

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 787 890**

51 Int. Cl.:

**H01L 31/0749** (2012.01)

**H01L 31/0224** (2006.01)

**H01L 31/0352** (2006.01)

**H01L 31/072** (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2014 PCT/KR2014/005144**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14204130**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2014 E 14814131 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3012875**

54 Título: **Célula solar y método de fabricación para la misma**

30 Prioridad:

**17.06.2013 KR 20130068897**

**17.03.2014 KR 20140031121**

**02.06.2014 KR 20140066764**

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

**19.10.2020**

73 Titular/es:

**JUN, YOUNG-KWON (100.0%)  
501 41Teheran-ro 53-gil Gangnam-gu  
Seoul 135-917, KR**

72 Inventor/es:

**JUN, YOUNG-KWON**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

ES 2 787 890 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

Célula solar y método de fabricación para la misma

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una célula solar y a un método de fabricación de la misma y, más en particular, a una estructura de una célula solar, en la que se mejora la eficiencia de conversión fotoeléctrica de la célula solar mediante la disposición de una capa de polarización eléctrica, que forma un campo eléctrico incorporado debido a características de polarización espontánea y/o polarización remanente, adyacente a una capa absorbente de luz en una célula solar de silicio cristalino, así como una célula solar de película delgada tal como una célula solar de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) y una célula solar sensibilizada por colorante, y un método de fabricación de la misma.

15 **Antecedentes de la técnica**

Una técnica de célula solar de película delgada es una técnica de célula solar avanzada que se compara con una técnica de célula solar de silicio cristalino (Si) que actualmente tiene la mayor cuota de mercado, en donde la célula solar de película delgada tiene una eficiencia superior a la célula solar de Si cristalino y puede fabricarse a un coste menor.

Se han desarrollado diversos tipos de células solares de película delgada y un ejemplo típico de las mismas puede ser una célula solar de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS).

La célula solar de CIGS denota una célula que está compuesta por un sustrato de vidrio general-electrodo posterior-capas absorbente de luz-capas de amortiguación-electrodo transparente frontal, en la que la capa absorbente de luz que absorbe la luz solar está formada por CIGS o CuIn(S,Se)<sub>2</sub> (CIS). Puesto que el CIGS se usa más ampliamente entre el CIGS o el CIS, se describirá a continuación en el presente documento la célula solar de CIGS.

Puesto que CIGS, como semiconductor compuesto a base de calcopirita del grupo I-III-VI, tiene una banda prohibida de energía de tipo de transición directa y un coeficiente de absorción de luz de aproximadamente  $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , que es uno de los más altos entre los semiconductores, el CIGS es un material que puede usarse para fabricar una célula solar de alta eficiencia incluso con una película delgada de  $1 \mu\text{m}$  a  $2 \mu\text{m}$  de espesor.

Puesto que la célula solar de CIGS tiene una estabilidad electro-ópticamente excelente a largo plazo incluso a la intemperie y una excelente resistencia a la radiación, la célula solar de CIGS es adecuada para una célula solar de nave espacial.

En general, se usa vidrio como sustrato de la célula solar de CIGS, pero la célula solar de CIGS puede fabricarse en forma de una célula solar flexible depositándose sobre un polímero (por ejemplo, poliimida) o un sustrato de película delgada de metal (por ejemplo, acero inoxidable, titanio (Ti) además del sustrato de vidrio. En particular, se ha comprendido recientemente que la célula solar de CIGS, como célula solar de película delgada de bajo coste y alta eficiencia, que se ha conocido como una célula solar que tiene un potencial de comercialización muy alto, puede reemplazar a la célula solar de silicio cristalino, con la mayor eficiencia de conversión de energía del 19,5 % entre las células solares de película delgada.

Puede usarse CIGS mediante el reemplazo de cationes, tales como cobre (Cu), Indio (In) y galio (Ga), y un anión, tal como selenio (Se), respectivamente con otros aniones o iones metálicos, y estos materiales pueden denominarse colectivamente como semiconductor compuesto a base de CIGS. Un compuesto representativo del CIGS es Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> y el semiconductor compuesto a base de CIGS es un material en el que su banda prohibida de energía, así como la constante reticular cristalina, pueden ajustarse cambiando los tipos y composiciones de los cationes (por ejemplo, Cu, plata (Ag), In, Ga, aluminio (Al), cinc (Zn), germanio (Ge), estaño (Sn), etc.) y aniones (por ejemplo, Se y azufre (S)) constituyentes.

Por tanto, también puede usarse una capa absorbente de luz formada por un material semiconductor compuesto similar incluyendo un material de CIGS. La capa absorbente de luz puede incluir un compuesto que incluye M1, M2, X y una combinación de los mismos (donde M1 es Cu, Ag o una combinación de los mismos, M2 es In, Ga, Al, Zn, Ge, Sn o una combinación de los mismos, y X es Se, S o una combinación de los mismos). Recientemente, por ejemplo, un material, tal como Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZ-TS) o Cu<sub>2</sub>Sn<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>S<sub>3</sub> (CTGS), también puede usarse como material semiconductor compuesto de bajo coste (donde x e y son números primos arbitrarios).

Incluso en una célula solar típica de película delgada, se ha desarrollado una técnica para aumentar adicionalmente la eficiencia a través de una combinación con un dispositivo piezoeléctrico.

Por ejemplo, el documento US 7.705.523 B1 de Wang et al. sugiere un método para mejorar la eficiencia de un nanogenerador solar híbrido, en el que se recoge una carga generada por vibración mecánica mediante la instalación de un nanogenerador piezoeléctrico usando un nanocable de ZnO en un electrodo de una célula solar

sensibilizada por colorante en serie o en paralelo para contribuir a la generación de energía con fotocorriente. Sin embargo, puesto que una técnica desvelada en el siguiente Documento de Patente 1 requiere adicionalmente energía y equipo para generar la vibración mecánica, la eficiencia económica puede verse reducida.

- 5 Además, en el documento KR 2011-0087226 A, se desvela una técnica de célula solar capaz de mejorar la eficiencia de conversión de luz mediante un efecto de potenciación de campo eléctrico en el que la técnica es para mejorar la eficiencia de conversión fotoeléctrica de una célula solar mediante la transferencia eficaz de electrones y huecos, que se generan a partir de una capa fotoactiva debido a la luz, mediante la instalación de una capa de emisión de campo, que incluye una nanoestructura en forma de una nanovarilla, un nanocable o un nanotubo que tiene un efecto de emisión de campo, en un electrodo de la célula solar de película delgada. Sin embargo, como resultado de su aplicación a diversas células solares de película delgada reales, el efecto de mejora de la eficiencia puede ser insignificante y los costes de procesamiento para fabricar la nanoestructura pueden aumentar. Por tanto, de forma similar a la técnica desvelada en el Documento de Patente 1, la eficiencia económica puede verse reducida.
- 10
- 15 Los documentos US 2012/017976 A1, US 2003/037815 A1, JP H09 213987 A1 y US 2013/104969 A1 desvelan el uso de materiales ferroeléctricos que tienen un efecto de polarización espontánea específicamente en células solares cristalinas de Si.

## 20 **Divulgación de la invención**

### **Problema técnico**

El propósito de la presente invención es proporcionar una estructura novedosa de una célula solar capaz de mejorar adicionalmente la eficiencia de conversión fotoeléctrica de una célula solar de película delgada típica o una célula solar convencional, y un método de fabricación de la misma.

El propósito de la presente invención también es proporcionar una estructura económica de una célula solar capaz de mejorar la eficiencia de conversión fotoeléctrica sin costes de procesamiento adicionales, o menos, particularmente diferente de una célula solar de generación de energía piezoeléctrica híbrida o una célula solar que usa un electrodo de capa de emisión de campo, y un método de fabricación de la misma.

El propósito de la presente invención también es proporcionar una estructura de una célula solar capaz de aumentar la eficiencia mediante la reducción de la recombinación de electrones y huecos, que se generan en un semiconductor de unión p-n debido a la absorción óptica, y mejorar simultáneamente la eficiencia de recolección de un electrodo a través de la formación de un campo eléctrico incorporado mediante la disposición de un material de polarización eléctrica que tiene características de polarización espontánea o polarización remanente adyacentes a una capa absorbente de luz, y un método de fabricación de la misma.

### **Solución técnica**

La invención proporciona células solares como se indican en las reivindicaciones 1 a 4 y adicionalmente un método de fabricación como se indica en la reivindicación 18. Se indican en reivindicaciones adicionales realizaciones ventajosas.

El material de polarización eléctrica puede tener características de polarización espontánea.

El material de polarización eléctrica puede tener características de polarización remanente.

El material de polarización eléctrica puede ser un ferroeléctrico o un material compuesto que incluya el ferroeléctrico.

El material de polarización eléctrica puede ser un antiferroeléctrico o un material compuesto que incluya el antiferroeléctrico.

El material de polarización eléctrica puede tener una estructura cristalina de perovskita.

Pueden formarse dos o más capas de polarización eléctrica adyacentes a los dos electrodos.

El material de polarización eléctrica puede tener características de un dieléctrico túnel o un condensador.

El material de polarización eléctrica puede incluir un material que tenga una energía de banda prohibida de 2,54 eV o menos.

La capa de polarización eléctrica puede tener un espesor de 10 nm a 100 nm.

El ferroeléctrico puede incluir al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en BaTiO<sub>3</sub> (BTO), PbZrTiO<sub>3</sub> (PZT), SrTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, CuTiO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, NaNbO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, ZrHfO<sub>2</sub>, BiFeO<sub>3</sub> y turmalina.

El antiferroeléctrico puede incluir al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en  $ZrPbO_3$ ,  $NH_4H_2PO_4$ ,  $(NH_4)_2H_3IO_6$  y  $Cu(HCOO)_2 \cdot 4H_2O$ .

5 El material que tiene una estructura cristalina de perovskita puede incluir al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en CCTO ( $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ),  $(Mg,Fe)SiO_3$  y  $CaSiO_3$ .

La capa absorbente de luz puede incluir al menos uno de entre un semiconductor de tipo p, un semiconductor de tipo n y un semiconductor de tipo i (intrínseco).

