

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 195**

51 Int. Cl.:

H01L 31/032 (2006.01)

H01L 31/0264 (2006.01)

C25D 21/12 (2006.01)

C25D 5/10 (2006.01)

C25D 7/06 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2011 E 11832093 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2015 EP 2630664**

54 Título: **Control de la estequiometría de las capas I-III-VI para aplicaciones fotovoltaicas a partir de condiciones de electrólisis perfeccionadas**

30 Prioridad:

18.10.2010 FR 1058457

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

01.04.2016

73 Titular/es:

**NEXCIS (100.0%)
190 Avenue Célestin Coq
13106 Rousset, FR**

72 Inventor/es:

**GRAND, PIERRE-PHILIPPE;
JAIME, SALVADOR;
DE GASQUET, PHILIPPE;
DELIGIANNI, HARIKLIA;
ROMANKIW, LUBOMYR T.;
VAIDYANATHAN, RAMAN;
HUANG, QIANG y
AHMED, SHAFAT**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 565 195 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

Control de la estequiometría de las capas I-III-VI para aplicaciones fotovoltaicas a partir de condiciones de electrólisis perfeccionadas

5

Sector de la técnica

La invención se refiere al campo de la fabricación de compuestos I-III-VI de propiedades fotovoltaicas, en forma de capa fina.

10

Estado de la técnica

En dichos compuestos, de estequiometría próxima a I-III-VI₂, el elemento I de la primera columna de la tabla periódica de los elementos puede ser el cobre (o incluso la plata, o incluso una mezcla de estos elementos), el elemento III de la tercera columna puede ser el indio, el galio, el aluminio o una mezcla de estos elementos, y el elemento VI de la sexta columna puede ser el selenio, el azufre, o una mezcla de estos elementos. Un compuesto ese tipo presenta globalmente una estructura cristalográfica de tipo calcopirita.

15

Este compuesto presenta en particular excelentes propiedades fotovoltaicas. Se integra entonces en forma de capa fina, activa, en unas células fotovoltaicas, principalmente en unos paneles solares.

20

Las técnicas de depósito de una capa fina de ese tipo, sobre un sustrato, son diversas. Puede tratarse de un depósito físico (por ejemplo mediante pulverización de un objetivo), o de un depósito químico. La presente invención se refiere a esta segunda técnica de depósito y en particular a la técnica de depósito por electrólisis. El sustrato (por ejemplo una capa fina de molibdeno sobre vidrio) que debe recibir el depósito de la capa fina se prevé como un electrodo sumergido en un baño de electrólisis que comprende una sales del elemento I y/o del elemento III y/o del elemento VI. Se aplica una tensión al electrodo (con relación a un electrodo de referencia en el sulfato de mercurio) para iniciar el depósito. Sin embargo, dichos baños son considerados inestables a causa de la presencia del elemento VI en el baño. De ese modo, se podrá concebir la realización del crecimiento de la capa de estequiometría global próxima a I-III por ejemplo y tratar a continuación la capa obtenida mediante aporte posterior del elemento VI. Sin embargo, aun en este caso, el crecimiento de la capa I-III por electrólisis puede convertirse en inestable y en particular el control de la estequiometría de la aleación I-III en la capa final no está asegurada.

25

30

Se prefiere por tanto actualmente depositar una estructura multicapa según una secuencia de capas elementales (por ejemplo una capa del elemento I, posteriormente una capa del elemento III, posteriormente eventualmente una nueva capa del elemento I y una capa del elemento III, etc.), y posteriormente aplicar un tratamiento térmico (típicamente un recocido según una secuencia elegida de elevación de temperatura, de mantenimiento en la temperatura y de reducción de la temperatura) para tener una estructura "entremezclada", por tanto combinada, de estequiometría global I-III.

35

40

El aporte del elemento VI puede realizarse posteriormente (mediante tratamiento térmico de selenización y/o sulfuración) o al mismo tiempo que el recocido antes mencionado para obtener la estequiometría deseada I-III-VI₂.

Las capas obtenidas presentan unas propiedades fotovoltaicas satisfactorias, procurando así unos buenos rendimientos a las células fotovoltaicas que incorporan dichas capas finas.

45

Sin embargo, en unas células obtenidas mediante este tipo de depósito por electrólisis, se han observado unos problemas de transporte electrónico vinculados a unas no homogeneidades de la capa de propiedades fotovoltaicas.

50

El documento US4581108 divulga la formación de capas finas de CIS para paneles fotovoltaicos mediante electrodeposición.

