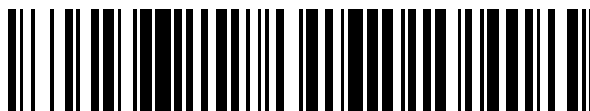


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 159**

51 Int. Cl.:

H01L 31/0749 (2012.01)

H01L 31/032 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2009** **PCT/EP2009/003587**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2009** **WO09141132**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2009** **E 09749622 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019** **EP 2281310**

54 Título: **Sistemas de capas para células solares**

30 Prioridad:

19.05.2008 DE 102008024230

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

27.05.2020

73 Titular/es:

**(CNBM) BENGBU DESIGN & RESEARCH
INSTITUTE FOR GLASS INDUSTRY CO., LTD.
(100.0%)
No. 1047 Tushan Road
Bengbu, CN**

72 Inventor/es:

PALM, JÖRG

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 763 159 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

Sistema de capas para células solares

5 La presente invención se refiere a un sistema de capas para células solares de película delgada de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1 y a células solares o módulos de células solares con este sistema de capas.

Los sistemas de película delgada para células solares y módulos solares son bien conocidos y están disponibles en
 10 varios diseños, dependiendo del sustrato y los materiales aplicados, en el mercado. Los materiales se seleccionan para que el espectro solar incidente se aproveche al máximo. Actualmente, las células de película delgada de materiales semiconductores están disponibles comercialmente, por ejemplo, a partir de telururo de cadmio (CdTe) o compuestos de selenio y azufre de cobre-indio (galio) (Cu(In,Ga)(S,Se)), conocidos como células de CIS o de CIGS, donde dependiendo del tipo de célula, S puede ser azufre y/o selenio. El silicio amorfo (a:Si:H) se usa más
 15 comúnmente para las células de película delgada. Mientras tanto, las células de película delgada de CIS logran aproximadamente los mismos grados de eficiencia que los módulos de silicio multicristalino.

Las células solares de película delgada y los módulos solares actuales basados en Cu(In,Ga)(S,Se)₂ requieren una
 capa amortiguadora entre el absorbedor de conducción p Cu(In,Ga)(S,Se)₂ y electrodo frontal de conducción n, que
 20 generalmente comprende óxido de zinc (ZnO). Según el conocimiento actual, esta capa amortiguadora permite una adaptación electrónica entre el material de absorbedor y el electrodo frontal. También proporciona una protección contra daños por pulverización catódica en el siguiente paso del proceso de deposición del electrodo frontal por pulverización catódica con magnetrón de CD. Además, mediante la estructuración de una capa intermedia de alta
 resistencia óhmica entre los semiconductores tipo p y tipo n, evita la fuga de corriente de zonas electrónicamente
 buenas a malas.

25 Hasta ahora, el sulfuro de cadmio (CdS) ha sido la capa amortiguadora más utilizada. Para poder generar buenos grados de eficiencia de la célula, hasta ahora se ha separado CdS químicamente en húmedo en un proceso de CBD (proceso de baño químico). Sin embargo, esto tiene la desventaja de que el proceso químico en húmedo no encaja bien en el desarrollo de proceso de la producción actual de células solares de película delgada de Cu(In,Ga)(S,Se)₂.

30 Otra desventaja de la capa amortiguadora de CdS consiste en que contiene el metal pesado tóxico cadmio. Debido a ello resultan costes de producción más altos, ya que se deben tomar mayores precauciones de seguridad en el proceso de producción, por ejemplo en la eliminación de las aguas residuales. La eliminación del producto también puede generar eventualmente costes más altos para el cliente, ya que el fabricante puede verse obligado a retirar,
 35 eliminar o reciclar el producto, en dependencia de la legislación local, y transferir los costes resultantes de ello a los clientes.

Se han probado por lo tanto diferentes alternativas con respecto a la amortiguación de CdS para diferentes
 40 absorbedores de la familia de los semiconductores de Cu(In,Ga)(S,Se)₂; por ejemplo, ZnMgO pulverizado, Zn(S,OH) separado mediante CBD, In(O,OH) separado mediante CBD y sulfuro de indio, separado mediante ALD (deposición de capa atómica), ILGAR (deposición de gas de capa iónica), rociado pirolítico o procedimiento de PVD (deposición física de vapor), como por ejemplo la evaporación térmica o la pulverización catódica.

45 Sin embargo, estos materiales aún no son adecuados como un amortiguador para las células solares basadas en Cu(In,Ga)(S,Se)₂ para uso comercial, ya que no alcanzan los mismos grados de eficiencia (relación entre la potencia irradiada y la potencia eléctrica generada de una célula solar), que aquellas que tienen una capa amortiguadora de CdS, que se encuentran aproximadamente en hasta casi el 20 % para células de laboratorio en pequeñas superficies y entre el 10 % y el 12 % para módulos de superficie grande. Además, muestran inestabilidades
 50 demasiado altas, efectos de histéresis o degradaciones del grado de eficiencia cuando se exponen a la luz, el calor y/o la humedad.

Otra desventaja de CdS viene dada porque CdS es un semiconductor directo con una brecha de banda electrónica
 directa de aproximadamente 2,4 eV y, por lo tanto se absorbe en una célula solar de Cu(In,Ga)(S,Se)₂/CdS/ZnO ya
 55 en caso de grosores de capa de CdS de unos pocos 10 nm la luz incidente. Dado que hay muchos defectos de cristal, es decir, centros de recombinación, en esta zona de la heterounión y en el material de amortiguación, los portadores de carga generados recombinan en esta capa inmediatamente. Por lo tanto, la luz absorbida en la capa amortiguadora se pierde para el rendimiento eléctrico, es decir, el grado de eficiencia de la célula solar se vuelve más pequeño, lo cual es desventajoso para una célula de película delgada.