10 De acuerdo con otra realización de la presente invención, se proporciona un método para fabricar una célula solar que tiene una capa absorbente de luz formada entre dos electrodos que se disponen uno frente al otro incluyendo una capa de polarización eléctrica, que incluye un material de polarización eléctrica que forma un campo eléctrico incorporado, entre los electrodos y la capa absorbente de luz o en la capa absorbente de luz.

15 El campo eléctrico incorporado puede aumentarse mediante la aplicación de un campo eléctrico a ambos extremos de la capa de polarización eléctrica.

20 El campo eléctrico aplicado para aumentar el campo eléctrico incorporado puede ser inferior a una tensión de ruptura inversa de la célula solar.

La capa de polarización eléctrica puede formarse mediante deposición física de vapor (DFV), deposición química de vapor (DQV), deposición de capa atómica (DCA) o un método de recubrimiento en húmedo.

25 En un caso en el que la capa de polarización eléctrica se forma mediante la deposición de capa atómica, la capa de polarización eléctrica puede formarse mediante un proceso que incluye: adsorber uno cualquiera o ambos de entre un material precursor compuesto de calcio (Ca) y un material precursor compuesto de cobre (Cu), y un material precursor compuesto de titanio (Ti) a la capa absorbente de luz; y formar una capa de adsorción de los materiales precursores como óxido mediante una reacción de oxidación.

30 El material precursor compuesto de Ca puede incluir al menos uno seleccionado entre  $Ca(Thd)_2$ (Tetraen) y  $Ca_3(thd)_6$ .

35 El material precursor compuesto de Cu puede incluir al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en  $Cu(hfac)(tmvs)[=C_{10}H_{13}CuF_6O_2Si]$ ,  $Cu(hfac)_2[=Cu(CF_3COCHCOCF_3)_2]$ ,  $(hfac)Cu(DMB)[=Cu(CF_3COCHCOCF_3)[CH_2CHC(CH_3)_3]]$  y  $Cu(etilcetoiminato)_2[=Cu(CH_3COCHCN(CH_2CH_3)CH_3)_2]$ .

40 El material precursor compuesto de Ti puede incluir al menos uno seleccionado entre  $Ti(O-iPr)_2(DPM)_2[=Ti(C_3H_7O)_2(C_{11}H_{19}O_2)_2]$  y  $TiO(thd)_2[=TiO(C_{11}H_{20}O_2)_2]$ .

La capa de polarización eléctrica puede formarse mediante un proceso que incluye: formar una capa de óxido metálico sobre una superficie de la capa absorbente de luz; y provocar una reacción química entre la capa absorbente de luz y la capa de óxido metálico.

45 La capa de óxido metálico puede formarse mediante deposición física de vapor (DFV), deposición química de vapor (DQV) o deposición de capa atómica (DCA).

La capa de óxido metálico puede formarse mediante deposición de capa atómica usando un material precursor que incluye Ti.

50 El material precursor que incluye Ti puede incluir tetraquis(dimetilamino)titanio, tetraquis(dietilamido)titanio, tetraquis(etilmetilamido)titanio, tetraisopropóxido o una combinación de los mismos.

55 El método de recubrimiento en húmedo puede incluir al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en deposición por baño químico, recubrimiento por centrifugado, recubrimiento con cuchilla limpiadora, colada por goteo, impresión serigráfica e impresión por chorro de tinta.

El método de recubrimiento en húmedo puede incluir: preparar una solución en la que se disuelve un óxido metálico; recubrir la solución; y realizar un tratamiento térmico.

60 El óxido metálico puede ser un compuesto que incluye Ti.

El óxido metálico puede ser un compuesto que incluye Ti y Cu.

65 **Efectos ventajosos**

En una célula solar de acuerdo con la presente invención, puesto que una capa de polarización eléctrica, en la que se forma un campo eléctrico incorporado mediante polarización espontánea o polarización remanente, se dispone adyacente a una capa absorbente de luz de la célula solar, la recombinación de electrones y huecos, que se generan en un semiconductor de unión p-n debido a la absorción óptica, puede reducirse, y la eficiencia de recolección de un electrodo puede mejorarse simultáneamente a través del campo eléctrico incorporado para aumentar la eficiencia de conversión fotoeléctrica.

Además, con respecto a una célula solar de película delgada de CIGS de acuerdo con un aspecto de la presente invención, en un caso en el que se forma una capa de polarización eléctrica mediante el reemplazo de una capa de amortiguación típica, puede fabricarse una célula solar de película delgada de CIGS capaz de mejorar la eficiencia de conversión fotoeléctrica así como minimizar los costes de procesamiento adicionales.

Con respecto a una célula solar de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, en un caso en el que se forma una capa absorbente de luz mediante la inclusión de un material capaz de implementar características de polarización eléctrica así como de absorber luz, puede fabricarse una célula solar capaz de mejorar la eficiencia de conversión fotoeléctrica así como minimizar los costes de procesamiento adicionales.

Adicionalmente, una célula solar de acuerdo con la presente invención no solo puede usarse en una célula solar de película delgada, sino que también puede usarse en una célula solar de silicio cristalino típica.

### Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 ilustra un efecto de aumentar la fotocorriente en una célula solar en la que una capa de polarización eléctrica que genera un campo eléctrico incorporado se dispone entre un electrodo y una capa absorbente de luz;

la FIG. 2 ilustra un efecto de aumentar la fotocorriente en una célula solar, en la que, cuando una capa absorbente de luz está formada por múltiples capas, se dispone una capa de polarización eléctrica que genera un campo eléctrico incorporado entre las múltiples capas absorbentes de luz;

la FIG. 3 ilustra un efecto de aumentar la fotocorriente en una célula solar, en la que se forma una capa absorbente de luz, que incluye un material capaz de formar una capa de polarización eléctrica que genera un campo eléctrico incorporado;

la FIG. 4 ilustra una estructura reticular y una curva de histéresis en un caso en el que se usa un ferroeléctrico, tal como un dispositivo piezoeléctrico (PZT), como material de polarización eléctrica de acuerdo con una realización de la presente invención;

las FIG. 5A y 5B ilustran, respectivamente, estructuras reticulares de perovskita de  $\text{CaTiO}_3$  y  $\text{CuTiO}_3$  que se usan como material de polarización eléctrica de acuerdo con la realización de la presente invención;

la FIG. 6 ilustra una estructura de una célula solar de acuerdo con una realización de la presente invención;

la FIG. 7 ilustra una estructura de una célula solar de acuerdo con otra realización de la presente invención;

la FIG. 8 ilustra una estructura de una célula solar de película delgada de CIGS de acuerdo con otra realización de la presente invención; y

la FIG. 9, como los resultados de la espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS), ilustra cambios en la composición con respecto al espesor de una capa de polarización eléctrica de acuerdo con una realización de la presente invención.

### Modo para realizar la invención

A continuación en el presente documento, la configuración y el funcionamiento de realizaciones de la presente invención se describirán con referencia a los dibujos adjuntos.

En la descripción de la presente invención, se descartarán descripciones detalladas relacionadas con funciones o configuraciones bien conocidas con el fin de no confundir innecesariamente las materias objeto de la presente invención. Adicionalmente, cuando se describe que uno "incluye" algunos elementos, debe entenderse que puede incluir solo esos elementos o puede incluir otros elementos así como esos elementos si no hay una limitación específica. En los dibujos adjuntos, los tamaños y espesores de las películas (capas) o regiones se exageran para mayor claridad de la ilustración.

Como resultado de la investigación realizada sobre un método para mejorar la eficiencia de conversión fotoeléctrica mientras se minimizan los costes adicionales, los presentes inventores reconocieron que, en un caso en el que una capa de material de polarización eléctrica que tiene un campo eléctrico incorporado formado dentro, se inserta entre una capa absorbente de luz y un electrodo de una célula solar, el campo eléctrico incorporado, como se ilustra en la FIG. 1 (en la FIG. 1,  $I_{EP}$  representa una corriente cuando la capa de polarización eléctrica está presente e  $I_{PH}$  representa una corriente cuando la capa de polarización eléctrica está ausente), tiene el efecto de aplicar un campo eléctrico a electrones y huecos, como transportadores de carga generados en un semiconductor mediante fotoexcitación, en una dirección directa (dirección del ánodo, en el que se recogen los electrones, con respecto a los huecos) para reducir la recombinación de los electrones y los huecos y, simultáneamente, mejorar la eficiencia de recolección del electrodo, conduciendo de este modo a la consumación de la presente invención.

Además, como se ilustra en la FIG. 2 (en la FIG. 2,  $I_{EP}$  representa una corriente cuando la capa de polarización eléctrica está presente e  $I_{PH}$  representa una corriente cuando la capa de polarización eléctrica está ausente), en un caso en el que la capa absorbente de luz se forma en una estructura de múltiples capas, el efecto de reducir la recombinación de los electrones y huecos puede obtenerse cuando la capa de polarización eléctrica se dispone entre capas individuales.

Adicionalmente, como se ilustra en la FIG. 3, en un caso en el que la capa absorbente de luz está formada por un material capaz de implementar la polarización eléctrica así como la absorción de luz, la recombinación de los electrones y los huecos puede reducirse sin formar una capa adicional separada.

La FIG. 4 ilustra una estructura reticular y un circuito de histéresis eléctrica de un ferroeléctrico, tal como titanato de circonio y plomo (PZT,  $PbZrTiO_3$ ), como ejemplo de un material de polarización eléctrica. Como se ilustra en la FIG. 4, puesto que PZT puede tener características de polarización espontánea y la polarización remanente puede producirse incluso después de que se retire un campo eléctrico externo en un caso en el que un átomo de metal (titanio (Ti) o circonio (Zr)) ubicado en el centro de la figura izquierda es desplazado hacia arriba o hacia abajo por el campo eléctrico externo, el PZT puede formar un campo eléctrico incorporado.

Las FIG. 5A y 5B, respectivamente, ilustran estructuras reticulares de  $CaTiO_3$  y  $CuTiO_3$  que tienen una estructura de perovskita, como otro ejemplo del material de polarización eléctrica, en las que ambos materiales presentan características de polarización espontánea y polarización remanente y una célula solar de acuerdo con la presente invención se caracteriza porque dichos materiales se disponen entre una capa de electrodo y una capa absorbente de luz.

La FIG. 6 ilustra esquemáticamente una estructura de una célula solar de acuerdo con una realización de la presente invención.

