

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 496**

51 Int. Cl.:

**H01L 31/0749** (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2014 PCT/CN2014/094607**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015 WO15096689**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2014 E 14874607 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 3087615**

54 Título: **Sistema de capas para células solares de película delgada**

30 Prioridad:

**23.12.2013 EP 13199305**

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

**09.06.2020**

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;  
DIETMUELLER, ROLAND y  
VERMA, RAJNEESH**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 765 496 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 de película delgada

5 La presente invención está en el área técnica de la fabricación de células solares y módulos solares y se refiere a un sistema de capas para células solares de película delgada, así como a un método para producir dicho sistema de capas.

10 Los sistemas de película delgada para células solares y módulos solares son lo suficientemente conocidos y están disponibles en el mercado en varios diseños, dependiendo del sustrato y los materiales aplicados. Los materiales se seleccionan de tal manera que el espectro solar incidente se utilice al máximo. Debido a las propiedades físicas y las cualidades técnicas de manejo, los sistemas de película delgada con semiconductores de silicio amorfo, micro-morfo o policristalino, telururo de cadmio (CdTe), arseniuro de galio (GaAs), sulfuro de seleniuro de cobre e indio (galio) (Cu(In,Ga) (S,Se)<sub>2</sub>), y el sulfoseleniuro de estaño, cobre y zinc (CZTS del grupo de las kesteritas), así como los semiconductores orgánicos son particularmente adecuados para las células solares. El semiconductor pentenario

15 Cu(In,Ga) (S,Se)<sub>2</sub> pertenece al grupo de semiconductores de calcopirita a los que se hace referencia frecuentemente como CIS (diseleniuro de indio y cobre o disulfuro de indio y cobre) o CIGS (diseleniuro de cobre, indio y galio, disulfuro de cobre, indio y galio o disulfoseleniuro de cobre, indio y galio). En la abreviatura CIGS, S puede representar selenio, azufre o una mezcla de los dos calcógenos.

20 Las células solares y los módulos solares de película delgada actuales basados en Cu(In,Ga) (S,Se)<sub>2</sub> requieren una capa de amortiguación entre una capa absorbente de Cu(In,Ga) (S,Se)<sub>2</sub> conductora p y un electrodo frontal conductor n. El electrodo frontal generalmente incluye óxido de zinc (ZnO). Según el conocimiento actual, esta capa tampón permite la adaptación electrónica entre el material absorbente y el electrodo frontal. Además, ofrece protección contra daños por pulverización catódica en la siguiente etapa del proceso de deposición del electrodo frontal por pulverización catódica

25 con magnetron de CC. Además, al construir una capa intermedia de elevados ohmios entre los semiconductores p y n, evita el drenaje de corriente de zonas conductoras electrónicamente buenas a zonas conductoras pobres.

Hasta la fecha, el sulfuro de cadmio (CdS) se ha utilizado con mayor frecuencia como una capa tampón. Para poder producir una buena eficiencia de las células, el sulfuro de cadmio se deposita químicamente en húmedo en un proceso de baño químico (proceso CBD). Es desventajoso que el proceso químico en húmedo no se ajuste bien al ciclo del proceso de producción actual de células solares de película delgada, que se caracteriza por procesos de vacío. Otra desventaja de la capa tampón de CdS consiste en que incluye el cadmio tóxico de metal pesado. Esto crea costos de producción más altos ya que se deben tomar precauciones de seguridad incrementadas en el proceso de producción y las aguas residuales deben desecharse de manera costosa. Otra desventaja de las capas tampón de CdS reside en el hecho de que el sulfuro de cadmio es un semiconductor con un intervalo de banda electrónica de aproximadamente 2,4 eV. En consecuencia, en una celda solar de Cu(In,Ga) (S,Se)<sub>2</sub>/CdS/ZnO, ya con grosores de película de CdS de unos 10 nm, la luz incidente es, en gran medida, absorbida. La luz absorbida en la capa tampón se pierde para el rendimiento eléctrico, ya que los portadores de carga generados en esta capa se recombinan de inmediato y hay muchos defectos cristalinos que actúan como centros de recombinación en esta región de la hetero-unión y en el material tampón. Como resultado, la eficiencia de la célula solar se reduce, lo que es desventajoso para una célula solar de película delgada.

30

35

40

Consecuentemente, se han probado distintas alternativas al sulfuro de cadmio para diferentes absorbentes de la familia de los semiconductores de Cu(In,Ga) (S,Se)<sub>2</sub>, por ejemplo, ZnMgO, Zn(S,OH) pulverizado catódicamente por CBD, In(O,OH) depositado por CBD, y sulfuro de indio depositado por deposición de capas atómicas (ALD), deposición de capa de iones en fase gaseosa (ILGAR), procesos de pirólisis por pulverización o deposición física de vapor (PVD), tales como la evaporación térmica o la pulverización catódica.

45

Sin embargo, estos materiales no son adecuados para uso comercial, ya que no se pueden lograr las mismas eficiencias que con una capa tampón de CdS. La eficiencia de una célula solar describe la relación entre la energía incidente y la energía eléctrica producida por una célula solar y es como mucho de aproximadamente un 20% para las capas tampón de CdS para células de laboratorio en superficies pequeñas y entre 10% y 15% para módulos de grandes áreas. Además, las capas tampón alternativas presentan inestabilidades excesivas, efectos de histéresis o degradaciones en la eficiencia cuando se exponen a la luz, al calor y/o a la humedad.

50

Un sistema de capas con una capa tampón basada en sulfuro de indio es, por ejemplo, conocido por el documento WO 2009141132 A2. Sin embargo, en el desarrollo hasta la fecha de estos sistemas de capas, se ha demostrado que la eficiencia de las células solares con una capa intermedia de sulfuro de indio es menor que la de las células solares con capas tampón de CdS.

55

En consecuencia, el objeto de la presente invención es proporcionar un sistema de capas basado en un semiconductor compuesto de calcogenuro con una capa tampón que tenga una alta eficiencia y una alta estabilidad de una célula solar fabricada a partir de ellas, con una producción que sea económica y medioambientalmente compatible.

60

Este objetivo se logra según la invención mediante un sistema de capas según la reivindicación 1. Las realizaciones ventajosas de la invención se indican en las reivindicaciones dependientes.

65

El sistema de capas según la invención comprende una capa absorbente, que contiene un semiconductor compuesto de calcogenuro. En una realización ventajosa de la invención, el semiconductor compuesto de calcogenuro es un semiconductor del tipo de calcopirita de la fórmula  $\text{Cu}(\text{In,Ga,Al})(\text{S,Se})_2$ , en particular  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  o  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ . En otra realización ventajosa de la invención, el semiconductor compuesto de calcogenuro es un semiconductor del tipo kesterita/estannita de la fórmula  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ , en particular  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . En las fórmulas mencionadas, los elementos entre paréntesis pueden estar presentes solos o en combinación.

El sistema de capas comprende además una capa tampón, que está dispuesta sobre la capa absorbente. La capa tampón contiene un material semiconductor, que tiene indio (In), azufre (S) y al menos un elemento, seleccionado del grupo que consiste en potasio (K) y cesio (Cs). Así, los elementos potasio y cesio pueden estar contenidos en cada caso solos o en combinación en la capa tampón. El material semiconductor contenido en la capa tampón se describe mediante la fórmula  $\text{A}_x\text{In}_y\text{S}_z$  con  $\text{A} = \text{K}$  y/o Cs, donde los valores de los parámetros  $x$ ,  $y$ ,  $z$  indican la fracción relativa de la sustancia respectiva en el material semiconductor descrito por la fórmula. La fracción relativa de una sustancia (porcentaje atómico) en todas las sustancias que se mencionan en la fórmula resulta de la relación del valor del parámetro asociado ( $x$  o  $y$  o  $z$ ) a la suma de los valores de todos los parámetros ( $x + y + z$ ), que se indican en la fórmula. Si  $\text{A} = \text{K}$  o  $\text{A} = \text{Cs}$ , el valor del parámetro  $x$  se refiere a la fracción relativa de K o Cs de las sustancias indicadas en la fórmula. Por ejemplo, la fórmula  $\text{KIn}_2\text{S}_3$  indica que la fracción relativa de potasio en las sustancias indicadas en la fórmula es de 1/6, que corresponde a un contenido de 17 % atómico aproximadamente. El indio está presente en una fracción relativa de las sustancias indicadas en la fórmula de 2/6, correspondiente a un contenido de 33 % atómico aproximadamente. El azufre está presente en una fracción relativa de las sustancias indicadas en la fórmula de 3/6, correspondiente al contenido de 50 % atómico. Se entiende que los elementos no mencionados aquí, en particular las impurezas, pueden estar contenidos en el material semiconductor de la capa tampón. Así, la indicación de una fracción relativa de una sustancia se refiere solo a las sustancias mencionadas en la fórmula. Si  $\text{A} = \text{K}$  y Cs, es decir, si el material semiconductor contiene K y Cs en combinación, el valor del parámetro  $x$  se refiere a la fracción relativa total de K y Cs en las sustancias mencionadas en la fórmula. En términos concretos, la fracción relativa total (fracción atómica total en % atómico) de K y Cs de todas las sustancias que se indican en la fórmula resulta de la relación del valor del parámetro  $x$  a la suma de los valores de los parámetros  $x$ ,  $y$  y  $z$  (es decir,  $x/(x+y+z)$ ).

Dado que los elementos de la capa tampón pueden, en cada caso, estar presentes en diferentes estados de oxidación, todos los estados de oxidación se mencionan uniformemente a continuación con el nombre del elemento a menos que se indique explícitamente lo contrario. Por ejemplo, el término "potasio" significa potasio elemental e iones de potasio así como potasio en un compuesto.

En una realización del sistema de capas según la invención, la capa tampón contiene un material semiconductor de fórmula  $\text{A}_x\text{In}_y\text{S}_z$ , que contiene solo potasio (no cesio). En otra realización del sistema de capas según la invención, la capa tampón contiene un material semiconductor de fórmula  $\text{A}_x\text{In}_y\text{S}_z$ , que contiene solo cesio (no potasio). En otra realización del sistema de capas según la invención, la capa tampón contiene un material semiconductor de la fórmula  $\text{A}_x\text{In}_y\text{S}_z$ , con el material semiconductor que contiene potasio y cesio.