60 LOKHANDE CD ET AL: "Chemical bath deposition of indium sulphide thin films: preparation and characterization" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSAN-NE, CH LNKD-DOI: 10.1016/S0040-6090(98)00980-8, vol. 340, n° 1-2, 26 de febrero de 1999 (1999-02-26), páginas 18-23, y QASRA-WI ET AL: "Temperature dependence of the band gap, refractive index and single-oscillator parameters of amorphous indium selenide thin films" OPTICAL MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, vol. 29, n°
 65 12, 23 de junio de 2007 (2007-06-23), páginas 1751-1755, muestran respectivamente un sistema de capas de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1.

Es por tanto objeto de la presente invención poner a disposición un sistema de capas basado en Cu(In,Ga)(S,Se)_2 para células solares o módulos solares con una capa de amortiguación, que presente un alto grado de eficiencia y una alta estabilidad, debiendo ser posible la producción de forma económica y respetuosa con el medio ambiente.

Este objeto se soluciona de acuerdo con la invención mediante un sistema de capas de acuerdo con la reivindicación 1 y una célula solar o un módulo de células solares de acuerdo con la reivindicación 9. De las reivindicaciones dependientes resultan perfeccionamientos ventajosos de la invención.

El sistema de capas comprende una capa absorbente a partir de un material semiconductor compuesto con estructura de calcopirita $\text{Cu(In,Ga)(S}_{1-y}\text{,Se}_y)_2$ donde $0 \leq y \leq 1$ y una primera capa de amortiguación, comprendiendo la primera capa amortiguadora $\text{In}_2(\text{S}_{1-x}\text{,Se}_x)_{3+\delta}$ (seleniuro de sulfuro de indio) y $0 \leq x \leq 1$. La capa amortiguadora de $\text{In}_2(\text{S}_{1-x}\text{,Se}_x)_{3+\delta}$ continúa teniendo una configuración amorfa.

Las células solares producidas con este sistema de capas muestran altos grados de eficiencia con al mismo tiempo una alta estabilidad a largo plazo. Dado que ya no se usan sustancias tóxicas, el proceso de fabricación es más respetuoso con el medio ambiente y más barato y no resultan costes posteriores, como ocurre en el caso de las capas amortiguadoras de CdS.

En detalle, ha podido verse sorprendentemente que se pueden lograr características de células solares comparativamente buenas con el sistema de capas de acuerdo con la invención, como se dan en el caso de las capas amortiguadoras de CdS convencionales. Con la estructura de acuerdo con la invención, se pueden lograr concretamente grados de eficacia altos del 12,2 % al 14,3 %.

Amorfo quiere decir en el contexto de la presente invención, que en caso de pruebas estructurales de rayos X las señales, las cuales reflejan una estructura cristalina, se encuentran por debajo del límite de detección. Además, el espectro Raman (con una longitud de onda de excitación de 488 nm) de las capas muestra en el rango de 220 cm^{-1} y 380 cm^{-1} números de onda una banda ancha con un máximo de 290 cm^{-1} , en la cual ya no pueden resolverse líneas individuales. En las pruebas subyacentes a esta invención ha podido verse que las capas de sulfuro de indio en los sustratos de vidrio generalmente habían crecido amorfas. Dependiendo de las condiciones del proceso, eran amorfas o cristalinas sobre las capas absorbentes. Sorprendentemente, solo dieron como resultado grados de eficiencia particularmente buenos de más del 12 %, los sistemas de capas en los cuales la capa de sulfuro de indio había crecido de forma amorfa en el absorbedor. Las capas con sulfuro de indio cristalino dieron como resultado grados de eficiencia de entre 6 y 12 %.

Preferentemente la primera capa amortiguadora no contiene impurezas, es decir, no está provista deliberadamente de elementos adicionales, tales como oxígeno, carbono o cloro, y los contiene como máximo en el marco de concentraciones no evitables técnicamente de menos o igual a 1 % en moles. Debido a ello puede asegurarse un grado de eficiencia alto.

De acuerdo con la invención, el desvío de la estequiometría indicado como " δ " está entre -0,2 y 0. A este respecto es preferente un valor que esté aproximadamente en $\delta = -0,1$, ya que con esta composición ligeramente rica en indio pueden lograrse las mejores células.

Mediante la configuración amorfa de la primera capa amortiguadora se determina en gran medida el alto grado de eficiencia. Las pruebas muestran concretamente una relación recíproca entre grado de eficiencia y cristalinidad para las capas y los métodos de deposición utilizados aquí. Cuanto menos cristalina, es decir, cuanto más amorfa es la estructura, más ventajoso es esto para el grado de eficiencia. Además, se pueden producir capas amorfas a temperaturas más bajas, evitándose así una interdifusión masiva de los elementos entre el tampón y el absorbedor, y facilitándose en general la producción. Las capas semiconductoras amorfas se usan en células solares hasta ahora solo en sistemas de capas de silicio-germanio amorfos y en heterouniones de silicio cristalino y amorfo. Para los semiconductores de calcopirita, hasta ahora no se conocen combinaciones con tampones amorfos o electrodos frontales amorfos.