Objeto de la invención

La presente invención se dirige a mejorar la situación.

55

Propone con este fin un procedimiento de fabricación de un compuesto I-III-VI para unas aplicaciones fotovoltaicas, en forma de capa fina (en el que el elemento I designa típicamente el cobre, el elemento III designa el indio y/o el galio y el elemento VI designa el azufre y/o el selenio). Este procedimiento comprende las etapas:

60

- a) electrodepositar una estructura de capa fina de elementos I y/o III sobre la superficie de un electrodo, y
- b) incorporar al menos un elemento VI en la estructura para obtener el compuesto I-III-VI.

En el sentido de la invención, la etapa de electrodeposición a) incluye un control del grosor de la capa fina de menos del 3 % de variación de uniformidad en el grosor en toda la superficie del electrodo que recibe el depósito.

65

Se ha demostrado que esta característica de control del grosor sobre toda la superficie del depósito era particularmente ventajosa para el buen funcionamiento de una célula solar que incluye una estructura de capa de ese tipo.

5 Además, como se ha presentado en el presente documento anteriormente, la estructura de capa fina I-III puede obtenerse (posiblemente pero no limitativamente) mediante depósitos sucesivos de capas elementales, de elementos I y III. El control del grosor de cada capa elemental es crucial para un buen control de la estequiometría I-III (para obtener finalmente la estequiometría deseada I-III-VI₂). El control de la estequiometría sobre toda la superficie de la estructura de la capa es también un parámetro importante para el buen funcionamiento de una célula solar que incluya una estructura de capas de ese tipo.

15 De ese modo, en el caso en el que la estructura de la capa fina incluye una sucesión de capas elementales de al menos los elementos respectivos X e Y, siendo X un elemento entre los elementos I y III y siendo Y el otro de los elementos I y III, es particularmente ventajoso que la etapa de electrodeposición incluya un control de grosores respectivos de las capas elementales de menos del 3 % de variación en uniformidad del grosor, para un control de la estequiometría en el elemento I con relación al elemento III con menos del 4 % de variación en estequiometría en el elemento I con relación al elemento III, para toda la superficie de la estructura de la capa.

20 Esta característica ventajosa se ha constatado en unos electrodos (o "sustratos") de grandes dimensiones, típicamente superiores o de aproximadamente 700 cm² (por ejemplo 30 cm sobre 60 cm).

25 Estos resultados satisfactorios pueden alcanzarse lo mismo con unas capas elementales I y III tales como a base respectivamente de cobre (Cu) y de indio (In), que con unos apilados de más de dos capas elementales. Por ejemplo, la estructura de capa fina puede incluir al menos una tercera especie elemental Z (por ejemplo galio Ga), que interviene en tanto que elemento III en la composición I-III-VI. De ese modo, la composición I-III, antes del tratamiento térmico y del aporte del elemento VI, puede ser por ejemplo de tipo:

- Cu-In, o también In-Cu,
- pero también del tipo Cu-In-Ga, o también Cu-Ga-In.

30 Puede ser ventajoso depositar el elemento III (por ejemplo el indio) antes del elemento I, en cuyo caso, la composición I-III puede ser por ejemplo:

- In-Ga-Cu, o también In-Cu-Ga,
- o, en una variante en la que el elemento Ga se deposita en primer lugar, Ga-In-Cu o también Ga-Cu-In.

40 Se ha de observar sin embargo que estas pruebas se han realizado también con una capa elemental de cobre Cu y una capa de aleación binaria de indio-galio (In-Ga). El control del grosor de cada capa ha permitido alcanzar, también en este caso, una estequiometría I-III con una variación de menos del 4 % en toda la superficie de la estructura de la capa.

45 En uno cualquiera de los casos presentados anteriormente en el presente documento, la etapa b) puede incluir una etapa previa de recocido para entremezclar las capas elementales de la estructura multicapa y obtener finalmente una capa de aleación I-III de estequiometría respetada.

50 Más generalmente, se han realizado también unas pruebas para el depósito de una capa I-III (por ejemplo a partir de sales de cobre y de indio presentes en conjunto en el baño de electrólisis, o incluso de tres especies de cobre, indio y galio presentes en el baño) y se ha obtenido directamente una capa I-III (sin pasar por el apilado de las capas elementales I y III), cuyo grosor estaba controlado también en menos del 3 % de variación en toda la superficie de esta capa I-III (permaneciendo la variación de la estequiometría inferior al 4 %, en cualquier caso). De ese modo, la presente invención se dirige tanto a una aplicación de unas estructuras multicapa como a una aplicación para una monocapa I-III.