Como se ilustra en la FIG. 6, una célula solar 100 de película delgada de acuerdo con la realización de la presente invención puede incluir un sustrato 110, un electrodo inferior 120, una capa 130 absorbente de luz, una capa 140 de polarización eléctrica y un electrodo superior 150.

Como sustrato 110, puede usarse cualquier sustrato, tal como un sustrato de vidrio incluyendo vidrio sódico-cálcico (VSC), un sustrato de cerámica, un sustrato metálico incluyendo un sustrato de acero inoxidable, y un sustrato polimérico, siempre que se use en la técnica.

El electrodo inferior 120 y el electrodo superior 150 son, respectivamente, electrodos para recibir electrones y huecos, que se generan por efecto fotoeléctrico, y transferir los electrones y huecos al exterior. En particular, el electrodo superior 150 puede estar formado por un electrodo transparente que está formado por un material conductor transparente. Por ejemplo, un óxido conductor transparente, tal como ITO, FTO, ZnO, ATO, PTO, AZO e IZO, o puede usarse un material, tal como calcogenuro, como electrodo transparente, y puede usarse cualquier material sin limitación siempre que pueda obtener características del electrodo inferior 120 y del electrodo superior 150 de la presente invención.

La capa 130 absorbente de luz se forma mediante laminación de al menos una capa de semiconductor de tipo n y al menos una capa de semiconductor de tipo p, en la que puede incluirse adicionalmente una capa absorbente de luz entre la capa de semiconductor de tipo n y la capa de semiconductor de tipo p. La capa de semiconductor de tipo n y la capa de semiconductor de tipo p pueden incluir un semiconductor compuesto que incluya un material inorgánico, un material orgánico, un compuesto metálico orgánico, un compuesto inorgánico orgánico o una combinación de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

La capa 140 de polarización eléctrica es una capa para reducir la recombinación de electrones y huecos mediante la aplicación de un campo eléctrico a los electrones y huecos, como transportadores de carga generados en un semiconductor de la capa 130 absorbente de luz mediante fotoexcitación, en una dirección directa a través de la formación de un campo eléctrico incorporado por fenómeno de polarización espontánea y/o polarización remanente, en donde puede usarse cualquier material de polarización eléctrica sin limitación siempre que pueda formar un campo eléctrico incorporado por el fenómeno de polarización espontánea y/o polarización remanente. Los ejemplos del material de polarización eléctrica pueden ser ferroeléctricos o un material compuesto de los mismos, antiferroeléctricos o un material compuesto de los mismos, o un material que tenga una estructura de perovskita.

La capa 140 de polarización eléctrica puede aumentar un campo eléctrico directo con respecto a los transportadores de carga, que se generan mediante fotoexcitación, mediante el aumento de la polarización remanente cuando el campo eléctrico directo se aplica a ambos extremos de la capa de polarización eléctrica usando una fuente de tensión externa además de las características de polarización espontánea.

Los ejemplos del ferroeléctrico pueden ser  $BaTiO_3$  (BTO),  $PbZrTiO_3$  (PZT),  $SrTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $CuTiO_3$ ,  $KTaO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $NaNbO_3$ ,  $LiNbO_3$ ,  $ZrHfO_2$ ,  $BiFeO_3$  y turmalina, y ejemplos del antiferroeléctrico pueden ser  $ZrPbO_3$ ,  $NH_4H_2PO_4$ ,

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>3</sub>IO<sub>6</sub> y Cu(HCOO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, pero la presente invención no se limita a los mismos. Además, puede usarse un material que presenta características de polarización remanente, tal como CCTO (CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>), incluso si no es un ferroeléctrico o un antiferroeléctrico.

5 Es deseable formar un espesor de la capa 140 de polarización eléctrica en un intervalo de 10 nm a 100 nm. La razón de esto es que, en caso de que el espesor sea inferior a 10 nm, se reduce el efecto de campo debido a la capa de polarización eléctrica, y en caso de que el espesor sea superior a 100 nm, el efecto de campo aumenta pero la resistencia en serie aumenta porque aumenta la distancia, a través de la cual los electrones o huecos se mueven hacia el electrodo.

10 La FIG. 7 ilustra esquemáticamente una estructura de una célula solar de acuerdo con otra realización de la presente invención.

15 Como se ilustra en la FIG. 7, una célula solar 200 de película delgada de acuerdo con la otra realización de la presente invención puede incluir un sustrato 210, un electrodo inferior 220, una capa 230 absorbente de luz que incluye un material de polarización eléctrica y un electrodo superior 250.

20 Es decir, la otra realización de la presente invención se caracteriza porque la capa 140 de polarización eléctrica y la capa 130 absorbente de luz de la realización anterior están formadas por una sola capa. La célula solar de película delgada que tiene la estructura anterior puede simplificar adicionalmente un proceso de fabricación.

25 En un caso en el que la capa de polarización eléctrica también se usa como capa absorbente de luz, la capa absorbente de luz puede estar compuesta por un material de un semiconductor de tipo p, un semiconductor de tipo n y un semiconductor de tipo i (intrínseco), o una combinación de los mismos.

30 Por ejemplo, una energía de banda prohibida de TiO<sub>2</sub> es de aproximadamente 3,0 eV a aproximadamente 3,2 eV en la que son posibles la absorción ultravioleta y la fotoexcitación, y puesto que la energía de banda prohibida puede disminuir a 1,25 eV a medida que se añade un elemento de impureza, también puede ser posible la absorción de luz visible.

35 En particular, con respecto a óxidos que incluyen cobre (Cu) o calcio (Ca) y Ti que tienen características de polarización eléctrica, se sabe que los óxidos tienen las siguientes energías de banda prohibida, por ejemplo, CuTiO<sub>3</sub>: 0,53 eV, CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: 0,57 eV, Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: 1,22 eV, Ca<sub>3</sub>CuTi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: 2,30 eV y CaTiO<sub>3</sub>: 2,20 a 2,54 eV, y los óxidos que incluyen Cu y Ti también pueden absorber luz visible y rayos infrarrojos de acuerdo con composiciones de los mismos.

En consecuencia, puesto que la propia capa de polarización eléctrica también puede actuar como capa absorbente de luz, pueden integrarse y usarse la capa absorbente de luz y la capa de polarización eléctrica.

40 La FIG. 8 ilustra esquemáticamente una estructura de una célula solar de película delgada de CIGS de acuerdo con otra realización de la presente invención.

45 Como se ilustra en la FIG. 8, una célula solar 300 de película delgada de acuerdo con la otra realización de la presente invención puede incluir un sustrato 310, un electrodo inferior 320, una capa 330 absorbente de luz, una capa 340 de polarización eléctrica, una capa 360 de amortiguación, una capa de ventana 370 y un electrodo superior 350.

50 De forma similar a una célula solar de película delgada de CIGS típica, puede usarse una película delgada de CdS como capa 360 de amortiguación, pero la presente invención no se limita a la misma.

55 La capa de ventana 370 tiene una banda prohibida suficientemente grande de manera que actúa aumentando la intensidad de la luz visible que alcanza la capa absorbente de luz y reduciendo simultáneamente la resistencia con el fin de que los electrones se recojan en el electrodo, y como ejemplos no limitantes, puede usarse ZnO o ZnO dopado.

Aunque la capa 360 de amortiguación se forma sobre la capa 340 de polarización eléctrica en la FIG. 8, la capa 360 de amortiguación puede reemplazarse con la capa 340 de polarización eléctrica porque es más económico no usar la capa 360 de amortiguación debido a la capa 360 de polarización eléctrica.

60 Un método de fabricación de una célula solar de acuerdo con la presente invención se caracteriza porque una capa de polarización eléctrica se forma adicionalmente en un método típico de fabricación de una célula solar de película delgada.

65 Como método para formar la capa de polarización eléctrica, puede usarse un método de deposición física de vapor (DFV), tal como un método de pulverización catódica típico y un método de evaporación, o un método de deposición química de vapor (DQV) y un método de deposición de capa atómica (DCA).

5 En un caso en el que se usa el método de pulverización catódica entre los métodos anteriores, un objetivo de un material de polarización eléctrica que ha de formarse se instala en una cámara de vacío y se inyecta un gas inerte, tal como argón (Ar), en un estado de vacío para generar un plasma de manera que el material de polarización eléctrica descargado por la colisión de iones de Ar con el objetivo pueda conformarse en una película delgada sobre la capa absorbente de luz.

10 En un caso en el que se usa el método de evaporación, el polvo de material de polarización eléctrica se carga en un soporte de fuente de evaporación de una cámara de vacío y se evaporan átomos del material correspondiente mediante calentamiento por resistencia, de manera que pueda formarse una capa de polarización eléctrica sobre la capa absorbente de luz.

15 Además, en un caso en el que se usa el método de DQV, se usa un gas complejo de metal orgánico que incluye metal como precursor y puede formarse una película delgada de un material de polarización eléctrica, es decir, una capa de polarización eléctrica, mediante el uso de un gas inerte, tal como argón (Ar) gaseoso y nitrógeno (N<sub>2</sub>) gaseoso, como gas transportador en condiciones conocidas de deposición química de vapor.

20 Adicionalmente, en un caso en el que se usa el método de DCA, puede formarse una capa de polarización eléctrica con un espesor deseado mediante la repetición de un ciclo que incluye las etapas de introducir y adsorber un precursor de materia prima de un material de polarización eléctrica, desorber un subproducto usando un gas de purga y retirar el gas residual, suministrar un gas de reacción para reaccionar con el material adsorbido y desorber un subproducto usando un gas de purga y retirar el gas residual.

25 Un campo eléctrico incorporado del material de polarización eléctrica formado de este modo puede mejorar adicionalmente la eficiencia de la célula solar cuando se aumenta la polarización remanente mediante la aplicación de un campo eléctrico predeterminado a ambos extremos de la capa de polarización eléctrica usando características de polarización remanente de un ferroeléctrico o antiferroeléctrico.

30 [Ejemplo 1]

En el Ejemplo 1 de la presente invención, se fabricó una célula solar de película delgada de CIGS mediante el siguiente proceso.

35 En primer lugar, se formó un electrodo inferior mediante deposición de una capa de molibdeno (Mo) sobre un sustrato de VSC a un espesor de aproximadamente 1 μm usando un método de pulverización catódica. Posteriormente, se depositó una película delgada de CIGS a un espesor de aproximadamente 2 μm para formar una capa absorbente de luz.

