

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 871**

21 Número de solicitud: 201130011

51 Int. Cl.:
H01L 31/077 (2012.01)
H01L 31/20 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **07.01.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **02.08.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
02.08.2012

71 Solicitante/s:
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
Camino de Vera s/n
46022 Valencia, ES

72 Inventor/es:
HERNÁNDEZ FENOLLOSA, MARÍA DE LOS
ÁNGELES y
OROZCO MESSANA, JAVIER

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

54 Título: **MATERIAL FOTOVOLTAICO MULTIUNIÓN TIPO P-I-N, DISPOSITIVO CERÁMICO FOTOVOLTAICO QUE LO COMPRENDE Y MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LOS MISMOS.**

57 Resumen:

Material fotovoltaico multiunión tipo P-I-N, dispositivo cerámico fotovoltaico que lo comprende y métodos de obtención de los mismos.

La presente invención se refiere a un material fotovoltaico tipo P-I-N caracterizada porque comprende al menos tres uniones semiconductoras tipo P-I-N apiladas en tándem, cuyas capas tipo P, I y N comprenden silicio microcristalino hidrogenado contenido en una matriz de silicio amorfo en su composición, y donde además cada una de las capas P y N de cada unión tipo P-I-N presenta una composición particular. Dicha material es adecuada para la obtención de dispositivos fotovoltaicas con soporte cerámico, preferentemente materiales convencionales empleados en la industria de la construcción. También es objeto de la presente invención el método de obtención del material fotovoltaico, así como el método de acondicionamiento de la superficie del soporte cerámica en cuestión y el esmalte empleado para dicho acondicionamiento, cuya composición es novedosa e inventiva.

ES 2 385 871 A1

DESCRIPCIÓN

Material fotovoltaico multiunión tipo P-I-N, dispositivo cerámico fotovoltaico que lo comprende y métodos de obtención de los mismos.

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

5 La presente invención se enmarca en el campo de la producción de energía fotovoltaica, es decir, de la transformación directa de la radiación solar en energía eléctrica, concretamente de los materiales semiconductores que se emplean para producir dicha energía al integrarse en dispositivos como son las células solares. Más concretamente, la invención se enmarca en el campo de aplicación de estos dispositivos fotovoltaicos en la
10 fabricación de productos cerámicos de la industria de la construcción, como pueden ser tejas, baldosas o paneles de fachada ventilada.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La aplicación de materiales fotovoltaicos y células solares en la superficie (cara vista) de soportes de naturaleza cerámica es ampliamente conocida en la industria de la construcción. En la literatura pueden encontrarse trabajos dirigidos al desarrollo del propio material semiconductor en cuestión y su proceso de fabricación (US5646050 y US5246505), así
15 como del soporte cerámico en el que se integra (JP2002246621 y JP2002293644) o de la forma en que ambos, elemento activo y elemento constructivo, se combinan entre sí -incorporación mecánica, rehundido en la cerámica...- (JP2007186856, JP2006019768, ES2153796 y su certificado de adición ES2158830).

Entre los dispositivos fotovoltaicos aplicados con esta finalidad, la presente invención se dirige concretamente a las células solares tipo P-I-N, que se componen de dos capas delgadas, P y N, dopadas con diversos elementos y entre
20 las que se integra una tercera capa intrínseca semiconductor. Entre los materiales semiconductores utilizados en la fabricación de células fotovoltaicas tipo P-I-N sobre soportes cerámicos es común el silicio, siendo en la actualidad de especial interés por sus propiedades el uso de silicio amorfo (US5646050, US6635307 y US5246505) y, en menor medida, el silicio microcristalino.

Estas células solares pueden ser de tipo simple (WO2008/120251) o multicapa (EP0660422A3), dependiendo del número de uniones tipo P-I-N que comprende cada célula, y suelen depositarse sobre una capa de un metal que hace de contacto, por ejemplo plata (WO2008/120251). La unión o uniones tipo P-I-N de la célula solar, al integrarse en
25 soportes cerámicos de fachada que se encuentran al aire libre, suelen protegerse contra los agentes atmosféricos mediante capas de protección de distinta naturaleza y se recubren una o más capas encapsulantes (WO2008/120251).

Frente a procedimientos comunes de obtención de estos dispositivos cerámicos fotovoltaicos, como es la unión mediante adhesivos de la célula o células solares a la superficie del soporte (ES2153796 y ES2158830), hoy en día el interés se centra en desarrollar métodos integrales de fabricación de dichos dispositivos, dirigidos a cómo hacer crecer (o depositar) directamente el elemento fotovoltaico sobre el soporte para alcanzar una mayor cohesión y conseguir una mayor eficiencia energética, generalmente mediante técnicas de Deposición Química en Fase Vapor apoyada por Plasma (*Plasma-enhanced chemical vapor deposition* or *PECVD*, en inglés).
30

Entre los trabajos desarrollados en este área, destaca el de Iencinella et al. (*Thin-film solar cells on commercial ceramic tiles* (2009); *Solar Energy Materials and solar cells*, 93: 206-210), por constituir uno de los documentos del arte previo más próximo a la presente invención, donde se describe un proceso de deposición de un elemento fotovoltaico tipo P-I-N sobre un sustrato de gres porcelánico mediante *PECVD*, en el que para solventar posibles problemas de cortocircuitos asociados a la rugosidad del gres se interpone una capa de ITO entre la superficie del mismo y el
40 contacto metálico, además de establecer una disposición de los contactos a modo de rejilla. También cabe mencionar la solicitud de patente internacional WO2008/120251, perteneciente a los mismos autores, donde se divulga un proceso de construcción de una teja solar a partir de una cerámica de porosidad inferior a 0,5%, depositando los contactos metálicos (de Ag) sobre la superficie del soporte, una única unión activa tipo P-I-N (mediante deposición de silicio amorfo asistida por plasma), y posteriormente el contacto frontal (también de Ag).

Otro método alternativo para fabricar tejas solares se describe en la solicitud de patente internacional WO2005/045942, donde: a) el soporte se trata con un recubrimiento vítreo de silicato de fósforo; b) se deposita sobre dicho recubrimiento una capa de óxido conductor transparente (SnO_2 y/o In_2O_3) como contacto inferior; c) se crece la unión P-I-N mediante *PECVD*; y d) se deposita un contacto superior de TCO similar al inferior y e) se protege el conjunto con una capa encapsulante transparente.
45

Asimismo, la patente EP0729190, que puede considerarse el estado de la técnica más próximo a la presente invención, consiste en un proceso de deposición de un material fotovoltaico multiunión tipo P-I-N en tándem mediante *PECVD* de silicio amorfo y agregados de silicio microcristalino empleando además diversos componentes dopantes y capas barrera de la célula solar.
50

Sin embargo, los trabajos enfocados desde esta perspectiva son poco abundantes debido a los numerosos problemas que plantea la metodología. Por un lado, las dificultades técnicas deben a 1) la rugosidad y porosidad de los elementos cerámicos de construcción convencionales (comerciales) empleados, en relación con el espesor del elemento fotovoltaico, lo que empeora la adherencia de ambos componentes y suele producir cortocircuitos que destruyen el dispositivo. Por otro lado, 2) suele producirse una migración de contaminantes (por ejemplo, sodio) de la cerámica al material fotovoltaico, lo que disminuye su eficiencia. A esto se unen 3) los problemas ambientales y de la salud ligados a determinados componentes dopantes que se utilizan, así como 4) la necesidad de hallar nuevos materiales dopantes y semiconductores (o sus posibles combinaciones) que mejoren la producción energética de la célula solar, ya que los dispositivos conocidos hasta ahora presentan problemas de rendimiento y durabilidad por la escasa adecuación del material fotovoltaico P-I-N al sustrato.

Con objeto de solventar estos inconvenientes, la presente invención propone múltiples soluciones a diferentes escalas mediante el desarrollo de un proceso de obtención de un material fotovoltaico multicapa que se integra en un soporte cerámico convencional, como son los utilizados en la industria de la construcción (por ejemplo, baldosas cerámicas o paneles cerámicos de fachada ventilada), para obtener un módulo o dispositivo fotovoltaico cerámico más económico, eficiente y de fácil empleo:

- se ha mejorado la composición del material fotovoltaico multicapa tipo P-I-N, tanto en lo que se refiere al material semiconductor como a los materiales dopantes;
- se ha diseñado un proceso mejorado de deposición y crecimiento del material fotovoltaico mediante *PECVD*; y
- se ha desarrollado un mecanismo de acondicionamiento y recubrimiento de la superficie del soporte cerámico previo a la deposición del material semiconductor, fundamentalmente mediante una formulación de esmalte de composición novedosa, con objeto de reducir su rugosidad y evitar la migración de contaminantes.

En esencia, a partir de la obtención de un material semiconductor tipo P-I-N de varias capas delgadas de silicio amorfo (α -Si:H) y microcristalino (μ c-Si:H) hidrogenado y de un esmalte de formulación novedosa que sirve de barrera en el recubrimiento de soportes cerámicos convencionales (comerciales), la presente invención trata de integrar las instalaciones de aprovechamiento fotovoltaico en la arquitectura tradicional mediante dispositivos integrados y polifuncionales de larga duración y fácil mantenimiento, que minimizan el impacto económico y de operación.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCÓN

Descripción general

El objeto principal de la presente invención reside en un material fotovoltaico tipo P-I-N en capa delgada basado en silicio amorfo cristalino (o lo que es lo mismo, silicio amorfo con núcleos microcristalinos), adecuado para su integración sobre un sustrato o pieza cerámica con el fin de obtener un dispositivo (panel) fotovoltaico de eficiencia mejorada. Concretamente, dicho material fotovoltaico se compone de tres uniones o más de tipo P-I-N apiladas en tándem una sobre otra, que comprenden silicio microcristalino hidrogenado contenido en una matriz de silicio amorfo (que puede representarse como α -Si:H/ μ c-Si:H) como material semiconductor.