55 Además, se ha observado que el grosor, la estequiometría, y también la homogeneidad de los depósitos, se ha respetado mediante la implementación de la invención, tanto a escala macrométrica como a escala nanométrica.

De ese modo, la etapa de electrodeposición incluye además un control de homogeneidad a escala nanométrica de la estructura de la capa fina en toda la superficie del sustrato que recibe el depósito.

60 En particular, la estructura de capa presenta una rugosidad de granos inferior o de aproximadamente 50 nanómetros. Unos ensayos presentados en el presente documento a continuación muestran en particular que una capa del elemento III a título de ejemplo, electrodepositada mediante el procedimiento en el sentido de la invención, presenta ventajosamente una rugosidad de granos de dimensión media inferior o de aproximadamente 50 nanómetros.

65 Un medio ventajoso para alcanzar dichas características consiste en prever en particular unos medios de agitación

del baño de electrólisis en el que está sumergido el sustrato para recibir el depósito. De ese modo, la etapa de electrodeposición incluye preferentemente una operación de barrido mecánico de un agitador del baño de electrólisis, delante de la superficie del sustrato.

5 En una realización particular, el agitador se desplaza según un movimiento rectilíneo de vaivén paralelo a la superficie del sustrato.

10 Según unos ensayos realizados que han dado unos resultados satisfactorios, descritos más en detalle en el presente documento a continuación, el agitador incluye preferentemente una sección de corte que presenta al menos dos triángulos invertidos, siendo la base del triángulo más próxima al sustrato, paralela a la superficie del sustrato. Una forma de agitador de ese tipo permite alcanzar unas características de uniformidad sobre unos sustratos de dimensiones tan grandes como 700 cm², así como las características antes mencionadas de homogeneidad a escala nanométrica. La utilización de un medio de ese tipo es particularmente simple y robusta para una implementación a escala industrial sobre unos sustratos de grandes dimensiones.

15 De ese modo, para la implementación de la invención, la variación de grosor permanece ventajosamente inferior al 3 % y esto en toda la superficie de la capa. La presente invención se dirige entonces a un compuesto I-III-VI para unas aplicaciones fotovoltaicas, en forma de capa fina, obtenido mediante el procedimiento en el sentido de la invención, y que incluye en particular menos del 3 % de variación en uniformidad de grosor en toda la superficie de la capa.

20 Además, mediante la implementación de la invención, la variación de estequiometría en el elemento I con relación al elemento III alcanzada en el compuesto final I-III-VI, en el caso de una estructura multicapa principalmente, permanece ventajosamente inferior al 4 % y esto en toda la superficie de la capa.

25 La presente invención se dirige también a una célula fotovoltaica que comprende una capa fina y un compuesto I-III-VI de ese tipo.

30 Descripción de las figuras

Surgirán otras características y ventajas de la invención con el examen de la descripción detallada en el presente documento a continuación, y unos dibujos adjuntos en los que:

- 35 - la figura 1 representa esquemáticamente la configuración de un agitador de un baño de electrólisis para la implementación de la invención, y
- la figura 2 ilustra la eficacia de una célula solar obtenida mediante el procedimiento en el sentido de la invención, en función de la brillantez de las capas obtenidas,
- las figuras 3A y 3B ilustran una disposición del baño de electrólisis CU que incluye una pluralidad de agitadores AG1, ..., AGN,
- 40 - la figura 4 ilustra la influencia del número previsto de agitadores (abscisas) sobre la variación estadística (sobre 140 medidas) del grosor de la capa electrodepositada (coeficiente de variación en grosor, en porcentaje (%), representado en ordenadas),
- la figura 5 ilustra la influencia del número previsto de agitadores (abscisas) sobre una uniformidad topográfica vinculada a la reflectividad óptica de la capa electrodepositada, y medida en este caso mediante el nivel de gris (coeficiente de variación en porcentaje (%), representado en ordenadas), y
- 45 - la figura 6 ilustra la influencia del número previsto de agitadores (abscisas) sobre el rendimiento farádico de un depósito de indio (rendimiento comparado con un máximo, representado en ordenadas).

