

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 131**

51 Int. Cl.:
H01L 31/0224 (2006.01)
H01L 31/0336 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08864573 .4**
96 Fecha de presentación: **02.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2227829**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2010**

54 Título: **PERFECCIONAMIENTOS APORTADOS A ELEMENTOS CAPACES DE RECOGER LA LUZ.**

30 Prioridad:
07.12.2007 FR 0759632

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2012

73 Titular/es:
**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
18 AVENUE D'ALSACE
92400 COURBEVOIE, FR**

72 Inventor/es:
**AUVRAY, Stéphane;
DUPUY, Delphine y
JANKE, Nikolas**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 372 131 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

Perfeccionamientos aportados a elementos capaces de recoger la luz

El presente invento se refiere a los perfeccionamientos aportados a elementos capaces de recoger la luz, o más generalmente a cualquier dispositivo electrónico como una célula solar a base de materiales semiconductores.

5 Se sabe que elementos capaces de recoger la luz del tipo células solares fotovoltaicas de capas delgadas tienen una capa de agente absorbente, al menos un electrodo dispuesto en el lado de incidencia de la luz a base de un material conductor de la electricidad, y un electrodo trasero a base de un material también conductor, pudiendo ser este electrodo trasero relativamente grueso y opaco. Debe caracterizarse esencialmente por una resistencia eléctrica superficial lo más baja posible y por una buena adherencia a la capa de absorbente así como, si llega el caso, al sustrato. El documento EP-B-0360.403 describe un sustrato de vidrio con un electrodo de molibdeno.

10 Los compuestos ternarios de calcopirita que pueden desempeñar el papel de absorbente contienen generalmente cobre, indio y selenio. Se trata de los que se llaman capas de agente absorbente $CuSe_2$. Se puede también añadir a la capa de agente absorbente de galio (por ejemplo: $Cu(In,Ga)Se_2$ o $CuGaSe_2$), aluminio (por ejemplo: $Cu(In,Al)Se_2$), o azufre (por ejemplo: $CuIn(Se,S)$). Se les designa en general y aquí más adelante con el término de capas de agente absorbente de calcopirita.

15 En el marco de esta técnica de agente absorbente de calcopirita los electrodos traseros están la mayoría de las veces fabricados a base de un material conductor tal como el molibdeno, por ejemplo.

Ahora bien, no pueden conseguirse grandes resultados con esta técnica más que mediante un control riguroso del crecimiento cristalino de la capa de agente absorbente y de su composición química.

20 Además, se sabe que entre todos los factores que contribuyen a ello, la presencia de sodio (Na) en la capa de Mo es un parámetro clave que favorece la cristalización de los agentes absorbentes de calcopirita. Su presencia en cantidad controlada permite reducir la densidad de defectos del absorbente y aumentar su conductividad.

25 El sustrato con función de cristalera que contiene elementos alcalinos, generalmente a base de vidrio silico-sódico-cálcico, constituye naturalmente un depósito de sodio. Bajo el efecto del procedimiento de fabricación de las capas del agente absorbente, generalmente aplicado a alta temperatura, los elementos alcalinos van a migrar a través del sustrato, del electrodo trasero a base de molibdeno, hacia la capa de agente absorbente, sobre todo de tipo de calcopirita. La capa de molibdeno deja difundir libremente el sodio del sustrato hacia las capas activas superiores por el efecto de un recocido térmico. Esta capa de Mo tiene ante todo el inconveniente de no permitir más que un control parcial y poco preciso de la cantidad de Na que migra a la interfase $Mo/CuGaSe_2$.

30 Según una variante de realización, la capa de agente absorbente es depositada a alta temperatura sobre la capa a base de molibdeno, que es separada del sustrato con la ayuda de una capa barrera a base de nitruros, de óxidos o de oxinitruros de silicio, o de óxidos o de oxinitruros de aluminio o de nitruro de titanio o de zirconio. Esta capa barrera permite bloquear la difusión del sodio resultante de la difusión dentro del sustrato hacia las capas activas superiores depositadas sobre el Mo.