Como mostraron sorprendentemente las investigaciones de los inventores, se puede obtener un claro aumento en la eficiencia de las células solares a través de potasio y/o cesio en una capa tampón que contiene sulfuro de indio. Sin limitarse a esto, actualmente se supone como la causa del aumento en la eficiencia que las diferentes estructuras cristalinas se forman por potasio o cesio, lo que da como resultado, durante el crecimiento de la capa, una capa cristalina más fina, en comparación con una capa tampón de sulfuro de indio libre de potasio o libre de cesio. También se supone que el radio atómico relativamente grande de potasio o cesio interrumpe la formación de la estructura cristalina de sulfuro de indio y también reduce la cristalinidad. Esto da como resultado el hecho de que se reduce la difusión hacia dentro de elementos, por ejemplo, cobre, desde la capa absorbente hacia la capa tampón, lo que aumenta la eficiencia de la célula solar.

Además, el intervalo de banda de la capa tampón se puede ampliar mediante la introducción de potasio y/o cesio en una capa tampón que contiene sulfuro de indio. Esto es ventajoso tanto para la adaptación de la banda en la interfaz absorbente-tampón como para la reducción de la absorción de luz en la capa tampón. Como los inventores pudieron observar además, el potasio y/o el cesio en una capa tampón que contiene sulfuro de indio tienen una tendencia a la difusión relativamente baja, con el resultado de que solo se difunde una pequeña fracción desde la capa tampón hacia la capa absorbente. Así, se pueden evitar ventajosamente las trayectorias de cortocircuito (derivación), que de otro modo podrían desarrollarse sobre la denominada estructuración PI y limitar la eficiencia de los módulos solares y dar como resultado un peor comportamiento con poca luz. Esto abre la posibilidad de aumentar la fracción de potasio y/o cesio en la capa tampón y ampliar el intervalo de banda incluso más para obtener una mejora de la transmitancia en módulos solares y así una mejora de eficiencia.

Según la invención, la capa tampón incluye un material semiconductor de la fórmula  $\text{A}_x\text{In}_y\text{S}_z$  con  $\text{A} = \text{K}$  y/o Cs de la siguiente composición:  $0,015 \leq x/(x+y+z) \leq 0,25$  y  $0,30 \leq y/(y+z) \leq 0,45$ . Ventajosamente, las siguientes composiciones están presentes:  $0,02 \leq x/(x+y+z) \leq 0,25$  y  $0,30 \leq y/(y+z) \leq 0,45$ ; o  $0,03 \leq x/(x+y+z) \leq 0,25$  y  $0,30 \leq y/(y+z) \leq 0,45$ ; o  $0,04 \leq x/(x+y+z) \leq 0,25$  y  $0,30 \leq y/(y+z) \leq 0,45$ . En estos intervalos, se puede obtener ventajosamente una mejora significativa en la eficiencia de las células solares.

- 5 En una realización ventajosa del sistema de capas según la invención, la capa tampón incluye un material semiconductor de la fórmula  $A_xIn_yS_z$  con  $A = K$  y/o  $Cs$  de la siguiente composición:  $0,05 \leq x/(x+y+z) \leq 0,25$  y  $0,30 \leq y/(y+z) \leq 0,45$ . En estos intervalos, se puede obtener ventajosamente una mejora particularmente alta en la eficiencia de las células solares. De manera particularmente ventajosa, el material semiconductor tiene la siguiente composición:  $0,05 \leq x/(x+y+z) \leq 0,20$  y  $0,30 \leq y/(y+z) \leq 0,45$ . Para estos valores, fue posible medir eficiencias particularmente altas.
- 10 En otra realización ventajosa del sistema de capas según la invención, la capa tampón incluye un material semiconductor de sulfuro de indio y potasio de la fórmula  $K_xIn_yS_z$  con  $0,05 \leq x/(x+y+z) \leq 0,15$  y  $0,35 \leq y/(y+z) \leq 0,45$ . Para estos valores, fue posible medir eficiencias particularmente altas.
- 15 En otra realización ventajosa del sistema de capas según la invención, la capa tampón incluye un material semiconductor de sulfuro de indio y cesio de la fórmula  $Cs_xIn_yS_z$  con  $0,05 \leq x/(x+y+z) \leq 0,12$  y  $0,35 \leq y/(y+z) \leq 0,45$ . Para estos valores, fue posible medir eficiencias particularmente altas.
- 20 En otra realización ventajosa del sistema de capas según la invención, la capa tampón tiene al menos un halógeno, seleccionado en particular del grupo que consiste en flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) y yodo (I). Ventajosamente, un contenido de halógeno de la capa tampón corresponde a un contenido de álcali de la capa tampón, que puede resultar, por ejemplo, de la estequiometría con la introducción de potasio o cesio como compuesto halógeno. Como han demostrado las investigaciones del solicitante, el intervalo de banda óptico de la capa tampón se puede ampliar aún más con halógeno, de tal modo que la eficiencia de una célula solar se puede mejorar aún más.
- 25 En otra realización ventajosa de la invención, el sistema de capas incluye una capa tampón que contiene  $A_xIn_yS_z$  implementada como se ha descrito anteriormente, que se denomina "primera capa tampón", y una segunda capa tampón, en la que la segunda capa tampón está dispuesta sobre la primera capa tampón. La segunda capa tampón contiene preferiblemente óxido de zinc no dopado (ZnO) y/o óxido de zinc y magnesio no dopado (ZnMgO). Con esta estructura, se pueden producir células solares con una eficiencia particularmente alta.
- 30 En otra realización ventajosa del sistema de capas según la invención, la (primera) capa tampón contiene zinc (Zn), con un contenido de zinc máximo de 15 % atómico, en base a los elementos de la capa tampón. Preferiblemente, el contenido de zinc de la primera capa tampón se eleva a la segunda capa tampón.
- 35 En otra realización ventajosa del sistema de capas según la invención, la capa tampón tiene un grosor de capa del orden de 5 nm a 150 nm, en particular del orden de 15 nm a 60 nm.
- 40 En otra realización ventajosa del sistema de capas según la invención, la capa tampón se implementa de tal manera que está presente un intervalo de banda de la capa tampón en el intervalo de desde 2 electronvoltios (eV) a 2,8 electronvoltios (eV). Con esto, se pueden producir células solares con una eficiencia particularmente alta.
- 45 En otra realización ventajosa, la capa tampón según la invención contiene una fracción molar de cobre de  $\leq 10$  % atómico. La difusión hacia el interior de mayores cantidades de cobre desde la capa absorbente es desventajosa ya que el intervalo de banda de la capa tampón se reduce por el cobre. Esto da como resultado una mayor absorción de luz en la capa tampón y, por lo tanto, una reducción en la eficiencia. Como han demostrado las investigaciones del inventor, el uso de potasio y/o cesio en la capa tampón da como resultado una inhibición ventajosa de la difusión hacia dentro de cobre desde la capa absorbente hacia la capa tampón. Con una fracción molar de cobre en la capa tampón  $\leq 10$  % atómico, se puede garantizar una alta eficiencia de la célula solar.
- 50 En general, la capa tampón está compuesta (o está hecha) de un material semiconductor de fórmula  $A_xIn_yS_z$ , donde A es potasio (K) y/o cesio (Cs), con  $0,015 \leq x/(x+y+z) \leq 0,25$  y  $0,30 \leq y/(y+z) \leq 0,45$ , y uno o una pluralidad de otros componentes (impurezas) diferentes del material semiconductor. En una realización ventajosa de la invención, la capa tampón está hecha sustancialmente del material semiconductor mencionado. Esto significa que los componentes (impurezas) de la capa tampón, diferentes del material semiconductor mencionado tienen una fracción insignificante.
- 55 Si no se basa en los elementos de la fórmula molecular del material semiconductor de la capa tampón, la fracción molar de una sustancia (impureza) describe en % atómico la cantidad de fracción de sustancia de esta sustancia basada en la suma de las cantidades de sustancia de todas las sustancias en la capa tampón (es decir, en base al material semiconductor de la capa tampón e impurezas).
- 60 Es posible que los componentes de la capa tampón (impurezas) diferentes del material semiconductor mencionado de la capa tampón tengan una fracción no despreciable tal que la capa tampón consista en el material semiconductor mencionado y componentes diferentes del material semiconductor. En este caso, es ventajoso para la fracción porcentual (% atómico) del material semiconductor de la fórmula  $A_xIn_yS_z$ , donde A es potasio (K) y/o cesio (Cs), con  $0,015 \leq x/(x+y+z) \leq 0,25$  y  $0,30 \leq y/(y+z) \leq 0,45$ , (es decir, la suma de las fracciones porcentuales respectivas (% atómico) de los elementos del material semiconductor en la capa tampón deben ser 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%. Por lo tanto, la capa tampón consiste de al menos el 75% del material semiconductor mencionado y un máximo del 25% de componentes diferentes del material
- 65

semiconductor, preferiblemente al menos el 80% del material semiconductor mencionado y un máximo del 20% de componentes diferentes del material semiconductor, más preferiblemente al menos el 85% del material semiconductor mencionado y un máximo del 15% de componentes diferentes del material semiconductor, incluso más preferiblemente al menos del 90% del material semiconductor mencionado y un máximo del 10% de componentes diferentes del material semiconductor, incluso más preferiblemente al menos del 95% del material semiconductor mencionado y un máximo del 5% de componentes diferentes del material semiconductor, y lo más preferiblemente al menos del 99% del material semiconductor mencionado y un máximo del 1% de componentes diferentes del material semiconductor (todos los datos en % atómico).

En una realización particularmente ventajosa de la invención, la suma de las fracciones molares de todas las impurezas (es decir, todas las sustancias que son diferentes del material semiconductor de acuerdo con la fórmula molecular  $A_xIn_yS_z$ , donde A es potasio (K) y/o cesio (Cs), con  $0,015 \leq x/(x+y+z) \leq 0,25$  y  $0,30 \leq y/(y+z) \leq 0,45$ , en la capa tampón es un máximo de 25 % atómico, preferiblemente un máximo de 20 % atómico, más preferiblemente un máximo de 15 % atómico, incluso más preferiblemente un máximo de 10 % atómico, incluso más preferiblemente un máximo de 5 % atómico, y lo más preferiblemente un máximo de 1 % atómico.

En una realización ventajosa de la estructura de capas según la invención, la capa tampón no tiene una fracción sustancial de elementos distintos del potasio y/o cesio, indio y sulfuro (así como posiblemente un halógeno, por ejemplo, cloro, si se depositó potasio o cesio en un compuesto halógeno). Esto significa que la capa tampón no está provista de elementos adicionales, tales como, por ejemplo, carbono, y contiene, como máximo, fracciones molares de otros elementos de  $\leq 1$  % atómico inevitable desde el punto de vista de la tecnología de producción. Esto hace posible garantizar una alta eficiencia.

