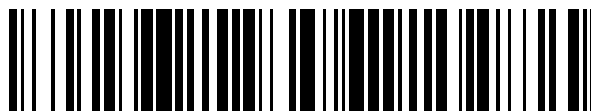


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 366 888**

51 Int. Cl.:

H01L 31/032

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2004 PCT/IB2004/051458**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.02.2005 WO05017978**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2004 E 04744786 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **07.02.2018 EP 1654769**

54 Título: **Método de preparación de películas semiconductoras de aleaciones cuaternarias o superiores de los grupos IB-III A-VIA**

30 Prioridad:

14.08.2003 ZA 200306316
30.03.2004 ZA 200402497

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
17.05.2018

73 Titular/es:

UNIVERSITY OF JOHANNESBURG (100.0%)
CNR. KINGSWAY AND UNIVERSITY ROAD
AUCKLAND PARK
JOHANNESBURG 2006, ZA

72 Inventor/es:

ALBERTS, VIVIAN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 366 888 T5

DESCRIPCIÓN

Método de preparación de películas semiconductoras de aleaciones cuaternarias o superiores de los grupos IB-III A-VIA

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una película semiconductora adecuada para su uso en una célula solar/fotovoltaica, y en particular a una película semiconductora de aleaciones cuaternarias o superiores de los grupos IB-III A-VIA.

Antecedentes de la invención*Definiciones*

- 10 A los efectos de esta especificación, el término "aleación pentanaria" se refiere a una aleación con 5 elementos diferentes. Así, por ejemplo, Cu(In,Ga)(S,Se)_2 es una aleación pentanaria de los grupos IB-III A-VIA en el que los 5 elementos diferentes son cobre (Cu), indio (In), galio (Ga), selenio (Se) y azufre (S). Asimismo, el término "aleación cuaternaria" se refiere a una aleación con cuatro elementos diferentes. Así, por ejemplo, Cu(In,Ga)Se_2 es una aleación cuaternaria de los grupos IB-III A-VIA. Del mismo modo, una aleación ternaria tiene tres elementos diferentes y una aleación binaria tiene dos elementos diferentes.

- 15 El término aleación "homogénea" significa que los diferentes elementos que constituyen la aleación se distribuyen de forma homogénea a través de la aleación de tal manera que la aleación tiene un parámetro de red substancialmente constante, un espaciado interplanar (en adelante denominado como d-espaciado) y un valor de banda prohibida más amplios. En otras palabras, el desplazamiento absoluto del pico principal de difracción de la aleación $[2\theta_{(112)}]$, se caracteriza por una difracción de rayos X de incidencia rasante para ángulos rasantes entre $0,5^\circ$ a 10° , que es insignificante.

- 20 Por otra parte, a los efectos de esta especificación, una aleación "heterogénea" significa que la aleación incluye una estructura de banda prohibida graduada y sufre de una graduación de la composición de tal manera que uno o más de los elementos constitutivos de la aleación varían en concentración a través de la aleación. La aleación heterogénea puede incluir además desajustes red con relación a la estructura cristalina y por lo tanto puede sufrir de una variación en los parámetros de red de la estructura del cristal a través de la aleación.

- 25 A los efectos de conveniencia, los elementos se mencionan por sus símbolos químicos comúnmente aceptados, que incluyen cobre (Cu), indio (In), galio (Ga), selenio (Se), azufre (S), argón (Ar), molibdeno (Mo) y aluminio (Al). Además, el uso de un guion (por ejemplo, en Cu-In-Ga o Cu-In) no indica necesariamente un compuesto, sino que indica una mezcla en la que coexisten los elementos unidos por el guion.

- 30 A los efectos de la claridad, la referencia al grupo IB se refiere al grupo de la tabla periódica que consiste en los elementos Cu, Ag y Au. La referencia al grupo III A se refiere al grupo de la tabla periódica que consiste en los elementos B, Al, Ga, In, y Ti. Por otra parte, la referencia al grupo VIA se refiere al grupo de la tabla periódica que consiste en los elementos O, S, Se, Te y Po.

- 35 El uso de una coma entre dos elementos, por ejemplo (Se,S), (In,Ga) se usa simplemente para una mayor comodidad, y así por ejemplo, (Se,S), es una abreviatura para $(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)$.

Material de Película Semiconductor

- 40 El silicio cristalino y multi-cristalino es hasta la fecha el principal material usado en la producción de células fotovoltaicas/módulos solares. El principal problema asociado con este material es el elevado coste de fabricación. En un esfuerzo por reducir los costes de fabricación y aumentar la utilización del material, las aleaciones semiconductoras de película delgada han sido objeto de una intensa investigación. En este sentido, las aleaciones de los grupos IB-III A-VIA, tales como CuInSe_2 , CuGaSe_2 y CuInS_2 , son prometedoras candidatas para capas de absorción en los dispositivos o células fotovoltaicas de película delgada.

- 45 De particular interés son las películas semiconductoras que comprenden aleaciones de los grupos IB-III A-VIA en las que la aleación incluye al Ga en combinación con otro elemento del grupo III, ya que la presencia del Ga en tales películas tiene como resultado películas semiconductoras con mayores valores de banda prohibida y, por consiguiente, en los dispositivos de células fotovoltaicas/solares, con mayores voltajes de circuito abierto y reducidas corrientes de cortocircuito. De aún mayor interés son las películas semiconductoras que comprenden aleaciones pentanarias (películas semiconductoras de aleaciones pentanarias).

- 50 Con respecto a las películas semiconductoras que comprenden aleaciones pentanarias con $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ como una fórmula general, la banda prohibida se puede desplazar de forma sistemática entre 1,0 y 2,4 eV a fin de lograr una adaptación óptima con el espectro solar. La optimización de este sistema de material ya se ha traducido en los dispositivos de células solares a escala de laboratorio con eficiencias de conversión que exceden el 18 %.

Procesos de la Técnica Anterior

Existe una serie de procedimientos de producción de películas semiconductoras de los grupos IB-IIIA-VIA, los dos procedimientos más comunes son el proceso tradicional de dos etapas y el proceso de co-evaporación.

El Proceso Tradicional de Dos etapas

- 5 El proceso de más arrina generalmente implica (i) la deposición de precursores de metales, tales como Cu, In y Ga, sobre un sustrato que la mayoría de las veces no está revestido con molibdeno, por pulverización catódica por magnetrón de corriente directa DC, y luego (ii) el recocido reactivo de los precursores en una atmósfera que contiene vapores de Se y/o de S o gases de $\text{H}_2\text{Se}/\text{Ar}$ y/o de $\text{H}_2\text{Se}/\text{Ar}$. Estas técnicas se describen en un artículo de V. Alberts, J. H. Schön, y E. Bucher, *Journal of Appl. Phys.* 84 (12), 1998, 6881 y de A. Gupta y S. Isomura, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 53, 1998, 385.

10 Descripciones adicionales del proceso de dos etapas se pueden encontrar en los siguientes artículos: Kushiya, K. et al., "The role of $\text{Cu}(\text{InGa})(\text{SeS})_2$ surface layer on a graded band-gap $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ thin-film solar cell prepared by two-stage method", 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, del 13 de Mayo de 1996 al 17 de Mayo de 1996, páginas 989-992, Washington, DC (XP010208318); Kushiya, K. et al., "Formation Chemistry of polycrystalline $\text{Cu}(\text{InGa})(\text{SeS})_2$ thin-film absorber prepared by selenization of Cu-Ga/In stacked precursor layers with H_2Se gas", Material Research Society Symposium Proceedings, Pittsburgh, PA, EE.UU., vol. 426, 8 de Abril de 1996, páginas 177-182, (XP002092402); y Kushiya, K. et al., "Development of $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ thin-film solar cell with Zn-compound buffer", 13th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Niza, Francia, 23 de Octubre de 1995, páginas 2016-2019, (XP001140334).

20 Sin ánimo de estar limitado por la teoría y en referencia a un artículo de J. Palm, V. Probst, W. Stetter y otros, *Thin Solid Films* 451 - 452 (2004) 544 - 551, se cree que la selenización de precursores metálicos de Cu-In-Ga produce aleaciones binarias tales como CuSe y In_4Se_3 , Cu_{2-x}Se e InSe . La posterior reacción entre estas fases binarias precursoras a temperaturas superiores a 370°C conduce a la formación de la aleación ternaria de CuInSe_2 (CIS). Se cree que durante selenización, solo se forma la última aleación y la selenización del Ga está cinéticamente impedida de tal manera que el Ga es impulsado hacia el sustrato de molibdeno durante la formación de la aleación CIS. Se cree además que en un recocido adicional, se forma una capa separada de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) de tal manera que resulta una estructura de doble capa que comprende una capa de CIS bien cristalizada sobre la parte superior de una capa de CIGS de grano fino rica en Ga en contacto con el electrodo de fondo. El recocido extendido, que no es preferible comercialmente, tiene como resultado la difusión del Ga desde el electrodo de fondo a la superficie de la estructura.

30 El efecto de una estructura de película graduada o segregada con la mayoría del galio presente en la parte posterior de la película, es que la película del absorbente exhibe un bajo valor de banda prohibida en la región activa de la célula fotovoltaica, lo que al final limita el V_{OC} , del dispositivo. (Los voltajes de circuito abierto (V_{OC} , del inglés open-circuit voltages) y las corrientes de cortocircuito (J_{SC} , del inglés short circuit currents) de los módulos solares/células fotovoltaicas están directamente relacionados con la banda prohibida del material semiconductor). En el caso de la aleación de CuInSe_2 con un bajo valor de banda prohibida de 1 eV, los valores de V_{OC} están por lo general limitados a 500 mV, mientras que se pueden lograr valores próximos a 1.000 mV usando una película semiconductor de CuGaSe_2 con un valor de banda prohibida mayor de 1,65 eV).

40 Además, en el caso de graduación extrema, los desajustes de red dentro de las películas graduadas del absorbente introducen defectos estructurales que son eléctricamente activos, y que tienen un impacto negativo en el rendimiento del dispositivo.

En un esfuerzo por superar la desventaja de una película semiconductor de aleaciones heterogéneas de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ de baja banda prohibida, formada por el proceso tradicional de dos etapas, las películas se suelen hacer reaccionar con H_2S .

45 Los procesos industriales actuales incluyen una etapa de post-sulfuración en el que una cierta fracción de las especies de selenio en la región de la superficie superior de la película se sustituye con azufre. (K. Kushiya, M. Tachiyuki, T. Kase, I. Sugiyama, Y. Nagoya, D. Okumura, M. Satoh, O. Yamase, y H. Takeshita, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 49, 1997, 277; R. Gay, M. Dietrich, C. Fredric, C. Jensen, K. Knapp, D. Tarrant y D. Willett, *Proceedings of the International Conference on E.C. Photovoltaic Solar Energy*, Vol. 12(1), 1994, 935; y T. Nakada, H. Ohbo, T. Watanabe, H. Nakazawa, M. Matsui y A. Kunioka, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 49, 1997, 285).

Este enfoque en última instancia tiene como resultado la formación de una delgada capa superficial de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ sobre la estructura graduada de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ resultante. La capa superficial tiene una graduación abrupta y la profundidad en la estructura de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ es del orden de 50 nm.

55 Las desventajas de la etapa de post-sulfuración de más arriba, que ya se aplica a escala industrial, son las siguientes:

- (i) la baja tasa de intercambio entre el selenio y las especies de azufre en estas películas,
- (ii) solo se logra un ligero aumento de los voltajes de circuito abierto de los dispositivos de células solares,
- (iii) son necesarias altas temperaturas y largos tiempos de reacción de entre 90 y 120 minutos para alcanzar grados significativos de incorporación del S, que en última instancia, aumentan los costos del proceso de producción; y
- (iv) las aleaciones resultantes son heterogéneas, lo que prohíbe el control efectivo sobre los parámetros de red y sobre los valores de banda prohibida.

También se ha sugerido, en un artículo de M. Marudachalam, H. Hichri, R. Klenk, R. W. Birkmire, W. N. Schfarman y J. M. Schultz, Appl. Phys. Lett. 67(26), 1995, 3978, que se pueden producir películas delgadas de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ con homogeneidad mejorada por el recocido in situ de una mezcla de fases separadas de CuInSe_2 y CuGaSe_2 en argón en el intervalo de temperaturas de 500 °C a 600 °C durante 60 a 120 minutos. Sin embargo, el perfil de profundidad Auger de estas aleaciones específicas todavía revela variaciones substanciales en las concentraciones del Ga y del In con la profundidad, lo que es indicativo de las aleaciones heterogéneas.

Además, la realización de la etapa de post-recocido en una atmósfera inerte tiene como resultado substanciales pérdidas de Se de la película, lo que obliga a una segunda etapa de recocido en $\text{H}_2\text{Se}/\text{Ar}$. Las etapas adicionales de post-recocido en una atmósfera inerte, así como en $\text{H}_2\text{Se}/\text{Ar}$ no solo comprometen la reproducibilidad del proceso, sino que también lo hacen comercialmente inviable.

Técnicas de Co-Evaporación de Etapa Única

En otro intento de producir aleaciones pentanarias homogéneas, se ha desarrollado una técnica compleja de etapa única. En esta técnica, descrita en un artículo de I. M. Kötschau, H. Kerber, H. Wiesner, G. Hanna y H. W. Schock, Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 de mayo de 2000, Glasgow, Reino Unido, páginas 724-727, todos los elementos (Cu, In, Ga, Se, S) se co-evaporan a flujos constantes en alto vacío a partir de fuentes individuales.

Esta técnica permite la incorporación controlada del galio y del azufre en las películas y por lo tanto una disminución en los parámetros de red de las aleaciones. El consiguiente aumento en los valores de banda prohibida de las aleaciones pentanarias en última instancia tiene como resultado un aumento en los voltajes de circuito abierto de los dispositivos acabados de las células solares. Sin embargo, la difracción de rayos X de ángulo incidente rasante (GIXRD, del inglés Glancing Incident Angle X-Ray Diffraction) a ángulos de incidencia entre 0,4 y 5° revela un desplazamiento significativo en los parámetros de red entre la superficie y el resto del material. Los autores atribuyen este fenómeno a un agotamiento del cobre en la superficie de la capa, lo que confirma que las aleaciones eran más graduadas en la composición que homogéneas.

Sorprendentemente, ahora se ha descubierto por el inventor que los grandes problemas discutidos más arriba se pueden al menos parcialmente, superar o reducir mediante el control de la formación de las aleaciones ternarias en la etapa de selenización de tal manera que la reacción de selenización no proceda hasta su agotamiento para formar aleaciones ternarias totalmente reaccionadas en ausencia de las aleaciones binarias.

Objeto de la invención

Es un objeto de la invención proporcionar un procedimiento alternativo para la preparación de películas semiconductoras de aleaciones cuaternarias y pentanarias de los grupos IB-III A-VIA.

Es un objeto adicional de la invención proporcionar para un procedimiento alternativo para la preparación de películas semiconductoras de aleaciones cuaternarias y pentanarias de los grupos IB-III A-VIA, en el que el procedimiento al menos en parte, supere los inconvenientes más arriba expuestos.

Sumario de la invención

Los objetivos de más arriba se alcanzan por la materia objeto de las reivindicaciones independientes.

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento de producción de una película semiconductor de aleaciones cuaternarias o superiores de los grupos IB-III A-VIA, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- i. proporcionar una película metálica que comprende una mezcla de metales del grupo IB y del grupo III A;
- ii. tratar térmicamente la película metálica en presencia de una fuente de un primer elemento del grupo VIA (dicho primer elemento del grupo VIA en adelante se refiere como VIA₁) bajo condiciones para formar una primera película que comprende una mezcla de al menos una aleación binaria seleccionada del grupo que consiste en una aleación de los grupos IB-VIA₁ y una aleación de los grupos III A-VIA₁, y al menos una aleación ternaria de los grupos IB-III A-VIA₁;

iii. opcionalmente, tratar térmicamente la primera película en presencia de una fuente de un segundo elemento del grupo VIA (dicho segundo elemento del grupo VI en adelante se refiere como VIA₂) bajo condiciones para convertir la primera película en una segunda película que comprende al menos una aleación seleccionada del grupo que consiste en una aleación de los grupos IB-VIA₁-VIA₂ y una aleación de los grupos IIIA-VIA₁-VIA₂; y la al menos una aleación ternaria de los grupos IB-IIIA-VIA₁ de la etapa (ii);

iv. tratar térmicamente ya sea la primera película o la segunda película para formar una película semiconductora de aleaciones cuaternarias o superiores de los grupos IB-IIIA-VIA, en la que VIA puede ser VIA₁ y/o VIA₂.

La mezcla de la primera película es una mezcla estable en la que la relación molar de todas las aleaciones de los grupos IB-VIA₁ y/o de los grupos IIIA-VIA₁ a la de la al menos una aleación ternaria de los grupos IB-IIIA-VIA₁ se mantiene prácticamente constante.

Etapas (i)

La película metálica de la etapa (i), se podrá proporcionar sobre un sustrato, siendo el sustrato preferentemente inerte bajo las condiciones de reacción y a las etapas de tratamiento térmico del procedimiento de más arriba. Substratos adecuados incluyen vidrio, láminas de materiales de polímeros o metálicas flexibles o similares. Preferentemente, el sustrato es de 0,05 mm a 3,0 mm de espesor.

El sustrato opcionalmente se puede revestir con una capa metálica, preferentemente una capa de Mo con un espesor de 0,5 a 1,0 m. Preferentemente, la película metálica se proporciona sobre la capa metálica. La capa metálica también puede servir como una capa de contacto eléctrico en una célula fotovoltaica.

La película metálica de la etapa (i) incluye una mezcla de metales, y en una realización comprende preferentemente al menos dos metales diferentes del grupo IIIA.

En una realización preferente de la invención, la película metálica de la etapa (i) comprende una mezcla de metales seleccionados del grupo que consiste en Cu, In y Ga, preferentemente una combinación de Cu, In y Ga, pudiendo ser los metales en forma elemental o en forma de aleación. Preferentemente, la fuente de Cu y de Ga es una aleación, preferentemente la aleación Cu_{0,75}Ga_{0,25}. Preferentemente, la película metálica es una aleación de Cu-In-Ga. Otros elementos de interés del grupo III además del Ga y del In, incluyen Al y Th.

En otra realización de la invención, la película metálica de la etapa (i) comprende una mezcla de Cu e In solo en la ausencia de Ga. Preferentemente, la película metálica es una aleación de Cu-In.

En una realización preferente de la invención, la cantidad total de los elementos del grupo IIIA depositada sobre el sustrato es suficiente para proporcionar una relación molar de elementos del grupo IB a elementos del grupo IIIA, por ejemplo Cu/(In+Ga) que varía de 0,7 a 1,0, preferentemente de 0,8 a 1,0, y más preferentemente 0,90 a 0,95.

Los metales se pueden depositar sobre el sustrato mediante técnicas bien conocidas en la técnica, tales como pulverización catódica por magnetrón de corriente directa (DC, del inglés direct current), para formar la película metálica que puede ser de 0,6 a 1 m de espesor, preferentemente 0,6 m de espesor. Se puede apreciar que existen otros medios por los que los metales del grupo IB y del grupo IIIA, o sus aleaciones, se pueden depositar sobre el sustrato, tales como por ejemplo por medio de evaporación por haz de electrones o por electro-deposición.

Etapas (ii)

La película metálica de la etapa (i) se trata térmicamente en presencia de una fuente de VIA₁. Preferentemente VIA₁ es Se. Más preferentemente, la fuente comprende una mezcla gaseosa de H₂Se y, preferentemente, al menos otro gas, preferentemente un gas inerte tal como Ar. También se prevé que se pueda usar Se elemental en forma de vapor.

La concentración molar de Se en relación a la del al menos el otro gas, preferentemente Ar, puede ser de 0,01 a 15 por ciento molar, preferentemente de 0,1 y 1,0 por ciento molar y lo más preferentemente la concentración de Se con relación a la del al menos otro gas es 0,12 %.

En una realización de la invención, la etapa (ii) se lleva a cabo bajo condiciones de reacción en las que la temperatura de reacción es de 300 °C a 500 °C, preferentemente de 350 °C a 450 °C.

En una realización preferente de la invención, la película metálica de la etapa (i) se calienta a las temperaturas de reacción establecidas más arriba dentro de 5 a 30 minutos, preferentemente dentro de 10 a 20 minutos.

Preferentemente, la película metálica de la etapa (i) se expone a la fuente del elemento VIA₁ durante un período de desde 10 a 120 minutos, preferentemente 15 a 90 minutos, y más preferentemente entre 30 a 60 minutos. La presión durante la etapa (ii) se mantiene entre 10⁴ Pa y 10⁵ Pa, preferentemente de 5 x 10⁴ Pa a 9 x 10⁴ Pa.

En una realización de la invención, la película metálica de la etapa (i) se trata térmicamente en presencia de una fuente de Se para formar una primera película que comprende una mezcla estable de aleaciones binarias, que comprende CuSe, InSe y Ga₂Se₃ y la al menos una aleación ternaria de los grupos IB-III A-VIA.

- 5 Preferentemente, la primera película de la etapa (ii) tiene un porcentaje atómico por debajo de 50 del elemento VIA₁. Más preferentemente, y en la que VIA₁ es Se, la primera película es deficiente en Se ya que la primera película tiene un porcentaje atómico por debajo de 50 de Se. Preferentemente, la primera película comprende una concentración de Se de desde 43 - 47 % atómico, con relación al porcentaje atómico de 50 requerido para películas que han reaccionado totalmente de forma estequiométrica. Preferentemente, la relación Se/(Cu+Ga+In) está por debajo de 1.

- 10 En una realización preferente del procedimiento como se define más arriba, y después de haber llevado a cabo la etapa (ii) según la invención, la primera película se puede someter a una etapa de tratamiento bajo condiciones de asegurar que la mezcla de aleaciones binarias y de la al menos una aleación ternaria de los grupos IB-III A-VIA se mantiene estable.

- 15 Preferentemente, las condiciones incluyen la eliminación de la fuente del elemento VIA₁ para de ese modo mantener la estabilidad de la mezcla. En una realización preferente, las condiciones también pueden incluir la exposición de la primera película a una atmósfera inerte, preferentemente Ar, durante un período de desde 5 a 20 minutos, preferentemente 10 a 15 minutos. La primera película también se puede enfriar, preferentemente a temperaturas por debajo de 200 °C.

Procedimiento de formación de una película semiconductora de aleaciones pentanarias de los grupos IB-III A-VIA.

Etapas (i) y (ii)

- 20 Las etapas (i) y (ii) son como las establecidas más arriba. Más en particular, la etapa (i) comprende proporcionar una película metálica que incluye una mezcla de al menos un elemento del grupo IB, un primer elemento del grupo III A (el primer elemento del grupo III A en adelante se refiere como III A₁) y un segundo elemento del grupo III A (el segundo elemento del grupo III A en adelante se refiere como III A₂). La etapa (ii) comprende tratar térmicamente la película metálica de la etapa (i) en presencia de una fuente de VIA₁ bajo condiciones para formar una primera película que comprende una mezcla de aleaciones binarias seleccionadas del grupo que consiste en una aleación de los grupos IB-VIA₁, una aleación de los grupos III A₁-VIA₁ y una aleación de los grupos III A₂-VIA₁ y dos aleaciones ternarias, a saber, una aleación de los grupos IB-III A₁-VIA₁ y una aleación de los grupos IB-III A₂-VIA₁.

Etapas (iii)

- 30 En una realización de la invención, la primera película de la etapa (ii) se trata térmicamente en presencia de una fuente de VIA₂, preferentemente con el fin de convertir la primera película en una segunda película que comprende al menos una aleación seleccionada del grupo que consiste en una aleación de los grupos IB-VIA₁-VIA₂ y una aleación de los grupos III A₁-VIA₁-VIA₂, preferentemente una aleación de los grupos III A₁-VIA₁-VIA₂ y una aleación de los grupos III A₂-VIA₁-VIA₂; y la al menos una aleación ternaria de los grupos IB-III A-VIA₁ de la etapa (ii).

- 35 Preferentemente VIA₂ es S. En una realización preferente de la invención, la fuente de S comprende una mezcla gaseosa de H₂S y al menos un gas inerte, preferentemente un gas inerte tal como Ar.

En una realización preferente de la invención, la concentración molar de S con relación a la del al menos un gas inerte, preferentemente Ar, puede ser de 0,1 a 10 por ciento molar, preferentemente de 0,3 y 0,5 por ciento molar, lo más preferentemente la concentración de S con relación a la del al menos otro gas es 0,35 %.

- 40 El tratamiento térmico de la etapa (iii) puede ser a una temperatura de 100 °C a 500 °C, preferentemente 400 °C a 500 °C, más preferentemente 450 °C durante un período de 5 a 10 minutos, preferentemente 5 minutos.

En una realización preferente de la invención, el elemento del grupo IB es Cu, el III A₁ es In, III A₂ es Ga, VIA₁ es Se y VIA₂ es S.

- 45 Preferentemente, la segunda película comprende una mezcla de aleaciones seleccionadas del grupo que consiste en Cu(Se,S), In(Se,S) y Ga(Se,S), preferentemente las tres, y de las aleaciones ternarias, a saber, CuGaSe₂ y CuInSe₂, preferentemente las dos.

Etapas (iv)

- 50 En una realización preferente de la invención, la segunda película de la etapa (iii) se puede recocer, preferentemente en presencia de una fuente de S, durante un período de 5 a 10 minutos, preferentemente 5 minutos a una temperatura de 450 °C a 600 °C, preferentemente 500 °C a 550 °C, más preferentemente 500 °C, de tal manera que la al menos una de las aleaciones seleccionadas del grupo que consiste en una aleación de los grupos IB-VIA₁-VIA₂, una aleación de los grupos III A₁-VIA₁-VIA₂ y una aleación de los grupos III A₂-VIA₁-VIA₂ reaccionan con la al menos una aleación ternaria de los grupos IB-III A-VIA₁ de la etapa (ii) para formar una tercera película que comprende una mezcla de aleaciones cuaternarias de los grupos IB-III A-VIA que comprenden bien dos metales del grupo III A o dos elementos del grupo VIA, a saber VIA₁ y VIA₂.

Más preferentemente, la tercera película comprende una mezcla de aleaciones cuaternarias seleccionadas del grupo que consiste en una aleación de los grupos IB-III_{A1}-VIA₁-VIA₂ y una aleación de los grupos IB-III_{A2}-VIA₁-VIA₂. Más preferentemente, la tercera película comprende una mezcla de CuIn(Se,S)₂ y CuGa(Se,S)₂. Las aleaciones cuaternarias de CuIn(Se,S)₂ y de CuGa(Se,S)₂ son preferentemente substancialmente homogéneas.

- 5 Preferentemente, la tercera película se recuece durante 15 a 90 minutos, más preferentemente 30 minutos a una temperatura de desde 500 °C a 600 °C, preferentemente 520 °C a 580 °C, más preferentemente a 550 °C para formar una aleación pentanaria con la fórmula general I:



- 10 en la que x varía de 0 a 1, y preferentemente x puede variar de 0,1 a 0,5, más preferentemente de 0,25 y 0,3, e y varía de 0 y 1, preferentemente de 0,05 y 0,8.

La aleación pentanaria es preferentemente homogénea y, puede preferentemente ser recocida durante un período adicional de tiempo, preferentemente 15 minutos para optimizar las propiedades estructurales de la aleación. La película homogénea puede ser de 1,5 m a 2,0 m de espesor.

Procedimiento de formación de una película semiconductora de aleaciones cuaternarias de los grupos IB-III_A-VIA.

- 15 *Películas semiconductoras de aleaciones cuaternarias de Cu(In,Ga)Se₂.*

Etapas I y Etapa II

- 20 Las etapas (i) y (ii) son como las establecidas más arriba. Más en particular, la etapa (i) comprende proporcionar una película metálica que incluye una mezcla de al menos un elemento del grupo IB, un elemento III_{A1} y un elemento III_{A2}. La etapa (ii) comprende tratar térmicamente la película metálica de la etapa (i) en presencia de una fuente de VIA₁ bajo condiciones para formar una primera película que comprende una mezcla de aleaciones binarias seleccionadas del grupo que consiste en una aleación de los grupos IB-VIA₁, una aleación de los grupos III_{A1}-VIA₁ y una aleación de los grupos III_{A2}-VIA₁ y una aleación ternaria que es una aleación de los grupos IB-III_{A1}-VIA₁.

- 25 En una realización preferente de la invención, la etapa (ii) se lleva a cabo a una temperatura de 350 °C a 450 °C, preferentemente 400 °C de tal manera que la primera película comprende una mezcla estable de aleaciones binarias, seleccionadas del grupo que consiste en CuSe, InSe y Ga₂Se₃, en las que IB es Cu, III_{A1} es In, III_{A2} es Ga y VIA₁ es Se; y una aleación ternaria simple, a saber, CuInSe₂. Preferentemente, se impide la formación de CuGaSe₂.

