 7.

El sustrato 2 está realizado aquí, por ejemplo, en vidrio inorgánico, siendo igualmente posible usar otros materiales aislantes con suficiente estabilidad, así como comportamiento inerte respecto a las etapas de proceso llevadas a cabo durante la producción de la célula solar 100 de película delgada, por ejemplo, plástico, en particular polímeros o metales, en particular aleaciones metálicas. Dependiendo del grosor de capa y de las propiedades específicas del material, el sustrato 2 puede implementarse como una placa rígida o una película flexible. En la presente forma de realización ejemplo, el grosor de capa del sustrato 2, varía, por ejemplo, de 1 mm a 5 mm.

En la superficie de la cara de entrada de luz del sustrato 2 hay dispuesto un electrodo posterior 3. El electrodo posterior 3 está realizado, por ejemplo, en un metal opaco. Por ejemplo, puede estar depositado en el sustrato 2 por deposición de vapor o por pulverización catódica asistida por un campo magnético. El electrodo posterior 3 está realizado, por ejemplo, en molibdeno (Mo), aluminio (Al), cobre (Cu), titanio (Ti), cinc (Zn), o en un sistema multicapa con dicho metal, por ejemplo, molibdeno (Mo). El grosor de capa del electrodo posterior 3 es, en este caso, menor de 1  $\mu\text{m}$ , preferiblemente en el intervalo de 300 nm a 600 nm, y es, por ejemplo, 500 nm. El electrodo posterior 3 sirve como un contacto en la cara posterior de la célula solar 100 de película delgada. Puede estar dispuesta una barrera a álcalis, por ejemplo, realizada en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiON}$  o  $\text{SiCN}$ , entre el sustrato 2 y el electrodo posterior 3. Esto no se muestra con detalle en la Fig. 1.

En el electrodo posterior 3 hay dispuesto un sistema 1 de capas. El sistema 1 de capas incluye una capa de absorbedor 4, realizada, por ejemplo, en  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ , que está aplicada directamente en el electrodo posterior 3. La capa de absorbedor 4 se depositó, por ejemplo, con el proceso RTP descrito en la introducción. La capa de absorbedor 4 tiene, por ejemplo, un grosor de 1,5  $\mu\text{m}$ .

En la capa de absorbedor 4 hay dispuesta una capa tampón 5. La capa tampón 5 contiene  $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$  donde  $0,063 \leq x \leq 0,625$ ,  $0,681 \leq y \leq 1,50$ , preferiblemente  $0,063 \leq x \leq 0,469$ ,  $0,681 \leq y \leq 1,01$  e incluso más preferiblemente  $0,13 \leq x \leq 0,32$ ,  $0,681 \leq y \leq 0,78$ . El grosor de capa de la capa tampón 5 está en el intervalo de 20 nm a 60 nm y es, por ejemplo, 30 nm.

Encima de la capa tampón 5 puede haber dispuesta opcionalmente una segunda capa tampón 6. La capa tampón 6

