

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 909 538**

51 Int. Cl.:

H01L 21/36 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.06.2014** **PCT/EP2014/063747**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2014** **WO14207226**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2014** **E 14734459 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.02.2022** **EP 3014652**

54 Título: **Sistema de capas para células solares de capa delgada con capa tampón de sulfuro de sodio e indio**

30 Prioridad:

27.06.2013 EP 13173956

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

06.05.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 909 538 T3

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

DESCRIPCIÓN

Sistema de capas para células solares de capa delgada con capa tampón de sulfuro de sodio e indio

5 La presente invención pertenece al campo técnico de la producción de células solares de capa delgada y se refiere a un sistema de capas para células solares de capa delgada y a un procedimiento para la producción de dicho sistema de capas.

10 Los sistemas de capas fotovoltaicos para células solares para la conversión directa de la luz solar en energía eléctrica se conocen suficientemente. El término "células solares de capa delgada" se refiere a sistemas de capas con un espesor de solo unos pocos micrómetros que necesitan sustratos (portadores) para una resistencia mecánica suficiente. Los sustratos conocidos comprenden vidrio inorgánico, plásticos (polímeros) o metales, en particular aleaciones metálicas, y pueden estar equipados como placas rígidas o láminas flexibles dependiendo del espesor de capa respectivo y las propiedades de material específicas.

15 Los sistemas de capas para células solares de capa delgada están presentes en el mercado en distintas realizaciones, de acuerdo con el sustrato y los materiales aplicados. Los materiales se eligen de modo que se aproveche al máximo el espectro solar incidente. Debido a las propiedades físicas y la manejabilidad tecnológica, los sistemas de capas con silicio amorfo, micromorfo o policristalino, telururo de cadmio (CdTe), arseniuro de galio (GaAs), sulfuro de seleniuro de cobre, indio (galio) $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, sulfoseleniuro de cobre, zinc y estaño (CZTS del grupo de la kesterita) así como semiconductores orgánicos son especialmente adecuados para células solares de capa delgada. El semiconductor pentenario $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ pertenece al grupo de semiconductores de calcopirita, que a menudo se denominan como CIS (diseleniuro o sulfuro de cobre e indio) o CIGS (diseleniuro de cobre, indio y galio, disulfuro de cobre, indio y galio o disulfoseleniuro de cobre, indio y galio). S en la abreviatura CIGS puede significar selenio, azufre o una mezcla de ambos calcógenos.

20 Las actuales células solares de capa delgada y módulos solares a base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ requieren una capa tampón entre una capa absorbente de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ conductora p y un electrodo frontal conductor n. El electrodo frontal contiene normalmente óxido de zinc (ZnO). De acuerdo con el conocimiento actual, esta capa tampón posibilita la adaptación electrónica entre el material absorbente y el electrodo frontal. Además, ofrece una protección contra daños de pulverización catódica en la etapa de proceso posterior de depositar el electrodo frontal mediante pulverización catódica con magnetron de CC. Adicionalmente evita el flujo de corriente de zonas de buena conducción electrónica a zonas de mala conducción mediante la creación de una capa tampón de alta impedancia entre los semiconductores p y n.

30 Hasta ahora se ha utilizado sulfuro de cadmio (CdS) lo más frecuentemente como capa tampón. Para poder generar una buena eficiencia de la célula, el sulfuro de cadmio se ha depositado por vía química húmeda en un proceso de baño químico (proceso CBD). Sin embargo, a ello está ligado el inconveniente de que el proceso químico húmedo no encaja bien en el desarrollo del proceso de producción actual de células solares de capa delgada de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$.

35 Otro inconveniente de la capa tampón de CdS consiste en que contiene el metal pesado tóxico cadmio. De este modo se originan mayores costes de producción, ya que se deben tomar mayores precauciones de seguridad en el proceso de producción, por ejemplo, al eliminar las aguas residuales. La eliminación del producto puede generar mayores costes para el cliente, ya que el fabricante se podría obligar a retirar, eliminar o reciclar el producto de acuerdo con la legislación local.

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

45 Sin embargo, estos materiales aún no son adecuados como tampón para células solares en base a $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ para uso comercial, ya que no alcanzan las mismas eficiencias que aquellas con una capa tampón de CdS . La eficiencia describe la relación entre la potencia radiada y la potencia eléctrica generada de una célula solar y es de hasta aproximadamente un 20 % para las capas tampón de CdS para células de laboratorio en áreas pequeñas, así como entre un 10 % y un 15 % para módulos de gran superficie. Además, las capas tampón alternativas muestran inestabilidades, efectos de histéresis o degradaciones en la eficiencia demasiado grandes cuando se exponen a la luz, calor y/o humedad.

50 Otro inconveniente de las capas tampón de CdS consiste en que el sulfuro de cadmio es un semiconductor directo con una banda prohibida electrónica directa de aproximadamente 2,4 eV. Por lo tanto, en una célula solar de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$, la luz incidente se absorbe en gran medida ya incluso con espesores de capa de CdS de unos 10 nm. La luz absorbida en la capa tampón se pierde para el rendimiento eléctrico, ya que los portadores de carga generados se recombinan inmediatamente en esta capa y hay muchos defectos de cristal que actúan

como centros de recombinación en esta zona de la heterounión y en el material tampón. Como resultado, la eficiencia de la célula solar disminuye, lo que es desventajoso para una célula solar de capa delgada.

Un sistema de capas con una capa tampón a base de sulfuro de indio se conoce, por ejemplo, por el documento WO 2009/141132 A2. El sistema de capas se compone de un absorbedor de calcopirita de la familia CIGS y en particular de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ en conexión con una capa tampón de sulfuro de indio. Por ejemplo, la capa tampón de sulfuro de indio (In_yS_w) tiene una composición ligeramente rica en indio con $v/(v+w) = 41\%$ a 43% . La capa tampón de sulfuro de indio se puede depositar con distintos procedimientos químicos no húmedos, por ejemplo, mediante evaporación térmica, evaporación por haz de electrones, reacción de gas de capa de iones (ILGAR), pulverización catódica (*sputtering*), deposición de capa atómica (ALD) o pirólisis por pulverización.

No obstante, en el desarrollo hasta ahora de estos sistemas de capas y los procedimientos de producción han demostrado que la eficiencia de las células solares con una capa tampón de sulfuro de indio es menor que aquella con capas tampón de CdS.

Una capa tampón a base de sulfuro de indio aleado con sodio se conoce a partir de Barreau et al.: "Study of the new $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ containing Na thin films. Part II: Optical and electrical characterization of thin films", Journal of Crystal Growth, 241 (2002), páginas 51-56.

Como se deduce de la figura 5 de esta publicación, mediante el aumento del contenido de sodio de un 0% atómico a un 6% atómico en la capa tampón aumenta la banda prohibida a valores de hasta $2,95\text{ eV}$. No obstante, dado que la capa tampón tiene, entre otras cosas, el objetivo de la adaptación de banda desde la capa absorbente hasta el electrodo frontal, una banda prohibida tan alta en interacción con los materiales absorbentes típicos conduce a un empeoramiento de las propiedades eléctricas de las células solares.

Por el contrario, el objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un sistema de capas en base a un semiconductor compuesto de calcopirita con una capa tampón, que presenta una alta eficiencia y alta estabilidad, en el que la producción debe ser económica y compatible con el medio ambiente. De acuerdo con la propuesta de la invención, este y otros objetivos se logran mediante un sistema de capas así como un procedimiento para producir un sistema de capas con los rasgos característicos de las reivindicaciones coordinadas. Las configuraciones ventajosas de la invención se especifican mediante los rasgos característicos de las reivindicaciones dependientes.

El sistema de capas de acuerdo con la invención para células solares de capa delgada comprende una capa absorbente para la absorción de luz. Preferentemente, pero no forzosamente, la capa absorbente contiene un semiconductor compuesto de calcopirita, en particular $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$, $\text{Cu}(\text{In,Ga,Al})(\text{S,Se})_2$, CuInSe_2 , CuInS_2 , $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ o $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$. En una configuración ventajosa de la capa absorbente, esta se compone de un semiconductor compuesto de calcopirita semejante.

Además, el sistema de capas de acuerdo con la invención comprende una capa tampón dispuesta sobre la capa absorbente, que contiene sulfuro de sodio e indio de acuerdo con la fórmula molecular $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$ con $0,063 \leq x \leq 0,625$ y $0,681 \leq y \leq 1,50$.

La fórmula molecular $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$ describe las fracciones molares de sodio, indio y azufre en la capa tampón, referido al sulfuro de sodio e indio, en la que el índice x expresa la cantidad de sodio y el índice x y otro índice y son decisivos para la cantidad de indio, en la que la cantidad de sustancia de indio resulta del valor de $y-x/3$. Para la cantidad de azufre, el índice es siempre 1. Para obtener la fracción molar de una sustancia en $\%$ atómico, el índice de la sustancia se divide por la suma de todos los índices de la fórmula molecular. Si, por ejemplo, $x = 1$ e $y = 1,33$, entonces resulta la fórmula molecular NaInS , en la que sodio, indio y azufre tienen respectivamente una fracción molar de aproximadamente un 33% atómico, referido al sulfuro de sodio e indio.

