

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 384**

51 Int. Cl.:

**H01L 31/032** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.09.2019 PCT/CN2019/106104**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2020 WO20057484**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2019 E 19861628 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2024 EP 3853912**

54 Título: **Método para el postratamiento de una capa absorbente**

30 Prioridad:

**22.09.2018 EP 18196125**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.09.2024**

73 Titular/es:

**CNBM RESEARCH INSTITUTE FOR ADVANCED  
GLASS MATERIALS GROUP CO., LTD. (100.0%)  
No. 1047 Tushan Road  
Bengbu, Anhui 233010, CN**

72 Inventor/es:

**ALGASINGER, MICHAEL;  
DALIBOR, THOMAS y  
PALM, JOERG**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

**ES 2 978 384 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

Método para el postratamiento de una capa absorbente

5 La presente invención está en el campo técnico de la producción de células solares de película fina y se refiere a un método para el postratamiento de una capa absorbente cuyo material semiconductor se usa para la conversión de la luz solar incidente en corriente eléctrica. La invención se extiende además a la producción de un sistema de capas para células solares de película fina, en donde se realiza dicho postratamiento, así como también, generalmente, usar el método para postratar una capa absorbente en la producción de un sistema de capas para células solares de película fina.

10 Los sistemas de capas fotovoltaicas para la producción de células solares de capa fina se conocen bien en la técnica, por ejemplo, mediante módulos solares disponibles en el mercado. Los materiales de las capas, en particular el material semiconductor de la capa absorbente usada para la conversión fotoeléctrica, se seleccionan de manera que la luz solar incidente se pueda convertir en corriente eléctrica con una eficiencia satisfactoria. Debido a las propiedades físicas y a las cualidades tecnológicas de manipulación, las capas absorbentes de silicio amorfo, micromorfo o policristalino, telurio de cadmio (CdTe), arseniuro de galio (GaAs), diseleniuro/disulfuro/disulfoseleniuro de cobre, indio y galio ( $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ ), sulfoseleniuro de cobre, zinc y estaño (CZTS del grupo de la kesterita), así como también semiconductores orgánicos, son particularmente adecuados para las células solares de película fina. El semiconductor pentenario  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ , que pertenece al grupo de los semiconductores compuestos de calcopirita, ha cobrado especial importancia en la producción industrial en serie de módulos solares de capa fina.

15 Las células solares de película delgada con un absorbedor basado en  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  suelen requerir una capa tampón entre el absorbedor conductor p y un electrodo frontal conductor n. Hasta ahora, el sulfuro de cadmio (CdS) se usaba con mayor frecuencia como capa amortiguadora, que permite una eficiencia relativamente alta de las células solares de película delgada. La eficiencia describe la relación entre la energía incidente y la producción de energía eléctrica de una célula solar de capa fina. Con las capas tampón de CdS, con células de laboratorio en áreas pequeñas, se puede alcanzar una eficiencia de hasta aproximadamente el 23 %, mientras que la eficiencia de los módulos solares de gran superficie es menor y típicamente suele situarse entre el 12 % y el 18 %.

20 El sulfuro de cadmio se deposita en un proceso de baño químico húmedo (proceso CBD, CBD = deposición en baño químico), que tiene, sin embargo, la desventaja de que el proceso de deposición es difícil de integrar en el flujo de procesos de la producción actual de células solares de película fina de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ . En particular, para ello es necesario romper el vacío, lo que conlleva el riesgo de una contaminación indeseable de la capa absorbente. Otra desventaja de la capa tampón de CdS consiste en que contiene cadmio, un metal pesado tóxico. Esto genera mayores costes de producción, ya que se deben tomar mayores precauciones de seguridad en el proceso de producción, por ejemplo, en la eliminación de aguas residuales. Además, la eliminación del producto puede suponer mayores costes para el cliente ya que, en dependencia de las leyes locales, el fabricante podría verse obligado a retirar, eliminar o reciclar el producto. Otra desventaja de las capas tampón de CdS consiste en que el sulfuro de cadmio es un semiconductor con una separación de banda electrónica directa de aproximadamente 2,4 eV, lo que provoca que la luz incidente se absorba de forma no insignificante. Sin embargo, la luz absorbida en la capa amortiguadora se pierde para el rendimiento eléctrico ya que los portadores de carga generados en la capa amortiguadora se recombinan inmediatamente y hay muchos defectos cristalinos en esta región de la heterounión y en el material amortiguador que actúan como centros de recombinación. El resultado es una reducción de la eficiencia de la célula solar de película fina.

25 En consecuencia, se han ensayado diversas alternativas al tampón de sulfuro de cadmio para absorbedores de la familia de los semiconductores  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ , por ejemplo, ZnMgO bombardeado, Zn (S, OH) depositado por CBD, In (O, OH) depositado por CBD, y sulfuro de indio depositado por deposición en capa atómica (ALD), deposición gaseosa en capa iónica (ILGAR), pirólisis por pulverización o procesos de deposición física en fase vapor (PVD), como evaporación térmica o pulverización catódica. Sin embargo, normalmente no se pueden lograr las mismas eficiencias con estos materiales amortiguadores para células solares de película delgada con absorbentes basados en  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  como en el caso de una capa tampón de CdS, y pueden producirse otras desventajas.

30 Especialmente en el caso de los tampones basados en  $\text{In}_x\text{S}_y$ , se puede producir una separación de banda mayor añadiendo metales alcalinos y/o haluros que en el caso de los tampones basados en CdS, a fin de evitar las desventajas del tampón CdS asociadas a una separación de banda menor. Sin embargo, para lograr la mayor eficiencia posible, los elementos In, S y el metal alcalino y/o halogenuro deben controlarse en un intervalo de ajuste relativamente estrecho, tanto en términos de homogeneidad en toda la superficie del módulo como en términos de duración completa. de un ciclo de evaporación en la producción. En este caso son decisivas la relación  $\text{In}/(\text{In}+\text{S})$  y la relación  $\text{Na}/\text{In}$ . Además, los materiales o productos de evaporación parcialmente corrosivos aumentan el tiempo de inactividad de los sistemas de producción debido a la necesaria sustitución de componentes. Además, la relación óptima  $\text{Na}/\text{In}$  también es función del contenido total de alcalinos del absorbente CIGSSe. Las capas tampón basadas en sulfuro de indio son conocidas, por ejemplo, por los documentos WO 2009/141132 A2, WO 107210187, WO 2014/207233 y WO 2014/207226.

Además, las capas de amortiguación diferentes del CdS suelen presentar típicamente inestabilidades excesivas, efectos de histéresis o degradaciones de la eficiencia cuando se exponen a la luz, el calor y/o la humedad.

5 Generalmente, con el módulo solar debe alcanzarse la mayor eficiencia posible para la conversión de luz en energía eléctrica, lo que presupone que la capa tampón usada tenga una absorción óptica lo más baja posible. La eficiencia debe ser lo más estable posible cuando el componente está expuesto a temperatura, luz, humedad y estrés mecánico y eléctrico. De hecho, los efectos de histéresis se observan a menudo con células solares basadas en calcopirita, en donde la eficiencia puede degradarse debido a la influencia del calor y/o la humedad. La eficiencia puede restablecerse parcialmente mediante iluminación; sin embargo, pueden persistir pérdidas irreversibles. En algunos casos, después de la producción de las células, la eficiencia se establece sólo después de una iluminación prolongada (remojo de luz).

10 Con respecto a la explotación comercial de módulos solares, los costes de producción de la capa intermedia, es decir, los costes de equipamiento, material y funcionamiento (medios, electricidad, desechos, aguas residuales) deben ser lo más bajos posible. Además, el proceso de fabricación del tampón debe ser compatible con los demás procesos y, en particular, el sistema de capas subyacente no debe resultar dañado por el proceso usado.

15 El documento US2016/163905 describe un método de postratamiento de una capa absorbente para la conversión fotoeléctrica de luz incidente en corriente eléctrica, que comprende las siguientes etapas:

- 20 – proporcionar una capa absorbente que contenga calcógeno sobre un portador; y
- 25 – aplicar una capa de postratamiento sobre una superficie de la capa absorbente, en donde la capa de postratamiento contiene al menos un material de postratamiento seleccionado del grupo que consiste en un calcogenuro metálico, un compuesto de oxígeno de un calcogenuro metálico y un compuesto de hidrógeno-oxígeno de un calcogenuro metálico.

30 La invención tiene como objetivo los objetivos anteriores. Así, por un lado, se debería mejorar la eficiencia de las células solares de capa fina para poder usar alternativas económicamente viables a la capa tampón de CdS en la producción industrial en serie de módulos solares de capa fina. Por otro lado, la producción de módulos de película fina, en particular mediante la elección de los materiales de amortiguación y los métodos de producción para la amortiguación, debería ser técnicamente sencilla de implementar, económica y compatible con el medio ambiente. Estos y otros objetivos se logran de acuerdo con la propuesta de la invención mediante un método para el tratamiento posterior de una capa absorbente con las características de la reivindicación independiente. Las modalidades ventajosas de la invención se indican mediante las características de las reivindicaciones subordinadas.

35 De acuerdo con la invención, se proporciona un método del tipo divulgado en el documento US2016/163905 que se caracteriza porque el al menos un material de postratamiento de la capa de postratamiento no proporciona una capa amortiguadora o parte de una capa amortiguadora, comprendiendo el método difundir térmicamente el al menos un material de postratamiento en la capa absorbente.

40 El método de la presente invención es para el postratamiento de una capa absorbente cuyo material semiconductor se usa para la conversión (foto) eléctrica de la luz solar incidente en corriente eléctrica. El método de acuerdo con la invención se usa ventajosamente para el postratamiento de una capa absorbente en un método para producir un sistema de capas (estructura de capas) para la producción de células solares de capa fina.

45 Las siguientes afirmaciones describen características de células solares de capa fina o módulos solares de capa fina para las que se puede usar ventajosamente el método de acuerdo con la invención para el postratamiento de capas absorbentes, estando también previsto para ello el método según la invención para el postratamiento de capas absorbentes.

50 Las células solares de capa fina se basan generalmente en sistemas de capas fotovoltaicas con un grosor total reducido de, por ejemplo, unas pocas micras, que necesitan un portador para una estabilidad mecánica suficiente. El portador está hecho, por ejemplo, de vidrio, plástico, cerámica, metal o una aleación metálica y puede diseñarse, en dependencia del grosor respectivo del portador y de las propiedades específicas del material, como una placa rígida o una película flexible. Como material portador se utiliza preferentemente el vidrio, en particular el vidrio sodocálcico. El grosor de la capa del portador oscila, por ejemplo, en el intervalo de 1 mm a 5 mm.

55 Ventajosamente, se trata de un módulo solar de capa fina con una estructura de panel compuesto que tiene una placa de recubrimiento transparente (por ejemplo, vidrio) y un sustrato posterior (por ejemplo, vidrio) que están unidos fijamente entre sí por una capa intermedia de polímero termoplástico o reticulante (por ejemplo, PVB o EVA). El módulo solar de película delgada puede tener la denominada "configuración de sustrato", en donde el sistema de capas para formar las células solares de película delgada se aplica sobre una superficie del sustrato posterior del lado de entrada de luz. En este caso, el sustrato posterior se usa como portador del sistema de capas. El módulo solar de capa fina también puede presentar la denominada "configuración de superestrato", en la que el sistema de

capas se aplica sobre una superficie de la placa de recubrimiento frontal alejada del lado de entrada de luz. En este caso, la placa de recubrimiento frontal se usa como portador del sistema de capas.

El sistema de capas para la producción de células solares de capa fina comprende una pluralidad de capas dispuestas unas sobre otras. En el contexto de la presente invención, si no se indica explícitamente, el arreglo de una capa "encima/sobre" otra capa en el sistema de capas no significa que las dos capas tengan que estar directamente entre sí. Más bien, entre estas dos capas se pueden disponer una o una pluralidad de otras capas (capas intermedias). De manera similar, una capa dispuesta "encima/sobre" el portador no tiene por qué estar obligatoriamente dispuesto directamente sobre el portador. El término "capa" puede referirse a una sola lámina de un mismo material, pero también a una pluralidad de láminas dispuestas una encima de otra en forma de pila, en donde dos láminas adyacentes están hechas de materiales diferentes para distinguirlas entre sí. También se denomina "capa" a una única lámina (o a una pluralidad de láminas) sobre la que se deposita una estructura conductora de la electricidad, por ejemplo, una única lámina no conductora de la electricidad sobre la que se deposita una red de metal para que la capa sea conductora.