En el sistema de capas según la invención, la fracción de potasio y/o cesio en la capa tampón puede tener un perfil de profundidad constante. En el contexto de la presente invención, el "perfil de profundidad" describe la dirección ortogonal a las capas de la estructura de capas, lo que significa la dirección paralela al grosor de las capas individuales de la estructura de capas. Alternativamente, la fracción de potasio y/o cesio en la capa tampón puede tener un perfil de profundidad no constante. Por ejemplo, la fracción de potasio y/o cesio en la capa tampón tiene un gradiente que cae desde la superficie más cercana a la capa absorbente hasta la superficie de la capa tampón más alejada de la capa absorbente. Es igualmente posible que la fracción de potasio y/o cesio en la capa tampón tenga un gradiente que se eleva desde la superficie más cercana a la capa absorbente hasta la superficie de la capa tampón más alejada de la capa absorbente. Asimismo, es posible que la fracción de potasio y/o cesio en la capa tampón tenga un gradiente que inicialmente cae desde la superficie más cercana a la capa absorbente a la superficie de la capa tampón más alejada de la capa absorbente y luego se eleva nuevamente, es decir, tiene un mínimo entre las dos superficies. Además, es posible que la fracción de potasio y/o cesio en la capa tampón tenga un gradiente que inicialmente se eleva desde la superficie más cercana a la capa absorbente a la superficie de la capa tampón más alejada de la capa absorbente y luego cae nuevamente, es decir, tiene un máximo entre las dos superficies. Las fracciones molares de los elementos individuales en la capa tampón total permanecen dentro de los intervalos reivindicados en el marco de la invención. Un perfil de profundidad no constante puede, por ejemplo, ser producido por medio de una tasa variable de deposición de vapor.

La invención se extiende además a una célula solar de película delgada que comprende un sustrato, un electrodo posterior, que está dispuesto sobre el sustrato, un sistema de capas implementado como se describió anteriormente, que está dispuesto en el electrodo posterior, y un electrodo frontal, que está dispuesto en el sistema de capas. El sustrato es, por ejemplo, un sustrato de metal, vidrio, plástico o cerámico, prefiriéndose el vidrio. Sin embargo, también se pueden usar otros materiales portadores transparentes, en particular plásticos. El electrodo posterior incluye ventajosamente molibdeno (Mo) u otros metales. En una realización ventajosa del electrodo posterior, tiene una subcapa de molibdeno, que se une a la capa absorbente, y una subcapa de nitruro de silicio (SiN), que se une a la subcapa de molibdeno. Tales sistemas de electrodos posteriores se conocen, por ejemplo, del documento EP 1356528 A1. El electrodo frontal incluye preferiblemente un óxido conductor transparente (TCO), de modo particular preferiblemente óxido de zinc y/u óxido de indio y estaño (ITO) dopado con aluminio, con galio, o con boro.

En una realización ventajosa de la célula solar de película delgada según la invención, se dispone una segunda capa tampón entre la capa tampón y el electrodo frontal. La segunda capa tampón incluye preferiblemente óxido de zinc no dopado y/u óxido de zinc y magnesio no dopado.

La invención se extiende además a un método para producir un sistema de capas según la invención, implementado como se describió anteriormente.

El método incluye una etapa en la que se prepara una capa absorbente, implementada como se ha descrito anteriormente, que contiene un semiconductor compuesto de calcogenuro. De manera conveniente, la capa absorbente se aplica en un proceso RTP ("procesamiento térmico rápido") sobre un sustrato con un electrodo posterior. Para capas absorbentes de  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ , se deposita primero una capa precursora sobre el electrodo posterior. La capa precursora incluye los elementos cobre, indio y/o galio, que se aplican por pulverización catódica. Además, la capa precursora contiene selenio elemental y/o azufre elemental, que se aplican por evaporación térmica. Durante estos procesos, la temperatura del sustrato es inferior a 100 °C, de modo que los elementos permanecen sustancialmente sin reaccionar. Luego, esta capa precursora se hace reaccionar en el proceso térmico rápido en una atmósfera que contiene

azufre y/o que contiene selenio para formar un semiconductor de calcopirita  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ .

El método incluye además una etapa en la que una capa tampón está dispuesta sobre la capa absorbente, en la que la capa tampón contiene  $\text{A}_x\text{In}_y\text{S}_z$ , donde A es potasio y/o cesio. La capa tampón se implementa de forma correspondiente a la capa tampón del sistema de capas descrito anteriormente. En particular, se produce una capa tampón que tiene un material semiconductor de la fórmula  $\text{A}_x\text{In}_y\text{S}_z$ , con  $0,015 \leq x/(x+y+z) \leq 0,25$  y  $0,30 \leq y/(y+z) \leq 0,45$ .

En principio, para la producción de la capa tampón, son adecuados todos los métodos de deposición físico-química en los que se puede controlar la proporción de la fracción de potasio o cesio a la fracción de sulfuro de indio. Ventajosamente, la capa tampón de acuerdo con la invención se aplica a la capa absorbente mediante deposición de capas atómicas (ALD), deposición de capas de iones en fase gaseosa (ILGAR), pirólisis por pulverización, deposición química de vapor (CVD) o deposición física de vapor (PVD). La capa tampón de acuerdo con la invención se deposita preferiblemente mediante pulverización catódica (pulverización catódica), evaporación térmica o evaporación por haz de electrones, de forma particular preferiblemente procedente de fuentes separadas de potasio (preferiblemente en forma de un compuesto de halógeno de potasio) y/o cesio (preferiblemente en la forma de un compuesto de halógeno de cesio) y sulfuro de indio. El sulfuro de indio es evaporado bien de fuentes separadas para indio y azufre o bien de una fuente con un material semiconductor compuesto  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Otros sulfuros de indio ( $\text{In}_6\text{S}_7$  o  $\text{InS}$ ) también son posibles en combinación con una fuente de azufre.

De manera particularmente ventajosa, la capa tampón según la invención se deposita con un método de vacío. El método de vacío tiene la ventaja particular de que, bajo vacío, se evita la incorporación de oxígeno o hidróxido. Se cree que los componentes de hidróxido en la capa tampón son responsables de los transitorios en eficiencia bajo el efecto del calor y la luz. Además, los métodos de vacío tienen la ventaja de que el método no tiene química húmeda y se puede usar un equipo de revestimiento de vacío estándar.

En una realización particularmente ventajosa del método según la invención, la capa tampón se produce sobre la base de al menos un compuesto de potasio y sulfuro de indio y/o sobre la base de al menos un compuesto de cesio y sulfuro de indio. Se usan al menos un compuesto de potasio y sulfuro de indio como materiales de partida (fuentes) y/o al menos un compuesto de cesio y sulfuro de indio como materiales de partida (fuentes) para producir la capa tampón. Mediante la formulación según la cual la capa tampón se produce "sobre la base de al menos un compuesto de potasio y sulfuro de indio y/o sobre la base de al menos un compuesto de cesio y sulfuro de indio", se incluyen tanto el caso en que la estequiometría de la capa tampón no se desvía con relación a la estequiometría de los componentes de los materiales de partida como también el caso en que la estequiometría de la capa tampón se desvía con relación a la estequiometría de los materiales de partida.

En una realización particularmente ventajosa del método según la invención, la capa tampón se produce sobre la base de al menos un haluro de potasio y/o de al menos un compuesto binario de potasio, en particular sulfuro de potasio, y/o al menos un compuesto ternario de potasio, en particular al menos un compuesto ternario de potasio indio y azufre, por ejemplo,  $\text{KInS}_2$ ,  $\text{KIn}_3\text{S}_5$ ,  $\text{KIn}_5\text{S}_6$ ,  $\text{KIn}_5\text{S}_7$ , y/o  $\text{KIn}_5\text{S}_8$ , y/o al menos un haluro de cesio y/o al menos un compuesto binario de cesio, en particular sulfuro de cesio, y/o al menos un compuesto ternario de cesio, en particular al menos un compuesto ternario de cesio, indio y azufre, por ejemplo,  $\text{CsInS}_2$ ,  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$ ,  $\text{CsIn}_5\text{S}_6$ ,  $\text{CsIn}_5\text{S}_7$ , y/o  $\text{CsIn}_5\text{S}_8$ . Aquí y en lo que sigue, el término "compuesto ternario de potasio" significa un compuesto químico ternario que está compuesto de potasio (K) y otros dos elementos. En particular, un "compuesto ternario de indio y azufre" es un compuesto químico ternario que se compone de los elementos potasio (K), indio (In) y azufre (S). Del mismo modo, el término "compuesto ternario de cesio" significa un compuesto químico ternario que está compuesto de cesio (Cs) y otros dos elementos. En particular, un "compuesto ternario de cesio, indio y azufre" es un compuesto químico ternario que se compone de los elementos cesio (K), indio (In) y azufre (S). Los elementos pueden estar presentes en cada caso en distintos estados de oxidación.

El uso de un compuesto de potasio ternario, en particular un compuesto ternario de potasio, indio y azufre, así como un compuesto ternario de cesio, en particular un compuesto ternario de cesio, indio y azufre para producir la capa tampón, trae consigo ventajas sustanciales en la tecnología de proceso. Una ventaja importante es la calidad de manejo simple de los compuestos ternarios con respecto a la higroscopia, toxicidad e inflamabilidad.

Según una realización ventajosa del método según la invención, la capa tampón se produce por deposición de al menos un compuesto de potasio y sulfuro de indio y/o por deposición de al menos un compuesto de cesio y sulfuro de indio. En este caso, la estequiometría de la capa tampón corresponde a la estequiometría de los componentes de los materiales de partida.

En una realización ventajosa, un compuesto de potasio y/o un compuesto de cesio se evapora de una o una pluralidad de primeras fuentes y el sulfuro de indio ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) se evapora de una segunda fuente, separada.

La disposición de las fuentes de deposición está, por ejemplo, diseñada de tal manera que los haces de vapor de las fuentes se superpongan al menos parcialmente, en particular completamente. De esta manera, se puede generar una capa tampón muy homogénea, por medio de la cual se obtienen eficiencias particularmente altas. En el contexto de la invención, "haz de vapor" significa la región frente a la salida de la fuente que es técnicamente adecuada para la deposición del material evaporado sobre un sustrato en términos de tasa de deposición y homogeneidad. La fuente es,

por ejemplo, una celda de efusión, un bote o crisol de un evaporador térmico, un calentador de resistencia, un evaporador de haz de electrones o un evaporador lineal.