Como se usa aquí y más adelante, la fracción molar de una sustancia (elemento) de sulfuro de sodio e indio en $\%$ atómico describe la proporción de la fracción molar de esta sustancia (elemento) en sulfuro de sodio e indio referido a la suma de las cantidades de todas las sustancias (elementos) de la fórmula molecular. La fracción molar de una sustancia referido al sulfuro de sodio e indio corresponde a la fracción molar de la sustancia en la capa tampón si no hay más elementos que sodio, indio y azufre en la capa tampón o si estos elementos tienen una proporción insignificante.

En general, la capa tampón está compuesta (o se compone) de sulfuro de sodio e indio de acuerdo con la fórmula molecular $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$ con $0,063 \leq x \leq 0,625$ y $0,681 \leq y \leq 1,50$ y uno o varios otros componentes (impurezas) distintos de esto. En una configuración ventajosa de la invención, la capa tampón se compone esencialmente de sulfuro de sodio e indio de acuerdo con la fórmula molecular $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$ con $0,063 \leq x \leq 0,625$ y $0,681 \leq y \leq 1,50$. Esto significa que los otros componentes (impurezas) tienen una proporción despreciable.

Si no está referido a los elementos de la fórmula molecular del sulfuro de sodio e indio, la fracción molar de una sustancia (impureza) en $\%$ atómico describe la proporción de la fracción molar de esta sustancia referido a la suma

de las cantidades de todas las sustancias en la capa tampón (es decir, referido al sulfuro de sodio e indio e impurezas).

- 5 De acuerdo con la invención, el porcentaje (% atómico) de todos los elementos del sulfuro de sodio e indio de acuerdo con la fórmula molecular $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$ con $0,063 \leq x \leq 0,625$ y $0,681 \leq y \leq 1,50$ en la capa tampón es de al menos un 75 %, preferentemente al menos un 80 %, más preferentemente al menos un 85 %, todavía más preferentemente al menos un 90 %, todavía más preferentemente al menos un 95 % y lo más preferentemente al menos un 99 %.
- 10 Dado que los elementos de la capa tampón pueden estar presentes respectivamente en distintos estados de oxidación, todos los estados de oxidación se denominan uniformemente a continuación con el nombre del elemento, a menos que se indique explícitamente lo contrario. Por lo tanto, por ejemplo, bajo sodio se debe entender sodio elemental, iones de sodio así como sodio en compuestos.
- 15 Mediante la aleación con sodio, la capa tampón de sulfuro de sodio e indio del sistema de capas de acuerdo con la invención presenta ventajosamente una estructura amorfa o finamente cristalina. En este caso, el tamaño de grano medio está limitado mediante el espesor de la capa tampón y se sitúa ventajosamente en el intervalo de 8 nm a 100 nm y más preferentemente en el intervalo de 20 nm a 60 nm, por ejemplo 30 nm.
- 20 Tal como han demostrado los estudios, mediante la estructura amorfa o finamente cristalina se puede evitar la difusión del cobre (Cu) desde la capa absorbente a la capa tampón. Esto se puede explicar por el hecho de que el sodio y cobre adoptan las mismas posiciones en la red de sulfuro de indio y estas posiciones están ocupadas mediante el sodio. No obstante, la difusión de mayores cantidades de cobre es desventajosa, ya que mediante el
- 25 cobre se reduce la banda prohibida de la capa tampón. Esto conduce a una elevada absorción de la luz en la capa tampón y, por lo tanto, a una reducción de la eficiencia. Una eficiencia especialmente alta de la célula solar se puede garantizar mediante una fracción molar de cobre en la capa tampón de menos de un 7 % atómico, en particular menos de un 5 % atómico.
- 30 En una configuración ventajosa del sistema de capas de acuerdo con la invención, la capa tampón contiene sulfuro de sodio e indio de acuerdo con la fórmula molecular $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$ con $0,063 \leq x \leq 0,469$ y $0,681 \leq y \leq 1,01$. Se pudieron medir eficiencias especialmente altas para estos valores. Las mejores eficiencias hasta la fecha se pudieron medir para una capa tampón, en la que está contenido sulfuro de sodio e indio de acuerdo con la fórmula molecular $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$ con $0,13 \leq x \leq 0,32$, y $0,681 \leq y \leq 0,78$.
- 35 En otra configuración ventajosa del sistema de capas de acuerdo con la invención, la capa tampón presenta una fracción molar de sodio de más de un 5 % atómico, en particular más de un 7 % atómico, en particular más de un 7,2 % atómico. Se pudieron medir eficiencias especialmente altas para una alta proporción de sodio semejante. Además, para una capa tampón de acuerdo con la invención es válido que la relación de las fracciones molares de sodio e indio es mayor de 0,2.
- 40 En una configuración ventajosa, la capa tampón contiene una fracción molar de un halógeno, en particular cloro, de menos de un 7 % atómico, en particular menos de un 5 % atómico, en la que la capa tampón esté completamente libre de halógenos. De este modo, se puede lograr una eficiencia especialmente alta de la célula solar. Como ya se mencionó, es ventajoso que la capa tampón presente una fracción molar de cobre de menos de un 7 % atómico,
- 45 en particular menos de un 5 % atómico, en la que es preferible que la capa tampón esté completamente libre de cobre.
- 50 En otra configuración ventajosa, la capa tampón de acuerdo con la invención contiene una fracción molar de oxígeno de como máximo un 10 % atómico. El oxígeno puede aparecer como impureza, ya que el sulfuro de indio, por ejemplo, es higroscópico. El oxígeno también se puede arrastrar a través del vapor de agua residual de los sistemas de recubrimiento. Se puede asegurar una eficiencia especialmente alta de la célula solar mediante una fracción molar de ≤ 10 % atómico de oxígeno en la capa tampón.
- 55 En otra configuración ventajosa del sistema de capas de acuerdo con la invención, la capa tampón no presenta una proporción esencial de otros elementos además de sodio, indio y azufre, Cl y O. Esto significa que la capa tampón no está provista de otros elementos, tal como, por ejemplo, carbono y como máximo contiene fracciones molares no evitables en términos de tecnología de producción de otros átomos de < 1 % atómico. De este modo se puede asegurar una alta eficiencia de la célula solar.
- 60 En una configuración especialmente ventajosa de la invención, la suma de las fracciones molares de todas las impurezas (es decir, todas las sustancias que son distintas del sulfuro de sodio e indio de acuerdo con la fórmula molecular $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$ con $0,063 \leq x \leq 0,625$ y $0,681 \leq y \leq 1,50$) en la capa tampón es de como máximo un 25 %, preferentemente como máximo un 20 %, más preferentemente como máximo un 15 %, todavía más preferentemente como máximo un 10 %, todavía más preferentemente como máximo un 5 % y lo más
- 65 preferentemente como máximo un 1 %.

En una configuración típica, la capa tampón se compone de una primera zona de capa adyacente a la capa absorbente y una segunda zona de capa adyacente a la primera zona de capa, en la que el espesor de capa de la primera zona de capa es menor que el espesor de capa de la segunda zona de capa o igual al espesor de capa de la segunda zona de capa, y en la que la fracción molar de sodio presenta un máximo en la primera zona de capa y disminuye tanto hacia la capa absorbente como también hacia la segunda zona de capa.

Una configuración ventajosa de la capa tampón de acuerdo con la invención presenta un espesor de capa de 10 nm a 100 nm y preferentemente de 20 nm a 60 nm.

La invención también se extiende además a las células solares de capa delgada con el sistema de capas de acuerdo con la invención, así como a los módulos de células solares que contienen estas células solares.

Una célula solar de capa delgada de acuerdo con la invención comprende un sustrato, un electrodo trasero, que está dispuesto sobre el sustrato, un sistema de capas de acuerdo con la invención, que está dispuesto sobre el electrodo trasero, y un electrodo frontal, que está dispuesto sobre la segunda capa tampón.

El sustrato es preferentemente un sustrato de metal, vidrio, plástico o cerámica, prefiriéndose el vidrio. Pero, también se pueden utilizar otros materiales de soporte transparentes, en particular plásticos. El electrodo trasero comprende ventajosamente molibdeno (Mo) u otros metales. En una configuración ventajosa del electrodo trasero, este presenta una subcapa de molibdeno que es adyacente a la capa absorbente, y una subcapa de nitruro de silicio (SiN) que es adyacente a la subcapa de molibdeno. Dichos sistemas de electrodos traseros se conocen, por ejemplo, a partir del documento EP 1356528 A1. El electrodo frontal contiene preferentemente un óxido conductor transparente (TCO), especialmente preferentemente óxido de zinc dopado con aluminio, galio o boro y/u óxido de indio y estaño (ITO).

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

a) se produce una capa absorbente, que contiene en particular un semiconductor de calcopirita, y
b) se dispone una capa tampón sobre la capa absorbente, en la que la capa tampón contiene $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$ con $0,063 \leq x \leq 0,625$ y $0,681 \leq y \leq 1,50$. El porcentaje de todos los elementos de $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$ en la capa tampón es de al menos un 75 % atómico y la relación de las fracciones molares de sodio e indio es mayor de 0,2.

El sistema de capas de acuerdo con la invención, producido en el procedimiento de acuerdo con la invención está conformado como se describe en relación con el sistema de capas de acuerdo con la invención.