En la presente descripción de la invención, para la composición de una capa se indica la cantidad relativa de material (en % de at.) de los elementos de la capa. Las cantidades relativas de material de determinados elementos de la capa se refieren en cada caso a la cantidad total de todos los elementos de la capa. En consecuencia, la cantidad relativa de material de un material describe la proporción relativa de la cantidad de este material en la suma de las cantidades de todos los materiales de la capa. La suma de las cantidades relativas de material de todos los elementos de la capa es 100 % de at. Las impurezas inevitables desde el punto de vista de la tecnología de producción pueden tener un contenido insignificante en una capa. Sin embargo, también es posible que tales impurezas tengan una proporción no despreciable. Preferentemente, la suma de las cantidades materiales relativas de impurezas de una capa es de un máximo de 1 % de at.

El sistema de capas para fabricar el módulo solar de capa fina comprende, de manera conocida per se, una capa de electrodos posterior en gran parte opaca, una capa de electrodos frontal transparente, que debe permitir el paso de la luz solar incidente, y, dispuesta entre la capa de electrodos posterior y frontal, una capa absorbente fotovoltaicamente activa cuyo material semiconductor se usa en las células solares para la conversión fotoeléctrica de la luz solar en corriente eléctrica.

La capa de electrodo frontal ópticamente transparente contiene preferentemente al menos un óxido metálico transparente dopado (TCO = óxido conductor transparente), particularmente preferentemente óxido de zinc dopado con aluminio, dopado con galio o dopado con boro, y/u óxido de indio y estaño (ITO). Preferentemente, la capa de electrodo frontal se fabrica a una velocidad de al menos 95 % de at., en particular preferentemente de al menos 99 % de at., del al menos un óxido metálico dopado, indicando los valores porcentuales anteriores la suma de las cantidades relativas de material de los elementos del óxido metálico transparente dopado. El grosor de capa de la capa frontal del electrodo es, por ejemplo, de 100 a 1500 nm. También es imaginable que la capa frontal de electrodos presente una única capa de un material transparente, eléctricamente no conductor, sobre la cual se aplica una red metálica, lo que hace que la capa frontal de electrodos sea eléctricamente conductora.

El electrodo posterior típicamente opaco contiene, por ejemplo, al menos un metal, preferentemente molibdeno (Mo), aluminio (Al), cobre (Cu), titanio (Ti) o zinc (Zn) o está compuesto por un sistema multicapa con tal metal. Preferentemente, la capa de electrodo posterior consiste en una proporción de al menos 95 % de at., en particular preferentemente de al menos 99 % de at., de al menos un metal. En una modalidad ventajosa del electrodo posterior, éste tiene una capa parcial de al menos un material metálico que es adyacente a la capa absorbente, así como también una capa parcial de nitruro de silicio (SiN) que se aplica sobre el portador. Este tipo de capas de electrodo posterior se conocen, por ejemplo, por el documento EP 1356528 A1. El grosor de capa de la capa de electrodo posterior es típicamente inferior a 1 µm, por ejemplo, se encuentra en el intervalo de 200 nm a 600 nm y, en particular, puede ascender, por ejemplo, a 400 nm. La capa de electrodo posterior se usa como contacto posterior de las células solares. Entre el portador y el electrodo posterior puede disponerse una barrera alcalina hecha, por ejemplo, de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiON o SiCN.

En el contexto de la presente invención, el término "transparente" se refiere a una transmitancia para la luz visible y la luz infrarroja de al menos el 85 %, en particular al menos el 90 %, preferentemente al menos el 95 %, en particular el 100 %. Típicamente, la luz visible tiene un intervalo de onda de 380 nm a 780 nm; la luz infrarroja se extiende hasta 1300 nm. El término "opaco" se refiere a una transmitancia de luz visible e infrarroja inferior al 5 %, en particular del 0 %.

La capa absorbente que es postratada por el método de acuerdo con la invención contiene un material semiconductor que contiene calcógeno. Los elementos del sexto grupo de la tabla periódica se denominan calcógenos. El material semiconductor de la capa absorbente contiene al menos un calcógeno, preferentemente azufre y/o selenio.

Preferentemente, la capa absorbente incluye un semiconductor compuesto de calcopirita que contiene calcógeno, que es, de manera particularmente preferente, un semiconductor compuesto ternario I-III-VI- del grupo

disulfuro/diseleniuro de cobre, indio y galio, abreviado por la fórmula  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ . En la fórmula anterior, el indio y el galio pueden estar presentes solos o en combinación. Lo mismo se aplica también a los calcógenos azufre y selenio, cada uno de los cuales puede estar presente solo o en combinación. El semiconductor compuesto de calcopirita que contiene calcógeno contiene al menos un calcógeno, preferentemente azufre y/o selenio. Como material para la capa absorbente son particularmente adecuados CISE (diseleniuro de cobre e indio), CIS (disulfuro de cobre e indio), CIGSe (diseleniuro de cobre, indio y galio), CIGS (disulfuro de cobre, indio y galio) o CIGSSe (disulfoseleniuro de cobre, indio y galio).

La capa absorbente igualmente incluye preferentemente un semiconductor compuesto de kesterita que contiene calcógeno, preferentemente sulfoseleniuro de cobre, zinc y estaño (CZTS). El semiconductor compuesto de kesterita que contiene calcógeno contiene al menos un calcógeno, preferentemente azufre y/o selenio.

Se produce una capa absorbente de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  en un proceso RTP de dos etapas (RTP=procesamiento térmico rápido). En este caso, tras producir una capa de electrodo posterior sobre el portador, se aplica primero una capa precursora sobre la capa de electrodo posterior. La capa precursora, que puede comprender una pluralidad de capas individuales, contiene los elementos cobre, indio y galio, que se aplican preferentemente por pulverización catódica. La capa precursora, además, incluye al menos un calcógeno en forma elemental, preferentemente selenio y/o azufre, que se aplica preferentemente por evaporación térmica. Durante estos procesos de deposición, la temperatura del portador es típicamente más abajo de 100 °C, de manera que los elementos permanecen sustancialmente sin reaccionar como una aleación metálica y un calcógeno elemental (selenio y/o azufre). A continuación, la capa precursora se hace reaccionar por calentamiento en una atmósfera que contiene al menos un calcógeno (selenio y/o azufre) para formar un semiconductor compuesto de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  (reaccionado térmicamente). Por ejemplo, la capa precursora contiene sólo selenio elemental como calcógeno y la conversión térmica de la capa precursora se realiza en una atmósfera que contiene sólo azufre como calcógeno. Como resultado del tratamiento térmico de la capa precursora, se produce la formación de cristales y la transformación de fase de la capa precursora para formar la capa semiconductor propiamente dicha (semiconductor compuesto). Este método de dos etapas se conoce, por ejemplo, en el documento de J. Palm y otros, "CIS module pilot processing applying concurrent rapid selenization and sulfurization of large area thin film precursors", Thin Solid Films 431-432, PP. 414-522 (2003). De manera similar, un semiconductor compuesto de kesterita que contiene calcógeno puede producirse en un proceso de dos etapas, en donde, en primer lugar, se aplica una capa precursora sobre la capa del electrodo posterior, que contiene cobre, zinc, estaño y al menos un calcógeno (preferentemente azufre y/o selenio, particularmente preferentemente sólo selenio). A continuación, la capa precursora se hace reaccionar por calentamiento en una atmósfera que contenga al menos un calcógeno (preferentemente azufre y/o selenio, particularmente preferente sólo azufre), para formar el semiconductor compuesto.

Preferentemente, la capa absorbente se forma por el material semiconductor que contiene calcógeno en una proporción de al menos 80 % en at., en particular al menos 90 % en at., en particular al menos 95 % en at., donde los valores porcentuales anteriores indican la suma de las cantidades relativas de material de los elementos del material semiconductor que contiene calcógeno. La capa absorbente que contiene calcógeno contiene otros elementos del al menos un material de postratamiento (material PDT, PDT = tratamiento posterior a la deposición) de la capa de postratamiento (capa PDT) descrita a continuación, cuyas cantidades relativas de material en la absorbente capa se indican más abajo. Preferentemente, la capa absorbente no contiene elementos distintos de los del material semiconductor que contiene calcógeno y del al menos un material de postratamiento, en donde, preferentemente, las impurezas que son posiblemente inevitables por razones de tecnología de producción tienen una cantidad relativa total de material de un máximo de 1 % de at.

El material semiconductor de la capa absorbente tiene un dopado del primer tipo conductor (tipo portador de carga) y el electrodo frontal tiene un dopado del tipo conductor opuesto (tipo portador de carga). Típicamente, la capa absorbente es conductora p (dopada p), es decir, tiene un exceso de electrones defectuosos (huecos); y la capa del electrodo frontal es conductora n (dopada n), de manera que los electrones libres están presentes en exceso.

Entre la capa absorbente y la capa de electrodo frontal se dispone al menos una capa tampón. La capa tampón puede contener diversos materiales tampón, en particular oxisulfuro de zinc  $\text{Zn}(\text{O}, \text{S})$ , oxisulfuro de zinc-hidrógeno  $\text{Zn}(\text{O}, \text{OH}, \text{S})$ , sulfuro de cadmio  $\text{CdS}$ , sulfuro de indio  $\text{In}_x\text{S}_y$ , y óxido de zinc y magnesio  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ . Por ejemplo, la capa tampón consiste en una sola capa de sulfuro de indio dopado con sodio ( $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Na}$ ) y una sola capa de óxido de zinc intrínseco (no dopado) ( $i\text{-ZnO}$ ). De forma particular preferentemente, la capa tampón se basa en Zn y contiene oxisulfuro de zinc  $\text{Zn}(\text{O}, \text{S})$  u oxisulfuro de zinc  $\text{Zn}(\text{O}, \text{OH}, \text{S})$ .

Preferentemente, la capa tampón consta de al menos 95 % de at., en particular al menos 99 % de at., del tampón especificado en cada caso, indicando los valores porcentuales anteriores la suma de las cantidades relativas de material de los elementos del tampón. Preferentemente, la capa tampón no contiene otros elementos que los del tampón indicado en cada caso, en donde las cantidades relativas de material de diferentes elementos adicionales (impurezas), eventualmente inevitables por razones técnicas de producción, preferentemente en total como máximo 1 % de at.

El sistema de capas presenta así, superpuestas en forma de pila, una capa de electrodo posterior, una capa

absorbente, al menos una capa tampón y una capa de electrodo frontal. En principio, todos los procesos de deposición físico-químicos son adecuados para la deposición de las distintas capas.

Las células solares conectadas en serie se forman en el sistema de capas mediante líneas patrón. De este modo, al menos la capa de electrodo posterior se subdivide por primeras líneas de patrón (líneas P1) en secciones separadas entre sí, que forman los electrodos posteriores de las células solares. Además, al menos la capa absorbente se subdivide por segundas líneas de patrón (líneas P2) en secciones separadas entre sí, cuyas secciones forman los absorbedores de las células solares, y al menos la capa del electrodo frontal se subdivide por terceras líneas de patrón (líneas P3) en secciones separadas entre sí, cuyas secciones forman los electrodos frontales de las células solares. Las células solares adyacentes se conectan eléctricamente entre sí en conexión en serie a través de material eléctricamente conductor en las segundas líneas de configuración, en donde el electrodo frontal de una célula solar se conecta eléctricamente al electrodo posterior de la célula solar adyacente y, típicamente, pero no obligatoriamente, hace contacto físico directo con el mismo. Cada zona de patrón comprende una sucesión directa de las tres líneas de patrón P1-P2-P3, en este orden en cada caso.

De acuerdo con el uso habitual, el término "célula solar" se refiere a una región del sistema de capas que tiene un electrodo frontal, un absorbedor fotovoltaicamente activo y un electrodo posterior, y que se delimita por dos zonas de patrón directamente adyacentes entre sí. Esto se aplica análogamente en la región del borde del módulo, en donde, en lugar de una zona de patrón, hay una sección de conexión para contactar eléctricamente con la conexión en serie de las células solares.

El método de acuerdo con la invención para el postratamiento de una capa absorbente que contiene calcógeno comprende, en primer lugar, proporcionar una capa absorbente que contiene calcógeno sobre un portador. La capa absorbente que contiene calcógeno y el portador pueden, en particular, implementarse como se ha indicado anteriormente. Preferentemente, la capa absorbente incluye un semiconductor compuesto de calcopirita que contiene calcógeno o un semiconductor compuesto de kesterita que contiene calcógeno, en donde la formación de cristales del material semiconductor ya se ha completado. En otras palabras, un material semiconductor que se basa en un semiconductor compuesto de calcopirita o kesterita ya ha reaccionado completamente como resultado del calentamiento para formar el semiconductor compuesto, de manera que la formación de cristales (y la transformación de fase) se ha completado.