Otra ventaja del sistema de capas según la invención es que las células tienen una mayor estabilidad a la temperatura, la luz, la humedad, así como al estrés mecánico y eléctrico. En el caso de las células solares basadas en calcopirita hasta el momento se observan a menudo concretamente efectos de histéresis: el grado de eficiencia puede degradarse por la acción del calor y/o la humedad. Bien es cierto que el grado de eficiencia se puede restaurar parcialmente mediante la iluminación. En el peor de los casos, sin embargo, quedan pérdidas irreversibles. En algunos casos, el grado de eficiencia se ajusta después de la producción de las células solo mediante una iluminación prolongada (Light Soaking). En el caso de las células solares producidas con el sistema de capas según la invención, las mediciones del efecto de envejecimiento en condiciones de calor húmedo (85 % de humedad relativa, 85 °C de temperatura) muestran por el contrario que las células no encapsuladas o encapsuladas se comportan igual o mejor que aquellas con capa amortiguadora de CdS y electrodo frontal de ZnO. La exposición a la luz de las células de acuerdo con la invención también provoca pocos cambios en el grado de eficiencia, en concreto menos del 5 %, lo cual es una mejora notable en la estabilidad del sistema de capas.

A partir de mediciones de la transmisión óptica como función de la longitud de onda de capas de $\text{In}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_{3+\delta}$ sobre vidrio, se comprobó mediante gráficos de Tauc, que la brecha de banda E_G de la primera capa amortiguadora se encuentra entre 2,0 y 2,2 eV. Bien es cierto que esta brecha de banda es más pequeña que la de CdS, pero CdS es un semiconductor directo, mientras que la evaluación de los gráficos de Tauc mostró que las capas de $\text{In}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_{3+\delta}$ presentan una naturaleza directa y prohibida o indirecta de la brecha de banda, por lo que es posible una menor absorción de la luz en la capa amortiguadora en el caso de grosores de capa comparables. Sin embargo, una menor absorción óptica da como resultado un mayor grado de eficiencia para la transformación de la luz en energía eléctrica.

El contenido de selenio x se encuentra preferentemente entre 0 y 0,5, preferentemente entre 0 y 0,1. Contenidos de selenio x mínimos pueden ser apropiados, por ejemplo con $x = 0,08$, $x = 0,05$, $x = 0,03$, $x = 0,01$ o $x = 0,001$. El contenido de selenio en realidad puede ser también $x = 0$. Mediante la variación del contenido de selenio, puede producirse la brecha de banda de la primera capa amortiguadora y su adaptación de banda a la capa absorbente de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, siendo con estos contenidos de selenio, el grado de eficiencia el más alto. Mediante el ajuste del contenido de selenio es posible por lo tanto, un ajuste fino de la brecha de banda y de la adaptación de la banda con respecto a $\text{In}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_{3+\delta}$, debido a lo cual puede aumentarse adicionalmente el grado de eficiencia.

Según la invención, la capa absorbente comprende $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ con una relación de concentraciones molares $[\text{S}]/([\text{Se}]+[\text{S}])$ en la superficie de la capa absorbente de entre 20 % a 60 %, y preferentemente de 35 %, por lo que el azufre se incorpora en la red aniónica de la estructura de la calcopirita. Esto también permite un ajuste fino de la brecha de banda y de la adaptación de la banda con respecto a $\text{In}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_{3+\delta}$.

Se puede ver que la combinación de la capa amortiguadora con la capa absorbente depende del ajuste correcto del contenido de azufre en el absorbedor y del contenido de selenio en el tampón. En estos grados de libertad adicionales se encuentra otra ventaja de esta invención. Para establecer la estructura electrónica óptima en la heterounión, no se necesitan altas temperaturas para lograr la composición adecuada por interdifusión.

Según la invención, la concentración de azufre en el absorbedor tiene un gradiente decreciente desde la superficie, es decir, la superficie límite dirigida hacia la primera capa amortiguadora, hacia el interior del absorbedor, por lo que el grado de eficiencia también se ve influenciado positivamente. El gradiente de azufre se puede ajustar durante el proceso de fabricación de los absorbedores de CIS mediante el proceso de selenización y sulfuración de capas metálicas mediante perfiles de temperatura y de tiempo de gas adecuados. La relación molar $\text{S}/(\text{Se}+\text{S})$ disminuye desde la superficie del 20 % al 60 % a valores alrededor del 5-10 % en el interior de la capa absorbente, de modo que la relación $\text{S}/(\text{Se}+\text{S})$ es integralmente de manera significativa menor que en la superficie. Hacia el contacto posterior, la relación $\text{S}/(\text{Se}+\text{S})$ también puede aumentar nuevamente. El gradiente de azufre conduce a un gradiente en la brecha de banda. Que un gradiente decreciente de la brecha de banda en la base de una célula solar puede conducir a grados de eficiencia mejorados, es conocido de diversas tecnologías de células solares. Sin embargo, en la combinación según la invención con la capa de sulfuro de indio amorfo, el gradiente permite adicionalmente una adaptación de las estructuras de banda en la heterounión del sistema de capas de sulfuro de indio/ $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$.

Ventajosamente la capa de $\text{In}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_{3+\delta}$ es de entre 10 nm y 200 nm, en particular de entre 40 nm y 140 nm, preferentemente de 60 nm de grosor, ya que de esta manera la absorción de luz por la capa amortiguadora de $\text{In}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_{3+\delta}$ es baja.

Ventajosamente, el sistema de capas según la invención comprende una segunda capa amortiguadora, que está preferentemente dispuesta entre la primera capa amortiguadora y un electrodo frontal. Preferentemente, la segunda capa amortiguadora depositada sobre la primera capa amortiguadora comprende $\text{Zn}_{1-z}\text{Mg}_z\text{O}$ sin dopar, siendo $0 \leq z \leq 1$. Su grosor de capa es convenientemente de hasta 200 nm, en particular de 20 nm a 140 nm, preferentemente de 60 nm.

Ventajosamente se proporciona un electrodo frontal que comprende un óxido conductor transparente (TCO). En particular comprende óxido de indio y estaño (ITO) y/o ZnO , siendo preferentes ZnO dopado, en particular ZnO dopado con Al o gas.