5 En una disposición alternativa, los haces de vapor de las fuentes se superponen solo parcialmente o no se superponen en absoluto. Preferiblemente, el compuesto de potasio y/o el compuesto de cesio se depositan antes del sulfuro de indio, por lo que se puede obtener un pasivado de la interfaz eléctrica de la capa absorbente de manera particularmente ventajosa. Esto puede aumentar la vida útil de los portadores de carga, lo que mejora la eficiencia de la célula solar.

10 En una realización ventajosa del método según la invención, la capa absorbente se transporta, en un método en línea o en un método de rotación, más allá de un haz de vapor de un compuesto de potasio y/o un compuesto de cesio y un haz de vapor de sulfuro de indio o haces de vapor de indio y azufre. Los haces de vapor se superponen total o parcialmente.

15 La invención se extiende además a un método alternativo para producir un sistema de capas de acuerdo con la invención, implementado como se ha descrito anteriormente.

20 El método incluye una etapa en la que se prepara una capa absorbente implementada como se ha descrito anteriormente, que incluye un semiconductor compuesto de calcogenuro. Con respecto a esta etapa, se hace referencia a las declaraciones del método anterior. El método incluye además una etapa en la que una capa tampón correspondiente a la capa tampón del sistema de capas descrito anteriormente según la invención está dispuesta sobre la capa absorbente. En particular, se produce una capa tampón, que tiene un material semiconductor de la fórmula  $A_x\text{In}_y\text{S}_z$ , con  $0,015 \leq x/(x+y+z) \leq 0,25$  y  $0,30 \leq y/(y+z) \leq 0,45$ . Es esencial aquí que la capa tampón se produzca (solo) sobre la base de al menos un compuesto ternario de potasio, indio y azufre, por ejemplo,  $\text{KInS}_2$ ,  $\text{KIn}_3\text{S}_5$ ,  $\text{KIn}_5\text{S}_6$ ,  $\text{KIn}_5\text{S}_7$ , y/o  $\text{KIn}_5\text{S}_8$ , y/o (solo) sobre la base de al menos un compuesto ternario de cesio e indio y azufre, por ejemplo,  $\text{CsInS}_2$ ,  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$ ,  $\text{CsIn}_5\text{S}_6$ ,  $\text{CsIn}_5\text{S}_7$ , y/o  $\text{CsIn}_5\text{S}_8$ . En contraste con el método anterior, la capa tampón no se produce así sobre la base de sulfuro de indio, por ejemplo, no se usa sulfuro de indio como material de partida para la producción de la capa tampón.

30 El uso de un compuesto ternario de potasio, indio y azufre, así como un compuesto ternario de cesio, indio y azufre para producir la capa tampón trae consigo, como ya se mencionó, ventajas sustanciales de tecnología de proceso en términos de calidad de manejo, higroscopia, toxicidad e inflamabilidad. Además, la producción de la capa tampón es posible con un número relativamente pequeño de materiales de partida (en el caso más simple, solo un compuesto ternario de potasio indio y azufre o un compuesto ternario de cesio, indio y azufre), lo que significa que la complejidad del proceso de producción, y por lo tanto, los costos de producción del sistema de capas se reducen significativamente.

35 En principio, para producir la capa tampón sobre la base de al menos un compuesto ternario de potasio indio y azufre y/o sobre la base de al menos un compuesto ternario de cesio indio y azufre, todos los métodos de deposición químico-física son adecuados. Ventajosamente, la capa tampón según la invención se aplica sobre la capa absorbente mediante deposición de capa atómica (ALD), deposición de gas de capa de iones (ILGAR), pirólisis por pulverización, deposición química de vapor (CVD) o deposición física de vapor (PVD). La capa tampón según la invención se deposita preferiblemente por pulverización catódica (pulverización catódica), evaporación térmica o evaporación por haz de electrones. La capa tampón según la invención se deposita de forma particular ventajosamente con un método de vacío. El método de vacío tiene la ventaja particular de que en el vacío, se impide la incorporación de oxígeno o hidróxido.

45 De acuerdo con una realización ventajosa del método según la invención, la capa tampón se produce por deposición de al menos un compuesto ternario de potasio indio y azufre y/o al menos un compuesto ternario de cesio, indio y azufre. En este caso, la estequiometría de la capa tampón con respecto a los elementos potasio y/o cesio e indio y azufre corresponde a la estequiometría de estos componentes de los materiales de partida.

50 Según otra realización ventajosa del método según la invención, en la etapa b), la capa tampón se deposita fuera de la fase gaseosa sobre la capa absorbente, en donde la concentración de al menos un componente del material que se ha de depositar se reduce por unión selectiva en su fase gaseosa y, por lo tanto, antes de su deposición sobre la capa absorbente, en comparación con la concentración de este componente en el material de partida (compuesto de potasio indio y azufre y/o compuesto de cesio indio y azufre). Así, por ejemplo, la concentración del componente de azufre puede reducirse en su fase gaseosa en comparación con la concentración en el material de partida. En este caso, la estequiometría de la capa tampón con respecto a los componentes potasio y/o cesio, indio y azufre ya no corresponde a la estequiometría de estos componentes en el material de partida. La concentración de un componente puede reducirse en la fase gaseosa, por ejemplo, mediante un elemento captador, sobre el que el componente se une física y/o químicamente. Las diversas medidas para reducir la concentración de un componente en su fase gaseosa son bien conocidas por el experto en la técnica, por ejemplo, por la solicitud de patente internacional WO 2011/104235, de tal modo que esto no necesita ser tratado en detalle aquí. Por este medio, es ventajosamente posible influir selectivamente en la estequiometría de los componentes potasio y/o cesio, indio y azufre en la capa tampón, en particular para mejorar aún más la eficiencia de las células solares.

65 Por ejemplo, la capa tampón se produce usando al menos una primera fuente con al menos un compuesto de potasio, indio y azufre y/o al menos una segunda fuente con al menos un compuesto de cesio, indio y azufre. La disposición de

las fuentes de deposición está, por ejemplo, diseñada de tal manera que los haces de vapor de las fuentes se superpongan al menos parcialmente, en particular completamente. De esta manera, se puede generar una capa tampón muy homogénea, por medio de la cual se obtienen eficiencias particularmente altas. En el contexto de la invención, "haz de vapor" significa la región frente a la salida de la fuente que es técnicamente adecuada para la deposición del material evaporado sobre un sustrato en términos de tasa de deposición y homogeneidad. La fuente es, por ejemplo, una celda de efusión, un bote o crisol de un evaporador térmico, un calentador de resistencia, un evaporador de haz de electrones, o un evaporador lineal. En una disposición alternativa, los haces de vapor de las fuentes se superponen solo parcialmente o no se superponen en absoluto. En una realización ventajosa del método según la invención, la capa absorbente se transporta, en un método en línea o en un método de rotación, más allá de uno o de una pluralidad de primeros haces de vapor y/o más allá de uno o de una pluralidad de segundos haces de vapor

Las diversas realizaciones de la invención pueden estar presentes solas o en cualquier combinación sin salir del alcance de la invención.

La invención se explica en detalle a continuación con referencia a las figuras adjuntas. Ellas representan:

La FIGURA 1 una vista esquemática en sección transversal de una célula solar de película delgada según la presente invención;

La FIGURA 2 una medición de la eficiencia de una célula solar de película delgada con la estructura de la FIGURA 1 en función de la fracción de potasio en la capa tampón;

La FIGURA 3 una medición de la eficiencia de una célula solar de película delgada con la estructura de la FIGURA 1 en función de la fracción de cesio en la capa tampón;

La FIGURA 4 una medición del intervalo de banda de las capas tampón de  $K_xIn_yS_z$  o capas tampón  $Na_xIn_yS_z$  en función de la fracción de álcali;

La FIGURA 5 una medición de la transmitancia óptica de las capas tampón  $Cs_xIn_yS_z$  en función de la fracción de cesio;

La FIGURA 6 una medición de la eficiencia de los módulos solares de película delgada de una célula solar de película delgada con capas tampón de sulfuro de indio que contienen cesio o que contienen sodio;

La FIGURA 7 una medición de la corriente de cortocircuito de los módulos solares de película delgada de la FIGURA 6;

La FIGURA 8 una representación esquemática de un método en línea para producir la capa tampón del sistema de capas según la invención;

La FIGURA 9 una representación esquemática de un método de rotación para producir la capa tampón del sistema de capas según la invención.

La FIGURA 1 representa, de forma puramente esquemática, una realización ejemplar de una célula solar 100 de película delgada según la invención con un sistema 1 de capas según la invención en una vista en sección transversal. La célula solar 100 de película delgada incluye un sustrato 2 y un electrodo posterior 3. El sistema 1 de capas según la invención está dispuesto en el electrodo posterior 3. El sistema 1 de capas según la invención comprende una capa absorbente 4, una primera capa tampón 5, así como, opcionalmente, una segunda capa tampón 6. Un electrodo frontal 7 está dispuesto en el sistema 1 de capas.

El sustrato 2 está hecho aquí, por ejemplo, de vidrio inorgánico, con la misma posibilidad de usar otros materiales aislantes con suficiente estabilidad así como un comportamiento inerte en relación con las etapas del proceso realizadas durante la producción de la célula solar 100 de película delgada, por ejemplo plásticos, en particular polímeros o metales, en particular aleaciones metálicas. Dependiendo del grosor de la capa y de las propiedades específicas del material, el sustrato 2 puede implementarse como una placa rígida o película flexible. En la presente realización ejemplar, el grosor de la capa del sustrato 2 es, por ejemplo, de 1 mm a 5 mm.

El electrodo posterior 3 está dispuesto en la superficie del lado de entrada de luz del sustrato 2. El electrodo posterior 3 está hecho, por ejemplo, de un metal opaco. Puede, por ejemplo, depositarse sobre el sustrato 2 por deposición de vapor o pulverización catódica asistida por campo magnético. El electrodo posterior 3 está hecho, por ejemplo, de molibdeno (Mo), aluminio (Al), cobre (Cu), titanio (Ti), o de un sistema multicapa con uno de dichos metales, por ejemplo, molibdeno (Mo). El grosor de la capa del electrodo posterior 3 es, en este caso, inferior a 1  $\mu\text{m}$ , preferiblemente del orden de 300 nm a 600 nm, y es, por ejemplo, de 500 nm. El electrodo posterior 3 sirve como un contacto del lado posterior de la célula solar 100 de película delgada. Se puede disponer una barrera alcalina, hecha, por ejemplo, de  $Si_3N_4$ ,  $SiON$  o  $SiCN$ , entre el sustrato 2 y el electrodo posterior 3. Esto no se muestra en detalle en la FIGURA 1.