35 Aunque añadiendo una etapa suplementaria al procedimiento de fabricación, esta última solución ofrece la posibilidad de dosificar de forma muy precisa la cantidad de Na depositada sobre la capa de Mo teniendo el recurso de una fuente exterior (por ejemplo: NaF, Na_2O_2 , Na_2Se).

40 Otras familias de agente absorbente en capas delgadas pueden ser utilizadas en elementos capaces de recoger la luz. Se conocen sobre todo las que son a base de silicio, pudiendo ser este último amorfo o microcristalino incluso cristalino, siendo éstas a base de telurio de cadmio ($CdTe$).

También existe otra familia de agentes absorbentes a base de obleas de silicio monocristalino o policristalino en capa gruesa con un espesor comprendido entre 50 μm y 250 μm .

45 Cualquiera que sea la familia del agente absorbente se ha verificado que el rendimiento de la conversión energética será tanto más elevado cuanto mayor sea la cantidad de energía luminosa que cubre la mayor parte del espectro solar, a saber del ultravioleta hasta el infrarrojo cercano pasando por el campo de las longitudes de onda de la luz visible, será absorbida por el agente absorbente para ser convertida en energía eléctrica. Partiendo de esta verificación los fabricantes de células fotovoltaicas buscan atrapar el máximo de radiación luminosa dentro de la célula, incluido el reenvío de la menor radiación no absorbida, es decir la que es reflejada, hacia el agente absorbente.

50 En esta búsqueda del óptimo en la conversión energética los inventores han descubierto de manera sorprendente e inesperada que la estructura del electrodo en contacto con la capa de agente absorbente desempeñaba un papel primordial.

El presente invento tiene como objeto paliar estos inconvenientes al proponer un electrodo perfeccionado que maximiza la radiación incidente hacia el agente absorbente.

Para esto el sustrato con función de cristalera se describe en la reivindicación 1.

Gracias a la presencia de zonas de interfases entre las capas que forman el electrodo se crean saltos del índice de refracción en cada interfase que mejoran la reflexión de una radiación incidente hacia el agente absorbente.

5 En los métodos de realización preferidos del invento se puede eventualmente recurrir además a una y/o a otra de las siguientes disposiciones:

- el electrodo es a base de molibdeno y tiene más de 500 nm de espesor, especialmente como máximo 400 nm o como máximo 300 nm o como máximo 200 nm;

- el electrodo comprende entre 2 y 16 capas, preferiblemente entre 4 y 12 capas, y más preferiblemente cerca de 8 capas;

10 - cada una de las capas que forman el electrodo posee un espesor sensiblemente idéntico;

- tiene en al menos una parte de superficie de la cara principal al menos una capa barrera de elementos alcalinos, estando el electrodo depositado sobre dicha capa barrera;

- la capa barrera es a base de un material dieléctrico;

15 - el material dieléctrico es a base de nitruros, de óxidos o de oxinitruros de silicio, o de nitruros, de óxidos o de oxinitruros de aluminio o de nitruros de titanio o de zirconio, utilizados solos o mezclados;

- el espesor de la capa barrera está comprendido entre 3 y 200 nm, preferiblemente comprendido entre 20 y 150 nm, y sensiblemente cerca de 130 nm;

- la capa barrera es a base de nitruro de silicio;

- la capa a base de nitruro de silicio es subestequiométrica;

20 - la capa a base de nitruro de silicio es sobreestequiométrica.

Según otro aspecto del invento, éste tiene como objeto un elemento capaz de recoger la luz utilizando al menos un sustrato tal como el anteriormente descrito.