A continuación, una capa que sirve para el postratamiento de la capa absorbente, denominada en lo sucesivo "capa de postratamiento", se aplica sobre una superficie de la capa absorbente (la superficie expuesta de la capa absorbente que da al exterior del portador). La capa de postratamiento contiene al menos un material, denominado en lo sucesivo "material de postratamiento", que se selecciona del grupo de materiales de postratamiento, que consiste de un calcogenuro metálico, un compuesto de oxígeno de un calcogenuro metálico y un compuesto de hidrógeno-oxígeno de un calcogenuro metálico, en particular de los estados de oxidación IV o VI. Los materiales de postratamiento más ventajosos son Metx Ch, Metx HChO<sub>3</sub>, Metx ChO<sub>3</sub>, Metx HChO<sub>4</sub>, y Metx ChO<sub>4</sub>, donde "Met" indica el metal y "Ch" el calcógeno en el estado de oxidación respectivo. La capa de postratamiento se deposita directamente (es decir, sin capa intermedia) sobre la capa absorbente. El al menos un material de postratamiento no es un amortiguador ni un componente de un amortiguador y, por lo tanto, no tiene efecto amortiguador. El al menos un material de postratamiento no sirve para producir un tampón. En particular, el al menos un material de postratamiento no se aplica como componente para producir un tampón. Contrariamente al documento US 2016/0163905 A1, el al menos un material de postratamiento no se combina con al menos otra sustancia, en particular, no con indio o una composición que contenga indio, para producir un tampón.

En una modalidad de la invención, para producir la capa de postratamiento, se aplica sobre la capa absorbente exactamente un material de postratamiento con exactamente un calcogenuro alcalino, exactamente un compuesto de oxígeno de un calcogenuro alcalino o exactamente un compuesto de hidrógeno-oxígeno de un calcogenuro alcalino. En este caso, exactamente un elemento alcalino (no una pluralidad de elementos alcalinos) está químicamente ligado en el material de postratamiento.

La capa de postratamiento o el al menos un material de postratamiento se deposita sobre la capa absorbente mediante un método de deposición físico o químico, preferentemente por evaporación térmica, deposición en baño químico húmedo, evaporación por haz de electrones, pulverización catódica, deposición en capa atómica o pirólisis por pulverización.

Ventajosamente, el al menos un material de postratamiento se selecciona del grupo de materiales de postratamiento que consiste de un sulfuro alcalino, en particular Na<sub>2</sub>S, K<sub>2</sub>S, Rb<sub>2</sub>S, Cs<sub>2</sub>S; un sulfuro alcalinotérreo, en particular MgS, CaS; un compuesto de hidrógeno-oxígeno de un calcogenuro metálico con el estado de oxidación IV, en particular NaHSO<sub>3</sub>, KHSO<sub>3</sub>, RbHSO<sub>3</sub>, CsHSO<sub>3</sub>; un compuesto de oxígeno de un calcogenuro metálico con el estado de oxidación IV, en particular Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Rb<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; un compuesto de hidrógeno-oxígeno de un calcogenuro metálico con el estado de oxidación VI, en particular NaHSO<sub>4</sub>, KHSO<sub>4</sub>, RbHSO<sub>4</sub>, CsHSO<sub>4</sub>; y un compuesto de oxígeno de un calcogenuro metálico con el estado de oxidación VI, en particular Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

- Preferentemente, la capa de postratamiento consiste, en una proporción de al menos 95 % de at., preferentemente de al menos 99 % de at., del al menos un material de postratamiento, en donde los valores porcentuales anteriores indican el total de las cantidades relativas de material de los elementos del al menos un material de postratamiento.
- 5 Preferentemente, la capa de postratamiento no contiene elementos distintos de los del al menos un material de postratamiento, en donde las cantidades relativas de material de otros elementos (impurezas) distintos de los que son posiblemente inevitables por razones de tecnología de producción, ascienden preferentemente, en total, a un máximo de 1 % de at.
- 10 El al menos un material de postratamiento de la capa de postratamiento aplicado sobre la capa absorbente se difunde térmicamente en la capa absorbente. La difusión del material de postratamiento en la capa absorbente se realiza mediante el aumento de la temperatura (templado) de la capa de postratamiento, que se calienta a tal efecto mediante un aporte externo de energía.
- 15 De acuerdo con una modalidad de la invención, en la que la capa de postratamiento está en equilibrio térmico con el portador (es decir, las temperaturas de la capa de postratamiento y del portador son, al menos aproximadamente, las mismas), la capa de postratamiento se calienta para este fin a una temperatura comprendida en el intervalo de 70 °C y 700 °C, preferentemente entre 150 °C y 700 °C, preferentemente durante un tiempo de calentamiento comprendido en el intervalo entre 1 min y 120 min.
- 20 De acuerdo con otra modalidad de la invención, en la que la capa de postratamiento no está en equilibrio térmico con el portador (es decir, las temperaturas de la capa de postratamiento y del portador son sustancialmente diferentes), la capa de postratamiento se calienta mediante pulsos de calentamiento, en donde la entrada de energía está en el intervalo de 0,5 J/cm<sup>2</sup> a 15 J/cm<sup>2</sup> (con relación al área de la capa de postratamiento), preferentemente con una duración de pulso de los pulsos de calentamiento en el rango de 0,2 ms a 20 ms. Los impulsos de calentamiento se generan ventajosamente mediante una lámpara de destellos o un láser.
- 25 De acuerdo con otra modalidad de la invención, la capa de postratamiento se deposita sobre un portador cuya temperatura que está en el intervalo de 300 °C a 800 °C. Cuando se usa un semiconductor compuesto de calcopirita o kesterita, el portador puede seguir teniendo una alta temperatura, en particular como resultado de la conversión térmica previa de la capa precursora para formar el semiconductor compuesto. En consecuencia, la capa de postratamiento se aplica sobre la capa absorbente poco tiempo después de la cristalización del semiconductor compuesto. En este caso, la capa de postratamiento ya ha sido calentada por el portador a una temperatura tal que se produce una difusión suficiente del al menos un material de postratamiento en la capa absorbente. Ventajosamente, no es necesario calentar más el portador. Sin embargo, también es posible suministrar energía
- 30 adicional a la capa de postratamiento sobre el portador caliente, por ejemplo, para mantener la alta temperatura de la capa de postratamiento (y del portador) y evitar el enfriamiento pasivo o para aumentar aún más la temperatura de la capa de postratamiento.
- 35 De acuerdo con la invención, con sólo usar al menos un material de postratamiento, preferentemente calcogenuros metálicos, especialmente sulfuros alcalinos, se puede conseguir ventajosamente tanto la pasivación de la capa absorbente por el metal alcalino como también la terminación superficial de la capa absorbente por el calcógeno. En particular, mediante la adición del metal alcalino se consigue una pasivación de los límites de grano y/o de defectos eléctricamente activos. Además, puede lograrse una ampliación de la banda de separación superficial del material semiconductor, por medio de la cual se optimiza la correspondencia de bandas electrónicas entre la capa
- 40 absorbente y la capa amortiguadora y se reduce la recombinación de portadores de carga. Como resultado, se puede lograr una reducción en la recombinación de portadores de carga en la interfaz capa amortiguadora/capa absorbente y en la zona de carga espacial de la capa absorbente. El material de postratamiento tiene así una doble función que conlleva efectos muy ventajosos, como se desprende de diversos parámetros solares. Esto mejora la eficiencia de las células solares, aumenta la tensión de cierre abierta y mejora el factor de llenado. También se ha demostrado que con una capa absorbente que había sido postratada de acuerdo con la invención, se puede reducir
- 45 el grosor de la capa amortiguadora, lo que ventajosamente va acompañado de un aumento de la densidad de corriente de cortocircuito debido a una menor absorción de la luz solar incidente en la capa amortiguadora.
- 50 Preferentemente, la capa absorbente tiene, tras la difusión térmicamente inducida del al menos un material de postratamiento en la capa absorbente, una cantidad de sustancia metálica del material de postratamiento en el intervalo de 0,02 % de at. a 2,5 % de at., en particular preferentemente en el intervalo 0,1 % de at. a 1,3 % de at., con relación a la cantidad total de material de la capa absorbente. De este modo, se pueden mejorar especialmente los distintos parámetros solares, particularmente la eficiencia.
- 55 Como ya se ha mencionado, se añade un calcógeno a la capa absorbente mediante al menos un material de postratamiento. Así, la difusión del al menos un material de postratamiento en la capa absorbente puede realizarse en principio en una atmósfera libre de calcógenos, compuesta por ejemplo de gas inerte.
- 60 De acuerdo con una modalidad alternativa del método de acuerdo con la invención, la difusión térmicamente inducida del al menos un material de postratamiento en la capa absorbente se realiza en una atmósfera que contiene al menos un calcógeno, de manera que la cantidad de calcógeno difundido en la capa absorbente puede
- 65

aumentarse aún más sin aumentar simultáneamente la cantidad de metal alcalino. De este modo, los dos efectos de pasivación por metal alcalino y terminación superficial por calcógeno pueden controlarse también independientemente entre sí, pudiéndose aumentar selectivamente los efectos de la terminación superficial.

5 La difusión del al menos un material de postratamiento en la capa absorbente se produce en una atmósfera que contiene calcógeno o en una atmósfera libre de calcógeno, en particular gas inerte, por ejemplo, cuando la capa de postratamiento se aplica sobre un sustrato caliente (portador con capa absorbente) con una temperatura comprendida en el intervalo de entre 300 °C y 700 °C.

10 El al menos un material de postratamiento puede difundirse térmicamente, por ejemplo, incluso bajo presión atmosférica en la capa absorbente. En una modalidad ventajosa del método de acuerdo con la invención, la difusión del al menos un material de postratamiento en la capa absorbente se realiza en un entorno evacuado, lo que tiene la ventaja de que se pueden evitar impurezas indeseables de la capa absorbente procedentes de la atmósfera circundante.

15 En otra modalidad ventajosa del método de acuerdo con la invención, después de la difusión del al menos un material de postratamiento en la capa absorbente, se limpia la superficie de la capa absorbente, en donde el material de postratamiento presente en la superficie de la capa absorbente (es decir, el material de postratamiento no difundido) se elimina preferentemente, en particular se elimina en su totalidad de la superficie de la capa absorbente.

20 La limpieza se realiza mediante procesos de limpieza físicos y/o químicos, secos y/o húmedos, en particular mediante enjuague con un fluido gaseoso o líquido y/o irradiación con luz UV y/o por medio de plasma. Los métodos de limpieza posibles son, por ejemplo, el enjuague con agua desionizada, el enjuague con soluciones ácidas, el enjuague con soluciones básicas, la limpieza UV en seco, la limpieza UV en seco con ozono y la limpieza con plasma. Puede usarse uno o más métodos de limpieza para limpiar la superficie de la capa absorbente. Como han demostrado los experimentos de los inventores, los efectos ventajosos descritos pueden mejorarse aún más con estas medidas, como también lo demuestran los parámetros solares. En particular, los residuos no difundidos de la capa de postratamiento sobre la superficie de la capa absorbente se pueden eliminar mediante limpieza de la superficie. En consecuencia, el método de la invención comprende preferentemente una etapa en la que el al menos un material de postratamiento que permanece en la superficie de la capa absorbente después de la difusión del material de postratamiento en la capa absorbente se retira de la superficie de la capa absorbente. Como resultado, preferentemente no está presente ningún material de postratamiento sobre la superficie de la capa absorbente después de la limpieza de la superficie de la capa absorbente.

35 De acuerdo con una modalidad una modalidad del método, la limpieza de la superficie de la capa absorbente (es decir, retirar al menos un material de postratamiento de la superficie de la capa absorbente) se realiza mediante deposición en baño químico (CBD) de una capa tampón sobre la capa absorbente.

40 La invención se extiende además a un método para producir un sistema de capas para la producción de células solares de película delgada, que comprende:

- 40 – Proporcionar un portador,
- Producir una capa de electrodo posterior sobre el portador,
- 45 – Producir una capa absorbente que contiene calcógeno,
- Producir al menos una capa tampón sobre la capa absorbente que contiene calcógeno,
- 50 – Producir una capa de electrodo frontal sobre la capa tampón, en donde la capa absorbente que contiene calcógeno se trata posteriormente de acuerdo con el método anterior según la invención.