Etapas (iv)

- 30 En una realización de la invención, la primera película de la etapa (ii) se somete a una primera etapa de tratamiento térmico y luego a una segunda etapa de tratamiento térmico con el fin de formar un elemento del grupo IB-III_{A1}-III_{A2}-VIA₁.

- 35 En una realización preferente de la invención, la primera etapa de tratamiento térmico de la etapa (iv) comprende calentar la primera película de la etapa (ii) a una temperatura de reacción de desde 100 °C a 600 °C en presencia de un gas inerte, preferentemente una atmósfera que contenga Ar. Preferentemente, la primera película de la etapa (ii) se calienta a la temperatura de reacción dentro de 5 minutos.

- 40 La segunda etapa de tratamiento térmico de la etapa (iv) comprende primero recocer la primera película en presencia de una atmósfera inerte, preferentemente en presencia de Ar. Preferentemente, la primera película de la etapa (ii) primero se recuece en presencia de una atmósfera que contiene Ar, preferentemente a una temperatura de desde 100 °C a 600 °C, preferentemente de 200 °C a 550 °C, más preferentemente de 500 °C y 550 °C durante 10 a 60 minutos, preferentemente de 15 a 30 minutos y luego se recuece en segundo lugar, en presencia de una fuente de un elemento VIA₁.

- 45 VIA₁ es preferentemente Se como en la etapa ii. La primera película de la etapa (ii) se recuece en presencia de una fuente de Se durante preferentemente 10 a 60 minutos, más preferentemente 30 minutos a una temperatura de desde 100 °C a 600 °C, preferentemente 200 °C a 550 °C, más preferentemente a 550 °C para formar una aleación cuaternaria de fórmula (II), en la que el metal IB es Cu, III_{A1} es In, III_{A2} es Ga y VIA₁ es Se:



y en la que x puede variar de 0,25 a 0,30.

Preferentemente, la fuente de Se es una atmósfera de H₂Se y al menos otro gas, preferentemente un gas inerte tal como Ar. Preferentemente, la concentración molar de Se con relación a la del al menos otro gas es 0,12 %.

- 50 En una realización preferente de la invención, la primera película de la etapa (ii) se somete a las siguientes etapas consecutivas:

(a) calentar la primera película en un tubo de reacción en una atmósfera inerte de Ar a una temperatura de reacción de 550 °C durante 5 minutos;

(b) recocer la primera película en el tubo de reacción en una atmósfera que contiene Ar a 550 °C durante al menos 15 minutos;

5 (c) recocer la primera película en presencia de 0,12 por ciento molar de H₂Se en Ar durante 30 minutos a 550 °C.

Preferentemente, la aleación cuaternaria de fórmula (II) es homogénea.

Películas semiconductoras de aleaciones cuaternarias de CuIn(Se,S)₂

Etapas (i) y (ii)

10 Las etapas (i) y (ii) son como las establecidas más arriba. Más en particular, la etapa (i) comprende proporcionar una película metálica que incluye una mezcla de al menos un elemento del grupo IB y un elemento del grupo IIIA. La etapa (ii) comprende tratar térmicamente la película metálica de la etapa (i) en presencia de una fuente de VIA₁ bajo condiciones para formar una primera película que comprende una mezcla de aleaciones binarias seleccionadas del grupo que consiste en una aleación de los grupos IB-VIA₁ y una aleación de los grupos IIIA-VIA₁ y una aleación ternaria que es una aleación de los grupos IB-IIIA-VIA₁.

15 En una realización preferente de la invención, IB es Cu, IIIA es In y VIA₁ es Se. La película metálica de la etapa (i) es preferentemente una aleación Cu-In.

En una realización preferente de la invención, la primera película de la etapa (ii) se somete a una etapa de tratamiento con el fin de asegurar que la mezcla de las aleaciones binarias y de las aleaciones ternarias de la etapa (ii) se mantenga estable. Preferentemente, se elimina la fuente del elemento VIA₁. Además, la primera película de la etapa (ii) se puede enfriar a temperaturas por debajo de 200 °C.

Etapas (iii)

Esta etapa no se lleva a cabo.

Etapas (iv)

25 En una realización de la invención, la primera película de la etapa (ii) se somete a una primera etapa de tratamiento térmico y luego se somete a una segunda etapa de tratamiento térmico en la que la primera película de la etapa (ii) se recuece en presencia de una fuente de VIA₂ con el fin de formar un elemento de los grupos IB-IIIA₁-VIA₁-VIA₂.

La primera etapa del tratamiento térmico de la etapa (iv) comprende calentar la primera película de la etapa (ii) a una temperatura de reacción de 100 a 600 °C, preferentemente 200 a 550 °C y más preferentemente 500 a 550 °C durante 10 a 60 minutos, preferentemente 15 a 30 minutos.

30 La primera película de la etapa (ii) luego se recuece en presencia de una fuente de VIA₂.

VIA₂ es preferentemente S. La primera película de la etapa (ii) se recuece en presencia de una fuente de S durante preferentemente 10 a 60 minutos, más preferentemente 30 minutos a una temperatura de desde 200 °C a 600 °C, preferentemente 200 °C a 550 °C, más preferentemente a 550 °C para formar una aleación cuaternaria de fórmula (III), en la que IB es Cu, IIIA es In, VIA₁ es Se y VIA₂ es S:

35
$$\text{CuIn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2 \quad (\text{III})$$

en la que y puede variar de 0,1 a 0,5.

Preferentemente, la fuente de S es una atmósfera de H₂S y al menos otro gas, preferente un gas inerte tal como Ar. Preferentemente, la concentración molar de S con relación a la del al menos otro gas es 0,35 %.

En una realización preferente de la invención, la primera película (ii) se somete a las siguientes etapas consecutivas:

40 (a) calentar la primera película en un tubo de reacción a una temperatura de reacción de 500 °C a 550 °C en 15 a 30 minutos; y

(b) recocer la primera película en presencia de una mezcla gaseosa de H₂S y Ar(g), en la que la concentración molar de S con relación a la de Ar(g) es 0,35 por ciento molar con el fin de formar una aleación cuaternaria de fórmula (III).

45 Preferentemente, la aleación cuaternaria de fórmula (III) es homogénea.

Según un aspecto adicional de la invención, se proporciona un procedimiento de producción de una película semiconductoras de aleación pentanaria de los grupos IB-IIIA-VIA que comprende las etapas de:

(i) proporcionar una película metálica que comprende una mezcla de Cu, In y Ga sobre un sustrato;

(ii) tratar térmicamente la película metálica en presencia de una fuente de Se bajo condiciones para formar una primera película que comprende una mezcla estable de CuSe, InSe, Ga₂Se₃ y al menos una aleación ternaria seleccionada del grupo que consiste en una aleación de CuInSe₂ y una aleación de CuGaSe₂;

5 (iii) tratar térmicamente la primera película en presencia de una fuente de S bajo condiciones para convertir la primera película en una segunda película que comprende una mezcla de aleaciones, a saber, Cu(Se,S), In(Se,S) y Ga(Se,S) y la al menos una aleación ternaria de la etapa (ii); y

10 (iv) tratar térmicamente la segunda película de la etapa (iii) para formar una tercera película que comprende aleaciones cuaternarias en la forma de una aleación de CuIn(Se,S)₂ y una aleación de CuGa(Se,S)₂ que a su vez se recuece para formar una aleación pentanaria de fórmula (I).

El procedimiento según más arriba, en el que la primera película se somete preferentemente a una etapa de tratamiento bajo condiciones para asegurar que la mezcla de aleaciones binarias y de aleaciones ternarias se mantenga estable.

15 Según un tercer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento de producción de una película semiconductora de aleación cuaternaria de los grupos IB-III A-IV A que comprende las etapas de:

(i) proporcionar una película metálica que comprende una mezcla de Cu, In y Ga sobre un sustrato;

(ii) tratar térmicamente la película metálica en presencia de una fuente de Se bajo condiciones para formar una primera película que comprende una mezcla estable de aleaciones binarias, y al menos una aleación ternaria, comprendiendo las aleaciones binarias CuSe, InSe y Ga₂Se₃, y una aleación ternaria, a saber, CuInSe₂;

20 (iii) someter a la primera película de la etapa (ii) a las siguientes etapas consecutivas:

a. tratar térmicamente la primera película de la etapa (ii) a una temperatura de reacción de 500 °C a 550 °C en 15 a 30 minutos;

b. recocer la primera película en una atmósfera de Ar(g) a una temperatura de reacción de 500 °C a 550 °C durante al menos 15 minutos; y

25 c. recocer la primera película en presencia de una mezcla gaseosa de H₂Se y Ar(g), en la que la concentración molar de Se con relación a la de Ar es 0,12 % con el fin de formar una aleación cuaternaria con la fórmula general (II).

El procedimiento según el tercer aspecto de la invención, en el que la etapa (ii) preferentemente se lleva a cabo a una temperatura de reacción de aproximadamente 400 °C de tal manera que la primera película comprende una mezcla estable de aleaciones binarias de la etapa (ii) y CuInSe₂.

30 Preferentemente, la primera película se somete a una etapa de tratamiento bajo condiciones para asegurar que la mezcla de aleaciones binarias y de aleaciones ternarias se mantenga estable.

35 Según un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento de producción de una película semiconductora de aleaciones cuaternarias homogéneas de los grupos IB-III A-VI A, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

ii. proporcionar una película metálica que comprende una mezcla de Cu e In y en forma elemental o de aleación;

40 iii. tratar térmicamente la película metálica en presencia de una fuente de Se, en la que la concentración molar de Se con relación a la del al menos un gas inerte es de 0,05 a 0,3 % durante un período de desde 30 a 60 minutos, con el fin de formar una mezcla de aleaciones binarias seleccionadas del grupo que consiste en CuSe y InSe y de una aleación ternaria, a saber, CuInSe₂;

iv. someter a la primera película de la etapa (ii) a las siguientes etapas sucesivas:

a. tratar térmicamente la primera película de la etapa (ii) a una temperatura de reacción de 500 °C a 550 °C en 15 a 30 minutos;

45 b. recocer la primera película en presencia de una mezcla gaseosa de H₂S y Ar(g), en la que la concentración molar de S con relación a la del Ar es 0,35 % con el fin de formar una aleación cuaternaria con la fórmula general (III).

50 Según un quinto aspecto de la invención, se proporciona una película semiconductora de aleaciones cuaternarias o superiores de los grupos IB-III A-VI A y substancialmente homogéneas producida por el procedimiento según la invención, en el que la aleación se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X (XRD, del inglés x-ray

diffraction), con un pico principal [112] a un ángulo 2θ ($2\theta_{[112]}$) de desde 26° a 28° para la radiación de Cu a 40kV, en el que un patrón de difracción de rayos X de incidencia rasante (GIXRD) para un ángulo rasante de desde $0,2^\circ$ a 10° refleja un desplazamiento absoluto en el ángulo $2\theta_{[112]}$ de menos de $0,06^\circ$. La aleación además puede estar caracterizada porque tiene una estructura cristalina que comprende una red de celdas unitarias, en la que todos los planos cristalográficos muestran una variación en el d-espaciado de menos de 0,01.

Según otro aspecto adicional de la invención, se proporciona una película semiconductora que incluye una película semiconductora de aleaciones cuaternarias o superiores de los grupos IB-IIIA-VIA producida por el procedimiento según la invención.

Según otro aspecto adicional de la presente invención, se proporciona una aleación cuaternaria o superior de los grupos IB-IIIA-VIA con la fórmula general (I):



en la que:

A es un elemento del grupo IB;

B es un elemento del grupo IIIA;

C es un elemento del grupo IIIA, que es diferente a B;

D es un primer elemento del grupo VIA (en lo sucesivo referido como VIA_1);

E es un segundo elemento del grupo VIA (en lo sucesivo referido como VIA_2); y

cada uno de x e y de forma independiente puede variar de 0 a 1, siempre que x e y no sean cero, al mismo tiempo;

y la aleación se caracteriza por un patrón de difracción de rayos X (XRD), con un pico principal [112] a un ángulo 2θ ($2\theta_{[112]}$) de desde 26° a 28° para la radiación de Cu a 40kV, en el que un patrón de difracción de rayos X de incidencia rasante (GIXRD) para un ángulo rasante de desde $0,2^\circ$ a 10° refleja un desplazamiento absoluto en el ángulo $2\theta_{[112]}$ de menos de $0,06^\circ$.

La aleación además puede estar caracterizada porque tiene una estructura cristalina que comprende una red de celdas unitarias, en la que todos los planos cristalográficos muestran una variación en el d-espaciado de menos de 0,01.

En una realización preferente de la invención, la concentración del elemento de los elementos A, B, C, D y E de la aleación, como se caracteriza por un perfil de profundidad de XPS, es substancialmente uniforme a través de la aleación.

Aleaciones Pentanarias

En una realización de la invención, A es Cu, B es In o Al, preferentemente In, C es Ga, D es Se y E es S. Ambos x e y son mayores de 0.

Preferentemente, la aleación pentanaria tiene la fórmula (I):



En una realización preferente de la invención, x puede variar de 0,25 a 0,3 e y puede variar de 0,05 a 0,8.

La aleación preferentemente tiene una estructura cristalina que comprende una red de celdas unitarias, en la que todos los planos cristalográficos muestran una variación en el d-espaciado de menos de 0,001.

Preferentemente, el desplazamiento absoluto en el ángulo $2\theta_{[112]}$ es menos de $0,01^\circ$.

Preferentemente, la concentración de Cu, In, Ga, Se y S es constante a través de la profundidad de la aleación como se caracteriza por un perfil de profundidad de XPS.

En una realización preferente de la invención, la aleación de la fórmula (I) se puede caracterizar por un patrón de difracción de rayos X (XRD) con un pico de difracción principal [112] a un ángulo 2θ ($2\theta_{[112]}$) de desde $26,9^\circ$ a 28° para la radiación de Cu a 40kV, con un correspondiente d-espaciado de desde 3,3117 a 3,1840.

Preferentemente, el pico $2\theta_{[112]}$ es substancialmente simétrico. En una realización preferente de la invención el pico $2\theta_{[112]}$ puede ser de $27,0^\circ$ a $27,5^\circ$.

La aleación de la fórmula (II) se puede caracterizar de forma adicional porque su banda prohibida se puede desplazar de forma continua de 1 eV a 2,4 eV, preferentemente de 1,1 eV a 1,5 eV.

En una realización preferente de la invención, la relación atómica de S a Se+S, es decir, el contenido de azufre

expresado por $\frac{S}{(S+Se)}$, se encuentra de 0,05 a 0,7.

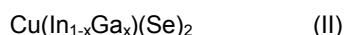
En una realización preferente de la invención, la aleación de fórmula (II) es homogénea.

Aleaciones Cuaternarias

5 $Cu(InGa)Se_2$

En otra realización de la invención, A es Cu, B es In, C es Ga, D es Se e y = 0.

Preferentemente, la aleación cuaternaria tiene la fórmula (II):



En una realización preferente de la invención, x puede variar de 0,25 a 0,3.

- 10 La aleación preferentemente tiene una estructura cristalina que comprende una red de celdas unitarias, en la que todos los planos cristalográficos muestran una variación en el d-espaciado de menos de 0,06. Preferentemente, el desplazamiento absoluto en el ángulo $2\theta_{(112)}$ es menos de 0,05.

Preferentemente, la concentración de Cu, In, Ga y Se es constante a través de la profundidad de la aleación como se caracteriza por un perfil de profundidad de XPS.

- 15 En una realización preferente de la invención, la aleación de fórmula (II) se puede caracterizar por un patrón de difracción de rayos X (XRD) con un pico principal [112] a un ángulo 2θ ($2\theta_{(112)}$) de desde 26,8° a 27° para la radiación de Cu a 40kV, con un correspondiente d-espaciado de desde 3,3236 a 3,2990.

Preferentemente, el pico $2\theta_{(112)}$ es sustancialmente simétrico. En una realización preferente de la invención el pico $2\theta_{(112)}$ puede ser de 26,85° a 26,9°.

- 20 La aleación de fórmula (II) se puede caracterizar de forma adicional porque su banda prohibida se puede desplazar de 1,1 eV a 1,2 eV, preferentemente de 1,15 eV a 1,18 eV.

En una realización preferente de la invención, la relación atómica de Ga a Ga+In, es decir, el contenido de galio

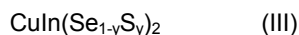
expresado por $\frac{Ga}{(Ga+In)}$, se encuentra de 0,25 a 0,3.

En una realización preferente de la invención, la aleación de fórmula (II) es sustancialmente homogénea.

25 $CuIn(SeS)_2$

Según otra realización adicional de la invención, A es Cu, B es In, D es Se, E es S y es x = 0.

Preferentemente, la aleación cuaternaria tiene la fórmula (III):



En una realización preferente de la invención, y puede variar de 0,1 a 0,5.

- 30 La aleación preferentemente tiene una estructura cristalina que comprende una red de celdas unitarias, en la que todos los planos cristalográficos muestran una variación en el d-espaciado de menos de 0,007. Preferentemente, el desplazamiento en el ángulo $2\theta_{(112)}$ es menos de 0,06°.

Preferentemente, la concentración de Cu, In, Ga y Se es constante a través de la profundidad de la aleación como se caracteriza por un perfil de profundidad de XPS.

- 35 En una realización preferente de la invención, la aleación de fórmula (III) se puede caracterizar por un patrón de difracción de rayos X (XRD) con un pico principal [112] a un ángulo 2θ ($2\theta_{(112)}$) de desde 26,80° a 27,3° para la radiación de Cu a 40kV, con un correspondiente d-espaciado de desde 3,236 a 3,2640.

Preferentemente, el pico $2\theta_{(112)}$ es sustancialmente simétrico. En una realización preferente de la invención el pico $2\theta_{(112)}$ puede ser de 27,0° a 27,2°.

- 40 La aleación de fórmula (III) se puede caracterizar de forma adicional porque su banda prohibida se puede desplazar de 1,05 eV a 1,23 eV, preferentemente de 1,15 eV a 1,20 eV.

En una realización preferente de la invención, la relación atómica de S a S+Se, es decir, el contenido de S expresado por $\frac{S}{(S+Se)}$, se encuentra de 0,1 a 0,5.

En una realización preferente de la invención, la aleación de fórmula (III) es substancialmente homogénea.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona una película semiconductor que incluye una aleación de fórmula (). La película semiconductor preferentemente incluye un soporte para la aleación de fórmula (I), preferentemente un sustrato.

En una realización preferente de la invención, el sustrato puede incluir una capa metálica sobre el mismo. La capa metálica puede ser preferentemente una capa de Mo.

La película semiconductor que comprende la aleación de fórmula (I) puede tener un espesor de desde 1,5 a 2,0 μm .

Según otro aspecto adicional de la invención, se proporciona una célula solar/fotovoltaica que incluye una película semiconductor que incluye una aleación de fórmula (). En una realización preferente de la invención, la célula solar/fotovoltaica tiene una eficiencia de conversión de desde 8 al 15 %.

Descripción Detallada de la Invención

Sin limitar de ese modo el alcance de la invención y por medio del único ejemplo, ahora se describen por medio de los siguientes ejemplos las realizaciones de la invención. En los ejemplos se hace referencia a las Figuras adjuntas:

- Figura 1 es una representación esquemática del procedimiento de producción de una película semiconductor de aleaciones pentanarias de los grupos IB-III A-VIA según la invención;
- Figuras 2.1 - 2.2 son espectros de difracción de rayos X de la primera película formada según la etapa ii del Ejemplo 1. Más en particular la Figura 2.1 es un patrón de XRD de la primera película de la muestra 200250-a, y la Figura 2.2 es un patrón de XRD de la primera película de la muestra 200251-a;
- Figura 3 son espectros de difracción de rayos X correspondientes a la etapa (iii) y a las etapas (iv)(a) y (iv)(b) según el Ejemplo 1 para la muestra 200251-a, con los espectros que ilustran la transición desde los estados de la aleación ternaria a la cuaternaria y a la pentanaria para la muestra;
- Figuras 4.1-4.2 son patrones GIXRD del pico [112] posiciones de las películas semiconductoras de aleaciones pentanarias de las muestras 200251-a y 200250-a en el Ejemplo 1;
- Figura 5 es un patrón de XRD de la muestra 2003078-a del Ejemplo 1;
- Figura 6 es una gráfica del voltaje de circuito abierto (V_{OC}) para una serie de células fotovoltaicas con las películas semiconductoras de la muestra 200251-a;
- Figura 7 es un gráfico de la eficiencia cuántica (QE, del inglés quantum efficiency) para la muestra 200290-a del Ejemplo 1;
- Figura 8 son patrones de XRD de una película semiconductor de aleación de $\text{Cu}(\text{In}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})(\text{Se}_{0,95}\text{S}_{0,05})_2$ (muestra 200376-c), una película semiconductor de aleación de $\text{Cu}(\text{In}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})(\text{Se}_{0,75}\text{S}_{0,25})$ (muestra 200251-a), y una película semiconductor de aleación de $\text{Cu}(\text{In}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})(\text{Se}_{0,6}\text{S}_{0,4})_2$ (muestra 200250-a) del Ejemplo 1;
- Figura 9 es un gráfico de la eficiencia cuántica (QE) de una película semiconductor de aleación homogénea de $\text{Cu}(\text{In}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})(\text{Se}_{0,75}\text{S}_{0,25})_2$ (muestra 200251-a) del Ejemplo 1;
- Figuras 10 Representación de los valores de banda prohibida en función de la relación S/Se+S para una serie de aleaciones pentanarias homogéneas, preparadas según las etapas establecidas en el Ejemplo 1;
- Figuras 11-13 son micrografías SEM que representan la morfología de la superficie de una película semiconductor de aleación de $\text{Cu}(\text{In}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})(\text{Se}_{0,75}\text{S}_{0,05})_2$ (muestra 200251-a), una película semiconductor de aleación de $\text{Cu}(\text{In}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})(\text{Se}_{0,6}\text{S}_{0,4})_2$ (muestra 200250-a), y una película semiconductor de aleación de $\text{Cu}(\text{In}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})(\text{Se}_{0,3}\text{S}_{0,7})_2$ (muestra 200378-a) del Ejemplo 1;

Figura 14	perfil de concentración de profundidad de XPS de una aleación pentanaria del Ejemplo 1, y más en particular, un perfil de concentración de la muestra 200251-a;
Figura 15.1 - 15.2	son patrones de XRD de una aleación cuaternaria preparada en las condiciones de la técnica anterior especificadas en el Ejemplo 2 y de una aleación cuaternaria del Ejemplo 2, en concreto de la muestra 200259-a;
Figura 16	son los patrones GIXRD de la posición del pico [112] de la muestra 200259-a del Ejemplo 2;
Figura 17.1 - 17.2	son los perfiles de fluorescencia de rayos-x que representan los perfiles de composición en profundidad de las aleaciones cuaternarias preparadas en las condiciones de la técnica anterior especificadas en el Ejemplo 2 y de la muestra 200259-a del Ejemplo 2, respectivamente;
Figura 18	un perfil de concentración en profundidad de XPS de una aleación cuaternaria del Ejemplo 2, y más en particular, un perfil de concentración de la muestra 200259-a;
Figura 19	es un patrón de XRD de una aleación cuaternaria preparada en las condiciones de la técnica anterior descritas en el Ejemplo 3;
Figura 20	es una micrografía SEM que representa la morfología de la superficie de la aleación cuaternaria preparada en las condiciones de la técnica anterior descritas en el Ejemplo 3;
Figura 21	es una micrografía SEM que representa la morfología de la superficie de la muestra 200259-c del Ejemplo 3;
Figura 22	son los patrones de XRD de la muestra 200259-c del Ejemplo 3;
Figura 23	un perfil de concentración en profundidad de XPS de una aleación cuaternaria del Ejemplo 3, y más en particular, un perfil de concentración en profundidad de la muestra 200258-b;
Figura 24	son los patrones de GIXRD de la posición del pico [112] de la muestra 200263-b del Ejemplo 3.

En la caracterización de las aleaciones de los grupos IB-III A-VIA de la invención se usan los siguientes procedimientos y sus respectivas condiciones:

1. XPS: Los perfiles de concentración de las muestras se determinan por espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS, del inglés X-ray photoemission spectroscopy) usando un sistema XPS Quantun 2000 Scanning de Physics Electronics (PHI) usando radiación Al K α a energía de haz de 20 W. El tamaño del punto es 100 μ m y el cañón de iones de argón opera a 2 kV.
2. XRD: Los escaners de difracción de rayos-X (XRD) se recogen usando un sistema de difracción Philips X'pert con radiación Cu K α (0,154056 Å) a 40kV y 40 mA.
3. SEM: Se usa un microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés scanning electron microscope) equipado con una EDS Noran a 20 kV con un haz incidente vertical a 20 kV para estudiar la morfología y la composición de las películas, respectivamente.
4. GIXRD: Los parámetros de red en función de la profundidad de la muestra se determinan por XRD de ángulo de incidencia rasante (GIXRD, del inglés Glancing Incident X-ray Diffraction) en un sistema Philips X'pert PW3040 - MPD con radiación Cu K α (0,154056 Å) a 40 kV y 40 mA.
5. Los dispositivos de células solares se miden bajo condiciones estándar A.M. 1.5 (100 mW cm⁻²) a 25 °C. Las respuestas espectrales de los respectivos dispositivos se determinan a partir de mediciones de la eficiencia cuántica. Los correspondientes valores de la banda prohibida de las películas del absorbente se derivan a partir de los valores de corte de la longitud de onda larga de las mediciones de la respuesta espectral.

Procedimiento Experimental General

- Es bien conocido por los expertos en la técnica que las células fotovoltaicas incluyen un sustrato para soportar una película semiconductor, en este caso una película semiconductor de aleaciones de los grupos IB-III A-VIA. Por lo general, se puede usar cualquier sustrato adecuado, siempre que el sustrato no reaccione con la película semiconductor y no module las propiedades semiconductoras. Sustratos adecuados incluyen vidrio, láminas de material polímero o de metal flexibles, y similares.
- El sustrato puede tener un espesor de 0,05 a 3,0 mm y a menudo está revestido con una capa de metal de

molibdeno para mejorar la adherencia de una película semiconductor resultante al sustrato y servir como un contacto en un dispositivo fotovoltaico completo.

El espesor del revestimiento de Mo suele estar entre 0,5 a 1,0 m y se deposita sobre el sustrato por pulverización catódica por magnetrón de corriente directa (DC) a una presión de trabajo de entre 0,1 a 0,8 Pa. Se puede apreciar que existen muchas otras técnicas conocidas en la técnica que se relacionan con el uso y la deposición de capas de metal, por ejemplo, puede haber más de una capa, o se puede usar cromo en lugar de molibdeno.

Etapa (i)

Para los propósitos del experimento, se usa un sustrato de vidrio sodo-cálcico de 2 mm de espesor. El sustrato se limpia en una disolución jabonosa agitada por ultrasonidos durante 10 minutos moviendo suavemente el sustrato colocado en un soporte. El sustrato se mantiene luego bajo un chorro de agua fría desionizada durante unos minutos para asegurar la eliminación del exceso de jabón sobre el mismo. A partir de entonces, se limpia el sustrato en un baño de agua caliente desionizada agitada por ultrasonidos moviendo suavemente el soporte del sustrato. Finalmente, el sustrato se seca durante 10 minutos en nitrógeno seco en un horno mantenido a 120 °C.

Una vez seco, se deposita una capa de Mo sobre el sustrato. A esto le sigue la co-pulverización de la película metálica de Cu, Ga e In sobre la capa de Mo para la preparación de una película semiconductor de aleación de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ y una película semiconductor de aleación de $\text{Cu}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$. En el caso de la preparación de una película semiconductor de aleación de $\text{Cu}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$, el Cu y el In se co-pulverizan sobre el sustrato. La deposición del Mo y la co-pulverización se llevan a cabo en una unidad de pulverización catódica por magnetrón de corriente directa (DC) que consiste en una cámara de deposición que da cabida a tres cátodos circulares de 9 pulgadas (objetivos): Objetivos de Mo, de In puro y de una aleación $\text{Cu}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}$, o en el caso de la preparación de una película semiconductor de aleación de $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)$, los objetivos son Mo, Cu e In.

La cámara de deposición se evacua a una presión base de 5×10^{-5} Pa durante al menos tres horas. La capa de Mo se deposita sin ningún tipo de calefacción intencional del sustrato a una presión de trabajo de 0,5 Pa a 0,7 Pa, usando Ar como gas de plasma. El espesor total de la capa de Mo es 1 μm .