Las al menos tres capas P y tres capas N comprenden además boro y fósforo como agentes dopantes, respectivamente. Sin embargo, mientras que la capa I de todas las uniones de la serie se compone esencialmente del silicio mencionado, la composición de cada una de las al menos tres capas P y de las al menos 3 capas N difiere entre ellas; en su composición esencial, la capa P de la segunda unión P-I-N comprende además arsénico, mientras que la capa P de la tercera unión P-I-N comprende además galio. Por su parte, la capa N de la segunda unión P-I-N comprende además galio, y la capa N de la tercera unión P-I-N comprende además arsénico. Para facilitar la interpretación del texto, la composición del material divulgado se ilustra en la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1. Composición esencial del material fotovoltaico multicapa tipo P-I-N objeto de la invención

Material fotovoltaico	Componentes esenciales	
	Semiconductor	A. dopantes
PRIMERA CAPA P	a-Si:H/ μ c-Si:H*	B
PRIMERA CAPA I		---
PRIMERA CAPA N		P
SEGUNDA CAPA P		B + As
SEGUNDA CAPA I		---
SEGUNDA CAPA N		P + Ga
TERCERA CAPA P		B + Ga
TERCERA CAPA I		---
TERCERA CAPA N		P + As

*silicio microcristalino hidrogenado en una matriz de silicio amorfo

Si el material fotovoltaico comprendiera más de 3 uniones semiconductoras tipo P-I-N como las comentadas, que es el mínimo definido para dicho material, la secuencia de dopaje en las uniones pares e impares es análoga a la representada en la Tabla 1.

5 La mejora que propone el presente material fotovoltaico frente a otros conocidos en el campo reside no sólo en el tipo de silicio empleado, sino también en la utilización de arsénico y galio como agentes dopantes. Respecto al primero, cabe indicar que gracias a la microcristalinidad del Si se consigue obtener materiales con un estrecho espacio de banda efectivo en comparación con los ya conocidos, permitiendo además una mayor estabilidad y resistencia a la luz que el silicio amorfo, al ser las capas semiconductoras intrínsecas I relativamente delgadas. En cuanto a los segundos, se ha probado que dentro de esta composición y junto al resto de componentes enumerados ambos agentes dopantes mejoran el rendimiento y dan mayor estabilidad a las uniones tipo P-I-N. Se ha conseguido así obtener un material fotovoltaico mejorado en tensión en circuito abierto y con una mayor eficiencia en la producción de energía fotovoltaica, habiéndose conseguido valores alrededor de 19 mA/cm² como corriente de cortocircuito y 0,78 como factor de relleno, valores al menos similares a los teóricamente previsibles para los semiconductores amorfos. En cuanto a la tensión de circuito abierto, se ha obtenido un valor que se aproxima a la correspondiente a las propiedades físicas de las capas individuales.

10 La mejora en los parámetros de rendimiento se logra gracias a la contribución agregada de las distintas uniones que forman el tándem, que colaboran de forma independiente sin interferir entre ellas. El espesor de las capas individuales es, además, crítico para poder lograr el efecto agregado.

15 Estos componentes esenciales pueden combinarse de manera preferente en diferentes proporciones, como se verá en la Descripción detallada de la invención, y el material fotovoltaico en cuestión puede obtenerse mediante un proceso secuencial (es decir, formando una unión P-I-N sobre otra unión P-I-N y así sucesivamente) de Deposición Química en Fase Vapor Apoyada por Plasma, a partir de la inyección en una serie de gases dentro de un reactor de ultra alto vacío.

20 El material fotovoltaico descrito en esta solicitud puede estar soportado específicamente sobre un sustrato cerámico convencional, dando lugar el conjunto a un dispositivo cerámico fotovoltaico que también forma parte de la presente invención, por cuanto es novedoso. Además, el uso del material fotovoltaico para recubrir sustratos cerámicos es otro objeto de la presente solicitud.

25 Asimismo, el método de obtención del material fotovoltaico aquí divulgado es otro objeto de protección de esta solicitud. Dicho método comprende formar (hacer crecer) secuencialmente y en tándem (es decir, montadas una sobre otra) mediante Deposición Química en Fase Vapor Apoyada por Plasma cada una de las capas tipo P, I y N de cada una de las uniones tipo P-I-N que componen el material fotovoltaico, desde la primera capa tipo P de la primera unión tipo P-I-N hasta la última capa tipo N de la última unión tipo P-I-N, dosificando dentro de una cámara de un reactor de ultra vacío al menos los siguientes gases: SiCH₄, H₂, B₂H₆, PH₃, CH₄, Ga(CH₃)₃ y AsH₃, y aplicando un campo electromagnético de alta frecuencia. Los parámetros y condiciones preferidos con los que se lleva a cabo dicho método se describen en el siguiente apartado.

30

35

5 Como se ha comentado al hablar de los antecedentes de la presente invención, otro objeto de la misma lo constituye un método de acondicionamiento de un sustrato cerámico que se emplea en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, y que comprende recubrir la superficie de dicho sustrato con un esmalte carente de sodio y que en su formulación comprende al menos bórax, anatasa, óxido de zinc, polvo de zinc metálico, óxido de boro y feldespatos, antes de proceder a la cocción del sustrato cerámico.

10 El propio sustrato cerámico obtenible a partir de este procedimiento, así como la propia formulación de esmaltado y su uso para recubrir sustratos cerámicos quedan también englobados en esta invención. Se ha probado que el esmalte desarrollado funciona de forma óptima como capa barrera que evita la migración de especies nocivas (elementos químicos) desde el sustrato cerámico hasta el material fotovoltaico que se deposita sobre el mismo. Además, permite obtener una morfología idónea en la superficie del sustrato, al conseguir una rugosidad libre de microporos.

Descripción detallada

15 Partiendo de la invención esencial descrita en el apartado anterior, se ha desarrollado una realización preferida de la misma en la que cada una de las al menos tres uniones semiconductoras tipo P-I-N comprendidas en el material fotovoltaico en cuestión presentan la siguiente formulación:

- silicio microcristalino hidrogenado contenido en una matriz de silicio amorfo en un porcentaje comprendido entre 92% y 96%, incluidos ambos límites;
- boro en un porcentaje comprendido entre 1,1% y 2,8%, incluidos ambos límites; y
- fósforo en un porcentaje comprendido entre 2,4% y 3,6% incluidos ambos límites;
- 20 - la segunda y tercera uniones tipo P-I-N comprendiendo además arseniuro de galio nanoestructurado en un porcentaje comprendido entre 0,3% y 1,2%, incluidos ambos límites.

25 Independientemente de su formulación, y de manera preferida, las al menos tres uniones semiconductoras tipo P-I-N del material fotovoltaico se obtienen secuencialmente en tándem (una tras otra, apiladas) mediante Deposición Química en Fase Vapor apoyada por Plasma, a partir de la mezcla de al menos los siguientes gases: SiCH_4 , H_2 , B_2H_6 , PH_3 , CH_4 , $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ y AsH_3 , que son dosificados dentro de una cámara de un reactor de ultra alto vacío en la que se aplica un campo electromagnético de alta frecuencia.

30 El plasma se deposita sobre un electrodo previamente calentado y se forman así secuencialmente las capas P, I y N de la primera unión, las capas P, I y N de la segunda unión sobre la capa N de la primera, las capas P, I y N de la tercera unión sobre la capa N de la segunda, y así sucesivamente en caso de que hubiera más de tres uniones. Más preferiblemente, los gases se dosifican dentro de la cámara del reactor con los siguientes índices de flujo:

- SiCH_4 : índice de flujo comprendido entre 25 ncc/min y 47 ncc/min, incluidos ambos límites;
- H_2 : índice de flujo comprendido entre 110 ncc/min y 186 ncc/min, incluidos ambos límites;
- B_2H_6 : índice de flujo comprendido entre 12 ncc/min y 19 ncc/min, incluidos ambos límites;
- 35 - PH_3 : índice de flujo comprendido entre 14 ncc/min y 19 ncc/min, incluidos ambos límites;
- CH_4 : índice de flujo comprendido entre 43 ncc/min y 47 ncc/min, incluidos ambos límites;
- $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$: índice de flujo comprendido entre 2 ncc/min y 5 ncc/min, incluidos ambos límites; y
- AsH_3 : índice de flujo comprendido entre 4 ncc/min y 8 ncc/min, incluidos ambos límites.

40 Por su parte, cuando el material fotovoltaico en cuestión se obtiene mediante Deposición Química en Fase Vapor apoyada por Plasma, éste proceso se puede llevar a cabo preferiblemente según los siguientes parámetros:

- Frecuencia del campo electromagnético: 13,56 Mhz.;
- Temperatura del electrodo donde se depositan las capas P, I y N de las uniones tipo P-I-N: comprendida entre 300°C y 400°C, incluidos ambos límites;
- Potencia RF: comprendida entre 50 y 100 w, incluidos ambos límites;
- 45 - Presión: comprendida entre 0,1 mbar y 10 mbar, incluidos ambos límites; y

- Distancia entre electrodos: comprendida entre 10 mm y 35 mm, incluidos ambos límites.

Más preferiblemente todavía, las uniones tipo P-I-N se depositan con una tasa de deposición comprendida entre 0,1 nm/seg y 2 nm/seg, incluidos ambos límites.

5 De manera preferente, en cualquiera de las variantes anteriores, cada unión tipo P-I-N del material fotovoltaico tiene un espesor comprendido entre 150 nm y 210 nm, incluidos ambos límites, estando comprendido el espesor de cada una de sus tres capas P, I y N entre 50 nm y 70 nm, incluidos ambos límites, es decir, lo que podría denominarse "en capa delgada".

10 En una realización preferida de la invención, el material fotovoltaico en cualquiera de sus variantes se define además por comprender una capa metálica de contacto, sobre la que se depositan a su vez secuencialmente las al menos tres uniones semiconductoras tipo P-I-N (es decir, la capa metálica estaría en contacto directo con la capa P de la primera unión P-I-N). Dicha capa metálica de contacto es preferentemente de Ni-Mo y tiene un espesor comprendido entre 2 y 3 micras, incluidos ambos límites.

15 En otra realización más preferida, el material fotovoltaico comprende además al menos una capa transparente de un óxido conductor de recubrimiento de la última unión semiconductor tipo P-I-N, que está apoyada sobre las dos primeras (es decir, dicha capa transparente estaría en contacto directo con la capa n de la última unión tipo P-I-N depositada). Preferiblemente, la capa transparente de un óxido conductor tiene un espesor comprendido entre 200 y 300 nm, incluidos ambos límites. También preferiblemente, dicha capa es de óxido de indio-estaño (denominado comúnmente ITO).

