

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 772 449**

51 Int. Cl.:

**H01L 31/032** (2006.01)

**H01L 31/18** (2006.01)

**H01L 31/0392** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2013 PCT/EP2013/062703**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013 WO13189968**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2013 E 13729727 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 2865011**

54 Título: **Sistema de capas para células solares de película delgada con una capa de amortiguación de maxinisyclz**

30 Prioridad:

**20.06.2012 EP 12172699**

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

**07.07.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HAPP, THOMAS;  
JOST, STEFAN;  
PALM, JÖRG;  
POHLNER, STEPHAN;  
DALIBOR, THOMAS y  
DIETMÜLLER, ROLAND**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 772 449 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Sistema de capas para células solares de película delgada con una capa de amortiguación de naxinisyclz

5 La presente invención se refiere a un sistema de capas para células solares de película delgada y a un procedimiento para producir un sistema de capas.

10 Los sistemas de película delgada para células solares y módulos solares son bien conocidos y están disponibles en el mercado en varios diseños, en función del sustrato y de los materiales utilizados. Los materiales se seleccionan de tal modo que el espectro solar incidente sea utilizado al máximo. Debido a las propiedades físicas y a la manipulación tecnológica, los sistemas de película delgada con silicio amorfo, micromorfo o policristalino, telururo de cadmio (CdTe), arseniuro de galio (GaAs), sulfuro de seleniuro (galio) y cobre indio ( $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ ), seleniuro de sulfuro estaño, zinc y cobre (CZTS del grupo de kesteritas), así como semiconductores orgánicos en particular adecuados para células solares. El semiconductor pentenario  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  pertenece al grupo de semiconductores de calcopirita, a menudo designado como CIS (Diselenuro o sulfuro cobre e indio) o CIGS (Diselenuro de galio, indio y cobre, disulfuro de galio, indio y cobre o disulfoselenuro de indio, galio y cobre). S en la abreviatura CIGS puede significar selenio, azufre o una mezcla de ambos calcógenos.

20 Las células solares y módulos solares actuales de película delgada en base a  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  requieren una capa de amortiguación entre una capa de absorción  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  conductora de tipo p y un electrodo frontal conductor de tipo n. El electrodo frontal por lo general contiene óxido de zinc (ZnO). De acuerdo con el conocimiento actual, esta capa de amortiguación permite la adaptación electrónica entre el material absorbente y el electrodo frontal. También ofrece una protección contra daños por pulverización catódica en el siguiente paso del proceso del depósito del electrodo frontal a través de pulverización catódica con magnetron de CC. Además, evita que el flujo de corriente se transmita de forma electrónica de áreas de buena conducción a otras de poca conducción al construir una capa intermedia de alta resistencia entre los semiconductores tipo p y n.

30 Hasta el momento, se ha utilizado con mayor frecuencia el sulfuro de cadmio (CdS) como capa de amortiguación. Para poder producir una buena eficiencia celular, el sulfuro de cadmio hasta ahora se ha extraído de forma química en húmedo en un proceso de baño químico (proceso CBD). Sin embargo, esto presenta la desventaja de que el proceso químico húmedo no encaja bien en el desarrollo del proceso de producción actual de células solares de película delgada de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ .

35 Otra desventaja de la capa de amortiguación de CdS consiste en que contiene el tóxico metal pesado cadmio. Esto da como resultado mayores costos de producción, ya que deben tomarse mayores precauciones de seguridad en el proceso de producción, como, por ejemplo, en la eliminación de las aguas residuales. La eliminación del producto puede generar para el cliente costos más altos, ya que el fabricante, en función de la legislación local, podría verse obligado a retirar, eliminar o reciclar el producto. Los costos resultantes se transmitirían a los clientes.

40 Por lo tanto, se han probado diferentes alternativas al amortiguador de sulfuro de cadmio para diferentes absorbentes de la familia de los semiconductores  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ , por ejemplo, ZnMgO pulverizado, Zn(S,OH) depositado por CBD, In(O,OH) depositado por CBD y sulfuro de indio depositado por deposición de capa atómica (ALD), deposición de gas de capa de iones (ILGAR), procesos de pirólisis por aspersión o de deposición física de vapor (PVD), como la evaporación térmica o la pulverización catódica.

45 Sin embargo, estos materiales aún no son adecuados para uso comercial como amortiguadores para células solares que se basan en  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ , ya que no alcanzan el mismo grado de eficiencia que los que poseen una capa de amortiguación de CdS. La eficiencia describe la relación entre la potencia radiada y la potencia eléctrica generada de una célula solar y es de hasta aproximadamente el 20% para las capas de amortiguación de CdS para las células de laboratorio en superficies pequeñas y entre el 10% y el 15% para los módulos de una superficie grande. Además, las capas de amortiguación alternativas presentan inestabilidades demasiado grandes, efectos de histéresis o degradaciones de la eficiencia cuando se exponen a la luz, el calor y/o a la humedad.

50 Otra desventaja de las capas de amortiguación de CdS se basa en que el sulfuro de cadmio es un semiconductor directo con una brecha de bandas electrónica directa de alrededor de 2,4 eV. Por lo tanto, en una celda solar  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$  la luz incidente ya es absorbida en gran medida con espesores de capa de CdS de unos 10nm. La luz absorbida en la capa de amortiguación se pierde para el rendimiento eléctrico, ya que los portadores de carga generados se recombinan enseguida en esta capa y hay muchos defectos cristalinos que actúan como centros de recombinación en esta área de la heterounión y en el material de amortiguación. Como resultado, la eficiencia de la célula solar disminuye, lo que es una desventaja para una célula solar de película delgada.

60 Un sistema de capas con una capa de amortiguación en base a sulfuro de indio se conoce, por ejemplo, a partir del documento WO 2009/141132 A2. El sistema de capas consta de un absorbente de calcopirita de la familia CIGS y, en particular, de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  junto con una capa de amortiguación de sulfuro de indio. La capa de amortiguación de sulfuro de indio (In<sub>v</sub>Sw) tiene, por ejemplo, una composición ligeramente rica en indio con  $v/(v+w) = 41\%$  a  $43\%$ . La capa de amortiguación de sulfuro de indio puede depositarse al utilizar diferentes procesos químicos no húmedos, por

ejemplo, por evaporación térmica, evaporación por haz de electrones, reacción de gas de capa de iones (ILGAR), depósito por arco catódico (pulverización catódica), deposición de capa atómica (ALD) o pirólisis por pulverización.

5 Sin embargo, en el desarrollo de estos sistemas de capas y procesos de fabricación hasta este momento se ha demostrado que la eficiencia de las células solares con capas de amortiguación de sulfuro de indio es inferior a la de las capas de amortiguación de CdS.

10 Iver Lauermann et al.: "Synchrotron-based spectroscopy for the characterization of surfaces and interfaces in chalcopyrite thin-film solar cells", Solar Energy Materials And Solar Cells, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, NL, Vol. 95, Nº 6, 17 de diciembre de 2010, páginas 1495-1508, muestra un sistema de capas con una capa de amortiguación que contiene Na, en el que el contenido de Na se encuentra fuera del rango reivindicado en la presente invención. Las áreas reivindicadas en la presente invención no son alcanzadas por la disposición de Lauermann et al.

15 Bär M. et al.: "Deposition of  $\text{In}_2\text{S}_3$  on  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  thin film solar cell absorbers by spray ion layer gas reaction: Evidence of strong interfacial diffusion", Applied Physics Letters, AIP, American Institute of Physics, Melville, NY, EE. UU., Vol.90, N ° 13, 29 de marzo de 2007, páginas 132118-1-132118-3, muestra un sistema de capas con una capa de amortiguación que contiene Na, en el que el contenido de Na se encuentra fuera del rango reivindicado en la presente invención. Las áreas reivindicadas en la presente invención no son alcanzadas por la disposición de Bär et al.

20 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un sistema de capas en base a un compuesto semiconductor de calcogenuro con una capa de amortiguación, que presente un alto grado de eficiencia y alta estabilidad, en el que la producción sería económica y respetuosa con el medio ambiente.

25 Este objetivo se resuelve mediante según la presente invención con un sistema de capas de acuerdo con la reivindicación 1. Desarrollos ventajosos de la presente invención resultan de las reivindicaciones dependientes.

Además, la presente invención comprende un procedimiento para producir un sistema de capas para células solares de película delgada de acuerdo con la reivindicación 11.