- contiene, por ejemplo, óxido de cinc no dopado (i-ZnO). Un electrodo frontal 7 que sirve como un contacto en la cara frontal y es transparente a la radiación en el rango del espectro visible ("capa de ventana") está dispuesto encima de la segunda capa tampón 6. Normalmente, para el electrodo frontal 7 se usa un óxido metálico dopado (TCO = óxido conductor transparente), por ejemplo, óxido de cinc (ZnO) dopado con aluminio (Al), no conductor, óxido de cinc (ZnO) dopado con boro (B), u óxido de cinc (ZnO) dopado con galio (Ga). El grosor de capa del electrodo frontal 7 es, por ejemplo, aproximadamente 300 a 1500 nm. Para la protección contra las influencias ambientales, puede aplicarse al electrodo frontal 7 una película de plástico (película de encapsulación) realizada, por ejemplo, en poli(butiral de vinilo) (PVB), etileno acetato de vinilo (EVA), o siliconas.
- Además, puede disponerse una placa de cubierta transparente a la luz solar que esté realizada, por ejemplo, en vidrio extra blanco (vidrio frontal) con un bajo contenido en hierro y con un grosor de por ejemplo, 1 a 4 mm.
- La estructura descrita de una célula solar de película delgada o de un módulo solar de película delgada es bien conocida para un experto en la técnica, por ejemplo, de células solares de película delgada o módulos solares de película delgada disponibles comercialmente y también se han descrito con detalle en numerosos documentos impresos en la literatura de patentes, por ejemplo, el documento DE 19956735 B4.
- En la configuración del sustrato representado en la Fig. 1, el electrodo posterior 3 es contiguo al sustrato 2. Se sobrentiende que el sistema 1 de capas también puede tener una configuración de estructura de sustrato de cubierta, en el que el sustrato 2 es transparente y el electrodo frontal 7 está dispuesto en una superficie del sustrato 2 orientada hacia el lado opuesto de la cara de entrada de la luz.
- El sistema 1 de capas puede servir para la producción de células solares de película delgada conectadas en serie integradas, con el sistema 1 de capas, el electrodo posterior 3 y el electrodo frontal 7 diseñados de una forma conocida *per se* por diversas líneas de diseño ("P1 para el electrodo posterior, "P2" para el contacto electrodo frontal/electrodo posterior, y "P3" para la separación del electrodo frontal).
- La Fig. 2A representa un diagrama ternario para la representación de la composición  $\text{Na}_x\text{In}_{y-x}\text{S}_3$  de la capa tampón 5 de la célula solar 100 de película delgada de la Fig. 1. Las fracciones relativas para los componentes azufre (S), indio (In) y sodio (Na) de la capa tampón 5 están indicados en el diagrama ternario. La región de composición reivindicada de acuerdo con la invención, definida por  $0,063 \leq x \leq 0,625$  y  $0,681 < y < 1,50$ , está definida por la región delimitada por la línea sólida. Los puntos de datos en el interior de la región de composición delimitada indican composiciones ejemplo de la capa tampón 5. La Fig. 2B representa un detalle ampliado del diagrama ternario con la región de composición reivindicada de acuerdo con la invención.
- La línea recta identificada con "Ba", que no es parte de la región de composición reivindicada por la invención, indica una composición para una capa tampón de sulfuro de sodio e indio representada en la publicación de Barreau *et al.* citada en la introducción. Esta puede describirse por la fórmula molecular  $\text{Na}_x\text{In}_{21,33-x}\text{S}_{32}$  donde  $1 \leq x \leq 4$ . Por consiguiente, la línea recta está marcada entre el punto de partida  $\text{In}_2\text{S}_3$  y el punto final  $\text{NaIn}_5\text{S}_8$ . Aquí es característico que las películas delgadas tengan una fracción de sodio máxima de 5% en átomos ( $\text{Na}/\text{In} = 0,12$ ) y que un monocristal tenga una fracción de sodio de 7% en átomos ( $\text{Na}/\text{In} = 0,2$ ). Para estas capas se ha informado de alta cristalinidad.
- Como ya se ha indicado en la introducción, estas capas tampón tienen, con un contenido en sodio de más de 6% en átomos, una banda prohibida de 2,95 eV, lo que da lugar a una adaptación de banda insatisfactoria para el absorbedor o para el electrodo frontal y, así, dan lugar a la degradación de las propiedades eléctricas tales que estas capas tampón no son adecuadas para su uso en células solares de película delgada. El intervalo de composición reivindicado de acuerdo con la invención es imposible, según Barreau *et al.*
- La desventaja se evita de acuerdo con la invención por que la fracción de sodio alcanza valores claramente superiores a  $\text{Na}/\text{In} = 0,12$  o  $0,2$ . Ya que los autores de la invención fueron capaces de demostrar, sorprendentemente, solo por medio de una fracción de azufre relativamente pequeña en la capa tampón 5 que es posible una fracción de sodio superior, con retención de las propiedades de capa satisfactorias para la adaptación de bandas en las células solares. Por ejemplo, con las capacidades para reducir la fracción de azufre en la capa tampón descritas en la solicitud de patente internacional WO 2011/104235, la composición puede controlarse de forma selectiva en una región enriquecida en indio. Así, es posible depositar la capa tampón de sulfuro de sodio e indio bien en modo amorfo, o en una estructura nanocristalina (en lugar de cristalina), puesto que las fases de sulfuro de sodio e indio presentes en la capa tampón tienen diferentes estructuras cristalinas. De este modo, puede inhibirse una difusión hacia el interior de cobre desde la capa de absorbedor a la capa tampón, lo cual mejora las propiedades eléctricas de células solares, en particular, células solares de calcopirita. Debido a la aleación con sodio, la banda prohibida y la concentración de portador de carga de la capa tampón 5 puede ajustarse, por medio de lo cual puede optimizarse la transición desde la capa de absorbedor 4 a través de la capa tampón 5 al electrodo frontal 7. Esto se explica con más detalle a continuación.
- La Fig. 3A representa un diagrama, en el que está representada la eficiencia  $\eta$  (porcentaje) de la célula solar 100 de película delgada de la Fig. 1 frente a la fracción de indio y sodio en la capa tampón 5. Esta es una proyección correspondiente de la Fig. 2A. La Fig. 3B representa un diagrama, en el que está representada la eficiencia  $\eta$  (porcentaje) de la célula solar 100 de película delgada de la Fig. 1 frente a la fracción de sodio absoluta (% atómico)

en la capa tampón 5.

Por ejemplo, la célula solar 100 de película delgada usada para esto contiene un sustrato 2 realizado en vidrio así como un electrodo posterior 3 realizado en una capa barrera de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y una capa de molibdeno. En el electrodo posterior 3 hay dispuesta una capa de absorbedor 4 realizada en  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ , que se depositó de acuerdo con el proceso RTP antes descrito. En la capa de absorbedor 4 hay dispuesta una capa tampón 5 de  $\text{Na}_x\text{In}_{y-x}\text{S}_3$  donde  $0,063 \leq x \leq 0,625$  y  $0,681 \leq y \leq 1,50$ . El grosor de capa de la capa tampón 5 es 50 nm. En la capa tampón 5 hay dispuesta una segunda capa tampón 6 de 100 nm de grosor, que contiene óxido de cinc no dopado. En la segunda capa tampón 6 hay dispuesto un electrodo frontal 7 de 1200 nm de grosor, que contiene óxido de cinc conductor de tipo n. El área de la célula solar 100 de película delgada es, por ejemplo,  $1,4 \text{ cm}^2$ .

En las Fig. 3A y 3B, puede apreciarse que gracias a un aumento de la fracción de indio y sodio ( $\text{Na}/\text{In} > 0,2$ ) o gracias a un aumento del contenido de sodio absoluto ( $\text{Na} > 7\%$  en átomos) de la capa tampón 5, la eficiencia de la célula solar 100 de película delgada puede aumentar de forma significativa comparada con células solares de película delgada convencionales. Como ya se ha indicado, tal alta fracción de sodio puede obtenerse en la capa tampón 5 solo mediante una fracción de azufre relativamente baja. Con la estructura de acuerdo con la invención, fue posible obtener altas eficiencias de hasta 13,5%.