40 Como método para formar la capa absorbente de luz de CIGS, existe un método de coevaporación en el que la deposición se realiza evaporando individual y simultáneamente elementos, tales como Cu, indio (In), galio (Ga) y selenio (Se), en una atmósfera de alto vacío y calentando el sustrato en un intervalo de temperatura de 500 °C a 600 °C, y un método de dos etapas en el que un precursor incluyendo elementos, tales como Cu, Ga e In, o un precursor incluyendo Cu, Ga, In y Se, se usa para formar una película delgada, y después se realiza una selenización en una atmósfera de H<sub>2</sub>Se gaseoso o vapor de Se.

45 Además, como método para formar la película delgada precursora, se ha usado más ampliamente un método de vacío, tal como la coevaporación y la deposición por pulverización catódica, pero también puede usarse un método sin vacío, tal como la electrodeposición, la impresión de tinta y la pirólisis por pulverización, con el fin de reducir los costes del proceso.

50 En el Ejemplo 1 de la presente invención, se formó una capa absorbente de luz de CIGS mediante deposición a una temperatura de sustrato de 550 °C durante 30 minutos a 60 minutos usando un método de coevaporación.

55 Como método para formar una capa de polarización eléctrica, puede usarse un método en el que se prepara una capa de material que forma polarización eléctrica formando una capa de óxido metálico sobre una superficie de la capa absorbente de luz y después provocando una reacción química entre la capa absorbente de luz y la capa de óxido metálico.

60 En este caso, la capa de óxido metálico puede formarse mediante un método de deposición al vacío, tal como DFV, DQV o DCA.

65 Por ejemplo, puede formarse una capa de polarización eléctrica mediante las etapas de adsorción de un precursor, en el que se mezcla un compuesto de Ti, sobre la capa absorbente de luz usando un método de DCA y formando la capa de adsorción del precursor, en el que se mezcla el compuesto de Ti, como óxido mediante oxidación.

Específicamente, puede formarse una capa compuesta compleja de (Cu,Ga,In)Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (donde x e y son números

positivos arbitrarios) mediante un método de formación de una capa de TiO<sub>2</sub> sobre una capa de CIGS o provocando una reacción química entre átomos de Cu, Ga e In que constituyen la capa de CIGS y la capa de TiO<sub>2</sub> mediante un tratamiento térmico después de la formación de la capa de TiO<sub>2</sub>, en donde el compuesto complejo puede actuar como la capa de polarización eléctrica.

5 Además, en un caso en el que la capa de polarización eléctrica se forma mediante el método de deposición de capa atómica, la capa de polarización eléctrica, por ejemplo, puede formarse mediante el uso de un precursor en el que se mezclan un compuesto de Ca y/o un compuesto de Cu y un compuesto de Ti.

10 En el caso de que se forme una capa de polarización eléctrica mediante el método de deposición de capa atómica usando el precursor en el que se mezclan el compuesto de Ca y el compuesto de Ti, la capa de polarización eléctrica puede formarse incluyendo las etapas de adsorción de materiales precursores compuestos de Ca y Ti sobre la capa de adsorción de luz y formando la capa de adsorción de los materiales precursores en forma de un óxido mediante una reacción de oxidación.

15 En este caso, puede usarse al menos un material de entre Ca(Thd)<sub>2</sub>(Tetraen)[=C<sub>30</sub>H<sub>61</sub>CaN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>] y Ca<sub>3</sub>(thd)<sub>6</sub>[=Ca<sub>3</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] como precursor compuesto de Ca y puede usarse al menos un material de entre Ti(O-iPr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>[=Ti(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] y TiO(thd)<sub>2</sub>[=TiO(C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] como precursor compuesto de Ti.

20 Además, en el caso en el que se forma una capa de polarización eléctrica mediante el método de deposición de capa atómica usando el precursor en el que se mezclan el compuesto de Cu y el compuesto de Ti, la capa de polarización eléctrica puede formarse incluyendo las etapas de adsorción de materiales precursores compuestos de Cu y Ti sobre la capa de adsorción de luz y formando la capa de adsorción de los materiales precursores en forma de un óxido mediante una reacción de oxidación.

25 En este caso, puede usarse al menos un material seleccionado entre el grupo que consiste en Cu(hfac)(tmvs)[=C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>CuF<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Si] Cu(hfac)<sub>2</sub>[=Cu(CF<sub>3</sub>COCHCOCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], (hfac)Cu(DMB)[=Cu(CF<sub>3</sub>COCHCOCF<sub>3</sub>)[CH<sub>2</sub>CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] y Cu(etilcetoimidato)<sub>2</sub>[=Cu(CH<sub>3</sub>COCHCN(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] como precursor compuesto de Cu y pueden usarse al menos un material de entre Ti(O-iPr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>[=Ti(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] and TiO(thd)<sub>2</sub>[=TiO(C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] como precursor compuesto de Ti.

30 En el Ejemplo 1 de la presente invención, a través de un proceso de deposición de una película delgada de TiO<sub>2</sub> sobre una capa de CIGS a una temperatura de 200 °C o más usando un método de deposición de capa atómica o depositando una película delgada de TiO<sub>2</sub> a una temperatura de 200 °C o menos y después tratando térmicamente la película delgada de TiO<sub>2</sub> a una temperatura de 200 °C o más, una capa de polarización eléctrica, que estaba formada por un óxido metálico incluyendo CuTiO<sub>3</sub> y GaTiO<sub>3</sub>, se formó mediante interdifusión y reacción química entre átomos de Cu, Ga y/o In que constituyen la capa de CIGS.

35 Específicamente, en el caso de que se formase la película delgada de TiO<sub>2</sub>, puede usarse tetraquis(dimetilamino)titanio (TD-MAT:Ti[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>), tetraquis(dietilamido)titanio (TDEAT:Ti[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>), tetraquis(etilmetilamido)titanio (TEMAT:Ti[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)]<sub>4</sub>) o tetraisopropóxido (TTIP:Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>) como precursor compuesto de Ti.

40 En la etapa de deposición de capa atómica, un proceso, que se dividió en 4 secciones por período de tiempo, se realizó repetidamente.

45 En primer lugar, se formó una película delgada de TiO<sub>2</sub> o una capa de óxido de un compuesto de Ti incluyendo las etapas de formar una capa de adsorción de un material precursor (compuesto de Ti) mediante la adsorción del material precursor usando un precursor compuesto de Ti mediante el uso de Ar como gas de dilución (1ª etapa), retirando un subproducto y un gas residual usando Ar gaseoso (2ª etapa), provocando una reacción de oxidación con la capa de adsorción generando un plasma mientras se inyectaba oxígeno (3ª etapa) y retirando un subproducto y un gas residual usando Ar gaseoso (4ª etapa).

50 Por ejemplo, pudo formarse un material de polarización eléctrica con un espesor de 50 nm de acuerdo con un espesor de deposición y una tasa de deposición (aproximadamente 0,1 nm/s) cuando se realizaron la 1ª etapa, la 2ª etapa, la 3ª etapa y la 4ª etapa respectivamente durante de 0,3 segundos a 5 segundos, de 10 segundos a 20 segundos, de 3 segundos a 5 segundos y de 10 segundos a 20 segundos, las cuatro etapas anteriores se incluyeron en un solo ciclo y el ciclo se repitió de 100 a 500 veces a la vez temperatura de reacción de 100 °C a 300 °C.

55 Preferentemente, una capa de polarización eléctrica, que estaba formada por un óxido de un compuesto de Ti que tenía un espesor de aproximadamente 50 nm, se formó haciendo reaccionar químicamente una capa de CIGS y TiO<sub>2</sub> que se formó repitiendo un ciclo de deposición de capa atómica, compuesto por la realización de la 1ª etapa durante 1 segundo, la 2ª etapa durante 10 segundos, la 3ª etapa durante 3 segundos y la 4ª etapa durante 5 segundos, 500 veces a 200 °C. En este caso, en cada etapa, puede usarse una velocidad de inyección de gas de 50 sccm y también puede usarse simultáneamente hidrógeno (H<sub>2</sub>) gaseoso con el precursor compuesto de Ti en la 1ª etapa.

La FIG. 9 son los resultados de medir cambios en la composición con respecto al espesor de la capa delgada de CIGS y la capa de polarización eléctrica, que se fabricaron de acuerdo con el Ejemplo 1 de la presente invención, mediante espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS), e ilustra que la capa de polarización eléctrica formada por un óxido mixto [(Cu,Ga,In)Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>] se formó ampliamente en una superficie de contacto mediante interdifusión y reacción química entre la capa de TiO<sub>2</sub> y átomos de Cu, Ga e In en la película delgada de CIGS durante la deposición de la película delgada de TiO<sub>2</sub> a 200 °C.

Aunque solo se dispuso una única capa de polarización eléctrica entre la capa absorbente de luz y el electrodo en el Ejemplo 1 de la presente invención, pero pueden usarse dos o más capas de polarización eléctrica en una única célula solar, por ejemplo, pueden formarse campos eléctricos incorporados en ambos lados introduciendo respectivamente las capas de polarización eléctrica adyacentes a ambos electrodos con respecto a la dirección de recolección de electrones y la dirección de recolección de huecos.

Similar a una célula solar de CIGS típica, puede formarse una capa de amortiguación formada por una capa de CdS de aproximadamente 50 nm de espesor sobre la capa de polarización eléctrica. Sin embargo, puesto que la capa de polarización eléctrica de acuerdo con el Ejemplo 1 de la presente invención también puede actuar como una capa de amortiguación, no se formó una capa de CdS porque era deseable en términos de costes de proceso que la capa de CdS no se formase.

Por último, se formó una capa de ventana mediante deposición de una capa de óxido de indio y estaño (ITO) sobre la capa de polarización eléctrica con un espesor de aproximadamente 0,5 µm y se completó una célula solar de película delgada de CIGS mediante la formación de un electrodo superior mediante la formación de una capa de cuadrícula de aluminio (Al) sobre la capa de ventana.

La capa de polarización eléctrica de la célula solar de película delgada de CIGS fabricada de este modo forma un campo eléctrico incorporado mediante polarización espontánea.