La capa absorbente se aplica convenientemente sobre el electrodo trasero sobre un sustrato en un proceso RTP ("procesamiento térmico rápido").

A este respecto, para las capas absorbentes de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, primero se deposita una capa precursora sobre el sustrato con el electrodo trasero. La capa precursora contiene los elementos cobre, indio y galio, que se aplican mediante pulverización catódica. Durante el recubrimiento mediante la capa precursora se incorpora una dosis específica de sodio en la capa precursora, como se conoce, por ejemplo, por el documento EP 715 358 B1. Además, la capa precursora contiene selenio elemental, que se aplica mediante evaporación térmica. En estos procesos, la temperatura del sustrato se sitúa por debajo de 100 °C, de modo que los elementos esencialmente permanecen sin reaccionar como aleaciones metálicas y selenio elemental. Esta capa precursora luego se hace reaccionar en un proceso de atemperado rápido (procesamiento térmico rápido, RTP) en una atmósfera que contiene azufre para formar un semiconductor de calcogenuro de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$.

En una configuración ventajosa se deposita sulfuro de indio, preferentemente In_2S_3 , sobre la capa absorbente para producir la capa tampón en la etapa b) y un sulfuro de sodio, preferentemente Na_2S , en particular un polisulfuro de sodio, preferentemente Na_2S_3 o Na_2S_4 , o un indato de sodio, preferentemente NaInS_2 o NaIn_5S_8 , se deposita sobre la capa absorbente antes y/o durante y/o después de la deposición de sulfuro de indio.

Por ejemplo, el sulfuro de sodio o el indato de sodio se depositan alternativamente con el sulfuro de indio, por ejemplo, comenzando con el sulfuro de sodio o el indato de sodio.

En principio, todos los procedimientos de deposición químico-físicos en los que se puede controlar la relación de indio respecto a azufre, así como la proporción de sodio respecto a la proporción de sulfuro de indio son adecuados para producir la capa tampón. La capa tampón de acuerdo con la invención se aplica ventajosamente sobre la capa absorbente mediante deposición por baño químico húmedo, deposición de capa atómica (ALD), deposición de gas de capa iónica (ILGAR), pirólisis por pulverización, deposición química de vapor (CVD) o deposición física de vapor (PVD). La capa tampón de acuerdo con la invención se deposita preferentemente mediante pulverización catódica (sputtering), evaporación térmica o evaporación por haz de electrones, de forma especialmente preferente a partir de fuentes separadas para sulfuro de indio y sulfuro de sodio o indato de sodio. El sulfuro de indio se puede

evaporar de fuentes separadas para indio y azufre o de una fuente con un material semiconductor compuesto de In_2S_3 . Otros sulfuros de indio (In_6S_7 o InS) también son posibles en combinación con una fuente de azufre.

La capa tampón de acuerdo con la invención se deposita ventajosamente con un procedimiento de vacío. El procedimiento de vacío presenta la ventaja especial de que se evita la incorporación de oxígeno o hidróxido en el vacío. Se supone que los componentes de hidróxido en la capa tampón son responsables de los regímenes transitorios de eficiencia tras la acción de calor y luz. Además, los procedimientos de vacío tienen la ventaja de que el procedimiento no requiere productos químicos húmedos y se pueden usar sistemas de recubrimiento al vacío estándar.

En un modo de realización ventajoso del procedimiento de acuerdo con la invención, el sulfuro de sodio (preferentemente Na_2S) o el indato de sodio se evaporan de al menos una segunda fuente separada. La disposición de las fuentes de deposición puede estar configurada de tal manera que los lóbulos de vapor de las fuentes no se solapen. De forma alternativa, la disposición de las fuentes de deposición puede estar configurada de tal manera que los lóbulos de vapor de las fuentes no se solapen total o parcialmente. En el sentido de la presente invención, el lóbulo de vapor significa la zona delante de la salida de la fuente que es técnicamente adecuada para la deposición del material evaporado sobre un sustrato en términos de tasa de evaporación y homogeneidad. La fuente es, por ejemplo, una célula de efusión, un bote o crisol de un evaporador térmico, un calentador de resistencia, un evaporador de haz de electrones o un evaporador lineal.

En una configuración ventajosa del procedimiento de acuerdo con la invención, la capa absorbente se pasa por delante de al menos un lóbulo de vapor de sulfuro de sodio o indato de sodio y al menos un lóbulo de vapor de sulfuro de indio o indio y azufre en un procedimiento en línea o en un procedimiento de rotación. Por ejemplo, la capa absorbente puede pasar por delante de un lóbulo de vapor de sulfuro de sodio o indato de sodio y luego por delante de un lóbulo de vapor de sulfuro de indio. Asimismo es posible, por ejemplo, que la capa absorbente se pase por delante de un lóbulo de vapor de sulfuro de sodio o indato de sodio, que se sitúan entre dos lóbulos de vapor de sulfuro de indio.

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

Breve descripción de los dibujos

La invención se explica ahora con más detalle en base a un ejemplo de realización, en el que se hace referencia a las figuras adjuntas. Muestran:

Fig. 1 una vista en sección transversal esquemática de una célula solar de capa delgada de acuerdo con la invención con un sistema de capas de acuerdo con la invención;

Fig. 2 Aun diagrama ternario para la representación de la composición de la capa tampón de sulfuro de sodio e indio de la célula solar de capa delgada de la fig. 1;

Fig. 2B un fragmento ampliado del diagrama ternario de la fig. 2A con la zona reivindicada de acuerdo con la invención;

Fig. 3A una medición de la eficiencia de la célula solar de capa delgada de la fig. 1 dependiendo de la relación de sodio-indio de la capa tampón;

Fig. 3B una medición de la eficiencia de la célula solar de capa delgada de la fig. 1 dependiendo del contenido absoluto de sodio de la capa tampón;

Fig. 4 una medición de la banda prohibida de la capa tampón del sistema de capas de la fig. 1 dependiendo del contenido absoluto de sodio de la capa tampón;

Fig. 5 una medición del perfil de profundidad de la distribución de sodio en la capa tampón del sistema de capas de la fig. 1 con proporciones de sodio de diferente nivel;

Fig. 6 un ejemplo de modo de realización de las etapas del procedimiento de acuerdo con la invención en base a un diagrama de flujo;

Fig. 7 una representación esquemática de un procedimiento en línea para producir una capa tampón de acuerdo con la invención;

Fig. 8 una representación esquemática de un procedimiento en línea alternativo para producir una capa tampón de acuerdo con la invención;

Fig. 9 una representación esquemática de un procedimiento de rotación para producir una capa tampón de acuerdo con la invención.

Descripción detallada de los dibujos

La figura 1 muestra de forma puramente esquemática un ejemplo de modo de realización preferente de una célula solar de capa delgada 100 de acuerdo con la invención con un sistema de capas 1 de acuerdo con la invención en una vista en sección transversal. La célula solar de capa delgada 100 contiene un sustrato 2 y un electrodo trasero 3. Sobre el electrodo trasero 3 está dispuesto un sistema de capas 1 de acuerdo con la invención. El sistema de

capas 1 de acuerdo con la invención comprende una capa absorbente 4 y una capa tampón 5. Sobre el sistema de capas 1 están dispuestos una segunda capa tampón 6 y un electrodo frontal 7.

El sustrato 2 se compone aquí, por ejemplo, de vidrio inorgánico, en el que se pueden usar igualmente otros materiales aislantes con suficiente resistencia, así como comportamiento inerte frente a las etapas del proceso llevadas a cabo en la producción de la célula solar de capa delgada 100, por ejemplo, plásticos, en particular polímeros o metales, en particular aleaciones metálicas. Dependiendo del espesor de la capa y las propiedades específicas del material, el sustrato 2 puede estar configurado como una placa rígida o una lámina flexible. En el presente ejemplo de modo de realización, el espesor de capa del sustrato 2 es, por ejemplo, de 1 mm a 5 mm.

Un electrodo trasero 3 está dispuesto sobre la superficie del sustrato 2 en el lado de entrada de luz. El electrodo trasero 3 se compone, por ejemplo, de un metal opaco. Se puede depositar sobre el sustrato 2, por ejemplo, mediante metalización al vacío o pulverización catódica apoyada por un campo magnético. El electrodo trasero 3 se compone, por ejemplo, de molibdeno (Mo), aluminio (Al), cobre (Cu), titanio (Ti), zinc (Zn) o de un sistema multicapa con un metal semejante, por ejemplo, molibdeno (Mo). El espesor de capa del electrodo trasero 3 es aquí menor de 1 μm , se sitúa preferentemente en el intervalo de 300 nm a 600 nm y es, por ejemplo, de 500 nm. El electrodo trasero 3 sirve como contacto lateral trasero de la célula solar de capa delgada 100. Entre el sustrato 2 y el electrodo trasero 3 puede estar dispuesta una barrera de álcali, que se compone, por ejemplo, en Si_3N_4 , SiON o SiCN . Esto no está representado más en detalle en la figura 1.

Sobre el electrodo trasero 3 está dispuesto un sistema de capas 1 de acuerdo con la invención. El sistema de capas 1 contiene una capa absorbente 4, por ejemplo, de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, que está aplicado directamente sobre el electrodo trasero 3. La capa absorbente 4 de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ se ha depositado, por ejemplo, en el proceso RTP descrito al inicio. La capa absorbente 4 tiene, por ejemplo, un espesor de 1,5 μm .