30 La utilización del sistema de capas de acuerdo con la presente invención es evidente a partir de la reivindicación adicional 14.

El sistema de capas de acuerdo con la presente invención comprende:

- 35
- una capa de absorción que contiene un compuesto semiconductor de calcogenuro y
  - una capa de amortiguación que está dispuesta sobre la capa de absorción,

40 En el que la capa de amortiguación contiene  $\text{Na}_x\text{In}_1\text{S}_y\text{Cl}_z$  con  $0,05 \leq x < 0,2$  o  $0,2 < x \leq 0,5$ ,  $1 \leq y \leq 2$  y  $0,6 \leq x/z \leq 1,4$ , en el que la capa de amortiguación contiene una proporción de oxígeno  $\leq 10\%$  atómico y/o una proporción de cobre  $\leq 10\%$  atómico, en el que la capa de amortiguación contiene proporciones de sustancias de otros elementos a excepción de sodio, cloro, indio, azufre, oxígeno y cobre de  $\leq 1\%$  atómico.

En el sistema de capas de acuerdo con la presente invención para el contenido de sodio se extrajo el valor  $x = 0,2$ .

45 Sorprendentemente, como lo mostraron las investigaciones de los inventores, la adición de sodio y cloro a una capa de amortiguación que contiene sulfuro de indio pudo medirse un aumento significativo en la eficiencia de las células solares.

50 Dado que los elementos de la capa de amortiguación pueden estar presentes en diferentes niveles de oxidación, todos los niveles de oxidación se denominarán de aquí en más de manera uniforme con el nombre del elemento, a menos que se indique explícitamente lo contrario. Por ejemplo, se entiende que sodio significa sodio elemental, iones de sodio, así como sodio en los compuestos.

55 El índice  $x$  representa la relación entre la cantidad de sodio y la cantidad de indio en la capa de amortiguación y es decisivo para la eficiencia de la célula solar. Un aumento significativo en la eficiencia en comparación con las capas de amortiguación de sulfuro de indio puro ya podría medirse en un rango de  $0,05 \leq x \leq 0,5$ .

60 En una realización ventajosa del sistema de capas de acuerdo con la presente invención,  $0,1 \leq x < 0,2$  o  $0,2 < x \leq 0,3$ . Para estos valores podrían medirse eficiencias particularmente altas de hasta el 15%.

65 La cantidad óptima de sodio en la capa de amortiguación es significativamente mayor que la cantidad total de sodio en la capa de absorción. Sin embargo, la cantidad de sodio en la capa de absorción depende del proceso de fabricación. El sodio de la capa de absorción es relativamente móvil. Los inventores suponen que el suministro simultáneo de sodio y cloro une el sodio en la capa de amortiguación. La presencia de sodio en la capa de amortiguación evita al mismo tiempo que el sodio se difunda desde la capa de absorción hacia la capa de amortiguación.

El índice  $y$  es de 1 a 2. El índice  $x$  representa la relación entre la cantidad de azufre y la cantidad de indio. En una realización ventajosa del sistema de capas de acuerdo con la presente invención  $1,3 \leq y \leq 1,5$ . Para estos valores pudieron medirse eficiencias particularmente altas. Pudieron medirse niveles particularmente altos de eficiencia para las capas de amortiguación que eran ligeramente ricas en indio. Aquí, rico en indio significa que la proporción relativa de indio a azufre es mayor que la relación estequiométrica de  $\text{In}_2\text{S}_3$  y, por lo tanto,  $y < 1,5$ . En otra realización ventajosa de la presente invención, la capa de amortiguación está diseñada de forma amorfa.

La relación  $x/z$  es de 0,6 a 1,4 y preferiblemente de 0,8 a 1,2. Para estos valores pudieron medirse eficiencias particularmente altas. Si se añaden sodio y cloro de cloruro de sodio, la relación  $x/z$  es de alrededor de 1. Proporciones de sodio ligeramente más altas pueden resultar, por ejemplo, de la difusión de sodio de la capa de absorción o de un sustrato de vidrio.

Para el rango de  $0,05 \leq x \leq 0,5$ , la proporción de cloruro de sodio en la capa de amortiguación es de alrededor del 2% atómico al 20% atómico. Por ejemplo, la proporción de cloruro de sodio en la capa de amortiguación para  $x = 0,2$ ,  $y = 1,4$  y  $x/z = 1$  es de alrededor del 7,1% atómico. La proporción en% atómico significa aquí la proporción de la cantidad de una sustancia en base a la suma de las cantidades de todos los elementos de la capa de amortiguación.

Una realización ventajosa de la capa de amortiguación de acuerdo con la presente invención presenta un grosor de capa de 10nm a 100nm y preferiblemente de 20nm a 60nm.

La capa de amortiguación de acuerdo con la presente invención contiene una proporción de oxígeno del  $\leq 10\%$  atómico. El oxígeno puede aparecer como una impureza ya que el sulfuro de indio y el cloruro de sodio, que se usan como ejemplos, son higroscópicos. El oxígeno también puede introducirse desde los sistemas de recubrimiento a través del vapor de agua residual. Por medio de una cantidad de oxígeno del 10% atómico en la capa de amortiguación puede garantizarse un alto nivel de eficiencia de la célula solar.

La capa de amortiguación de acuerdo con la presente invención contiene una proporción de cobre del  $\leq 10\%$  atómico. El cobre puede difundirse desde la capa de absorción hacia la capa de amortiguación. Sin embargo, la difusión de grandes cantidades de cobre es desventajosa ya que el espacio entre bandas de la capa de amortiguación se reduce a través del cobre. Esto conduce a una mayor absorción de la luz en la capa de amortiguación y, por lo tanto, a una reducción de la eficiencia. Los experimentos de los inventores han demostrado que el uso de sodio en la capa de amortiguación conduce a una inhibición ventajosa de la difusión del cobre en la capa de amortiguación. Esto puede explicarse por el hecho de que el sodio y el cobre ocupan las mismas ubicaciones en la red de sulfuro de indio y estas ubicaciones están ocupadas por el sodio. Por medio de una proporción de cobre en la capa de amortiguación del  $\leq 10\%$  atómico puede asegurarse un alto nivel de eficiencia de la célula solar.

En la estructura de capas de acuerdo con la presente invención, la capa de amortiguación no presenta una proporción significativa de elementos adicionales aparte de sodio, cloro, indio, azufre, oxígeno y cobre. Esto significa que la capa de amortiguación no está provista de elementos adicionales, como, por ejemplo, carbono, y contiene como máximo  $\leq 1\%$  atómico de la proporción de elementos adicionales de los que no puede prescindirse en términos de tecnología de producción. De este modo se asegura una mayor eficiencia de la célula solar.

En una realización ventajosa del sistema de capas de acuerdo con la presente invención, la proporción local de sodio y cloro en la capa de amortiguación presenta un perfil de profundidad no constante. El perfil de profundidad en el sentido de la presente invención describe la dirección ortogonal a las capas de la estructura de capas, es decir, la dirección paralela hacia el grosor de las capas individuales de la estructura de capas. En particular, la proporción de sodio y cloro en la capa de amortiguación presenta un gradiente que cae desde la superficie orientada a la capa de absorción hacia el interior de la capa de amortiguación. Las proporciones de los elementos individuales en toda la capa de amortiguación permanecen dentro del alcance de las áreas reivindicadas en la presente invención.

En una realización ventajosa del sistema de capas de acuerdo con la presente invención, la capa de absorción contiene como semiconductor compuesto de calcogenuro  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  o  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga},\text{Al})(\text{S},\text{Se})_2$  y preferiblemente  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  o  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ . En otra realización ventajosa del sistema de capas de acuerdo con la presente invención, la capa de absorción consiste esencialmente en el semiconductor compuesto de calcogenuro  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  o  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga},\text{Al})(\text{S},\text{Se})_2$  y preferiblemente de  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  o  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ .

Un aspecto adicional de la presente invención comprende células solares, en particular, células solares de película delgada con el sistema de capas de acuerdo con la presente invención, y módulos de células solares que contienen estas células solares.

Una célula solar de película delgada de acuerdo con la presente invención comprende al menos:

- un sustrato,
- un electrodo posterior que está dispuesto en el sustrato,
- un sistema de capas de acuerdo con la presente invención que está dispuesto en el electrodo posterior y
- un electrodo frontal que está dispuesto en la segunda capa de amortiguación.