La Fig. 4 representa, para el sistema 1 de capas descrito antes, una medición de la banda prohibida de la capa tampón 5 como una función de la fracción de sodio de la capa tampón 5. Por consiguiente, puede observarse un ensanchamiento de la banda prohibida desde 1,8 eV hasta 2,5 eV con una fracción de sodio de más de 7% en átomos. Gracias a la capa tampón 5 de acuerdo con la invención, puede obtenerse una mejora significativa de la eficiencia de la célula solar 100 de película delgada, sin una degradación de las propiedades eléctricas de la capa (buena adaptación de banda al absorbedor o electrodo frontal mediante una banda prohibida no excesivamente grande).

La Fig. 5 representa un perfil de profundidad de la distribución de sodio en la capa tampón 5 del sistema 1 de capas de la Fig. 1 generado por una medición ToF-SIMS. En abscisas está representada la profundidad normalizada, en ordenadas está representada la intensidad de señal normalizada. La región de 0 a 1 de abscisas marca la capa tampón 5 y la región con valores mayores de 1 marca la capa de absorbedor 4. Se usaron compuestos de sodio con el calcógeno azufre (S), preferiblemente  $\text{Na}_2\text{S}$  como materiales de partida para la aleación de sodio de la capa de sulfuro de indio. También sería igualmente imaginable el uso de un compuesto de sodio con azufre e indio, por ejemplo,  $\text{NaIn}_3\text{S}_5$ . En la capa tampón 5, que se aplica en cada caso sobre una capa de absorbedor 5 de  $\text{CuInGaSSe}$ , están contenidas altas fracciones de sodio diferentes (cantidad 1, cantidad 2). Como referencia se usó una capa tampón de sulfuro de indio no aleada con sodio.

Se desarrolla visiblemente un aumento de la fracción de sodio en la pila de capas debido a la aleación de sodio, a pesar de la deposición uniforme de la aleación en la interfase absorbedor-tampón por medio de mecanismos de difusión, con un ligero enriquecimiento de la fracción de sodio en el desarrollo de la capa tampón 5 ("pico dopante"). La capa tampón 5 puede, al menos en teoría, dividirse en dos regiones, a saber, una primera región de capa contigua a la capa de absorbedor y una segunda región de capa contigua a la primera región de capa, por ejemplo, siendo el grosor de capa de la primera región de capa igual al grosor de capa de la segunda región de capa. Por consiguiente, la fracción molar de sodio tiene un máximo en la primera región de capa y disminuye tanto hacia la capa de absorbedor 4 como también hacia la segunda región de capa. Se mantiene una concentración de sodio específica en todo el grosor de capa en la capa tampón 5. Se cree que la acumulación de sodio en la interfase absorbedor-tampón es atribuible a la alta densidad de defectos en esta posición.

Además de sodio, puede acumularse oxígeno (O) o cinc (Zn) en la capa tampón 5, por ejemplo, por difusión desde la TCO del electrodo frontal 7. Debido a las propiedades higroscópicas de los materiales de partida, también es imaginable una acumulación de agua procedente del aire ambiental. De forma particularmente ventajosa, la fracción de halógeno en la capa tampón de acuerdo con la invención es pequeña, siendo la fracción molar de un halógeno, por ejemplo, cloro, menor de 5% en átomos, en particular menor de 1% en átomos. De forma particularmente ventajosa, la capa tampón 5 está exenta de halógeno.

La Fig. 6 representa un diagrama de flujos de un método de acuerdo con la invención. En una primera etapa, se prepara una capa de absorbedor 4, realizada, por ejemplo, en un material semiconductor de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ . En una segunda etapa, se deposita la capa tampón 5 realizada en sulfuro de sodio e indio. La relación de los componentes individuales en la capa tampón 5 es regulada, por ejemplo, controlando la velocidad de evaporación, por ejemplo, por una pantalla o control de temperatura. En otras etapas de proceso, una segunda capa tampón 6 y un electrodo frontal 7 pueden depositarse en la capa tampón 5. Además, puede producirse el cableado y contacto de la estructura 1 de capa a una célula solar 100 de película delgada o un módulo solar

La Fig. 7 muestra una representación esquemática de un método en línea de acuerdo con la invención para producir una capa tampón 5 realizada en sulfuro de sodio e indio. El sustrato 2 con electrodo posterior 3 y capa de absorbedor 4 es transportado, en un método en línea delante de los haces 11, 12 de vapor de una primera fuente 8 de tioindato de sodio, por ejemplo,  $\text{NaIn}_5\text{S}_8$ , así como una segunda fuente 9 de tioindato de sodio, por ejemplo,  $\text{NaInS}_2$ . La dirección de transporte está indicada por una flecha con el carácter de referencia 10. Los haces 11, 12 de vapor no solapan. De este modo, la capa de absorbedor 4 es revestida primero con una capa delgada de  $\text{NaIn}_3\text{S}_8$ , luego, con una capa

5 delgada de  $\text{NaInS}_2$ , que se mezclan. Ambas fuentes 8, 9 de tioindato de sodio son, por ejemplo, células de efusión, de las cuales se evapora térmicamente tioindato de sodio. Mediante fuentes no solapantes se permite un control de proceso especialmente sencillo. Sería también imaginable que ambas fuentes 8, 9 contengan el mismo compuesto de tioindato de sodio, por ejemplo, solo  $\text{NaIn}_3\text{S}_5$  o solo  $\text{NaIn}_5\text{S}_8$ , o que se use solo una única fuente de tioindato de sodio, por ejemplo, la fuente 8 de tioindato de sodio. De forma alternativa, para depositar la capa tampón 5 es adecuada cualquier otra forma de generar haces 11, 12 de vapor. Fuentes alternativas son, por ejemplo, recipientes para incineración de evaporadores lineales o crisoles de evaporadores de haces de electrones.