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

La primera capa tampón 5 está dispuesta sobre la capa absorbente 4. La primera capa tampón 5 contiene un material semiconductor de la fórmula  $K_xIn_yS_z$  o  $Cs_xIn_yS_z$  con  $0,05 \leq x/(x+y+z) \leq 0,25$  y  $0,30 \leq y/(y+z) \leq 0,45$ , preferiblemente  $0,05 \leq$



$x/(x+y+z) \leq 0,20$  y  $0,35 \leq y/(y+z) \leq 0,45$ .

Para  $K_xIn_yS_z$ , se aplica preferiblemente lo siguiente:  $0,05 \leq x/(x+y+z) \leq 0,15$  y  $0,35 \leq y/(y+z) \leq 0,45$ . Para  $Cs_xIn_yS_z$ , se aplica preferiblemente lo siguiente:  $0,05 \leq x/(x+y+z) \leq 0,12$  y  $0,35 \leq y/(y+z) \leq 0,45$

Como ya se mencionó en la introducción, la primera capa tampón 5 tiene ventajosamente, además de un halógeno, si se ha depositado potasio o cesio en un compuesto de halógeno, ninguna fracción significativa ( $\leq 1$  % atómico) de otros elementos. El grosor de capa de la capa tampón 5 está preferiblemente en el intervalo de 15 nm a 60 nm y es, por ejemplo, de 30 nm.

La segunda capa tampón 6 está dispuesta por encima de la primera capa tampón 5. La segunda capa tampón 6 es opcional, es decir, no necesariamente tiene que estar presente en el sistema de capas 1. La capa tampón 6 contiene, por ejemplo, óxido de zinc no dopado (i-ZnO).

El electrodo frontal 7 que sirve como contacto frontal y es transparente a la radiación en el intervalo del espectro visible ("capa de ventana") está dispuesto por encima de la segunda capa tampón 6. Por lo general, un óxido de metal dopado (TCO = óxido conductor transparente), por ejemplo, óxido de zinc (ZnO) dopado con aluminio (Al) conductor n, óxido de zinc (ZnO) dopado con boro (B) u óxido de zinc (ZnO) dopado galio (Ga), se utiliza para el electrodo frontal 7. El grosor de la capa del electrodo frontal 7 es, por ejemplo, aproximadamente de 300 a 1500 nm. Para la protección contra las influencias medioambientales, se puede aplicar una capa de plástico (película de encapsulación) hecha, por ejemplo, de polivinil butiral (PVB), etileno acetato de vinilo (EVA) o DNP al electrodo frontal 7.

Además, se puede proporcionar una placa de cubierta transparente a la luz solar que está hecha, por ejemplo, de vidrio extra blanco (vidrio frontal) con un bajo contenido de hierro y tiene un grosor de, por ejemplo, 1 a 4 mm.

La estructura básica de una célula solar de película delgada o un módulo solar de película delgada es bien conocida por la persona experta en la técnica, por ejemplo, a partir de células solares de película delgada o módulos solares de película delgada comercialmente disponibles, y también ha sido ya descrita en detalle en numerosos documentos impresos en la bibliografía de patentes, por ejemplo, DE 19956735 B4.

En la configuración del sustrato representada en la FIGURA 1, el electrodo posterior 3 se une al sustrato 2. Se entiende que el sistema 1 de capas también puede tener una configuración de super-sustrato, en la que el sustrato 2 es transparente y el electrodo frontal 7 está dispuesto sobre una superficie del sustrato 2 orientada en sentido contrario al lado de entrada de luz.

El sistema 1 de capas puede servir para la producción de células solares de película delgada integradas conectadas en serie, con el sistema 1 de capas, el electrodo posterior 3 y el electrodo frontal 7 diseñados de una manera conocida por se por varias líneas de diseño ("P1" para electrodo posterior, "P2" para contacto de electrodo frontal/electrodo posterior y "P3" para separación del electrodo frontal).

La FIGURA 2 representa un diagrama de la eficiencia de las células solares 100 de película delgada de acuerdo con la estructura de la FIGURA 1 en función de la fracción de potasio en la primera capa tampón 5, que tiene un material semiconductor de fórmula  $K_xIn_yS_z$ . La célula solar 100 de película delgada contiene un sustrato 2 hecho de vidrio, así como un electrodo posterior 3 hecho de una capa barrera de  $Si_3N_4$  y una capa de molibdeno. Una capa absorbente 4 hecha de  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ , que se depositó de acuerdo con el proceso RTP descrito anteriormente, está dispuesta sobre el electrodo posterior 3. La primera capa tampón 5 está dispuesta sobre la capa absorbente 4. El grosor de capa de la primera capa tampón 5 es de 30 nm. Una segunda capa tampón 6 de 100 nm de grosor, que contiene óxido de zinc no dopado, está dispuesta sobre la primera capa tampón 5. Un electrodo frontal 7 de 1200 nm de grosor, que contiene óxido de zinc conductor n, está dispuesto en la segunda capa tampón 6. El área de la célula solar 100 de película delgada es, por ejemplo, de  $1,4 \text{ cm}^2$ .

Como se indica en la FIGURA 2, indio y azufre están presentes en la primera capa tampón 5 en la siguiente relación molar:  $0,394 \leq y/(y+z) \leq 0,421$ . La fracción de potasio de la primera capa tampón 5 varía de 0 % atómico a 16 % atómico. Las mediciones arrojaron una eficiencia máxima de aproximadamente 12,5%, por medio de lo cual es perceptible que la eficiencia está claramente por encima de la eficiencia (aproximadamente 9%) de la célula solar comparable sin potasio en la primera capa tampón 5.

La FIGURA 3 representa un diagrama de la eficiencia de las células solares 100 de película delgada de acuerdo con la estructura de la FIGURA 1 en función de la fracción de cesio en la primera capa tampón 5, que tiene un material semiconductor de la fórmula  $Cs_xIn_yS_z$ . Las células solares de la estructura de la FIGURA 3 corresponden a los de la FIGURA 2, con la excepción de que el material semiconductor que contiene sulfuro de indio de la primera capa tampón 5 se proporcionó con cesio.

Como se indica en la FIGURA 3, indio y azufre están presentes en la primera capa tampón 5 en la siguiente relación molar:  $0,400 \leq y/(y+z) \leq 0,413$ . La fracción de cesio de la primera capa tampón 5 varía desde aproximadamente 1,5 % atómico a aproximadamente 14 % atómico. Las mediciones arrojaron una eficiencia máxima de aproximadamente 16%,

con una eficiencia de hasta una fracción de cesio de aproximadamente 8 % atómico claramente por encima del 14% y cayendo después de una fracción de cesio de aproximadamente 10 % atómico.

La FIGURA 4 representa una medición del intervalo de banda óptico  $E_g$  en electronvoltios (eV) en función del contenido de potasio de las capas tampón  $K_xIn_yS_z(Cl)$  producidas por la evaporación conjunta de KCl e InS. Como medición comparativa, se muestra el intervalo de banda óptico  $E_g$  en función del contenido de sodio de las capas tampón  $Na_xIn_yS_z(Cl)$  producidas por la evaporación conjunta de NaCl e InS. La relación de cantidad  $y/(y+z)$  fue de aproximadamente 0,39 a 0,42. El intervalo de banda se determinó usando elipsometría, el contenido de potasio, usando análisis de fluorescencia de rayos X (XRFA) a través del contenido de cloro.

Como se desprende de la FIGURA 4, el intervalo de banda aumenta con un contenido de potasio del orden de 0 a 10,5 % atómico casi linealmente desde aproximadamente 2 eV a casi 2,5 eV, lo que da como resultado, en una célula solar de película delgada, un aumento correspondiente de la corriente de cortocircuito debido a la absorción reducida. Los intervalos de banda de las capas tampón de sulfuro de indio que contienen Na están claramente por debajo de los de las capas tampón de sulfuro de indio que contienen K.

La FIGURA 5 representa una medición de la transmitancia óptica de las capas tampón  $Cs_xIn_yS_z$  sobre el vidrio en función de la fracción de cesio. El contenido respectivo de cesio en la capa tampón se indica en el diagrama, refiriéndose la curva más baja, como medición de referencia, a una capa tampón de sulfuro de indio sin cesio.

En la FIGURA 5, es claramente discernible que con una fracción creciente de cesio, el comienzo de la transmitancia se desplaza a longitudes de onda más pequeñas, lo que es causado por un ensanchamiento del intervalo de banda. En general, se puede observar una mejora de la transmitancia al aumentar el contenido de cesio.

La FIGURA 6 representa una comparación de las eficiencias de los módulos solares de película delgada con una capa tampón (izquierda) de  $In_yS_z:CsCl$  y una capa tampón (derecha) de  $In_yS_z:NaCl$ . Obviamente, se pueden obtener eficiencias claramente más altas con una capa tampón con un material semiconductor de sulfuro de indio que contiene cesio que con una capa tampón con un material semiconductor de sulfuro de indio que contiene sodio.

En la FIGURA 7, se muestra la corriente de cortocircuito asociada  $I_{sc}$  ( $mA/cm^2$ ). Se observa un aumento significativo de la corriente de cortocircuito para módulos solares con una capa tampón con un material semiconductor de sulfuro de indio que contiene cesio en comparación con una capa tampón con un material semiconductor de sulfuro de indio que contiene sodio. La introducción de CsCl en la capa tampón mejora así la transmitancia.

La FIGURA 8 es una representación esquemática de un método en línea para producir una capa tampón 5 hecha de  $A_xIn_yS_z$  con A = potasio o cesio. El sustrato 2 con el electrodo posterior 3 y la capa absorbente 4 se transporta más allá del primer haz 11 de vapor de una primera fuente 8 y más allá de un segundo haz 12 de vapor de una segunda fuente 9. La dirección de transporte se indica mediante una flecha con el carácter de referencia 10. Como se ilustra esquemáticamente, los haces 11, 12 de vapor de las dos fuentes 8, 9 se superponen parcialmente.