Como soporte en el sistema de capas según la invención está previsto preferentemente un metal, sustrato de vidrio, material plástico o cerámica, prefiriéndose el vidrio. Sin embargo, también es posible utilizar otros materiales de soporte transparentes, en particular materiales plásticos.

Debajo del absorbedor hay previsto preferentemente un electrodo posterior, que comprende por ejemplo molibdeno (Mo) u otros metales. En una configuración ventajosa del electrodo posterior, éste tiene una capa parcial de molibdeno que limita con el absorbedor y una capa parcial de nitruro de silicio (SiN) que limita con la capa parcial de Mo.

Se reivindica una protección independiente para las células solares con el sistema de capas según la invención y para los módulos de células solares que contienen estas células solares.

Adecuadamente, el método para producir dicho sistema de capas de este tipo se produce de tal manera que al menos la deposición de la primera capa amortiguadora se produce en vacío, produciéndose preferentemente la producción de la totalidad del sistema de capas en vacío.

Una ventaja de este proceso de vacío es que, por un lado, se logra un mayor rendimiento del material. Además, en contraste con la separación húmeda, es más respetuoso con el medio ambiente, ya que, en contraste con, por ejemplo, la deposición química en baño de una capa amortiguadora de CdS, no se producen aguas residuales contaminadas. Finalmente, varios procesos de vacío, así como también la producción de la segunda capa amortiguadora de ZnO sin dopar o el electrodo frontal de ZnO dopado, pueden unirse en una instalación, por lo que la producción puede hacerse más barata. Dependiendo de la configuración del proceso para producir el absorbedor, también es concebible una combinación con el proceso del absorbedor sin exposición al aire.

Otra ventaja consiste en que mediante el proceso de vacío se evita la incorporación de oxígeno o hidróxido. Se sospecha que los componentes de hidróxido en la capa amortiguadora son responsables de los transitorios del efecto de eficiencia al actuar calor y luz.

Ventajosamente la aplicación de la capa amortiguadora se lleva a cabo a temperaturas inferiores o iguales a 150 °C, en particular inferiores o iguales a 130 °C, y preferentemente de entre 50 °C y 100 °C. Como resultado, los costes de la instalación de vacío se pueden reducir. A diferencia de ello, por ejemplo los tampones de sulfuro de indio sobre Cu(In,Ga)Se₂, que no contiene azufre, han de separarse o bien a temperaturas superiores a 150 °C o todo el conjunto de la célula ha de atemperarse después de la deposición del electrodo frontal de ZnO a temperaturas más altas. En la presente invención, son posibles temperaturas para la producción de la capa significativamente inferiores a 150 °C y la estructura celular no ha de atemperarse posteriormente. Esto podría deberse al hecho de que la superficie que contiene azufre de Cu(In,Ga)(S,Se)₂ ya tiene en la estructura de absorbedor/tampón de acuerdo con la invención la adaptación de banda correcta al tampón.

Adecuadamente, la capa absorbente se aplica en un proceso Avancis RTP ("procesamiento térmico rápido"). A este respecto se deposita en primer lugar una capa precursora sobre el sustrato con electrodo posterior: los elementos Cu, In y Ga se depositan por pulverización catódica y selenio amorfo por evaporación térmica. En estos procesos, la temperatura del sustrato es inferior a 100 °C, manteniéndose las capas esencialmente como aleación de metal más selenio elemental sin reaccionar. A continuación, esta capa precursora se hace reaccionar en un proceso de templado rápido (procesamiento térmico rápido RTP) en una atmósfera sulfurosa dando lugar al semiconductor de calcopirita de Cu(In,Ga)(S,Se)₂.

Ventajosamente, la primera capa amortiguadora se evapora térmicamente en alto vacío, seleccionándose las condiciones del proceso preferentemente de modo que esta capa amortiguadora se deposite de forma amorfa sobre la capa absorbente. Por lo tanto, es esencial para el sistema de capas según la invención el crecimiento de la capa amorfa sobre el absorbedor policristalino. Dado que las capas delgadas crecen de manera diferente sobre diferentes sustratos, una detección solo es posible en el sistema de capas de absorbedor/tampón propiamente dicho o en la célula solar completa, pero no en los vidrios de muestra (muestras de control), por difracción de rayos X en incidencia rasante y mediante espectroscopia Raman. También es concebible que tanto la primera, como también la segunda capa amortiguadora, cuando se usa una de éstas, se apliquen mediante pulverización de alta frecuencia (pulverización por radiofrecuencia). El electrodo frontal se aplica por su parte preferentemente en un proceso de pulverización catódica con magnetron de CD.

Otros detalles y ventajas de la presente invención resultan de la siguiente descripción en relación con los dibujos. A este respecto muestran:

La Figura 1, una vista en sección transversal esquemática del sistema de capas según la invención,

La Figura 2, una representación gráfica de la distribución de grado de eficiencia de 32 células con tampón de seleniuro de sulfuro de indio,

La Figura 3, resultados de la espectroscopia Raman (eje vertical) en una célula de película delgada con una capa amortiguadora de seleniuro de sulfuro de indio (eje horizontal) amorfa,

La Figura 4, resultados de la espectroscopia Raman (eje vertical) en una célula de película delgada con una capa amortiguadora de seleniuro de sulfuro de indio cristalina (eje horizontal), habiéndose indicado adicionalmente líneas calculadas en las posiciones de las fases de CuInSe₂, CuInS₂, ZnO y In₂S₃,

La Figura 5, la correlación entre el ancho de línea Raman del pico a 326 cm⁻¹ (eje vertical) y ancho de línea de la reflexión (111) de seleniuro de sulfuro de indio cúbico (eje horizontal) y

La Figura 6, la relación entre el ancho de línea Raman del pico a 326 cm⁻¹ (eje horizontal) y grado de eficiencia (eje vertical).