Sobre la capa absorbente 4 está dispuesta una capa tampón 5. La capa tampón 5 contiene $\text{Na}_x\text{In}_{y-x}/3\text{S}$ con $0,063 \leq x \leq 0,625$, $0,681 \leq y \leq 1,50$, preferentemente $0,063 \leq x \leq 0,469$, $0,681 \leq y \leq 1,01$, y todavía más preferentemente $0,13 \leq x \leq 0,32$, $0,681 \leq y \leq 0,78$. El espesor de capa de la capa tampón 5 se sitúa en el intervalo de 20 nm a 60 nm y es, por ejemplo, de 30 nm.

Opcionalmente puede estar dispuesta una segunda capa tampón 6 por encima de la capa tampón 5. La capa tampón 6 contiene, por ejemplo, óxido de zinc no dopado (i-ZnO). Por encima de la segunda capa tampón 6 está dispuesto un electrodo frontal 7, que sirve como contacto lateral delantero y es transparente a la radiación en el rango espectral visible ("capa de ventana"). Por lo general, para el electrodo frontal 7 se utiliza un óxido de metal dopado (TCO = óxido conductor transparente), por ejemplo, óxido de zinc (ZnO) dopado con aluminio (Al), óxido de zinc (ZnO) dopado con boro (B), u óxido de zinc (ZnO) dopado con galio (Ga) conductor n. El espesor de capa del electrodo frontal 7 es, por ejemplo, de aproximadamente 300 a 1500 nm. Para proteger contra las influencias ambientales, sobre el electrodo frontal 7 puede estar aplicada una capa de plástico (película de encapsulación) que se compone, por ejemplo, de polibutirato de vinilo (PVB), etileno-acetato de vinilo (EVA) o silicona. Además, puede estar prevista una placa cobertora transparente a la luz solar, que se compone, por ejemplo, de vidrio extrablanco (vidrio frontal) con bajo contenido en hierro y presenta un espesor de, por ejemplo, 1 a 4 mm.

La estructura descrita de una célula solar de capa delgada o un módulo solar de capa delgada es bien conocida por el experto en la materia, por ejemplo, de células solares de capa delgada o módulos solares de capa delgada disponibles en el mercado, y también ya ha sido descrito en detalle en numerosas publicaciones de la literatura de patentes, por ejemplo, en el documento DE 19956735 B4.

El electrodo trasero 3 es adyacente al sustrato 2 en la configuración de sustrato mostrada en la figura 1. Se entiende que el sistema de capas 1 puede disponer igualmente de una configuración de sustrato, en la que el sustrato 2 es transparente y el electrodo frontal 7 está dispuesto sobre una superficie del sustrato 2 alejada del lado de entrada de luz.

El sistema de capas 1 puede servir para producir células solares de capa delgada 100 conectadas en serie de forma integrada, en el que el sistema de capas 1, el electrodo trasero 3 y el electrodo frontal 7 se estructuran de una manera conocida en sí mediante distintas líneas de estructuración ("P1" para electrodo trasero, "P2" para contacto de electrodo frontal/electrodo trasero y "P3" para separación del electrodo delantero).

En la fig. 2A se muestra un diagrama ternario para representar la composición $\text{Na}_x\text{In}_{y-x}/3\text{S}$ de la capa tampón 5 de la célula solar de capa delgada 100 de la fig. 1. Las proporciones relativas para los componentes azufre (S), indio (In) y sodio (Na) de la capa tampón 5 se indican en el diagrama ternario. La zona de composición reivindicado de acuerdo con la invención, dado mediante $0,063 \leq x \leq 0,625$ y $0,681 \leq y \leq 1,50$, es dado mediante la zona rodeada con una línea continua. Los puntos de datos dentro de la zona de composición rodeada indican composiciones ejemplares de la capa tampón 5. La figura 2B muestra un fragmento ampliado del diagrama ternario con la zona de composición reivindicada de acuerdo con la invención.

La línea recta marcada "Ba", que no pertenece a la zona de composición reivindicada de acuerdo con la invención, indica una composición mostrada en la publicación de Barreau et al. citada al inicio para una capa tampón de sulfuro de sodio e indio. Esto se puede describir a través de la fórmula molecular $a_x\text{In}_{21.33-x}/\text{S}_{32}$ con $1 \leq x \leq 4$. En consecuencia, la recta está marcada mediante el punto inicial In_2S_3 y el punto final NaIn_5S_8 . En este caso es característico que las capas delgadas presenten un contenido máximo de sodio de un 5 % atómico ($\text{Na}/\text{In} = 0,12$) y que un monocristal presente un contenido de sodio de un 7 % atómico ($\text{Na}/\text{In} = 0,2$). Se ha informado de una alta cristalinidad para estas capas.

Como ya se representó al inicio, estas capas tampón presentan una banda prohibida de 2,95 eV con un contenido de sodio de más de un 6 % atómico, lo que da como resultado una adaptación de banda desfavorable al absorbedor o al electrodo frontal y, por lo tanto, conduce a un empeoramiento en las propiedades eléctricas, de modo que estas capas tampón son inadecuadas para su uso en células solares de capa delgada. La zona composición reivindicada de acuerdo con la invención no es accesible según Barreau et al.

De acuerdo con la invención, este inconveniente se evita porque el contenido de sodio alcanza valores significativamente más altos que $\text{Na}/\text{In} = 0,12$ o $0,2$. Como pudieron demostrar de manera sorprendente los inventores, mediante un contenido de azufre relativamente bajo en la capa tampón 5 se posibilita una mayor proporción de sodio, manteniéndose las propiedades de capa favorables para la adaptación de banda en las células solares. Por ejemplo, con las posibilidades descritas en la solicitud de patente internacional WO 2011/104235 para reducir el contenido de azufre en la capa tampón, la composición se puede controlar de forma específica en un intervalo enriquecido con indio. En este caso se logra depositar la capa tampón de sulfuro de sodio e indio de forma amorfa o en una estructura nanocristalina (en lugar de cristalina), ya que las fases de sulfuro de sodio e indio presentes en la capa tampón presentan estructuras cristalinas diferentes. De esta manera, se puede inhibir una difusión de cobre desde la capa absorbente hacia la capa tampón, lo que mejora las propiedades eléctricas de las células solares, en particular de las células solares de calcopirita. La banda prohibida y la concentración de portadores de carga de la capa tampón 5 se pueden ajustar mediante aleación con sodio, con lo que se puede optimizar la transición electrónica desde la capa absorbente 4 a través de la capa tampón 5 hasta el electrodo frontal 7. Esto se expone con más detalle a continuación.

La figura 3A muestra un diagrama en el que la eficiencia η (porcentaje) de la célula solar de capa delgada 100 de la figura 1 se representa frente a la proporción de sodio-indio en la capa tampón 5. En este caso se trata de una proyección correspondiente de la fig. 2A. La figura 3B muestra un diagrama en el que la eficiencia η (porcentaje) de la célula solar de capa delgada 100 de la figura 1 se representa frente al contenido absoluto de sodio (% atómico) en la capa tampón 5.

Por ejemplo, la célula solar de capa delgada 100 utilizada para ello contiene un sustrato 2 de vidrio así como un electrodo trasero 3 de una capa de barrera de Si_3N_4 y una capa de molibdeno. Sobre el electrodo trasero 3 está dispuesta una capa absorbente 4 de $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$, que se ha depositado de acuerdo con el proceso RTP descrito anteriormente. Sobre la capa absorbente 4 está dispuesta una capa tampón 5 de $\text{Na}_x\text{In}_{y-x}/\text{S}$ con $0,063 \leq x \leq 0,625$ y $0,681 \leq y \leq 1,50$. El espesor de capa de la capa tampón 5 es de 50 nm. Sobre la capa tampón 5 está dispuesta una segunda capa tampón 6 de 100 nm de espesor que contiene óxido de zinc no dopado. Sobre la segunda capa tampón 6 está dispuesto un electrodo frontal 7 de 1200 nm de espesor que contiene óxido de zinc conductor n. El área de la célula solar de capa delgada 100 es, por ejemplo, de $1,4 \text{ cm}^2$.

En la figura 3A y 3B se puede reconocer que mediante el aumento del contenido de sodio-indio ($\text{Na}/\text{In} > 0,2$) o mediante el aumento del contenido absoluto de sodio ($\text{Na} > 7$ % atómico) de la capa tampón 5, la eficiencia de la célula solar de capa delgada 100 se puede aumentar significativamente en comparación con las células solares de capa delgada convencionales. Como ya se ha expuesto, una proporción tan alta de sodio en la capa tampón 5 solo se puede lograr con una proporción relativamente baja de azufre. Con la estructura de acuerdo con la invención se podrían lograr altas eficiencias de hasta un 13,5 %.

La figura 4 muestra una medición de la banda prohibida de la capa tampón 5 dependiendo del contenido de sodio de la capa tampón 5 para el sistema de capas 1 descrito anteriormente. Por lo tanto, con un contenido de sodio de más de un 7 % atómico se puede observar un aumento en la banda prohibida de 1,8 eV a 2,5 eV. Mediante la capa tampón 5 de acuerdo con la invención se puede lograr por tanto una mejora significativa en la eficiencia de la célula solar de capa delgada 100, sin un empeoramiento de las propiedades de capa eléctricas (buena adaptación de banda con el absorbente o electrodo frontal mediante una banda prohibida no demasiado grande).