20 Y en otra realización todavía más preferida, el material fotovoltaico comprende además al menos una lámina polimérica de un polímero transparente óptico estanco a la humedad y al aire (encapsulado protector), que recubre todo el material fotovoltaico (es decir, sobre la capa transparente anterior). La capa polimérica tiene un espesor preferible comprendido entre 80 y 100 micras, incluidos ambos límites. También preferiblemente, dicha capa de encapsulado es de EVA (etilacetato de vinilo).

25 Más preferiblemente todavía, el material fotovoltaico se caracteriza por que adicionalmente comprende al menos una capa de epoxi transparente sobre la lámina polimérica. De esta forma, se garantiza la estanqueidad y resistencia duradera de la capa sin comprometer las propiedades de la célula por difusión iónica.

30 Como se ha dicho anteriormente, éste material fotovoltaico está preferiblemente diseñado para recubrir sustratos cerámicos, de tal forma que su uso permite obtener dispositivos cerámicos fotovoltaicos, que por ejemplo pueden ser aplicables a la industria de la construcción. Por tanto, la presente invención engloba el uso de dicho material para recubrir sustratos cerámicos, así como un dispositivo cerámico fotovoltaico caracterizado por que comprende al menos un material fotovoltaico como el anteriormente descrito, en cualquiera de sus variantes, soportado sobre un sustrato de naturaleza cerámica. Preferiblemente, dicho sustrato es un gres porcelánico (más preferiblemente con acabado vítreo) o una cerámica no porosa, de las comúnmente utilizadas en la industria de la construcción, y que puede ser seleccionada entre tejas, baldosas, baldosas rústicas y paneles de fachada ventilada, entre otros cerramientos.

Otro objeto de la presente invención consiste en el método de obtención de un material fotovoltaico como el aquí descrito, caracterizado por que comprende al menos las siguientes etapas:

40 - formar mediante Deposición Química en Fase Vapor apoyada por Plasma la capa tipo P de la primera unión semiconductor tipo P-I-N sobre un soporte previamente calentado, dosificando dentro de una cámara de un reactor de ultra alto vacío al menos los siguientes gases: SiCH_4 , H_2 , B_2H_6 , PH_3 , CH_4 , $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ y AsH_3 , y aplicando un campo electromagnético de alta frecuencia; y

45 - depositar secuencialmente (una tras otra, apiladas), de la misma forma indicada en la etapa anterior, las capas tipo I y N de la primera unión tipo P-I-N; a continuación las capas tipo P, I y N de la segunda unión tipo P-I-N; y a continuación las capas tipo P, I y N de la tercera unión tipo P-I-N; y así sucesivamente, dependiendo del número de uniones tipo P-I-N que se desee.

En una realización preferida del método, los gases se dosifican dentro del reactor con los siguientes índices de flujo:

- SiCH_4 : índice de flujo comprendido entre 25 ncc/min y 47 ncc/min, incluidos ambos límites;
- H_2 : índice de flujo comprendido entre 110 ncc/min y 186 ncc/min, incluidos ambos límites;
- 50 · B_2H_6 : índice de flujo comprendido entre 12 ncc/min y 19 ncc/min, incluidos ambos límites;
- PH_3 : índice de flujo comprendido entre 14 ncc/min y 19 ncc/min, incluidos ambos límites;

- CH₄: índice de flujo comprendido entre 43 ncc/min y 47 ncc/min, incluidos ambos límites;
- Ga(CH₃)₃: índice de flujo comprendido entre 2 ncc/min y 5 ncc/min, incluidos ambos límites; y
- AsH₃: índice de flujo comprendido entre 4 ncc/min y 8 ncc/min, incluidos ambos límites.

5 El índice de flujo seleccionado dependerá de las condiciones específicas que se deseen para las uniones tipo P-I-N que se obtienen del procedimiento.

Cabe destacar que el método puede comprender una etapa de limpieza de los circuitos del reactor entre deposiciones sucesivas de capas, empleando gas de Helio como purga. Dicho gas de Helio puede ser dosificado con un índice de flujo comprendido entre 20 ncc/min. Y 50 ncc/min, y no formaría parte de la composición del material fotovoltaico.

10 También preferiblemente, la Deposición Química en Fase Vapor apoyada por Plasma se lleva a cabo de acuerdo con los siguientes parámetros:

- Frecuencia del campo electromagnético: 13,56 Mhz. (es decir, se realiza con un equipo de radiofrecuencia que trabaja a 13,56 Mhz.);
- Temperatura del soporte donde se depositan las capas P, I y N de las uniones tipo P-I-N (es decir, a la que se calienta previamente antes de hacer crecer las uniones semiconductoras): comprendida entre 300°C y 400°C, incluidos ambos límites;
- Potencia RF: comprendida entre 50 y 100 w, incluidos ambos límites;
- Presión: comprendida entre 0,1 mbar y 10 mbar, incluidos ambos límites; y
- Distancia entre electrodos: comprendida entre 10 mm y 35 mm, incluidos ambos límites.

20 De manera preferida, cada una de las capas tipo P, I y N de cada unión semiconductor tipo P-I-N se deposita con una tasa de deposición comprendida entre 0,1 nm/seg y 0,2 nm/seg, incluidos ambos límites.

Por su parte, cada unión tipo P-I-N obtenida mediante el método aquí descrito tiene preferentemente un espesor comprendido entre 150 nm y 210 nm, incluidos ambos límites, estando comprendido el espesor de cada una de sus tres capas P, I y N entre 50 nm y 70 nm, incluidos ambos límites.

25 En otra realización preferente, el método aquí divulgado en cualquiera de las variantes mencionadas comprende además la siguiente etapa:

- depositar una capa metálica de contacto sobre el soporte, previamente a la formación de la capa tipo P de la primera unión semiconductor tipo P-I-N que se deposita sobre dicha capa metálica, que tiene de manera preferida un espesor comprendido entre 2 y 3 micras, incluidos ambos límites, siendo más preferentemente de 1 micra.

30 El método puede también comprender la siguiente etapa: - recubrir el material fotovoltaico multiunión mediante deposición selectiva de una capa transparente de un óxido conductor, ITO, tras la deposición de la capa N de la última unión fotovoltaica sobre todas las demás capas. Dicha capa de recubrimiento tiene preferiblemente un espesor comprendido entre 200 y 300 nm, incluidos ambos límites.

35 En una tercera posibilidad, el método puede comprender la etapa de:

- encapsular todo el material fotovoltaico multiunión, mediante la formación de una lámina polimérica de un polímero transparente óptico (preferiblemente, de EVA), estanco al aire y la humedad. La lámina o capa polimérica debe ser adecuada para el sellado y protección mecánica, y debe poseer la transparencia óptica necesaria para el espectro visible. Preferiblemente, tiene un espesor comprendido entre 80 y 100 micras, incluidos ambos límites, y siendo más preferiblemente de 100 micras.

40 En una realización preferida, el método de obtención del material fotovoltaico comprende las tres etapas antes descritas.

45 En cuanto a la capa metálica de contacto, ésta se deposita preferentemente mediante un proceso de deposición química libre de electrodos que comprende al menos sumergir la superficie del soporte en un baño caliente que presenta la siguiente formulación:

- al menos una fuente de iones metálicos,

- al menos un agente reductor,
- al menos un agente acomplejante, y
- al menos un estabilizador,

5 estando la temperatura del baño comprendida entre 80°C y 85°C, incluidos ambos límites, y la duración del baño estando comprendida entre 3 y 5 minutos, incluidos ambos límites. En una realización preferida, el agente reductor es hipofosfito de sodio hidratado de fórmula $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; el agente acomplejante es hidróxido de amonio; y los estabilizadores son ácido glucónico y tartrato de sodio.

Este proceso ofrece capas metálicas con alta resistencia a la corrosión, ya que las nanopartículas depositadas presentan unas características físicas y químicas muy particulares, debido a su pequeño tamaño.

10 De entre todas las opciones, la capa metálica es preferentemente de Ni-Mo, ya que posee las propiedades eléctricas y de resistencia a la corrosión adecuadas para actuar como contacto trasero del material fotovoltaico. En este caso concreto, las fuentes de iones metálicos serían sulfato de níquel y sulfato de molibdeno.

15 Si se aplica el proceso de deposición química libre de electrodos aquí descrito para depositar la capa metálica sobre el sustrato, es aconsejable y preferible catalizar selectivamente la superficie del soporte previamente a dicha deposición de la capa metálica, de tal forma que gracias a la ubicación del catalizador la deposición de la capa metálica es selectiva, consiguiendo de esta forma una distribución de contactos óptima para el rendimiento y segmentación de los materiales fotovoltaicos. Dicha catálisis selectiva se lleva a cabo opcionalmente con un catalizador que comprende paladio en suspensión y que se aplica sobre la superficie del sustrato durante 30 minutos, activando posteriormente dicha superficie a una temperatura comprendida entre 190°C y 200°C incluidos ambos límites, durante un tiempo comprendido entre 120 y 150 minutos incluidos ambos límites.

20 En cualquiera de las opciones descritas, es recomendable y preferible calentar la superficie del soporte metalizado (es decir, después de haber depositado la capa metálica) hasta alcanzar una temperatura comprendida entre 250 y 300°C incluidos ambos límites, antes de depositar el material fotovoltaico sobre dicha capa metálica de contacto.

25 En cuanto al recubrimiento del material fotovoltaico multiunión mediante deposición selectiva de una capa transparente de un óxido conductor, en una realización preferida dicho recubrimiento se realiza por pulverización catódica en vacío (*sputtering*) a una presión comprendida entre 10^{-6} y 10^{-8} mbar, incluidos ambos límites.

30 Por su parte, el encapsulamiento se realiza mediante reblandecimiento térmico del polímero en vacío, a una presión inferior a 10^{-6} , y más preferiblemente a una presión comprendida entre 10^{-6} y 10^{-8} mbar, incluidos ambos límites.