Otras características, detalles y ventajas del presente invento se verán mejor tras la lectura de la descripción que sigue, realizada a título ilustrativo y en forma alguna limitativo, en referencia a las figuras anejas en las que:

25 - la figura 1 es una vista esquemática de un elemento capaz de recoger la luz según el invento;

- la figura 2 es un gráfico que muestra la evolución de la reflectividad en función del número de capas que forman el electrodo para un espesor de capa constante;

- la figura 3 es un gráfico que muestra la evolución de la reflectividad en función del número de capas que forman el electrodo para un número de capas constante.

30 En la figura 1 se ha representado un elemento capaz de recoger la luz (una célula solar o fotovoltaica).

El sustrato 1 transparente con función de cristalera puede por ejemplo ser totalmente de vidrio que contiene elementos alcalinos como un vidrio silico-sódico-cálcico. Puede también ser de un polímero termoplástico tal como un poliuretano o un policarbonato o un polimetacrilato de metilo.

35 Lo esencial de la masa (es decir, para al menos el 98% de la masa), hasta la totalidad del sustrato con función de cristalera está constituida de un material o unos materiales que tienen la mayor transparencia posible y preferiblemente con una absorción lineal inferior a $0,01 \text{ mm}^{-1}$ en la parte del espectro útil a la aplicación (módulo solar), yendo generalmente el espectro del ultravioleta (aproximadamente 280 nm) al infrarrojo cercano (sensiblemente cercano a 1.200 nm).

40 El sustrato 1 según el invento puede tener un espesor total que va de 0,5 a 10 mm cuando se utiliza como placa protectora de una célula fotovoltaica de diversas tecnologías de la calcopirita (CIS, CIGS, CIGSe₂...) o en tanto que sustrato soporte 1' destinado a recibir el conjunto del apilado funcional. Cuando el sustrato 1 se utiliza como placa protectora puede ser ventajoso hacer que esta placa experimente un tratamiento térmico (del tipo temple por ejemplo) cuando es de vidrio.

45 De manera convencional se define por A la cara delantera del sustrato dirigida hacia los rayos luminosos (se trata de la cara exterior), y por B la cara trasera del sustrato dirigida hacia el resto de las capas del módulo solar (se trata de la cara interna).

5 La cara B del sustrato 1' está revestida con una primera capa conductora 2 que deben servir de electrodo. En este electrodo 2 se deposita la capa funcional 3 a base de agente absorbente de calcopirita. Cuando se trata de una capa funcional 3 a base por ejemplo de CIS, CIGS, o CIGSe₂ es preferible que la interfase entre la capa funcional 3 y el electrodo 2 sea a base de molibdeno. Una capa conductora que responde a estas exigencias se describe en la solicitud de patente europea EP 1.356.528.

Según una característica ventajosa del invento el electrodo de molibdeno, de hecho está constituido por un apilamiento de n ($n \geq 2$) capas constituidas por un material idéntico, o por materiales diferentes.

10 Como se puede ver en el gráfico de la figura 2 que muestra la evolución de la reflectividad en la totalidad del espectro en función del número de capas que constituyen el electrodo a base de molibdeno. Para un mismo espesor de molibdeno se comprueba que cuantas más capas hay en el apilamiento más elevada es la reflectividad.

Se comprueba también que el aumento de la reflectividad (efecto buscado) es proporcional al número de capas que constituyen el electrodo, lo que también conduce a un aumento de la resistividad (efecto no deseado).

15 Igualmente se puede ver a partir de la figura 3 que muestra la evolución de la reflectividad sobre todo el espectro en función del espesor de la subcapa, que es preferible tener un electrodo que favorece un espesor de subcapa fina con objeto de maximizar la reflectividad en detrimento de la resistividad.

20 Combinando los dos gráficos de las figuras 2 y 3 se comprueba que se puede conseguir un compromiso mediante un apilamiento de capas con $n=8$ (para un espesor total de la capa de molibdeno de 400 nm). El electrodo a base de molibdeno que se hace más reflectante, el exceso de fotones reflejados con respecto a un electrodo convencional con un número pequeño de capas contribuye a aumentar el rendimiento de las células. También es posible reducir el espesor de la capa absorbente mientras que conserva un rendimiento similar.