Ejemplo 1: Procedimiento experimental para la producción de un grupo

Aleación pentanaria IB-III A-VIA

La Figura 1 es una representación esquemática del procedimiento según la invención para la producción de una película semiconductor de aleaciones pentanarias de los grupos IB-III A-VIA.

Etapa i

La etapa (i) se sigue como se establece en el procedimiento experimental general. Más en particular, a la deposición de la capa de Mo la sigue, sin romper el vacío, la co-pulverización de $\text{Cu}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}$ y del In a una presión de trabajo de 0,3 Pa. La co-pulverización de los metales, Cu, In y Ga, también se lleva a cabo sin calefacción intencional del sustrato y el sustrato se hace rotar durante la co-pulverización con el fin de mejorar la mezcla de la aleación Cu-Ga-In. El espesor total de las aleaciones de Cu-In-Ga es 0,6 μm y las relaciones atómicas $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ y $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ se mantienen a 0,9 y 0,25, respectivamente.

Etapa ii

El sustrato con la película metálica co-pulverizada de la etapa i se coloca en un reactor de tubo horizontal de cuarzo (en adelante referido como el tubo de reacción). El sustrato se deposita sobre un soporte de grafito para sustratos y se coloca en el tubo de reacción. Los soportes de grafito para sustratos se usan para asegurar el calentamiento uniforme del sustrato.

El tubo de reacción se evacua a una presión de $2,67 \times 10^{-4}$ Pa durante al menos dos horas antes de llevar a cabo la etapa ii. El tubo de reacción luego se presuriza y se establece y se mantiene un flujo constante de Ar de 1.300 centímetros cúbicos estándar por minuto (en lo sucesivo, ccspm, del inglés standard cubic centimetres per minute) durante el proceso de reacción.

Una vez que se establece un flujo constante de gas inerte, se eleva de forma gradual la temperatura del sustrato con la película metálica hasta las temperaturas de reacción establecidas en la Tabla 1 de más abajo durante un periodo de 5 minutos.

La mezcla del gas de reacción (0,12 % molar de H_2Se en Ar) se hace pasar a través del tubo de reacción mientras se calienta el sustrato a las temperaturas de reacción establecidas en la Tabla 1 durante el periodo de reacción también establecido en la Tabla 1, con el fin de formar una primera película que comprende una mezcla estable de aleaciones binarias, a saber, CuSe , InSe y Ga_2Se_3 y las siguientes aleaciones ternarias, a saber, CuInSe_2 y CuGaSe_2 . La presencia de una o de ambas aleaciones ternarias depende de la temperatura de reacción de la etapa ii y como se verá más adelante, a 400 °C, no se forma la CuGaSe_2 .

En referencia a la Figura 2.1, que es un patrón de XRD de la primera película de la etapa ii preparada bajo las condiciones de reacción establecidas en la Tabla 1 para la muestra 200250-a, es claro que está presente una mezcla de tres aleaciones binarias y CuInSe_2 . Bajo las condiciones de reacción para la muestra 200250-a, no existe evidencia de la formación de CuGaSe_2 a 400 °C.

- 5 En referencia a la Figura 2.2, que es un patrón de XRD de la primera película de la etapa ii preparada bajo las condiciones de reacción establecidas en la Tabla 1 de más abajo para la muestra de 200251-a, las reflexiones [112], [220/204] y [312/116] comprenden (a) posiciones relativamente bien definidas de los picos correspondientes a CuInSe_2 y (b) hombros resultantes de la presencia de CuGaSe_2 y del resto de las aleaciones binarias de CuSe y Ga_2Se_3 .
- 10 Tras la finalización de los periodos de reacción como se establecen en la Tabla 1, las muestras se someten a una etapa de tratamiento para mantener adicionalmente la estabilidad de la mezcla resultante estable. Esto se hace poniendo a fin el flujo de H_2Se en el tubo de reacción y enfriando rápidamente las muestras a temperaturas por debajo de 200 °C. Las muestras se mantienen en las condiciones de más arriba durante 15 minutos para asegurar la completa eliminación de las especies de H_2Se del tubo de reacción.
- 15 Ambas Figuras 2.1 y 2.2 representan una mezcla estable en la que las condiciones de reacción establecidas en la Tabla 1 de más abajo evitan que la reacción vaya a su finalización y de ese modo se formen aleaciones ternarias completamente reaccionadas de CuInSe_2 y CuGaSe_2 y la ausencia de CuSe , InSe y Ga_2Se_3 , como es el caso en la técnica anterior.
- 20 Se cree por el inventor que agotando el sistema de Se usando concentraciones extremadamente bajas de Se, y usando bajas temperaturas con el fin de prevenir la finalización de la reacción de selenización para formar aleaciones ternarias completamente reaccionadas, se pueden lograr mezclas estables tales como las representadas en las Figuras 2.1 o 2.2.

Tabla 1: Condiciones de reacción (temperatura y tiempo) para la etapa ii según la invención.

Muestra	Condiciones de reacción (H_2Se / Ar)
200248-c	400 °C / 20 min
200250-a	400 °C / 30 min
200263-a	400 °C / 40 min
200375-b	400 °C / 70 min
200251-a	450 °C / 30 min

25 Etapa (iii)

- La primera película de la etapa (ii) formada bajo las condiciones de reacción en la Tabla 1 de más arriba se calienta luego en el tubo de reacción en una mezcla gaseosa de H_2S y Ar (manteniéndose el porcentaje molar de S en la mezcla gaseosa próximo al 0,35 % con relación a la del Ar) a una temperatura de reacción de 450 °C durante un periodo de 5 minutos de tal modo que las aleaciones binarias reaccionan con el S para convertir la primera película de la etapa ii en una segunda película que comprende una mezcla de sulfoseleniuros, a saber, $\text{Cu}(\text{Se},\text{S})$, $\text{In}(\text{Se},\text{S})$ y $\text{Ga}(\text{Se},\text{S})$ y las aleaciones ternarias de la etapa (ii).
- 30

En referencia a la Figura 3, que es un patrón de XRD de la muestra 200251-a, y en particular la difracción de rayos X para la etapa (iii), es visible la presencia de $\text{In}(\text{Se},\text{S})$, sin embargo, los sulfoseleniuros restantes de $\text{Cu}(\text{Se},\text{S})$ y $\text{Ga}(\text{Se},\text{S})$ no se muestran en el intervalo seleccionado de 2θ .

- 35 El inventor cree que a temperaturas alrededor de 450 °C y como se representa en la difracción de rayos X para la etapa (iii), la reacción entre las especies existentes de S en la atmósfera gaseosa y las aleaciones ternarias de la etapa (ii) (indicado por los picos 1 a 26,71° y 2 a 27,75° en la Figura 3) es substancialmente insignificante. En otras palabras, la reacción entre el S y las aleaciones ternarias es insignificante a esta temperatura específica.

Etapa (iv)

- 40 La segunda película de la etapa (iii) se somete luego a siguientes etapas de tratamiento térmico en el tubo de reacción:

- (a) tratar térmicamente la segunda película de la etapa (iii) a temperaturas de aproximadamente 500 °C durante 5 minutos, de tal manera que los sulfoseleniuros reaccionen con las aleaciones ternarias para producir una tercera película que comprende las aleaciones cuaternarias de $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ y $\text{CuGa}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ (indicadas por los picos 3 a 27,01° y 4 a 28,05° de la difracción de rayos X para la etapa (iv) (a)).
- 45 Se cree que por el inventor que, en el caso de que se lleve a cabo la etapa ii a 400 °C, y en ausencia de CuGaSe_2 , los sulfoseleniuros pueden reaccionar directamente para formar $\text{CuGa}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)$ en esta etapa. Sin embargo, en tal situación, la aleación cuaternaria resultante contiene una mayor concentración de S, lo que resulta en un desplazamiento del pico 4 a un valor de 2θ mayor que el indicado en la Figura 3.

La reacción del S con las aleaciones ternarias de la etapa (ii) está representada por la ausencia de los sulfoseleniuros por ejemplo, la ausencia del pico de $\text{In}(\text{Se},\text{S})$ en el patrón de XRD para la etapa (iv) (a) en la Figura 3 lo que es indicativo del hecho de que ha reaccionado con CuInSe_2 de formar $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$.

Comparando la difracción de rayos X para la etapa (iii) en la Figura 3 con la difracción de rayos X para la etapa (iv) (a) en la Figura 3, es claro a partir del subsiguiente desplazamiento de 2θ que las aleaciones ternarias (representadas por picos [112] 1 y 2) han reaccionado con los sulfoseleniuros para formar una tercera película que comprende las aleaciones cuaternarias $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ y $\text{CuGa}(\text{Se},\text{S})_2$ (representadas por los picos [112] 3 y 4).

El grado de desplazamiento del pico [112] desde la posición 1 a 3, y desde la posición 2 a 4, se determina por la fracción en volumen de los sulfoseleniuros disponible para reaccionar con las aleaciones ternarias. La fracción en volumen de los sulfoseleniuros es a su vez dependiente de la fracción en volumen de las aleaciones binarias presentes en la primera película de la etapa ii, que está controlada por las condiciones de reacción de la etapa (ii).

Una vez que se forman las aleaciones cuaternarias reaccionadas totalmente y estables alrededor de 500 °C, el proceso de reacción está limitado por la difusión, y la reacción adicional con $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ a 500 °C durante largos períodos tiene influencias insignificantes sobre el estado cristalino y el contenido de S de la aleación del material compuesto.

(b) recocer la tercera película de la etapa (iv) (a) en el tubo de reacción a una temperatura de 550 °C durante un período de 15 minutos para que las aleaciones cuaternarias de $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ y de $\text{CuGa}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ reaccionen con el fin de formar una película semiconductora de aleación pentanaria de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ (en la que x puede variar entre 0,1 y 0,5, preferentemente entre 0,25 y 0,3 e y puede ser entre 0 y 1, preferentemente entre 0,05 y 0,5). La transición desde el estado de aleación cuaternaria al estado de aleación pentanaria (indicado por el pico de 5 a 27,2° en la difracción de rayos X para la etapa (iv) (b) en la Figura 3) se produce dentro de 10 a 15 minutos de la reacción con H_2S , mientras que normalmente se requieren unos 15 minutos adicionales de recocido para optimizar las propiedades estructurales de la aleación pentanaria.

Es importante señalar que el contenido de azufre en la aleación pentanaria de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ depende del contenido de azufre de las aleaciones cuaternarias $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ y $\text{CuGa}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$, y, los valores de x e y son dependientes de la fracción en volumen de los sulfoseleniuros. De hecho, esta relación se puede expresar matemáticamente, como se muestra en la Figura 1, de tal manera que el contenido de azufre (es decir, el valor de z en la Figura 1) en la aleación pentanaria final se determina por la concentración de azufre en las respectivas aleaciones cuaternarias (es decir, los valores de x e y en la Figura 1). Matemáticamente esta dependencia se puede expresar como $z = x+y/2$. El valor de z determina en última instancia los valores 2θ de los picos de difracción [112] de las aleaciones pentanarias y, en consecuencia los parámetros de red y la banda prohibida de la aleación.

A los efectos del experimento, ambas etapas (iii) y (iv) se llevan a cabo de forma consecutiva en una mezcla reactiva de gases de H_2S , en la que la temperatura se eleva de forma gradual desde 450 °C a 550 °C.

Tras la finalización de las dos etapas (iii) y (iv), se evacua el tubo de reacción a una presión de $2,67 \times 10^{-4}$ Pa durante al menos dos horas para asegurar la completa eliminación de los gases tóxicos del tubo de reacción. Luego se presuriza el tubo, y se recogen las muestras.

El inventor cree que llevando a cabo el procedimiento como se establece más arriba se forma una película semiconductora de aleaciones pentanarias substancialmente homogéneas con características mejoradas en comparación con las películas semiconductoras formadas por los procedimientos de la técnica anterior.

Discusión de las características de las películas semiconductoras de aleaciones de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ preparadas según el procedimiento de la invención.

Las muestras establecidas en la Tabla 1 de más arriba se someten a las etapas (iii) y (iv) para formar aleaciones pentanarias semiconductoras substancialmente homogéneas y sus correspondientes composiciones químicas se determinan por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS, del inglés Energy Dispersive Spectroscopy) con referencia a las relaciones atómicas $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$, $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$, y $\text{S}/(\text{S}+\text{Se})$ se establecen en la Tabla 2 de más abajo. También se muestra en la Tabla 2 de más abajo los valores de la banda prohibida para cada una de las muestras así como la posición de los picos de difracción [112].

Tabla 2: Resumen de las condiciones de reacción[†] y de su influencia en el grado de la incorporación del azufre y los resultantes valores de la banda prohibida de las respectivas muestras.

Muestra	Condiciones de reacción de la etapa (ii) H ₂ Se/Ar	Condiciones de reacción de la etapa (iv) H ₂ S/Ar	Cu/In+Ga	Ga/Ga+In	S/Se+S	2θ ₍₁₁₂₎	E _G (eV)
2003078-a	400 °C / 10 min	550 °C / 30 min	0,90	0,25	0,70	27,80	1,40
200248-c	400 °C / 20 min	550 °C / 30 min	0,90	0,25	0,56	27,65	1,39
200250-a	400 °C / 30 min	550 °C / 30 min	0,91	0,25	0,40	27,40	1,32
200263-a	400 °C / 40 min	550 °C / 30 min	0,90	0,25	0,35	27,30	1,23
200375-b	400 °C / 70 min	550 °C / 30 min	0,93	0,25	0,15	27,0	1,15
200376-c	400 °C / 80 min	550 °C / 30 min	0,90	0,25	0,05	26,90	1,13
200251-a	450 °C / 30 min	550 °C / 30 min	0,92	0,25	0,25	27,20	1,20
200252-a	450 °C / 30 min	550 °C / 90 min [†]	0,91	0,23	0,25	27,21	1,21

† Los estudios se llevan a cabo en un flujo constante de 0,12 % de H₂Se diluido en Ar y de 0,35 % de H₂S diluido en Ar. Las posiciones 2θ de los picos [112] de las aleaciones pentanarias se miden por GIXRD con un tubo de cobre a 40 kV. Los correspondientes valores de la banda prohibida se calculan a partir de mediciones de la eficiencia cuántica. ‡ El periodo de tiempo para la etapa vi (b) se incrementa a 90 minutos.

Una comparación de las primeras cuatro muestras en la Tabla 2 indica claramente la influencia de las condiciones de la etapa ii de la invención sobre el grado de la incorporación del azufre, que se ejemplifica mediante la columna de S/(S+Se) de la tabla. En consecuencia, el cambio de las condiciones de la etapa ii modifica la cinética de la reacción posterior durante la etapa (iii) de la invención lo que resulta un cambio en la incorporación del azufre en la película semiconductora final de Cu(In_{0,75}Ga_{0,25})(Se_{1-y}S_y)₂.

Una comparación de las muestras 200250-a y 200251-a, indica como un aumento en la temperatura de reacción de la etapa ii de 400 °C a 450 °C conduce a una disminución substancial en la incorporación del azufre y por lo tanto a un desplazamiento en el pico de difracción [112] a un ángulo más bajo.

En el caso de las dos últimas muestras, (es decir, 200251-a y 200252-a) se mantienen constantes las condiciones de reacción de la etapa ii, mientras que los periodos de reacción para recocer la aleación de material compuesto resultante en la etapa (iv) (b) de más arriba se incrementa de 30 a 90 minutos. La comparación de estas muestras indica claramente que el recocido en presencia de una atmósfera de H₂S/Ar durante largos períodos, por encima de 30 minutos, tiene una influencia marginal sobre el grado de incorporación del azufre.

En consecuencia, esto indica que la aleación pentanaria substancialmente homogénea se forma después de tan solo 30 minutos de recocido en H₂S/Ar a 550 °C. Esto además implica que una vez que se produce la aleación pentanaria homogénea completamente reaccionada, el proceso de reacción está limitado por la difusión y la incorporación adicional de azufre necesita que ocurra a través de la sustitución de las especies de selenio.

Las Figuras 4.1 y 4.2 son patrones de difracción de rayos X de incidencia rasante (GIXRD) de las reflexiones [112] de las muestras 200251-a y 200250-a establecidas en el Tabla 2 de más arriba. En este procedimiento de caracterización, las cantidades decrecientes del ángulo de incidencia tienen como resultado una disminución en la profundidad de penetración del haz de rayos X. Es importante tener en cuenta que ángulos rasantes entre 0,2° y 10° no revelan prácticamente desplazamiento en los parámetros de red entre la superficie y el resto de las muestras, lo que confirma la homogeneidad de las aleaciones de pentanarias. De igual importancia es que la variación en las condiciones de la etapa ii tiene como resultado un desplazamiento significativo en la posición-2θ de los picos de difracción [112]. Dado que el contenido de galio es prácticamente constante en todas las aleaciones de materiales compuestos, este desplazamiento relativo se atribuye a los diferentes grados de incorporación del azufre. La Tabla 3 de más abajo muestra los diversos desplazamientos en los dos ángulos y la Tabla 4 muestra los correspondientes desplazamientos en los d-espaciados para algunas de las aleaciones pentanarias de la Tabla 2.

Tabla 3: Resumen de las posiciones de las reflexiones [112] a diferentes ángulos de incidencia. Los desplazamientos globales de los picos se calculan como la diferencia entre la posición del pico de la reflexión [112] a 0,5° (cerca de la superficie) y a 10° (en el resto) de las muestras.

Número de muestra	S/Se+S	2θ ₍₁₁₂₎ (0,5°)	2θ ₍₁₁₂₎ (1°)	2θ ₍₁₁₂₎ (2°)	2θ ₍₁₁₂₎ (5°)	2θ ₍₁₁₂₎ (10°)	Desplazamiento global (°)
200250-a	0,40	27,402	27,399	27,399	27,400	27,399	0,003
200263-a	0,35	27,300	27,299	27,298	27,300	27,296	0,004
200375-b	0,15	27,055	27,050	27,049	26,998	27,050	0,005
200251-a	0,25	27,201	27,203	27,202	27,201	27,199	0,002
200252-a	0,25	27,205	27,250	27,249	27,247	27,198	0,007

Tabla 4: Resumen de las posiciones de los d-espaciados (en angstroms) de las reflexiones [112] a diferentes ángulos de incidencia. Los desplazamientos globales en el d-espaciado se calculan como la diferencia entre el d-espaciado medido a 0,5° (cerca de la superficie) y a 10° (en el resto) de las muestras.

Número de muestra	S/Se+S	$d_{(112)}$ (0,5°)	$d_{(112)}$ (1°)	$d_{(112)}$ (2°)	$d_{(112)}$ (5°)	$d_{(112)}$ (10°)	Desplazamiento global (Å)
200250-a	0,40	3,2521	3,2525	3,2525	3,2524	3,2525	0,0004
200263-a	0,35	3,2640	3,2642	3,2643	3,2640	3,2645	0,0005
200375-b	0,15	3,2931	3,2936	3,2937	3,2999	3,2936	0,0005
200251-a	0,25	3,2757	3,2755	3,2755	3,2757	3,2759	0,0002
200252-a	0,25	3,2753	3,2700	3,2701	3,2703	3,2760	0,0007

5 El desplazamiento global en los d-espaciados muestra que las muestras de películas semiconductoras de aleación preparadas por el procedimiento según la invención se caracterizan por una estructura cristalina que comprende una red de celdas unitarias, en la que todos los planos cristalográficos muestran una variación en d-espaciado de menos de 0,001.

10 La Figura 5 representa las posiciones de los picos de difracción [112] de un precursor de $\text{CuIn}_{0,75}\text{Ga}_{0,3}$, que (i) en primer lugar se seleniza y, posteriormente, (ii) se sulfura en las condiciones de la etapa (iv) en la Tabla 2 para la muestra 2003078-a. Las condiciones experimentales durante la selenización/sulfuración se manipulan para producir una aleación pentanaria (muestra 2003078-a) con un alto contenido de S (es decir, S/Se+S= 0,7). El pico (i) a 26,60° es la posición esperada para el pico [112] de CuInSe_2 después de la selenización. El comportamiento asimétrico del pico en esta etapa del proceso se atribuye a la graduación del Ga.

15 Sin embargo, es importante señalar que la posición del pico [112] se desplaza a un ángulo de 27,8° después de la sulfuración. Usando la Ley de Vegard y asumiendo una concentración del Ga de alrededor del 25 %, ésta se corresponde a un contenido de S de alrededor del 70 %, y por lo tanto a una aleación homogénea de $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3})(\text{Se}_{0,3}\text{S}_{0,7})_2$. Estas composiciones se confirman por mediciones de EDS. Es especialmente importante tener en cuenta que el pico (ii) es simétrico, sin evidencia de ampliación de la composición. La banda prohibida de la muestra 2003078-a, determinada a partir de mediciones de QE, es 1,4 eV (ver Figura 7). Aunque esta banda prohibida puede ser demasiado alta para eficiencias óptimas de conversión, se desprende de lo anterior que se puede producir un material homogéneo incluso para películas con un alto contenido de S.

25 La Figura 8 representa las posiciones de los picos [112] de varias aleaciones homogéneas de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ preparadas en los términos del procedimiento de más arriba, más en particular, las posiciones de los picos [112] para la muestra 2003076-c, la muestra 200251-a y la muestra 200250-a. Una vez más, se supone que la concentración del Ga en los precursores se mantiene constante y que las condiciones de reacción de la selenización/sulfuración se manipulan, como se muestra en la Tabla 2, para controlar el grado de incorporación del S, y por lo tanto de los parámetros de red.

30 Se puede ver de la Figura 8 que la posición del pico [112] varía entre 26,9° a 27,4°, lo que corresponde a relaciones atómicas de S/Se+S entre 0,05 y 0,4, como se indica en la Tabla 2 para la muestra 2003076-c, la muestra 200251-a y la muestra de 200250-a. Los últimos valores se estiman de nuevo a partir de la Ley de Vegard, asumiendo una aleación pentanaria homogénea y una relación Ga/Ga+In de 0,25. El correspondiente desplazamiento en el valor de la banda prohibida para estas aleaciones específicas es entre 1,1 eV y 1,3 eV. La Figura 9 muestra, por ejemplo, la típica función de QE para una aleación homogénea de $\text{Cu}(\text{In}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})(\text{Se}_{0,75}\text{S}_{0,25})_2$, muestra 200251-a, con una posición de pico [112] cerca de 27,2°. La Figura 10 muestra un gráfico de los valores de la banda prohibida como una función de la relación S/Se+S.

35 Las Figuras 11, 12 y 13 representan las morfologías de superficie típicas de las películas delgadas semiconductoras de aleación de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ preparadas en los términos del Ejemplo 1, con un contenido variable de S y por lo tanto, de la banda prohibida. En el caso de la Figura 11 (muestra de 200251-a), la posición del pico [112] está en 27,2° y la correspondiente banda prohibida está en 1,20 eV (ver Figura 9). La posición del pico [112] de la aleación en la Figura 12 (muestra 200250-a) está en 27,4°. La Figura 13 representa las características estructurales de las aleaciones con una posición de pico [112] cerca de 27,8° (muestra 2003078-a) con el correspondiente valor de la banda prohibida a 1,4 eV, como se muestra en la Figura 7.

45 Se puede ver de las Figuras 11, 12 y 13 que las aleaciones resultantes tienen morfologías de superficie relativamente uniformes, con un tamaño de grano típico que es de aproximadamente 1 µm.

La Figura 14 es un perfil de concentración en profundidad de los elementos Cu, In, Ga, Se y S para la muestra 200251-a. La naturaleza substancialmente homogénea de la muestra se muestra en el perfil, en el que la concentración de los elementos a través de la aleación es substancialmente constante hasta la capa metálica de Mo.

50 Determinación de los voltajes de circuito abierto para varios dispositivos de células solares que comprenden películas semiconductoras de aleaciones pentanarias substancialmente homogéneas preparadas en términos del procedimiento según la invención.

Se fabrican dispositivos de células solares según un procedimiento de fabricación estándar de células, que incluye una capa intermedia de CdS de 50 nm y una capa ventana de óxido de estaño e indio (ITO, del inglés indium tin oxide) de 150 nm/capa intrínseca de ZnO de 50 nm. Las estructuras de las células vidrio/Mo/Cu(In,Ga)(Se,S)₂/CdS/ZnO se evalúan bajo condiciones simuladas A.M. 1,5 a 25 °C. Los valores de la banda prohibida de las aleaciones de pentanarias substancialmente homogéneas se varían modificando las condiciones de reacción de la etapa ii, como se indica en la Tabla 2. Los correspondientes parámetros de celda se establecen en la Tabla 5 de más abajo.

Tabla 5: Resumen de los parámetros de celda de distintos dispositivos fotovoltaicos en los que las películas semiconductoras son películas semiconductoras de aleaciones pentanarias substancialmente homogéneas con diferentes valores de banda prohibida.

Número de muestra	Ga/Ga+In	S/Se+S	E _G (eV)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
200248-c	0,25	0,56	1,39	677,9	23,55	53,3	8,5
200250-a	0,25	0,45	1,32	685,9	27,17	59,8	11,2
200252-a	0,23	0,25	1,21	630,2	29,46	64,1	11,9
200251-a	0,24	0,23	1,20	610,4	32,86	67,5	13,5
200375-b	0,25	0,15	1,15	638,8	31,82	74,8	15,2

Las eficiencias de conversión están críticamente relacionadas con la banda prohibida de las aleaciones de muestra y varían entre 8 % y 15 %, siendo el mejor dispositivo el que tiene la banda prohibida más baja (muestra 200375-b). Todos los dispositivos de tienen voltajes de circuito abierto (V_{oc}) más allá de 600 mV. También, se fabrican 24 células fotovoltaicas que incluyen películas semiconductoras de aleaciones pentanarias preparadas bajo las condiciones de reacción establecidas más arriba para la muestra de 200251-a. Los valores de V_{oc} de estas células se limitan a los valores en el intervalo de 600 a 640 mV (ver Figura 6), y se cree que por el inventor que esto es una evidencia de la reproducibilidad del procedimiento según la invención.

Ejemplo 2: Procedimiento experimental para la producción de una aleación cuaternaria de los grupos IB-III A-VIA

Etapas (i)

La etapa i es la misma que la establecida en el procedimiento experimental general. Más en particular, a la deposición de la capa de Mo la sigue, sin romper el vacío, la co-pulverización de Cu_{0,75}Ga_{0,25} y de In a una presión de trabajo de 0,3 Pa. La co-pulverización también se lleva a cabo sin calefacción intencional del sustrato y el sustrato se rota durante la co-pulverización para mejorar la mezcla de la aleación de Cu-Ga-In. El espesor total de las aleaciones de Cu-In-Ga es 0,6 μm y las relaciones atómicas de Cu/(In+Ga) y de Ga/(Ga+In) se mantienen en 0,9 y 0,25, respectivamente.

Etapas (ii)

En este caso se sigue el mismo procedimiento que el establecido en la etapa ii del Experimento 1, sin embargo la temperatura de reacción se mantiene a 400 °C con el fin de formar una primera película que comprende una mezcla estable de las aleaciones binarias y de solo CuInSe₂.

Se cree que por el inventor que en el caso de la producción de películas semiconductoras de aleaciones cuaternarias es necesario evitar la formación de la segunda aleación ternaria, a saber, CuGaSe₂ con el fin de obtener una aleación cuaternaria homogénea. Esto se logra manteniendo la temperatura de reacción a 400 °C.

Como se indica más arriba, la primera película de la etapa ii se somete a una etapa de tratamiento para mantener la estabilidad de la mezcla, en la que se finaliza el flujo de H₂Se y se enfría la primera película a temperaturas por debajo de 100 °C. El flujo de Ar, en este caso se mantiene durante un período de al menos 15 minutos, para asegurar una vez más la completa eliminación de las especies de H₂Se.

Etapas (iii)

En el caso de la producción de una película semiconductor de aleación cuaternaria, esta etapa no se lleva a cabo.

Etapas (iv)

La primera película se somete a las siguientes etapas consecutivas:

(a) calentar la primera película de la etapa (ii) en el tubo de reacción en una atmósfera inerte de Ar a una temperatura de reacción de 500 °C durante 5 minutos;

(b) recocer la primera película de la etapa (ii) en el tubo de reacción en una atmósfera que contiene Ar a 500 °C durante al menos durante 15 minutos;

(c) recocer la primera película en presencia de un 0,12 por ciento molar de H_2Se en Ar durante 30 minutos a 550 °C con el fin de formar una película semiconductora de aleación cuaternaria homogénea $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, en la que x es 0,25 a 0,3.

5 Como en el caso de la formación de una aleación pentanaria, se evacua el tubo de reacción a una presión de $2,67 \times 10^{-4}$ Pa durante al menos dos horas para asegurar la completa eliminación de los gases tóxicos del tubo de reacción. Luego se presuriza el tubo y se retiran las muestras.

Una vez más, el inventor cree que siguiendo las condiciones de reacción y el procedimiento establecido en el Ejemplo 2, se pueden formar películas semiconductoras substancialmente homogéneas de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$.