La siguiente Tabla 1 ilustra los resultados de evaluar las características de la célula solar de película delgada de CIGS que se fabricó de acuerdo con el Ejemplo 1 de la presente invención.

[Tabla 1]

Elementos (unidad)	Mediciones
Voc (V)	1,05
Isc (mA)	659,3
Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	105,5
Factor de llenado (%)	38,3
Eficiencia (%)	42,4

Como se confirma en la Tabla 1, la célula solar de película delgada de CIGS, que se fabricó de acuerdo con el Ejemplo 1 de la presente invención, presentó una alta eficiencia de conversión fotoeléctrica del 42 % o más.

Además, con respecto a la célula solar de acuerdo con el Ejemplo 1 de la presente invención, puesto que la corriente se generó cuando se aplicó un campo eléctrico desde el exterior independientemente de directo o inverso, la capa de polarización eléctrica proporcionó un campo eléctrico incorporado y actuó simultáneamente como dieléctrico túnel (o condensador) con respecto a los transportadores de carga.

En particular, además de las características de polarización espontánea, la capa de polarización eléctrica puede aumentar la polarización remanente cuando se aplica un campo eléctrico directo a ambos extremos de la capa de polarización eléctrica usando una fuente de tensión externa y, por tanto, la capa de polarización eléctrica puede aumentar el campo eléctrico directo con respecto a los transportadores de carga mediante fotoexcitación.

[Ejemplo comparativo]

En el Ejemplo Comparativo de la presente invención, se formó una célula solar de película delgada de CIGS que tenía la misma estructura que el Ejemplo 1, en donde otras piezas excluyendo una capa de polarización eléctrica se fabricaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

En el presente documento, en la formación de la capa de polarización eléctrica, con el fin de identificar un efecto de polarización eléctrica, se confirmó si el efecto de polarización eléctrica disminuyó disponiendo una capa de película delgada de aislamiento antes de la formación de la capa de polarización eléctrica. Como capa de película delgada de aislamiento, una película delgada de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como material de aislamiento, se formó hasta un espesor de aproximadamente 10 nm mediante un método de deposición de capa atómica usando un precursor compuesto de Al.

En este caso, cuando se usa el proceso de DCA, se usó al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en hidruro de aluminio ( $\text{AlH}_3$ ), trimetilaluminio ( $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ ), hidruro de dimetil aluminio ( $(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$ ) y dimetiletilamina alano ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}[\text{AlH}_3]$ ) como precursor compuesto de Al.

5 De forma similar al Ejemplo 1, la etapa de deposición de capa atómica se realizó dividiendo en 4 secciones por período de tiempo y, específicamente, se formó una película delgada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante una 1ª etapa de adsorción de un precursor de Al usando Ar como gas de dilución, una 2ª etapa de retirar un subproducto y un gas residual usando Ar gaseoso, una 3ª etapa de provocar una reacción de oxidación generando un plasma de oxígeno y una 4ª  
10 etapa de retirar un subproducto y un gas residual usando Ar gaseoso. El hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) gaseoso también puede usarse simultáneamente con el precursor compuesto de Al en la 1ª etapa.

En este caso, pudo formarse una capa de película delgada de aislamiento con un espesor de 10 nm a 20 nm de acuerdo con un espesor de deposición y una tasa de deposición (aproximadamente 0,2 nm/s) cuando se realizaron la 1ª etapa, la 2ª etapa, la 3ª etapa y la 4ª etapa respectivamente durante de 0,3 segundos a 5 segundos, de 10  
15 segundos a 20 segundos, de 3 segundos a 5 segundos y de 10 segundos a 20 segundos, las cuatro etapas anteriores se incluyeron en un solo ciclo y el ciclo se repitió de 50 a 100 veces a una temperatura de reacción de 100 °C a 300 °C. En el presente ejemplo comparativo, pudo formarse una capa de película delgada formada por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que tenía un espesor de aproximadamente 10 nm repitiendo un ciclo de deposición de capa atómica, compuesto por la realización de la 1ª etapa durante 0,1 segundos, la 2ª etapa durante 10 segundos, la 3ª etapa  
20 durante 3 segundos y la 4ª etapa durante 5 segundos, 50 veces a 100 °C.

Posteriormente, de forma similar al Ejemplo 1, se formó una capa de polarización eléctrica sobre la capa de película delgada de aislamiento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante un método de deposición de capa atómica usando un precursor compuesto de Ti y, como resultado, se fabricó una célula solar en la que se formaron la capa de película delgada de aislamiento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de aproximadamente 10 nm de espesor y la capa de polarización eléctrica de un óxido mixto  
25  $[(\text{Cu}, \text{Ga}, \text{In})\text{Ti}_x\text{O}_y]$ .

La célula solar fabricada de este modo tenía una eficiencia (%) del 3,3 % que era considerablemente más baja que la del Ejemplo 1. Esto puede considerarse debido al hecho de que la formación de la capa de polarización eléctrica se redujo de acuerdo con la disposición de la capa de película delgada de aislamiento.

La siguiente Tabla 2 ilustra los resultados de medir la fotocorriente después de que se formase polarización remanente mediante la aplicación de una tensión inversa a la célula solar que se fabricó de acuerdo con el ejemplo comparativo y, como se ilustra en la Tabla 2, se observó un fenómeno en el que la fotocorriente de la célula solar aumentó rápidamente cuando se aplicó una tensión inversa de -5 V. Este fenómeno se consideró debido a un aumento en la polarización remanente de la capa de polarización eléctrica que se formó en la célula solar.

Como se ha descrito anteriormente, la eficiencia de una célula solar puede mejorarse cuando se aplica un tensión inversa a la célula solar que tiene una capa de polarización eléctrica dentro de un intervalo de polarización remanente creciente.

[Tabla 2]

Tensión aplicada (V)	-0,2	-2	-5
Fotocorriente (mA)	52,5	38,7	554,6

45 Cuando se aumentó una polarización inversa a la célula solar en un estado oscuro en el que la irradiación solar estaba ausente, hubo presente una tensión de ruptura en la que la célula se destruyó mientras aumentaba rápidamente una corriente de fuga, en donde, de acuerdo con los experimentos, se obtuvo un valor entre -3 V y -7 V dependiendo de la célula. Por tanto, no puede aplicarse un valor infinitamente alto de la tensión inversa para aumentar la polarización eléctrica y la tensión inversa aplicada debe ser inferior a la tensión de ruptura de la célula solar.

[Ejemplo 2]

55 Aunque la célula solar se fabricó mediante el uso de un método de deposición al vacío en el Ejemplo 1 de la presente invención, una célula solar puede formarse mediante el uso de un método de deposición sin vacío, tal como deposición por baño químico (CBD), recubrimiento por centrifugado, recubrimiento con cuchilla limpiadora, colada por goteo, impresión serigráfica e impresión por chorro de tinta, y una célula solar de acuerdo con el Ejemplo 2 de la presente invención puede incluir una capa de polarización eléctrica formada mediante un método de recubrimiento en húmedo.

60 En primer lugar, se formó un electrodo inferior sobre un sustrato de VSC recubriendo el sustrato con una capa de Ag o Cu hasta un espesor de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  usando un método de recubrimiento por centrifugación. Posteriormente, con el fin de fabricar CIGS formado por un semiconductor que tenga una estructura de unión p-n, se preparó una solución precursora que incluía elementos constitutivos, tales como Cu, In, Ga, Se y azufre (S), y se

formó una capa absorbente de luz hasta un espesor de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  recubriendo el sustrato con la solución precursora mediante recubrimiento por centrifugación o recubrimiento con cuchilla limpiadora y realizando un tratamiento térmico.

5 El material precursor, como materia prima compuesta, puede incluir una solución en la que se disolvieron  $\text{CuAc}_2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{InAc}_3$  y  $\text{GaCl}_3$  en etanol y etilenglicol, una solución en la que se disolvieron materias primas de  $\text{CuCl}_2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$  y Se en dietilamina, una solución mixta de una solución de piridina, en la que se disolvieron  $\text{CuI}$  o  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ ,  $\text{InI}_3$  y  $\text{GaI}_3$ , y una solución en metanol en la que se disolvió  $\text{Na}_2\text{Se}$ , o una solución de hidrazina en la que se disolvieron materias primas, tales como  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , Ga, S y Se.

10 Por ejemplo, se preparó una solución precursora que incluía elementos constitutivos, tales como Cu, Ti y O, y pudo formarse una capa de polarización eléctrica mediante la formación de una capa de película delgada sobre el sustrato mediante recubrimiento en húmedo y realizando un tratamiento térmico. En este caso, puede fabricarse una célula solar de película delgada de CIGS que tenga un material de polarización eléctrica mediante las siguientes etapas.

15 Específicamente, se formó una capa de polarización eléctrica mediante la formación de una película delgada de  $\text{CuTiO}_3$  sobre la superficie de la capa absorbente de luz hasta un espesor de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 100 nm mediante el uso de un método de recubrimiento por centrifugación. En este caso, se usó al menos un material de entre  $\text{CuAc}_2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuI}$  y  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  como precursor de Cu y al menos un material de entre cloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ), isopróxido de titanio ( $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ) y se usó butóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4$ ) como precursor de Ti. Los precursores se diluyeron con etanol o iso-propanol para que tuviesen una concentración de 1 M, se formó una solución mezclando una solución diluida de ácido nítrico con un pH de 1,5 o más e IPA, y pudo formarse una película delgada de  $(\text{Cu,Ti})_x\text{O}_y$  mediante la inclusión de  $\text{CuTiO}_3$  a través de una reacción de oxidación/reducción.

25 Por último, se formó un electrodo superior mediante la formación de una capa de Ag sobre la capa de polarización eléctrica hasta un espesor de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  mediante un método de impresión serigráfica y, por tanto, se completó una célula solar de película delgada de CIGS.

30 [Ejemplo 3]

En los Ejemplos 1 y 2 de la presente invención, se describió como ejemplo el caso de formar una capa de polarización eléctrica en una célula solar, pero puede conectarse una capa de polarización eléctrica al exterior de la célula solar en serie. Es decir, en una estructura de célula solar típica compuesta por sustrato-electrodo inferior-capa absorbente de luz (o capa de semiconductor de unión p-n)-electrodo superior, cuando se forma una capa de polarización eléctrica entre el sustrato y el electrodo inferior, encima del electrodo superior, o a ambos lados del mismo de manera de estar conectada al electrodo en serie, puede obtenerse un efecto de aplicar un campo eléctrico directo a electrones y huecos, que se recogen en una célula solar, mediante el uso de polarización espontánea de la capa de polarización eléctrica o mediante el uso de polarización remanente que se forma mediante la aplicación de un campo eléctrico a la capa de polarización eléctrica.