Dado que en una realización preferida las etapas de metalización, recubrimiento y encapsulamiento pueden tener lugar en un mismo método de obtención del material fotovoltaico, la presente invención contempla cualquier combinación de las características dadas para todas ellas.

35 De manera opcional, tras la etapa de encapsulamiento del material fotovoltaico, éste se protege mediante rociado y polimerización de una capa epoxi transparente, a una temperatura comprendida entre 220°C y 250°C, incluidos ambos límites (preferiblemente, en horno).

Constituye otro objeto de la presente invención el material fotovoltaico obtenible a partir del método descrito anteriormente, en cualquiera de sus variantes.

40 Asimismo, la invención que aquí se describe está dirigida a un método de acondicionamiento de un sustrato cerámico como soporte para fabricar dispositivos fotovoltaicos, caracterizado por que comprende al menos las siguientes etapas:

- depositar sobre la superficie del sustrato cerámico un esmalte carente de sodio y cuya formulación comprende al menos bórax, anatasa, óxido de zinc, polvo de zinc metálico, óxido de boro y feldespato; y
- cocer el sustrato cerámico esmaltado.

45 Mediante este proceso, se pretende dotar la superficie del sustrato de una composición barrera y garantizar una morfología adecuada para la posterior deposición de materiales fotovoltaicos. Además se favorece la adhesión entre ambos elementos, sustrato y material fotovoltaico

De manera preferida, el esmalte comprende los siguientes componentes en porcentaje en peso de polvo seco:

- polvo de ZnO 99% puro en forma de anatasa, en un porcentaje comprendido entre 20% y 30%, incluidos ambos límites;

- anatasa 99% pura, en un porcentaje comprendido entre 20% y 30%, incluidos ambos límites, y coincidente con el porcentaje de ZnO;

5 - cuarzo comercial, en un porcentaje comprendido entre 10% y 30%;

- feldespato potásico libre de sodio, en un porcentaje comprendido entre 10% y 20%;

- bórax comercial, en un porcentaje comprendido entre 20% y 30%;

- polvo de Zn metal, en un porcentaje comprendido entre 5% y 8%; y

- agua, al menos un dispersante, al menos un aglomerante y al menos un plastificante,

10 y presenta una granulometría media igual o inferior a 2 micras.

La cocción del material tras la deposición del esmalte se realiza preferentemente entre 1000°C y 1100°C incluidos ambos límites, y preferiblemente durante un periodo mínimo comprendido entre 1 y 2 horas incluidos ambos límites. Más preferentemente, se lleva a cabo la cocción a una temperatura de 1.100°C durante 1 hora.

15 También opcionalmente, tras la etapa de cocción de la superficie esmaltada del sustrato se cataliza selectivamente dicha superficie. Dicha catálisis selectiva se realiza con un catalizador que comprende paladio en suspensión y que se aplica sobre la superficie del sustrato cerámico durante 30 minutos, activando posteriormente dicha superficie a una temperatura comprendida entre 190 y 200°C incluidos ambos límites, durante un tiempo comprendido entre 120 y 150 minutos incluidos ambos límites.

20 Es recomendable y preferible que, tras la catálisis selectiva, se deposite sobre la superficie del sustrato una capa metálica de contacto, sobre la que se deposita a su vez un material fotovoltaico.

25 Es también preferible, para un desarrollo óptimo de la invención, que a nivel microestructural la baldosa presente porosidad cerrada y acabado pulido. También de manera preferida, el sustrato cerámico puede ser un gres porcelánico o una cerámica no porosa de las que se emplean en construcción. Más preferiblemente el gres porcelánico o la cerámica no porosa son seleccionados entre baldosas, tejas, paneles cerámicos de fachada ventilada y otros cerramientos análogos.

La presente invención cubre el sustrato cerámico obtenible a partir de este método de acondicionamiento para obtener dispositivos fotovoltaicos.

30 Como puede apreciarse, el método descrito de acondicionamiento de un sustrato cerámico puede combinarse perfectamente con el método de obtención de un material fotovoltaico comentado anteriormente, de tal forma que el acondicionamiento del sustrato se realizaría en primer lugar, y posteriormente se procedería a la deposición del material fotovoltaico sobre dicho sustrato esmaltado.

De hecho, el método de acondicionamiento del sustrato

es especialmente preferido para obtener un dispositivo fotovoltaico como el que se describe en la presente memoria.

35 La invención comprende asimismo, por su carácter novedoso e inventivo, una formulación (fundente) en polvo seco para el esmaltado de sustratos cerámicos, caracterizada por que carece de sodio y comprende al menos los siguientes productos cerámicos en polvo (es decir, la formulación está constituida por una mezcla de polvos cerámicos que contiene los siguientes componentes): bórax, anatasa, óxido de zinc, polvo de zinc metálico, óxido de boro y feldespato. Dicha formulación en una de sus realizaciones preferidas, comprende los siguientes componentes en porcentaje en peso de polvo seco:

40 - polvo de ZnO 99% puro en forma de anatasa, en un porcentaje comprendido entre 20% y 30%, incluidos ambos límites;

- anatasa 99% pura, en un porcentaje comprendido entre 20% y 30%, incluidos ambos límites, y coincidente con el porcentaje de ZnO;

- cuarzo comercial, en un porcentaje comprendido entre 10% y 30%;

45 - feldespato potásico libre de sodio, en un porcentaje comprendido entre 10% y 20%;

- bórax comercial, en un porcentaje comprendido entre 20% y 30%; y

- polvo de Zn metal, en un porcentaje comprendido entre 5% y 8%.

Preferiblemente la formulación, que se presenta en forma de polvo seco, presenta una granulometría media igual o inferior a 2 micras. Por eso, opcionalmente se somete a un proceso de molienda.

5 Preferiblemente, la formulación incorpora además agua para el proceso de molienda, y al menos un dispersante, al menos un aglomerante y al menos un plastificante. Gracias a estos componentes, la formulación se presenta en forma de barbotina, lo que facilita su aplicación sobre la superficie del sustrato (se entiende por barbotina una suspensión formada por óxidos inorgánicos en un medio líquido, estando dicho medio compuesto por agua, dispersantes, aglomerantes y plastificantes.

10 Es lógico pensar que la fórmula de esmaltado aquí desarrollada puede usarse como esmalte en un método de acondicionamiento de un sustrato cerámico de acuerdo con la presente memoria para obtener dispositivos fotovoltaicos, ya que tiene propiedades ventajosas al funcionar como capa barrera para la migración de especies nocivas desde la cerámica al propio material fotovoltaico que se deposita sobre ella. De esta forma, tras la aplicación del esmalte o formula de esmaltado sobre la superficie del sustrato cerámico, el conjunto se somete a cocción, preferiblemente entre 1000°C y 1100°C incluidos ambos límites, y preferiblemente durante un periodo mínimo
15 comprendido entre 1 y 2 horas incluidos ambos límites. Más preferentemente, se lleva a cabo la cocción a una temperatura de 1.100°C durante 1 hora.

Para la preparación de la formulación en forma de barbotina, es recomendable aunque no obligatorio seguir las siguientes premisas:

- 20 - la proporción entre el polvo seco que se incorpora a la barbotina y los componentes orgánicos debe ser lo más alta posible;
- la cantidad de agua para mantener la barbotina estable debe ser la mínima posible;
- la cantidad de dispersante debe ajustarse para que sea adecuada para asegurar la estabilidad de la suspensión;
- 25 - la proporción entre aglomerante y plastificante debe ser adecuada para obtener una cinta flexible, resistente y de fácil manipulación; y
- el comportamiento reológico debe ser el adecuado con el fin de obtener láminas sin defectos.

El empaquetamiento de las partículas en la formulación de esmaltado depende de la distribución de tamaños de partícula de los óxidos. Así, un tamaño de partícula muy pequeño hace que el área superficial sea elevada lo que requiere una elevada concentración de aditivos. Además, durante la etapa de secado, las partículas dispersas se unen entre sí para formar un cuerpo denso donde las partículas pequeñas ocupan los intersticios entre las grandes, por ello una distribución de tamaños bimodal mejorará el empaquetamiento. Preferiblemente, una mayor proporción de sólidos con una distribución adecuada de tamaños en la barbotina aumentará el empaquetamiento de las partículas en la lámina de formulación que se prepara.

La función de cada uno de los aditivos de la formulación son las siguientes:

- 35 - Dispersante: mantener la suspensión estable, porque hace que las fuerzas de repulsión sean superiores a las de atracción. La adición del dispersante produce una disminución de la viscosidad de la barbotina y permite trabajar con un mayor contenido en sólidos.
- 40 - Aglomerante: proporcionar resistencia a la lámina en verde y facilitar así su manipulación y almacenamiento debido a que permanece en la lámina en verde formando puentes orgánicos entre las partículas cerámicas que causan una fuerte adhesión después de la evaporación del disolvente. La adición de aglomerante a la barbotina produce otros efectos, como un mejor mojado, retraso de sedimentación y un aumento tolerable de la viscosidad de la barbotina.
- Plastificantes: conferir la suficiente plasticidad y flexibilidad a la cinta en verde para una fácil manipulación y almacenaje. Son sustancias de bajo peso molecular comparado con el aglomerante y son solubles en el disolvente.

45 El al menos un dispersante es opcionalmente derivado de sales amónicas de ácidos poliacrílicos NH_4PA en una proporción inferior al 1% en peso del polvo seco; el al menos un aglomerante es preferiblemente un polímero de tipo acrílico (preferiblemente, látex) en proporciones comprendidas entre 1,5% y 3% en peso del polvo seco, incluidos ambos límites; y el plastificante es preferentemente bencilbutilftalato en una proporción comprendida entre 3% y 5% en peso del polvo seco, incluidos ambos límites.

50 La formulación puede comprender adicionalmente polietilenglicol en una proporción de 2,5% en peso del polvo seco y ciclohexanona en una proporción de 0,5% en peso del polvo seco.

La formulación se manipula dentro de los rangos establecidos para adaptar la dilatometría del esmalte a las propiedades del sustrato cerámico.