10 Se preparan tres muestras bajo las condiciones establecidas en el Experimento 2, las condiciones de reacción y sus correspondientes composiciones químicas se determinan por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) con referencia a las relaciones atómicas de $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ y de $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ que se establecen en la Tabla 6 de más abajo.

Tabla 6: Resumen de las condiciones de reacción[†] y de los valores de la banda prohibida resultantes de las respectivas muestras.

Muestra	Condiciones de reacción de la etapa (ii) $\text{H}_2\text{Se}/\text{Ar}$	Condiciones de reacción de la etapa (iv) $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$	$\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$	$\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$	$2\theta_{(112)}$	E_G (eV)
200284-a	400 °C / 30 min	500 °C / 30 min	0,90	0,25	26,80	1,10
200259-a	400 °C / 15 min	500 °C / 30 min	0,90	0,25	26,85	1,12
200249-a	400 °C / 15 min	500 °C / 30 min	0,90	0,30	26,90	1,13

[†] Estos estudios se llevan a cabo en un flujo constante de 0,12 % de H_2Se diluido en Ar para la etapa (ii) y de 0,12 % de H_2Se diluido en Ar para la etapa (iv) (c). Las posiciones 2θ de los picos [112] de las aleaciones pentanarias se miden por GIXRD con un tubo de Cu a 40 kV. Los correspondientes valores de la banda prohibida se calculan a partir de mediciones de la eficiencia cuántica.

Más abajo, en la Tabla 7, se muestra el desplazamiento global de 2θ para las muestras de más arriba, y en la Tabla 8, también se muestra el desplazamiento global en los correspondientes d-espaciados.

Tabla 7: Resumen de las posiciones de las reflexiones [112] a diferentes ángulos de incidencia. Los desplazamientos globales de los picos se calculan como la diferencia entre la posición del pico de la reflexión [112] a 0,5° (cerca de la superficie) y a 10° (en el resto) de las muestras.

Número de muestra	S/Se+S	$2\theta_{(112)}$ (0,5°)	$2\theta_{(112)}$ (1°)	$2\theta_{(112)}$ (2°)	$2\theta_{(112)}$ (5°)	$2\theta_{(112)}$ (10°)	Desplazamiento global (°)
200284-a	0,25	26,804	26,900	26,897	26,898	26,852	0,048
200259-a	0,25	26,848	26,846	26,850	26,851	26,895	0,045
200349-a	0,30	26,950	26,949	26,903	26,901	26,948	0,002

Tabla 8: Resumen de las posiciones de los d-espaciados (en angstroms) de las reflexiones [112] a diferentes ángulos de incidencia. Los desplazamientos globales en los d-espaciados se calculan como la diferencia entre el d-espaciado medido a 0,5° (cerca de la superficie) y a 10° (en el resto) de las muestras.

Número de muestra	$\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$	$d_{(112)}$ (0,5°)	$d_{(112)}$ (1°)	$d_{(112)}$ (2°)	$d_{(112)}$ (5°)	$d_{(112)}$ (10°)	Desplazamiento global (Å)
200284-a	0,25	3,3233	3,3117	3,3120	3,3119	3,3175	0,0058
200259-a	0,25	3,3180	3,3178	3,3177	3,3176	3,3122	0,0058
200349-a	0,30	3,3056	3,3057	3,3113	3,3116	3,3059	0,0003

El desplazamiento global en los d-espaciados muestra que las muestras de películas semiconductoras de aleación preparadas por el procedimiento según la invención se caracterizan por una estructura cristalina que comprende una red de celdas unitarias, en la que todos los planos cristalográficos muestran una variación en el d-espaciado de menos de 0,06.

Para ejemplificar de forma adicional las características homogéneas de las aleaciones cuaternarias preparadas por el procedimiento según la invención, se prepara una muestra de la técnica anterior y se comparan sus características con una muestra preparada en los términos del procedimiento establecido en el Ejemplo 2.

Las Figuras 15.1 y 15.2 representan los patrones de XRD, que representan las características cristalinas de una típica aleación cuaternaria graduada (muestra de la técnica anterior) y una aleación cuaternaria homogénea (a saber, la muestra 200259-a), respectivamente, preparándose las aleaciones en la forma establecida más abajo. En

ambos casos, las mediciones se hacen con radiación Cu K α a 40kV.

En el caso de la aleación cuaternaria graduada (muestra de la técnica anterior) (ver patrón de XRD en la Figura 15.1), la aleación se calienta rápidamente en menos de 5 minutos a 500 °C en presencia de H₂Se, seguido por una etapa de recocido en 5 por ciento molar de H₂Se en Ar durante 60 minutos a 500 °C. Este procedimiento tiene como resultado un grado significativo de interdifusión entre las fases ricas en In y Ga, y los análisis de XRD indican la presencia de una estructura graduada de Cu(In_xGa_{1-x})Se₂. Este fenómeno está representado por la ampliación asimétrica de los picos de difracción [112], [220/204] y [312/116]. En este sentido, es importante señalar que la posición del pico de difracción [112] a 26,65° todavía representa los parámetros de red de la fase pura de CuInSe₂, mientras que el hombro se debe a cantidades crecientes de Ga que se extienden hasta llegar a la posición del pico de CuGaSe₂. Por lo tanto, es razonable suponer que la superficie de la película del absorbente contiene CuInSe₂ puro y que el Galio aumenta gradualmente hacia el contacto base de Mo.

La segunda muestra, es decir, la muestra de 200259-a, se prepara bajo las condiciones experimentales descritas establecidas en las etapas i, ii y (iv) según el Ejemplo 2, Tabla 6. Para controlar las velocidades de reacción de las aleaciones binarias, la etapa ii se lleva a cabo a 400 °C, usando concentraciones extremadamente bajas de gas de 0,12 % molar de H₂Se en Ar. El período de reacción se fija en 30 minutos. Después de la completa eliminación de las especies de Se de la zona de reacción, se recuece la primera película en presencia de Ar durante 15 minutos a una temperatura de 500 °C, seguido inmediatamente por una etapa de recocido en 0,12 por ciento molar de H₂Se en Ar durante 30 minutos.

Los estudios de difracción de rayos X de la muestra de 200259-a, representados por la Figura 15.2, revelan que la película resultante es homogénea sin evidencia de material segregado. Los nítidos y bien definidos picos [112], [220/204] y [312/116] son indicativos de alta calidad cristalina. También es importante señalar que la posición del pico [112] aumenta desde aproximadamente 26,65°, que es la típica para CuInSe₂ puro (como se muestra en la Figura 15.1), a un valor 2 θ de 26,85°. El último desplazamiento del pico [112] hacia un mayor valor 2 θ está en consonancia con una disminución en el parámetro de red asociado con un aumento en el contenido del Ga en el sistema cuaternario. Este grado de desplazamiento de los picos de difracción hacia mayores valores 2 θ está exactamente en consonancia con la Ley Vegard, asumiendo un material homogéneo y una relación atómica de Ga/(Ga+In) próxima a 0,25.

La Figura 16 representa los patrones de GIXRD del pico [112] de la muestra 200259-a a ángulos de incidencia entre 0,5° y 10°. Una vez más se debe tener en cuenta que una disminución en el ángulo de incidencia tiene como resultado una disminución en la profundidad de penetración del haz de rayos X. Es importante tener en cuenta de la Figura 16 que los ángulos rasantes entre 0,5° y 10° no revelan prácticamente desplazamiento en los parámetros de red entre la superficie y el resto del material, lo que confirma que la película es de composición uniforme más de composición gradual.

Las características de composición en profundidad de las aleaciones cuaternarias se estudian por fluorescencia de rayos X (XRF). En este procedimiento de caracterización, las muestras se lavan de forma repetida en metanol, seguido por mediciones de intensidad de línea de K $\alpha_{1,2}$ por XRF del material resultante después de cada etapa de lavado. A partir de estos análisis se pueden estimar las composiciones químicas de la muestra de la técnica anterior y de la muestra 200259-a a través de casi todo el espesor de la película.

La Figura 17.1 representa la uniformidad de la composición en profundidad de la película de aleación graduada en composición de Cu(In_{0,75}Ga_{0,25})Se₂ de la técnica anterior de la Figura 15.1. Es importante tener en cuenta a partir de la Figura 17.1 que las concentraciones de los elementos Cu y Se se mantienen prácticamente constantes a través de todo el espesor de la película. Aún más significativo, se puede observar que el material resultante después de las sucesivas etapas de lavado es cada vez más rico en galio, mientras se observa una tendencia opuesta para el indio. La relación atómica de Ga/(Ga+In) resultante aumenta desde un valor de 0,28 para la muestra antes del lavado a 0,75 después de la última etapa de lavado. Este aumento continuo en la relación atómica de Ga/(Ga+In) con la profundidad de la muestra es consistente con la fase graduada de Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ observada en los estudios de difracción de rayos X en la Figura 15.1.

La Figura 17.2 representa las propiedades de composición en profundidad de la muestra 200259-a. Se puede observar que la concentración de Cu, In, Ga y Se mantiene prácticamente constante a través de la totalidad del espesor de la capa de estas aleaciones cuaternarias específicas. Por lo tanto, estos resultados están línea con los datos de difracción de rayos X presentados en la Figura 15.2, lo que confirma que este proceso de crecimiento elimina la graduación del galio y del indio en la fase de Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ y tiene como resultado una aleación cuaternaria homogénea.

La homogeneidad de la muestra 200259-a se demuestra por el perfil de concentración de la Figura 18, en el que la concentración de los elementos Cu, In, Ga y Se es substancialmente constante a través de la muestra de aleación.

Ejemplo 3: Procedimiento experimental para la producción de una aleación cuaternaria de los grupos IB-III-A-VIA - Producción de CuIn(Se_{1-y}S_y)₂

Etapas i

En este caso, se prepara una película metálica que comprende solo Cu e In, en comparación con los casos anteriores en los que también se incluye Ga. Más en particular, los precursores málicos de Cu y de In se co-pulverizan sobre un sustrato usando un Sistema de Pulverización de Magnetron de corriente continua DC Leybold Z650. El sistema tiene capacidad para tres objetivos distintos (es decir, Mo, Cu e In), y el sustrato se rota continuamente durante la deposición para promover la inter-mezcla del Cu y del In. El contacto base de Mo (aproximadamente 1 μm de espesor) se pulveriza desde un objetivo de Mo de pureza 5N a presiones de trabajo entre 0,3 Pa a 0,7 Pa. Se enfría la película Mo en el vacío a temperatura ambiente, seguido por la co-pulverización de las capas de Cu y de In desde objetivos de Cu y de In de pureza 5N. El espesor total de la aleación de cobre-indio es alrededor de 0,6 μm , y la deseada relación atómica de Cu/In entre 0,85 - 0,9 se logra manteniendo constante la energía de Cu a 0,72 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, mientras se varía la energía del In entre 1,0 y 1,4 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante los respectivos procesos de deposición. Todas las capas de Cu-In se depositan a una presión de trabajo de 0,5 Pa.

Etapas ii

En este caso, se usa un procedimiento similar como el establecido en el Ejemplo 2. La película metálica que comprende los precursores de Cu e In se coloca en el tubo de reacción, que se evacua a una presión de 1×10^{-4} Pa para eliminar todas las trazas de cualquier residuo atmosférico. La mezcla de gases de reacción (cerca de 0,12 % de H_2Se en Ar) se hace pasar por el tubo de reacción mientras se calienta el sustrato a temperaturas entre 350 °C a 450 °C durante períodos de entre 10 y 60 minutos con el fin de formar una película que comprende una mezcla estable de InSe, CuSe y CuInSe_2 .

Inmediatamente después de la selenización de la película metálica, se enfría rápidamente la primera película y se finaliza el flujo de la mezcla de gases a fin de mantener la mezcla estable.

Etapas (iii)

En el caso de la producción de una película semiconductora de aleación cuaternaria, esta etapa no se lleva a cabo.

Etapas (iv)

El tratamiento térmico de la etapa (iv) comprende primero tratar térmicamente la primera película de la etapa (ii) a las deseadas temperaturas de reacción de desde 500 a 550 °C dentro de al menos 30 minutos.

La primera película de la etapa (ii) luego se recuece posteriormente en presencia de una mezcla gaseosa de H_2S en Ar (0,35 % molar de H_2S en Ar) durante un período de 30 minutos a una temperatura de alrededor 550 °C.

Durante la etapa anterior, las aleaciones binarias existentes de CuSe y InSe reaccionan con S para formar los sulfoseleniuros de $\text{Cu}(\text{Se},\text{S})$ y de $\text{In}(\text{Se},\text{S})$, estos sulfoseleniuros a su vez reaccionan con la aleación ternaria de CuInSe_2 para formar una película semiconductora de aleación de $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$.

Como en el caso de la formación de una aleación pentanaria, se evacua el tubo de reacción a una presión de $2,67 \times 10^{-4}$ Pa durante al menos dos horas para asegurar la completa eliminación de los gases tóxicos del tubo de reacción. Luego se presuriza el tubo y se retiran las muestras.

Una vez más, el inventor cree que siguiendo las condiciones de reacción y el procedimiento establecido en el Ejemplo 3, se pueden formar películas semiconductoras substancialmente homogéneas de $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$.

Se preparan tres muestras bajo las condiciones establecidas en el Experimento 3, las condiciones de reacción y las correspondientes composiciones químicas se determinan por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) con referencia a las relaciones atómicas de Cu/In y de S/(Se+S) que se establecen en la Tabla 9 de más abajo.

Tabla 9: Resumen de las condiciones de reacción[†] y de los valores de la banda prohibida resultantes de las respectivas muestras.

Muestra	Condiciones de reacción de la etapa (ii) $\text{H}_2\text{Se}/\text{Ar}$	Condiciones de reacción de la etapa (iv) $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$	Cu/In	S/Se+S	$2\theta_{(112)}$	E_G (eV)
200258-b	400 °C / 30 min	500 °C / 30 min	0,90	0,10	26,80	1,10
200259-c	400 °C / 15 min	500 °C / 30 min	0,90	0,30	27,00	1,15
200263-b	400 °C / 10 min	500 °C / 30 min	0,90	0,50	27,30	1,23

Más abajo, en la Tabla 10, se muestra el desplazamiento global de 2θ para las muestras arriba indicadas, y en la Tabla 11, también se muestra el desplazamiento global en los correspondientes d-espaciados.

Tabla 10: Resumen de las posiciones de las reflexiones [112] a diferentes ángulos de incidencia. Los desplazamientos globales de los picos se calculan como la diferencia entre la posición del pico de la reflexión [112] a

0,5° (cerca de la superficie) y a 10° (en el resto) de las muestras.

Número de muestra	S/Se+S	$2\theta_{(112)}$ (0,5°)	$2\theta_{(112)}$ (1°)	$2\theta_{(112)}$ (2°)	$2\theta_{(112)}$ (5°)	$2\theta_{(112)}$ (10°)	Desplazamiento global (°)
200258-b	0,10	26,799	26,802	26,849	26,849	26,801	0,002
200259-c	0,30	27,005	26,998	26,997	26,951	26,950	0,055
200263-b	0,50	27,300	27,302	27,299	27,298	27,346	0,046

† Estos estudios se llevan a cabo en un flujo constante de 0,12 % de H₂Se diluido en Ar para la etapa (ii) y de 0,35 % de H₂S diluido en Ar para la etapa (iv). Las posiciones 2θ de los picos [112] de las aleaciones pentanarias se miden por GIXRD con un tubo de Cu a 40 kV. Los correspondientes valores de la banda prohibida se calculan a partir de mediciones de la eficiencia cuántica.

Tabla 11: Resumen de las posiciones de los d-espaciados (en angstroms) de las reflexiones [112] a diferentes ángulos de incidencia. Los desplazamientos globales en los d-espaciados se calculan como la diferencia entre el d-espaciado medido a 0,5° (cerca de la superficie) y a 10° (en el resto) de las muestras.

Número de muestra	S/Se+S	$d_{(112)}$ (0,5°)	$d_{(112)}$ (1°)	$d_{(112)}$ (2°)	$d_{(112)}$ (5°)	$d_{(112)}$ (10°)	Desplazamiento global (Å)
200258-a	0,20	3,3239	3,3236	3,3178	3,3178	3,3237	0,0002
200259-c	0,30	3,2990	3,2998	3,3000	3,3055	3,3056	0,0066
200263-b	0,50	3,2640	3,2638	3,2842	3,2643	3,2587	0,0053

El desplazamiento global en los d-espaciados muestra de las muestras de películas semiconductoras de aleación preparadas por el procedimiento según la invención se caracterizan por una estructura cristalina que comprende una red de celdas unitarias, en la que todos los planos cristalográficos muestran una variación en el d-espaciado de menos de 0,007.

Para ejemplificar de forma adicional las características homogéneas de las aleaciones cuaternarias preparadas por el procedimiento según la invención, se prepara una muestra de la técnica anterior y se comparan sus características con una muestra preparada en los términos del procedimiento establecido en el Ejemplo 3, más particularmente la muestra 200259-c.

Se prepara una primera muestra bajo las condiciones de la técnica anterior en la que una película metálica que comprende Cu e In se seleniza a 450 °C durante 60 minutos para producir una película totalmente reaccionada de CuInSe₂. Luego la muestra se sulfura posteriormente a 550 °C durante 30 minutos.

La Figura 19 representa un patrón de XRD de la muestra 200259-c. Es importante señalar que el proceso de reacción de la técnica anterior tiene como resultado la formación de dos fases ternarias discretas, a saber, CuInSe₂ y CuInS₂. La posición del pico de difracción [112] a 26,68° representa el parámetro de red de CuInSe₂, mientras que la posición del pico a 27,84° representa los parámetros de red de CuInS₂. La presencia de una reflexión débil próxima a 27° representa la formación de la fase cuaternaria CuIn(Se,S)₂. Este comportamiento de crecimiento anómalo está relacionado con la difusión no controlada al exterior del Se desde la muestra durante la sulfuración, lo que tiene como resultado una rápida incorporación del S. Esto, en última instancia, tiene como resultado la formación de una aleación que contiene en su mayoría fases separadas de CuInSe₂ y CuInS₂. En casos extremos de sulfuración durante periodos de 60 minutos o más, la muestra se consume completamente de Se, lo que tiene como resultado la formación de una aleación de CuInS₂. Estudios de SEM (Figura 20), revelan la naturaleza de estructura no-uniforme esperada de una aleación heterogénea. Por lo general estas películas consisten en cristales de caras lisas y grandes embebidos en material de grano fino.

La Figura 21 es una micrografía SEM de una aleación de CuIn(Se_{0,7}S_{0,3})₂ (muestra 200259-c). La película de la aleación se caracteriza por estructuras densas y relativamente uniformes con tamaños de grano típico alrededor de 1 µm. La Figura 22 representa la reflexión (112) de la muestra 200259-c. A los efectos de comparación, en la Figura 22 se indican por las líneas punteadas las posiciones teóricas de 2θ esperadas de las reflexiones (112) de CuInSe₂ y de CuInS₂ de fase única. Es importante señalar que la reflexión (112) de la película de CuIn(Se,S)₂ aumenta de aproximadamente 26,63° para CuInSe₂ puro a 27,1° después de la incorporación del S. Este fenómeno está directamente relacionado con una disminución en el d-espaciado de la aleación debido a la sustitución homogénea del Se con las especies S. El pico de difracción también muestra un alto grado de simetría sin evidencia de la ampliación de la composición o del desplazamiento del pico en el caso de la Figura 19.

La Figura 23 es un perfil de concentración para la muestra 200258-b y es indicativo del hecho de que la aleación de la muestra es substancialmente homogénea ya que la concentración de los elementos de Cu, In, Se y S es substancialmente constante a través de la profundidad de la aleación hasta la capa de Mo.

La Figura 24 es un patrón de GIXRD para la muestra 200263-b que indica que la muestra es substancialmente homogénea, con un desplazamiento absoluto de 2θ de 4,6 % para un ángulo rasante de entre 0,5° a 10°.

Lo de arriba son solo realizaciones de la invención, y se podrá apreciar que son posibles muchas variaciones en los detalles sin por ello apartarse del alcance de la invención reivindicada.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de una película semiconductora de aleación cuaternaria o superior de los grupos IB-III A-VIA, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- (i) proporcionar una película metálica que comprende una mezcla de metales del grupo IB y del grupo III A;
- 5 (ii) tratar térmicamente la película metálica en presencia de una fuente de un elemento del grupo VIA, a saber Se (en lo sucesivo referido como VIA₁) bajo condiciones para controlar la reacción entre VIA₁ y los metales de la mezcla de la película metálica con el fin de que la reacción no proceda a su finalización para formar aleaciones ternarias completamente reaccionadas en ausencia de aleaciones binarias, pero se forma una primera película que comprende una mezcla de al menos una aleación binaria seleccionada del grupo que consiste en una
- 10 aleación de los grupos IB-VIA₁, una aleación de los grupos III A-VIA₁ y al menos una aleación ternaria de los grupos IB-III A-VIA₁; en el que la mezcla de la primera película es una mezcla estable de tal manera que la relación molar de todas las aleaciones de los grupos IB-VIA₁ y/o de los grupos III A-VIA₁ respecto la totalidad de la al menos una aleación ternaria de los grupos IB-III A-VIA₁ se mantiene substancialmente constante.
- (iii) tratar térmicamente la primera película en presencia de una fuente de un elemento del grupo VIA (en lo sucesivo referido como VIA₂) que es un elemento diferente del VIA₁, a saber S, bajo condiciones para convertir la primera película de la etapa (ii) en una segunda película que comprende al menos una aleación seleccionada del
- 15 grupo que consiste en una aleación de los grupos IB-VIA₁-VIA₂, una aleación de los grupos III A-VIA₁-VIA₂ y la al menos una aleación ternaria de los grupos IB-III A-VIA₁ de la etapa (ii); y
- (iv) tratar térmicamente la segunda película de la etapa (iii) para formar una película semiconductora de aleación
- 20 cuaternaria o superior de los grupos IB-III A-VIA₁-VIA₂.

2. El procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la película metálica de la etapa (i) se proporciona sobre un sustrato opcionalmente revestido con una capa metálica.

3. El procedimiento según la Reivindicación 2, en el que la película metálica es una capa de Mo.

4. El procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la película metálica de la etapa (i) comprende una mezcla de metales seleccionados del grupo que consiste en Cu, In y Ga.

5. El procedimiento según la Reivindicación 4, en el que la película metálica de la etapa (i) es una película metálica de aleación de Cu-In-Ga.

6. El procedimiento según la Reivindicación 4, en el que la película metálica es una película metálica de aleación de Cu-In.

7. El procedimiento según la Reivindicación 1, en el que una fuente del elemento del grupo VIA₁ es una mezcla gaseosa de H₂Se y al menos un gas inerte.

8. El procedimiento según la Reivindicación 7, en el que el gas inerte es Ar.

9. El procedimiento según la Reivindicación 7, en el que la concentración molar de Se en relación con la del al menos un gas inerte es de 0,01 a 15 por ciento molar.

10. El procedimiento según la Reivindicación 9, en el que la concentración molar de Se en relación con la del al menos un gas inerte es de 0,05 a 0,3 por ciento molar.

11. El procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la etapa (ii) se lleva a cabo a una temperatura de reacción de 300 a 500 °C.

12. El procedimiento según la Reivindicación 11, en el que la etapa (ii) se lleva a cabo a una temperatura de reacción de 350 a 450 °C.

13. El procedimiento según la Reivindicación 11, en el que la película metálica de la etapa (i) se calienta rápidamente a una temperatura de reacción de entre 300 a 500 °C en 5 minutos.

14. El procedimiento según la Reivindicación 1, en el que durante la etapa (ii) la película metálica de la etapa (i) se expone a la fuente de VIA₁ durante un período de 10 a 120 minutos.

15. El procedimiento según la Reivindicación 14, en el que la película metálica de la etapa (i) se expone a la fuente de VIA₁ durante un período de 30 a 60 minutos.

16. El procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la primera película de la etapa (ii) tiene un % atómico por debajo de 50 del elemento VIA₁.

17. El procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la primera película de la etapa (ii) tiene un % atómico por debajo de 50 de Se.

18. El procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la primera película de la etapa (ii) se trata bajo condiciones para asegurar que la mezcla de la al menos una aleación binaria y la al menos una aleación ternaria de los grupos IB-III_A-VIA₁ se mantenga estable.
- 5 19. El procedimiento según la Reivindicación 18, en el que la fuente del elemento VIA₁ se elimina para mantener la estabilidad de la mezcla.
20. El procedimiento según la Reivindicación 18, en el que la primera película de la etapa (ii) se expone a una atmósfera inerte durante 5 a 20 minutos.
21. El procedimiento según la Reivindicación 18, en el que la primera película de la etapa (ii) se enfría a temperaturas por debajo de 200 °C.
- 10 22. El procedimiento según la Reivindicación 4, en el que la primera película de la etapa (ii) comprende una mezcla de al menos una aleación binaria seleccionada del grupo que consiste en InSe, CuSe y Ga₂Se₃ y al menos una aleación ternaria seleccionada del grupo que consiste en CuInSe₂ y CuGaSe₂, donde VIA₁ es Se.
23. El procedimiento según la Reivindicación 1, que es para producir una película semiconductora de aleación pentanaria de los grupos IB-III_A-VIA, y en el que:
- 15 - la etapa (i) comprende proporcionar una película metálica que incluye una mezcla de al menos un elemento del grupo IB, un primer elemento del grupo III_A (en adelante se refiere como III_{A1}) y un segundo elemento del grupo III_A (en adelante se refiere como III_{A2});
- 20 - la etapa (ii) comprende tratar térmicamente la película metálica de la etapa (i) en presencia de una fuente de VIA₁ bajo condiciones para formar una primera película que comprende una mezcla de aleaciones binarias seleccionadas del grupo que consiste en una aleación de los grupos IB-VIA₁, una aleación de los grupos III_{A1}-VIA₁ y una aleación de los grupos III_{A2}-VIA₁ y dos aleaciones ternarias, a saber, una aleación de los grupos IB-III_{A1}-VIA₁ y una aleación de los grupos IB-III_{A2}-VIA₁;
- 25 - la etapa (iii) comprende tratar térmicamente la primera película de la etapa (ii) en presencia de una fuente de VIA₂ bajo condiciones para convertir la primera película de la etapa (ii) en una segunda película que comprende al menos una aleación de seleccionada del grupo que consiste en una aleación de los grupos IB-VIA₁-VIA₂, una aleación de los grupos III_{A1}-VIA₁-VIA₂ y una aleación de los grupos III_{A2}-VIA₁-VIA₂; y las aleaciones ternarias de etapa (ii); y
- la etapa (iv) comprende tratar térmicamente la segunda película de la etapa (iii) para formar una película semiconductora de aleación pentanaria de los grupos IB-III_{A1}-III_{A2}-VIA₁-VIA₂.
- 30 24. El procedimiento de la reivindicación 23, en el que la primera película de la etapa (ii) incluye una mezcla de aleaciones binarias en la forma de una aleación de los grupos IB-VIA₁, una aleación de los grupos III_{A1}-VIA₁ y una aleación de los grupos III_{A2}-VIA₁ y aleaciones ternarias en la forma de una aleación de los grupos IB-III_{A1}-VIA₁ y una aleación de los grupos IB-III_{A2}-VIA₁ y en el que la segunda película de la etapa (iii) incluye una mezcla de aleaciones en la forma de una aleación de los grupos IB-VIA₁-VIA₂, una aleación de los grupos III_{A1}-VIA₁-VIA₂ y una aleación de los grupos III_{A2}-VIA₁-VIA₂ y las aleaciones ternarias de la etapa (ii).
- 35 25. El procedimiento según la Reivindicación 24, en el que la etapa (iv) comprende una primera etapa de tratamiento térmico en la que la segunda película de la etapa (iii) se calienta para formar una tercera película que comprende una mezcla de aleaciones cuaternarias seleccionadas del grupo que consiste en una aleación de los grupos IB-III_{A1}-VIA₁-VIA₂ y una aleación de los grupos IB-III_{A2}-VIA₁-VIA₂; y luego someter a la tercera película a una segunda etapa de tratamiento térmico en la que la tercera película se recuece con el fin de formar una película semiconductora de aleación pentanaria de los grupos IB-III_{A1}-III_{A2}-VIA₁-VIA₂.
- 40 26. El procedimiento según la Reivindicación 25, en el que la primera etapa de tratamiento térmico de la etapa (iv) comprende calentar la segunda película de la etapa (iii) en presencia de una fuente de VIA₂ con el fin de formar la tercera película.
- 45 27. El procedimiento según la Reivindicación 26, en el que la segunda película de la etapa (iii) se expone a la fuente de VIA₂ durante un período de 5 a 10 minutos.
28. El procedimiento según la Reivindicación 27, en el que la primera etapa de tratamiento térmico de la etapa (iv) comprende calentar la segunda película de la etapa (iii) a una temperatura de 450 a 600 °C con el fin de formar la tercera película.
- 50 29. El procedimiento según la Reivindicación 28, en el que la primera etapa de tratamiento térmico de la etapa (iv) comprende calentar la segunda película de la etapa (iii) a una temperatura de 500 a 550 °C.
30. El procedimiento según la Reivindicación 27, en el que la segunda etapa de tratamiento térmico de la etapa (iv) comprende recocer la tercera película durante 15 a 90 minutos.
31. El procedimiento según la Reivindicación 30, en el que la segunda etapa de tratamiento térmico de la etapa (iv)

comprende recocer la tercera película a una temperatura de 500 °C a 600 °C.