Mediante la Figura 1 se hace referencia a continuación en primer lugar al sistema de capas según la invención y a su método de producción.

La Figura 1 muestra meramente de forma esquemática un ejemplo de realización preferente del sistema de capas 1 según la invención en una vista en sección transversal. El sistema de capas 1 comprende un sustrato 2, un electrodo

posterior 3, una capa absorbente 4, una primera capa amortiguadora 5, una segunda capa amortiguadora 6 y un electrodo frontal 7.

El proceso de producción comienza habitualmente con la deposición térmica de la capa de contacto posterior 3 de Mo sobre un sustrato de vidrio 2. En lugar del electrodo posterior 3 de Mo, también se puede usar un electrodo en capas a partir de una primera capa parcial de SiN aplicada sobre el sustrato de vidrio y una segunda capa parcial de Mo aplicada sobre la misma, lo cual mejora las propiedades de este contacto posterior. En un paso adicional, la capa absorbente 4 a partir de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ se aplica sobre el electrodo posterior 3. En pasos adicionales, se producen entonces la primera capa amortiguadora 5 de $\text{In}_2(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_{3+\delta}$, la segunda capa amortiguadora 6 de ZnO sin dopar y a continuación un electrodo frontal 7 de ZnO dopado con aluminio.

Se utilizan a este respecto los siguientes parámetros. El electrodo posterior 3 de molibdeno presenta un grosor de capa de 400 nm. La capa absorbente 4 se produce con un grosor de 1,5 μm con el proceso AVANCIS RTP. La superficie de la capa absorbente 4 presenta una composición aniónica $[\text{S}]/([\text{Se}]+[\text{S}])$ de aproximadamente 35 %. La concentración de galio es inferior al 1% en la superficie. La capa amortiguadora de $\text{In}_2(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_{3+\delta}$ 5 se evaporó térmicamente en alto vacío. El contenido de selenio de la capa amortiguadora x se encuentra en de 0 a 3 %. El desvío estequiométrico δ es de aproximadamente -0,1 (esto se corresponde con un $\text{In}_2\text{S}_{2,9}$). El grosor de capa de la primera capa amortiguadora es de 80 nm. Como segunda capa amortiguadora, se separan 60 nm de ZnO sin dopar mediante un proceso de pulverización de RF. Como electrodo frontal se separan 1200 nm de ZnO:Al con pulverización catódica de magnetrón de CD. Las temperaturas de proceso durante la deposición de la capa absorbente 4 y las capas posteriores 5, 6, 7 están muy por debajo de 150 °C, concretamente en 70 °C.

En la Figura 2 se representa tridimensionalmente la distribución de grado de eficiencia de 32 células solares, las cuales se han dispuesto al mismo tiempo juntas sobre un sustrato de vidrio de tamaño 10 x 10 cm^2 (superficie de apertura 1,4 cm^2). Estas 32 células solares comprenden el sistema de capas anterior según la invención y presentan un grado de eficiencia promedio de 13,2 %. El valor máximo se encuentra en 14,0 %.

Los resultados de las pruebas de espectroscopia Raman en componentes de células solares terminados se representan en las Figuras 3 y 4. Estos espectros Raman se midieron a temperatura ambiente con un láser de excitación de iones de argón con una longitud de onda de 488 nm para cada una de las células solares con una capa de $\text{In}_2(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_{3+\delta}$ amorfa (Figura3) y una cristalina (Figura4). La capa $\text{In}_2(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_{3+\delta}$ cristalina se caracteriza por un espectro estructurado en el que las líneas individuales en las posiciones del espectro de $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ son claramente reconocibles. Los modos Raman observados pueden asignarse a las fases contribuyentes CuInSe_2 , CuInS_2 , In_2S_3 y ZnO de la siguiente manera: la línea a 179 cm^{-1} y los modos secundarios adyacentes a 210 a 220 cm^{-1} la fase CuInSe_2 , la línea a 190 cm^{-1} de la fase CuInS_2 , las líneas a 189, 244, 266, 306, 326 y 367 cm^{-1} de la fase In_2S_3 y las líneas a 430 y 570 cm^{-1} incluyendo el borde hacia números de onda más pequeños de la fase ZnO. Esta capa muestra en difracción de rayos X (XRD) el difractograma de In_2S_3 cúbico, lo cual prueba igualmente la naturaleza cristalina de la muestra. En el caso de la capa de $\text{In}_2(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_{3+\delta}$ amorfa de la Figura 3 puede verse por el contrario en el espectro Raman, una montaña no estructurada en la zona del número de onda, en la que están presentes también las señales del sulfuro de indio cristalino, en particular en el intervalo de 220 a 380 cm^{-1} . Para esta muestra tampoco se pueden ver reflejos en la difracción de rayos X, que podrían asignarse a una fase de sulfuro de indio.

En la Figura 5 se representa la relación entre el ancho de línea Raman del pico a 326 cm^{-1} y ancho de línea del reflejo XRD (111) de capas de $\text{In}_2(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_{3+\delta}$. En los casos, en los que pueden verse reflejos de sulfuro de indio en el difractograma, el ancho de las líneas Raman se correlaciona bien con el ancho de la reflexión (111) del difractograma de difracción de rayos X. Cuanto más ancha es la línea de la reflexión (111), más ancha es la línea Raman y más amorfa es la estructura de la muestra. En la Figura 5 se indica también la relación determinada entre los dos anchos de línea mediante fórmula. El ancho de la línea Raman se determinó ajustando las líneas de Gauss-Lorentz en las posiciones de línea indicadas de In_2S_3 .