10 La Fig. 8 representa un aparato alternativo para la ejecución del método de acuerdo con la invención, donde solo se explican las diferencias relativas al aparato de la Fig. 7 y, de lo contrario, se hace referencia a las afirmaciones anteriores. Por consiguiente, el sustrato 2 es transportado, en un método en línea, delante de los haces 11, 12 de vapor de dos fuentes 8, 9 de tioindato de sodio, donde, en este caso, los haces 11, 12 de vapor solapan parcialmente. También sería imaginable que los haces de vapor solaparan totalmente.

15 La Fig. 9 representa otra forma de realización alternativa del método de acuerdo con la invención que usa el ejemplo de un método de rotación. El sustrato 2 con electrodo posterior 3 y capa de absorbedor 4 está dispuesto en un soporte 13 de muestras rotativo, por ejemplo, un carrusel de muestras. Fuentes 8, 9 de tioindato de sodio dispuestas alternativamente, por ejemplo, una primera fuente 8 con  $\text{NaIn}_5\text{S}_8$  y una segunda fuente 9 de muestras con  $\text{NaInS}_2$  están situadas debajo del soporte 13 de muestras. Durante la deposición de la capa tampón 5, el soporte 13 de muestras está girando. Así, el sustrato 2 se mueve en los haces 11, 12 de vapor y es revestido.

20 A partir de las afirmaciones anteriores, queda claro que por medio de la presente invención, podrían solucionarse las desventajas de capas tampón de CdS previamente usadas en células solares de película delgada, con la eficiencia y la estabilidad de las células solares producidas con ellas también muy buenas o mejores. Al mismo tiempo, el método de producción es, gracias al uso de al menos un compuesto de tioindato de sodio relativamente sencillo desde el punto de vista técnico, económico, efectivo y medioambiental seguro. Se ha demostrado que con el sistema de capas de acuerdo con la invención, pueden obtenerse características de células solares comparablemente buenas puesto que  
25 están presentes con capas tampón de CdS convencionales.

#### Lista de caracteres de referencia

	1	sistema de capas
	2	sustrato
	3	electrodo posterior
30	4	capa de absorbedor
	5	capa tampón
	6	segunda capa tampón
	7	electrodo frontal
	8	primera fuente de tioindato de sodio
35	9	segunda fuente de tioindato de sodio
	10	dirección de transporte
	11	primer haz de vapor
	12	segundo haz de vapor
	13	soporte de muestra
40	100	célula solar de película delgada

## REIVINDICACIONES

1. Método para producir un sistema (1) de capas para células solares (100) de película delgada, donde
- a) se produce una capa de absorbedor (4), donde la capa de absorbedor (4) contiene un semiconductor compuesto de calcopirita, y
- 5 b) se produce una capa tampón (5) en la capa de absorbedor (4), donde la capa tampón (5) contiene sulfuro de sodio e indio de acuerdo con la fórmula  $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$  donde  $0,063 \leq x \leq 0,625$  y  $0,681 \leq y \leq 1,50$ , donde la fracción de porcentaje atómico de sulfuro de sodio e indio en la capa tampón es al menos 75%, y donde la capa tampón (5) se produce sin deposición de sulfuro de indio, usándose al menos un compuesto de tioindato de sodio ternario como material fuente de partida para producir dicha capa tampón.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, donde la capa tampón (5) se produce basándose en al menos un compuesto, seleccionado de los compuestos de tioindato de sodio  $\text{NaIn}_3\text{S}_5$ ,  $\text{NaIn}_5\text{S}_8$  y  $\text{NaInS}_2$ .
3. Método según la reivindicación 1 o 2, donde la capa tampón (5) se produce en la etapa b) por deposición química en baño en húmedo, deposición de capa atómica (ALD), deposición por reacción de gas de capa iónica (ILGAR), pirólisis por pulverización, deposición química de vapor (CVD), o deposición física de vapor (PVD), pulverización catódica, evaporación térmica, o evaporación de haz de electrones, en particular de fuentes separadas para al menos uno o varios compuestos de tioindato de sodio.
- 15 4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde la capa tampón (5) en la etapa b) es depositada desde la fase gaseosa, donde la concentración de al menos un componente del material a depositar es reducida en su fase gas, y por tanto, antes de su deposición en la capa de absorbedor (4).
- 20 5. Método según la reivindicación 4, donde la concentración del al menos un componente del material a depositar es reducida en su fase gaseosa por unión a un material introducido en una cámara de deposición, componente al que puede unirse física y/o químicamente.
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde la capa de absorbedor (4) es transportada, en un método en línea o en un método de rotación, delante de un haz de vapor de un compuesto de tioindato de sodio o delante de una pluralidad de haces de vapor (11, 12) de compuestos de tioindato de sodio diferentes entre sí con haces de vapor que solapan totalmente, parcialmente o que no solapan.
- 25 7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde la capa tampón (5) dispuesta en la capa de absorbedor (4) contiene sulfuro de sodio e indio de acuerdo con la fórmula  $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$  donde  $0,063 \leq x \leq 0,469$  y  $0,681 \leq y \leq 1,01$ .
8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde la capa tampón (5) dispuesta en la capa de absorbedor (4) contiene sulfuro de sodio e indio de acuerdo con la fórmula  $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$  donde  $0,13 \leq x \leq 0,32$  y  $0,681 \leq y \leq 0,78$ .
- 30 9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, donde en la capa tampón (5), la relación de las fracciones molares de sodio e indio es mayor de 0,2.
10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, donde la capa tampón (5) tiene una fracción molar de sodio de más de 5% en átomos, en particular más de 7% en átomos, en particular más de 7,2% en átomos.
- 35 11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, donde la capa tampón (5) contiene una fracción molar de un halógeno, por ejemplo, cloro, o de cobre de menos de 7% en átomos, en particular menos de 5% en átomos.
12. Método según una de las reivindicaciones 1 a 11, donde la capa tampón (5) contiene una fracción molar de oxígeno de menos de 10% en átomos.
- 40 13. Método según una de las reivindicaciones 1 a 12, donde la capa tampón (5) tiene un grosor de capa de 10 nm a 100 nm, en particular de 20 nm a 60 nm, donde la capa tampón (5) es amorfa o cristalina fina.
14. Método según una de las reivindicaciones 1 a 13, donde el semiconductor compuesto de calcopirita está seleccionado de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ ,  $\text{Cu}(\text{In,Ga,Al})(\text{S,Se})_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  y  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ .
15. Método para producir una célula solar (100) de película delgada, que comprende:
- 45 - Preparar un sustrato (2),
- Disponer un electrodo posterior (3) en el sustrato (2),
- Producir un sistema (1) de capas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, donde el sistema (1) de capas está dispuesto en el electrodo posterior (3), y
- 50 - Disponer un electrodo frontal (7) en el sistema (1) de capas.