32. El procedimiento según la Reivindicación 31, en el que la segunda etapa de tratamiento térmico de la etapa (iv) comprende recocer la tercera película a una temperatura de 520 °C a 580 °C.

5 33. El procedimiento según una cualquiera de las Reivindicaciones 24 y 25, en el que IB es Cu, IIIA₁ es In y IIIA₂ es Ga.

34. El procedimiento según la Reivindicación 33, en el que la segunda etapa de tratamiento térmico de la etapa (iv) comprende recocer la tercera película bajo condiciones con el fin de formar una aleación pentanaria con la fórmula general I:



10 en la que x varía de entre 0 y hasta 1, y preferentemente x puede variar de 0,1 a 0,5, más preferentemente de 0,25 a 0,3, e y puede variar de entre 0 y hasta 1, preferentemente de 0,05 a 0,8.

35. El procedimiento según la Reivindicación 33, en el que una fuente de S es una mezcla gaseosa de H₂S y al menos un gas inerte.

15 36. El procedimiento según la Reivindicación 35, en el que la concentración molar de S con relación a la del al menos un gas inerte es de 0,1 a 10 por ciento molar.

37. El procedimiento según la Reivindicación 36, en el que la concentración molar de S con relación a la del al menos un gas inerte es de 0,3 a 0,5 por ciento molar.

38. El procedimiento según la Reivindicación 23, en el que, en la etapa (iii), la primera película de la etapa (ii) se trata térmicamente a una temperatura de desde 100 a 500 °C.

20 39. El procedimiento según la Reivindicación 38, en el que, en la etapa (iii), la primera película de la etapa (ii) se trata térmicamente a una temperatura de 450 °C.

40. El procedimiento según la Reivindicación 38, en el que, en la etapa (iii), la primera película de la etapa (ii) se trata térmicamente durante un período de desde 5 a 10 minutos.

25 41. El procedimiento según la Reivindicación 23 que es para producir una película semiconductora de aleación de los grupos IB-III A-VIA, y en el que

- la etapa (i) comprende proporcionar una película metálica que comprende una mezcla de Cu, In y Ga;
- la etapa (ii) comprende tratar térmicamente la película metálica en presencia de una mezcla gaseosa de H₂Se y de al menos un gas inerte, en la que la concentración molar de Se con relación a la del al menos un gas inerte es de 0,05 a 0,3 %, a una temperatura de desde 350 °C a 450 °C, durante un período de entre 30 a 60 minutos, con el fin de formar una primera película que comprende una mezcla de aleaciones binarias en la forma de CuSe, InSe, Ga₂Se₃ y las aleaciones ternarias, a saber, CuInSe₂ y CuGaSe₂;
- la etapa (iii) comprende tratar térmicamente la primera película de la etapa (ii) en presencia de una mezcla gaseosa de H₂S y al menos un gas inerte, a una temperatura de 400 °C a 500 °C, durante un período de 5 a 10 minutos, con el fin de formar una segunda película que comprende una mezcla de sulfoseleniuros en la forma de Cu(Se,S), In(Se,S) y Ga(Se,S) y las aleaciones ternarias de la etapa (ii); y
- la etapa (iv) comprende tratar térmicamente la segunda película de la etapa (ii) en presencia de H₂S en Ar, a una temperatura de desde 500 °C a 550 °C, durante 5 a 10 minutos de tal manera que los sulfoseleniuros reaccionan con las aleaciones ternarias de la etapa (ii) para formar una tercera película que comprende una mezcla de CuIn(Se,S)₂ y CuGa(Se,S)₂, y, posteriormente, recocer la mezcla de CuIn(Se,S)₂ y CuGa(Se,S)₂ a una temperatura de desde 520 °C a 580 °C con el fin de formar una aleación pentanaria con la fórmula general (I) referida en la Reivindicación 35.

42. Un procedimiento de producción de una película semiconductora de aleación cuaternaria de los grupos IB-III A-VIA, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- (i) proporcionar una película metálica que comprende una mezcla de al menos un elemento del grupo IB, un primer elemento del grupo IIIA (en adelante se refiere como IIIA₁) y un segundo elemento del grupo IIIA (en adelante se refiere como IIIA₂);
- (ii) tratar térmicamente la película metálica en presencia de una fuente de un elemento del grupo VIA, a saber Se, bajo condiciones para controlar la reacción entre VIA y los metales de la mezcla de la película metálica para que la reacción no proceda a la finalización para formar aleaciones ternarias completamente reaccionadas en ausencia de aleaciones binarias, pero se forma una primera película que comprende una mezcla estable aleaciones binarias seleccionadas del grupo que consiste en una aleación de los grupos IB-VIA, una aleación de los grupos IIIA-VIA y al menos una aleación ternaria de los grupos IB-III A-VIA, en la que la mezcla es una mezcla estable de tal manera que la relación molar de la totalidad de las aleaciones de los grupos IB-VIA y/o de los grupos IIIA-VIA respecto a la de la al menos una aleación ternaria de los grupos IB-III A-VIA permanece

substancialmente constante; y

(iv) tratar térmicamente la primera película de la etapa (ii) para formar una película semiconductor de aleación cuaternaria de los grupos IB-III_{A1}-III_{A2}-VIA.

- 5 43. El procedimiento según la Reivindicación 42, en el que la primera película de la etapa (ii) se trata bajo condiciones para asegurar que la mezcla de la al menos una aleación binaria y la al menos una aleación ternaria de los grupos IB-III_A-VIA permanezca estable.
44. El procedimiento según la Reivindicación 43, en el que la fuente del elemento VIA se elimina con el fin de mantener la estabilidad de la mezcla.
- 10 45. El procedimiento según la Reivindicación 43, en el que la primera película de la etapa (ii) se expone a una atmósfera inerte durante 5 a 20 minutos.
46. El procedimiento según la Reivindicación 43, en el que la primera película de la etapa (ii) se enfría a temperaturas por debajo de 200 °C.
47. El procedimiento según la Reivindicación 42, en el que la película metálica de la etapa (i) se proporciona sobre un sustrato opcionalmente revestido con una capa metálica.
- 15 48. El procedimiento según la Reivindicación 47, en el que la capa metálica es una capa de Mo.
49. El procedimiento según la Reivindicación 42, en el que la película metálica de la etapa (i) comprende una mezcla de metales seleccionados del grupo que consiste en Cu, In y Ga.
50. El procedimiento según la Reivindicación 49, en el que la película metálica de la etapa (i) es una película metálica de aleación de Cu-In-Ga.
- 20 51. El procedimiento según la Reivindicación 42, en el que el elemento del grupo VIA es Se.
52. El procedimiento según la Reivindicación 42, en el que una fuente del elemento del grupo VIA es una mezcla gaseosa de H₂Se y de al menos un gas inerte.
53. El procedimiento según la Reivindicación 52, en el que el gas inerte es Ar.
- 25 54. El procedimiento según la Reivindicación 52, en el que la concentración molar de Se con relación a la del al menos un gas inerte es de 0,01 a 15 por ciento molar.
55. El procedimiento según la Reivindicación 54, en el que la concentración molar de Se con relación a la del al menos un gas inerte es de 0,05 a 0,3 por ciento molar.
56. El procedimiento según la Reivindicación 42, en el que la etapa (ii) se lleva a cabo a una temperatura de reacción de 300 a 500 °C.
- 30 57. El procedimiento según la Reivindicación 56, en el que la etapa (ii) se lleva a cabo a una temperatura de reacción de 350 a 450 °C.
58. El procedimiento según la Reivindicación 56, en el que la película metálica de la etapa (i) se calienta rápidamente a una temperatura de reacción de entre 300 a 500 °C en 5 minutos.
- 35 59. El procedimiento según la Reivindicación 42, en el que durante la etapa (ii) la película metálica de la etapa (i) se expone a la fuente de VIA durante un período de 10 a 120 minutos.
60. El procedimiento según la Reivindicación 59, en el que la película metálica de la etapa (i) se expone a la fuente de VIA durante un período de 30 a 60 minutos.
61. El procedimiento según la Reivindicación 42, en el que la primera película de la etapa (ii) tiene un % atómico por debajo de 50 del elemento VIA.
- 40 62. El procedimiento según la Reivindicación 51, en el que la primera película de la etapa (ii) tiene un % atómico por debajo de 50 de Se.
63. El procedimiento según la Reivindicación 42, en el que la primera película de la etapa (ii) comprende una mezcla de al menos una aleación binaria seleccionada del grupo que consiste en InSe, CuSe y Ga₂Se₃ y al menos una aleación ternaria seleccionada del grupo que consiste en CuInSe₂ y CuGaSe₂, donde VIA es Se.
- 45 64. El procedimiento según la Reivindicación 42, en el que la etapa (ii) comprende tratar térmicamente la película metálica de la etapa (i) en presencia de una fuente de VIA bajo condiciones para formar una primera película que comprende una mezcla de aleaciones binarias seleccionadas del grupo que consiste en una aleación de los grupos IB-VIA, una aleación de los grupos III_{A1}-VIA y una aleación de

los grupos IIIA₂-VIA y una aleación ternaria que es una aleación de los grupos IB-III_{A1}-VIA.

65. El procedimiento según la Reivindicación 64, en el que el tratamiento térmico de la etapa (ii) se lleva a cabo a una temperatura de reacción 400 °C.

5 66. El procedimiento según la Reivindicación 64, en el que la etapa (iv) comprende una primera etapa de tratamiento térmico en la que la primera película de la etapa (ii) se calienta y luego, posteriormente una segunda etapa de tratamiento térmico en la que la primera película se recuece con el fin de formar una película semiconductora de aleación cuaternaria de los grupos IB-III_{A1}-III_{A2}-VIA.

67. El procedimiento según la Reivindicación 65, en el que la primera etapa de tratamiento térmico de la etapa (iv) comprende calentar la primera película de la etapa (ii) a una temperatura de reacción de desde 100 a 600 °C.

10 68. El procedimiento según la Reivindicación 66, en el que la segunda etapa de tratamiento térmico de la etapa (iv) comprende primero recocer la primera película de la etapa (ii) en presencia de un gas inerte y luego posteriormente recocer la primera película en presencia de una fuente de VIA.

69. El procedimiento según la Reivindicación 68, en el que la primera película de la etapa (ii) primero se recuece en presencia del gas inerte a una temperatura de desde 100 a 600 °C.

15 70. El procedimiento según la Reivindicación 69, en el que la primera película de la etapa (ii) primero se recuece en presencia del gas inerte a una temperatura de desde 500 a 550 °C.

71. El procedimiento según la Reivindicación 69, en el que la primera película primero se recuece en presencia del gas inerte durante un período de desde 10 a 60 minutos.

20 72. El procedimiento según la Reivindicación 68, en el que la primera película de la etapa (ii) se recuece posteriormente en presencia de una fuente de VIA durante al menos 30 minutos.

73. El procedimiento según la Reivindicación 72, en el que la primera película de la etapa (ii) se recuece en presencia de una fuente de VIA, a una temperatura de 500 °C.

74. El procedimiento según una cualquiera de las Reivindicaciones 64 y 66, en el que IB es Cu, III_{A1} es In, III_{A2} es Ga, VIA es Se.

25 75. El procedimiento según la Reivindicación 74, en el que la aleación cuaternaria tiene una fórmula (II):



en la que x varía de 0,25 a 0,3.

76. El procedimiento según la Reivindicación 74, en el que una fuente de Se es una mezcla gaseosa de H₂Se y al menos un gas inerte.

30 77. El procedimiento según la Reivindicación 76, en el que la concentración molar de Se con relación a la del al menos un gas inerte es 0,12 %.

78. El procedimiento según la Reivindicación 64 que es para producir una película semiconductora de aleación cuaternaria de los grupos IB-III_A-VIA, y en el que

35 - la etapa (i) comprende proporcionar una película metálica que comprende una mezcla de Cu, In y Ga en forma elemental o en forma de aleación;

- la etapa (ii) comprende tratar térmicamente la película metálica en presencia de una mezcla gaseosa de H₂Se y de al menos un gas inerte, en la que la concentración molar de Se con relación a la del al menos un gas inerte es de 0,05 a 0,3 %, a una temperatura de 400 °C, durante un período de entre 30 a 60 minutos, con el fin de formar una mezcla de aleaciones binarias en la forma de CuSe, InSe, Ga₂Se₃ y una aleación ternaria en la forma de una aleación de CuInSe₂.

40 - la etapa (iv) comprende someter a la primera película de la etapa (ii) a las siguientes etapas consecutivas:

○ una primera etapa de tratamiento térmico que comprende tratar térmicamente la primera película de la etapa (ii) a una temperatura de reacción de 500 °C a 550 °C en 15 a 30 minutos;

45 ○ una segunda etapa de tratamiento térmico que comprende primero recocer la primera película de la etapa (ii) en Ar(g) a una temperatura de reacción de 500 °C a 550 °C durante al menos 15 minutos; y luego recocer en segundo lugar, la primera película de la etapa (ii) en presencia de una mezcla gaseosa de H₂Se y Ar(g), en la que la concentración molar de Se con relación a la del Ar es de 0,12 % con el fin de formar una aleación cuaternaria con la fórmula general (II) referida en la Reivindicación 77.

50 79. Un procedimiento de producción de una película semiconductora de aleación cuaternaria de los grupos IB-III_A-VIA, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- (i) proporcionar una película metálica que comprende una mezcla de elementos del grupo IB y del grupo IIIA;
(ii) tratar térmicamente la película metálica en presencia de una fuente de un primer elemento del grupo VIA, a saber Se, (en adelante se refiere como VIA₁) bajo condiciones para controlar la reacción entre VIA₁ y los metales de la mezcla de la película metálica para que la reacción no proceda a la finalización para formar aleaciones ternarias completamente reaccionadas en ausencia de aleaciones binarias, pero se forma una primera película que comprende una mezcla de aleaciones binarias seleccionadas del grupo que consiste en una aleación de los grupos IB-VIA₁, una aleación de los grupos IIIA-VIA₁ y una aleación ternaria de los grupos IB-IIIA-VIA₁, en el que la mezcla de la primera película es una mezcla estable de tal manera que la relación molar de todas las aleaciones de los grupos IB-VIA₁ y/o de los grupos IIIA-VIA₁ respecto a la totalidad de la al menos una aleación ternaria de los grupos IB-IIIA-VIA₁ se mantiene substancialmente constante; y
(iv) tratar térmicamente la primera película de la etapa (ii) en presencia de una fuente de un segundo elemento del grupo VIA (en adelante se refiere como VIA₂) que es diferente del elemento designado como VIA₁, a saber S, con el fin de formar una película semiconductora de aleación cuaternaria de los grupos IB-IIIA-VIA₁-VIA₂.
80. El procedimiento según la Reivindicación 79, en el que la etapa (iv) comprende una primera etapa de tratamiento térmico en la que la primera película de la etapa (ii) se calienta y luego, posteriormente una segunda etapa de tratamiento térmico en la que la primera película de la etapa (ii) se recuece con el fin de formar una aleación cuaternaria de los grupos IB-IIIA-VIA₁-VIA₂.
81. El procedimiento según la Reivindicación 80, en el que la primera etapa de tratamiento térmico de la etapa (iv) comprende calentar la primera película de la etapa (ii) a una temperatura de reacción de 100 a 600 °C.
82. El procedimiento según la Reivindicación 80, en el que la segunda etapa de tratamiento térmico de la etapa (iv) comprende recocer la primera película de la etapa (ii) en presencia de una fuente de VIA₂.
83. El procedimiento según la Reivindicación 82, en el que la primera película de la etapa (ii) se recuece en presencia de la fuente de VIA₂ a una temperatura de 100 a 600 °C.
84. El procedimiento según la Reivindicación 83, en el que la primera película de la etapa (ii) se recuece en presencia de la fuente de VIA₂ a una temperatura de 500 a 550 °C.
85. El procedimiento según la Reivindicación 84, en el que la primera película de la etapa (ii) se recuece en presencia de una fuente de VIA₂, a una temperatura de 500 °C.
86. El procedimiento según la Reivindicación 82, en el que la primera película de la etapa (ii) se recuece en presencia de una fuente de VIA₂ durante al menos 30 minutos.
87. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 79 y 80, en el que IB es Cu y el elemento del grupo IIIA es In.
- 88.- El procedimiento según la Reivindicación 87, en el que la aleación cuaternaria tiene la fórmula (III);
- $$\text{CuIn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2 \quad (\text{III}),$$
- en la que y puede variar de 0,1 a 0,5.
89. El procedimiento según la Reivindicación 87, en el que una fuente de S es una mezcla gaseosa de H₂S y al menos un gas inerte.
90. El procedimiento según la Reivindicación 89, en el que la concentración molar de S con relación a la del al menos un gas inerte es 0,35 % molar.
91. El procedimiento según la Reivindicación 79, que es para producir una película semiconductora de aleación cuaternaria de los grupos IB-IIIA-VIA, y en el que;
- la etapa (i) comprende proporcionar una película metálica que comprende una mezcla de Cu e In en forma elemental o en forma de aleación;
 - la etapa (ii) comprende tratar térmicamente la película metálica en presencia de una mezcla gaseosa de H₂Se y al menos un gas inerte, en la que la concentración molar de Se con relación a la del al menos un gas inerte es de 0,05 a 0,3 %, durante un período de entre 30 a 60 minutos, con el fin de formar una mezcla de aleaciones binarias en la forma de CuSe e InSe y una aleación ternaria, a saber CuInSe₂; y
 - la etapa (iv) comprende someter a la primera película de la etapa (ii) a las siguientes etapas consecutivas:
 - o una primera etapa de tratamiento térmico que comprende tratar térmicamente la primera película de la etapa (ii) a una temperatura de reacción de 500 °C a 550 °C en 15 a 30 minutos;
 - o una segunda etapa de tratamiento térmico que comprende recocer la primera película de la etapa (ii) en presencia de una mezcla gaseosa de H₂S y Ar(g), a una temperatura de desde 500 °C a 550 °C, en la que la concentración molar de S con relación a la del Ar(g) es 0,35 % con el fin de formar una aleación cuaternaria con la fórmula general (III) referida en la Reivindicación 88.

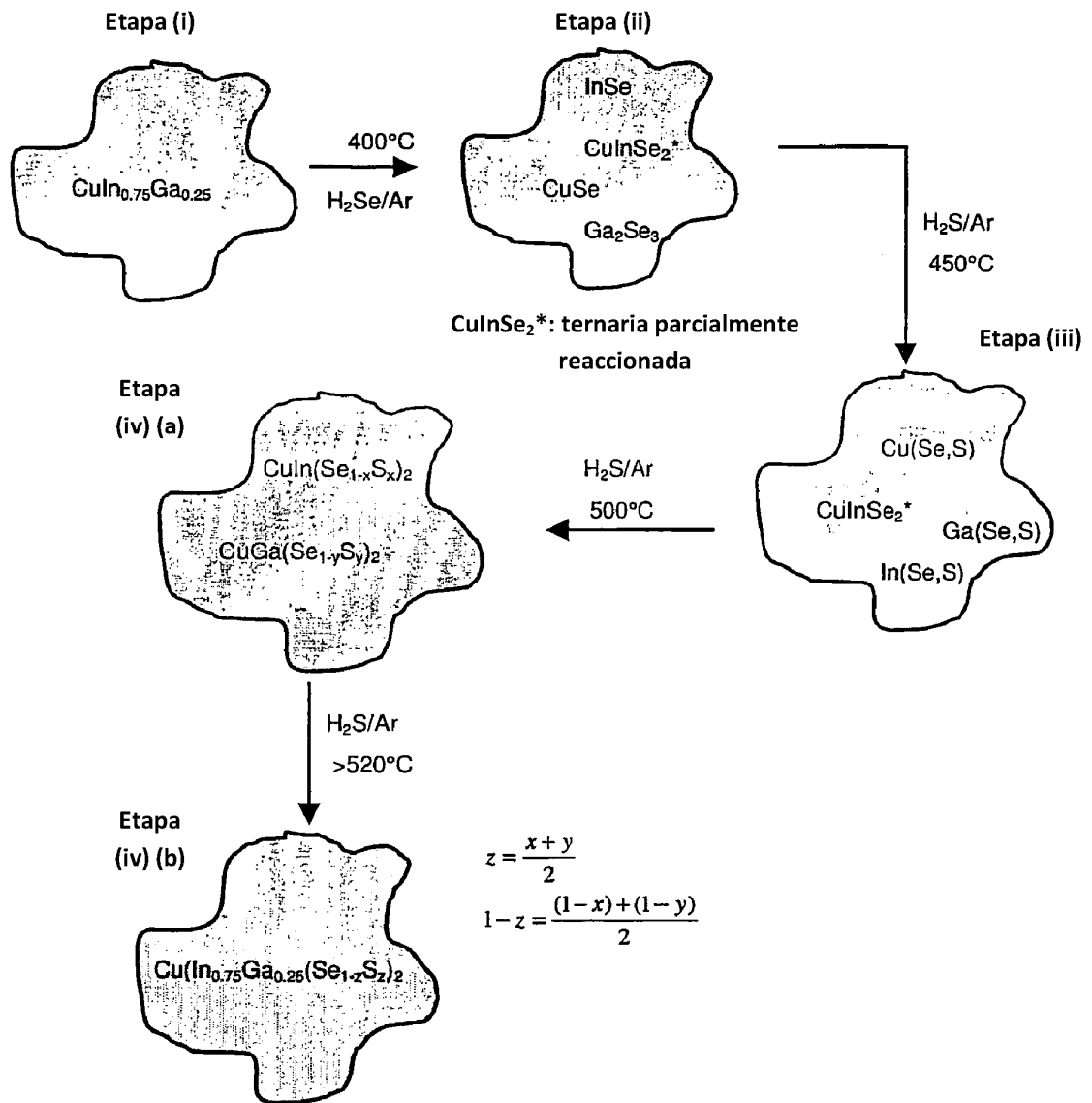


Figura 1

Intensidad (u.a.)

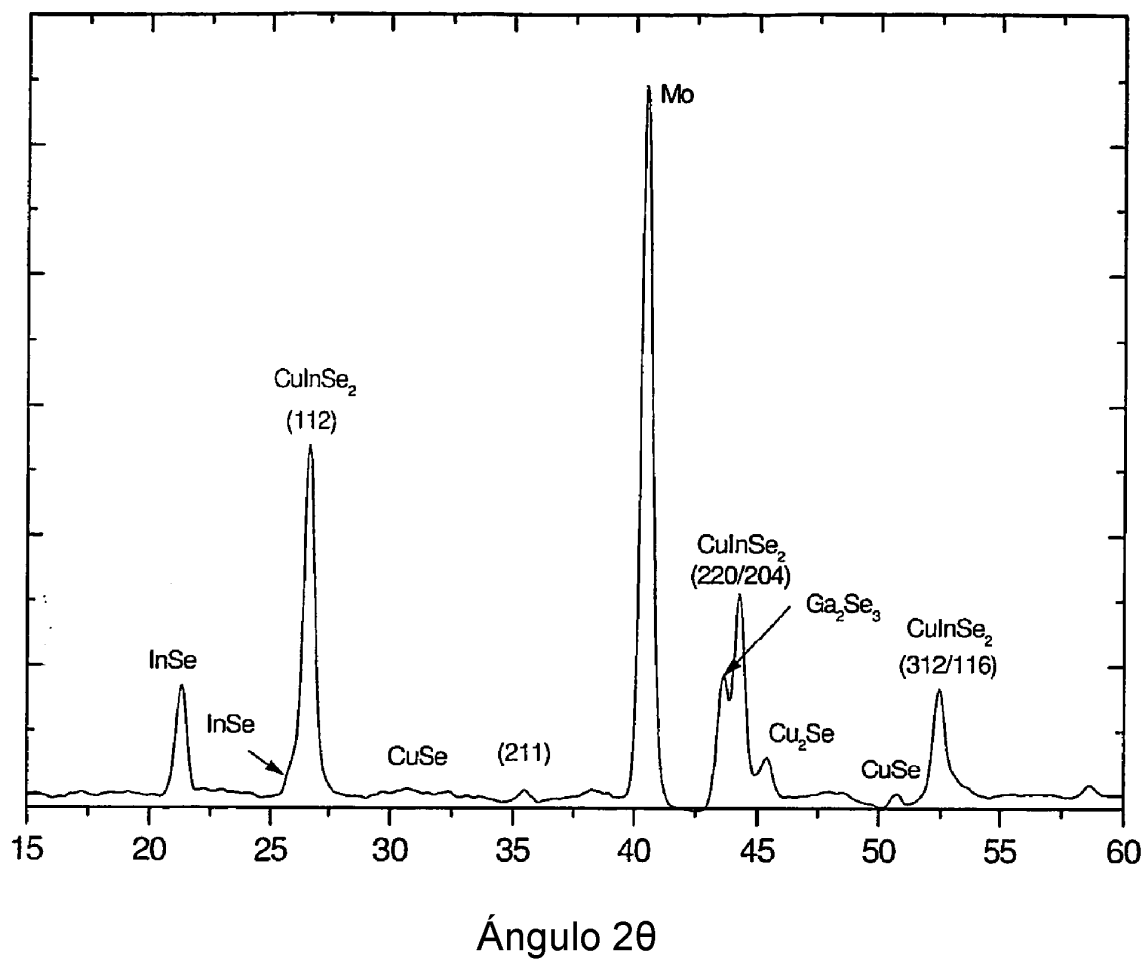


Figura 2.1

Intensidad (u.a.)