El sustrato es preferiblemente un sustrato de metal, vidrio, plástico o cerámica, siendo preferible el vidrio. Sin embargo, también pueden usarse otros materiales de soporte transparentes, en particular, plásticos.

5 El electrodo posterior comprende de forma ventajosa molibdeno (Mo) u otros metales. En una realización ventajosa del electrodo posterior, este último presenta una capa parcial de molibdeno, que linda con la capa de absorción, y una capa parcial de nitruro de silicio (SiN), que linda con la capa parcial de molibdeno. Este tipo de sistemas de electrodo posterior se conocen, por ejemplo, a partir del documento EP 1356528 A1.

10 El electrodo frontal contiene preferiblemente un óxido conductor transparente (TCO), particularmente preferible, óxido de zinc dotado de aluminio, galio o boro y/u óxido de indio y estaño (ITO).

En una realización ventajosa de la célula solar de acuerdo con la presente invención, se dispone una segunda capa de protección entre la capa de protección y el electrodo frontal. La segunda capa de amortiguación contiene preferiblemente óxido de zinc sin dotar y/u óxido de zinc y magnesio sin dotar.

La presente invención comprende además un procedimiento para producir un sistema de capas de acuerdo con la presente invención, en el que al menos

20 a) se prevé una capa de absorción y  
b) se dispone una capa de amortiguación en la capa de absorción,

en el que la capa de amortiguación contiene  $\text{Na}_x\text{In}_1\text{SyCl}_z$  con  $0,05 \leq x < 0,2$  o  $0,2 < x \leq 0,5$ ,  $0,6 \leq x/z \leq 1,4$  y  $1 \leq y \leq 2$ , en el que la capa de amortiguación contiene una proporción de oxígeno del  $\leq 10\%$  atómico y/o una proporción de cobre del  $\leq 10\%$  atómico, en el que la capa de amortiguación contiene proporciones de sustancias de otros elementos a excepción de sodio, cloro, indio, azufre, oxígeno y cobre de  $\leq 1\%$  atómico.

Convenientemente, la capa de absorción se aplica al electrodo posterior sobre un sustrato en un proceso RTP ("rapid thermal processing"). Para las capas absorbentes de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ , en este caso, primero se aísla una capa precursora sobre el sustrato con un electrodo posterior. La capa precursora contiene los elementos cobre, indio y galio, que se aplican por pulverización catódica. Cuando se recubre a través de la capa precursora, se aplica una dosis de sodio específica en la capa precursora, como se conoce, por ejemplo, a partir del documento EP 715 358 B1. Además, la capa precursora contiene selenio elemental, que se aplica a través de evaporación térmica. En estos procesos, la temperatura del sustrato es inferior a los  $100^\circ\text{C}$ , de tal modo que los elementos al ser aleación de metal y selenio elemental permanecen esencialmente sin reaccionar. A continuación, esta capa precursora reacciona en un procesamiento térmico rápido (rapid thermal processing, RTP) en una atmósfera que contiene azufre para formar un semiconductor de calcopirita  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ .

En principio, todos los procesos de deposición físico-químicos son adecuados para producir la capa de amortiguación, en los que se pueda controlar la relación de sodio a cloro y la relación del contenido de cloruro de sodio al contenido de sulfuro de indio.

La capa de amortiguación de acuerdo con la presente invención se aplica ventajosamente a la capa de absorción a través de la 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 de amortiguación de acuerdo con la presente invención se deposita preferiblemente por pulverización catódica (depósito por arco catódico), evaporación térmica o evaporación por haz de electrones, particularmente preferiblemente de fuentes separadas para cloruro de sodio y sulfuro de indio. El sulfuro de indio puede vaporizarse a partir de fuentes separadas de indio y azufre o de una fuente con un material semiconductor compuesto  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Otros sulfuros de indio ( $\text{In}_5\text{S}_6/\text{S}_7$  o  $\text{InS}$ ) también son posibles en combinación con una fuente de azufre.

La capa de amortiguación de acuerdo con la presente invención se deposita ventajosamente al usarse un proceso de vacío. El proceso de vacío tiene la ventaja particular de que se evita la incorporación de oxígeno o hidróxido en el vacío. Los componentes de hidróxido en la capa de amortiguación son probablemente responsables de los transitorios en la eficiencia cuando se exponen al calor y la luz. Además, los procesos de vacío tienen la ventaja de que el proceso no requiere de química húmeda y se pueden ser usados sistemas de revestimiento de vacío estándar.

En una realización particularmente ventajosa del proceso de acuerdo con la presente invención, el cloruro de sodio se evapora de una primera fuente y el sulfuro de indio ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) de una segunda fuente separada. La disposición de las fuentes de deposición está diseñada preferiblemente de tal manera que se superpongan los lóbulos de vapor de las fuentes. El lóbulo de vapor en el sentido de la presente solicitud significa el área frente a la salida de la fuente que es técnicamente adecuada para la deposición del material vaporizado sobre un sustrato con respecto a la velocidad de evaporación y a la homogeneidad. La fuente es, por ejemplo, una celda de efusión, una lanzadera o crisol de un evaporador térmico, un calentador de resistencia, un evaporador de haz de electrones o un evaporador lineal.

65

En una realización ventajosa del proceso de acuerdo con la presente invención, la capa de absorción es guiada en un proceso en línea o en un proceso de rotación por lóbulos de vapor de cloruro de sodio y lóbulos de vapor de sulfuro de indio o indio y azufre. Los lóbulos de vapor se solapan preferiblemente total o parcialmente.

5 En una forma de realización alternativa del proceso de acuerdo con la presente invención, en el segundo paso b) primero se deposita un compuesto de cloruro de sodio en la capa de absorción. Por ejemplo, el cloruro de sodio se evapora de una celda de efusión. La cantidad evaporada de cloruro de sodio se controla al abrir y cerrar una abertura o a través un control de temperatura. A continuación, en un paso adicional, se deposita una capa de amortiguación hecha a partir de sulfuro de indio, preferiblemente sin interrupción de vacío, sobre la capa de absorción cubierta con cloruro de sodio.

Otro aspecto de la presente invención comprende el uso de un sistema de capas de acuerdo con la presente invención en una célula solar de película delgada o un módulo de célula solar.

15 La presente invención se explica a continuación con referencia a un dibujo y a un ejemplo. El dibujo no está completamente a escala. La presente invención no está limitada de ninguna manera por el dibujo. En estos se ilustra:

La Figura 1, una vista esquemática en sección transversal de una célula solar de película delgada de acuerdo con la presente invención con un sistema de capas de acuerdo con la presente invención,  
 20 la Figura 2, una medición de la eficiencia en un sistema de capas de acuerdo con la presente invención con un ejemplo comparativo,  
 la Figura 3A, una medición de la eficiencia en sistemas de capas de acuerdo con la presente invención,  
 la Figura 3B, una medición de la tensión de circuito abierto en sistemas de capa de acuerdo con la presente invención,  
 25 la Figura 4, una medición de la relación de sodio a cloro en capas de amortiguación de acuerdo con la presente invención,  
 la Figura 5, una medición de la relación de sodio a cloro en sistemas de capas de acuerdo con la presente invención,  
 la Figura 6, una vista esquemática en sección transversal de un desarrollo de un sistema de capas de acuerdo con la presente invención,  
 30 la Figura 7, un ejemplo de realización de los pasos del procedimiento de acuerdo con la presente invención sobre la base de un diagrama de flujo,  
 la Figura 8, una representación esquemática de un proceso en línea para la producción de una capa de amortiguación de acuerdo con la presente invención y  
 35 la Figura 9, una representación esquemática de un proceso de rotación para producir una capa de amortiguación de acuerdo con la presente invención.

La figura 1 muestra, de una manera puramente esquemática, un ejemplo de realización preferido de una célula solar de película delgada 100 de acuerdo con la presente invención con un sistema de capas 1 de acuerdo con la presente invención en una vista en sección transversal. La célula solar de película delgada 100 contiene un sustrato 2 y un electrodo posterior 3. Un sistema de capas 1 de acuerdo con la presente invención está dispuesto sobre el electrodo posterior 3. El sistema de capas 1 de acuerdo con la presente invención comprende una capa de absorción 4 y una capa de amortiguación 5. Una segunda capa de amortiguación 6 y un electrodo frontal 7 están dispuestos sobre el sistema de capas 1.