La capa de agente absorbente con calcopirita 3 está revestida con una fina capa 4 de sulfuro de cadmio (CdS) que permite crear con la capa de calcopirita 3 una unión pn. En efecto, al estar el agente calcopirita generalmente dopado p, y la capa 4 de CdS dopada n, esto permite crear la unión pn necesaria para el establecimiento de una corriente eléctrica.

25 Esta capa fina de CdS en sí está recubierta por una capa de enganche 5 generalmente formada por óxido de zinc denominada intrínseca (ZnO:i).

30 Con el fin de formar el segundo electrodo, la capa de ZnO:i 5 está recubierta por una capa 6 de TCO "Transparent Conductive Oxide" (Óxido Conductor Transparente). Puede ser elegida entre los siguientes materiales: óxido de estaño dopado, sobre todo de flúor o con antimonio (los precursores utilizables en caso de depósito por CVD pueden ser organometálicos o halogenuros de estaño asociados con un precursor de flúor del tipo ácido fluorhídrico o ácido trifluoracético), el óxido de zinc dopado, sobre todo con aluminio o boro (los precursores utilizables, en caso de depósito por CVD, pueden ser organometálicos o halogenuros de zinc y de aluminio), o incluso el óxido de indio dopado, sobre todo con estaño (los precursores utilizables, en caso de depósito por CVD, pueden ser organometálicos o halogenuros de estaño y de indio). Esta capa conductora debe ser también lo más transparente posible y tener una elevada transmisión de la luz en el conjunto de las longitudes de onda correspondientes al espectro de absorción del material que constituye la capa funcional con objeto de no reducir inútilmente el rendimiento del módulo solar.

35 Se ha comprobado que la capa relativamente delgada 5 (por ejemplo 100 nm) de ZnO dieléctrica (ZnO:i) entre la capa funcional 3 y la capa conductora dopada n, por ejemplo en CdS, influye de forma positiva en la estabilidad de depósito de la capa funcional.

40 La capa conductora 6 tiene una resistencia por cuadrado como máximo de 30 ohms/cuadrado, sobre todo a lo sumo 20 ohms/cuadrado, preferiblemente a lo sumo 10 ó 15 ohms/cuadrado. Está generalmente comprendida entre 5 y 12 ohms/cuadrado.

45 El apilamiento 7 de capas delgadas está aprisionado entre dos sustratos 1 y 1' por medio de la intercalación de una foliación 8 por ejemplo de PU, PVB o EVA. El sustrato 1' se distingue del sustrato 1 por el hecho de que es de vidrio, a base de elementos alcalinos, como un vidrio silico-sódico-cálcico o un vidrio con poco contenido de sodio, de manera que forme una célula solar o fotovoltaica después encapsulada periféricamente con la ayuda de una junta o de una resina de estanquidad. Un ejemplo de composición de esta resina y de sus modalidades de aplicación se describe en la solicitud EP 739.042.

50 Según una característica del invento se prevé depositar en toda o parte de la cara del sustrato 1' y antes de depositar el electrodo 2, especialmente a base de molibdeno, una capa barrera 9 a los elementos alcalinos. Esta capa barrera 9 a los elementos alcalinos es a base de un material dieléctrico, siendo este material dieléctrico a base de nitruros, de óxidos u oxinitruros de silicio, o de nitruros, de óxidos u oxinitruros de aluminio o de nitruros de titanio o de zirconio, utilizados solos o mezclados. El espesor de la capa barrera está comprendido entre 3 y 200 nm, preferiblemente entre 20 y 150 nm y sensiblemente próximo a 130 nm.

55

En este caso el contenido de Na del vidrio no tiene más que un efecto muy pequeño debido a la presencia de la barrera. Se preferirá utilizar un vidrio de tipo sodicocálcico por motivos económicos, aunque también puede utilizarse un vidrio con un bajo contenido de Na, o igualmente puede utilizarse un vidrio de tipo borosilicato.