50 Descripción detallada de la invención

En referencia a la figura 1, se sumerge un sustrato SUB en un baño de electrólisis como el cátodo y se dispone un ánodo AN enfrente del sustrato, lo que suscita un transporte de sales del elemento I (tal como el cobre) y/o del elemento III (tal como el indio) hacia el sustrato que forma entonces un depósito de una capa fina del elemento I o del elemento III. Un agitador T1, T2 se desplaza paralelamente al sustrato en toda la longitud del sustrato y toda su anchura (referencia L de la figura 1). El desplazamiento es horizontal en la figura 1. La dimensión L es en este caso de 300 mm. El sustrato está bordeado por un marco CA1, CA2, de manera que el movimiento del agitador T1, T2 es de amplitud N extendiéndose más allá del marco. Por ejemplo, si los bordes CA1, CA2 del marco son de anchura M de 100 mm, la carrera total N del agitador es de 535 mm.

60 El agitador presenta en sección (plano de la figura 1) dos triángulos idénticos T1 y T2, cabeza abajo, siendo paralela la base del triángulo T2 a la superficie del sustrato SUB. Esta base tiene una anchura J de 25 mm en un ejemplo de realización. Su altura B es de 25 mm. La separación C entre los dos triángulos es de 18 o 19 mm.

65 El agitador (en particular el triángulo T2) se disponen a una distancia A inferior a 5 mm del sustrato, preferente 3 o 4 mm con las dimensiones dadas anteriormente.

La base del otro triángulo T1 se dispone a una distancia G de 160 mm del ánodo AN. La anchura total LT del baño de electrólisis puede ser entonces de aproximadamente 350 mm.

5 Según los ensayos realizados, el barrido mecánico, preferentemente operado a una frecuencia comprendida entre 0,2 y 1,8 Hz, permite incrementar, además de la uniformidad en el grosor, la homogeneidad a escala nanométrica.

Las propiedades de finura de grano de los materiales depositados pueden estimarse con la ayuda de una medida del brillo de la capa depositada. A título de ejemplo extraído de los ensayos realizados, la rugosidad de grano de la capa elemental III, cuando esta rugosidad tiene una dimensión media:

- 10
- de 53 nm, influye sobre el brillo de manera que éste sea aproximadamente un 36 % (en una escala del 0 al 100 %), si la frecuencia de barrido es de aproximadamente 0,25 Hz;
 - de 41 nm, influye sobre el brillo de manera que éste sea aproximadamente un 46 % (en una escala del 0 al 100 %), si la frecuencia de barrido es de aproximadamente 0,5 Hz;
 - 15 - de 37 nm, influye sobre el brillo de manera que éste sea aproximadamente un 54 % (en una escala del 0 al 100 %), si la frecuencia de barrido es de aproximadamente 0,75 Hz;
 - de 28 nm, influye sobre el brillo de manera que éste sea aproximadamente un 64 % (en una escala del 0 al 100 %), si la frecuencia de barrido es de aproximadamente 1 Hz;

20 Se demuestra entonces, en referencia a la figura 2, el vínculo entre la eficacia de una célula solar que incluye una capa I-III-VI (más particularmente de estequiometría exacta I-III-VI₂) cuyos elementos I y III se han depositado mediante el procedimiento en el sentido de la invención (ordenadas) y el brillo medido, en el ejemplo representado, en la capa III (en abscisas).

25 Las medidas de brillo se han efectuado con un medidor de brillo a una longitud de onda de 560 nm y una incidencia de 60°. Las medidas topográficas de la rugosidad de los granos se han efectuado con un microscopio de fuerza atómica. Las medidas de grosor de las capas para la estimación de la variación se han realizado mediante fluorescencia X.

30 De ese modo, para las células solares en capas finas I-III-VI fabricadas mediante electrodeposición, la invención puede proponer adoptar un enfoque que permita evolucionar hacia unas superficies de grandes dimensiones. Se ha hecho evolucionar en este caso un procedimiento que utiliza una célula vertical de agitador, que ha podido emplearse anteriormente para el apilamiento de capas de semiconductores y unos sistemas microelectrónicos (cuyo principio se describe principalmente en el documento US-3.652.442), para poder tratar unas células solares de capa
35 fina de una superficie de al menos 30 cm x 60 cm.

La célula vertical de agitador ha permitido obtener capas finas uniformes sobre un sustrato de grandes dimensiones, optando, en un ejemplo de realización, por un enfoque de capas múltiples del elemento I (tal como Cu) y III (tal como In) para la fabricación de capas absorbentes I-III-VI (denominadas "CIS") principalmente de tipo p. Además, el
40 procedimiento en este caso permite fabricar un diodo (tal como una célula fotovoltaica) de grandes dimensiones (adecuado para un panel solar) aplicando sucesivamente unas capas finas uniformes de materiales diferentes, unas sobre las otras, procediendo posteriormente a un recocido de estas capas finas en una atmósfera del elemento VI por ejemplo, para producir finalmente el material de calcopirita I-III-VI₂.