El sustrato 2 aquí consiste, por ejemplo, en vidrio inorgánico, en el que es posible utilizar igualmente otros materiales aislantes con suficiente resistencia, así como comportamiento inerte con respecto a los pasos del proceso llevados a cabo en la producción de la célula solar de película delgada 100, por ejemplo, plásticos, en particular polímeros o metales, en particular aleaciones metálicas. En función del grosor de la capa y las propiedades específicas del material, el sustrato 2 puede ser diseñado como una placa rígida o una película flexible. En el presente ejemplo de realización, el grosor de la capa del sustrato 2 es, por ejemplo, de 1mm a 5mm.

Un electrodo posterior 3 está dispuesto en la superficie del sustrato 2 en el lado de la entrada de la luz. El electrodo posterior 3 consiste, por ejemplo, en un metal opaco. Puede depositarse sobre el sustrato 2, por ejemplo, por medio de deposición de vapor o pulverización catódica asistida por campo magnético. El electrodo posterior 3 consiste, por ejemplo, en molibdeno (Mo), aluminio (Al), cobre (Cu), titanio (Ti) o en un sistema de capas múltiples con un metal de este tipo, por ejemplo, molibdeno (Mo). El espesor de la capa del electrodo posterior 3 aquí es inferior a 1µm, preferiblemente se encuentra en el rango de 300nm a 600nm y alcanza, por ejemplo, los 500nm. El electrodo posterior 3 sirve como contacto posterior de la célula solar de película delgada 100. Entre el sustrato 2 y el electrodo posterior 3 puede disponerse una barrera alcalina, la que consiste, por ejemplo, en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiON o SiCN. Esto no se muestra en la figura 1.

Un sistema de capas 1 de acuerdo con la presente invención está dispuesto sobre el electrodo posterior 3. El sistema de capas 1 contiene una capa de absorción 4, por ejemplo, hecha a partir de Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>, que se aplica directamente sobre el electrodo posterior 3. La capa de absorción 4 hecha a partir de Cu(In-Ga)(S,Se)<sub>2</sub> se depositó,

por ejemplo, en el proceso RTP descrito en la introducción. La capa de absorción 4 tiene, por ejemplo, un espesor de 1,5µm.

5 Una capa de amortiguación 5 está dispuesta sobre la capa de absorción 4. La capa de amortiguación 5 contiene, por ejemplo,  $\text{Na}_x\text{In}_1\text{S}_y\text{Cl}_z$  con  $0,05 \leq x < 0,2$  o  $0,2 < x \leq 0,5$ ,  $1,3 \leq y \leq 1,5$  y  $0,6 \leq x/z < 1,4$  y, por ejemplo,  $\text{Na}_{0,2}\text{In}_1\text{S}_{1,4}\text{Cl}_{0,2}$ . El espesor de la capa de la capa de amortiguación 5 es de 20nm a 60nm y, por ejemplo, de 30nm.

10 Por encima de la capa de amortiguación 5 puede disponerse una segunda capa amortiguación 6. La capa de amortiguación 6 contiene, por ejemplo, óxido de zinc sin dotar (i-ZnO). Por encima de la segunda capa de amortiguación 6 está dispuesto un electrodo frontal 7 que sirve como contacto lateral frontal y es transparente a la radiación en el rango espectral visible ("capa de ventana"). Por lo general, para el electrodo frontal 7 se emplea un óxido de metal dotado (TCO = Óxido Conductivo Transparente), por ejemplo, óxido de zinc (ZnO) conductor tipo n dotado de aluminio (Al), óxido de zinc (ZnO) dotado de boro (B), u óxido de zinc (ZnO) dotado de galio (Ga). El espesor de la capa del electrodo frontal 7 es, por ejemplo, de alrededor de 300 a 1500nm. Para su protección contra las influencias ambientales, sobre el electrodo frontal 7 puede aplicarse una capa de plástico (película de encapsulación) que consiste, por ejemplo, en polivinil butiral (PVB), etileno acetato de vinilo (EVA) o DNP. Además, puede preverse una placa de cubierta que sea transparente a la luz solar, que, por ejemplo, consiste en vidrio extra blanco (vidrio frontal) con un bajo contenido de hierro y presente un espesor de, por ejemplo, 1 a 4mm.

20 La estructura descrita de una célula solar de película delgada o de un módulo solar de película delgada es bien conocida por el experto en la materia, por ejemplo, a partir de las células solares de película delgada o de los módulos solares de película delgada disponibles en el mercado, y también se ha descrito en detalle en numerosas publicaciones de patentes, por ejemplo, en el documento DE 19956735 B4.

25 En la configuración del sustrato que se muestra en la figura 1, el electrodo posterior 3 limita con el sustrato 2. No hace falta decir que el sistema de capas 1 también puede disponer de una configuración de sustrato en la que el sustrato 2 sea transparente y el electrodo frontal 7 esté dispuesto sobre una superficie del sustrato 2 orientada hacia el lado de la entrada de la luz.

30 El sistema de capas 1 puede utilizarse para la fabricación de células solares de película delgada 100 integradas conectadas en serie, en el que el sistema de capas 1, el electrodo posterior 3 y el electrodo frontal 7 están estructurados de una manera conocida en sí misma a través de diferentes líneas de estructuración ("P1" para el electrodo posterior, "P2" para el electrodo frontal / el electrodo posterior de contacto y "P3" para la separación del electrodo frontal).

35 La figura 2 muestra un diagrama de la eficiencia de las células solares de película delgada 100 con el sistema de capas 1 de acuerdo con la presente invención y dos ejemplos comparativos de acuerdo con el estado actual de la tecnología. El ejemplo de acuerdo con la presente invención contiene una célula solar de película delgada 100 de acuerdo con la estructura de la figura 1. La célula solar de película delgada 100 contiene un sustrato 2 hecho a partir de vidrio, así como un electrodo posterior 3 hecho a partir de una capa de barrera de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y una capa de molibdeno. Sobre el electrodo posterior 3 está dispuesta una capa de absorción 4 hecha a partir de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  que se depositó de acuerdo con el proceso RTP descrito anteriormente. Una capa de amortiguación de  $\text{Na}_x\text{In}_1\text{S}_y\text{Cl}_z$  está dispuesta sobre la capa de absorción 4. El espesor de la capa de la capa de amortiguación 5 es de 50nm. Sobre la capa también 5 está dispuesta una segunda capa de amortiguación 6 de 100nm de espesor, que contiene óxido de zinc sin dotar. Sobre la segunda capa de amortiguación 6 está dispuesto un electrodo frontal 7 de 1200nm de espesor, que contiene óxido de zinc conductor tipo n. La superficie de la célula solar de película delgada 100 es de 1,4cm<sup>2</sup>. Las células con la capa de amortiguación de acuerdo con la presente invención de  $\text{Na}_x\text{In}_1\text{S}_y\text{Cl}_z$  fueron fabricadas con un 6,5% atómico de sodio a partir de NaCl. La relación y de las cantidades de azufre e indio fue de alrededor de 1,35. La relación x de las cantidades de sodio e indio fue de alrededor de 0,18. La experiencia ha demostrado que la relación x/z de las cantidades de sodio y cloro en la producción de la capa de amortiguación 5 a partir de cloruro de sodio es de alrededor de 1,0. Los datos característicos de la célula solar de película delgada 100 muestran una alta tensión de circuito abierto Voc de 582 mV y un buen factor de llenado FF de 70,8%. Las mediciones dieron como resultado una eficiencia promedio de 14,2% y una eficiencia máxima de 14,5%. La eficiencia promedio se representa por medio de una barra negra en la Figura 2. El ejemplo comparativo 1 contiene una capa de amortiguación de CdS de acuerdo con el estado actual de la tecnología. Las mediciones en el ejemplo comparativo 1 dieron como resultado una eficiencia promedio de 13,6% y una eficiencia máxima de 14,2%. El ejemplo comparativo 2 contiene una capa de amortiguación de acuerdo con el estado actual de la tecnología hecha a partir de sulfuro de indio con un contenido de halógeno de < 0,5% atómico como una impureza del material de partida. Las mediciones en el ejemplo comparativo 2 dieron como resultado una eficiencia promedio de 13,1% y una eficiencia máxima de 13,6%. La figura 2 muestra que el ejemplo de acuerdo con la presente invención presenta una eficiencia máxima significativamente mayor y una eficiencia promedio significativamente mayor que los ejemplos comparativos 1 y 2 de acuerdo con el estado actual de la tecnología.