La Figura 6 muestra por su parte la relación entre el ancho de línea Raman del pico a 326 cm^{-1} y grado de eficiencia para las capas de $\text{In}_2(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_{3+\delta}$. Se puede ver que cuanto más amplia es la línea Raman, es decir, cuanto más amorfa es la estructura, mayor es el grado de eficiencia de las capas. Esto significa que células solares muy buenas, es decir, células con un alto grado de eficiencia, se caracterizan en el caso de los parámetros de proceso y los absorbedores usados, por un espectro Raman no estructurado, línea Raman muy ampliada y la ausencia de reflejos de difracción de rayos X cristalinos de la capa de sulfuro de indio. En la Figura 6 se indica también la relación determinada entre el ancho de línea Raman del pico a 326 cm^{-1} y grado de eficiencia mediante fórmula. Para capas fuertemente amorfas, la determinación del ancho de la línea se vuelve inexacta. Las capas con espectro completamente desestructurado conducen a los mejores grados de eficiencia de células solares.

A partir de las realizaciones anteriores ha quedado claro que mediante la presente invención han podido superarse las desventajas de las capas amortiguadoras de CdS o de capas amortiguadoras alternativas usadas hasta ahora, en células solares de película delgada, siendo el grado de eficiencia y la estabilidad de las células solares así producidas, también muy bueno. Al mismo tiempo, el proceso de fabricación es económico, efectivo y respetuoso con el medio ambiente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Sistema de capas (1) para células solares de película delgada, que comprende una capa absorbente (4) y una primera capa amortiguadora (5), estando formada la capa absorbente (4) basándose en un material semiconductor compuesto de $\text{Cu(In,Ga)(S}_{1-y}\text{,Se}_y\text{)}_2$, siendo $0 \leq y \leq 1$, siendo la primera capa amortiguadora (5) amorfa y comprendiendo la primera capa amortiguadora (5) $\text{In}_2(\text{S}_{1-x}\text{,Se}_x)_{3+\delta}$, siendo $0 \leq x \leq 1$, **caracterizado por que** el desvío δ de la estequiometría se encuentra entre -0,2 y 0, y la relación de las concentraciones molares $[\text{S}]/([\text{Se}]+[\text{S}])$ en la superficie de la capa absorbente (4) dirigida hacia la primera capa amortiguadora (5) es de 20 % a 60 % y disminuye a valores de 5 % a 10 % en el interior de la capa absorbente.
- 10 2. Sistema de capas (1) según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el contenido de selenio es de $0 \leq x \leq 0,5$, preferentemente de $0 \leq x \leq 0,1$.
- 15 3. Sistema de capas (1) según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** la relación de las concentraciones molares $[\text{S}]/([\text{Se}]+[\text{S}])$ en la superficie de la capa absorbente (4) dirigida hacia la primera capa amortiguadora (5) es del 35 %.
- 20 4. Sistema de capas (1) según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el grosor de capa de la primera capa amortiguadora (5) se encuentra entre 10 nm y 200 nm, en particular entre 40 nm y 140 nm, preferentemente en 80 nm.
- 25 5. Sistema de capas (1) según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** está prevista adicionalmente una segunda capa amortiguadora (6), la cual está preferentemente dispuesta sobre la primera capa amortiguadora (5).
- 30 6. Sistema de capas (1) según la reivindicación 5, **caracterizado por que** la segunda capa amortiguadora (6) comprende $\text{Zn}_{1-z}\text{Mg}_z\text{O}$ sin dopar, siendo $0 \leq z \leq 1$.
7. Sistema de capas (1) según la reivindicación 5 o 6, **caracterizado por que** el grosor de capa de la segunda capa amortiguadora es de hasta 200 nm, en particular de 10 nm a 140 nm, preferentemente de 60 nm.
- 35 8. Sistema de capas (1) según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** por encima de la primera capa amortiguadora (5) hay dispuesto un electrodo frontal (7), el cual consiste en un óxido conductor transparente (TCO), preferentemente ZnO dopado con Al o Ga.
9. Célula solar o módulo de células solares, **caracterizada por** el sistema de capas (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.