5 Esta capa barrera a los elementos alcalinos, por ejemplo, a base de nitruro de silicio, puede no ser estequiométrica. Puede ser de naturaleza subestequiométrica, incluso y de forma preferida sobreestequiométrica. Por ejemplo, esta capa es de tipo Si_xN_y , con una relación x/y de al menos 0,76, preferiblemente comprendida entre 0,80 y 0,90, pues se ha demostrado que cuando Si_xN_y es rico en Si el efecto barrera a los elementos alcalinos es más eficaz.

10 El ajuste de la estequiometría puede por ejemplo obtenerse haciendo variar la presión de nitrógeno en la cámara de pulverización en el momento del depósito de las capas por pulverización catódica magnetrón reactiva de un blanco metálico.

15 La capa barrera 9 es depositada antes del depósito de los apilamientos a base de Molibdeno por pulverización magnetrón de tipo pulverización hacia abajo o pulverización hacia arriba. Un ejemplo de este procedimiento de realización está dado por ejemplo en la patente EP 1.179.516. La capa barrera puede igualmente ser depositada por los procedimientos CVD como el PE-CVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) (Deposición química en fase de vapor mejorada por plasma).

Entre todas las combinaciones posibles la solución más simple es un procedimiento de una sola etapa, el conjunto de las capas es depositado en el mismo "coater" (aparato para la pulverización magnetrón).

20 Un módulo solar tal como el anteriormente descrito debe para poder funcionar y suministrar una tensión eléctrica a una red de distribución eléctrica, estar por una parte provisto de dispositivos de conexiones eléctricas, y por otra parte provisto de medios de soporte y de solidarización que aseguren su orientación con respecto a la radiación luminosa.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Sustrato (1, 1') con función de cristalera que comprende una cara principal destinada a ser asociada a una capa (3) a base de un material absorbente, que tiene en al menos una parte de la superficie de la cara principal al menos un electrodo (2) conductor de la electricidad y reflectante en el campo de las longitudes de onda que se extienden desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano, siendo dicho electrodo (2) a base de molibdeno, estando dicho electrodo (2) formado por un apilamiento de n ($n \geq 2$) capas que definen entre ellas unas zonas de interfases, comprendiendo el electrodo (2) entre 2 y 16 capas, preferiblemente entre 4 y 12 capas, y más preferiblemente cerca de 8 capas, **caracterizado porque** cada una de las capas que forman el electrodo (2) tiene un material idéntico.
- 10 2. Sustrato (1, 1') según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el electrodo (2), es a base de molibdeno con más de 500 nm de espesor, especialmente como máximo 400 nm o como máximo 300 nm o como máximo 200 nm.
3. Sustrato (1, 1') según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** cada una de las capas que forman el electrodo (2) posee un espesor sensiblemente idéntico.
- 15 4. Sustrato (1, 1') según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado porque** tiene en al menos una parte de la superficie de la cara principal al menos una capa barrera a los elementos alcalinos, siendo el electrodo (2) depositado sobre dicha capa barrera.
5. Sustrato (1, 1') según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** la capa barrera es a base de un material dieléctrico.
- 20 6. Sustrato (1, 1') según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el material dieléctrico es a base de nitruros, de óxidos o de oxinitruros de silicio, o de nitruros, de óxidos o de oxinitruros de aluminio, o de nitrato de titanio o de zirconio, utilizados solos o mezclados.
7. Sustrato (1, 1') según una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado porque** el espesor de la capa barrera está comprendido entre 3 y 200 nm, preferiblemente comprendido entre 20 y 150 nm y sensiblemente próximo a 130 nm.
8. Sustrato (1, 1') según una de las reivindicaciones 4 a 7, **caracterizado porque** la capa barrera es a base de nitrato de silicio.
- 25 9. Sustrato (1, 1') según una de las reivindicaciones 4 a 8, **caracterizado porque** la capa a base de nitrato de silicio es subestequiométrica.
10. Sustrato (1, 1') según una de las reivindicaciones 4 a 9, **caracterizado porque** la capa a base de nitrato de silicio es sobreestequiométrica.
- 30 11. Elemento capaz de recoger la luz utilizando al menos un sustrato (1, 1') según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones.
12. Procedimiento de fabricación del sustrato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la capa barrera y la capa electroconductora (2) son depositadas con la ayuda de un procedimiento de pulverización magnetrón.