60 La figura 3 A muestra mediciones de la eficiencia y la figura 3 B mediciones de la tensión de circuito abierto en función del índice x, es decir, en función de la relación de las cantidades de sodio e indio. La medición en x = 0 en una estructura de capa de acuerdo con el estado actual de la tecnología, que no contiene sodio en la capa de amortiguación 5, sirve como ejemplo comparativo. La eficiencia del ejemplo comparativo es de alrededor de 9,7% y la tensión de

circuito abierto es de alrededor de 512 mV. Para las estructuras de capa 1 de acuerdo con la presente invención con  $0,1 \leq x < 0,2$  y  $0,2 < x \leq 0,3$ , inesperadamente, pudieron ser medidas eficiencias significativamente mayores, en el rango de 12,9% a 13,4% y tensiones de circuito abierto significativamente mayores, en el rango de 540 mV. Se pueden medir hasta 578 mV. Las estructuras de capa 1 de acuerdo con la presente invención mostraron eficiencias significativamente más altas que el ejemplo comparativo.

La figura 4 muestra una medición de la relación  $x/z$  de las cantidades de sodio a cloro por medio de dispersión inversa de Rutherford (RBS). Para el análisis de la relación, se produjeron capas de amortiguación delgadas con un espesor de capa de aproximadamente 40nm a través de coevaporación de sulfuro de indio con cloruro de sodio. La relación  $x/z$  se representa a través de la proporción de sodio en la capa de amortiguación 5 en % atómico. La relación  $x/z$  cambia solo ligeramente para un amplio rango de variación en la cantidad de sodio desde 0,3% atómico a 9% atómico. De este modo, la relación  $x/z$  para un contenido de sodio de 5% atómico es de alrededor de 1,01 y para un contenido de sodio de 9% atómico de alrededor de 1,06. Se puede concluir que, por evaporación del cloruro de sodio, el sodio y el cloro se incorporan en el sulfuro de indio en casi la misma proporción que en el material de partida cloruro de sodio. Las desviaciones de la relación  $x/z$  del valor 1 pueden ser causadas por errores de medición o preparación, en particular, porque las capas son higroscópicas y muy delgadas con alrededor de 40nm.

La figura 5 muestra la relación de sodio a cloro para diferentes cantidades de sodio en una célula solar de película delgada de acuerdo con la presente invención. Para este propósito, se fabricaron células solares de película delgada 100 con un electrodo posterior 3 de molibdeno, una capa de absorción 4 de  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ , una capa de amortiguación de  $\text{Na}_x\text{In}_y\text{S}_y\text{Cl}_z$  5 y un electrodo frontal 7 de ZnO, en el que la cantidad de sodio en la capa de amortiguación 5 fue variada. A continuación, las células solares de película delgada 100 se examinaron al usarse espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS). En este caso, los perfiles de los elementos se registraron a través de toda la celda y se integraron las tasas de conteo. La relación de tasa de conteo de SIMS para sodio / cloro se aplica al eje vertical. La tasa de conteo de sodio, menos la cantidad de sodio en la capa de absorción 4, se aplica al eje horizontal. La figura 5 muestra una relación de tasa de conteo prácticamente constante de sodio / cloro para diferentes cantidades de sodio aplicadas. La relación de sodio y cloro es constante dentro de la precisión de la medición e independiente del contenido de sodio aplicado. Esto puede explicarse por el hecho de que el contenido de sodio en la capa de absorción 4 es pequeño en comparación con el contenido de sodio en la capa de amortiguación 5 y ninguna o solo pequeñas cantidades de sodio se difunden desde la capa de absorción 4 o el sustrato 2 en la capa de tapón 5. Al mismo tiempo, se produce solo poca o ninguna difusión de sodio fuera de la capa de amortiguación 5. El valor de la relación representada en la figura 5 en este caso no es una relación de cantidad de sustancia y está representada en unidades arbitrarias ya que las tasas de conteo no están calibradas.

La figura 6 muestra una realización alternativa de una célula solar de película delgada 100 de acuerdo con la presente invención con una estructura de capa 1 de acuerdo con la presente invención. El sustrato 2, el electrodo posterior 3, la capa de absorción 4, la segunda capa de amortiguación 6 y el electrodo frontal 7 corresponden a las realizaciones de la figura 1. La capa de amortiguación 5 presenta en este caso un gradiente en la proporción de cloro sobre la profundidad de la capa de amortiguación 5. La proporción de cloro describe la proporción de todos los átomos de cloro presentes en la capa de amortiguación 5, independientemente de su estado de oxidación.

La figura 7 muestra un diagrama de flujo de un procedimiento de acuerdo con la presente invención. En un primer paso, se proporciona una capa de absorción 4, por ejemplo, hecha a partir de un material semiconductor  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ . En un segundo paso, la capa de amortiguación 5 está hecha a partir de sodio y cloro, por ejemplo, depositado a partir de cloruro de sodio y sulfuro de indio. La relación de los componentes individuales en la capa de amortiguación 5 se regula, por ejemplo, a través del control de la velocidad de evaporación, por ejemplo, por medio de una abertura o un control de temperatura.

En otros pasos del proceso, una segunda capa de amortiguación 6 y un electrodo frontal 7 pueden depositarse sobre la capa de amortiguación 5. Además, una interconexión y contacto de la estructura de capa 1 puede producir una célula solar de película delgada 100 o un módulo solar.

La figura 8 muestra una representación esquemática de un proceso en línea para la producción de una capa de amortiguación 5 de acuerdo con la presente invención a partir de  $\text{Na}_x\text{In}_y\text{S}_y\text{Cl}_z$ . El sustrato 2 con el electrodo posterior 3 y la capa de absorción 4 en un proceso en línea en los lóbulos de vapor 11, 12 es conducido, por ejemplo, por dos fuentes de cloruro de sodio 8 y dos fuentes de sulfuro de indio 9. La dirección de transporte se indica por medio de una flecha con el número de referencia 10. Las fuentes 8, 9 están dispuestas de forma alternativa, en el que los lóbulos de vapor 11 de las fuentes de cloruro de sodio 8 y los lóbulos de vapor 12 de las fuentes de sulfuro de indio 9 se superponen. De esta manera, la capa de absorción 4 se recubre con varias capas delgadas de cloruro de sodio y sulfuro de indio, que se mezclan. La fuente de cloruro de sodio 8 y la fuente de sulfuro de indio 9 son, por ejemplo, células de efusión de las que se evapora térmicamente ya sea el cloruro de sodio o el sulfuro de indio. Alternativamente, cualquier otra forma de generar los lóbulos de vapor 11, 12 es adecuada para la deposición de la capa de amortiguación 5, siempre que se pueda controlar la relación de las proporciones de sodio, cloro, indio y azufre. Las fuentes alternativas son, por ejemplo, lanzaderas de evaporadores lineales o crisoles de evaporadores de haz de electrones.



En un dispositivo alternativo para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la presente invención, varias fuentes de cloruro de sodio 8 y sulfuro de indio 9 se disponen alternando en dos dimensiones, por ejemplo, en una disposición de tablero de ajedrez.

5 La figura 9 muestra otra forma alternativa de realización del procedimiento de acuerdo con la presente invención con el ejemplo de un proceso de rotación. El sustrato 2 con el electrodo posterior 3 y la capa de absorción 4 está dispuesto sobre un soporte de muestras giratorio 13, por ejemplo, en un carrusel de muestra. Por debajo del soporte de muestras 13 se encuentran fuentes de cloruro de sodio 8 y sulfuro de indio 9 dispuestas de forma alternativa. El soporte de muestras 13 gira durante la deposición de la capa de amortiguación 5 de acuerdo con la presente invención. Como resultado, el sustrato 2 se mueve y recubre en los lóbulos de vapor 11, 12.

10 Tanto en el proceso de laboratorio con un sustrato giratorio 2 sobre un soporte de muestras giratorio 13 como en el proceso industrial en línea con alimentación lineal del sustrato 2 bajo fuentes de evaporador con cloruro de sodio 8 y sulfuro de indio 9, las velocidades de evaporación y la disposición de las fuentes 8, 9 pueden seleccionarse de tal modo que la capa de absorción 4 se recubre primero con una mayor proporción de cloruro de sodio. Esto puede conducir a la formación de un gradiente de cloro ventajoso en la capa de amortiguación 5 en la interfaz con la capa de absorción 4, como se muestra en la figura 6.