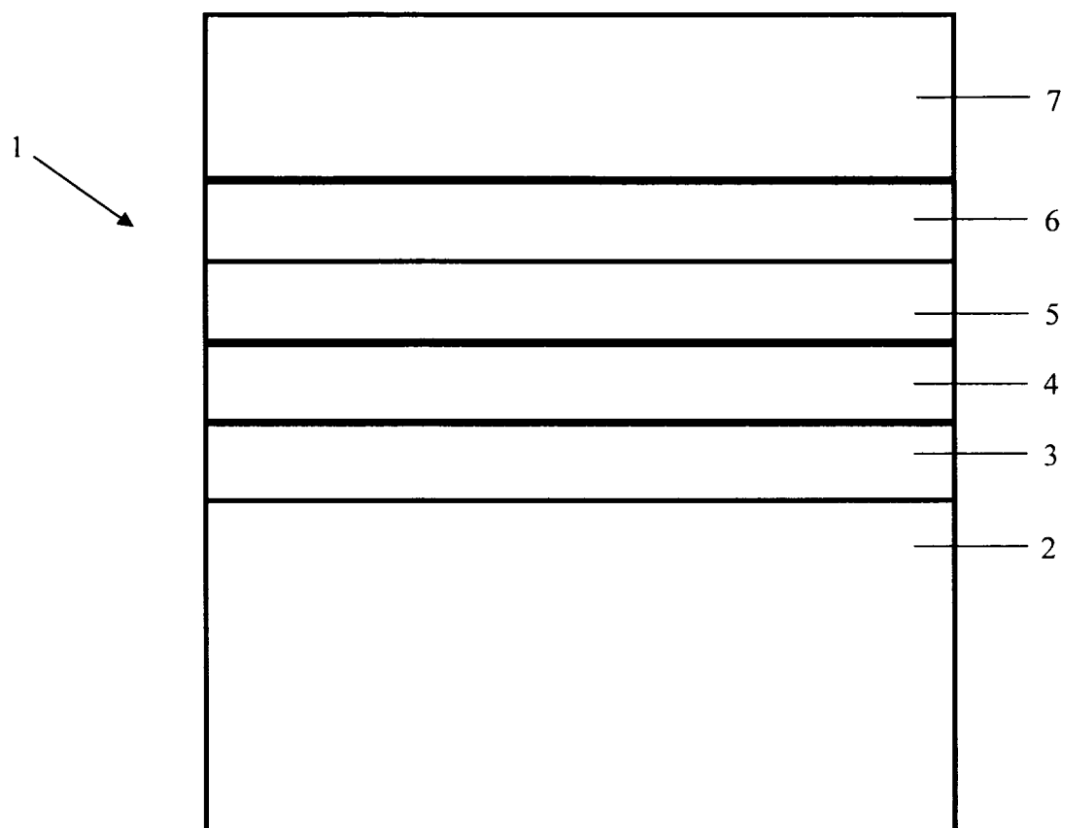


Fig. 1

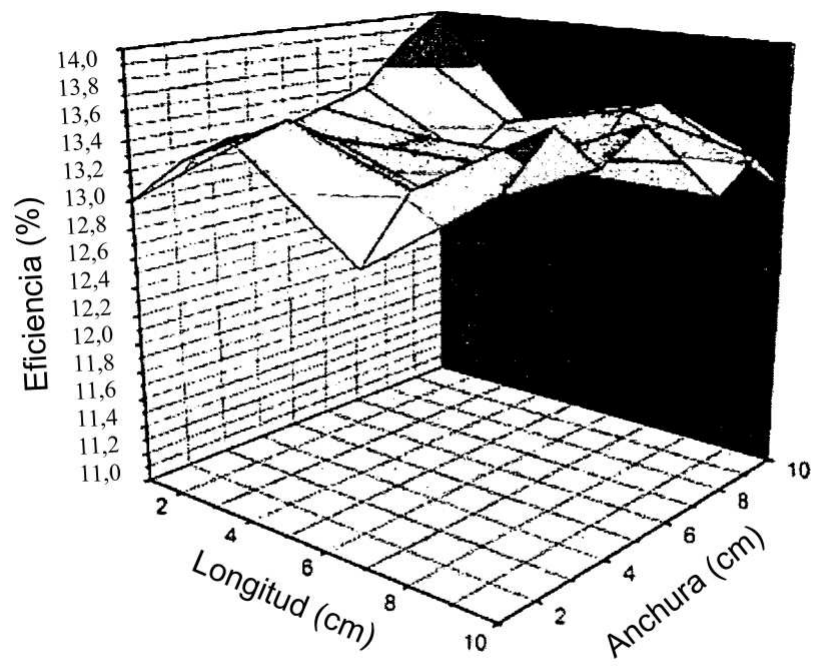


Fig.2

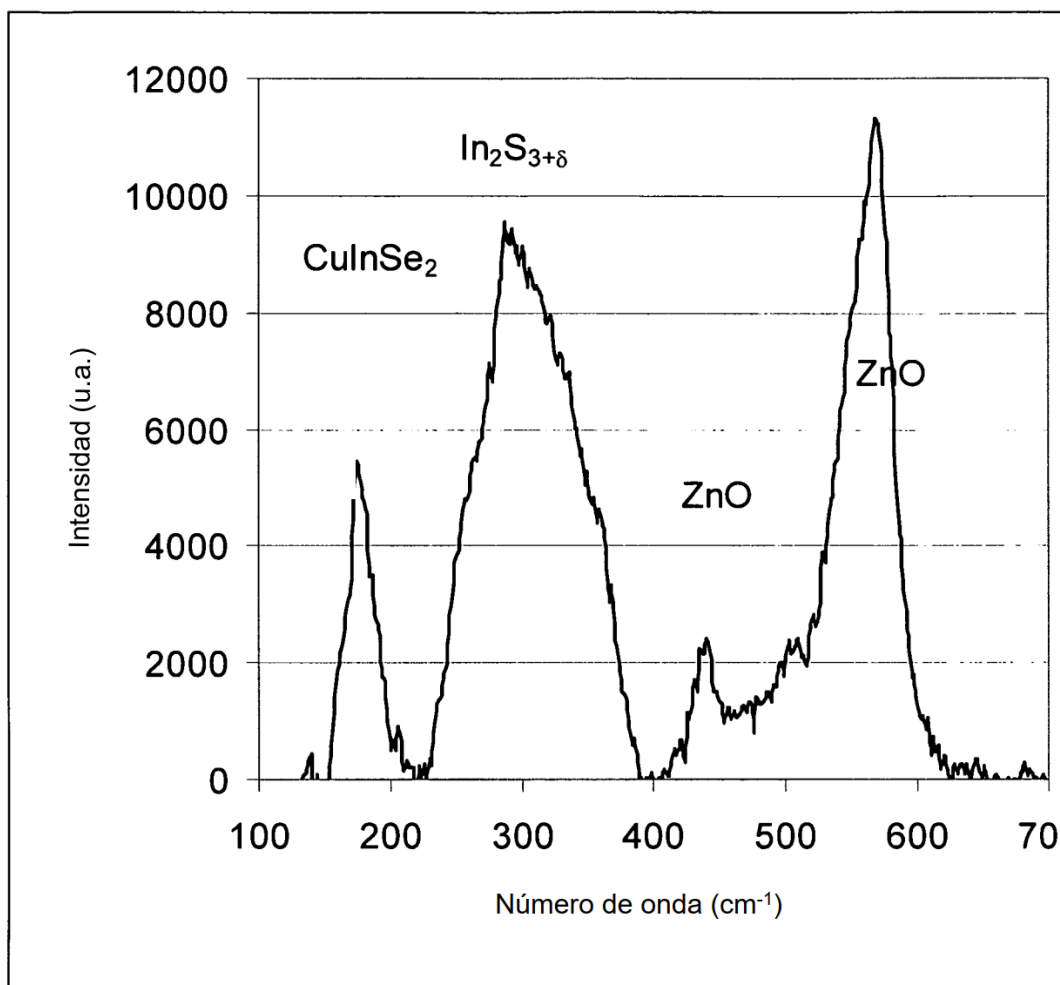