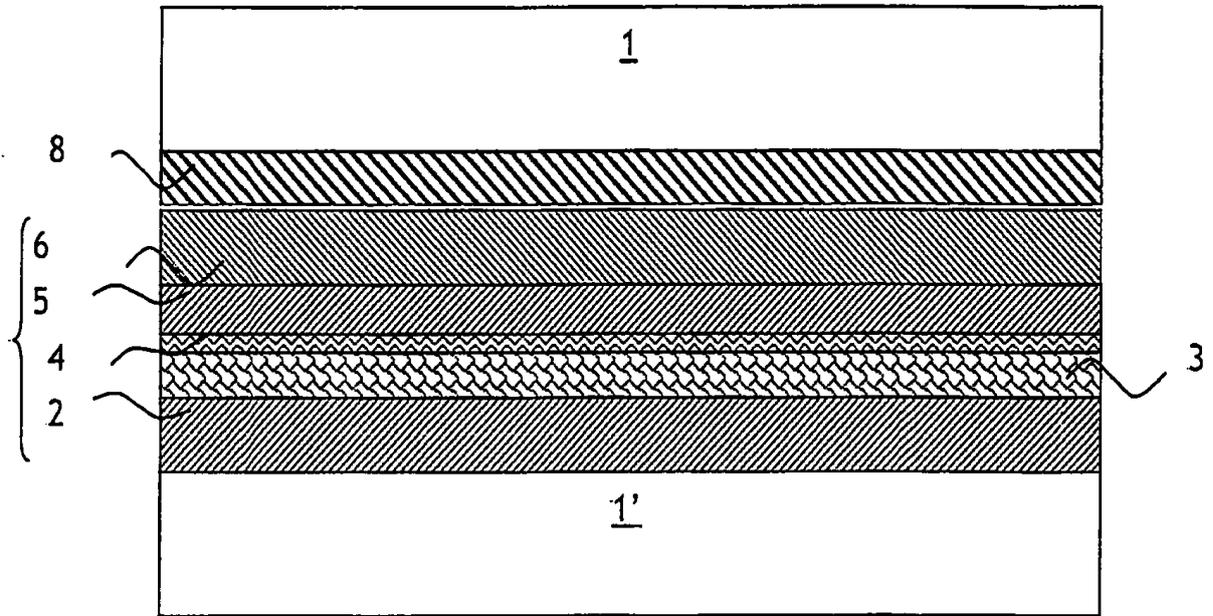


Figura 1

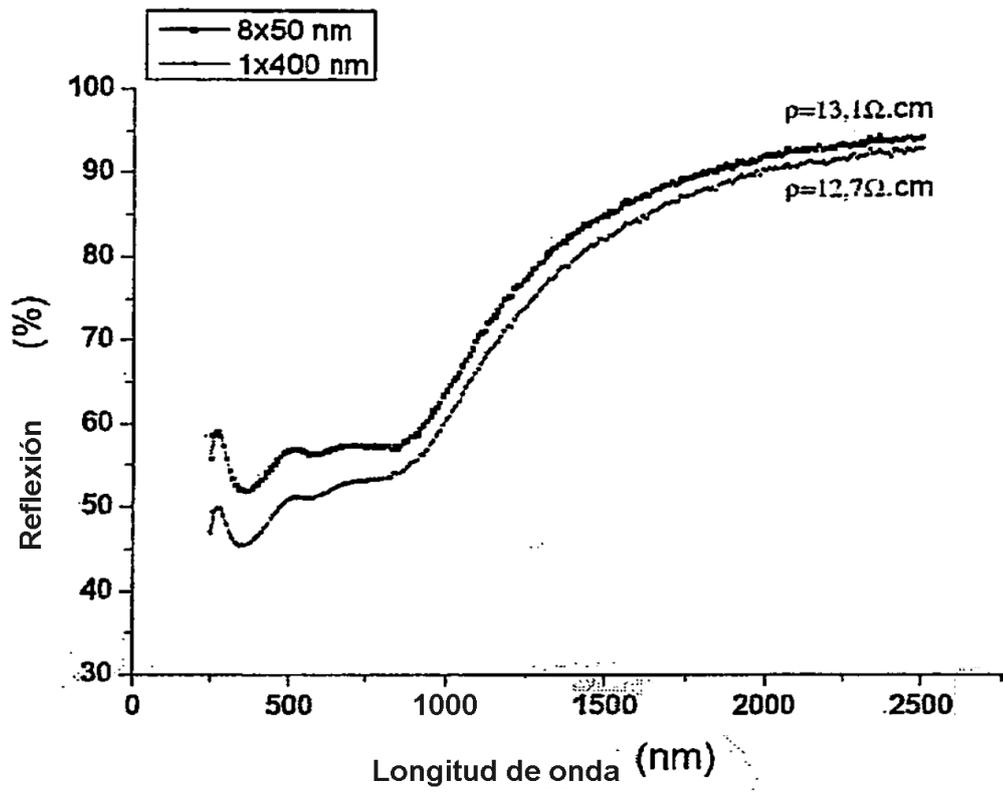