55 Los componentes del sistema de capas pueden fabricarse como se describió anteriormente para las células solares de película fina. En particular, la capa tampón puede aplicarse sobre la capa absorbente mediante deposición en baño químico húmedo (CBD), deposición en capa atómica (ALD), deposición en capa iónica gaseosa (ILGAR), pirólisis por pulverización, deposición química en fase vapor (CVD) o deposición física en fase vapor (PVD). Preferentemente, la capa tampón se deposita directamente, es decir, sin capa intermedia, sobre la capa absorbente postratada de acuerdo con la invención.

60 Preferentemente, la capa tampón contiene:

- óxido de zinc Zn (O, S), con todos los métodos de deposición, preferentemente por pulverización catódica con todas las composiciones de S/ (S+O);
- 65 – óxido de zinc Zn (O, OH, S), con métodos de deposición de CBD;

- sulfuro de cadmio, CdS, con todos los métodos de deposición;
- sulfuro de indio, Inx Sy, con todos los métodos de deposición;
- 5 - óxido de zinc y magnesio, Zn<sub>1-x</sub> Mg<sub>x</sub> O, con todos los métodos de deposición.

La capa tampón puede producirse mediante un método de deposición físico o químico; de acuerdo con una modalidad particularmente ventajosa del método de acuerdo con la invención, la capa tampón se deposita en un entorno evacuado, por ejemplo, por pulverización catódica (pulverización catódica), evaporación térmica o evaporación por haz de electrones. La deposición de la capa tampón mediante el método de vacío tiene la ventaja especial de que en el vacío se evita la incorporación de hidróxido u oxígeno adicional a la capa tampón. Los componentes de hidróxido en la capa tampón son presumiblemente responsables de los transitorios de eficiencia bajo la influencia del calor y la luz. Además, los métodos de vacío tienen la ventaja de que el método funciona sin química húmeda y puede usarse un equipo de recubrimiento al vacío estándar. Mediante el uso de un método de vacío, se evita la posible depleción superficial de Ga de una capa absorbente de Cu(In,Ga)(S, Se)<sub>2</sub> por medio de la deposición de una capa tampón mediante deposición en baño químico (CBD). Particularmente de manera ventajosa, una capa tampón que contiene oxisulfuro de zinc, Zn (O, S), se aplica sobre la capa absorbente mediante pulverización catódica.

Además, la invención se extiende al uso del método de acuerdo con la invención para el postratamiento de una capa absorbente en la producción de un sistema de capas para la producción de células solares de película fina.

Las diversas modalidades de la invención se pueden realizar individualmente o en cualquier combinación. En particular, las características mencionadas anteriormente y que se explicarán a continuación pueden usarse no sólo en las combinaciones indicadas, sino también en otras combinaciones o de forma aislada, sin apartarse del alcance de la presente invención.

#### Breve descripción de las figuras

La invención se explica ahora en detalle con referencia a las figuras adjuntas. Representan:

Figura 1: diagramas que muestran los parámetros solares relativos para células solares con diferentes capas tampón de Zn (O, S) sin postratamiento de la capa absorbente de acuerdo con la invención;

Figura 2: diagramas que muestran los parámetros solares relativos para células solares con capas absorbentes postratadas de forma diferente con tampón Zn (O, S), con y sin aclarado de la capa absorbente;

Figura 3: diagrama que muestra el cambio en la vida útil media del portador de carga tras la aplicación de la capa tampón de Zn (O, S) sobre la capa absorbente para diversas cantidades de Na y diversas temperaturas de postratamiento;

Figura 4: diagramas que muestran los parámetros solares relativos de las células solares con capas absorbentes postratadas de forma diferente con tampón de Zn (O, S) para diversas cantidades de Na y diversas temperaturas de postratamiento;

Figura 5: un diagrama que muestra la eficiencia relativa de las células solares en función de la cantidad de Na para diversas temperaturas de postratamiento, así como también con y sin aclarado de la capa absorbente;

Figura 6: diagramas que muestran parámetros solares secundarios relativos (densidad de corriente de saturación J<sub>0</sub> y factor de idealidad del diodo n) para células solares con tampón de Zn (O, S) sin y con postratamiento de la capa absorbente de acuerdo con la invención para diversas cantidades de Na y diversas temperaturas postratamiento;

Figura 7: es un diagrama que muestra los perfiles de Na TOF-SIMS de la capa tampón y la capa absorbente sin y con postratamiento de la capa absorbente de acuerdo con la invención para diversas cantidades de Na y diversas temperaturas de postratamiento;

Figura 8: un diagrama que muestra una señal Raman de superficie correlacionada con S para superficies absorbentes de CIGSSe sin limpieza superficial;

Figura 9: un diagrama que muestra una señal Raman correlacionada con CIG para superficies absorbentes de CIGSSe sin limpieza superficial;

Figura 10: es un diagrama que muestra una evaluación de reflectometría para superficies absorbentes de CIGSSe sin limpieza de superficies;

Figura 11: un diagrama que muestra una señal Raman de superficie correlacionada con S para superficies

absorbentes de CIGSSe con limpieza superficial;

Figura 12: un diagrama que muestra una señal Raman correlacionada con CIG para superficies absorbentes de CIGSSe con limpieza superficial;

Figura 13: un diagrama que muestra una evaluación por reflectometría de las superficies absorbentes de CIGSSe con limpieza superficial;

Figura 14: un diagrama de flujo para ilustrar las etapas del método de acuerdo con la invención para el postratamiento de una capa absorbente;

Figura 15: un diagrama de flujo para ilustrar las etapas del método de acuerdo con la invención para producir un sistema de capas para la producción de células solares de película fina, en donde se realiza un postratamiento de la capa absorbente según la invención.

Descripción detallada de las figuras

Para las pruebas que se describen más abajo, cuyos resultados se presentan en diagramas, se fabricaron células solares con película de capa fina o módulos solares de capa fina basados en un sistema de capas con las siguientes capas:

Se aplicó una capa de electrodo posterior de molibdeno (Mo) sobre un portador de vidrio. Se produjo una capa absorbente de CIGSSe sobre la capa del electrodo posterior (por deposición de una capa precursora, que contiene cobre, indio, galio, Se y conversión térmica de la capa precursora en un proceso RTP para formar el semiconductor compuesto en una atmósfera que contiene S). Se depositó una capa tampón sobre la capa absorbente de CIGSSe. En los sistemas de capas para postratamiento de acuerdo con la presente invención (Figura 13), se utilizó una capa tampón de oxisulfuro de zinc, abreviada Zn (O, S), en particular una mezcla de ZnO/ZnS, depositada por pulverización catódica sobre la capa absorbente de CIGSSe. Sobre la capa tampón se depositó una capa de electrodo frontal de óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO). Para el postratamiento de la capa absorbente de CIGSSe se utilizó un calcogenuro metálico, concretamente un sulfuro alcalino (en este caso, por ejemplo, sulfuro de sodio, Na<sub>2</sub>S), que se había depositado sobre la capa absorbente de CIGSSe tras su cristalización. La difusión del sulfuro de sodio en la capa absorbente de CIGSSe se realizó en un horno a una temperatura en el intervalo de 300°, en donde el vidrio portador estaba en equilibrio térmico con la capa de postratamiento. Opcionalmente, la superficie de la capa absorbente de CIGSSe se limpió antes de la deposición de la capa tampón (en este caso, por ejemplo, enjuagando con agua desionizada).

Considérese en primer lugar la Figura 1, que describe el estado de la técnica. Anteriormente, se ha demostrado que la eficiencia de las células solares de película fina con una capa tampón de Zn (O, S) es siempre inferior a la de las células con una capa tampón de In<sub>x</sub> S<sub>y</sub>. Con el objetivo de evitar esta reducción en la eficiencia, en la Figura 1 se probaron tres relaciones diferentes S/ (S+O) de la capa tampón de Zn (O, S).

La Figura 1 muestra, con cuatro diagramas, los parámetros solares relativos de eficiencia relativa Eta, tensión de cierre abierta relativa Voc, densidad de corriente de cortocircuito relativa Jsc y factor de llenado relativo FF de células solares con diferentes capas tampón de Zn (O, S), en cada caso basadas en una capa tampón de InS dopada con Na. La capa absorbente de Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> no se sometió a ningún postratamiento de acuerdo con la invención. Las capas tampón de Zn (O, S) se diferenciaron por las distintas proporciones de S/ (S+O), aumentando la proporción de S/ (S+O) de izquierda a derecha. Los valores de los parámetros solares de la célula solar con la capa tampón In<sub>x</sub> S<sub>y</sub> dopada con Na sirvieron de referencia y se representan en cada diagrama como una línea horizontal.

Como puede verse en los diagramas, la eficiencia Eta y la tensión de sujeción abierta Voc para las células solares con la capa tampón de Zn (O, S) son menores para todas las relaciones S/ (S+O) que los parámetros solares correspondientes para las Célula solar con la capa amortiguadora de InS dopada con Na. Con el valor más alto o el valor medio de la relación S/ (S+O) de la capa tampón de Zn (O, S) se puede alcanzar en cada caso un valor aproximadamente igual para los parámetros solares correspondientes de la célula solar con la capa tampón de InS dopada con Na para la densidad de corriente de cortocircuito Jsc o el factor de llenado FF. En consecuencia, se debe señalar que ni siquiera cambiando la relación S/ (S+O) de la capa tampón de Zn (O, S) se consigue una mejora suficiente de los parámetros solares.

El efecto del postratamiento de la capa absorbente de acuerdo con la invención con y sin aclarado de la capa absorbente antes de la deposición de la capa tampón es discernible a partir de la Figura 2. La Figura 2 muestra, de forma análoga a la Figura 1, los parámetros solares relativos de eficiencia relativa Eta, tensión de cierre abierta relativa Voc, densidad de corriente de cortocircuito relativa Jsc, y factor de llenado relativo FF para células solares con capas absorbentes postratadas de forma diferente con tampón de Zn (O, S), en donde la capa absorbente se sometió a un postratamiento de acuerdo con la invención, en cada caso basado en una capa tampón de Zn (O, S) que se aplicó sobre una capa absorbente que no fue postratada. Los diagramas parciales de la izquierda se refieren

respectivamente a la capa tampón de Zn (O, S) sobre una capa absorbente no tratada. Los subdiagramas centrales se refieren a capas tampón de Zn (O, S), en donde la superficie de la capa absorbente fue sometida a una limpieza superficial después de la difusión del sulfuro de sodio y antes de la aplicación de la respectiva capa tampón de Zn (O, S). Se muestran tres capas absorbentes postratadas de manera diferente con diferente contenido de Na, con el contenido de Na aumentando de izquierda a derecha ( $Na-3 > Na-2 > Na-1$ ). Los subdiagramas de la derecha se refieren a capas absorbentes postratadas de forma diferente con tampón de Zn (O, S), en donde las superficies de las capas absorbentes no se limpiaron antes de la aplicación de la capa respectiva de tampón de Zn (O, S). Para este caso, se muestran dos capas absorbentes postratadas con diferente contenido de Na en cada caso, con el contenido de Na aumentando de izquierda a derecha ( $Na-2 > Na-1$ ).

La Figura 2 muestra que para la menor cantidad de sodio (Na-1) en ambos casos (con y sin aclarado de la capa absorbente), se produce una ligera disminución de la eficiencia en cada caso en comparación con la capa absorbente sin postratamiento. Sólo con una mayor cantidad de sodio se aprecia el efecto ventajoso sobre la eficiencia  $\eta$ , así como también sobre la tensión de cierre abierta Voc y el factor de llenado FF. Se puede conseguir una mejora adicional de los parámetros solares limpiando la superficie de la capa absorbente. Cuando la superficie de la capa absorbente no se limpia, ya se produce una disminución del factor de llenado FF con el uso de una cantidad moderada de sodio (Na-2).

El efecto del postratamiento de acuerdo con la invención en la capa absorbente o en la interfaz capa tampón/capa absorbente puede incluso determinarse directamente en un cambio en la vida útil media del portador de carga a partir de una medición de fotoluminiscencia dependiente del tiempo con y sin postratamiento de la capa absorbente de acuerdo con la invención. La Figura 3 muestra un diagrama en el que se muestra el cambio en la vida útil media del portador de carga tras la aplicación de la capa amortiguadora de Zn (O, S) sobre la capa absorbente para tres cantidades diferentes de Na Na-1 (segundo subdiagrama desde la izquierda), Na-2 (tercer subdiagrama desde la izquierda) y Na-3 (cuarto subdiagrama desde la izquierda), basándose en cada caso en la vida útil media del portador de carga del sistema de capas sin capa tampón (capa absorbente + capa de electrodo posterior + portador). Como referencia, se indica la vida útil media del portador de carga del sistema de capas con una capa tampón, pero sin postratamiento de la capa absorbente de acuerdo con la invención (primer subdiagrama a la izquierda). La cantidad de Na aumenta de izquierda a derecha, es decir,  $Na-3 > Na-2 > Na-1$ . Para cada cantidad de Na, la difusión del material de postratamiento se llevó a cabo a dos temperaturas diferentes (del horno) Temp-1, Temp-2, donde  $Temp-2 > Temp-1$ . La superficie de la capa absorbente se limpió antes de aplicar la capa tampón de Zn (O, S).