Los compuestos de potasio o los compuestos de cesio y el sulfuro de indio se pueden usar como materiales de partida para producir un material semiconductor de fórmula  $K_xIn_yS_z$  o  $Cs_xIn_yS_z$ . Por consiguiente, la primera fuente 8 es una fuente 8 de potasio y/o de cesio; y la segunda fuente 9, es una fuente de sulfuro de indio. Por ejemplo, se pueden usar compuestos de potasio o cesio con el calcógeno azufre, en particular  $K_2S$  o  $Cs_2S$ . Alternativamente, se pueden usar sales halógenas de potasio o cesio, por ejemplo, fluoruro de potasio (KF) o fluoruro de cesio (CsF), cloruro de potasio (KCl) o cloruro de cesio (CsCl), o los correspondientes bromuros o yoduros. Esto ofrece ventajas, particularmente a través de un manejo más fácil de estos materiales relativamente inofensivos en un entorno de producción. De esta manera, la capa absorbente 4 se recubre con capas delgadas de un halógeno o sulfuro de potasio o cesio y sulfuro de indio, que se mezclan. Las dos fuentes 8, 9 son, por ejemplo, células de efusión, desde las cuales la sustancia respectiva se evapora térmicamente. Alternativamente, cualquier otra forma de generar haces 11, 12 de vapor es adecuada para depositar la capa tampón 5, siempre que permita establecer la proporción requerida de las fracciones molares de potasio o cesio, así como de indio y azufre. Las fuentes alternativas son, por ejemplo, botes de evaporadores lineales o crisoles de evaporadores de haz de electrones. Dado que el compuesto de potasio o cesio se deposita antes que el sulfuro de indio sobre la capa absorbente 4, se puede obtener el pasivado eléctrico de la interfaz, por medio del cual se mejora la eficiencia de la célula solar.

Alternativamente, para la realización del método según la invención, una fuente o una pluralidad de fuentes 8 de potasio o cesio y una fuente o una pluralidad de fuentes 9 de sulfuro de indio pueden disponerse alternativamente en una o dos dimensiones de manera que

- dos o más capas de potasio o cesio se depositan alternativamente con una capa o una pluralidad de capas de sulfuro de indio, o
- dos o más capas de sulfuro de indio se depositan alternativamente con una capa o una pluralidad de capas de potasio o cesio,

sobre la capa absorbente 4. Por lo tanto, se puede producir una capa tampón 5 muy homogénea, por lo que se aumenta

la eficiencia de la célula solar. Es particularmente ventajoso que se aplique una capa de potasio o cesio como primera capa sobre la capa absorbente 4, para obtener un pasivado eléctrico de la interfaz para una mejora adicional de la eficiencia.

5 Alternativamente, es posible usar solo al menos un compuesto ternario de potasio indio y azufre, por ejemplo,  $KInS_2$ ,  $KIn_3S_5$ ,  $KIn_5S_6$ ,  $KIn_5S_7$  y/o  $KIn_5S_8$ , como materiales de partida para producir un material semiconductor de fórmula  $K_xIn_yS_z$ , y usar solo al menos un compuesto ternario de cesio indio y azufre, por ejemplo,  $CsInS_2$ ,  $CsIn_3S_5$ ,  $CsIn_5S_6$ ,  $CsIn_5S_7$  y/o  $CsIn_5S_8$ , como materiales de partida para producir un material semiconductor de la fórmula  $Cs_xIn_yS_z$ . Aquí se prescinde del uso de sulfuro de indio. Por consiguiente, la primera fuente 8 es una fuente para un compuesto ternario de potasio, indio y azufre y la segunda fuente 9 es una fuente para un compuesto ternario de cesio, indio y azufre. También es posible que la primera fuente 8 sea una fuente para un primer compuesto ternario de potasio, indio y azufre y la segunda fuente 9 sea una fuente para un segundo compuesto ternario de potasio, indio y azufre diferente del mismo. De manera similar, también es posible que la primera fuente 8 sea una fuente para el primer compuesto ternario de cesio, indio y azufre y que la segunda fuente 9 sea una fuente para un segundo compuesto ternario de cesio, indio y azufre diferente del mismo. También es concebible, en cada caso, utilizar más de dos fuentes 8, 9. Como ya se ha indicado, el uso del compuesto ternario de potasio, indio y azufre así como del compuesto ternario de cesio, indio y azufre trae consigo importantes ventajas tecnológicas de proceso. Es concebible que las dos fuentes contengan el mismo compuesto ternario de potasio, indio y azufre o el mismo compuesto ternario de cesio, indio y azufre. También es concebible que una sola fuente 8 con un solo compuesto ternario de potasio, indio y azufre o que esté presente solo un compuesto ternario de cesio, indio y azufre.

La FIGURA 9 representa una realización alternativa del método según la invención usando el ejemplo de un método de rotación. El sustrato 2 con el electrodo posterior 3 y la capa absorbente 4 está dispuesto en un soporte 13 de muestra giratorio, por ejemplo, en un carrusel de muestras. Las fuentes 8 de potasio o cesio y 9 de sulfuro de indio dispuestas alternadamente están situadas debajo del portador 13 de muestras. Durante la deposición de la capa tampón 5, el portador 13 de muestras gira. Por lo tanto, el sustrato 2 se mueve hacia los haces 11, 12 de vapor y es recubierto.

Tanto en el proceso de laboratorio con un sustrato giratorio 2 sobre un soporte 13 de muestras giratorio como también en el método industrial en línea con alimentación lineal del sustrato 2, las tasas de evaporación de las fuentes 8, 9 pueden seleccionarse de tal manera que la fracción de potasio y/o de cesio varíe de tal manera que se pueda generar un gradiente de potasio y/o cesio en la capa tampón 5.

Alternativamente, con respecto a las fuentes 8, 9 de la FIGURA 9, la primera fuente 8 puede ser una fuente para un compuesto ternario de potasio indio azufre o un compuesto ternario de cesio indio azufre, y la segunda fuente 9 puede ser una fuente para un compuesto ternario de potasio indio y azufre o un compuesto ternario de cesio indio y azufre.

A partir de las afirmaciones anteriores, ha quedado claro que, por medio de la presente invención, las desventajas de las capas tampón de CdS usadas previamente podrían ser superadas en las células solares de película delgada, con la eficiencia y la estabilidad de las células solares producidas con ella también muy buenas o mejores. Esto se logra por medio de una capa tampón de sulfuro de indio provisto de potasio o cesio. A través de la introducción de potasio o cesio, se forman diferentes estructuras cristalinas, lo que da como resultado una fina capa cristalina durante el crecimiento de la capa. Además, el radio atómico relativamente grande interrumpe la formación de la estructura cristalina de sulfuro de indio y, por lo tanto, también reduce la cristalinidad. En comparación con el sodio, el potasio y el cesio tienen un radio iónico mayor y, por lo tanto, tienen una tendencia a la difusión reducida. Por medio de potasio y cesio, el intervalo de banda óptico de la capa tampón de sulfuro de indio se puede ampliar. En comparación con las capas tampón de sulfuro de indio que contienen sodio, se puede obtener una mejor adaptación de la banda, una absorción de luz reducida, así como un aumento significativo en la corriente de cortocircuito y una transmitancia mejorada, así como, en general, una mayor eficiencia. Al mismo tiempo, el método de producción es económico, efectivo y medioambientalmente seguro.

Se ha demostrado que con el sistema de capas según la invención, se pueden obtener características de células solares relativamente buenas como las que están presentes con las capas tampón de CdS convencionales. Con la estructura según la invención, fue posible obtener eficiencias muy altas de hasta el 16%. Esto fue inesperado y sorprendente para el experto en la técnica.

55 Lista de Caracteres de Referencia

- 1 sistema de capas
- 2 sustrato
- 3 electrodo posterior
- 4 capa absorbente
- 60 5 primera capa tampón
- 6 segunda capa tampón
- 7 electrodo frontal
- 8 primera fuente
- 9 segunda fuente
- 65 10 dirección de transporte
- 11 primer haz de vapor

## ES 2 765 496 T3

- 12 segundo haz de vapor
- 13 portador de muestra
- 100 célula solare de película delgada

REIVINDICACIONES

1. Sistema (1) de capas para células solares (100) de película delgada, que comprende:

- 5           – una capa absorbente (4), que contiene un semiconductor compuesto de calcogenuro,
- una capa tampón (5), que está dispuesta sobre la capa absorbente (4), en donde la capa tampón (5) tiene un material semiconductor de fórmula  $A_xIn_yS_z$ , donde A es potasio (K) y/o cesio (Cs), con

$$0,015 \leq x/(x+y+z) \leq 0,25,$$

10           y

$$0,30 \leq y/(y+z) \leq 0,45.$$

15   2. Sistema (1) de capas según la reivindicación 1, en donde en la capa tampón (5)

$$0,05 \leq x/(x+y+z) \leq 0,20$$

20           y

$$0,35 \leq y/(y+z) \leq 0,45.$$

3. Sistema (1) de capas según la reivindicación 1, en donde en la capa tampón (5) donde A = K

25            $0,05 \leq x/(x+y+z) \leq 0,15$

          y

$$0,35 \leq y/(y+z) \leq 0,45.$$

30   4. Sistema (1) de capas según la reivindicación 1, en donde en la capa tampón (5) donde A = Cs

$0,05 \leq x/(x+y+z) \leq 0,12$

          y

35            $0,35 \leq y/(y+z) \leq 0,45.$

5. Sistema (1) de capas según una de las reivindicaciones 1 a 4 anteriores, en donde la capa tampón (5) tiene al menos un halógeno, seleccionado en particular del grupo que consiste de flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) y yodo (I).

40   6. Sistema (1) de capas según la reivindicación 5, en donde un contenido de halógeno de la capa tampón (5) corresponde a un contenido de álcali de la capa tampón (5).

45   7. Sistema (1) de capas según una de las reivindicaciones 1 a 6 anteriores, en donde una segunda capa tampón (6) está dispuesta sobre una primera capa tampón (5) que contiene  $A_xIn_yS_z$ , en donde la segunda capa tampón (6) contiene, en particular, óxido de zinc (ZnO) no dopado y/u óxido de zinc y magnesio (ZnMgO) no dopado.

8. Sistema (1) de capas según una de las reivindicaciones 1 a 7 anteriores, en donde la capa tampón (5) contiene zinc (Zn), en donde el contenido de zinc es un máximo de 15 % atómico.

50   9. Sistema (1) de capas según una de las reivindicaciones 7 y 8 anteriores, en donde el contenido de zinc de la primera capa tampón (5) aumenta a la segunda capa tampón (6).