Incluso en este caso, el método descrito anteriormente para formar una capa de polarización eléctrica puede usarse de la misma manera, pero, con el fin de aplicar el campo eléctrico a la capa de polarización eléctrica, puede incluirse una etapa de formación adicional de electrodos de manera de conectar los electrodos respectivamente a las superficies superior e inferior de la capa de polarización eléctrica. En este caso, el espesor o las características de túnel de la capa de polarización eléctrica no se limitan en particular.

Además, el material de polarización eléctrica puede usarse en todas las estructuras de células solares en las que una capa absorbente de luz está compuesta por un material de un semiconductor de tipo p, un semiconductor de tipo n y un semiconductor de tipo i (intrínseco), o una combinación de los mismos.

La estructura de célula solar que tiene un campo eléctrico incorporado como se ha descrito anteriormente también puede usarse en otras células solares de tipo de película delgada que usan un sustrato, tal como una célula solar de película delgada de silicio (Si), una célula solar sensibilizada por colorante y una célula solar orgánica, o una célula solar típica, tal como una célula solar cristalina, para el mismo efecto.

Aunque se han descrito anteriormente realizaciones preferidas de la presente invención, el alcance de la presente invención no se limita a las realizaciones. Pueden realizarse diversas modificaciones de las realizaciones sin apartarse del alcance de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas, y las modificaciones se incluyen en el alcance de la presente invención.

[Descripción de los símbolos]

65 100, 200, 300: Célula solar  
110, 210, 310: Sustrato  
120, 220, 320: Electrodo inferior

## ES 2 787 890 T3

130, 230, 330: Capa absorbente de luz  
140, 240, 340: Capa de polarización eléctrica  
150, 250, 350: Electrodo superior

**REIVINDICACIONES**

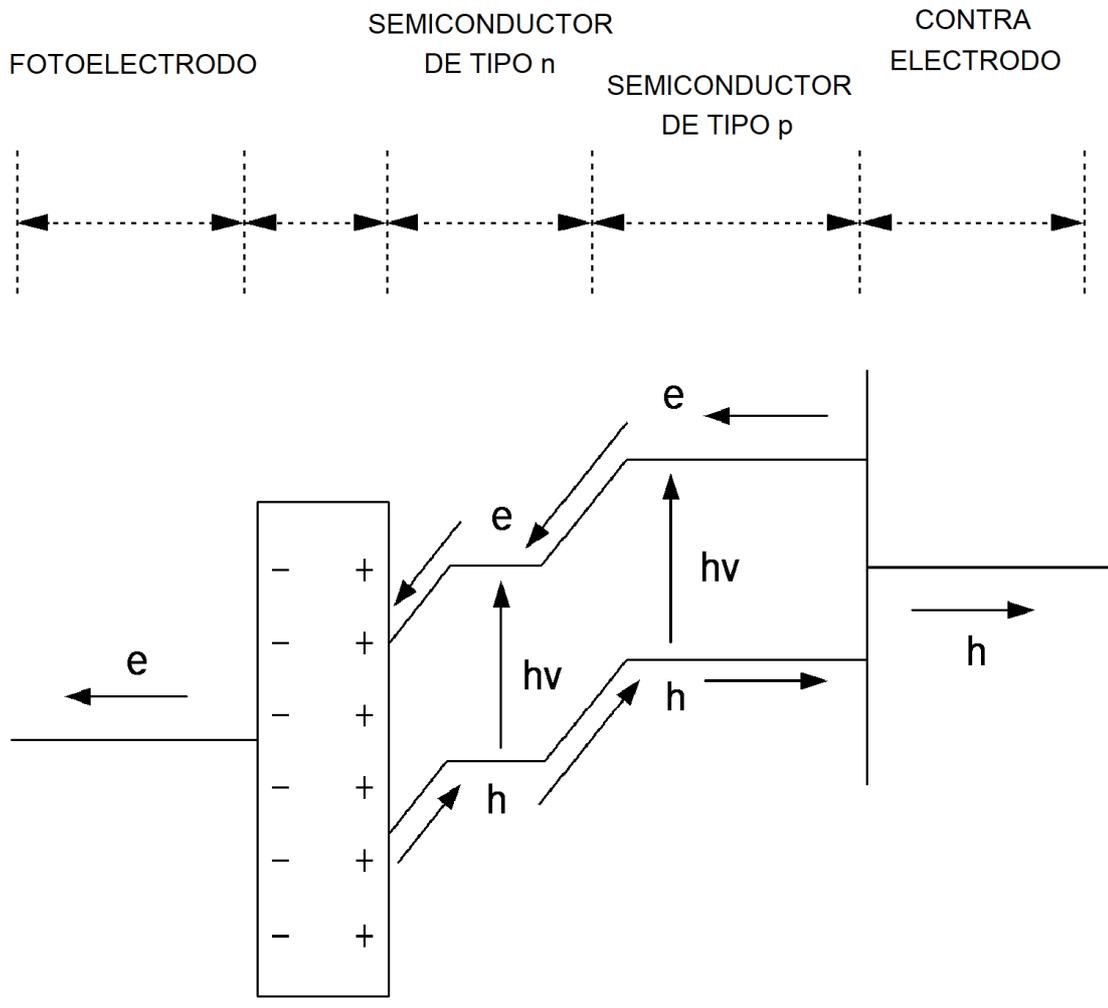
1. Una célula solar que tiene una capa absorbente de luz (130; 230; 330) formada entre dos electrodos (120, 150; 220, 250; 320, 350) que se disponen uno frente al otro,  
 5 en donde una capa de polarización eléctrica, que comprende un material de polarización eléctrica (140, 240, 340) que forma un campo eléctrico incorporado, se forma entre los electrodos y la capa absorbente de luz,  
**caracterizada porque**  
 la capa absorbente de luz (130); 230; 330) comprende un compuesto que incluye M1, M2, X y una combinación de los mismos,  
 10 en donde M1 es cobre (Cu), plata (Ag) o una combinación de los mismos, M2 es indio (In), galio (Ga), aluminio (Al), cinc (Zn), germanio (Ge), estaño (Sn) o una combinación de los mismos, y X es selenio (Se), azufre (S) o una combinación de los mismos.
2. Una célula solar semiconductor compuesta que tiene una capa absorbente de luz (130; 230; 330) formada entre dos electrodos (120, 150; 220, 250; 320, 350) que se disponen uno frente al otro y que tiene una capa de amortiguación (360) formada sobre una superficie de la capa absorbente de luz,  
 15 en donde la capa de amortiguación (360) comprende un material de polarización eléctrica (140, 240, 340) que forma un campo eléctrico incorporado,  
**caracterizada porque**  
 20 la capa absorbente de luz (130); 230; 330) comprende un compuesto que incluye M1, M2, X y una combinación de los mismos,  
 en donde M1 es cobre (Cu), plata (Ag) o una combinación de los mismos, M2 es indio (In), galio (Ga), aluminio (Al), cinc (Zn), germanio (Ge), estaño (Sn) o una combinación de los mismos, y X es selenio (Se), azufre (S) o una combinación de los mismos.
- 25 3. Una célula solar que tiene una capa absorbente de luz (130; 230; 330) formada entre dos electrodos (120, 150; 220, 250; 320, 350) que se disponen uno frente al otro,  
**caracterizada porque**  
 la capa absorbente de luz (130); 230; 330) comprende un material de polarización eléctrica (140, 240, 340) que  
 30 forma un campo eléctrico incorporado, y  
 la capa absorbente de luz (130); 230; 330) comprende un compuesto que incluye M1, M2, X y una combinación de los mismos,  
 en donde M1 es cobre (Cu), plata (Ag) o una combinación de los mismos, M2 es indio (In), galio (Ga), aluminio (Al), cinc (Zn), germanio (Ge), estaño (Sn) o una combinación de los mismos, y X es selenio (Se), azufre (S) o una  
 35 combinación de los mismos.
4. Una célula solar que tiene una capa absorbente de luz (130; 230; 330) formada entre dos electrodos (120, 150; 220, 250; 320, 350) que se disponen uno frente al otro,  
**caracterizada porque**  
 40 una capa de polarización eléctrica, que comprende un material de polarización eléctrica (140, 240, 340) que forma un campo eléctrico incorporado, se conecta con al menos un electrodo (120, 150; 220, 250; 320, 350) de la célula solar en serie, y  
 la capa absorbente de luz (130); 230; 330) comprende un compuesto que incluye M1, M2, X y una combinación de los mismos,  
 45 en donde M1 es cobre (Cu), plata (Ag) o una combinación de los mismos, M2 es indio (In), galio (Ga), aluminio (Al), cinc (Zn), germanio (Ge), estaño (Sn) o una combinación de los mismos, y X es selenio (Se), azufre (S) o una combinación de los mismos.
5. La célula solar de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el material de polarización eléctrica tiene características de polarización espontánea.  
 50
6. La célula solar de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el material de polarización eléctrica tiene características de polarización remanente.
- 55 7. La célula solar de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el material de polarización eléctrica es un ferroeléctrico o un material compuesto que incluye el ferroeléctrico.
8. La célula solar de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el material de polarización eléctrica es un antiferroeléctrico o un material compuesto que incluye el antiferroeléctrico.  
 60
9. La célula solar de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el material de polarización eléctrica es un material que tiene una estructura cristalina de perovskita.
- 65 10. La célula solar de la reivindicación 1, en donde dos o más capas de polarización eléctrica se forman adyacentes a los dos electrodos.