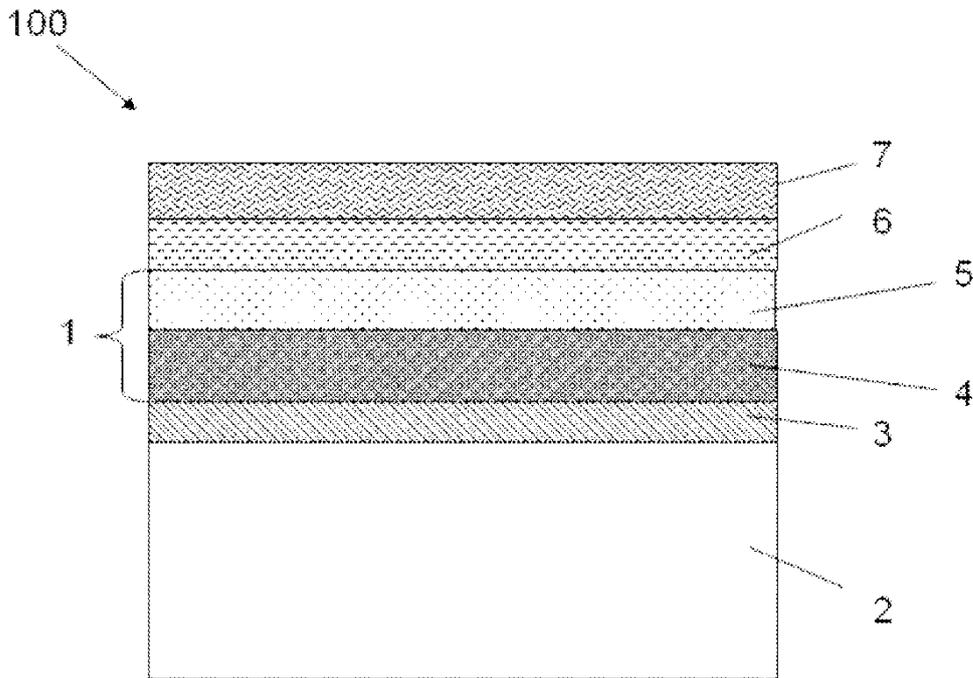


FIG. 1

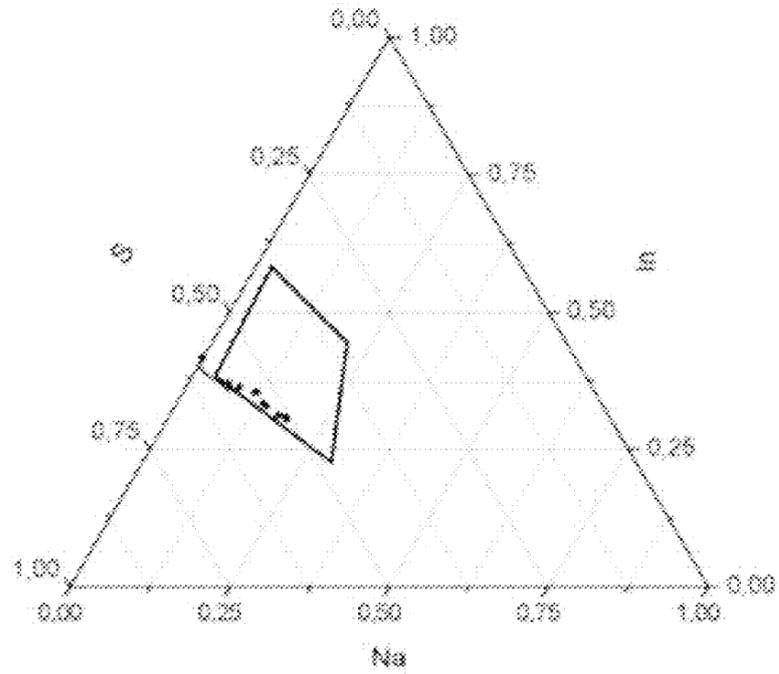


FIG. 2A

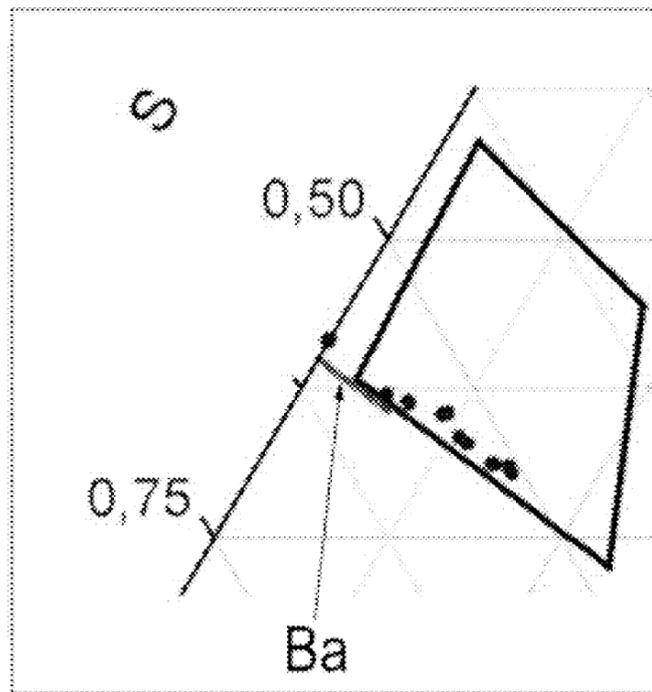