15 La introducción de sodio y cloro del cloruro de sodio en la capa de amortiguación 5 de sulfuro de indio tiene varias ventajas especiales. El cloruro de sodio no es tóxico, es económico y, como ya se ha mencionado, puede aplicarse fácilmente a través de procesos térmicos. Durante la evaporación térmica, el cloruro de sodio se evapora como una molécula de NaCl y no se disocia en sodio y cloro. Esto tiene la ventaja particular de que durante la evaporación no se genera un cloro tóxico y corrosivo.

20 La introducción de sodio y cloro a partir de cloruro de sodio ofrece ventajas técnicas adicionales de producción. Solo debe evaporarse una sustancia, lo que simplifica enormemente el proceso en contraste con las posibles mezclas de sustancias como NaCl/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Así, por ejemplo, se conoce la curva de presión de vapor de sodio de C.T. Ewing, K. H. Stern, "Equilibrium Vaporization Rates and Vapor Pressures of Solid and Liquid Sodium Chloride, Potassium Chloride, Potassium Bromide, Cesium Iodide, and Lithium Fluoride", J. Phys. Chem., 1974, 78, 20, 1998-2005 y un proceso de evaporación térmica pueden controlarse fácilmente a través de la temperatura. Además, una disposición para la evaporación de cloruro de sodio puede integrarse fácilmente en los sistemas de recubrimiento térmico de sulfuro de indio existentes.

25 De las realizaciones anteriores ha quedado claro que por medio de la presente invención podrían superarse las desventajas de las capas de amortiguación de CdS o las capas de amortiguación alternativas usadas hasta el momento en las células solares de película delgada, ya que la eficiencia y la estabilidad de las células solares de película delgada producidas por medio de ella también son muy buenas o mejores. Al mismo tiempo, el proceso de fabricación es económico, efectivo y ecológico.

30 Se ha demostrado que, con el sistema de capas de acuerdo con la presente invención, pueden lograrse en comparación buenas características de células solares como las presentes en las capas de amortiguación de CdS convencionales. Con la estructura de acuerdo con la presente invención, se pudieron lograr altas eficiencias de hasta el 14,5%. Esto fue inesperado y sorprendente para el especialista en la materia.

35 Listado de referencias numéricas

- 40
- 1 Sistema de capas
  - 2 Sustrato
  - 3 Electrodo posterior
  - 4 Capa de absorción
  - 50 5 Capa de amortiguación
  - 6 Segunda capa de amortiguación
  - 7 Electrodo frontal
  - 8 Fuente de cloruro de sodio
  - 9 Fuente de sulfuro de indio
  - 55 10 Dirección de transporte
  - 11 Lóbulo de vapor de cloruro de sodio
  - 12 Lóbulo de vapor de sulfuro de indio
  - 13 Soporte de muestras
  - 100 Célula solar de película delgada
  - 60 s Profundidad de la capa



en la que la capa de amortiguación (5) contiene una proporción de oxígeno  $\leq 10$  % atómico y/o una proporción de cobre  $\leq 10$  % atómico,

en la que la capa de amortiguación (5) contiene proporciones de otros elementos a excepción de sodio, cloro, indio, azufre, oxígeno y cobre de  $\leq 1$  % atómico.

5 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que en la etapa b) se aplica cloruro de sodio y sulfuro de indio a la capa de absorción (4) por medio de 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), pulverización catódica, evaporación térmica o evaporación por haz de electrones.

10 13. Procedimiento según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en el que la capa de absorción (4) en un proceso en línea o en un proceso rotativo es guiada por al menos un lóbulo de vapor de cloruro de sodio (11) y al menos un lóbulo de vapor de sulfuro de indio (12).

15 14. Uso de un sistema de capas (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en una célula solar de película delgada (100) o un módulo de célula solar.