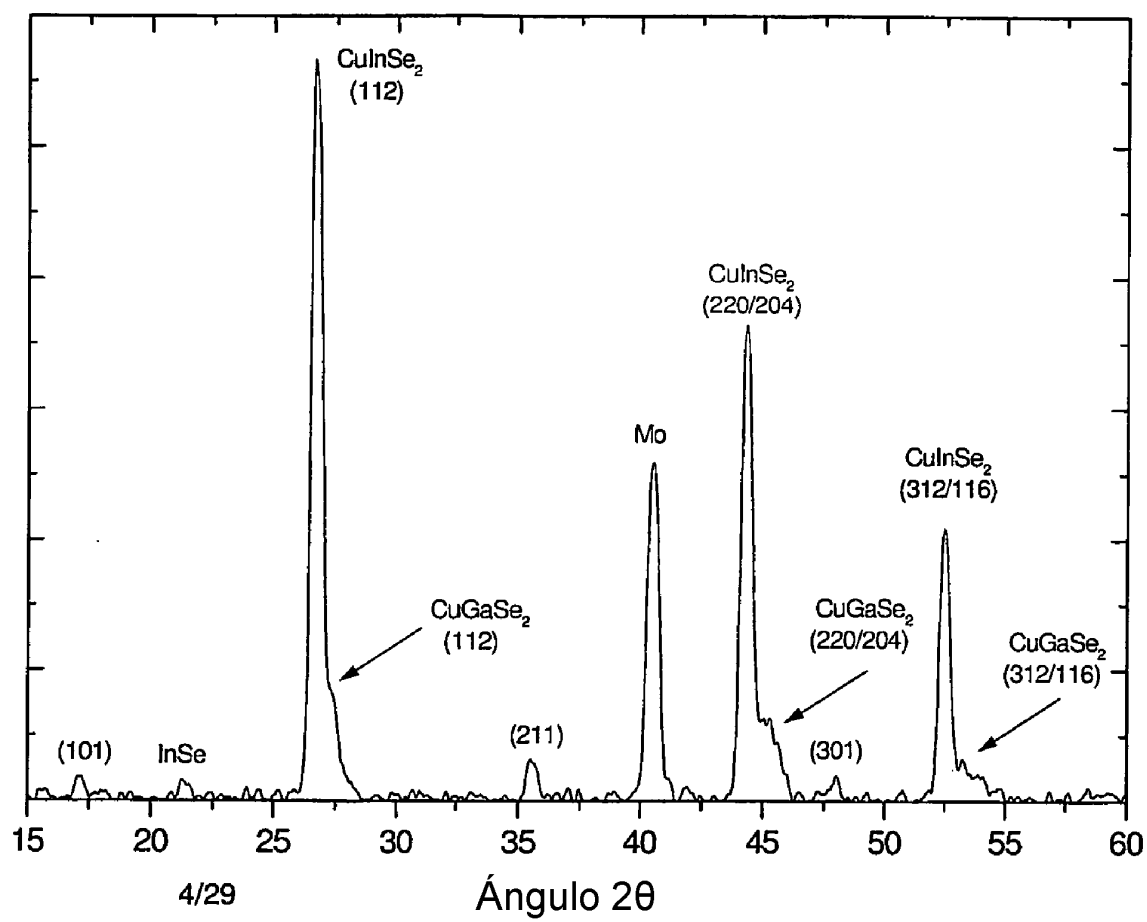


Figura 2.2

Intensidad (recuentos)

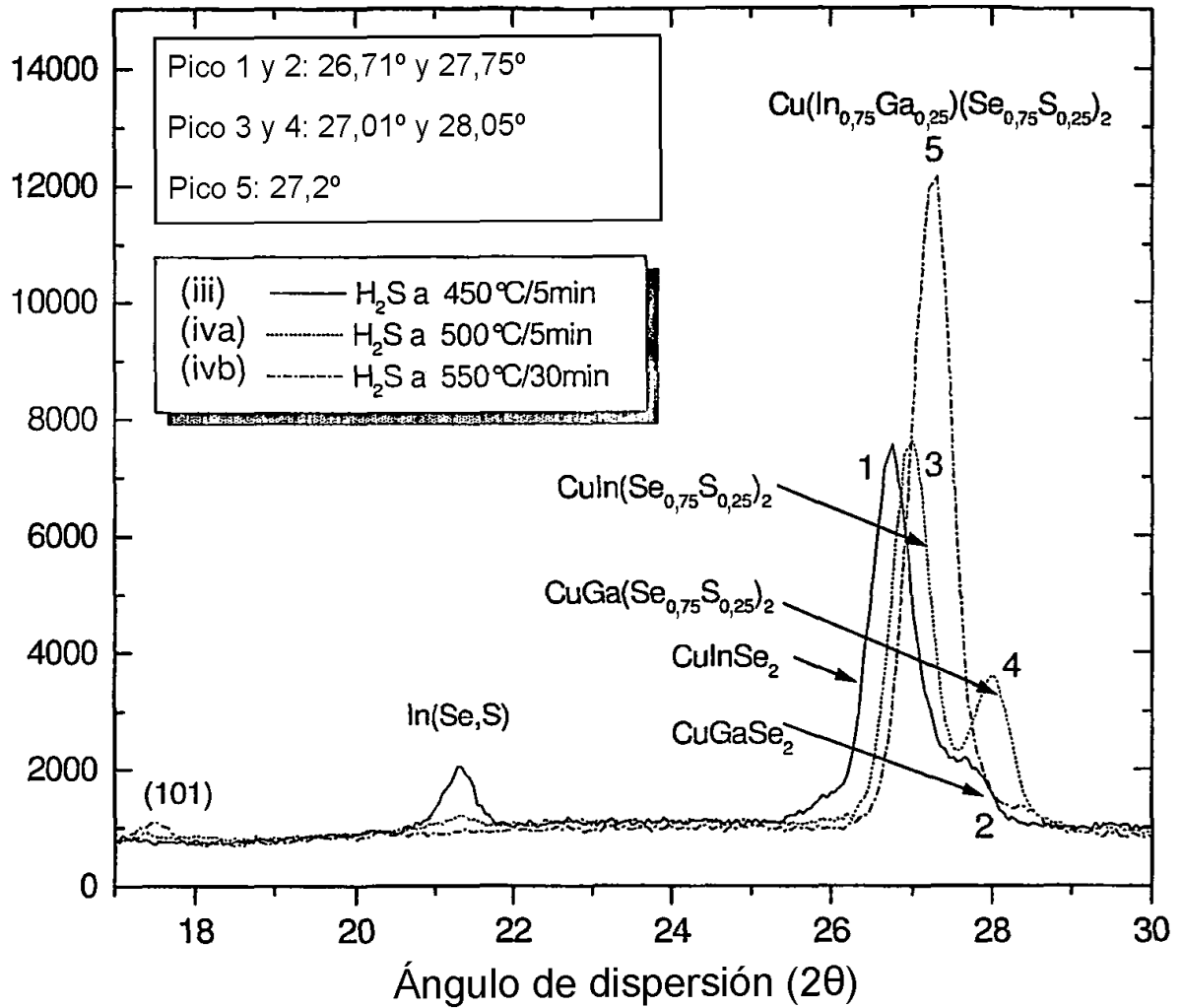


Figura 3

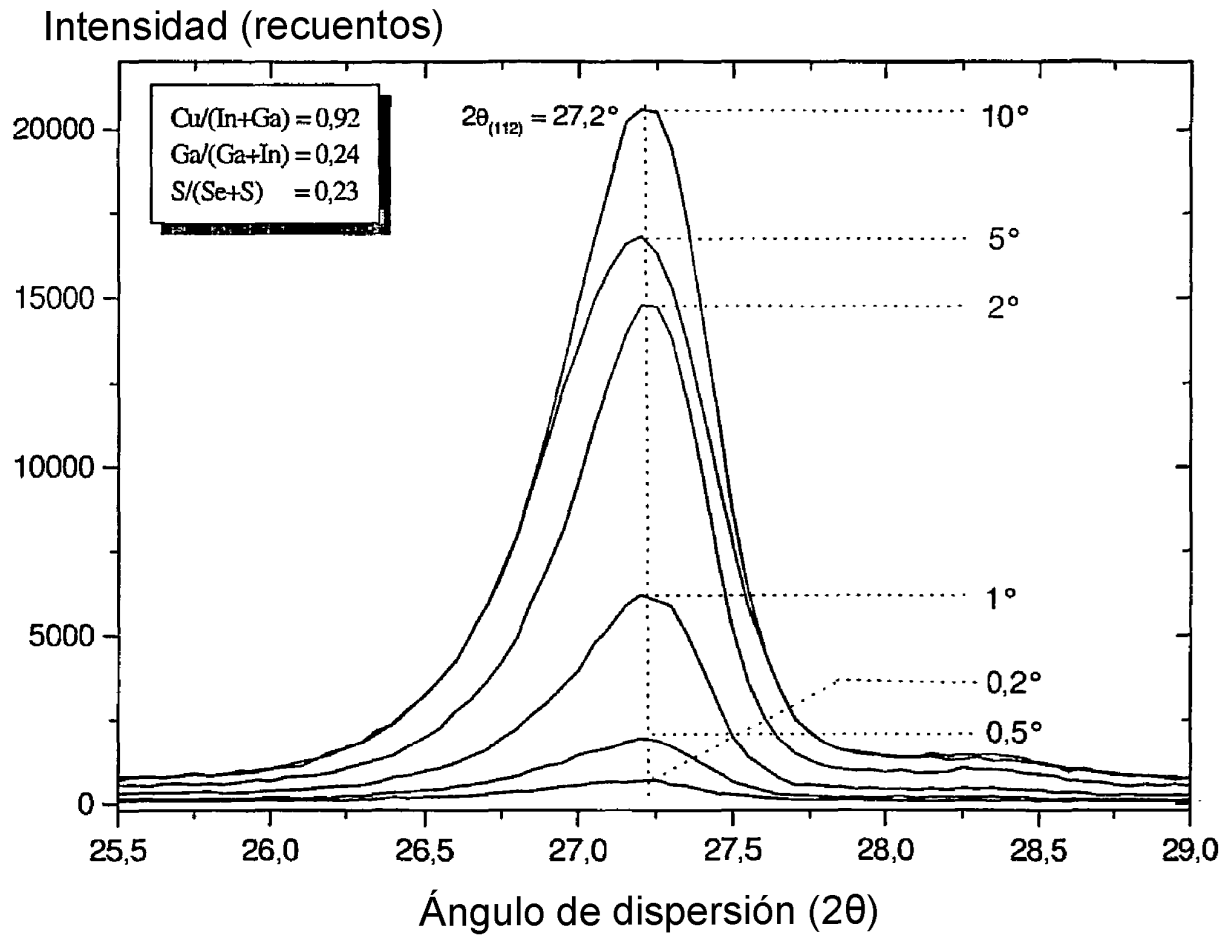


Figura 4.1

Intensidad (unidades)

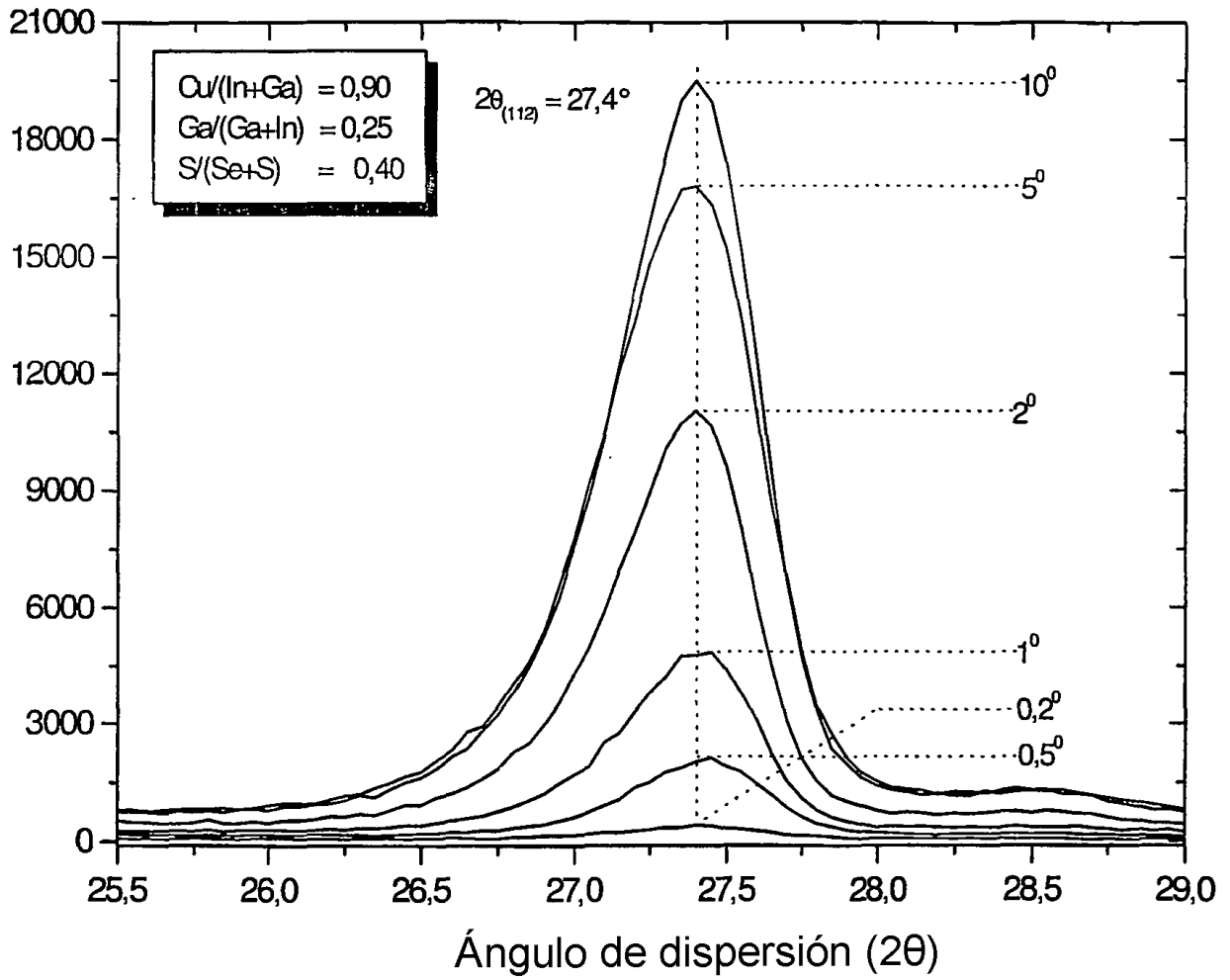


Figura 4.2

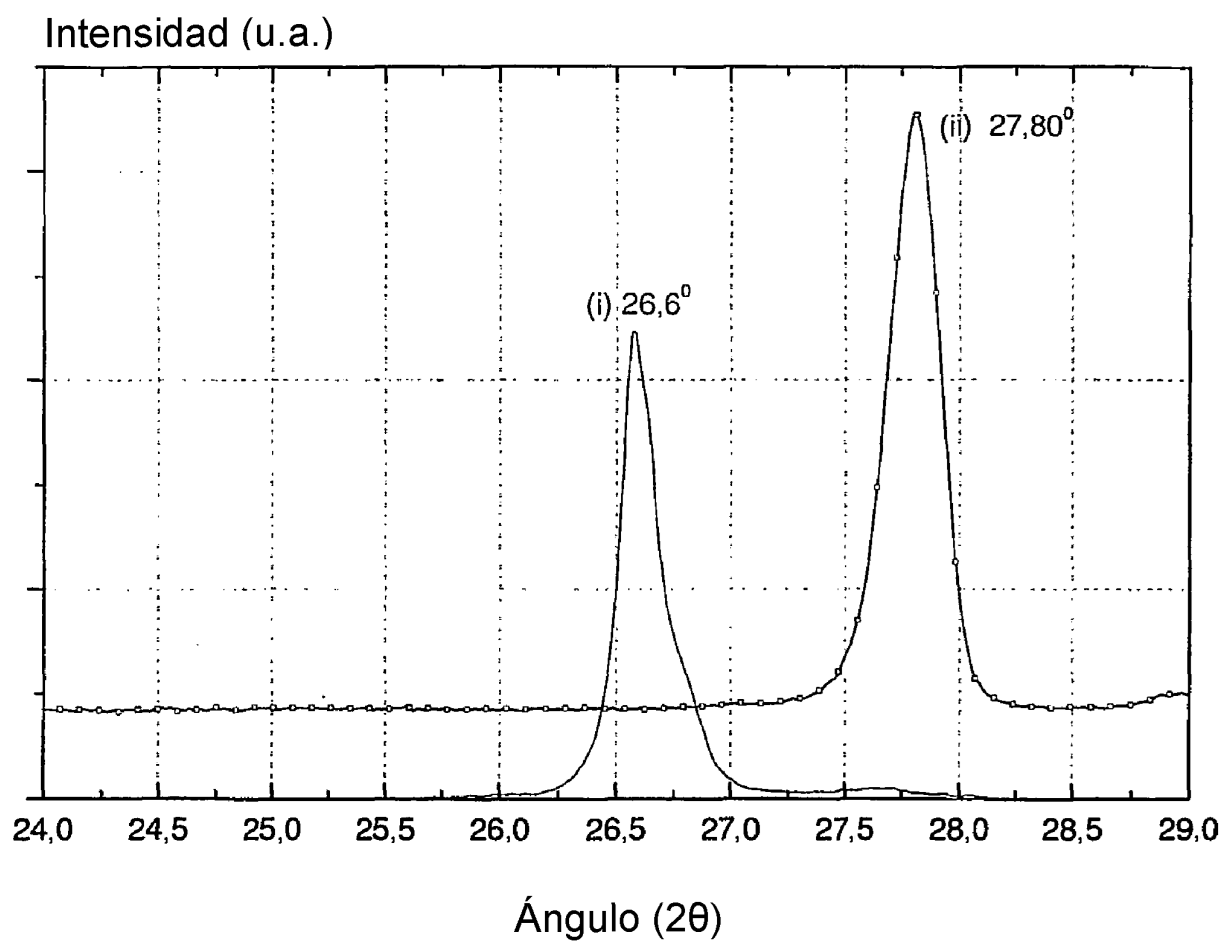


Figura 5

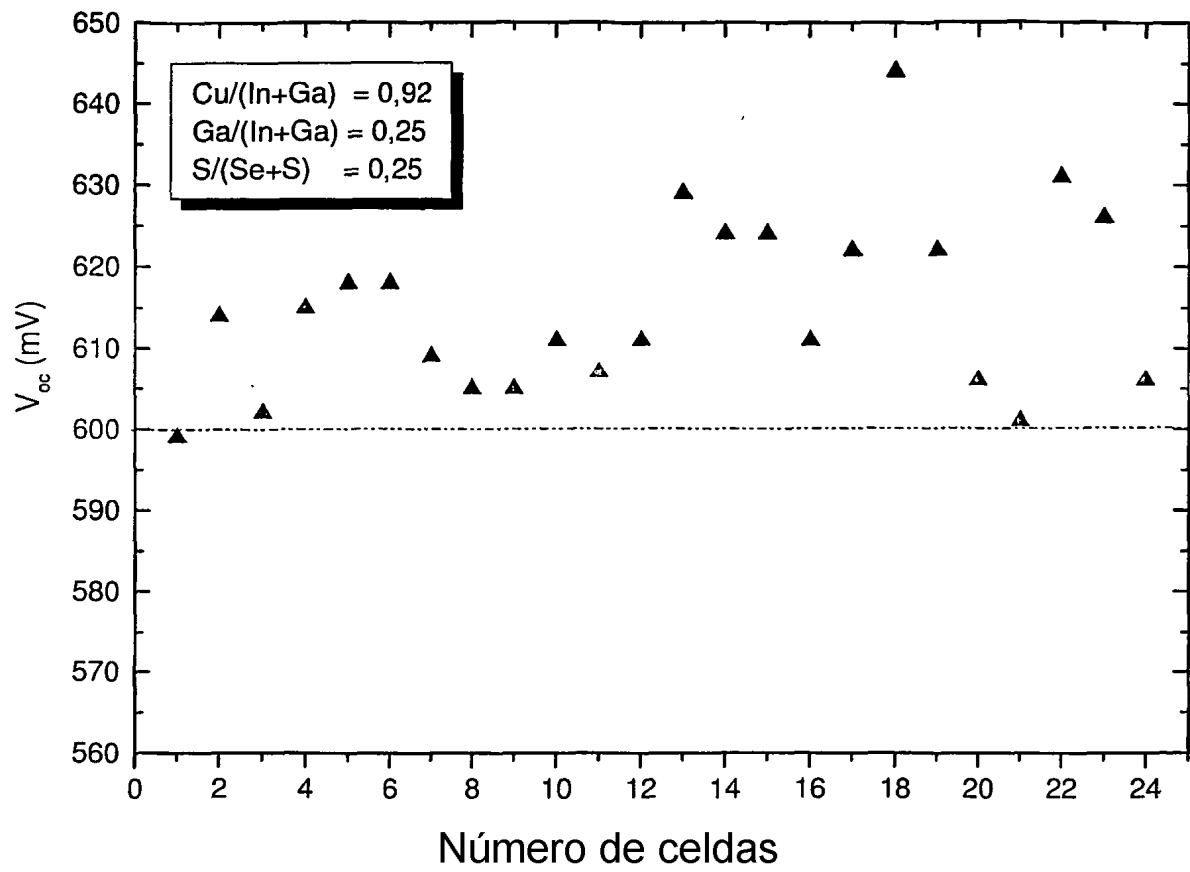


Figura 6

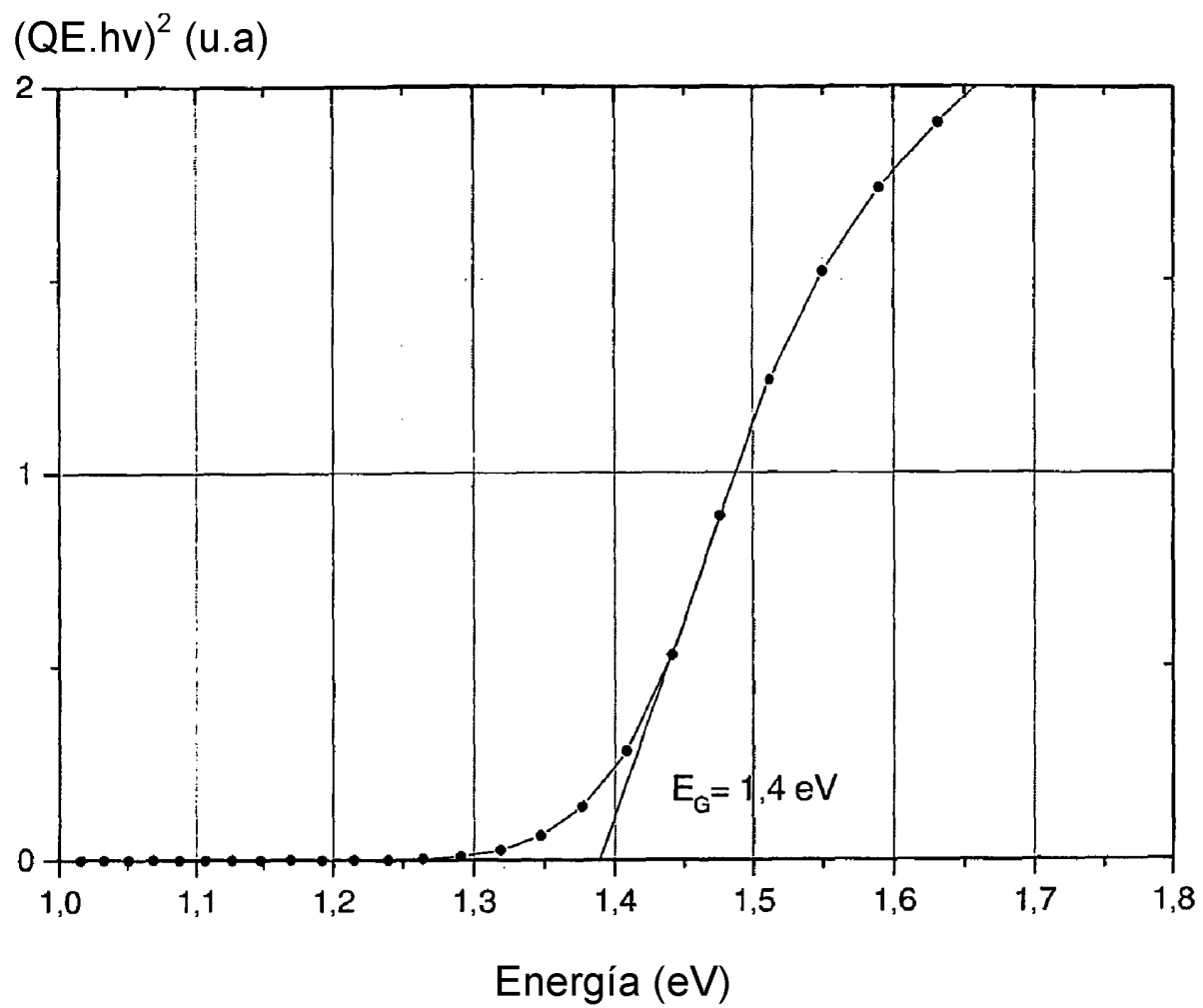


Figura 7

Intensidad (u.a.)

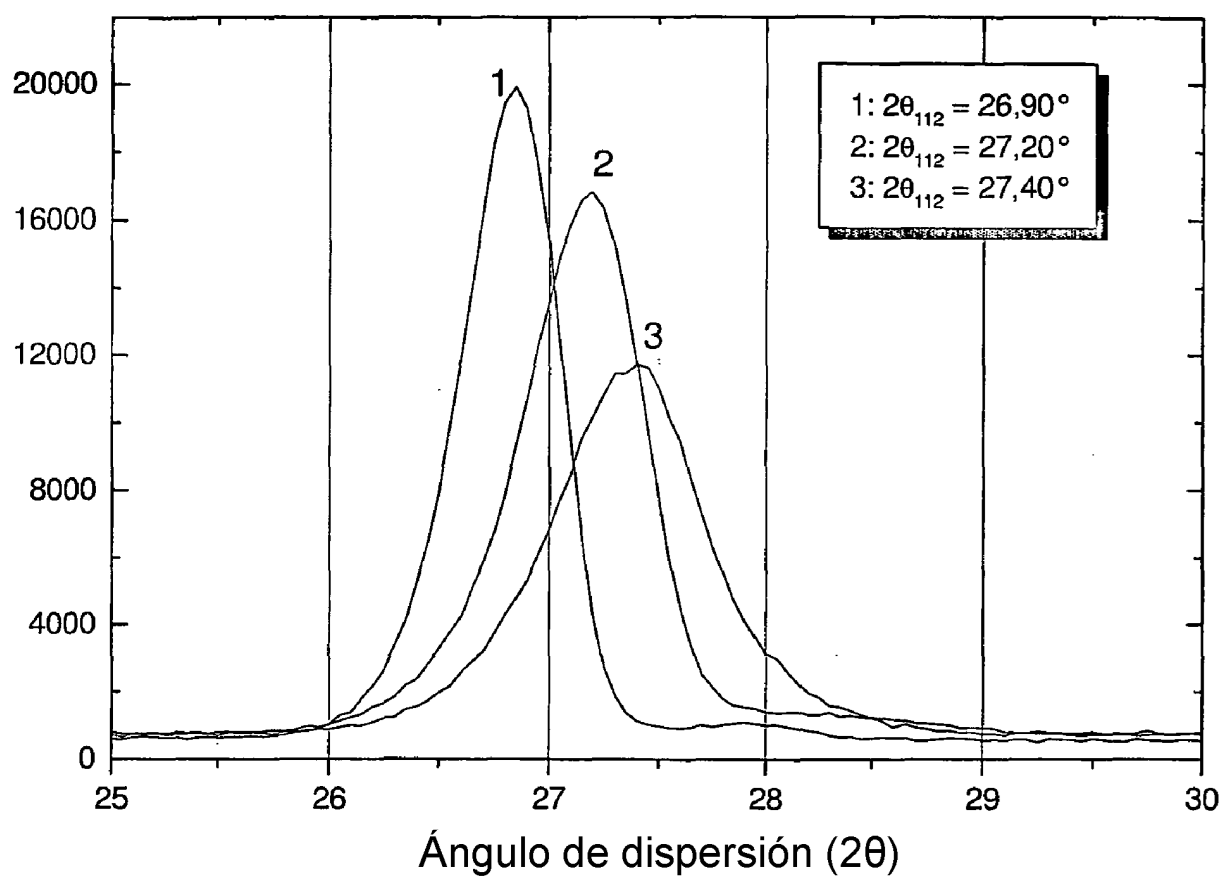


Figura 8

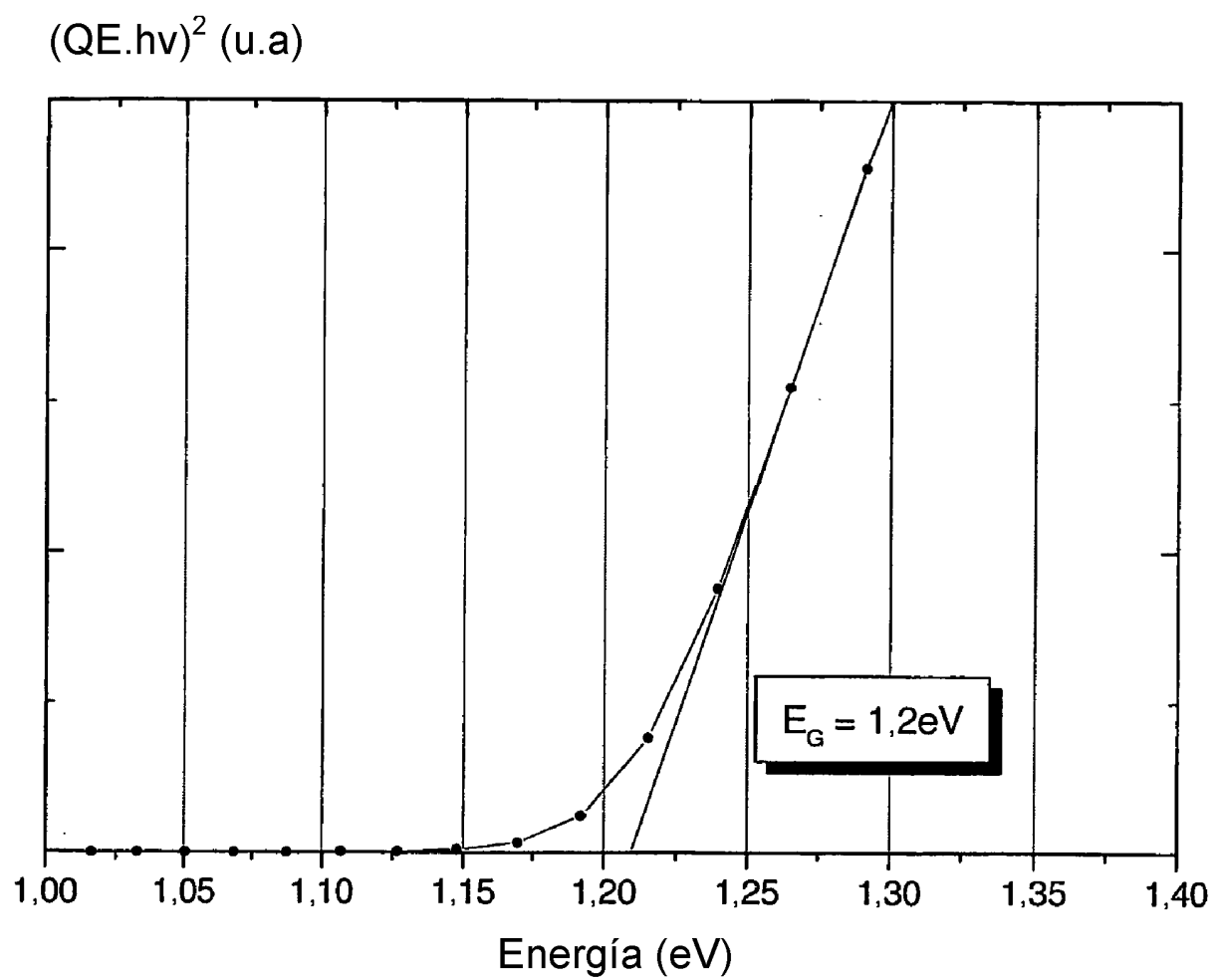


Figura 9

Banda prohibida (eV)