FIG. 2B

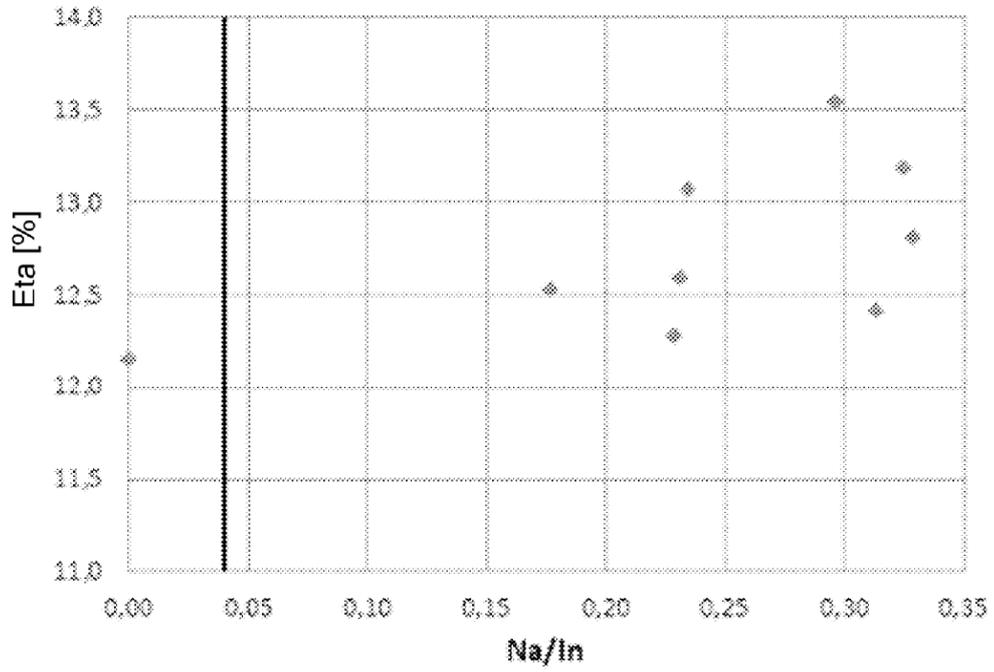


FIG. 3A

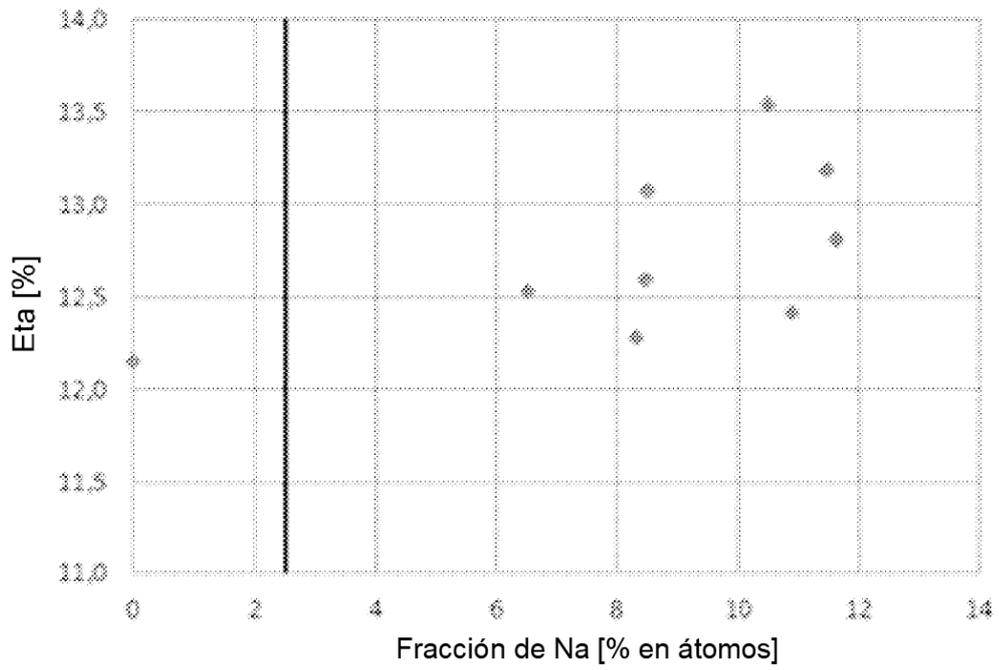


FIG. 3B

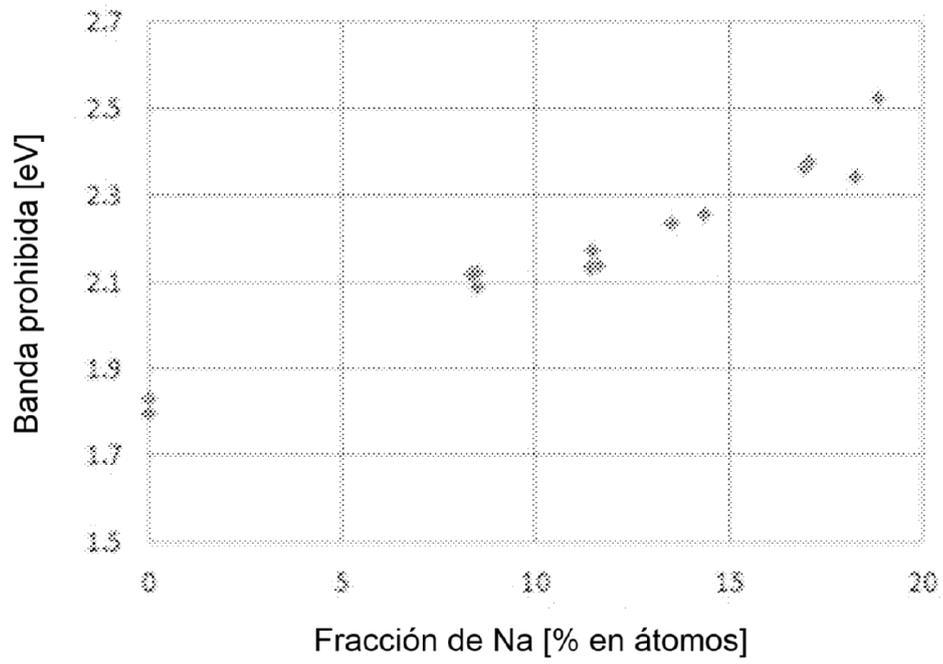