La Figura 5 muestra un perfil de profundidad de la distribución de sodio en la capa tampón 5 del sistema de capas 1 de la fig. 1 generado mediante una medición ToF-SIMS. La profundidad normalizada se representa como abscisa y la intensidad de señal normalizada como ordenada. En este caso, el intervalo de 0 a 1 de la abscisa marca la capa tampón 5 y el intervalo con valores mayores de 1 marca la capa absorbente 4. Los compuestos de sodio con el azufre calcógeno (S), preferentemente Na_2S , se han utilizado como materiales de partida para la aleación de sodio de la capa de sulfuro de indio. También sería igualmente concebible utilizar un compuesto de sodio con azufre e indio, por ejemplo, NaIn_3S_5 . En la capa tampón 5, que está aplicada respectivamente sobre una capa

absorbente de CIGSSe 4, están contenidas proporciones de sodio de diferente nivel (cantidad 1, cantidad 2). Se ha utilizado como referencia una capa tampón de sulfuro de indio no aleado con sodio.

Mediante la aleación de sodio se origina un aumento de la proporción de sodio en la pila de capas, en el que un ligero enriquecimiento de la proporción de sodio en la capa tampón 5 ("pico de dopaje") se origina a pesar de la deposición uniforme de la aleación en la interfaz absorbente-tampón mediante los mecanismos de difusión. La capa tampón 5 se puede dividir al menos conceptualmente en dos zonas, a saber, una primera zona de capa adyacente a la capa absorbente y una segunda zona de capa adyacente a la primera zona de capa, en la que el espesor de capa de la primera zona de capa es, por ejemplo, igual al espesor de capa de la segunda zona de capa. Por lo tanto, la fracción molar de sodio presenta un máximo en la primera zona de capa y disminuye tanto hacia la capa absorbente 4 como hacia la segunda zona de capa. Se mantiene una concentración específica de sodio en la capa tampón 5 en todo el espesor de capa. La acumulación de sodio en la interfaz de absorbente-tampón se puede atribuir supuestamente a una alta densidad de defectos en este punto.

Además del sodio, también se puede enriquecer oxígeno (O) o zinc (Zn) en la capa tampón 5, por ejemplo, mediante difusión desde el TCO del electrodo frontal 7. Debido a las propiedades higroscópicas de los materiales de partida, igualmente es concebible un enriquecimiento de agua del aire ambiente. La proporción de halógeno en la capa tampón de acuerdo con la invención es especialmente ventajosamente, en la que la fracción molar de un halógeno, por ejemplo, cloro, es menos de un 5 % atómico, en particular menos de un 1 % atómico. De forma especialmente ventajosa, la capa tampón 5 está libre de halógenos.

La figura 6 muestra un diagrama de flujo de un procedimiento de acuerdo con la invención. En una primera etapa se proporciona una capa absorbente 4, por ejemplo, de un material semiconductor de $\text{Cu(In, Ga)(S, Se)}_2$. En una segunda etapa se deposita la capa tampón 5 de sulfuro de sodio e indio. La proporción de los componentes individuales en la capa tampón 5 se regula, por ejemplo, mediante un control de la tasa de evaporación, por ejemplo, mediante una pantalla o un control de temperatura. Una segunda capa tampón 6 y un electrodo frontal 7 se pueden depositar sobre la capa tampón 5 en otras etapas del proceso. Además, se puede realizar una interconexión y contacto de la estructura de capas 1 para formar una célula solar de capa delgada 100 o un módulo solar.

La figura 7 muestra una representación esquemática de un procedimiento en línea para producir una capa tampón 5 de acuerdo con la invención a partir de sulfuro de sodio e indio. El sustrato 2 con el electrodo trasero 3 y la capa absorbente 4 se pasa por delante de los lóbulos de vapor 11, 12 de, por ejemplo, una fuente de sulfuro de indio 8, preferentemente In_2S_3 , una fuente de sulfuro de sodio 9, preferentemente Na_2S , así como una segunda fuente de sulfuro de indio 8, preferentemente In_2S_3 , en un procedimiento en línea. La dirección de transporte se indica mediante una flecha con el número de referencia 10. La fuente de sulfuro de sodio 9 está dispuesta en la dirección de transporte 10 entre las dos fuentes de sulfuro de indio 8, en la que los lóbulos de vapor 11, 12 no se solapan. De esta manera, la capa absorbente 4 se recubre primero con una capa delgada de sulfuro de indio, luego con una capa delgada de sulfuro de sodio, así como luego nuevamente con una capa delgada de sulfuro de indio, que se mezclan. La fuente de sulfuro de sodio 9 y las fuentes de sulfuro de indio 8 son, por ejemplo, células de efusión a partir de las cuales se evapora térmicamente el sulfuro de sodio o el sulfuro de indio. Mediante las fuentes no solapadas se posibilita un control de proceso especialmente sencillo. Sería concebible disponer cualquier número de fuentes de sulfuro de sodio 9 y cualquier número de fuentes de sulfuro de indio 8 con fuentes no solapadas en la dirección de transporte 10, preferentemente alternando, preferentemente comenzando con una fuente de sulfuro de sodio 9.

De forma alternativa, cualquier otra forma de generar lóbulos de vapor 11, 12 es adecuada para depositar la capa tampón 5, siempre que se pueda controlar la relación de las fracciones molares de sodio, indio y azufre. Fuentes alternativas son, por ejemplo, botes de evaporadores lineales o crisoles de evaporadores de haz de electrones.

En la figura 8 se muestra un dispositivo alternativo para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, en el que se explican únicamente las diferencias con el dispositivo de la figura 7 y, por lo demás, se hace referencia a las explicaciones arriba mencionadas. Por lo tanto, el sustrato 2 pasa por delante de los lóbulos de vapor 11, 12 de dos fuentes de sulfuro de sodio (Na_2S) 9 y dos fuentes de sulfuro de indio (In_2S_3) 8 en un procedimiento en línea, las cuales están dispuestas alternándose en la dirección de transporte 10 ($\text{Na}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3$) (comenzando con una fuente de sulfuro de sodio), en la que los lóbulos de vapor 11, 12 se solapan aquí, por ejemplo, parcialmente. También sería concebible que los lóbulos de vapor se solapasen por completo. Por tanto, el sulfuro de sodio se aplica así antes y también durante la aplicación de sulfuro de indio, con lo que se puede lograr una mezcla especialmente buena de sulfuro de sodio y sulfuro de indio. Sería concebible disponer cualquier número de fuentes de sulfuro de sodio 9 y cualquier número de fuentes de sulfuro de indio 8 con fuentes solapadas parcial o totalmente en la dirección de transporte 10, preferentemente alternando, preferentemente comenzando con una fuente de sulfuro de sodio 9.

La figura 9 muestra otro modo de realización alternativo del procedimiento de acuerdo con la invención en el ejemplo de un procedimiento de rotación. El sustrato 2 con el electrodo trasero 3 y la capa absorbente 4 está dispuesto sobre un portamuestras giratorio 13, por ejemplo, sobre un carrusel de muestras. Por debajo del

portamuestras 13 se encuentran fuentes dispuestas alternas de sulfuro de sodio 9 y sulfuro de indio 8. El portamuestras 13 se gira durante la deposición de la capa tampón 5 de acuerdo con la invención. De este modo, el sustrato 2 se mueve y recubre en los lóbulos de vapor 11, 12.

- 5 Las disposiciones mostradas para evaporar el sulfuro de sodio se pueden integrar fácilmente en los sistemas de recubrimiento térmico de sulfuro de indio existentes.

- 10 Se ha aclarado a partir de las afirmaciones anteriores que mediante la presente invención se pudieron superar los inconvenientes de las capas tampón de CdS utilizadas hasta ahora en células solares de capa delgada, en la que también es muy buena o mejor la eficiencia y la estabilidad de las células solares de capa delgada generadas con ellas. Simultáneamente, el procedimiento de producción es económico, eficaz y respetuoso con el medio ambiente. Se ha demostrado que con el sistema de capas de acuerdo con la invención se pueden lograr características de células solares comparablemente buenas a las que se encuentran en las capas tampón de CdS convencionales.

- 15 Lista de referencias

- 1 Sistema de capas
- 2 Sustrato
- 3 Electrodo trasero
- 20 4 Capa absorbente
- 5 Capa tampón
- 6 Segunda capa tampón
- 7 Electrodo frontal
- 8 Fuente de sulfuro de indio
- 25 9 Fuente de sulfuro de sodio
- 10 Dirección de transporte
- 11 Lóbulo de vapor de sulfuro de indio
- 12 Lóbulo de vapor de sulfuro de sodio
- 13 Portamuestras
- 30 100 Célula solar de capa delgada

REIVINDICACIONES

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

- 5 - una capa absorbente (4) para absorber la luz,
- una capa tampón (5) dispuesta sobre la capa absorbente (4), que contiene $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$ con

$$0,063 \leq x \leq 0,625,$$

$$0,681 \leq y \leq 1,50,$$

10 en el que el porcentaje de todos los elementos de $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$ en la capa tampón (5) es de al menos un 75 % atómico, en el que en la capa tampón (5) la relación de las fracciones molares de sodio e indio es mayor de 0,2.