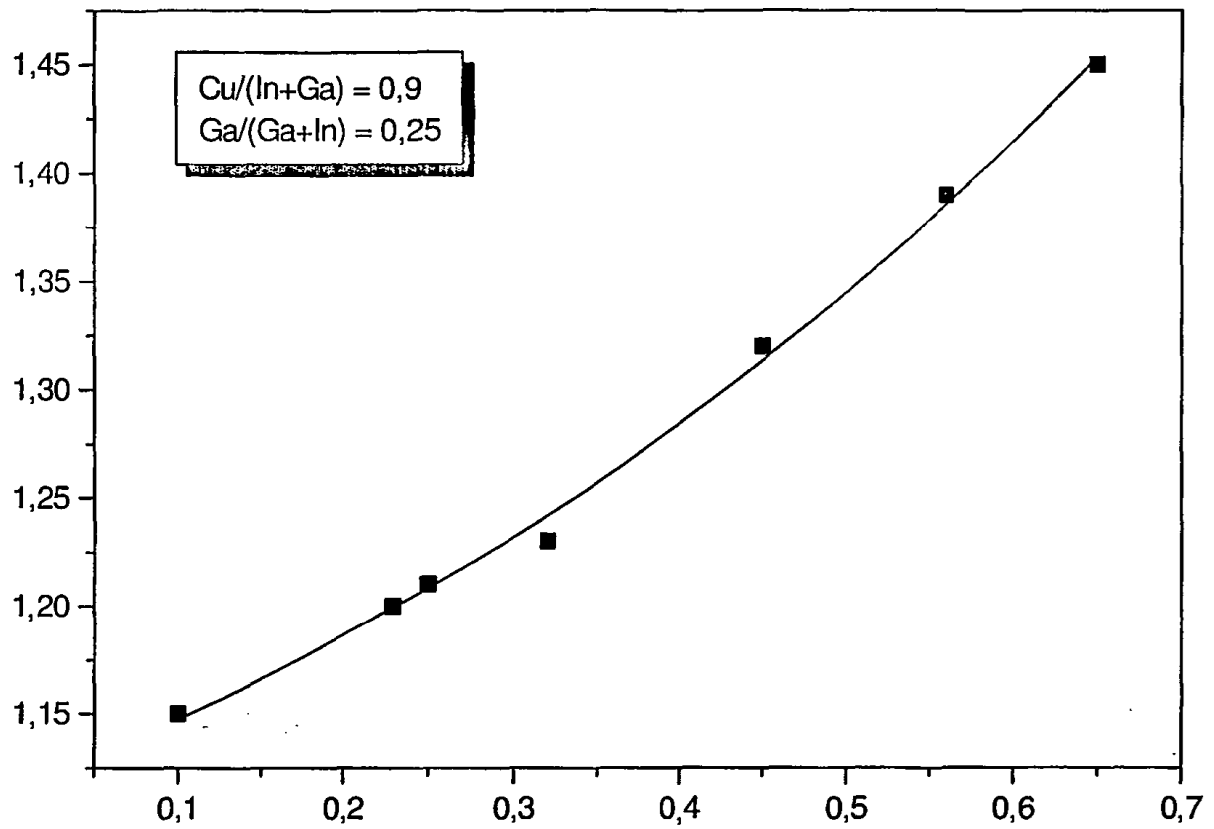


Figura 10

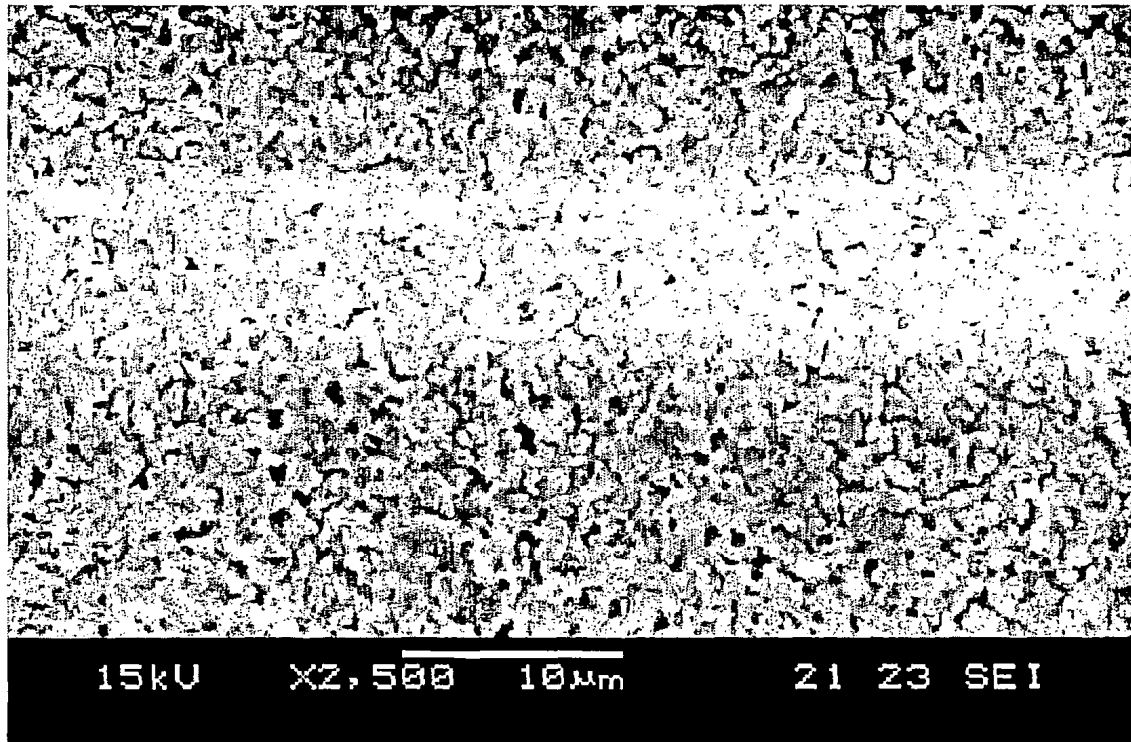


Figura 11

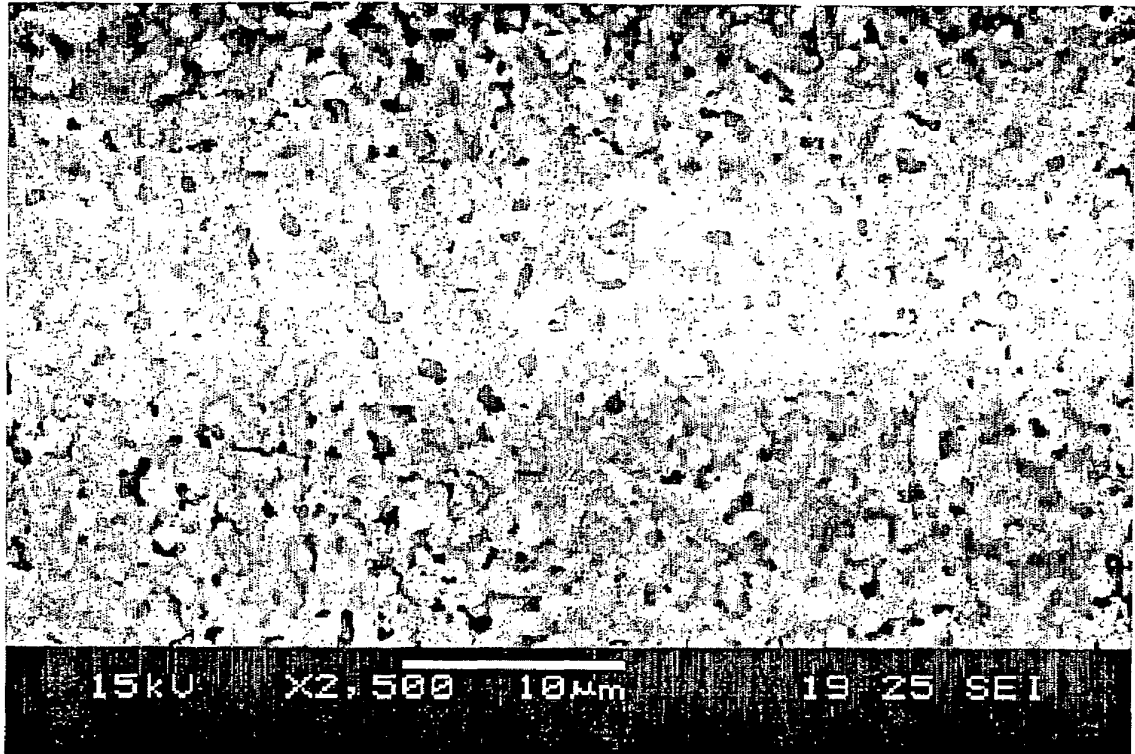


Figura 12

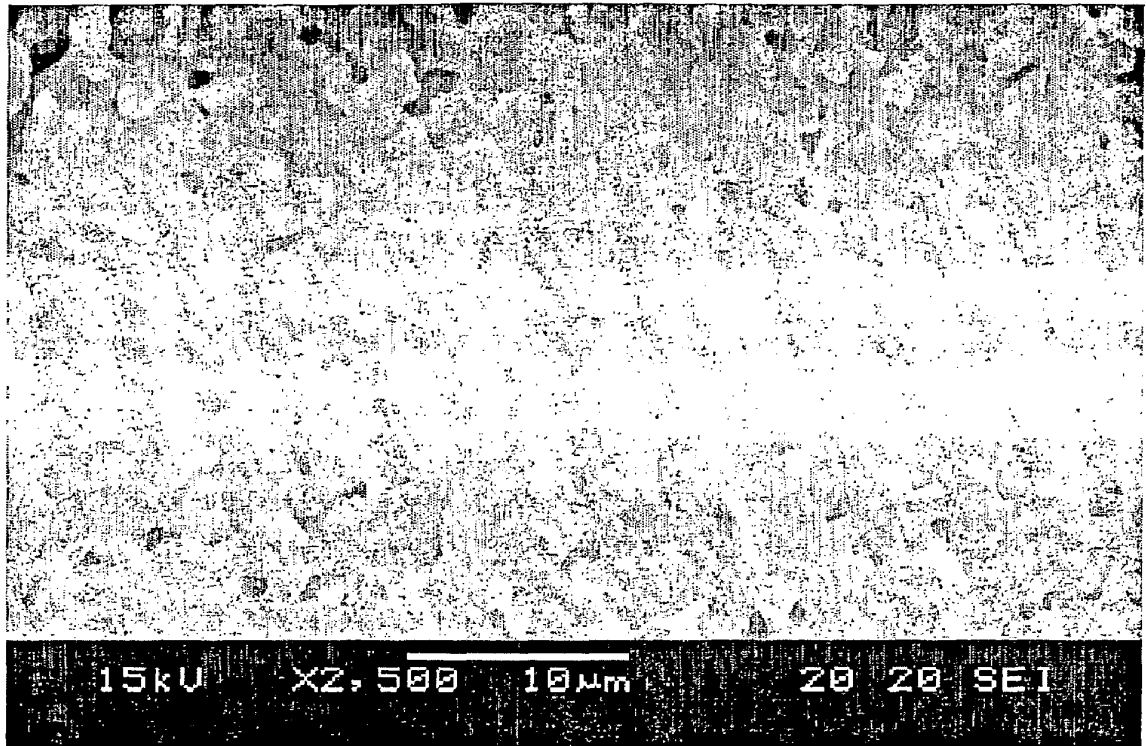


Figura 13

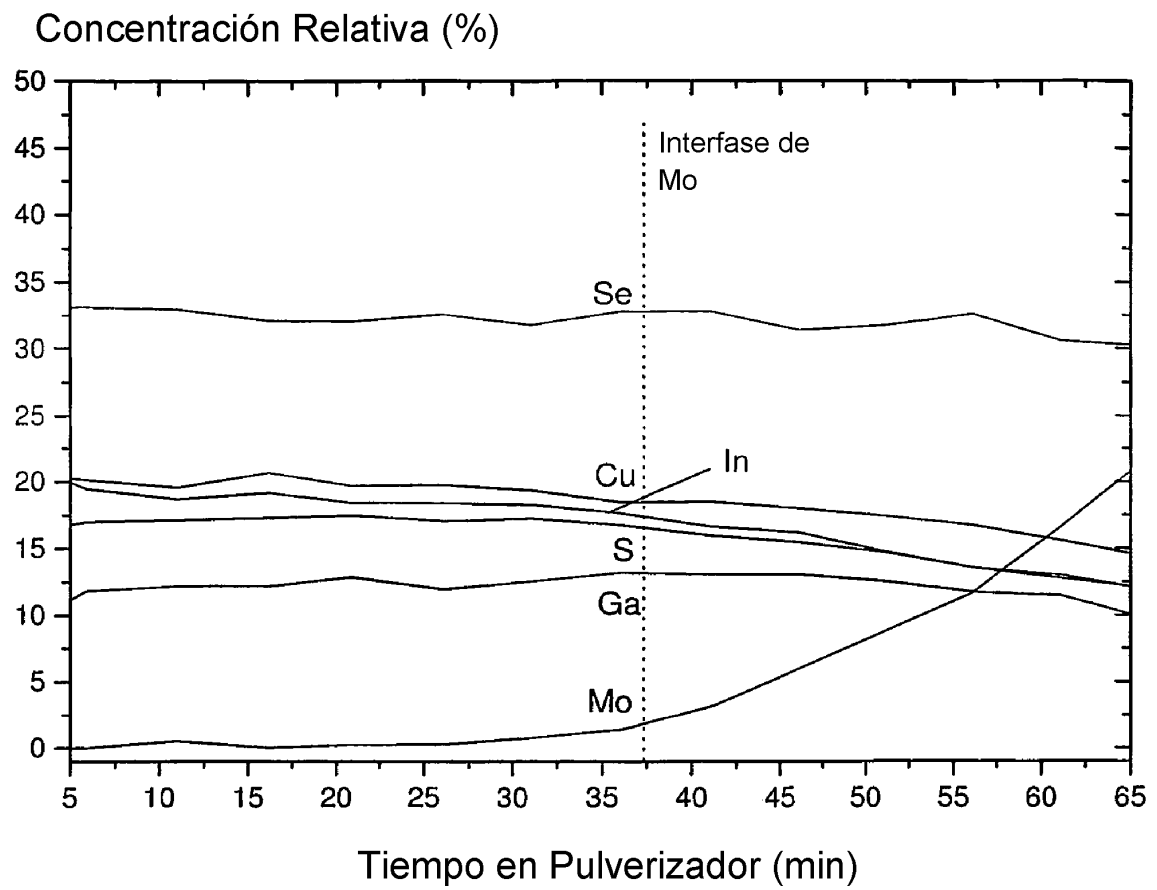


Figura 14

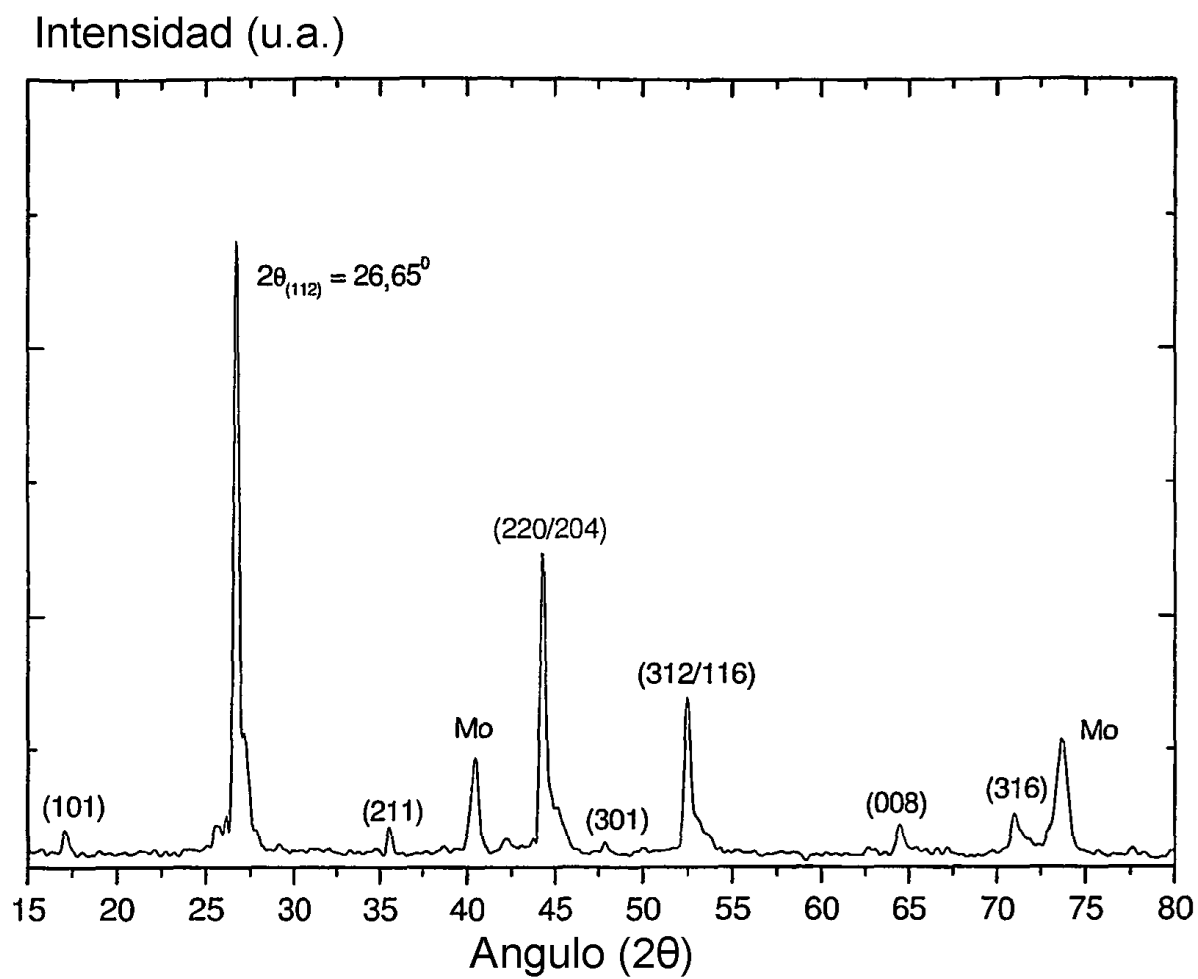


Figura 15.1

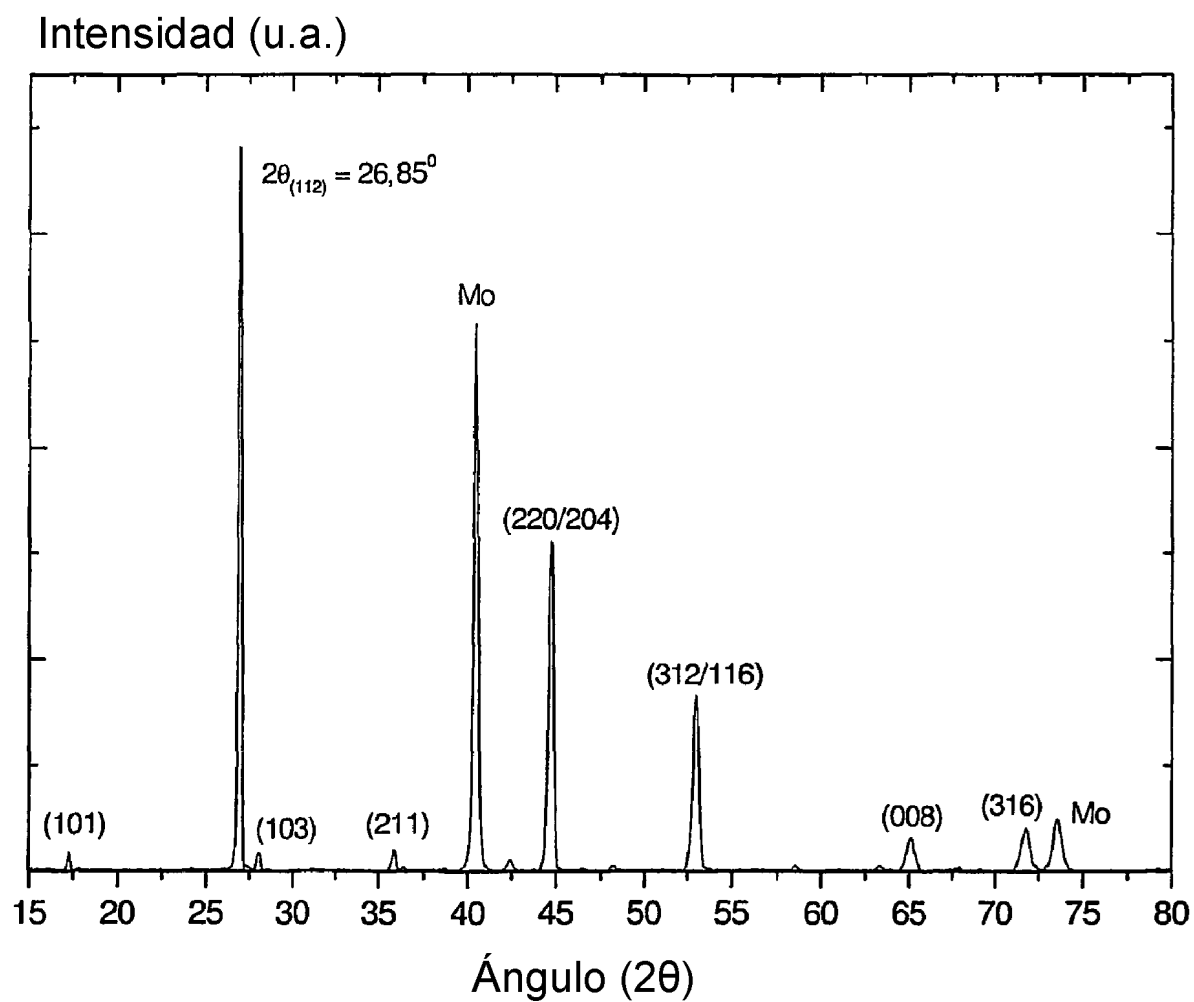


Figura 15.2

Intensidad (recuentos)

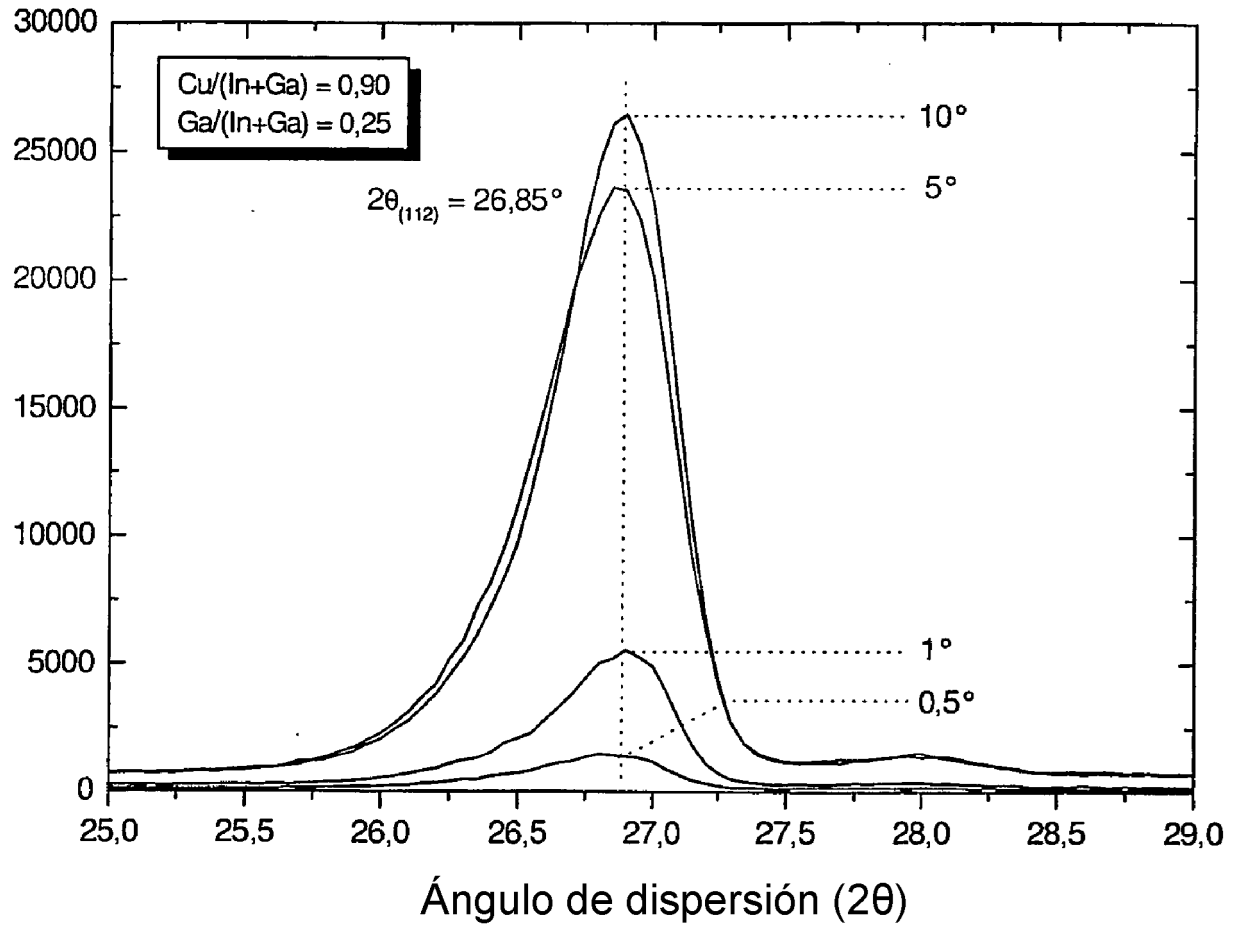


Figura 16

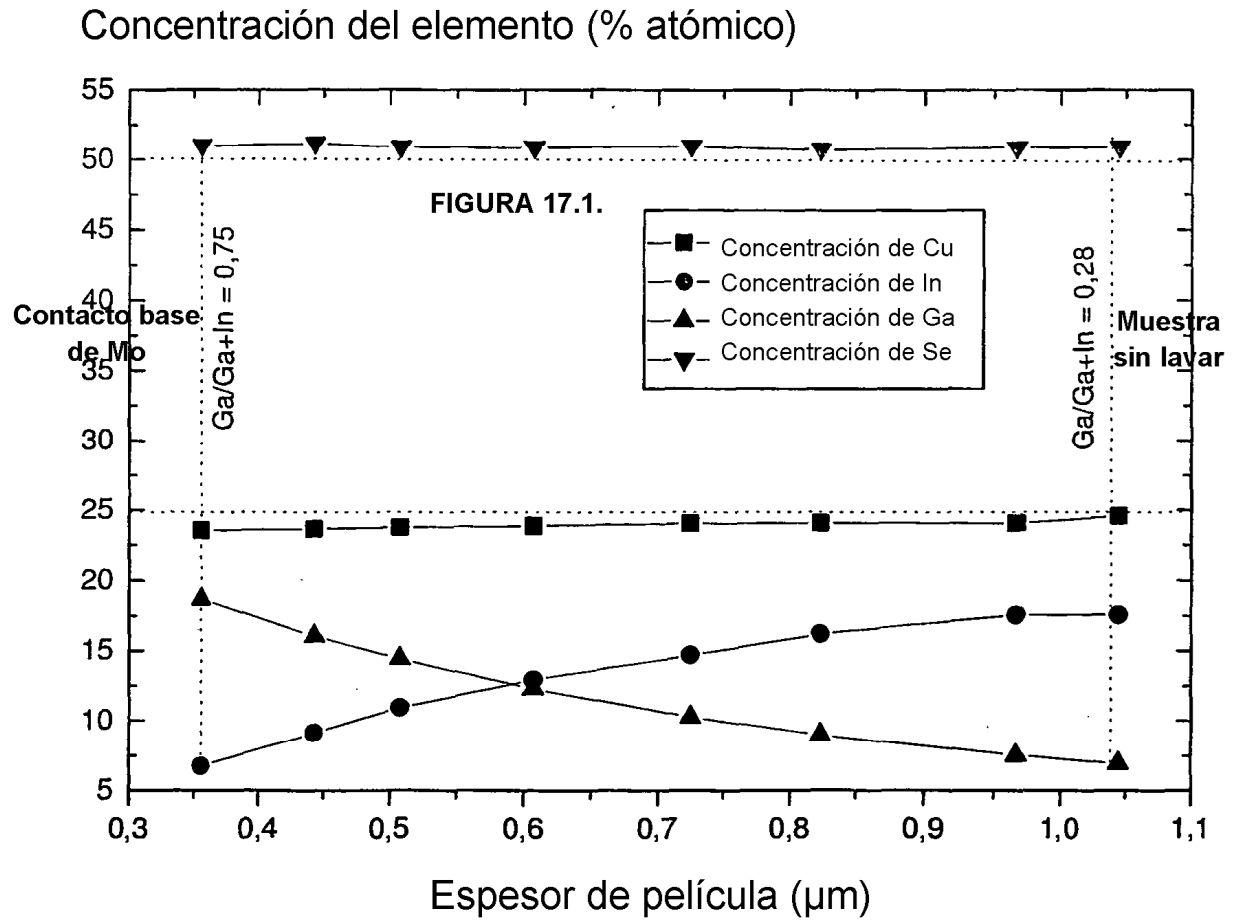


Figura 17.1

Concentración del elemento (% atómico)