FIG. 4

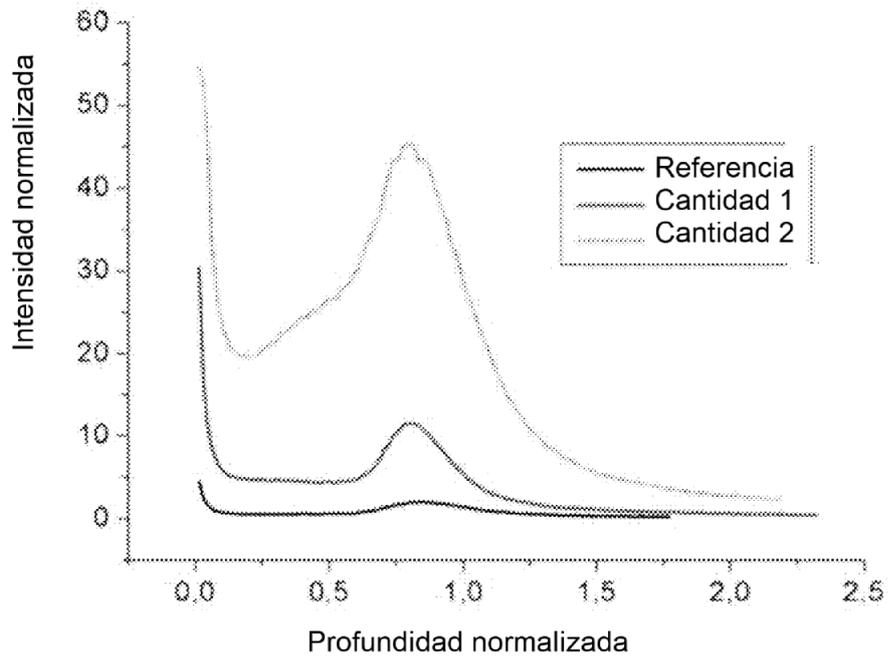


FIG. 5

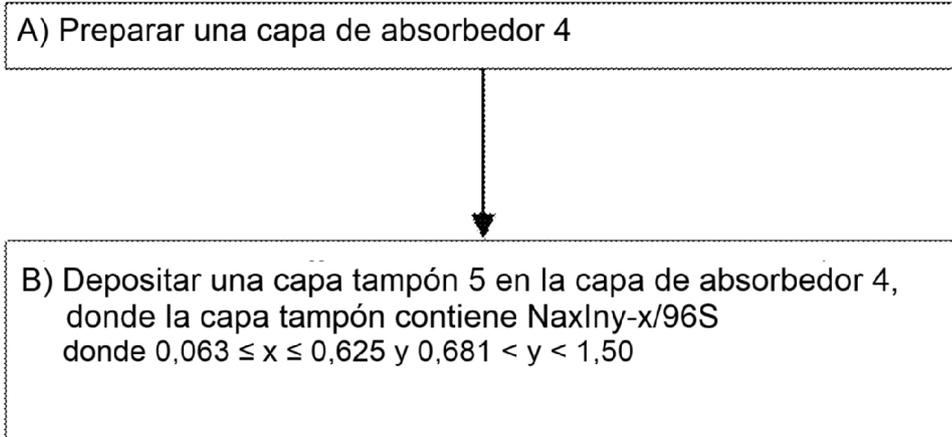


FIG. 6