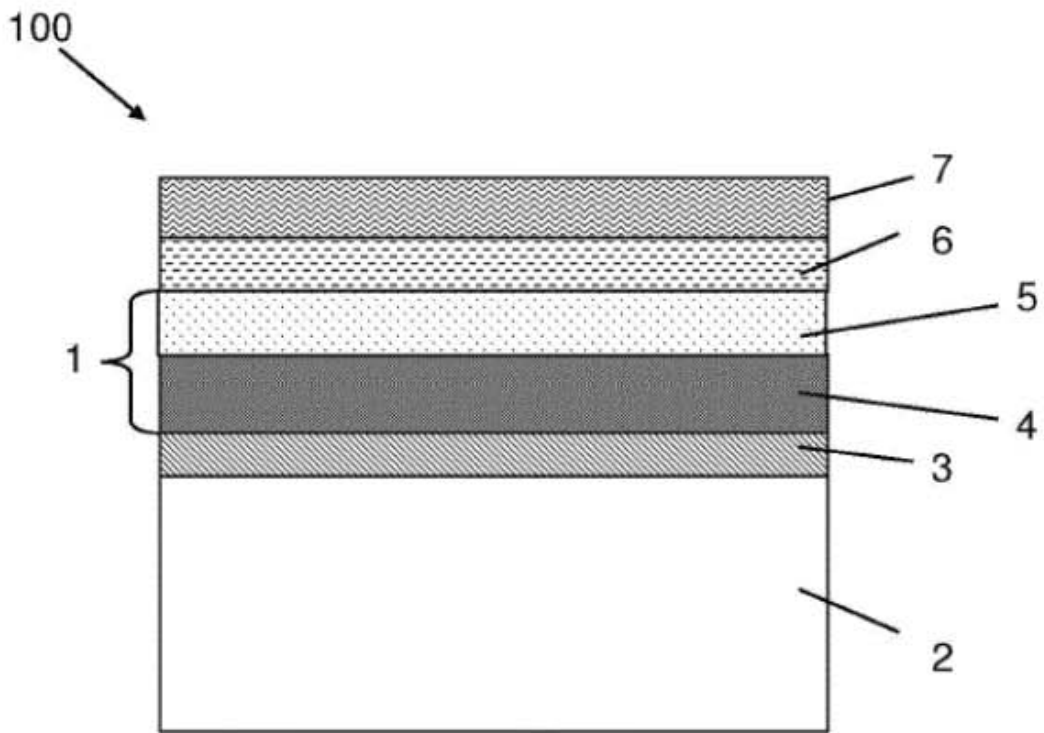


Figura 1

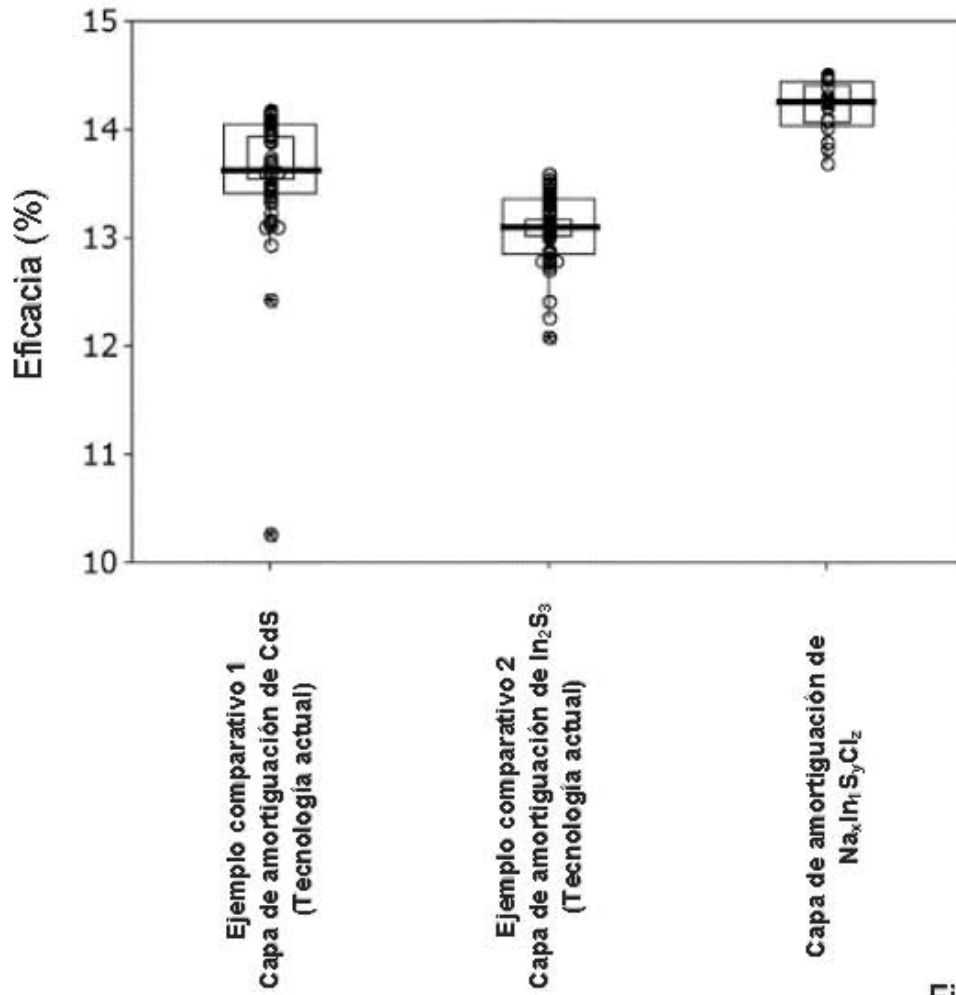
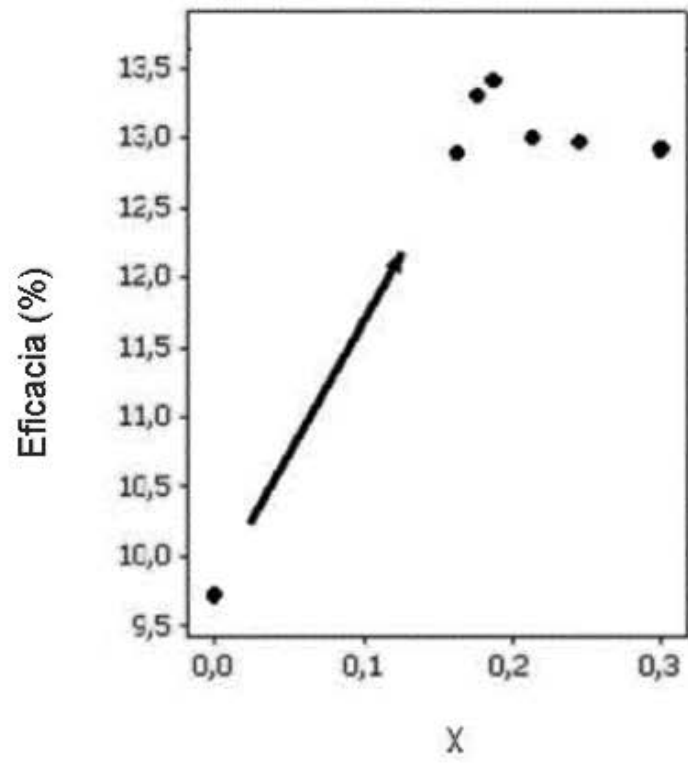


Figura 2

A)



B)