Preferiblemente, cuando se presenta en forma de barbotina, la capa de esmalte o fórmula de esmaltado se aplica sobre la superficie del sustrato cerámico por colado en cinta. Es recomendable garantizar un espesor de la capa de esmalte de 1 mm. tras la etapa de cocción.

En una realización preferida, la preparación de la barbotina sigue el esquema mostrado en la Figura 1, que se resume a continuación:

- preparar una suspensión que comprende la mezcla de polvo cerámico (formulación de esmaltado) ya descrita preparada en forma de barbotina por adición de agua y al menos un dispersante, sometiendo la barbotina a molienda;

- adicionar el al menos un aglomerante y el al menos un plastificante en este orden y mezclar, para obtener la barbotina; y

- desairear, colar y secar la barbotina.

De esta forma, se obtiene una lámina en verde de formulación de esmaltado o esmalte.

En la primera etapa, se prepara en realidad una suspensión desfloculada. El objeto de la dispersión por molienda es romper los aglomerados débiles que se han formado como resultado de la elevada área superficial de las partículas cerámicas, al tiempo que se homogeneiza la suspensión y se adecúa la distribución de tamaño de partícula. Las características de esta barbotina son críticas para las etapas posteriores del proceso de colado en cinta porque influyen en la viscosidad de la suspensión y en el empaquetamiento de la lámina. En este punto se requieren suspensiones de alto contenido en sólidos con viscosidad baja para facilitar el mezclado y la dispersión.

En la segunda etapa, se lleva a cabo la mezcla y la homogeneización del aglomerante y el plastificante en la barbotina. Las características técnicas de algunos aglomerantes indican que es necesario evitar la mezcla por molienda o por medios muy energéticos, denominados de alta cizalla, debido a la rotura de las cadenas poliméricas. Esta etapa se realiza preferentemente por agitación mecánica en palas. La adición de aditivos de colado provoca un aumento de la viscosidad de la barbotina.

El orden de adición de los aditivos (dispersante, aglomerante, plastificante, etc...) a la barbotina (que se puede llamar de colado) es crítico, debido a que en la superficie se produce adsorción competitiva de los aditivos, de acuerdo con los estudios realizados para sistemas no acuosos. De tal manera que, cuando el dispersante se añade el último la viscosidad aumenta con respecto a cuando se añade en primer lugar debido a que si los otros componentes orgánicos se añaden primero deben desorberse antes de que el dispersante se adsorba sobre la superficie. La desorción es un proceso muy lento y por lo tanto impide la adsorción del dispersante sobre la superficie del polvo lo que disminuye su efectividad.

Después de las etapas de molienda y mezclado, sigue una tercera etapa de desaireación con el objeto de eliminar las posibles burbujas ocluidas en el interior de la barbotina ya que las burbujas de aire causan defectos en la lámina. Los "pinchados" superficiales son los defectos más comunes que dan lugar a agrietamiento después del secado. La técnica preferible es la desaireación a vacío. Este desaireado se produce opcionalmente en campana de vacío (preferiblemente hasta 10^{-5} bar) donde el burbujeo es muy vigoroso durante la etapa inicial, y decrece a medida que el aire ocluido desaparece. Las barbotinas muy viscosas son mucho más difíciles de desairear que las barbotinas de baja viscosidad por lo que se requiere un tiempo mayor.

Una vez desaireada la barbotina, se encuentra preparada para su colado utilizando preferentemente un sistema industrial de colado en cinta (o bien "tape casting").

Tras la deposición de la capa de esmalte sobre el sustrato cerámico, ésta se seca en el ambiente, para luego ser sometida a cocción siguiendo las indicaciones anteriores.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Diagrama de flujo de preparación preferente de una lámina de formulación de esmaltado o esmalte de acuerdo con la presente invención.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

A continuación se describe, a modo de ejemplo y con carácter no limitante, una realización preferida de la invención. Para dar cohesión a los ejemplos e ilustrar la unidad de todos los procesos/productos que se divulgan en la presente memoria, se muestra a continuación la preparación de un dispositivo fotovoltaico que comprende, en su

realización más preferida, todos los elementos posibles y en sus condiciones óptimas.

Ejemplo 1-. Obtención de una formulación de esmaltado de un sustrato cerámico que va a ser utilizado como soportes para preparar un dispositivo fotovoltaico.

Se prepara una formulación de esmaltado con los siguientes componentes:

- 5 - polvo de ZnO 99% puro en forma de anatasa, en un porcentaje del 22%;
- anatasa 99% pura, en un porcentaje coincidente con el porcentaje de ZnO (22%);
- cuarzo comercial, en un porcentaje del 12%;
- feldespato potásico libre de sodio, en un porcentaje del 11,5%;
- bórax comercial, en un porcentaje del 20%;
- 10 - polvo de Zn metal, en un porcentaje del 6%;
- agua;
- un derivado de sales amónicas de ácidos poliacrílicos NH₄PA como dispersante, en una proporción inferior al 1% en peso del polvo seco;
- un polímero de tipo acrílico como aglomerante, en una proporción del 2% en peso del polvo seco;
- 15 - bencilbutilftalato como plastificante, en una proporción del 4% en peso del polvo seco; y
- polietilenglicol en una proporción de 2,5% en peso del polvo seco y ciclohexanona en una proporción de 0,5%.

La formulación se presenta en forma de barbotina, adecuada para el colado en cinta sobre el sustrato cerámico, y que se prepara del siguiente modo:

- 20 - preparar una suspensión que comprende la mezcla de polvo cerámico descrita (formulación de esmaltado), el derivado de sales amónicas de ácidos poliacrílicos NH₄PA y agua, y someter a molienda;
- adicionar el aglomerante y el plastificante por este orden y mezclar por agitación mecánica en palas, para obtener la barbotina de colado; y
- 25 - desairear en campana de vacío (a 10⁻⁵ bar), colar mediante un sistema industrial de colado en cinta, y secar la barbotina al ambiente (30 minutos a 20°C y con humedad relativa no superior al 70%).

Ejemplo 2-. Esmaltado de un sustrato cerámico mediante la formulación preparada en el Ejemplo 1, para preparar un soporte.

Como sustrato cerámico se seleccionó una baldosa cerámica, de las empleadas comúnmente en la industria de la construcción, tratando de que a nivel estructural presentara una porosidad cerrada y acabado pulido.

- 30 La formulación cerámica obtenida en el Ejemplo 1 se aplicó sobre la superficie vista de la baldosa utilizando el sistema industrial de colado en cinta (*tape casting*).

Tras esmaltar la superficie, el sustrato cerámico se sometió a cocción a una temperatura de 1100°C durante 1 hora.

- 35 Tras la cocción, se comprobó que la capa de esmalte tuviera al menos en toda la superficie del sustrato un espesor de al menos 1 mm.

Ejemplo 3-. Deposición de una capa metálica de contacto sobre la superficie esmaltada del soporte cerámico preparado en el Ejemplo 2.

Una vez cocido el producto cerámico esmaltado, se procedió a metalizar la superficie cerámica previamente esmaltada, para obtener una capa de contacto con el material fotovoltaico que se va a depositar sobre el soporte cerámico.

- 40 No obstante, antes de la etapa de metalizado se sometió la superficie esmaltada del soporte cerámico a catálisis selectiva. El catalizador empleado se formula en base a Paladio empleando para ello 0,5 gr de Acetato de Paladio, disuelto en dos gotas de amonio. Además se crea una disolución al 50% de polímero tipo B70, B90 o similares en etanol. De esta forma al introducir el paladio disuelto en el amonio en esta disolución se genera una suspensión de Paladio. La

catalización de la superficie se realiza por aplicación de la suspensión de catalizador sobre la cerámica durante 30 minutos. Por último, se activa la superficie seca en estufa a 200°C durante 2 horas.

Posteriormente, se procedió a metalizar la superficie del sustrato previamente esmaltada y catalizada.

La capa metálica es de Mi-No y se depositó mediante un proceso libre de electrodos o "electroless", siguiendo la siguiente formulación del baño caliente en el que se sumerge la superficie esmaltada del sustrato:

- Fuente de iones metálicos (Iones Ni, Mo): sulfato de níquel en disolución 1'77 M y sulfato de molibdeno en disolución simultánea 1 M;
- Agentes reductores: La reducción de níquel se realiza con la presencia de uno o varios agentes reductores en la disolución. En este caso se utiliza hipofosfito de sodio hidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en una cantidad de 3 gr. por litro de disolución.
- Agentes complejantes: Los iones de níquel en disolución acuosa interactúan con un determinado número de moléculas, siendo este el número de coordinación, que para el caso del níquel divalente pueden ser dos, 4 y 6. Así se añaden 5 gr de hidróxido de amonio por litro de disolución.
- Estabilizadores: 7 gr. de ácido glucónico y 6 gr. de tartrato de sodio por litro de disolución.

La temperatura del baño es de 85°C. La cerámica se introduce en el baño caliente, hasta formarse una capa metálica de 1 micra de espesor en 3 minutos.

Ejemplo 4-. Deposición de un material fotovoltaico de acuerdo con la presente invención mediante Deposición Química en Fase Vapor apoyada por Plasma, sobre un soporte cerámico preparado según el Ejemplo 3.

Siguiendo los Ejemplos 1, 2 y 3, el sustrato cerámico está en disposición de utilizarse como soporte de un material fotovoltaico tipo P-I-N.

Así, se introduce el soporte en una cámara de un reactor de ultra alto vacío y se deposita sobre un electrodo, calentándose a 300°C, tras lo cual se comienza a formar el material fotovoltaico sobre la capa metálica de contacto del sustrato cerámico mediante Deposición Química en Fase Vapor apoyada por Plasma. La deposición o crecimiento del material se realiza secuencialmente, capa a capa; primero, la capa P de la primera unión tipo P-I-N, seguida de la capa I y de la capa N, después, la capa P de la segunda unión tipo P-I-N, seguida de la capa y de la capa N; y así sucesivamente hasta depositar la capa N de la tercera unión P-I-N que conforma el material semiconductor.