2. Sistema de capas (1) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa tampón (5) contiene $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$ con

$$0,063 \leq x \leq 0,469,$$

$$0,681 \leq y \leq 1,01.$$

3. Sistema de capas (1) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa tampón (5) contiene $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$ con

$$0,13 \leq x \leq 0,32,$$

$$0,681 \leq y \leq 0,78.$$

4. Sistema de capas (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la capa tampón (5) presenta una fracción molar de sodio de más de un 5 % atómico.

5. Sistema de capas (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la capa tampón (5) contiene una fracción molar de un halógeno o de cobre de menos de un 7 % atómico.

6. Sistema de capas (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la capa tampón (5) contiene una fracción molar de oxígeno de menos de un 10 % atómico.

7. Sistema de capas (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la capa tampón (5) presenta un espesor de capa de 10 nm a 100 nm, en el que la capa tampón (5) amorfa o finamente cristalina.

8. Sistema de capas (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la capa absorbente (4) contiene un semiconductor compuesto de calcopirita.

9. Célula solar de capa delgada (100), que comprende:

- un sustrato (2),
- un electrodo trasero (3), que está dispuesto sobre el sustrato (2),
- un sistema de capas (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, que está dispuesto en el electrodo trasero (3), y
- un electrodo frontal (7), que está dispuesto en el sistema de capas (1).

10. Procedimiento para la producción de un sistema de capas (1) para células solares de capa delgada (100) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que

- a) se produce una capa absorbente (4), y
- b) sobre la capa absorbente (5) se produce una capa tampón (4), en el que la capa tampón (5) contiene $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$ con

$$0,063 \leq x \leq 0,625,$$

$$0,681 \leq y \leq 1,50,$$

en el que el porcentaje de todos los elementos de $\text{Na}_x\text{In}_{y-x/3}\text{S}$ en la capa tampón (5) es de al menos un 75 % atómico.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que para la producción de la capa tampón (5) en la etapa b)

- el sulfuro de indio se deposita sobre la capa absorbente (4), y
- se deposita un sulfuro de sodio o un indato de sodio sobre la capa absorbente (4) antes y/o durante y/o después de la deposición de sulfuro de indio.

5

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en el que el sulfuro de sodio o el indato de sodio se depositan mediante deposición en baño químico húmedo, deposición de capa atómica (ALD), deposición de gas de capa iónica (ILGAR), pirólisis por pulverización, deposición química de vapor (CVD) o deposición física de vapor (PVD), pulverización catódica, evaporación térmica o evaporación por haz de electrones.

13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12, en el que la capa absorbente (4) se pasa por delante de al menos un lóbulo de vapor (12) de sulfuro de sodio o indato de sodio y al menos un lóbulo de vapor (11) de sulfuro de indio en un procedimiento en línea o en un procedimiento de rotación.