La Figura 3 muestra que el cambio en la vida media de servicio del portador de carga sin postratamiento de acuerdo con la invención es negativo, es decir, la vida media de servicio del portador de carga se reduce tras la aplicación del tampón de Zn (O, S), mientras que el cambio en la vida media de servicio del portador de carga con postratamiento según la invención es positivo, es decir, la vida media de servicio del portador de carga aumenta tras la aplicación del tampón de Zn (O, S) en la capa absorbente postratada. Con la misma cantidad de Na en cada caso, con el postratamiento de la capa absorbente de acuerdo con la invención, se produce un aumento del cambio en la vida útil del portador de carga con un aumento de la temperatura con el templeado del material de postratamiento.

La eficiencia alcanzable es función de la cantidad de alcalinos y la temperatura de la capa de postratamiento en el momento de la difusión del material de postratamiento en la capa absorbente. La Figura 4 muestra los parámetros solares relativos de eficiencia relativa  $\eta$ , tensión de cierre abierta relativa Voc, densidad de corriente de cortocircuito relativa Jsc, y factor de llenado relativo FF para células solares con capas absorbentes postratadas de forma diferente con tampón de Zn (O, S), basándose en cada caso en una célula solar con tampón de Zn (O, S), que se aplica sobre una capa absorbente no postratada de acuerdo con la invención. Los subdiagramas de la izquierda se refieren en cada caso a una capa tampón de Zn (O, S) que se aplicó sobre una capa absorbente no tratada posteriormente. Los subdiagramas centrales se refieren a capas tampón de Zn (O, S), en donde la superficie de la capa absorbente fue sometida a una limpieza superficial después de la difusión del sulfuro de sodio y antes de la aplicación de la respectiva capa tampón de Zn (O, S). Se muestran tres capas absorbentes postratadas de forma diferente con tampón de Zn (O, S) con diferente contenido de Na (procedente del sulfuro de sodio), en donde el contenido de Na aumenta de izquierda a derecha ( $Na-3 > Na-2 > Na-1$ ). En los subdiagramas centrales, el postratamiento de la capa absorbente se llevó a cabo a una temperatura Temp-1. Los subdiagramas de la derecha se refieren a capas tampón de Zn (O, S), en donde la superficie de la capa absorbente se sometió a limpieza después de la difusión del sulfuro de sodio y antes de la aplicación de la respectiva capa tampón de Zn (O, S). Se muestran tres capas absorbentes con diferentes postratamientos y contenidos de Na, en donde el contenido de Na aumenta de izquierda a derecha ( $Na-3 > Na-2 > Na-1$ ). En los subdiagramas de la derecha, el postratamiento de la capa absorbente se llevó a cabo a una temperatura Temp-2, donde  $Temp-2 > Temp-1$ .

La mejora de la eficiencia de una célula solar con una capa tampón de Zn (O, S) mediante el postratamiento de la capa absorbente de acuerdo con la invención muestra una dependencia tanto de la cantidad de alcalinos como de la temperatura usada durante el postratamiento (temperatura del portador, temperatura del horno). No se aprecia ninguna saturación del efecto del postratamiento; parece particularmente ventajoso un aumento de la temperatura con un aumento de la cantidad de Na.

La Figura 5 muestra la influencia de la cantidad de Na en la eficiencia relativa  $\eta_{rel}$ . Se muestran diversos valores medidos para una célula solar con una capa tampón de Zn (O, S) que se aplicó sobre una capa absorbente postratada de acuerdo con la invención, en donde la capa absorbente se había limpiado o no se había limpiado antes de la aplicación. Como referencia (línea horizontal para la eficiencia relativa  $\eta_{rel} = 1$ ) se utilizó una célula solar con una capa tampón de Zn (O, S) que se había aplicado sobre una capa absorbente no postratada de acuerdo con la invención, en donde la capa absorbente se limpió de la misma manera antes de la aplicación de la capa amortiguadora de Zn (O, S). Como se muestra en la Figura 5, ya se puede conseguir una mejora de la eficiencia con una cantidad de alcalinos de al menos 0,02 % de at. en la capa absorbente.

La Figura 6 muestra parámetros solares secundarios relativos (densidad de corriente de saturación  $J_0$  y factor de idealidad de diodo  $n$ ) para células solares con tampón Zn (O, S) sin postratamiento de acuerdo con la invención y con postratamiento de la capa absorbente según la invención para diversas cantidades de Na, así como también tres temperaturas de postratamiento diferentes Temp-1, Temp-2 y Temp-3, donde Temp-3 > Temp-2 > Temp-1. La superficie de la capa absorbente se limpió en cada caso antes de la colocación de las capas tampón de Zn (O, S). La densidad de corriente de saturación y el factor de idealidad del diodo se obtuvieron modelando la curva característica IV medida de acuerdo con el modelo de un diodo. Los valores elevados de estos parámetros solares secundarios indican un aumento de la recombinación en la región de la unión absorbedor/tampón. Como resultado del postratamiento de la capa absorbente de acuerdo con la invención, se reduce significativamente la recombinación de los portadores de carga en la región de la unión absorbedor/tampón.

La Figura 7 muestra los perfiles de Na TOF-SIMS de la capa tampón y la capa absorbente sin postratamiento de la capa absorbente de acuerdo con la invención y con postratamiento de la capa absorbente de acuerdo con la invención para dos cantidades de Na diferentes N-1 y N-2, donde N-2 > N-1, y para dos temperaturas de postratamiento diferentes Temp-1 y Temp-2, donde Temp-2 > Temp-1. La intensidad de la señal se representa en función del tiempo de pulverización.

En consecuencia, se produce un aumento de la cantidad de Na en la región de la interfaz capa tampón/capa absorbente al aumentar la cantidad de Na y/o la temperatura, que se extiende hasta la profundidad del absorbente. Asimismo, en la transición de la capa absorbente de CIGSSe al contacto posterior basado en molibdeno, se produce un aumento de las señales de Na en TOF-SIMS en comparación con la capa de referencia; sin embargo, en este caso, la incorporación parece impulsarse más por la solubilidad del sodio en las capas implicadas, ya que hay poca dependencia de la cantidad de Na y/o de la temperatura del postratamiento de la capa absorbente.

La capa absorbente tiene, tras la aplicación y el templado del material de postratamiento, sin limpieza de la superficie absorbente, diversas propiedades adicionales.

La Figura 8 muestra la señal Raman de superficie correlacionada con S para las superficies absorbentes de CIGSSe. "Etapa 1" se refiere al estado anterior al postratamiento de acuerdo con la invención; "Etapa 2", al estado posterior al postratamiento de acuerdo con la invención o tras el templado de la capa absorbente. Los puntos de medición de la Etapa 1 están marcados con "S1"; los puntos de medición de la Etapa 2, con "S2".

En consecuencia, la señal Raman correlacionada con S de la superficie para la capa absorbente con aplicación de sulfuro alcalino y templado muestra un aumento significativo del 13 %<sub>rel</sub> en comparación con una capa absorbente sin sulfuro alcalino templada en una atmósfera comparable (vacío), que pierde un 20 %<sub>rel</sub> de la señal Raman, en cada caso con relación a la intensidad de la señal de la superficie absorbente antes del postratamiento de acuerdo con la invención o del templado.

La Figura 9 muestra la señal Raman correlacionada con CIG para superficies absorbentes de CIGSSe. "Etapa 1" se refiere al estado anterior al postratamiento de acuerdo con la invención; "Etapa 2", al estado posterior al postratamiento de acuerdo con la invención o tras el templado. Los puntos de medición de la Etapa 1 están marcados con "S1"; los puntos de medición de la Etapa 2, con "S2".

En consecuencia, la señal Raman correlacionada con la relación CIG de la superficie para la capa absorbente con postratamiento con sulfuro alcalino muestra menos cambios que para la capa absorbente solo templada. Un aumento de la señal Raman indicaría un aumento de la relación Cu/In+Ga (CIG) superficial.

La Figura 10 muestra una evaluación de reflectometría para superficies absorbentes de CIGSSe. "E1" corresponde a un pico en el espectro de reflexión que se correlaciona con la banda prohibida superficial determinada por el contenido de S/Se en estos absorbentes. "Egap" corresponde a la banda prohibida mínima en la profundidad del absorbente. "Etapa 1" se refiere al estado anterior al postratamiento de acuerdo con la invención; "Etapa 2", al estado posterior al postratamiento de acuerdo con la invención o tras el templado. Los puntos de medición de la Etapa 1 están marcados con "S1"; los puntos de medición de la Etapa 2, con "S2".

En consecuencia, la señal E1 de la reflectometría (correlación con la separación de banda superficial del absorbedor) para el absorbedor con postratamiento de sulfuro alcalino muestra una reducción significativa de la separación de banda superficial, mientras que el absorbedor sólo templado tiene una separación de banda

superficial sin cambios, en relación en cada caso con el estado anterior al postratamiento o al templado.

Después de la aplicación y el templado del material de postratamiento, después de la etapa de limpieza adicional de la superficie absorbente, por ejemplo, mediante enjuague, la capa absorbente tiene varias propiedades adicionales.

La Figura 11 muestra la señal Raman de superficie correlacionada con S para las superficies absorbentes de CIGSSe. "Etapa 1" se refiere al estado anterior al postratamiento de acuerdo con la invención; "Etapa 2", al estado posterior al postratamiento de acuerdo con la invención o tras el templado; "Etapa 3", al estado posterior al postratamiento con sulfuro alcalino o tras el templado y una etapa adicional de limpieza de la superficie absorbente. Los puntos de medición de la Etapa 1 están marcados con "S1"; los puntos de medición de la Etapa 2, con "S2"; los puntos de medición para la Etapa 3, con "S3".

En consecuencia, la señal Raman correlacionada con S de la superficie del absorbedor con aplicación de sulfuro alcalino y templado muestra, incluso después de la etapa de limpieza de la superficie del absorbedor, un aumento en comparación con un absorbedor sin sulfuro alcalino templado en una atmósfera comparable (vacío), en relación en cada caso con la intensidad de la señal de la superficie del absorbedor antes del postratamiento o el templado.

La Figura 12 muestra la señal Raman correlacionada con CIG para superficies absorbentes de CIGSSe. "Etapa 1" se refiere al estado anterior al postratamiento de acuerdo con la invención; "Etapa 2", al estado posterior al postratamiento de acuerdo con la invención o tras el templado; "Etapa 3", al estado posterior al postratamiento con sulfuro alcalino o tras el templado y una etapa adicional de limpieza de la superficie absorbente. Los puntos de medición de la Etapa 1 están marcados con "S1"; los puntos de medición de la Etapa 2, con "S2"; los puntos de medición para la Etapa 3, con "S3".

En consecuencia, la señal Raman correlacionada con la relación CIG de la superficie muestra, después de la etapa de limpieza adicional de la superficie del absorbente, ningún cambio para el absorbente con el postratamiento de sulfuro alcalino; en el caso del absorbente sólo templado, se observa una ligera disminución de la señal Raman. En general, para el absorbente con postratamiento de sulfuro alcalino, la relación CIG de la superficie no difiere de la del absorbente solo templado.

La Figura 13 muestra una evaluación de reflectometría para superficies absorbentes de CIGSSe. "E1" corresponde a un pico en el espectro de reflexión que se correlaciona con la banda prohibida superficial determinada por el contenido de S/Se en estos absorbentes. "Egap" corresponde a la banda prohibida mínima en la profundidad del absorbente. "Etapa 1" se refiere al estado anterior al postratamiento de acuerdo con la invención; "Etapa 2", al estado posterior al postratamiento de acuerdo con la invención o tras el templado; "Etapa 3", al estado posterior al postratamiento con sulfuro alcalino o tras el templado y una etapa adicional de limpieza de la superficie absorbente. Los puntos de medición para la Etapa 1 están marcados con "S1"; los puntos de medición de la Etapa 2, con "S2"; los puntos de medición para la Etapa 3, con "S3".