11. La célula solar de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el material de polarización eléctrica tiene características de un dieléctrico de túnel o un condensador.
- 5 12. La célula solar de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el material de polarización eléctrica comprende un material que tiene una energía de banda prohibida de 2,54 eV o menos.
13. La célula solar de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la capa de polarización eléctrica tiene un espesor de 10 nm a 100 nm.
- 10 14. La célula solar de la reivindicación 7, en donde el ferroeléctrico comprende al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en BaTiO<sub>3</sub> (BTO), PbZrTiO<sub>3</sub> (PZT), SrTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, CuTiO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, NaNbO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, ZrHfO<sub>2</sub>, BiFeO<sub>3</sub> y turmalina.
- 15 15. La célula solar de la reivindicación 8, en donde el antiferroeléctrico comprende al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en ZrPbO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>3</sub>IO<sub>6</sub> y Cu(HCOO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O.
16. La célula solar de la reivindicación 9, en donde el material que tiene una estructura cristalina de perovskita comprende al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en CCTO (CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>), (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> y CaSiO<sub>3</sub>.
- 20 17. La célula solar de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la capa absorbente de luz comprende al menos uno de entre un semiconductor de tipo p, un semiconductor de tipo n y un semiconductor intrínseco de tipo i.
- 25 18. Un método para fabricar una célula solar que tiene una capa absorbente de luz (130; 230; 330) formada entre dos electrodos (120, 150; 220, 250; 320, 350) que se disponen uno frente al otro, comprendiendo el método formar un capa de polarización eléctrica, que incluye un material de polarización eléctrica (140, 240, 340) que forma un campo eléctrico incorporado, entre los electrodos (120, 150; 220, 250; 320, 350) y la capa absorbente de luz (130; 230; 330) o en la capa absorbente de luz (130; 230; 330),
- 30 **caracterizada porque**  
la capa absorbente de luz (130; 230; 330) comprende un compuesto que incluye M1, M2, X y una combinación de los mismos,  
en donde M1 es cobre (Cu), plata (Ag) o una combinación de los mismos, M2 es indio (In), galio (Ga), aluminio (Al), cinc (Zn), germanio (Ge), estaño (Sn) o una combinación de los mismos, y X es selenio (Se), azufre (S) o una combinación de los mismos.
- 35 19. El método de la reivindicación 18, en donde el campo eléctrico incorporado aumenta mediante la aplicación de un campo eléctrico a ambos extremos de la capa de polarización eléctrica.
20. El método de la reivindicación 19, en donde el campo eléctrico aplicado para aumentar el campo eléctrico incorporado es inferior a una tensión de ruptura inversa de la célula solar.
- 40 21. El método de la reivindicación 18, en donde la capa de polarización eléctrica se forma mediante deposición física de vapor (DFV), deposición química de vapor (DQV), deposición de capa atómica (DCA) o un método de recubrimiento en húmedo.
- 45 22. El método de la reivindicación 21, en donde, en un caso en el que la capa de polarización eléctrica se forma mediante la deposición de capa atómica, la capa de polarización eléctrica se forma mediante un proceso que comprende:
- 50 adsorber uno cualquiera o ambos de entre un material precursor compuesto de calcio (Ca) y un material precursor compuesto de cobre (Cu), y un material precursor compuesto de titanio (Ti) a la capa absorbente de luz; y  
formar una capa de adsorción de los materiales precursores como óxido mediante una reacción de oxidación.
23. El método de la reivindicación 22, en donde el material precursor compuesto de Ca puede incluir al menos uno seleccionado entre Ca(Thd)<sub>2</sub>(Tetraen) y Ca<sub>3</sub>(thd)<sub>6</sub>.
- 55 24. El método de la reivindicación 22, en donde el material precursor compuesto de Cu comprende al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en Cu(hfac)(tmvs)[=C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>CuF<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Si]<sup>-</sup> Cu(hfac)<sub>2</sub>[=Cu(CF<sub>3</sub>COCHCOCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], (hfac)Cu(DMB)[=Cu(CF<sub>3</sub>COCHCOCF<sub>3</sub>)[CH<sub>2</sub>CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]] y Cu(etilcetoiminato)<sub>2</sub>[=Cu(CH<sub>3</sub>COCHCN(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].
- 60 25. El método de la reivindicación 22, en donde el material precursor compuesto de Ti comprende al menos uno seleccionado entre Ti(O-iPr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>[=Ti(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] y TiO(thd)<sub>2</sub>[=TiO(C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].
- 65 26. El método de la reivindicación 18, en donde la capa de polarización eléctrica se forma mediante un proceso que comprende:

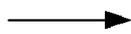
formar una capa de óxido metálico sobre una superficie de la capa absorbente de luz; y  
provocar una reacción química entre la capa absorbente de luz y la capa de óxido metálico.

- 5 27. El método de la reivindicación 26, en donde la capa de óxido metálico se forma mediante deposición física de vapor (DFV), deposición química de vapor (DQV) o deposición de capa atómica (DCA).
28. El método de la reivindicación 26, en donde la capa de óxido metálico se forma mediante deposición de capa atómica usando un material precursor que incluye Ti.
- 10 29. El método de la reivindicación 28, en donde el material precursor que incluye Ti comprende tetraquis(dimetilamino)titanio, tetraquis(diethylamido)titanio, tetraquis(etilmetilamido)titanio, tetraisopropóxido o una combinación de los mismos.
- 15 30. El método de la reivindicación 21, en donde el método de recubrimiento en húmedo comprende al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en deposición por baño químico, recubrimiento por centrifugado, recubrimiento con cuchilla limpiadora, colada por goteo, impresión serigráfica e impresión por chorro de tinta.
31. El método de la reivindicación 21, en donde el método de recubrimiento en húmedo comprende:
- 20 preparar una solución en la que se disuelve un óxido metálico;  
recubrir la solución; y  
realizar un tratamiento térmico.
32. El método de la reivindicación 31, en donde el óxido metálico es un compuesto que incluye Ti.
- 25 33. El método de la reivindicación 31, en donde el óxido metálico es un compuesto que incluye Ti y Cu.