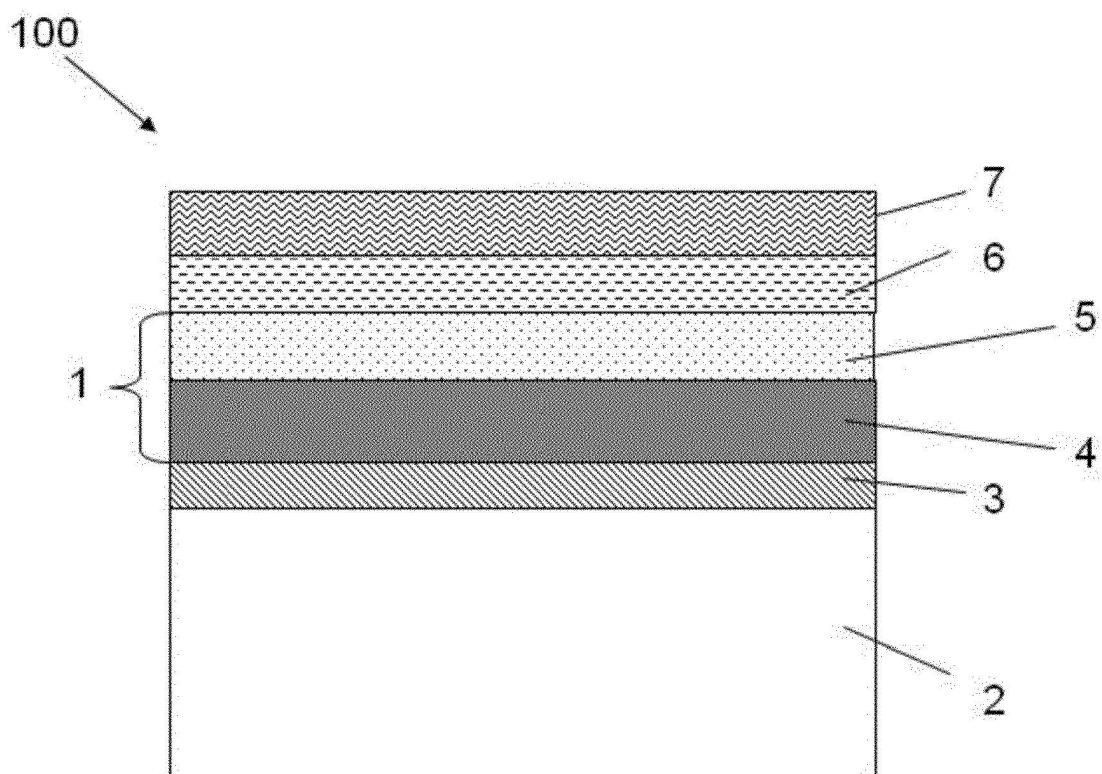


FIG. 1

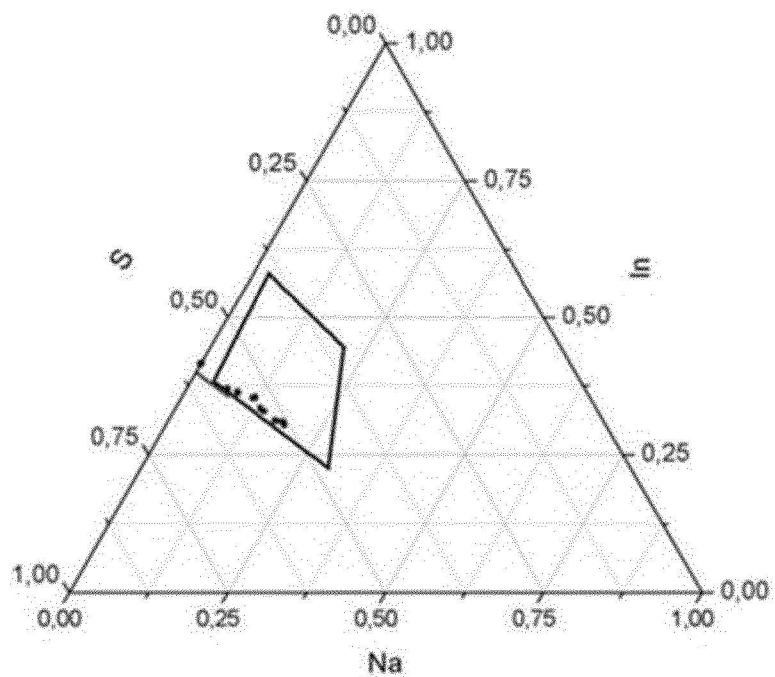


FIG. 2A

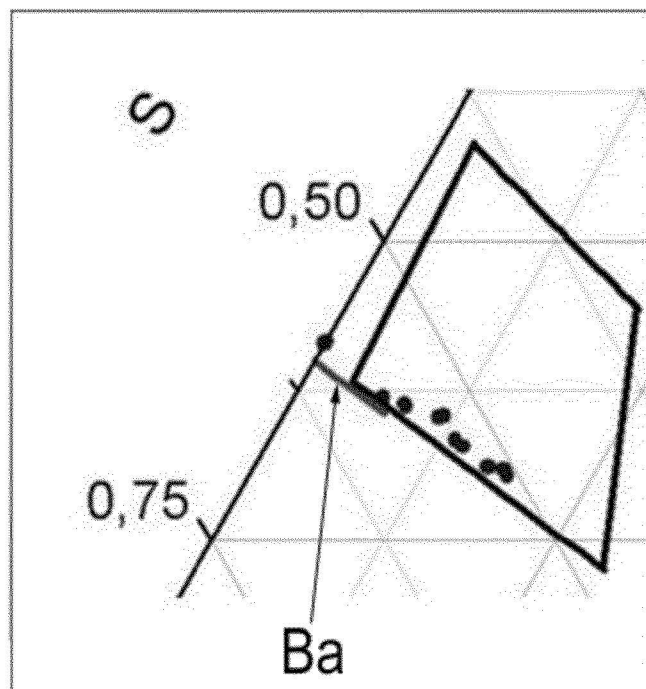


FIG. 2B

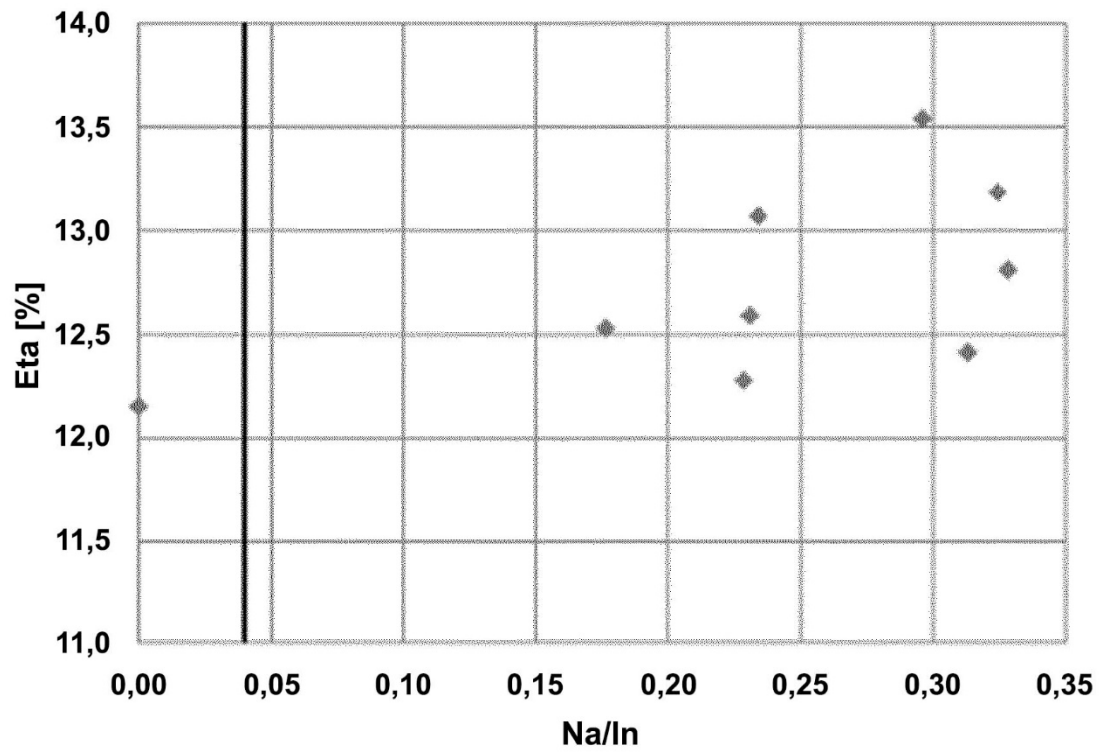


FIG. 3A

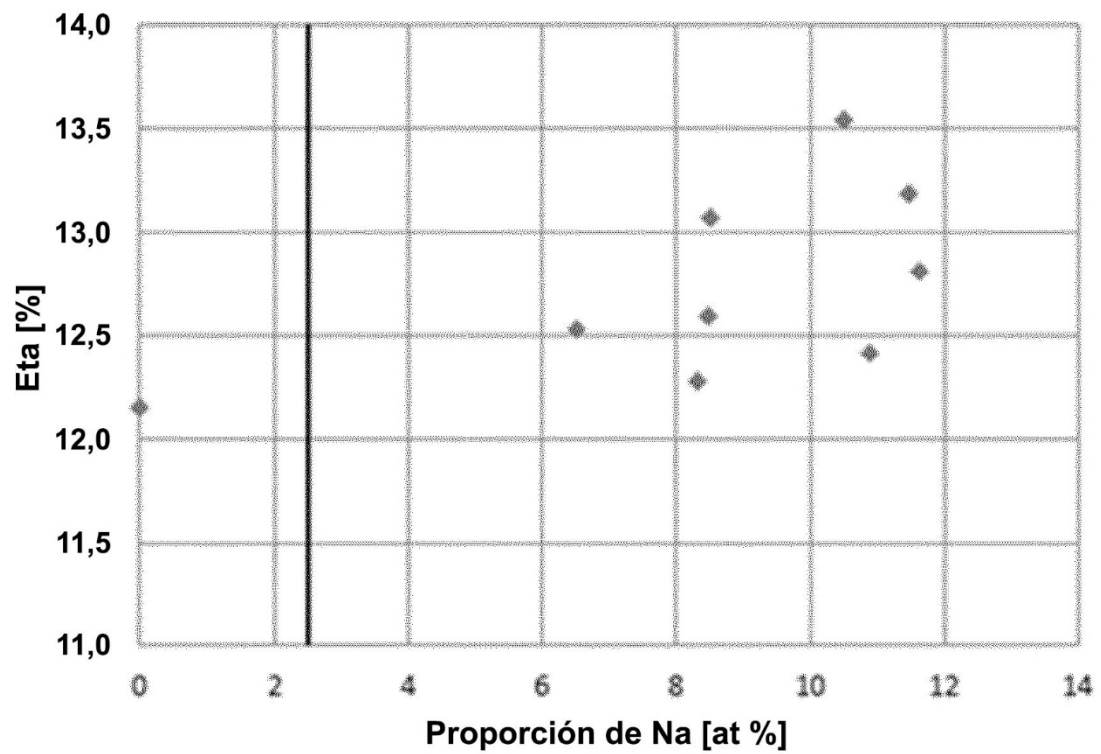


FIG. 3B

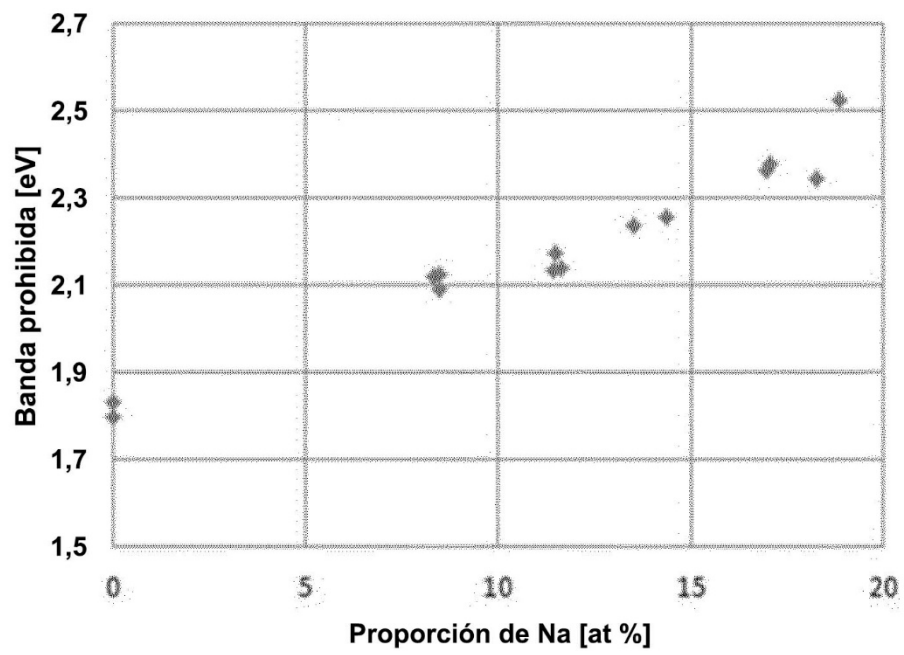