En consecuencia, la señal E1 de la reflectometría (correlación con la separación de banda superficial del absorbedor) para el absorbedor con postratamiento de sulfuro alcalino muestra un aumento significativo de la separación de banda superficial sólo como resultado de la etapa adicional de limpieza de la superficie del absorbedor, mientras que el absorbedor sólo templado tiene una separación de banda superficial invariable incluso después de la etapa de limpieza, en relación en cada caso con el estado anterior al postratamiento o al templado.

En el caso de la superficie sulfoselenida del absorbedor secuencial, sólo mediante el uso de acuerdo con la invención de un material de postratamiento que contenga S puede evitarse el agotamiento de S de la superficie del absorbedor en el proceso de postratamiento. De forma análoga se puede deducir de esto que en un absorbente con una superficie puramente de seleniuro se debe usar un material de postratamiento que contenga Se para evitar el agotamiento de Se de la superficie del absorbente durante el proceso de postratamiento.

La Figura 14 ilustra esquemáticamente, con referencia a un diagrama de flujo, el método para el postratamiento de una capa absorbente de un sistema de capas para la producción de células solares de película delgada. En primer lugar, en una primera etapa I se proporciona una capa absorbente que contiene calcógeno sobre un portador. A continuación, en una segunda etapa II, se aplica una capa de postratamiento sobre una superficie de la capa absorbente, en donde la capa de postratamiento contiene al menos un material de postratamiento seleccionado del grupo que consiste en un calcogenuro metálico, un compuesto de oxígeno de un calcogenuro metálico y un compuesto de hidrógeno-oxígeno de un calcogenuro metálico. Luego, en una tercera etapa III, el al menos un material de postratamiento se difunde térmicamente en la capa absorbente. Preferentemente, en una cuarta etapa IV opcional, se limpia la superficie del absorbente.

La Figura 15 ilustra esquemáticamente, con referencia a un diagrama de flujo, el método para fabricar un sistema de capas para la producción de células solares de película fina, en el que la capa absorbente es postratada de acuerdo con la invención. En primer lugar, en una primera etapa I, se proporciona un portador. En una segunda etapa II se produce una capa de electrodo posterior sobre el portador. En una tercera etapa III se genera sobre la capa de electrodo posterior una capa absorbente que contiene calcógeno. En una cuarta etapa IV, se aplica una capa de

postratamiento sobre una superficie de la capa absorbente, en donde la capa de postratamiento contiene al menos un material de postratamiento seleccionado del grupo que consiste en un calcogenuro metálico, un compuesto de oxígeno de un calcogenuro metálico y un compuesto de hidrógeno-oxígeno de un calcogenuro metálico. Luego, en una quinta etapa V, el al menos un material de postratamiento se difunde térmicamente en la capa absorbente. En una sexta etapa VI se genera al menos una capa tampón sobre la capa absorbente. Finalmente, en una séptima etapa VII se produce una capa de electrodo frontal sobre la capa tampón. Preferentemente, en una etapa opcional, la superficie absorbente se limpia después de la difusión de al menos un material de postratamiento y antes de la aplicación de la capa tampón sobre la capa absorbente.

De las afirmaciones anteriores se desprende que mediante el postratamiento de la capa absorbente de acuerdo con la invención se puede conseguir ventajosamente una mejora de los parámetros del módulo solar, en particular de la eficiencia, de los módulos solares de capa fina. El material de postratamiento tiene una doble función y sirve simultáneamente como suministrador del metal alcalino para la pasivación alcalina de la capa absorbente y también como suministrador del calcógeno para la terminación superficial de la capa absorbente, en particular de Se para los absorbedores de coevaporación puramente de seleniuro y de S para los absorbedores secuenciales mixtos de sulfoseleniuro. La capa absorbente postratada hace económicamente viable el uso de capas tampón basadas en Zn (O, S) y permite, en particular, el uso de un método de vacío para la deposición de la capa tampón. Esto facilita considerablemente la producción de la capa tampón y reduce los costes de producción del sistema de capas. Además, se consiguen ventajas ecológicas.

## REIVINDICACIONES

1. Método de postratamiento de una capa absorbente para la conversión fotoeléctrica de la luz incidente en corriente eléctrica, que comprende las siguientes etapas:
- 5 - proporcionar una capa absorbente que contenga calcógeno sobre un portador; y  
 - aplicar una capa de postratamiento sobre una superficie de la capa absorbente, en donde la capa de postratamiento contiene al menos un material de postratamiento seleccionado del grupo que consiste en un calcogenuro metálico, un compuesto de oxígeno de un calcogenuro metálico y un compuesto de hidrógeno-oxígeno de un calcogenuro metálico,
- 10 caracterizado porque el al menos un material de postratamiento de la capa de postratamiento no proporciona una capa tampón o parte de una capa tampón, y porque el método comprende difundir térmicamente el al menos un material de postratamiento en la capa absorbente.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material de postratamiento se selecciona del grupo que consiste en un sulfuro alcalino, en particular  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{Rb}_2\text{S}$ ,  $\text{Cs}_2\text{S}$ ; un sulfuro alcalinotérreo, en particular  $\text{MgS}$ ,  $\text{CaS}$ ; un compuesto de hidrógeno-oxígeno de un calcogenuro metálico con el estado de oxidación IV, en particular  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{KHSO}_3$ ,  $\text{RbHSO}_3$ ,  $\text{CsHSO}_3$ ; un compuesto de oxígeno de un calcogenuro metálico con el estado de oxidación IV, en particular  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_3$ ; un compuesto de hidrógeno-oxígeno de un calcogenuro metálico con el estado de oxidación VI, en particular  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{RbHSO}_4$ ,  $\text{CsHSO}_4$ ; y un compuesto oxigenado de un calcogenuro metálico con el estado de oxidación VI, en particular  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ .
3. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la capa absorbente tiene, tras la difusión del al menos un material de postratamiento en la capa absorbente, un contenido de metal en el intervalo de 0,02 % de at. a 2,5 % de at., en particular en el intervalo de 0,1 % de at. a 1,3 % de at., basado en la cantidad total de material de la capa absorbente.
4. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde, para la producción de la capa de postratamiento, se aplica sobre la capa absorbente exactamente un material de postratamiento con exactamente un calcogenuro alcalino, exactamente un compuesto de oxígeno de un calcogenuro alcalino o exactamente un compuesto de hidrógeno-oxígeno de un calcogenuro alcalino, en donde sólo un único elemento alcalino se une químicamente en el material de postratamiento.
5. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde al menos un material de postratamiento se deposita sobre la capa absorbente por evaporación térmica, deposición en baño químico húmedo, evaporación por haz de electrones, pulverización catódica, deposición en capa atómica o pirólisis por pulverización.
6. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la capa de postratamiento se calienta para la difusión del al menos un material de postratamiento en la capa absorbente.
7. Método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la capa de postratamiento se calienta a una temperatura en el rango de 70 °C a 700 °C, en particular en el intervalo de 150 °C a 700 °C, con un tiempo de calentamiento en el intervalo de 1 min a 120 min.
8. Método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la capa de postratamiento se calienta con una entrada de energía en el intervalo de 0,5 J/cm<sup>2</sup> a 15 J/cm<sup>2</sup>, en particular con una duración de pulso en el rango de 0,2 ms a 20 ms.
9. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la capa absorbente tiene una temperatura comprendida en el intervalo entre 300 °C y 800 °C durante la aplicación de la capa de postratamiento.
10. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la difusión del al menos un material de postratamiento en la capa absorbente se realiza en un entorno evacuado.
11. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la difusión del al menos un material de postratamiento en la capa absorbente se realiza en una atmósfera que contiene al menos un calcógeno o en una atmósfera libre de calcógenos, en particular gas inerte.
12. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el al menos un material de postratamiento que está presente en la superficie del material absorbente tras la difusión del material de postratamiento en la capa absorbente se elimina de la superficie de la capa absorbente.
13. Método para producir un sistema de capas para la producción de células solares de capa fina, que comprende:
- 65 - Proporcionar un portador,

## ES 2 978 384 T3

- Producir una capa de electrodo posterior sobre el portador,
  - Producir una capa absorbente que contiene calcógeno sobre la capa del electrodo posterior,
- 5 - Producir al menos una capa tampón sobre la capa absorbente que contiene calcógeno,
- Producir una capa de electrodo frontal sobre la capa tampón, en donde la capa absorbente que contiene calcógeno se somete a un postratamiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a la 12.
- 10 14. Método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la capa tampón se deposita en un ambiente evacuado, en particular por pulverización catódica.
- 15 15. Uso del método de postratamiento de una capa absorbente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a la 12 en la producción de un sistema de capas para células solares de película fina.