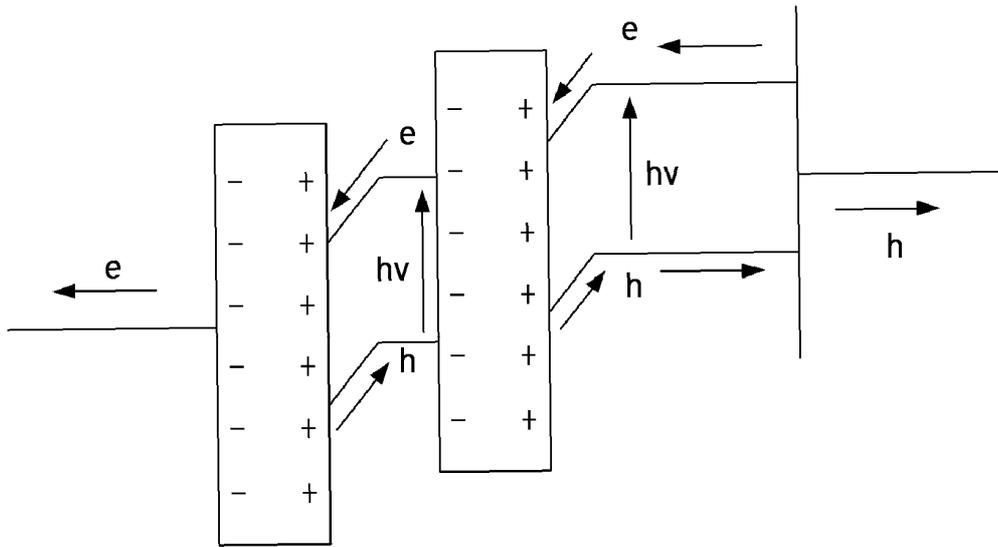
MATERIAL DE POLARIZACIÓN ELÉCTRICA



$$I = I_{EP} (\gg I_{PH})$$



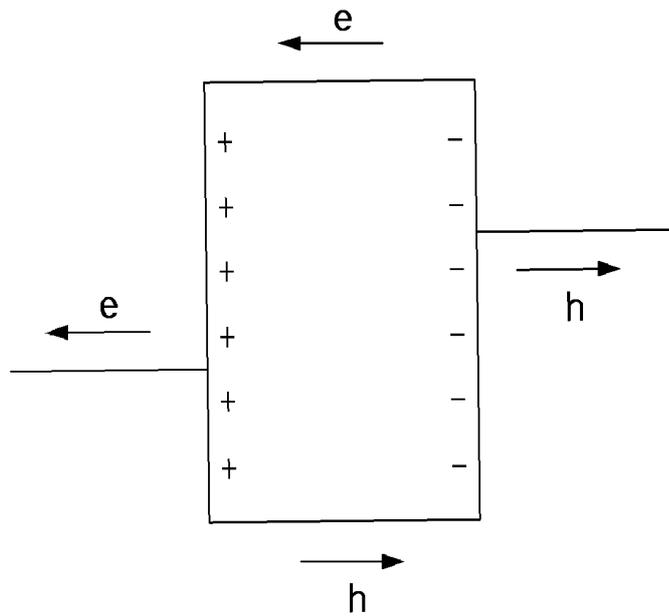
**FIG. 1**



$$I = I_{EP} (\gg I_{PH})$$



**FIG. 2**



**FIG. 3**

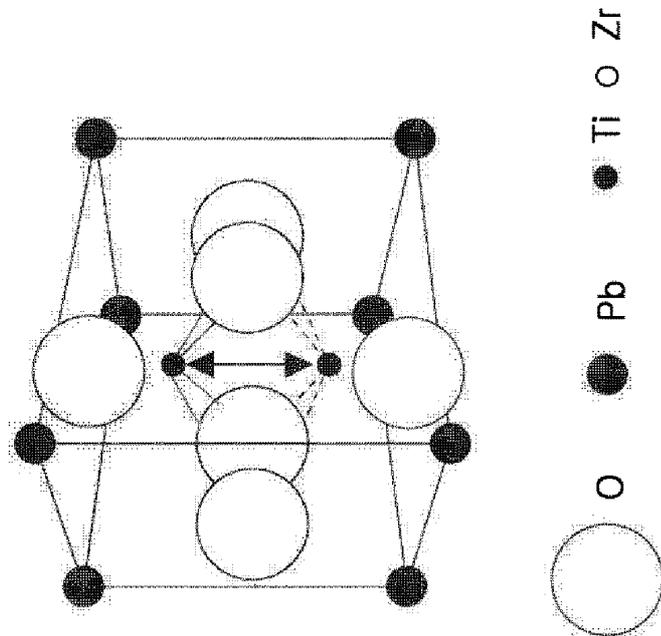
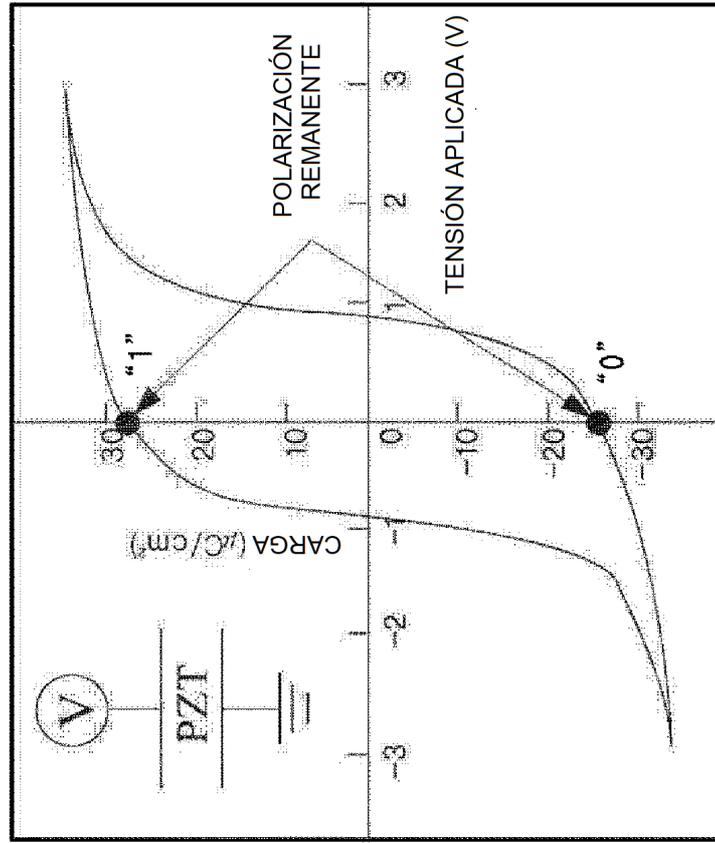
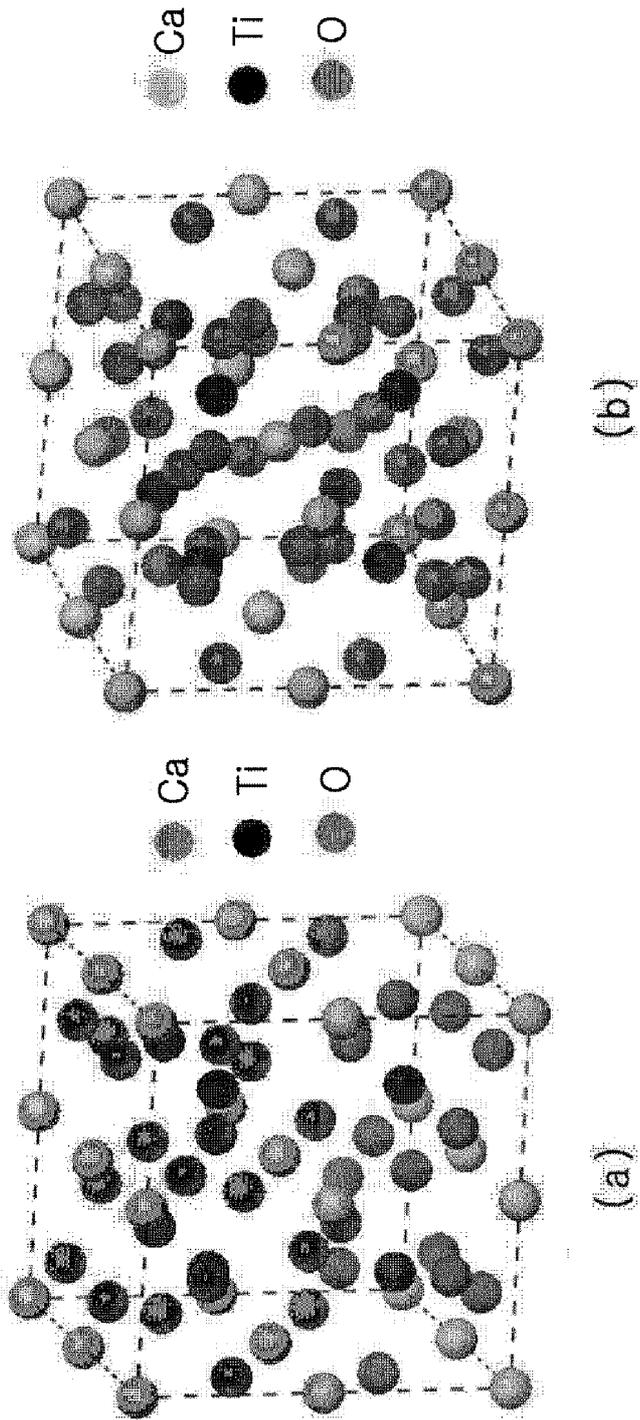
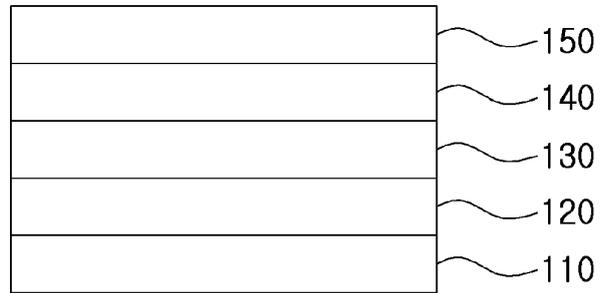


FIG. 4



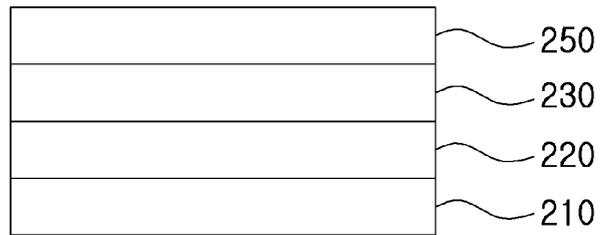
**FIG. 5**

100



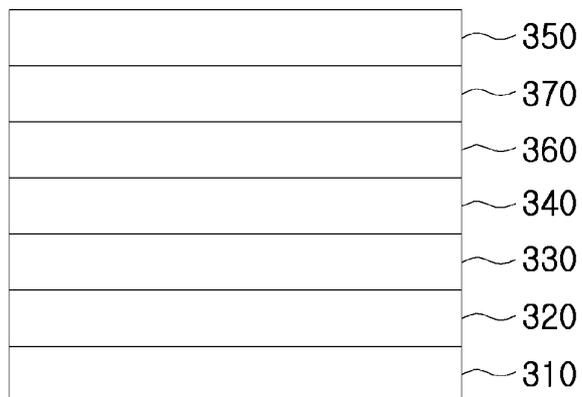
**FIG. 6**

200

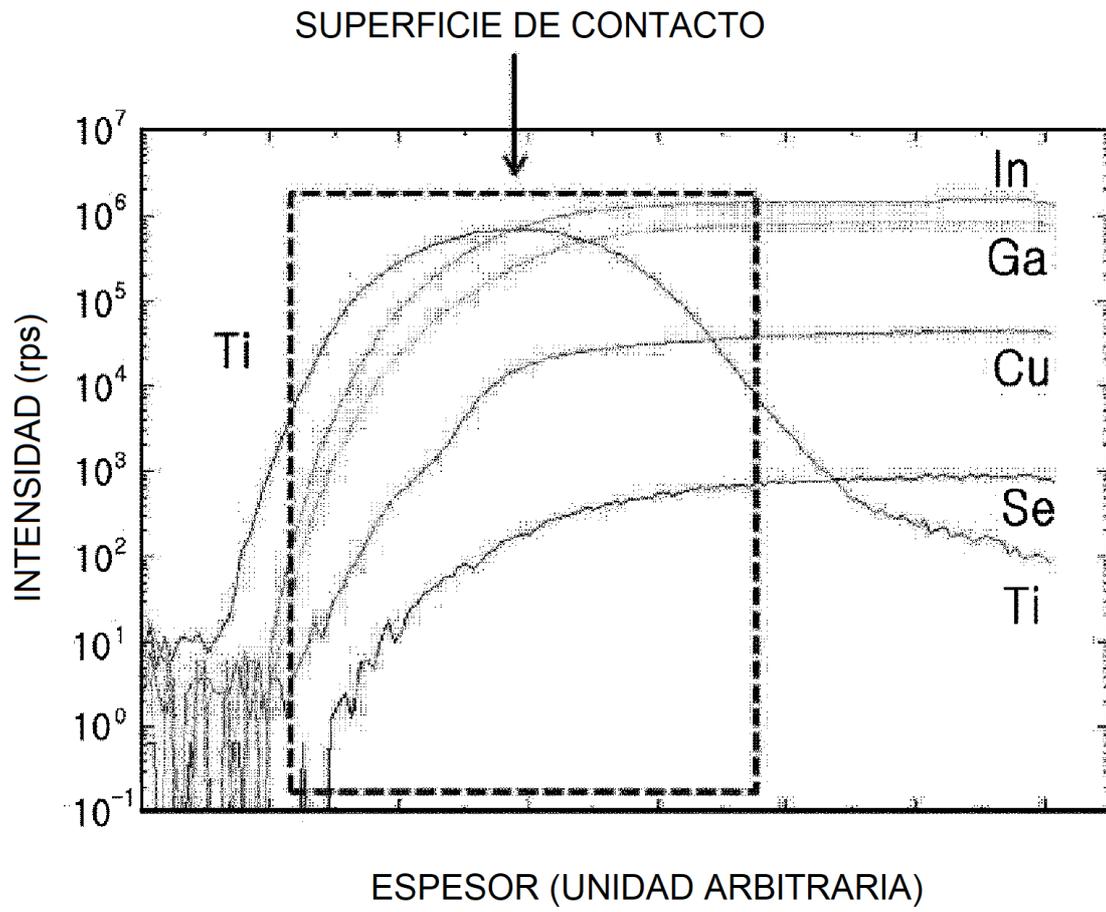


**FIG. 7**

300



**FIG. 8**



**FIG. 9**