La deposición se lleva a cabo dosificando dentro de la cámara los siguientes gases, modulando el índice de flujo dentro de los rangos se indican:

- SiCH_4 : índice de flujo comprendido entre 25 ncc/min y 47 ncc/min, incluidos ambos límites;
- H_2 : índice de flujo comprendido entre 110 ncc/min y 186 ncc/min, incluidos ambos límites;
- B_2H_6 : índice de flujo comprendido entre 12 ncc/min y 19 ncc/min, incluidos ambos límites;
- PH_3 : índice de flujo comprendido entre 14 ncc/min y 19 ncc/min, incluidos ambos límites;
- CH_4 : índice de flujo comprendido entre 43 ncc/min y 47 ncc/min, incluidos ambos límites;
- $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$: índice de flujo comprendido entre 2 ncc/min y 5 ncc/min, incluidos ambos límites; y
- AsH_3 : índice de flujo comprendido entre 4 ncc/min y 8 ncc/min, incluidos ambos límites.

La generación del plasma se realiza mediante un equipo de radiofrecuencia que trabaja a 13,56 Mhz., con una tasa de deposición que oscila entre 0,1 y 0,2 nm/seg. La Potencia RF está comprendida entre 50 y 100 w, incluidos ambos límites; la Presión, entre 0,1 mbar y 10 mbar, incluidos ambos límites; y la distancia entre electrodos está comprendida entre 10 mm y 35 mm, incluidos ambos límites. El espesor de cada una de las capas P, I y N depositadas varía entre 50 nm y 70 nm cada una, oscilando así el espesor de cada unión entre 150 y 210 nm. siendo este grosor adecuado para considerar que se ha obtenido un material fotovoltaico de capa delgada.

De esta forma, se asegura la total compatibilidad del material fotovoltaico con el sustrato cerámico.

Ejemplo 5-. Recubrimiento del dispositivo fotovoltaico obtenido en el Ejemplo 4.

El dispositivo fotovoltaico obtenido en el Ejemplo anterior se somete a recubrimiento mediante una capa conductora transparente de ITO mediante la técnica de pulverización catódica (o *sputtering*). Previamente se habrán apantallado

las áreas individuales y su interconexión para conseguir las condiciones eléctricas de generación en la aplicación concreta (voltaje e intensidad).

5 El proceso de *sputtering* tiene lugar en una cámara de vacío. Para evitar que el gas residual provoque una contaminación considerable en los recubrimientos depositados es necesario conseguir un alto vacío (se considera alto vacío para el proceso de sputtering presiones inferiores a 10^{-6} mbar). La presión de trabajo se consigue mediante la introducción del gas de proceso (argón) a una presión del orden de $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar.

10 El blanco que se ha utilizado es ITO. Los compuestos estequiométricos forman el ITO son In_2O_3 y SnO_2 en concentraciones del 90% y 10% en peso respectivamente. La pureza del material de ITO utilizado es del 99,99%. La tensión aplicada es de 500 V en corriente continua sobre el sustrato calentado a 200°C . Este proceso se mantiene hasta alcanzar 1 micra de espesor (unos 23 minutos).

Ejemplo 6-. Encapsulado y protección del dispositivo fotovoltaico recubierto obtenido en el Ejemplo 5.

15 Finalmente, el dispositivo o célula fotovoltaica debe cerrarse mediante un encapsulante. El encapsulamiento de la célula se realiza a vacío (inferior a 10^{-6} bar) mediante láminas de EVA de 100 micras de espesor calentadas hasta fluencia, y posterior rociado (espesor final máximo 200 micras) y polimerización de una capa de epoxi óptica transparente (tipo Masterbond) en horno a 250°C .

De esta forma se garantiza la estanqueidad y resistencia duradera de la capa sin comprometer las propiedades del dispositivo fotovoltaico por difusión iónica. Con estas condiciones se garantiza una estanqueidad y durabilidad adecuadas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material fotovoltaico que comprende una serie de uniones semiconductoras tipo P-I-N, cada una de ellas compuesta por una capa delgada tipo P, una capa delgada intrínseca tipo I y una capa delgada tipo N superpuestas una sobre otra, caracterizado por que la serie multiunión se compone de al menos tres uniones semiconductoras tipo P-I-N apiladas en tándem, cuyas capas tipo P, I y N comprenden silicio microcristalino hidrogenado contenido en una matriz de silicio amorfo en su composición, y donde además
- la capa tipo P de las al menos tres uniones comprende adicionalmente boro como agente dopante; la capa tipo P de la segunda unión conteniendo además arsénico y la capa tipo P de la tercera unión conteniendo además galio;
- 10 - la capa tipo I de las al menos tres uniones se compone de silicio microcristalino hidrogenado contenido en una matriz de silicio amorfo, y
- la capa tipo N de las al menos tres uniones comprende adicionalmente fósforo como agente dopante; la capa tipo N de la segunda unión conteniendo además galio, y la capa tipo N de la tercera unión conteniendo además arsénico.
- 15 2. Material fotovoltaico según la reivindicación 1, caracterizado por que cada una de las uniones semiconductoras tipo P-I-N presenta la siguiente formulación:
- silicio microcristalino hidrogenado contenido en una matriz de silicio amorfo en un porcentaje comprendido entre 92% y 96%, incluidos ambos límites;
 - boro en un porcentaje comprendido entre 1,1% y 2,8%, incluidos ambos límites; y
- 20 - fósforo en un porcentaje comprendido entre 2,4% y 3,6% incluidos ambos límites;
- la segunda y tercera uniones tipo P-I-N comprendiendo además arseniuro de galio nanoestructurado en un porcentaje comprendido entre 0,3% y 1,2%, incluidos ambos límites.
- 25 3. Material fotovoltaico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que las uniones semiconductoras tipo P-I-N se obtienen secuencialmente mediante Deposición Química en Fase Vapor apoyada por Plasma, a partir de la mezcla de al menos los siguientes gases: SiCH_4 , H_2 , B_2H_6 , PH_3 , CH_4 , $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ y AsH_3 , que son dosificados dentro de una cámara de un reactor de ultra alto vacío en la que se aplica un campo electromagnético de alta frecuencia, depositándose el plasma sobre un electrodo previamente calentado y formándose secuencialmente las capas P, I y N de la primera unión, las capas P, I y N de la segunda unión sobre la capa N de la primera, las capas P, I y N de la tercera unión sobre la capa N de la segunda.
- 30 4. Material fotovoltaico según la reivindicación 3, caracterizado por que los gases se dosifican dentro de la cámara con los siguientes índices de flujo:
- SiCH_4 : índice de flujo comprendido entre 25 ncc/min y 47 ncc/min, incluidos ambos límites;
 - H_2 : índice de flujo comprendido entre 110 ncc/min y 186 ncc/min, incluidos ambos límites;
 - B_2H_6 : índice de flujo comprendido entre 12 ncc/min y 19 ncc/min, incluidos ambos límites;
- 35 - PH_3 : índice de flujo comprendido entre 14 ncc/min y 19 ncc/min, incluidos ambos límites;
- CH_4 : índice de flujo comprendido entre 43 ncc/min y 47 ncc/min, incluidos ambos límites;
 - $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$: índice de flujo comprendido entre 2 ncc/min y 5 ncc/min, incluidos ambos límites; y
 - AsH_3 : índice de flujo comprendido entre 4 ncc/min y 8 ncc/min, incluidos ambos límites.
- 40 5. Material fotovoltaico según una cualquiera de las reivindicaciones 3 o 4, caracterizado por que la Deposición Química en Fase Vapor apoyada por Plasma se lleva a cabo según los siguientes parámetros:
- Frecuencia del campo electromagnético: 13,56 Mhz.;
 - Temperatura del electrodo donde se depositan las capas P, I y N de las uniones tipo P-I-N: comprendida entre 300°C y 400°C, incluidos ambos límites;
 - Potencia RF: comprendida entre 50 y 100 w, incluidos ambos límites;

- Presión: comprendida entre 0,1 mbar y 10 mbar, incluidos ambos límites; y
- Distancia entre electrodos: comprendida entre 10 mm y 35 mm, incluidos ambos límites.

5 6. Material fotovoltaico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que cada unión tipo P-I-N tiene un espesor comprendido entre 150 nm y 210 nm, incluidos ambos límites, estando comprendido el espesor de cada una de sus tres capas P, I y N entre 50 nm y 70 nm, incluidos ambos límites.

7. Material fotovoltaico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que comprende:

- al menos una capa metálica de contacto, sobre la que se depositan a su vez secuencialmente las al menos tres uniones semiconductoras tipo P-I-N;
- 10 - al menos una capa transparente de un óxido conductor de recubrimiento de la última unión semiconductor tipo P-I-N, que está apoyada sobre las dos primeras; y
- al menos una lámina polimérica de un polímero transparente óptico estanco a la humedad y al aire, que recubre todo el material fotovoltaico.

15 8. Material fotovoltaico según la reivindicación 7, caracterizado por que la al menos una capa metálica de contacto es de Ni-Mo y tiene un espesor comprendido entre 2 y 3 micras, incluidos ambos límites; la al menos una capa transparente de un óxido conductor tiene un espesor comprendido entre 200 y 300 nm, incluidos ambos límites; y la al menos una capa polimérica tiene un espesor comprendido entre 80 y 100 micras, incluidos ambos límites.

9. Material fotovoltaico según una cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado por que además comprende al menos una capa de epoxi transparente sobre la lámina polimérica.

20 10. Dispositivo cerámico fotovoltaico caracterizado por que comprende al menos un material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, soportado en un sustrato cerámico.

11. Dispositivo cerámico fotovoltaico según la reivindicación 10, caracterizado por que el sustrato cerámico que actúa de soporte es un gres porcelánico o una cerámica no porosa de las que se emplean en construcción.

25 12. Dispositivo cerámico fotovoltaico según la reivindicación 11, caracterizado porque el gres porcelánico o la cerámica no porosa son seleccionados entre baldosas, tejas, paneles cerámicos de fachada ventilada y otros cerramientos análogos.

13. Uso del material fotovoltaico descrito según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para recubrir sustratos cerámicos.