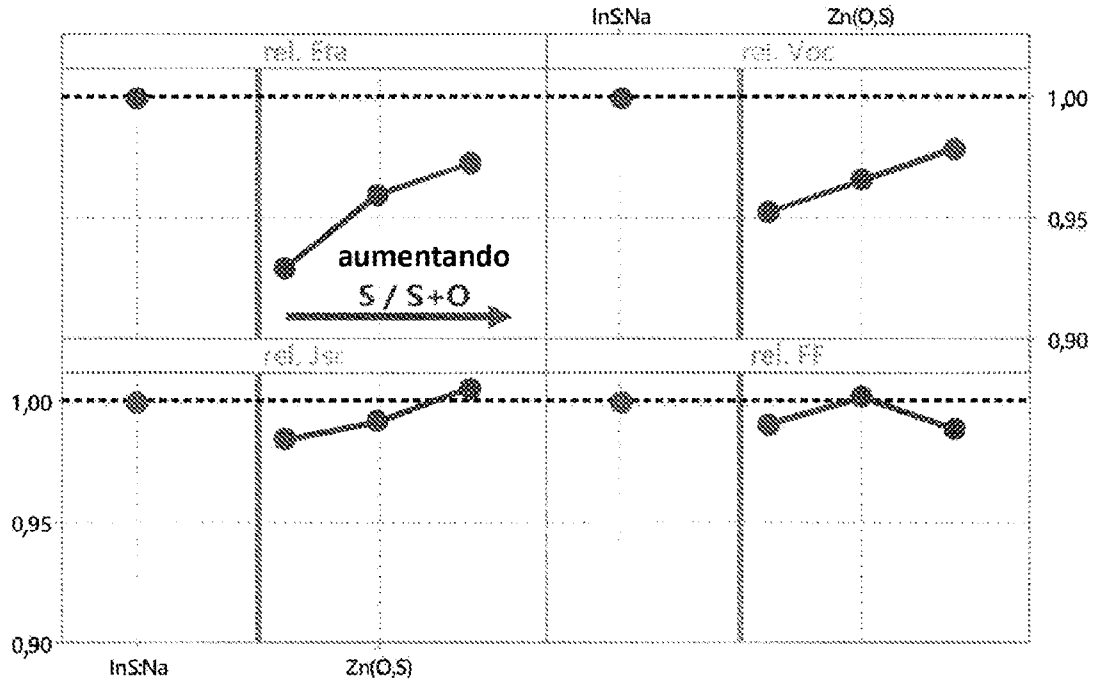


Figura 1

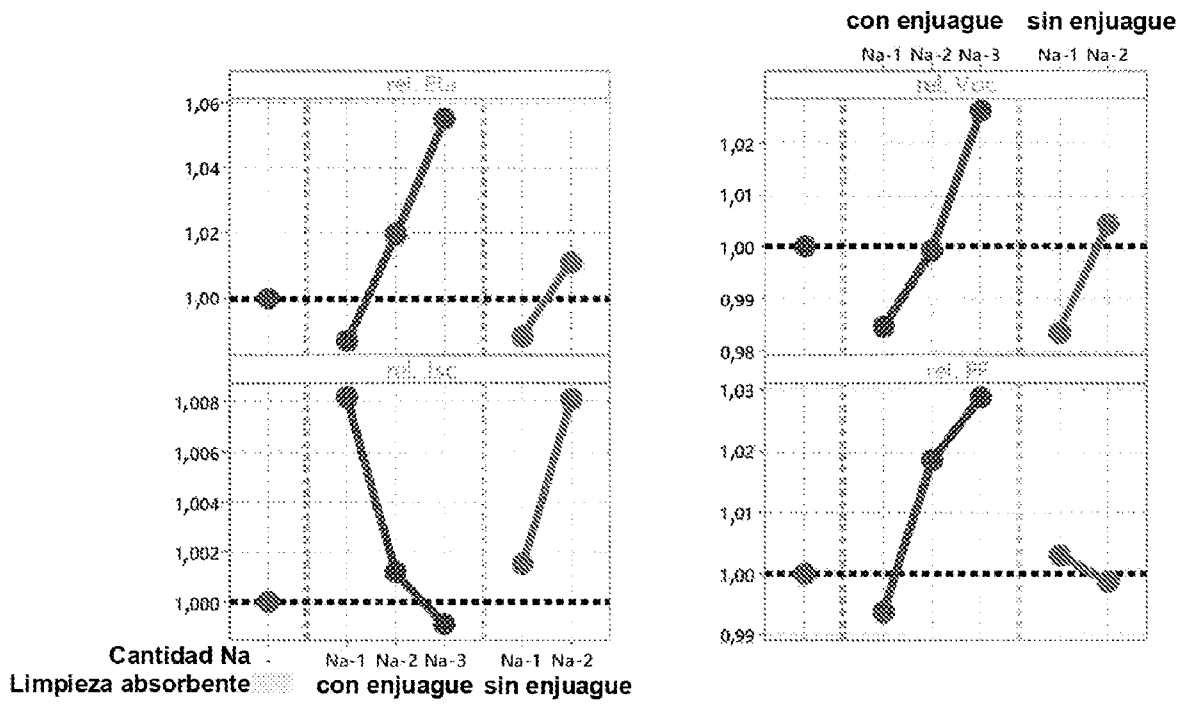


Figura 2

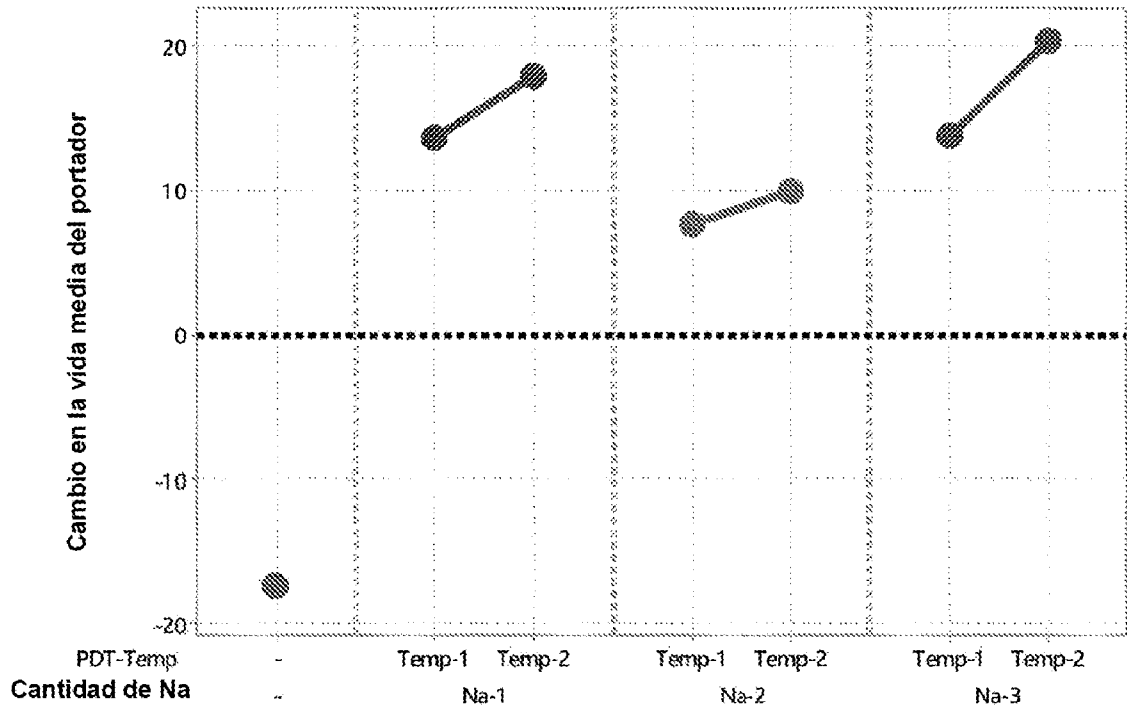


Figura 3

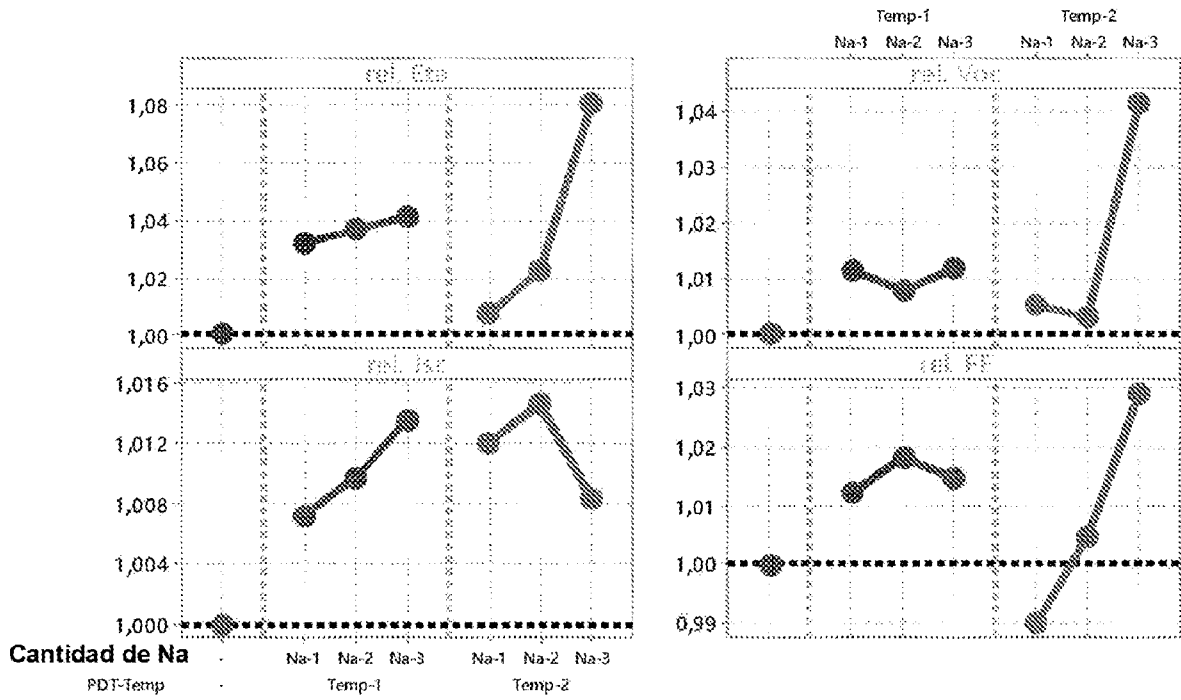


Figura 4

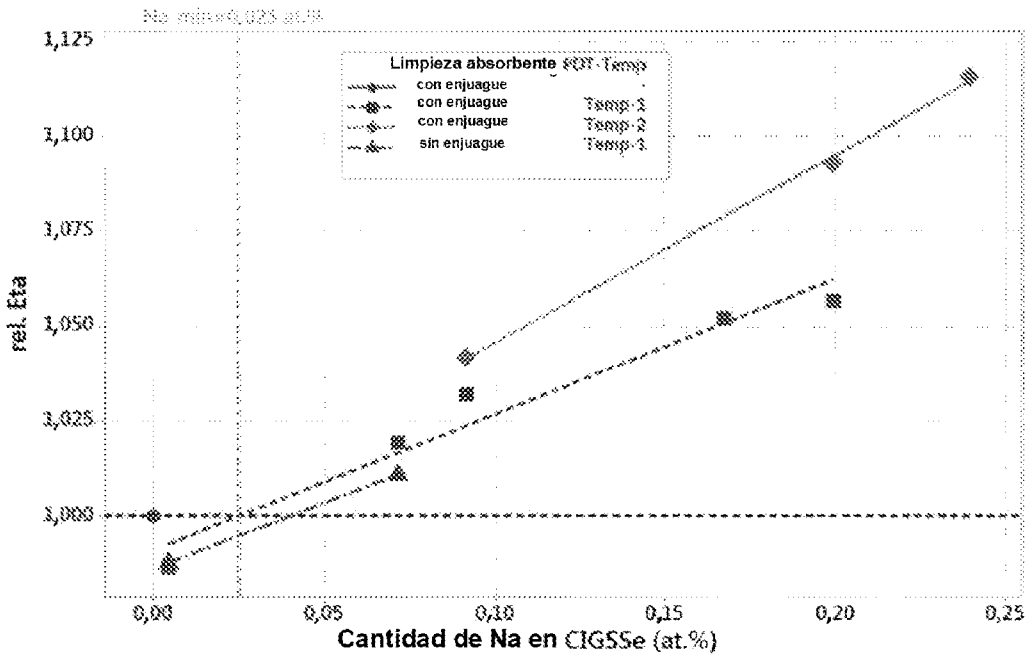


Figura 5

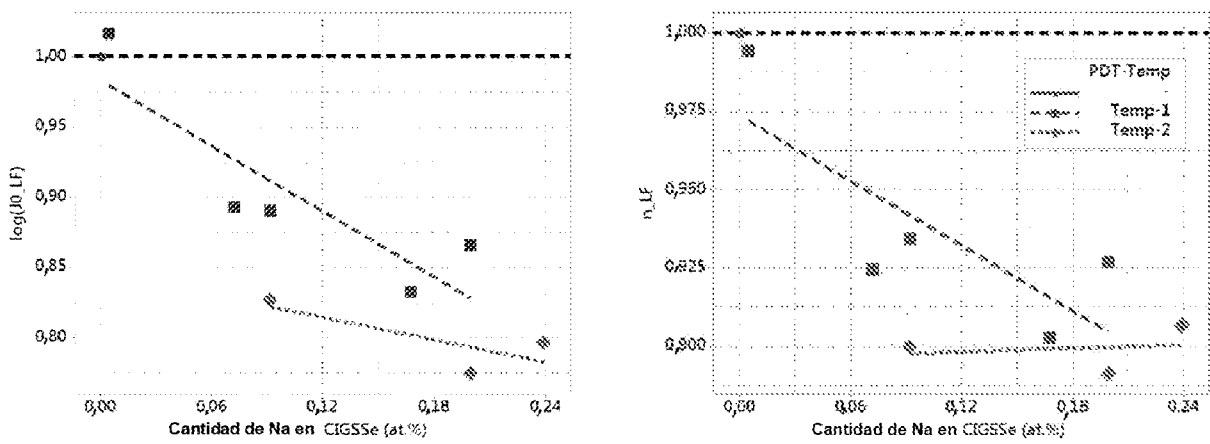


Figura 6

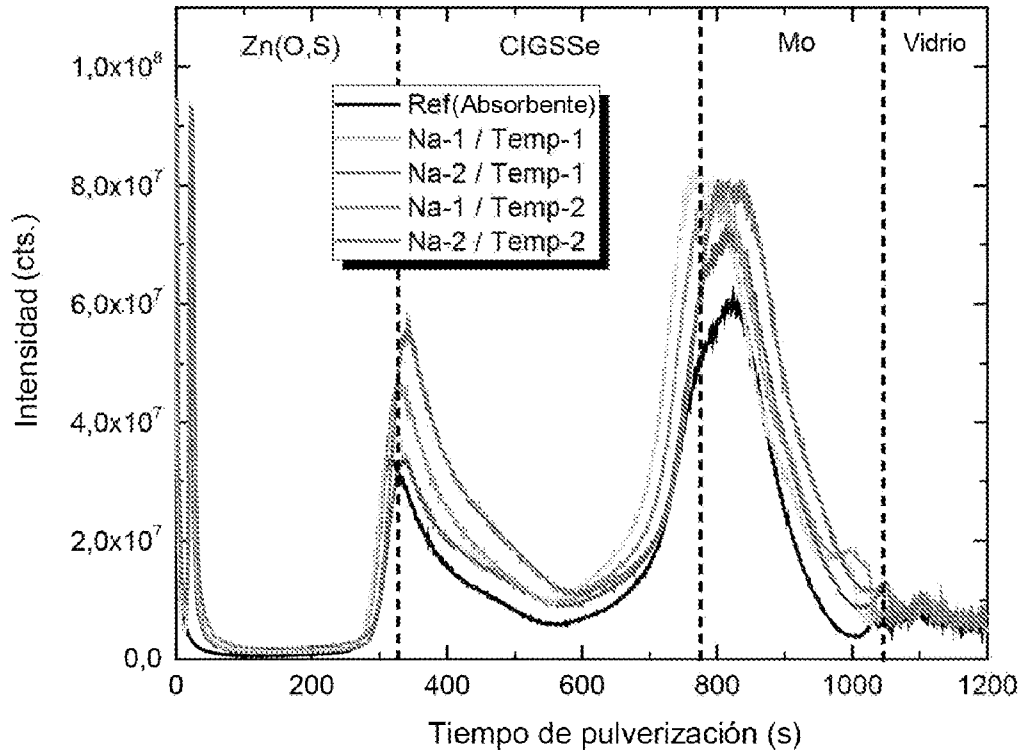


Figura 7