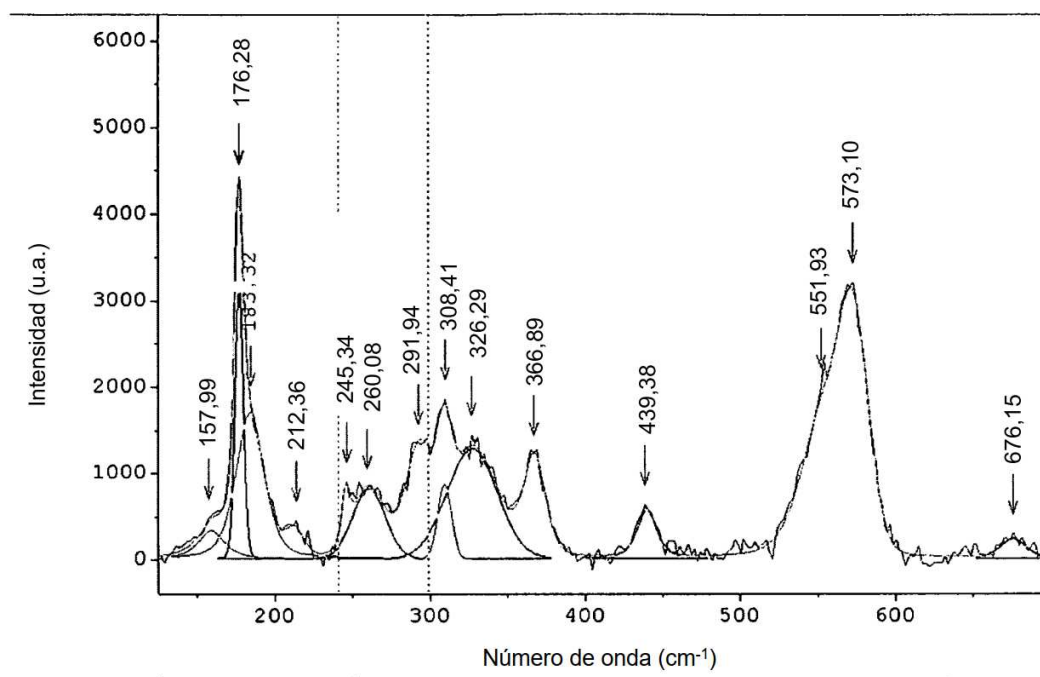
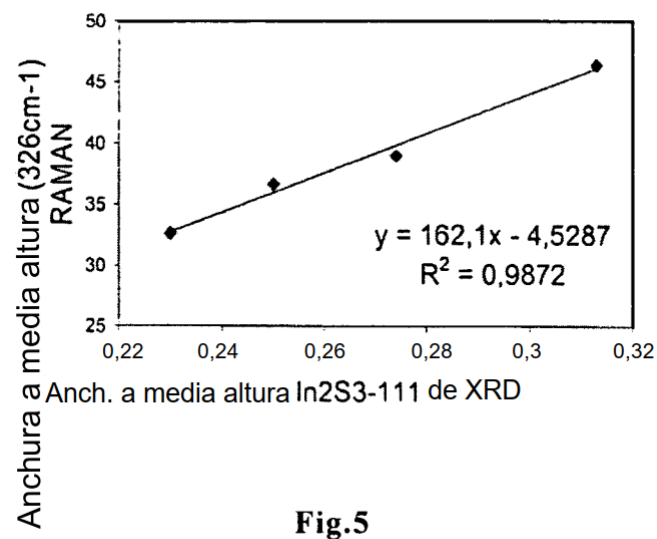


Fig.3

**Fig.4**



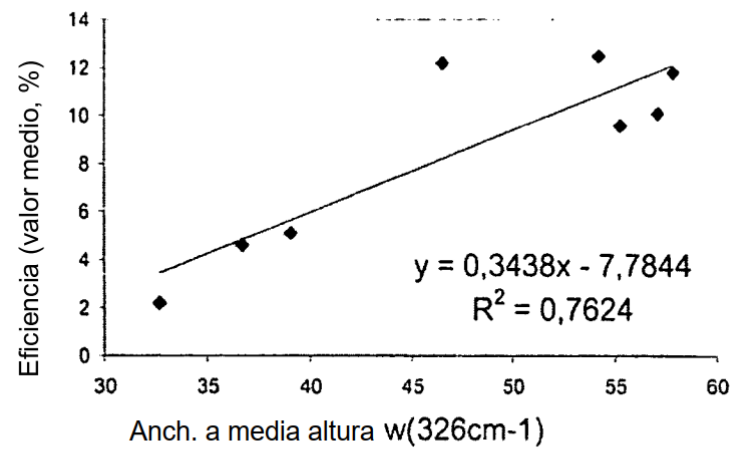


Fig.6