10. Célula solar (100) de película delgada, que comprende:

- 55           – un sustrato (2),
  - un electrodo posterior (3), que está dispuesto sobre el sustrato (2),
  - un sistema (1) de capas según una de las reivindicaciones 1 a 9 anteriores, que está dispuesto sobre el electrodo posterior (3), y
  - un electrodo frontal (7), que está dispuesto sobre el sistema (1) de capas.
- 60

11. Método para producir un sistema (1) de capas según una de las reivindicaciones 1 a 9 anteriores, en donde

- a) se prepara una capa absorbente (4), que contiene un semiconductor compuesto de calcogenuro, y
- 65           b) se dispone una capa tampón (5) sobre la capa absorbente (4), en donde la capa tampón tiene un material semiconductor con la fórmula  $A_xIn_yS_z$  con  $0,015 \leq x/(x+y+z) \leq 0,25$  y  $0,30 \leq y/(y+z) \leq 0,45$ , donde A es potasio y/o

5 cesio, en donde la capa tampón (5) se produce sobre la base de al menos un compuesto de potasio y sulfuro de indio y/o sobre la base de al menos un compuesto de cesio y sulfuro de indio, en particular por deposición de la capas atómicas (ALD), deposición de capas de iones en fase gaseosa (ILGAR), pirólisis por pulverización, deposición química de vapor (CVD) o deposición física de vapor (PVD), pulverización catódica, evaporación térmica o evaporación por haz de electrones, en particular procedentes de fuentes separadas para el compuesto de potasio y/o el compuesto de cesio y el sulfuro de indio.

10 12. Método según la reivindicación 11, en donde la capa absorbente (4) se transporta, en un método en línea o un método de rotación, más allá de al menos un haz (11) de vapor de un compuesto de potasio y/o un compuesto de cesio y de al menos un haz (12) de vapor de sulfuro de indio, en particular con haces de vapor (11, 12) al menos parcialmente superpuestos.

15 13. Método según la reivindicación 11 o 12, en donde la capa tampón (5) se produce sobre la base de al menos un haluro de potasio y/o al menos un compuesto binario de potasio, en particular sulfuro de potasio, y/o al menos un compuesto ternario de potasio, en particular al menos un compuesto ternario de potasio indio, y azufre, por ejemplo,  $KInS_2$ ,  $KIn_3S_5$ ,  $KIn_5S_6$ ,  $KIn_5S_7$  y/o  $KIn_5S_8$ , y/o al menos un haluro de cesio y/o al menos un compuesto binario de cesio, en particular, sulfuro de cesio, y/o al menos un compuesto ternario de cesio, en particular al menos un compuesto ternario de cesio, indio y azufre, por ejemplo,  $CsInS_2$ ,  $CsIn_3S_5$ ,  $CsIn_5S_6$ ,  $CsIn_5S_7$ , y/o  $CsIn_5S_8$ .

20 14. Método para producir un sistema (1) de capas según una de las reivindicaciones 1 a 9 anteriores, en donde

a) se prepara una capa absorbente (4), que contiene un semiconductor compuesto de calcogenuro, y  
 b) se dispone una capa tampón (5) sobre la capa absorbente (4), en donde la capa tampón tiene un material semiconductor con la fórmula  $A_xIn_yS_z$  con  $0,015 \leq x/(x+y+z) \leq 0,25$  y  $0,30 \leq y/(y+z) \leq 0,45$ , donde A es potasio y/o cesio, en donde la capa tampón (5) se produce sobre la base de al menos un compuesto ternario de potasio, indio y azufre, por ejemplo,  $KInS_2$ ,  $KIn_3S_5$ ,  $KIn_5S_6$ ,  $KIn_5S_7$  y/o  $KIn_5S_8$ , y/o sobre la base de al menos un compuesto ternario de cesio, indio y azufre, por ejemplo,  $CsInS_2$ ,  $CsIn_3S_5$ ,  $CsIn_5S_6$ ,  $CsIn_5S_7$ , y/o  $CsIn_5S_8$ , en particular deposición de capas atómicas (ALD), deposición de capas de iones en fase gaseosa (ILGAR), pirólisis por pulverización, deposición química de vapor (CVD) o deposición física de vapor (PVD), pulverización catódica, evaporación térmica o evaporación por haz de electrones.

35 15. Método según la reivindicación 14, en donde, en la etapa b), la capa tampón (5) se deposita fuera de la fase gaseosa, en donde la concentración de al menos un componente del material que se ha de depositar se reduce mediante unión selectiva en su fase gaseosa y, por lo tanto, antes de su deposición sobre la capa absorbente (4).

40 16. Método según la reivindicación 14 o 15, en donde la capa absorbente (4) se transporta, en un método en línea o un método de rotación, más allá de un haz (11) de vapor de un compuesto ternario de potasio, indio y azufre y/o más allá de un haz (11) de vapor de un compuesto ternario de cesio, indio y azufre, en particular con haces (11, 12) de vapor al menos parcialmente superpuestos.