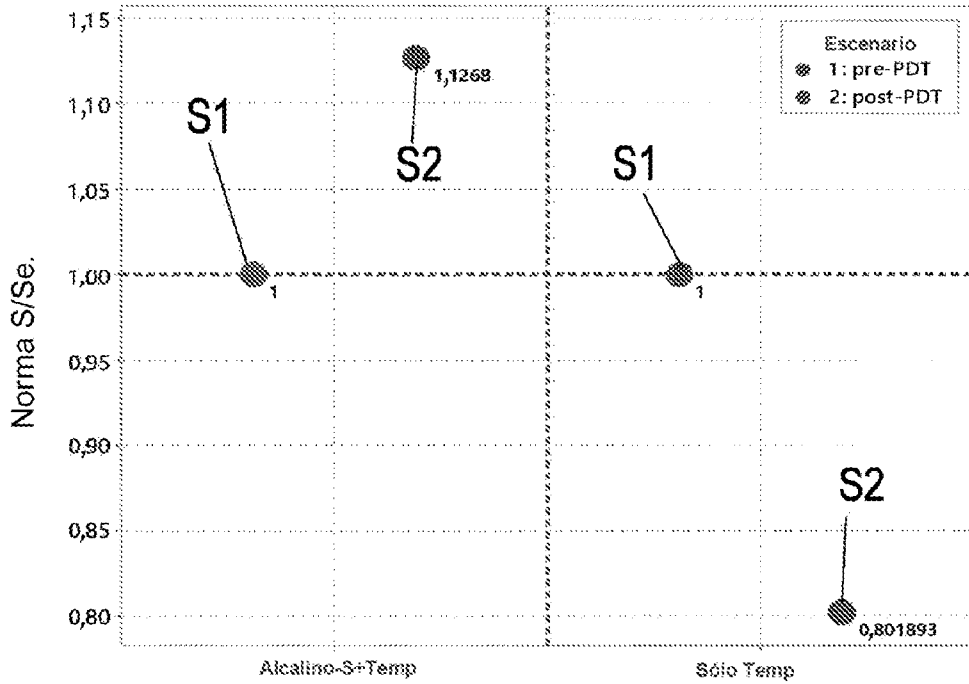


Figura 8

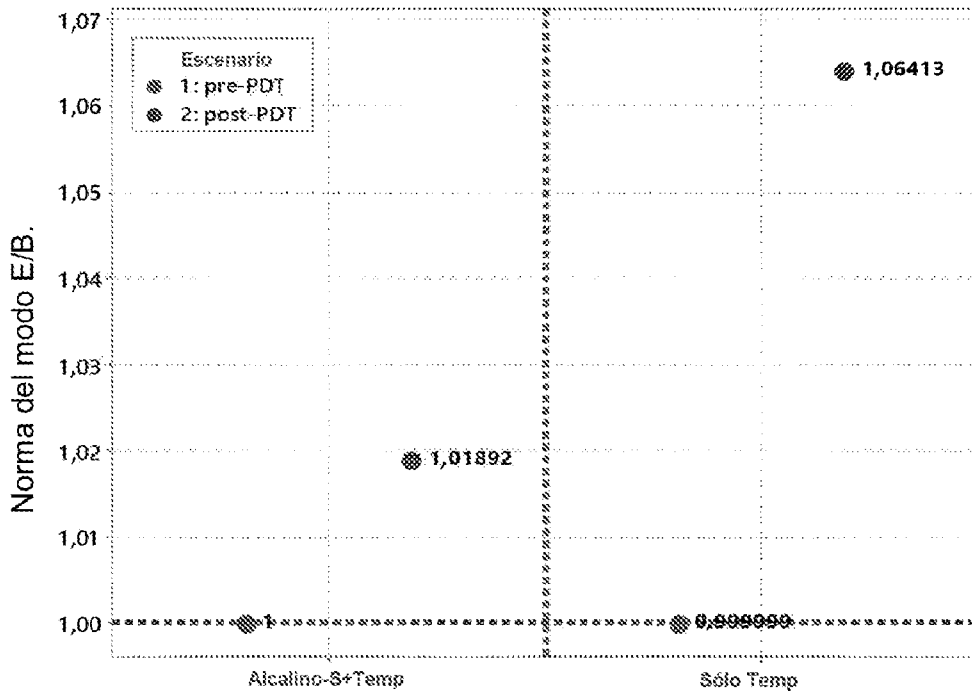


Figura 9

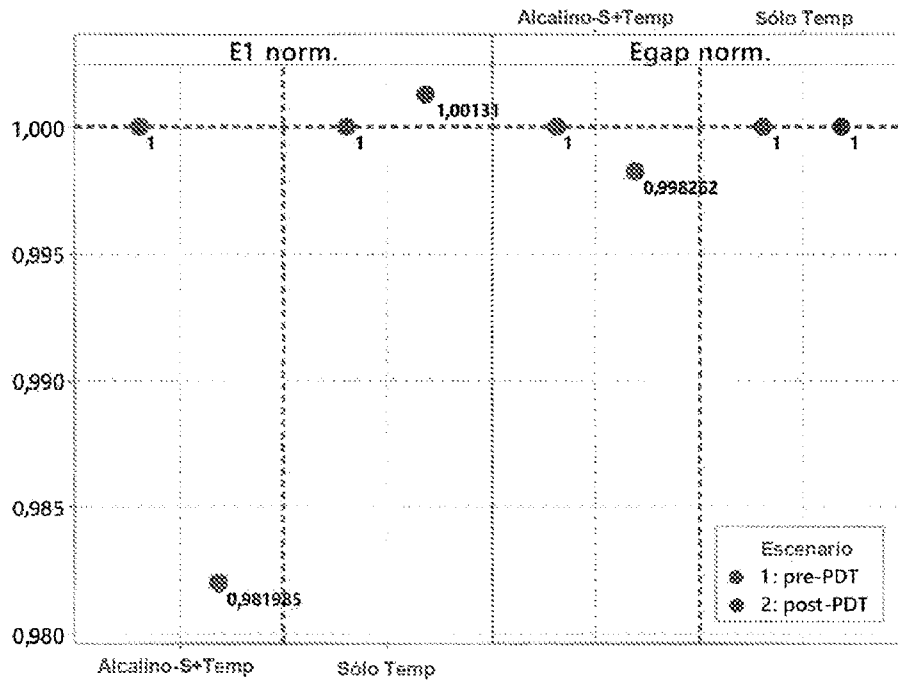


Figura 10

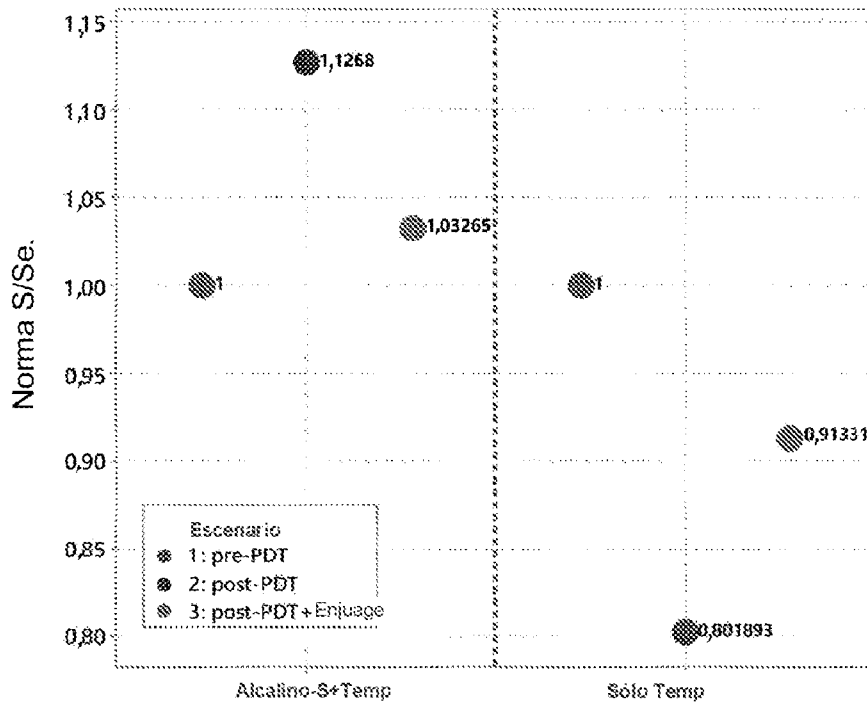


Figura 11

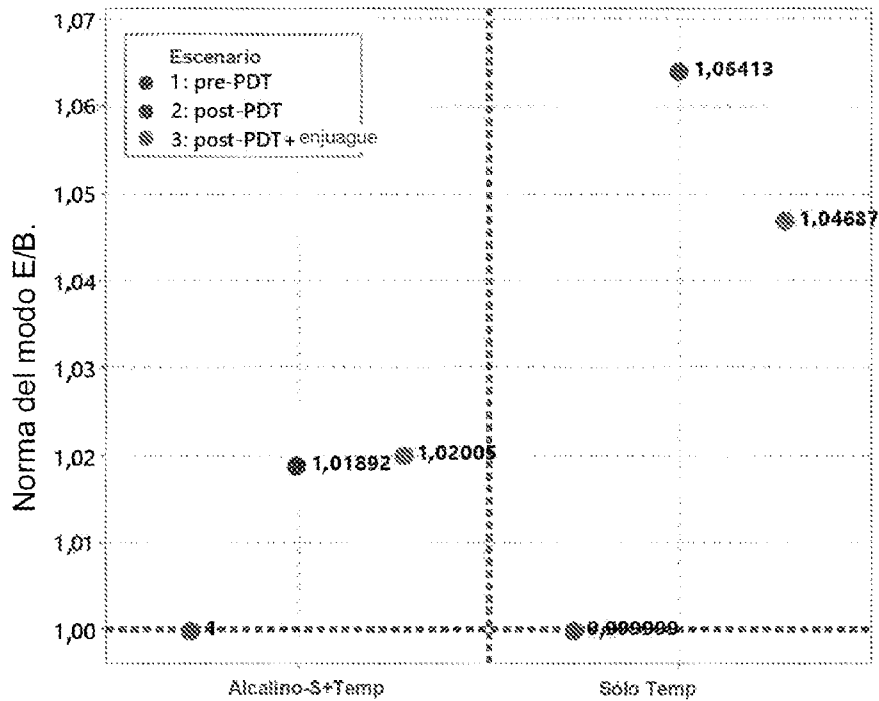


Figura 12



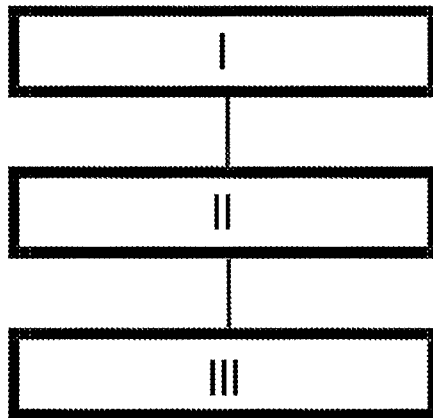


Figura 14

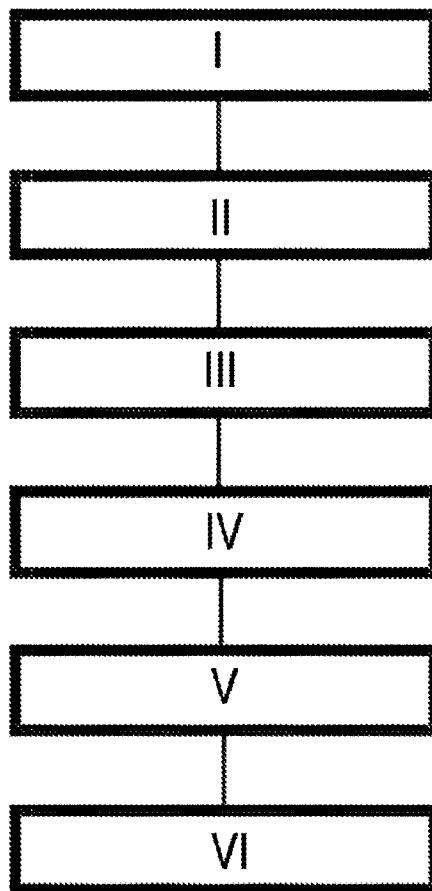


Figura 15