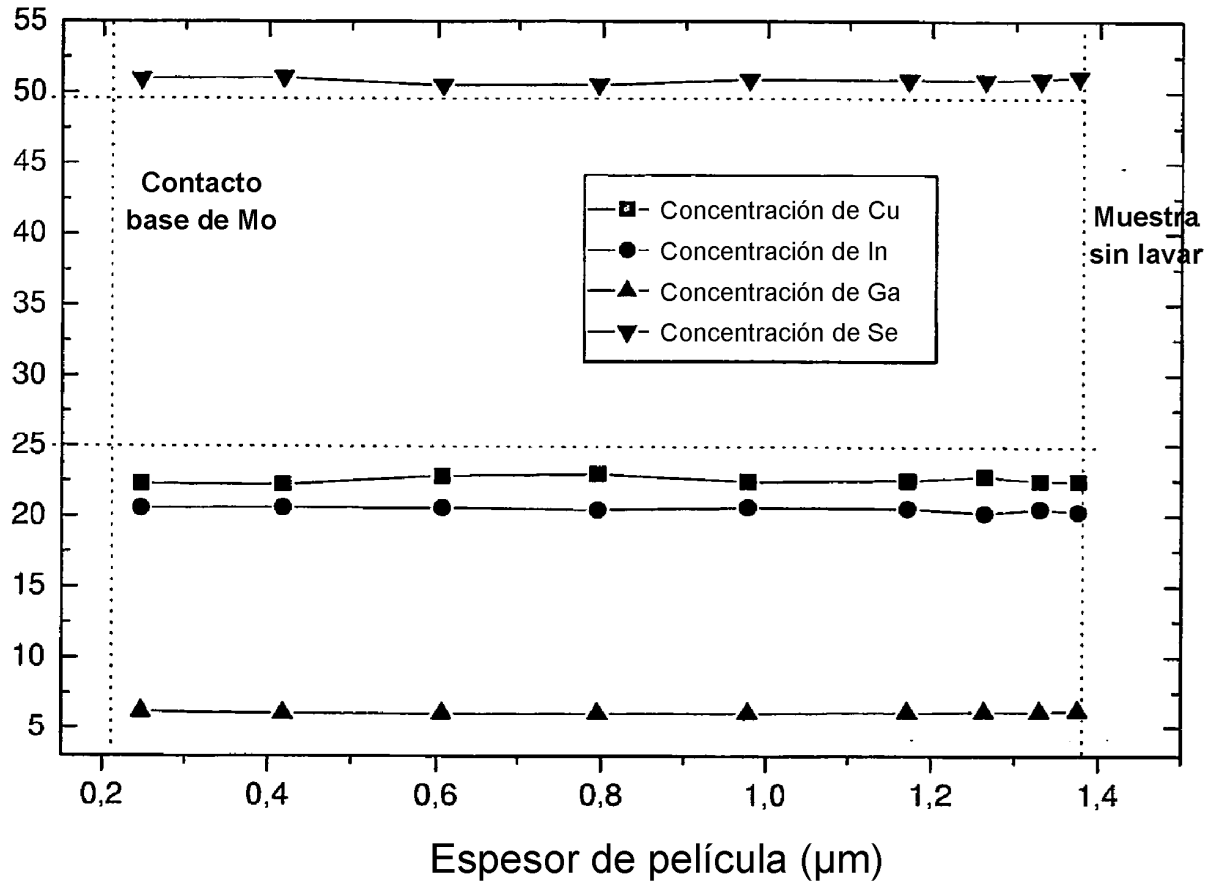


Figura 17.2

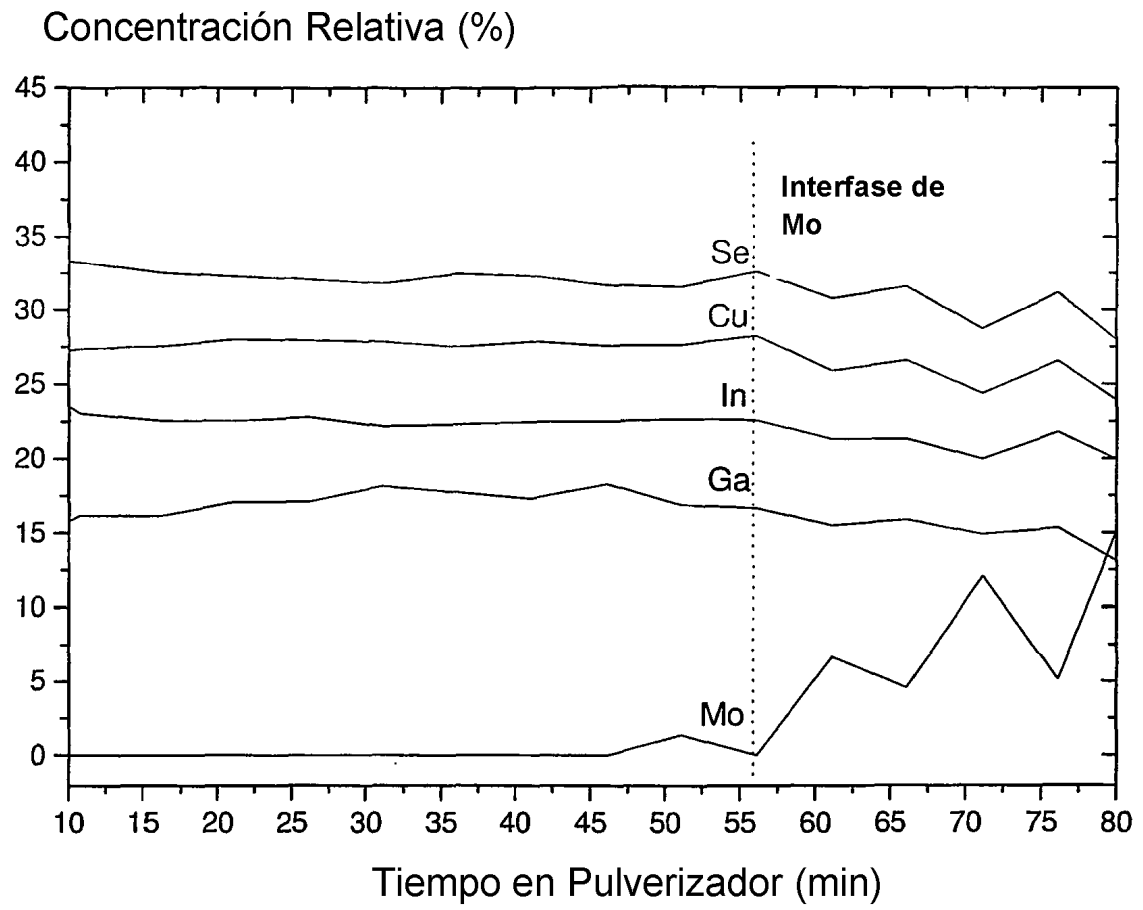


Figura 18

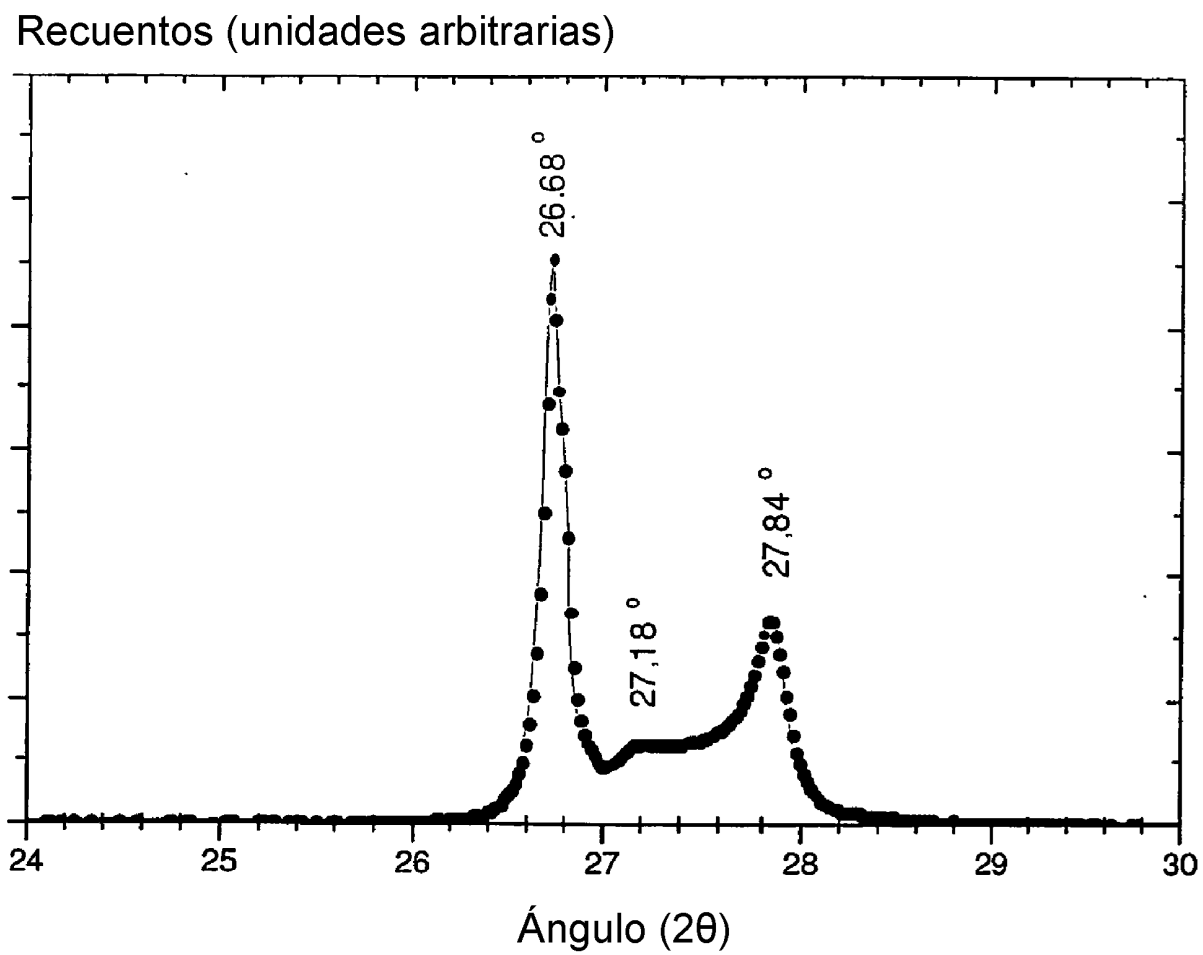


Figura 19

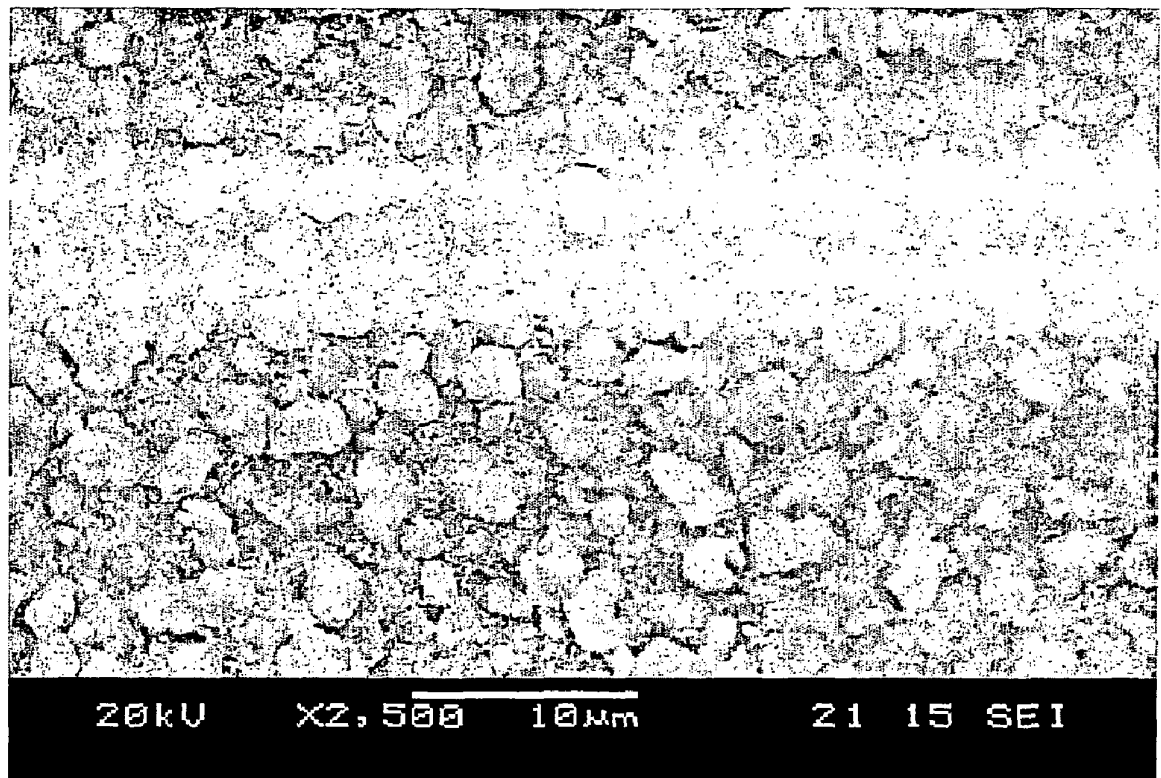


Figura 20

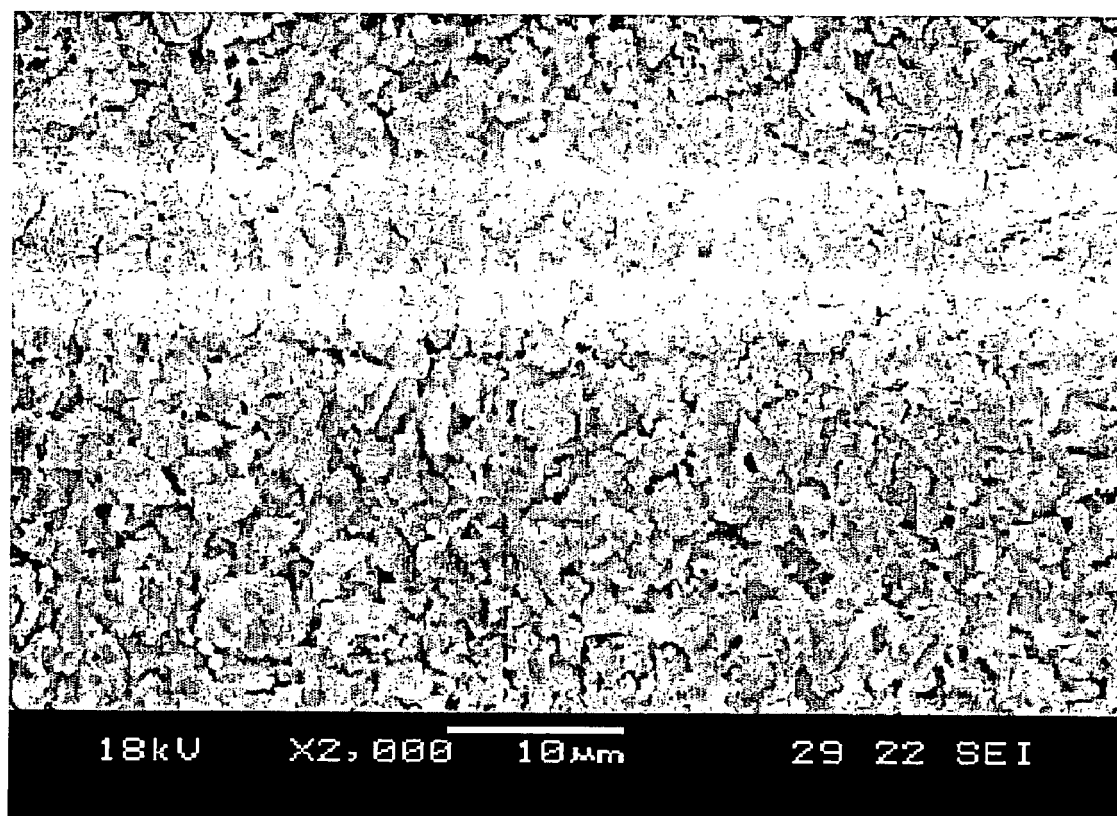


Figura 21

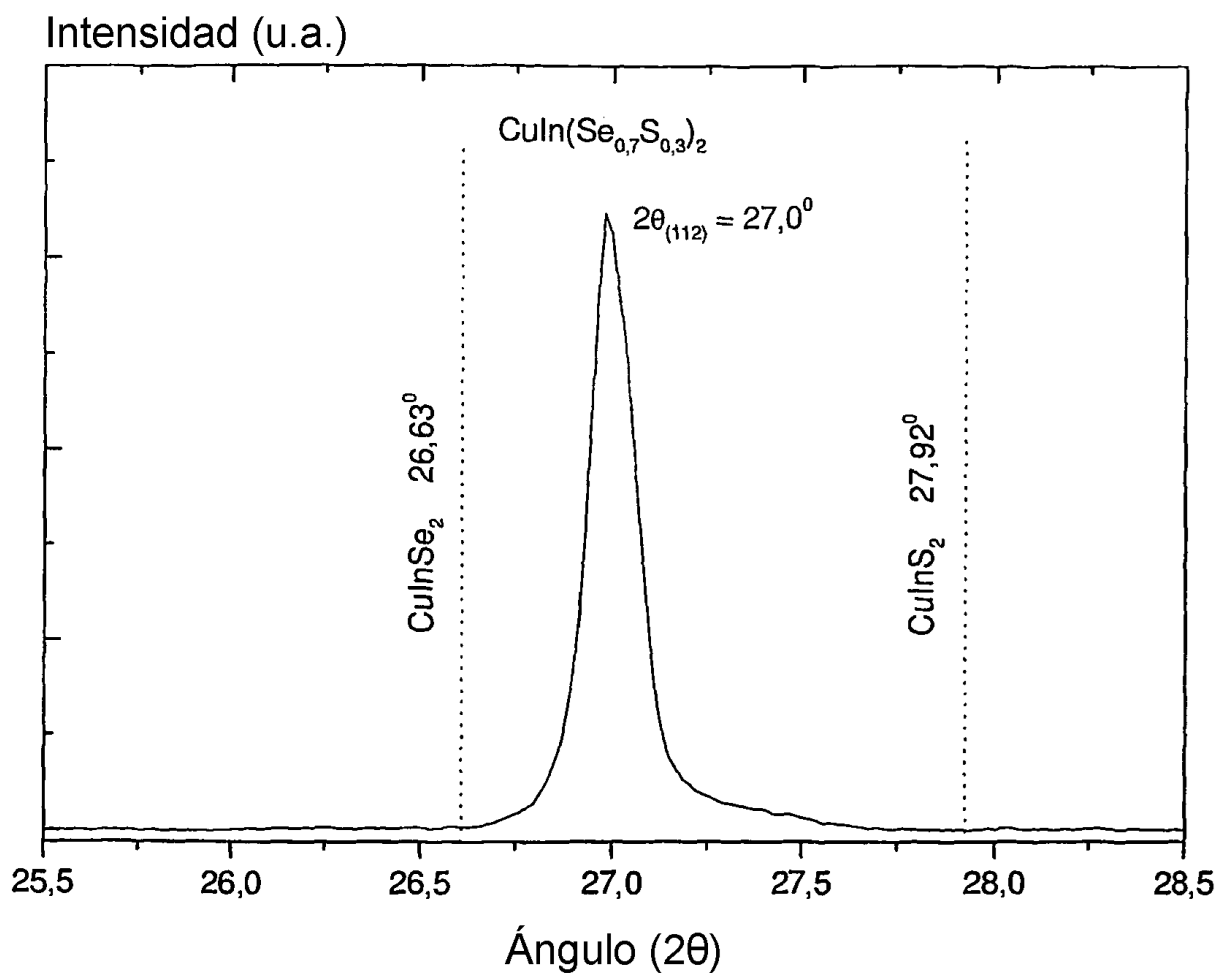


Figura 22

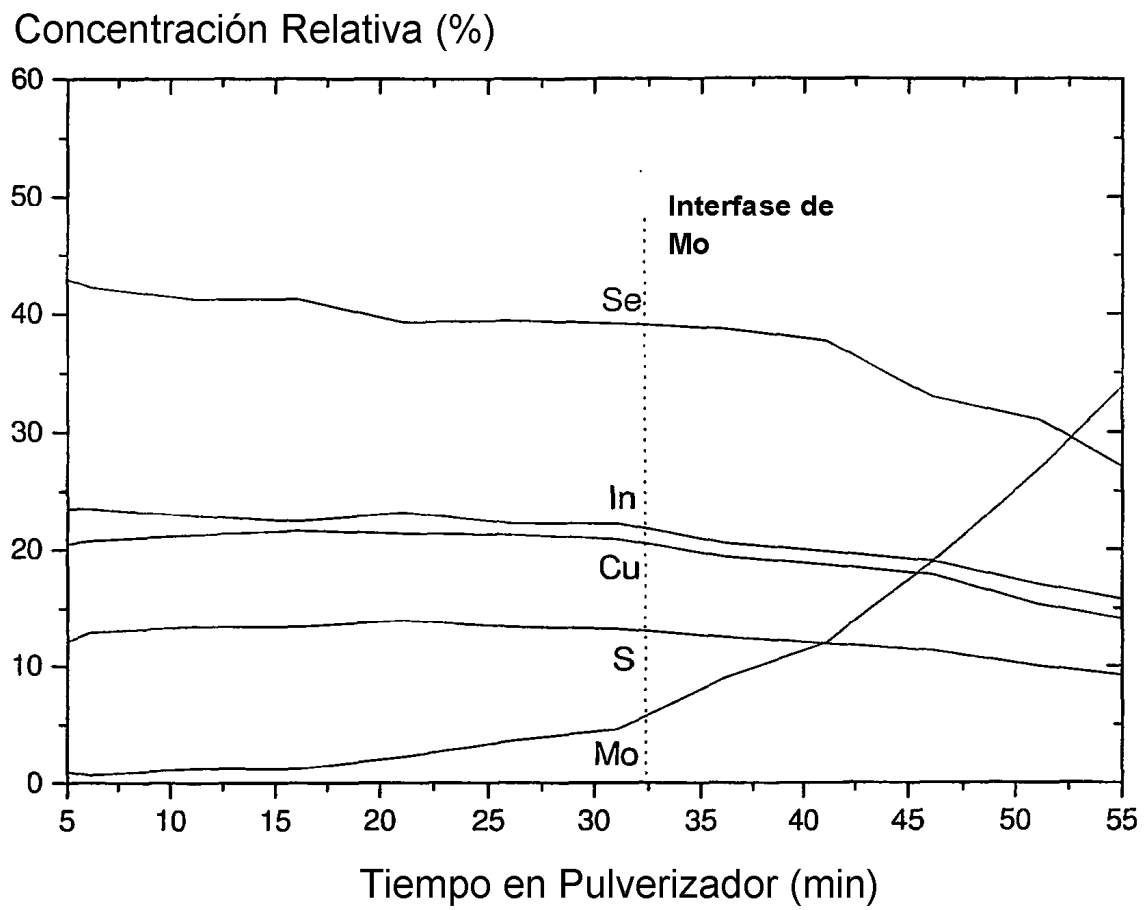


Figura 23

Intensidad (recuentos)

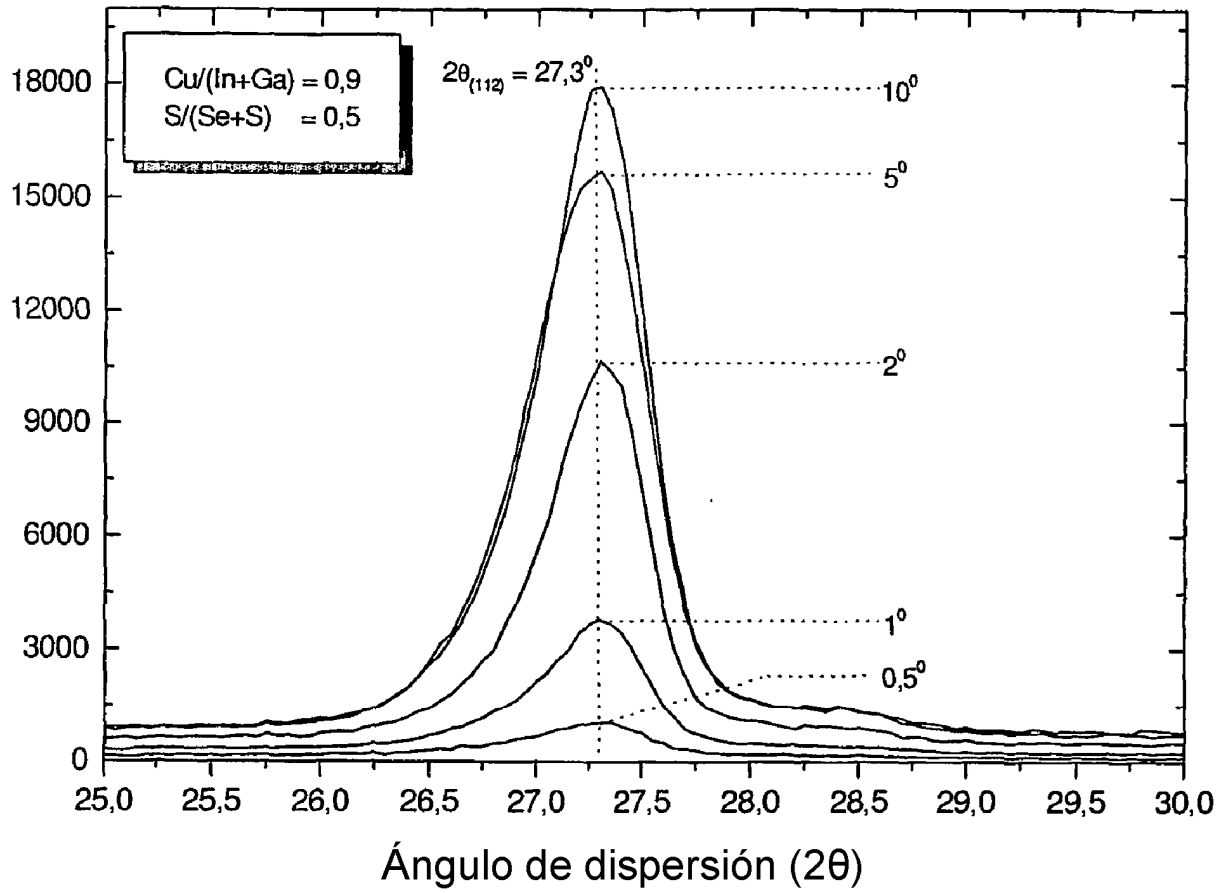


Figura 24