30 14. Método de obtención de un material fotovoltaico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que comprende al menos las siguientes etapas:

- formar mediante Deposición Química en Fase Vapor apoyada por Plasma la capa tipo P de la primera unión semiconductor tipo P-I-N sobre un soporte previamente calentado, dosificando dentro de una cámara de un reactor de ultra alto vacío al menos los siguientes gases: SiCH_4 , H_2 , B_2H_6 , PH_3 , CH_4 , $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ y AsH_3 , y aplicando un campo electromagnético de alta frecuencia; y
- 35 - depositar secuencialmente una sobre otra, de la misma forma indicada en la etapa anterior, las capas tipo I y N de la primera unión tipo P-I-N; las capas tipo P, I y N de la segunda unión tipo P-I-N; y las capas tipo P, I y N de la tercera unión tipo P-I-N.

15. Método según la reivindicación 14, caracterizado por que los gases se dosifican dentro del reactor con los siguientes índices de flujo:

- 40 · SiCH_4 : índice de flujo comprendido entre 25 ncc/min y 47 ncc/min, incluidos ambos límites;
- H_2 : índice de flujo comprendido entre 110 ncc/min y 186 ncc/min, incluidos ambos límites;
- B_2H_6 : índice de flujo comprendido entre 12 ncc/min y 19 ncc/min, incluidos ambos límites;
- PH_3 : índice de flujo comprendido entre 14 ncc/min y 19 ncc/min, incluidos ambos límites;
- CH_4 : índice de flujo comprendido entre 43 ncc/min y 47 ncc/min, incluidos ambos límites;
- $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$: índice de flujo comprendido entre 2 ncc/min y 5 ncc/min, incluidos ambos límites; y

- AsH₃: índice de flujo comprendido entre 4 ncc/min y 8 ncc/min, incluidos ambos límites.

16. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, caracterizado por que la Deposición Química en Fase Vapor apoyada por Plasma se lleva a cabo de acuerdo con los siguientes parámetros:

- Frecuencia del campo electromagnético: 13,56 Mhz.;
- 5 - Temperatura del soporte donde se depositan las capas P, I y N de las uniones tipo P-I-N: comprendida entre 300°C y 400°C, incluidos ambos límites;
- Potencia RF: comprendida entre 50 y 100 w, incluidos ambos límites;
- Presión: comprendida entre 0,1 mbar y 10 mbar, incluidos ambos límites; y
- Distancia entre electrodos: comprendida entre 10 mm y 35 mm, incluidos ambos límites.

10 17. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado por que cada una de las capas tipo P, I y N de cada unión semiconductora tipo P-I-N se deposita con una tasa de deposición comprendida entre 0,1 nm/seg y 0,2 nm/seg, incluidos ambos límites.

15 18. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, caracterizado por que cada unión tipo P-I-N tiene un espesor comprendido entre 150 nm y 210 nm, incluidos ambos límites, estando comprendido el espesor de cada una de sus tres capas P, I y N entre 50 nm y 70 nm, incluidos ambos límites.

19. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, caracterizado por que comprende además las siguientes etapas:

- depositar una capa metálica de contacto sobre el soporte, previamente a la formación de la capa tipo P de la primera unión semiconductora tipo P-I-N que se deposita sobre dicha capa metálica,
- 20 - recubrir el material fotovoltaico multiunión mediante deposición selectiva de una capa transparente de un óxido conductor, ITO, tras la deposición de la capa N de la última unión fotovoltaica sobre todas las demás capas; y
- encapsular todo el material fotovoltaico multiunión recubierto, mediante la formación de una lámina polimérica de un polímero transparente óptico, estanco al aire y la humedad.

25 20. Método según la reivindicación 19, caracterizado por que la capa metálica de contacto se deposita mediante un proceso de deposición química libre de electrodos que comprende al menos sumergir la superficie del soporte en un baño caliente que presenta la siguiente formulación:

- al menos una fuente de iones metálicos,
- al menos un agente reductor,
- 30 · al menos un agente complejante,
- al menos un estabilizador,

estando la temperatura del baño comprendida entre 80°C y 85°C, incluidos ambos límites, y la duración del baño estando comprendida entre 3 y 5 minutos, incluidos ambos límites.

21. Método según la reivindicación 20, caracterizado por que la capa metálica es de Ni-Mo.

35 22. Método según la reivindicación 21, caracterizado por que las fuentes de iones metálicos son sulfato de níquel y sulfato de molibdeno.

23. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, caracterizado por que el agente reductor es hipofosfito de sodio hidratado de fórmula NaH₂PO₂·H₂O; el agente complejante es hidróxido de amonio; y los estabilizadores son ácido glucónico y tartrato de sodio.

40 24. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23, caracterizado por que, previamente a la deposición de la capa metálica de contacto sobre el soporte, se cataliza selectivamente la superficie de dicho soporte.

25. Método según la reivindicación 24, caracterizado por que la catálisis selectiva se realiza con un catalizador que comprende paladio en suspensión y que se aplica sobre la superficie del sustrato durante 30 minutos, activando posteriormente dicha superficie a una temperatura comprendida entre 190 y 200°C incluidos ambos límites, durante

un tiempo comprendido entre 120 y 150 minutos incluidos ambos límites.

26. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 25, caracterizado porque antes de depositar el material fotovoltaico sobre la capa metálica de contacto se calienta la superficie del soporte ya metalizado hasta alcanzar una temperatura comprendida entre 250 y 300°C incluidos ambos límites.

5 27. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 26, caracterizado por que la capa metálica de contacto tiene un espesor comprendido entre 2 y 3 micras, incluidos ambos límites; la capa transparente de un óxido conductor tiene un espesor comprendido entre 200 y 300 nm, incluidos ambos límites; y la capa polimérica tiene un espesor comprendido entre 80 y 100 micras, incluidos ambos límites.

28. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 27, caracterizado por que:

10 - el recubrimiento del material fotovoltaico multiunión mediante deposición selectiva de una capa transparente de un óxido conductor se realiza por pulverización catódica en vacío a una presión comprendida entre 10^{-6} y 10^{-8} mbar, incluidos ambos límites; y

- el encapsulamiento se realiza mediante reblandecimiento térmico del polímero en vacío, a una presión comprendida entre 10^{-6} y 10^{-8} mbar, incluidos ambos límites.

15 29. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 28, caracterizado por que tras el encapsulamiento se protege todo el material fotovoltaico mediante rociado y polimerización de una capa epoxi transparente, a una temperatura comprendida entre 220°C y 250°C, incluidos ambos límites.

30. Material fotovoltaico obtenible a partir de un método según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 29.

20 31. Método de acondicionamiento de un sustrato cerámico como soporte para fabricar dispositivos fotovoltaicos, caracterizado por que comprende al menos las siguientes etapas:

- depositar sobre la superficie del sustrato cerámico un esmalte carente de sodio y cuya formulación comprende al menos bórax, anatasa, óxido de zinc, polvo de zinc metálico, óxido de boro y feldespato; y

- cocer el sustrato cerámico esmaltado.

25 32. Método de acondicionamiento de un sustrato cerámico de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por que el esmalte comprende los siguientes componentes en porcentaje en peso de polvo seco:

- polvo de ZnO 99% puro en forma de anatasa, en un porcentaje comprendido entre 20% y 30%, incluidos ambos límites;

- anatasa 99% pura, en un porcentaje comprendido entre 20% y 30%, incluidos ambos límites, y coincidente con el porcentaje de ZnO;

30 - cuarzo comercial, en un porcentaje comprendido entre 10% y 30%;

- feldespato potásico libre de sodio, en un porcentaje comprendido entre 10% y 20%;

- bórax comercial, en un porcentaje comprendido entre 20% y 30%;

- polvo de Zn metal, en un porcentaje comprendido entre 5% y 8%; y

- agua, al menos un dispersante, al menos un aglomerante y al menos un plastificante,

35 y presenta una granulometría media igual o inferior a 2 micras.

33. Método de acondicionamiento de un sustrato cerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 31 o 32, caracterizado por que el sustrato cerámico previamente esmaltado se cuece entre 1000°C y 1100°C incluidos ambos límites, durante un periodo mínimo comprendido entre 1 y 2 horas incluidos ambos límites.

40 34. Método de acondicionamiento de un sustrato cerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 31 a 33, caracterizado por que tras la etapa de cocción de la superficie esmaltada del sustrato se cataliza selectivamente dicha superficie.

45 35. Método de acondicionamiento de un sustrato cerámico de acuerdo con la reivindicación 34, caracterizado por que la catálisis selectiva se realiza con un catalizador que comprende paladio en suspensión y que se aplica sobre la superficie del sustrato cerámico durante 30 minutos, activando posteriormente dicha superficie a una temperatura comprendida entre 190 y 200°C incluidos ambos límites, durante un tiempo comprendido entre 120 y 150 minutos

incluidos ambos límites.

36. Método de acondicionamiento de un sustrato cerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 34 o 35, caracterizado por que tras la catálisis selectiva se deposita sobre la superficie del sustrato una capa metálica de contacto, sobre la que se deposita a su vez un material fotovoltaico.

5 37. Método de acondicionamiento de un sustrato cerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 31 a 36, caracterizado por que el sustrato cerámico es un gres porcelánico o una cerámica no porosa de las que se emplean en construcción.

10 38. Método de acondicionamiento de un sustrato cerámico de acuerdo con la reivindicación 37, caracterizado porque el gres porcelánico o la cerámica no porosa son seleccionados entre baldosas, tejas, paneles cerámicos de fachada ventilada y otros cerramientos análogos.

39. Método de acondicionamiento de un sustrato cerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 31 a 38 para obtener un dispositivo fotovoltaico según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.

40. Sustrato cerámico obtenible a partir de un método según una cualquiera de las reivindicaciones 31 a 39.

15 41. Formulación de esmaltado de sustratos cerámicos, caracterizada por que carece de sodio y comprende al menos una mezcla de polvos cerámicos con: bórax, anatasa, óxido de zinc, polvo de zinc metálico, óxido de boro y feldespato.

42. Formulación de esmaltado según la reivindicación anterior, caracterizada por que comprende los siguientes componentes en porcentaje en peso de polvo seco:

20 - polvo de ZnO 99% puro en forma de anatasa, en un porcentaje comprendido entre 20% y 30%, incluidos ambos límites;

- anatasa 99% pura, en un porcentaje comprendido entre 20% y 30%, incluidos ambos límites, y coincidente con el porcentaje de ZnO;

- cuarzo comercial, en un porcentaje comprendido entre 10% y 30%;

- feldespato potásico libre de sodio, en un porcentaje comprendido entre 10% y 20%;

25 - bórax comercial, en un porcentaje comprendido entre 20% y 30%; y

- polvo de Zn metal, en un porcentaje comprendido entre 5% y 8%.