Figura 2

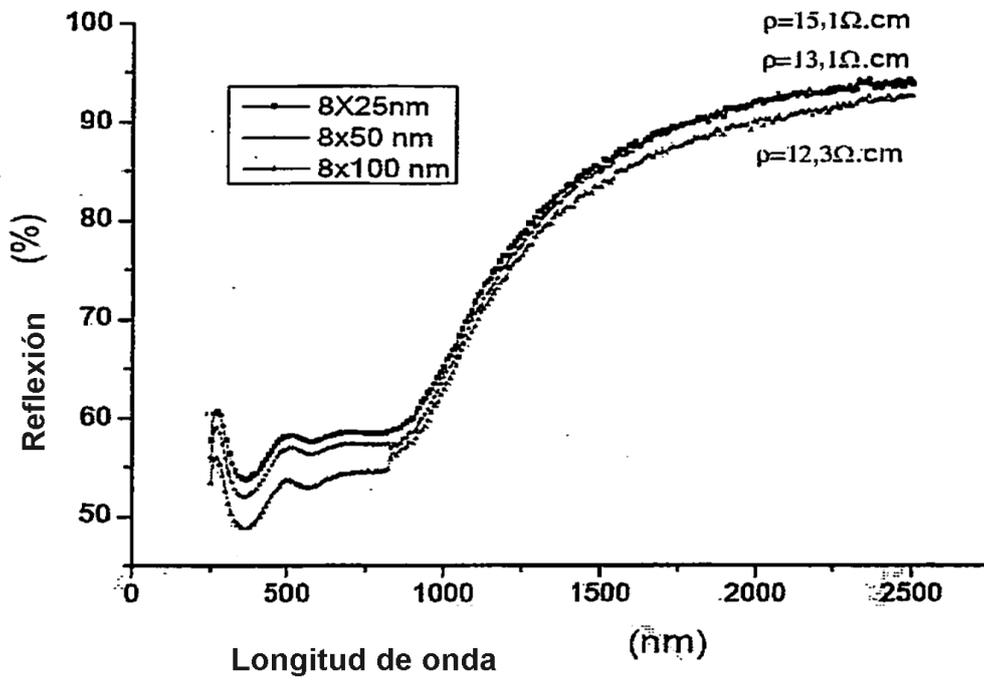


Figura 3