FIG. 4

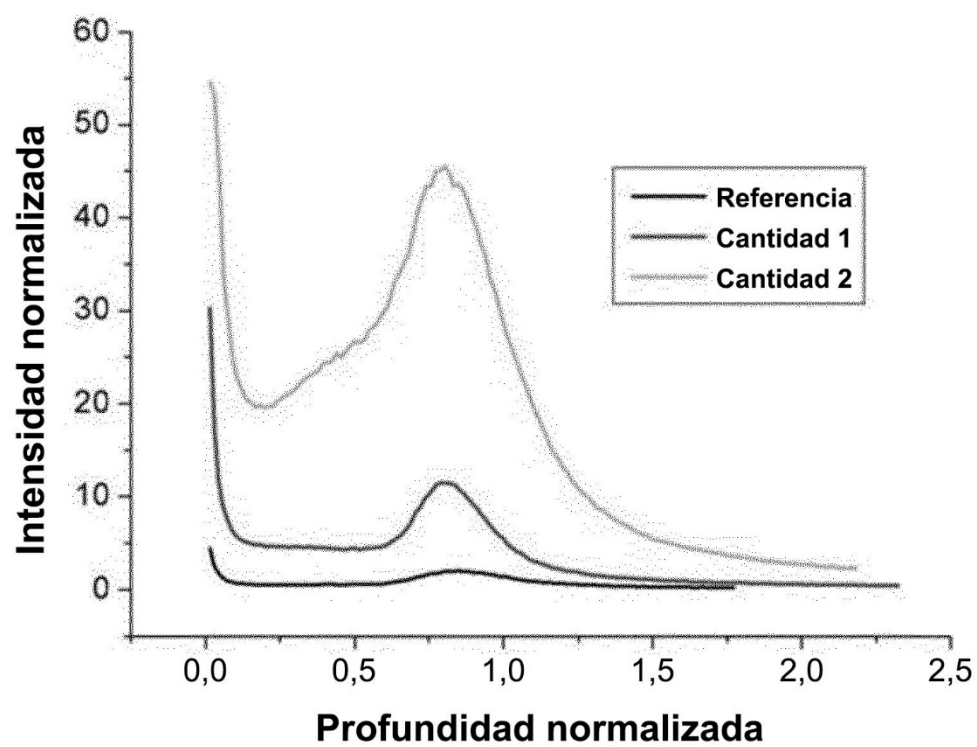


FIG. 5

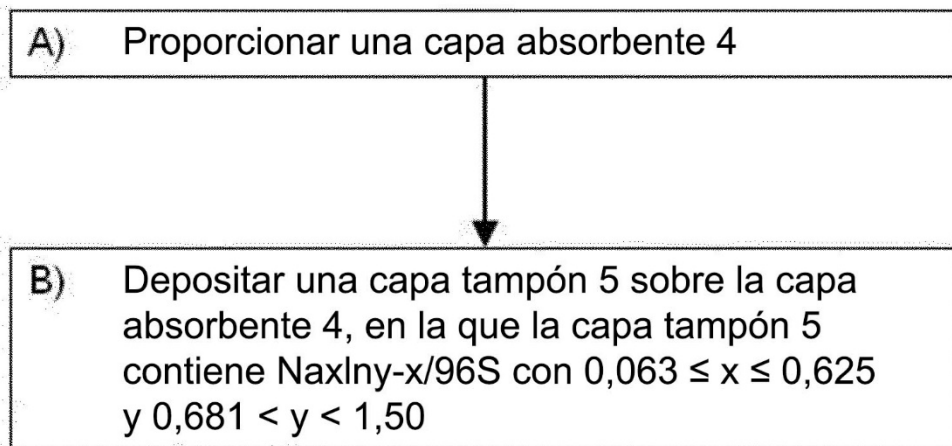


FIG. 6

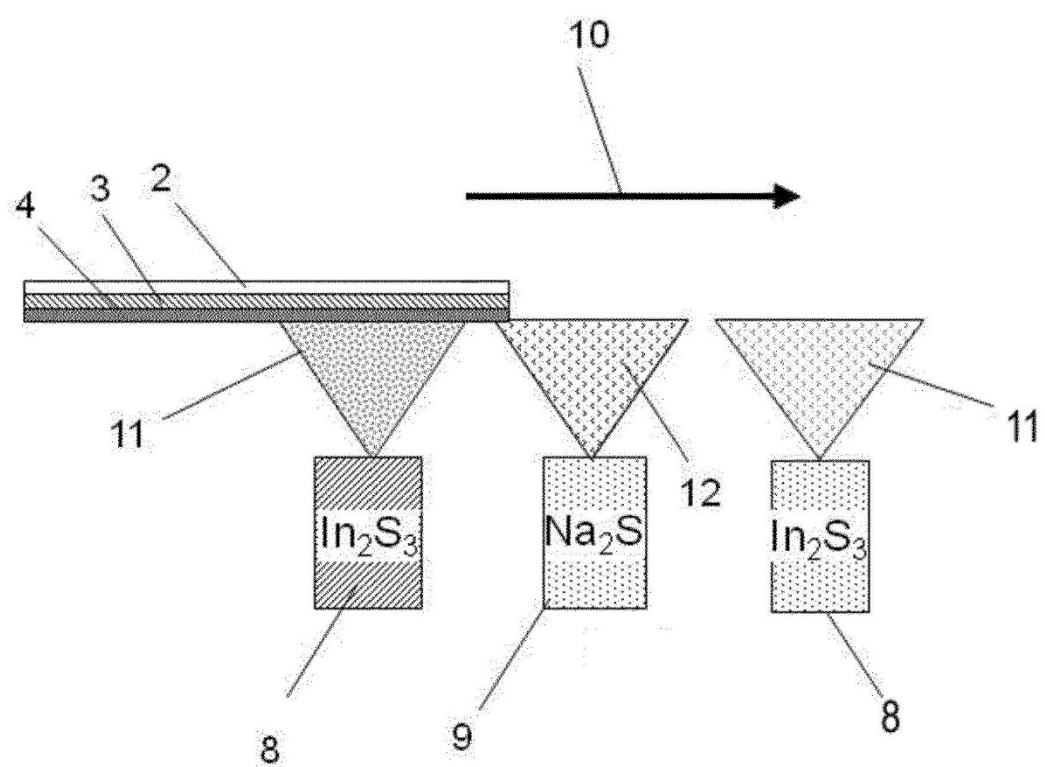


FIG. 7

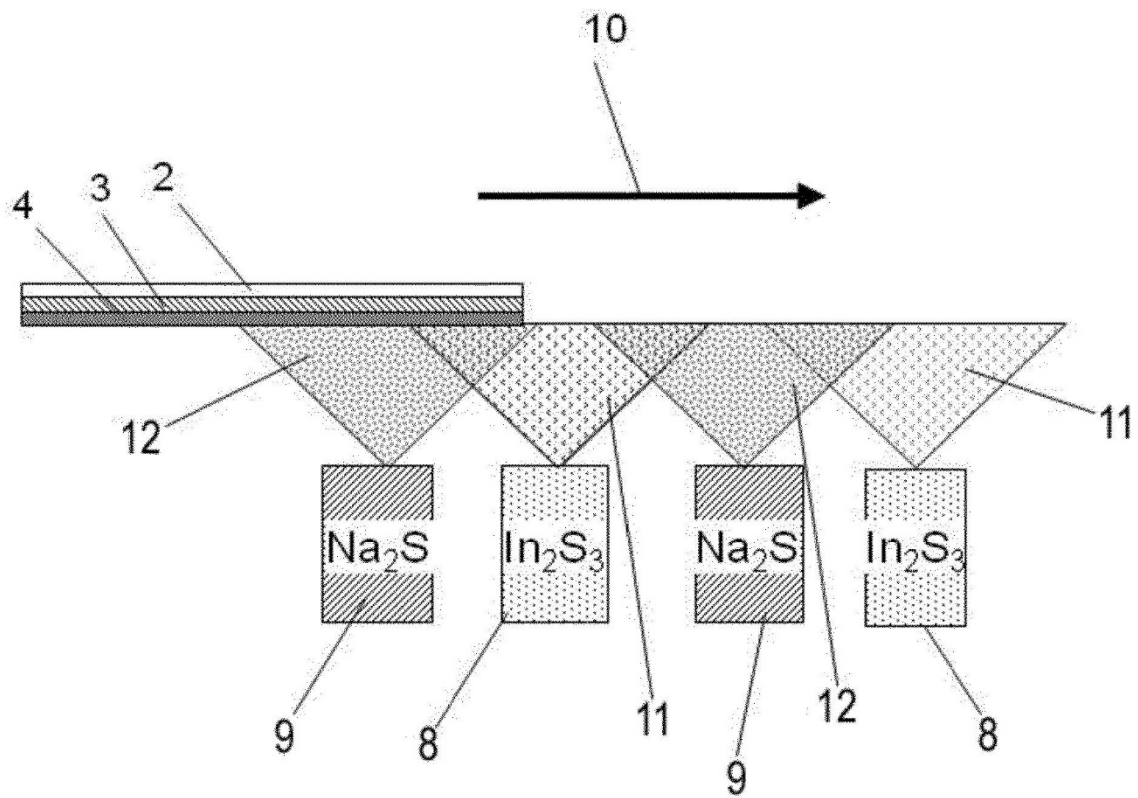


FIG. 8

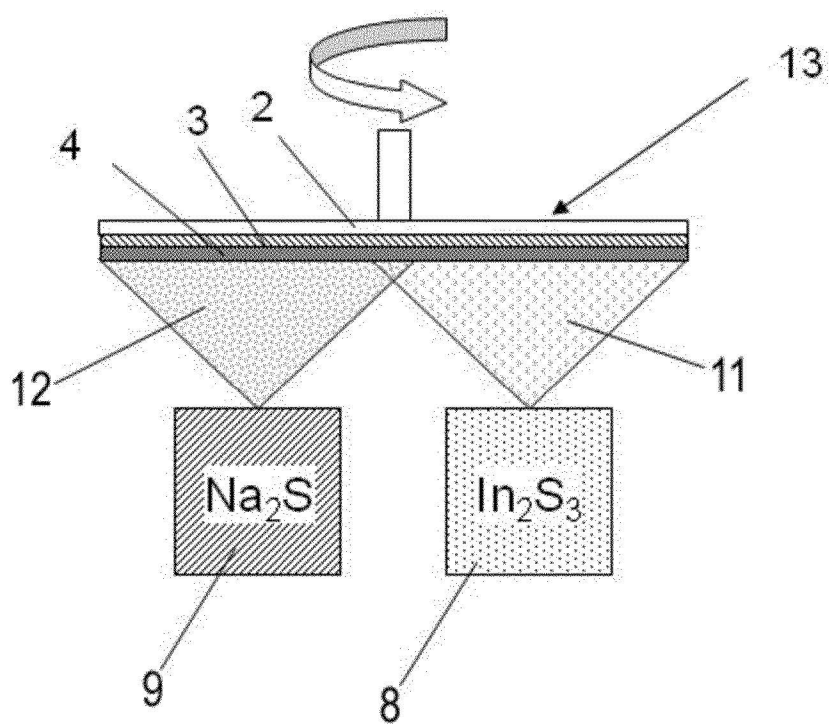


FIG. 9