43. Formulación de esmaltado según la reivindicación anterior, caracterizada por que presenta una granulometría media igual o inferior a 2 micras.

30 44. Formulación de esmaltado según una cualquiera de las reivindicaciones 42 o 43, caracterizada por que comprende además agua, al menos un dispersante, al menos un aglomerante y al menos un plastificante.

35 45. Formulación de esmaltado según la reivindicación anterior, caracterizada por que el al menos un dispersante es derivado de sales amónicas de ácidos poliacrílicos NH_4PA en una proporción inferior al 1% en peso del polvo seco; el al menos un aglomerante es un polímero de tipo acrílico en proporciones comprendidas entre 1,5% y 3% en peso del polvo seco, incluidos ambos límites; y el plastificante es bencilbutilftalato en una proporción comprendida entre 3% y 5% en peso del polvo seco, incluidos ambos límites.

46. Formulación de esmaltado según una cualquiera de las reivindicaciones 41 a 45, caracterizada por que comprende adicionalmente polietilenglicol en una proporción de 2,5% en peso del polvo seco y ciclohexanona en una proporción de 0,5%.

40 47. Uso de la formulación de esmaltado descrita según una cualquiera de las reivindicaciones 41 a 46 como esmalte en un método de acondicionamiento de sustratos cerámicos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 31 a 39.

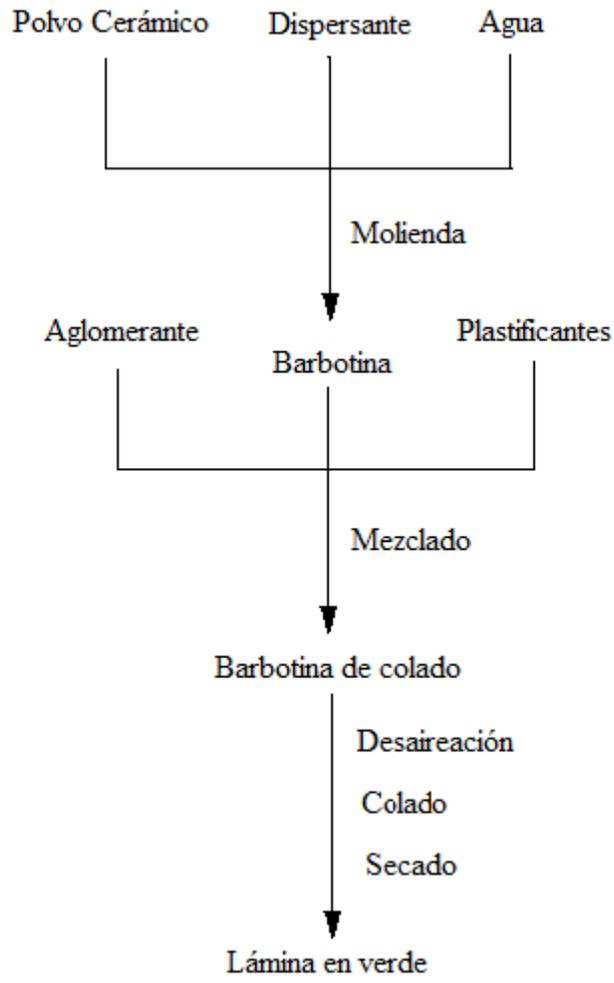


Figura 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201130011

②② Fecha de presentación de la solicitud: 07.01.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **H01L31/077** (2012.01)
H01L31/20 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 1069625 A2 (CANON KK) 17.01.2001, todo el documento.	1-38
A	EP 1420460 A2 (CANON KK) 19.05.2004, todo el documento.	1-38
A	US 2008096291 A1 (TAKAI YASUYOSHI et al.) 24.04.2008, todo el documento.	1-38
A	US 2002011264 A1 (SAITO KEISHI) 31.01.2002, todo el documento.	1-38
A	WO 2010005439 A1 (APPLIED MATERIALS INC et al.) 14.01.2010, todo el documento.	1-38
A	EP 0729190 A2 (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 28.08.1996, todo el documento.	1-38
A	REYES-TOLOSA, M.D., et al., Desarrollo de sustratos conductores sin corrosión para aplicaciones fotovoltaicas sobre gres porcelánico mediante el proceso "libre electrodos", Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 2010, Vol. 49, págs.351-356. Todo el documento.	1-38

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
20.03.2012

Examinador
M. M. García Poza

Página
1/5

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 20.03.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-38	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-38	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 1069625 A2 (CANON KK)	17.01.2001
D02	EP 1420460 A2 (CANON KK)	19.05.2004
D03	US 2008096291 A1 (TAKAI YASUYOSHI et al.)	24.04.2008
D04	US 2002011264 A1 (SAITO KEISHI)	31.01.2002
D05	WO 2010005439 A1 (APPLIED MATERIALS INC et al.)	14.01.2010
D06	EP 0729190 A2 (MITSUI TOATSU CHEMICALS)	28.08.1996
D07	REYES-TOLOSA, M.D., et al., Desarrollo desustratos conductores sin corrosión para aplicaciones fotovoltaicas sobre gres porcelánico mediante el proceso "libre electrodos", Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 2010, Vol. 49, págs. 351-356.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un material fotovoltaico multiunión tipo p-i-n, el dispositivo cerámico fotovoltaico que lo comprende y los métodos de obtención de los mismos.

- Novedad (Art. 6.1 LP):

No se ha encontrado divulgado en el estado de la técnica un material fotovoltaico multiunión tipo p-i-n que presente al menos tres uniones p-i-n, apiladas en tándem, cuyas capas tipo P, I y N comprenden silicio microcristalino hidrogenado contenido en una matriz de silicio amorfo y donde además: la capa tipo P de las al menos tres uniones comprende adicionalmente boro como agente dopante, la capa tipo P de la segunda unión conteniendo además arsénico y la capa tipo P de la tercera unión conteniendo además galio; y la capa tipo N de las al menos tres uniones comprende adicionalmente fósforo como agente dopante, la capa tipo N de la segunda unión conteniendo además galio y la capa tipo N de la tercera unión conteniendo además arsénico.

- Actividad inventiva (Art. 8.1 LP):

El objeto de la invención es un material fotovoltaico multiunión tipo p-i-n con una mayor eficiencia en la producción de energía fotovoltaica, unido a una mayor estabilidad del material. Para ello utilizan arsénico y galio como agentes dopantes, además del fósforo y el boro, y utilizan silicio microcristalino hidrogenado contenido en una matriz de silicio amorfo.

En el estado de la técnica más cercano, comprendido por los documentos D01 a D05, se divulgan materiales fotovoltaicos multiunión tipo p-i-n, que pretenden resolver el mismo problema técnico que el material de la invención, esto es, obtener mayor eficiencia y estabilidad. Sin embargo, para ello, en los documentos citados se proponen distintas variaciones de la capa tipo i de la unión tipo p-i-n, mientras que las capas tipo p y tipo n, en general, son del tipo silicio (amorfo, en la mayoría de los casos y a veces con microcristales de silicio), dopado únicamente con boro y fósforo, respectivamente.

Así, el documento D01 divulga un material fotovoltaico y el material de construcción en el que se usa el mismo, donde el material fotovoltaico comprende una o más uniones tipo p-i-n, y comprendiendo dicha unión: una capa tipo p de silicio amorfo dopado con fósforo, una capa de silicio con fases microcristalinas esféricas, una capa de silicio con fases microcristalinas en forma de columna, una capa de silicio amorfo sin dopar y, por último, una capa de silicio con fases cristalinas dopado con boro. Las capas se depositan mediante deposición química en fase vapor (CVD) asistida por plasma de radiofrecuencia.

El documento D02 divulga un material fotovoltaico con tres uniones de tipo p-i-n en tándem, donde la primera de las uniones comprende un semiconductor amorfo de tipo i, la segunda un semiconductor microcristalino de tipo i y la tercera un semiconductor microcristalino de tipo i. En las capas tipo n el dopante el fósforo y en las tipo p es boro. Las capas se depositan mediante deposición química en fase vapor (CVD) asistida por plasma de radiofrecuencia.

El documento D03 divulga un material fotovoltaico con tres uniones de tipo p-i-n en tándem, donde cada una de las uniones comprende una capa tipo p (o n), una capa buffer, una capa tipo i, una capa buffer y una capa tipo n (o p). En las capas tipo n el dopante el fósforo y en las tipo p es boro. Las capas pueden ser de silicio amorfo con microcristales de silicio. Las capas se depositan mediante deposición química en fase vapor (CVD) asistida por plasma de radiofrecuencia.

El documento D04 divulga un material fotovoltaico con dos uniones de tipo p-i-n en tándem, donde cada una de las uniones comprende una capa tipo p, una capa tipo i, y una capa tipo n. Donde la corriente de la unión se controla variando la concentración de hidrógeno a lo largo de la misma. Además la primera capa tipo i comprende silicio microcristalino y la segunda amorfo. En las capas tipo n el dopante el fósforo y en las tipo p es boro. Las capas pueden ser de silicio amorfo con microcristales de silicio. Las capas se depositan mediante deposición química en fase vapor (CVD) asistida por plasma de radiofrecuencia.

Y, por último, el documento D05 divulga un material fotovoltaico con dos uniones de tipo p-i-n en tándem, donde la primera unión comprende una capa de silicio amorfo tipo p, una capa de silicio amorfo tipo i y una capa de silicio microcristalino tipo n, y donde la segunda unión comprende una capa de silicio microcristalino tipo p, una capa de silicio microcristalino tipo i y una capa de silicio amorfo tipo n. En las capas tipo n el dopante el fósforo y en las tipo p es boro. Las capas se depositan mediante deposición química en fase vapor (CVD) asistida por plasma de radiofrecuencia.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el estado de la técnica, se concluye que el objeto de la invención, tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 38 es nuevo y tiene actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).