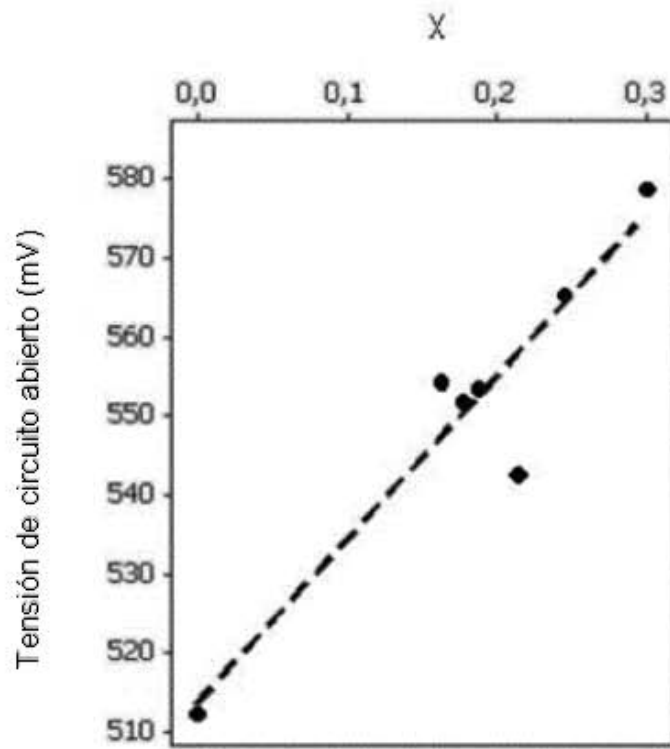


Figura 3

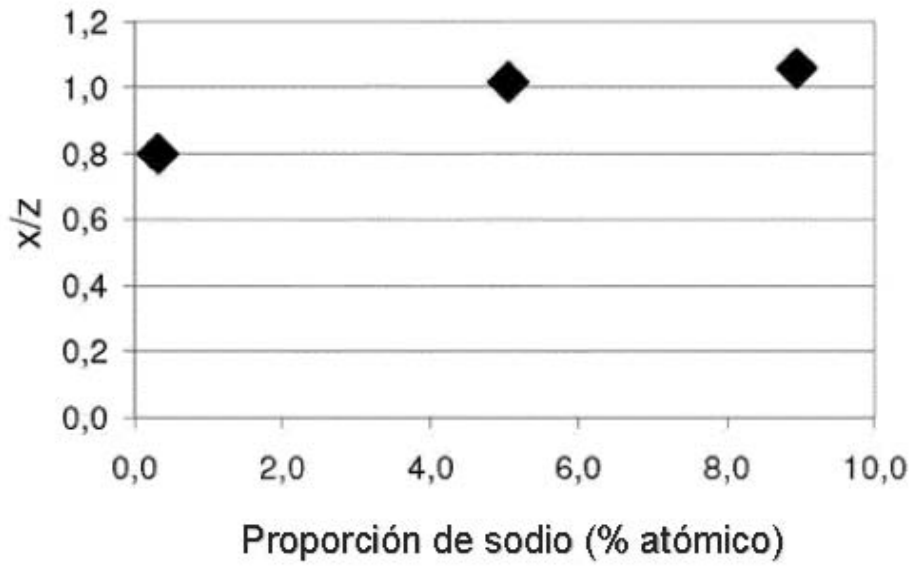


Figura 4

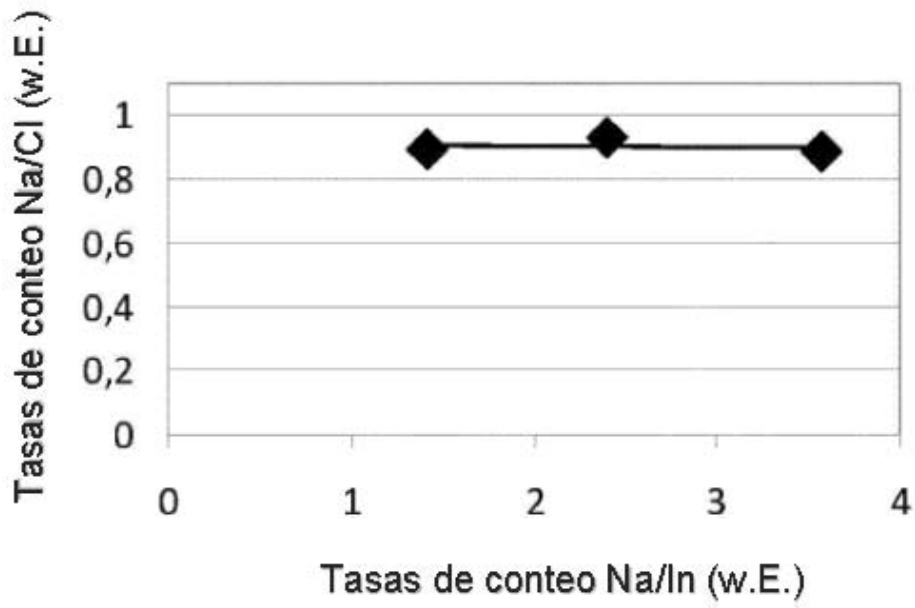


Figura 5



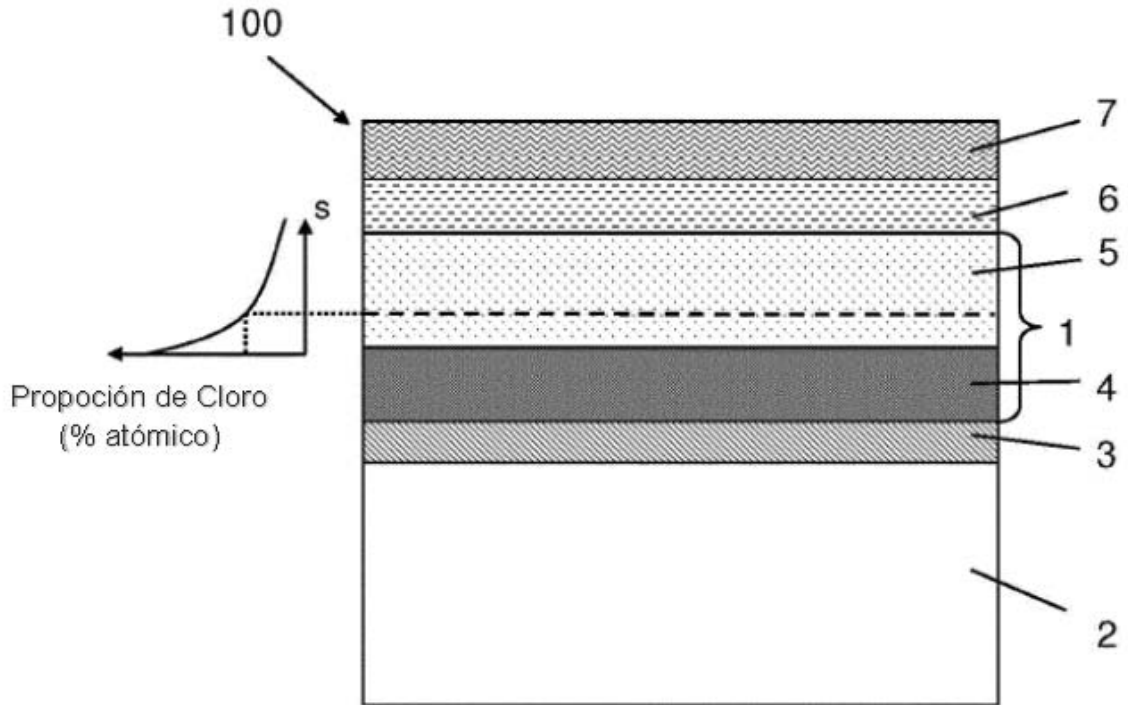


Figura 6

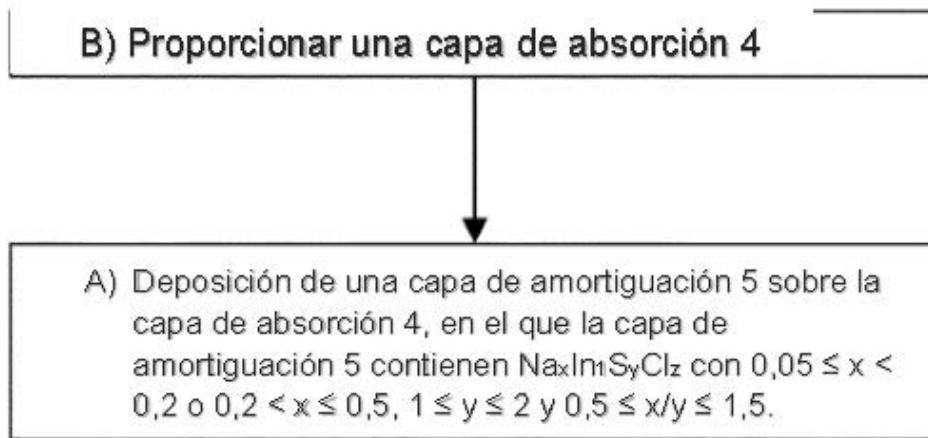


Figura 7

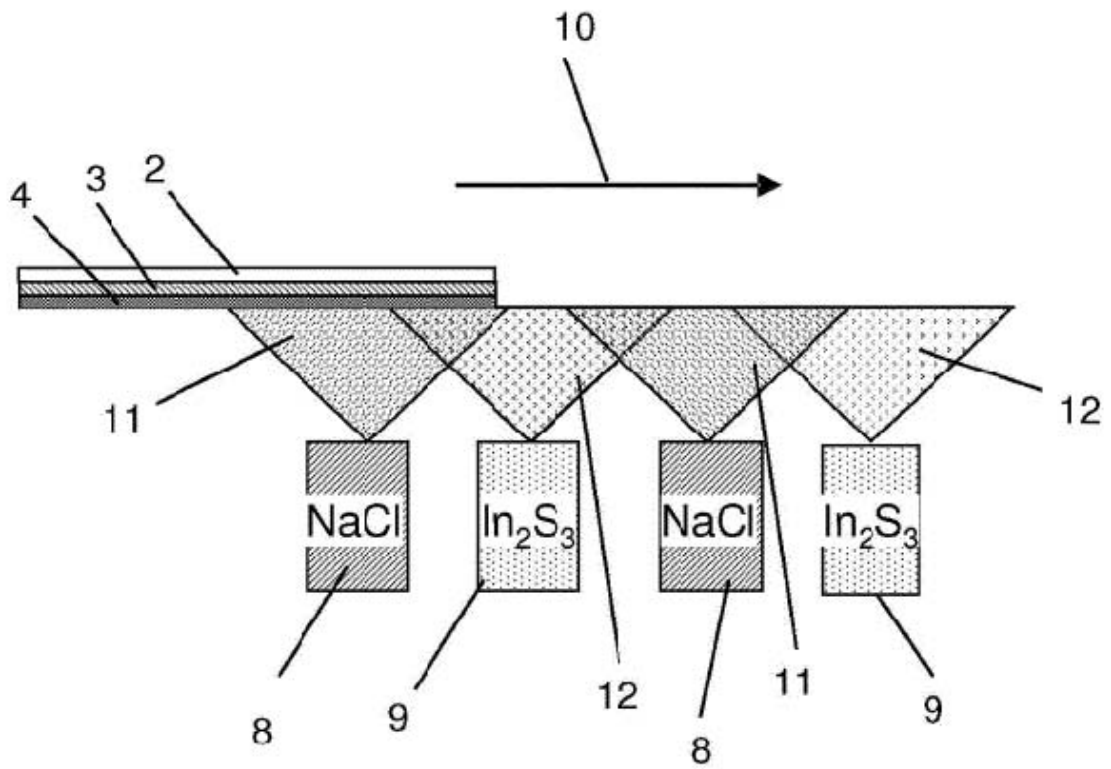


Figura 8

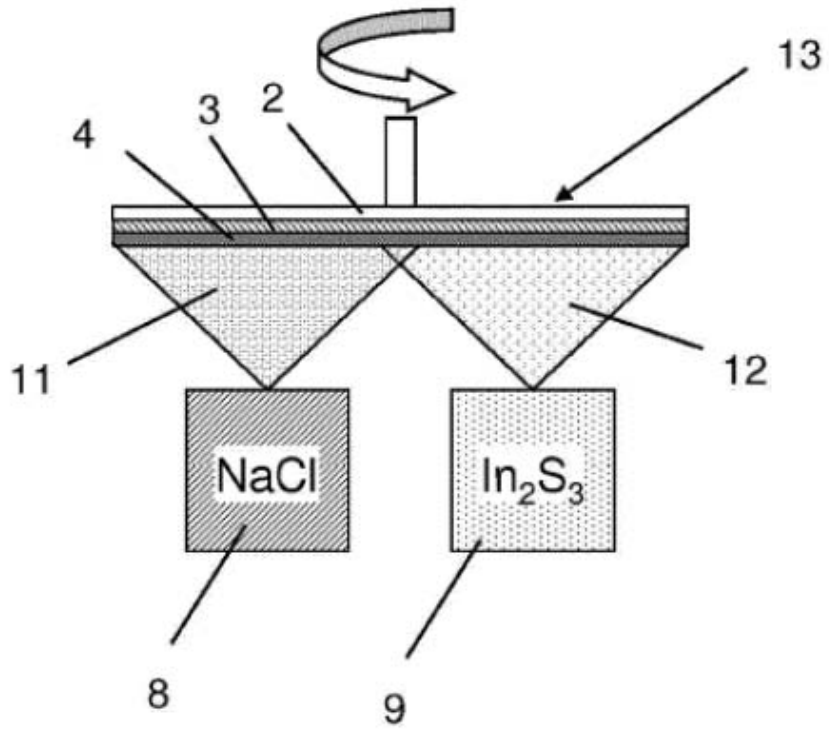


Figura 9