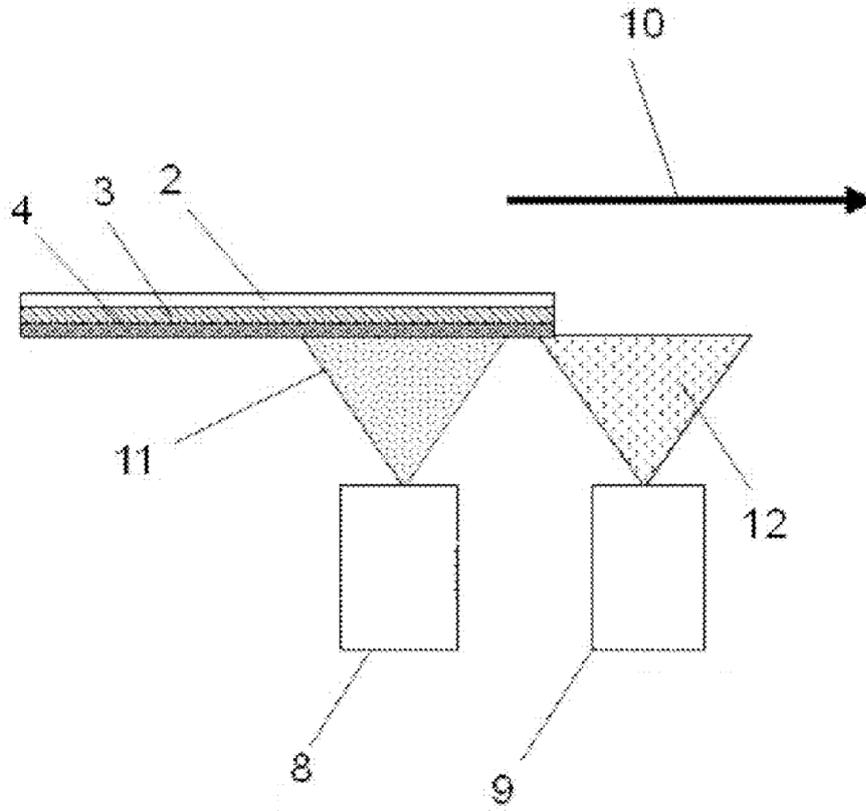


FIG. 7

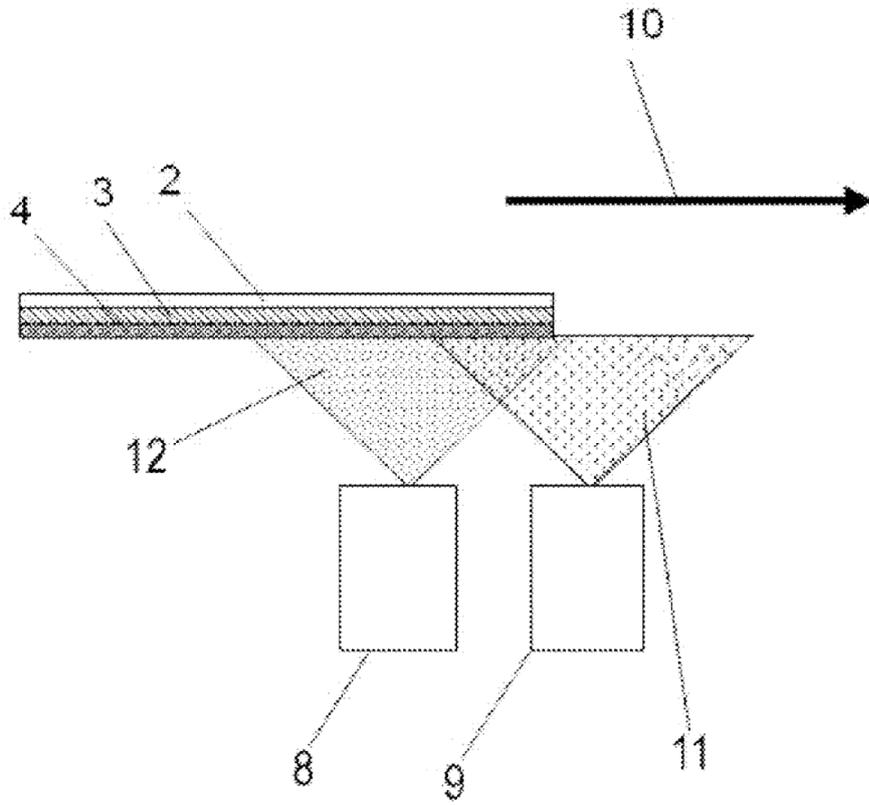


FIG. 8

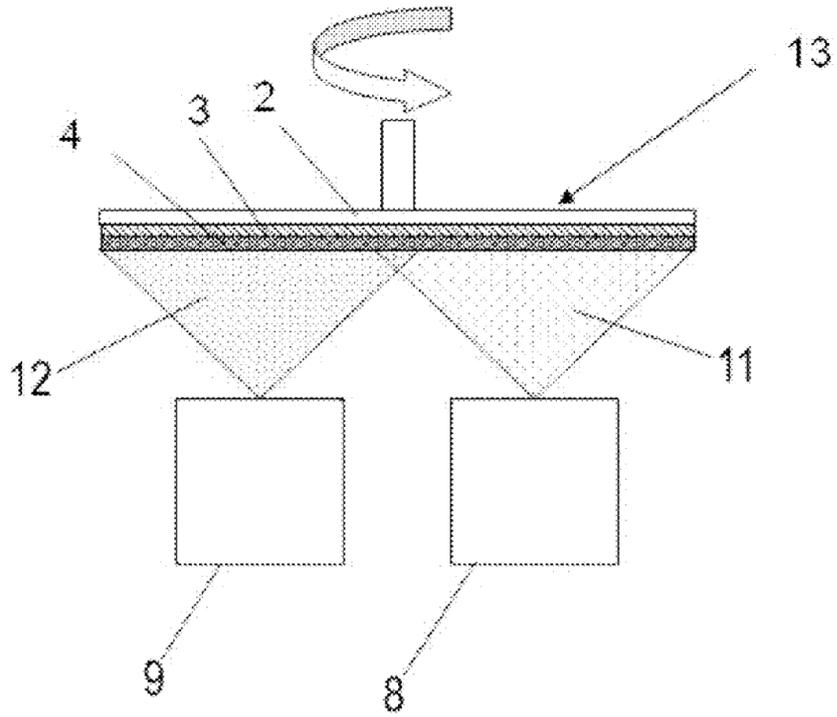


FIG. 9