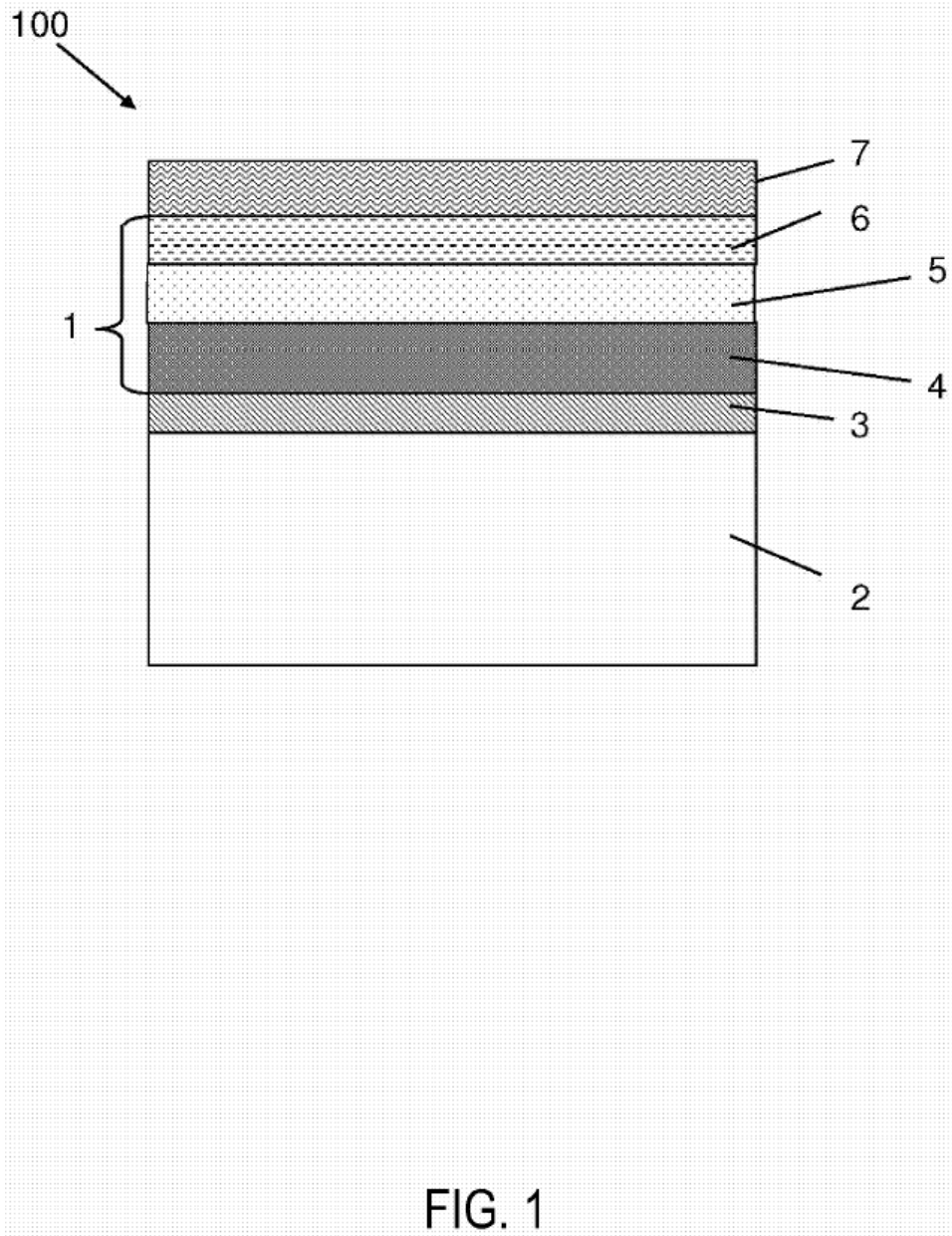


FIG. 1

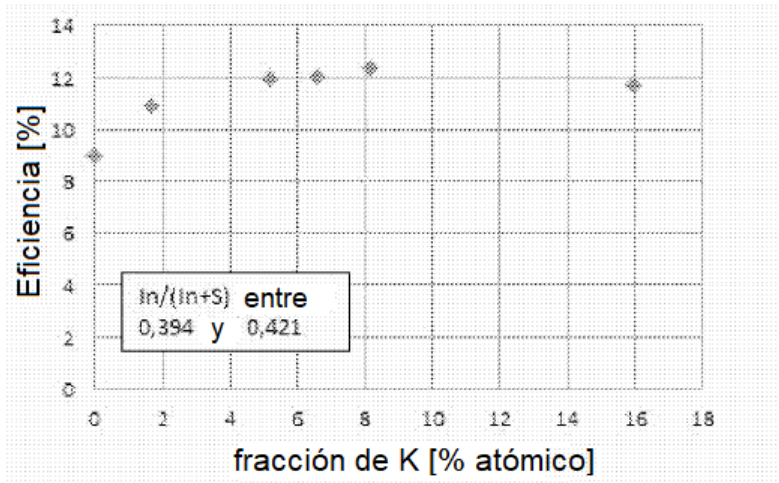


FIG. 2

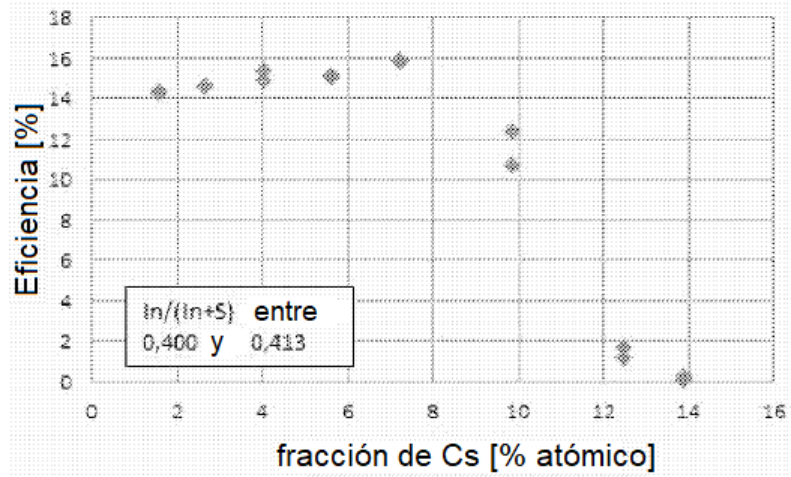


FIG. 3



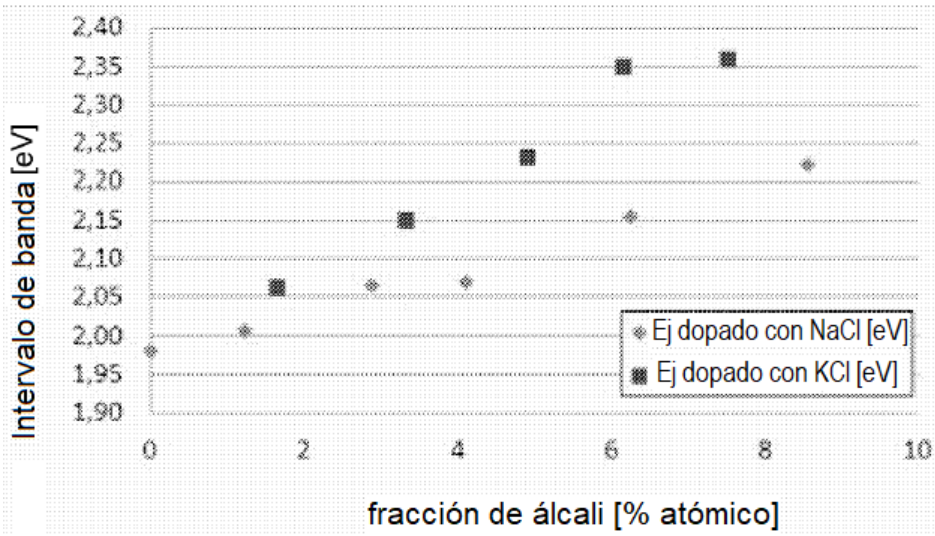


FIG. 4

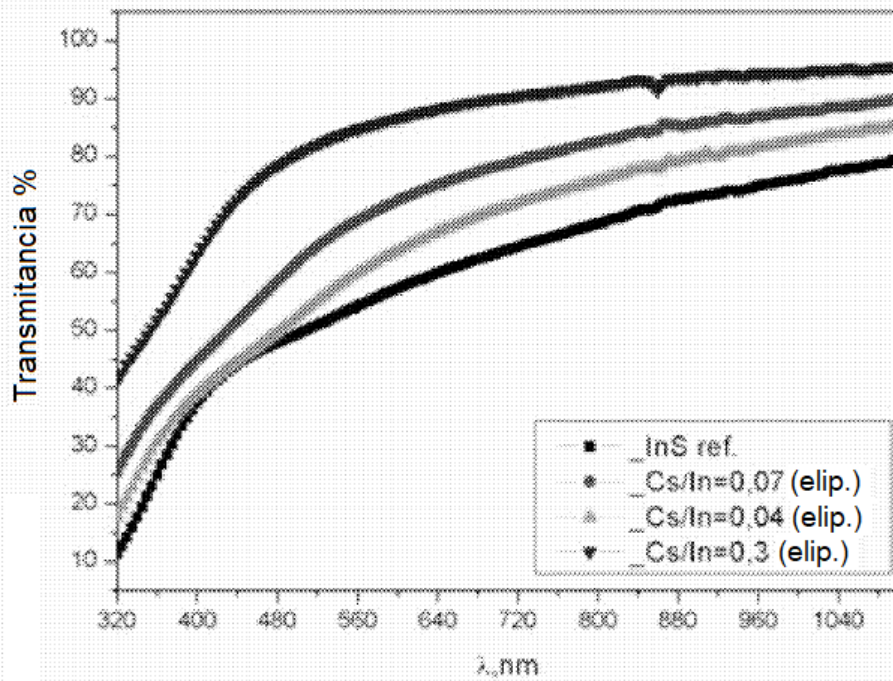


FIG. 5

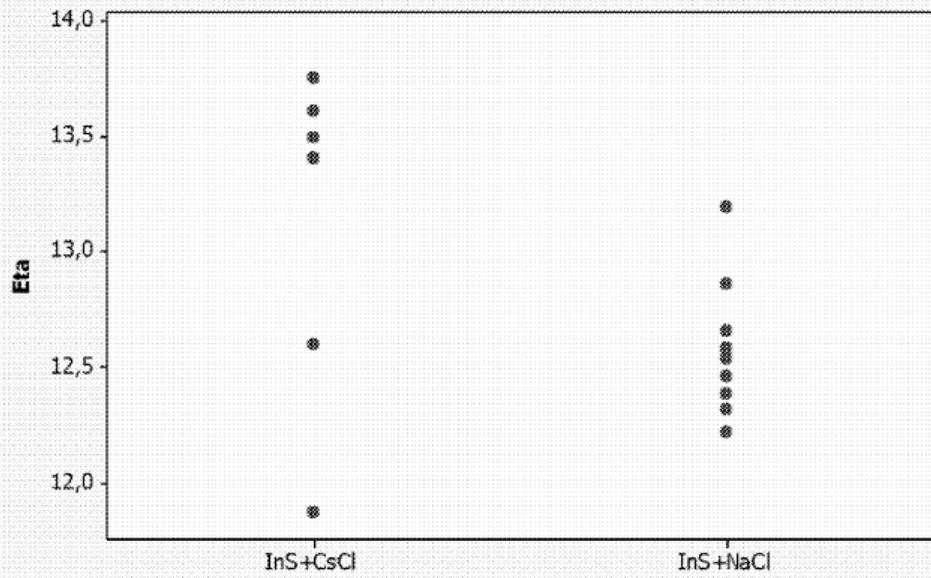


FIG. 6

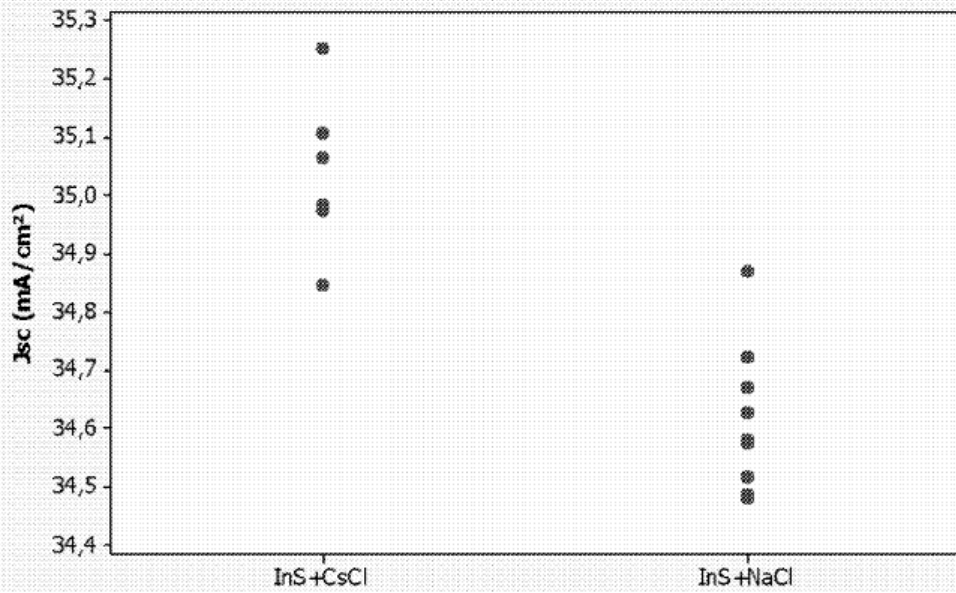


FIG. 7

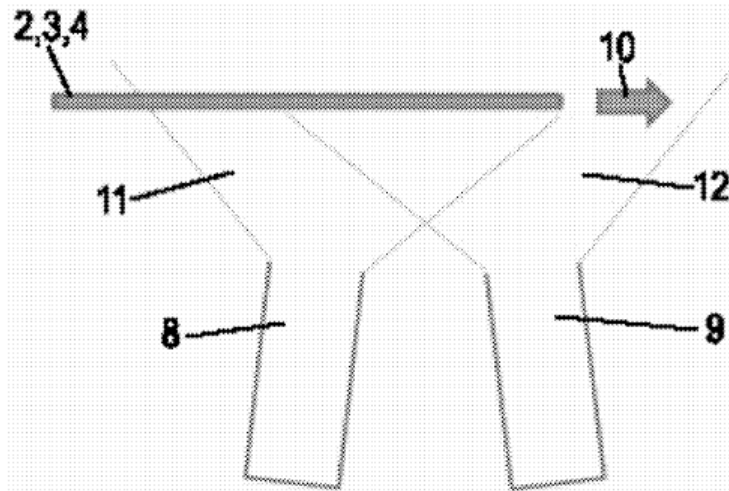


FIG. 8

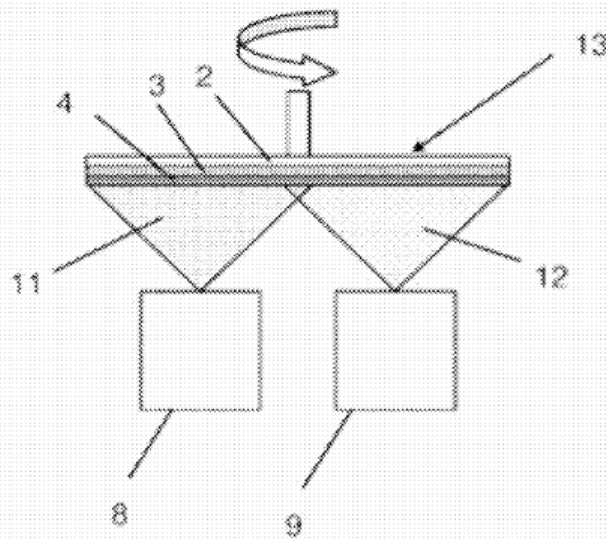


FIG. 9