45 Se fabrica un diodo de grandes dimensiones por adición secuencial de capas finas uniformes. Se asegura el control de la composición de una capa CIS gracias a un control preciso del grosor de las capas finas de Cu, In y eventualmente del galio en tanto que otro elemento III posible (Ga). La electrodeposición en el sentido de la invención permite en efecto un control preciso del grosor de las capas ultrafinas sobre un sustrato de grandes dimensiones. Este procedimiento secuencial de electrodeposición en una célula vertical de agitador, por ejemplo
50 para la electrodeposición de capas de Cu, In y Ga, es particularmente ventajoso, dado que permite obtener un diodo eléctrico, tal como una célula fotovoltaica que tenga las propiedades ilustradas en la figura 2.

Un procedimiento de ese tipo comprende en la práctica las etapas de:

- 55
- colocar un electrodo posterior sobre la cara posterior de un sustrato de manera que el electrodo posterior incluya una cara de contacto opuesta a la cara posterior del sustrato; y
 - depositar una capa I o III sobre una primera capa metálica (por ejemplo de molibdeno) que lleva la cara delantera del sustrato, teniendo la capa I o III una uniformidad de grosor que se sitúa en menos del 3 % del grosor medio en el conjunto de la superficie de esta capa.

60 Se trata en particular de depositar al menos una capa I (por ejemplo de cobre Cu) y al menos una capa III (por ejemplo de indio In y/o de galio Ga).

Se puede prever a continuación la etapa que consiste en:

- 65
- depositar una capa de tipo N que comprende un material semiconductor sobre la capa I-III-VI finalmente

obtenida, formando la capa de tipo N una unión de diodo P-N con la capa I-III-VI.

El procedimiento puede proseguirse aún por la etapa:

- 5 - depositar una capa conductora transparente (típicamente de ZnO).

Se puede prever que el diodo eléctrico se divida en dos estructuras auxiliares o más.

10 El sustrato comprende uno o varios de los materiales siguientes: vidrio, metal, lámina metálica, acero inoxidable, lámina de cobre.

Se puede prever además la etapa que consiste en alisar el sustrato antes de colocar el electrodo posterior sobre el sustrato.

15 Se puede prever además la etapa que consiste en colocar una capa que forma barrera entre el sustrato y la primera capa metálica.

Se pueden prever así las etapas de:

- 20 - colocar un sustrato en un soporte, teniendo el soporte un elemento que forma una pantalla conductora ladrona de corriente (el marco CA1, CA2 antes mencionado) que bordea al menos dos lados del sustrato SUB, comprendiendo el soporte un electrodo de soporte, comprendiendo el sustrato un electrodo posterior sobre una superficie del sustrato;
- 25 - colocar el soporte con el sustrato en una primera cuba, teniendo la primera cuba un primer electrodo de cuba, conteniendo la primera cuba además un electrolito de cobre;
- 30 - excitar el electrodo de soporte y el primer electrodo de cuba aplicándole una diferencia de potencial, mientras se mantiene la densidad de corriente en la pantalla conductora ladrona de corriente en una primera densidad de corriente de la pantalla conductora ladrona de corriente y la densidad de la corriente en el electrodo posterior en una densidad de corriente posterior;
- 35 - desplazar de manera repetida un agitador a través del primer electrolito sobre la superficie del electrodo posterior a una primera distancia de agitador con relación al electrodo posterior, siendo electrodepositada una primera capa metálica sobre el electrodo posterior, de manera que la capa metálica de cobre se electrodeposite con una primera uniformidad de grosor que se sitúa en menos del 3 % de un primer grosor medio sobre el conjunto de la superficie de la capa metálica de cobre;
- 40 - colocar el sustrato con su soporte (que puede ser el mismo que el primer soporte antes mencionado) en una segunda cuba, teniendo la segunda cuba un segundo electrodo de cuba, conteniendo la segunda cuba además un electrolito de indio;
- 45 - excitar el segundo electrodo de soporte y el segundo electrodo de cuba aplicándoles una diferencia de potencial mientras se mantiene la densidad de corriente en la segunda pantalla conductora ladrona de corriente en una segunda densidad de corriente de pantalla conductora ladrona de corriente y la densidad de corriente en la capa metálica de cobre en una densidad de corriente de capa metálica de cobre;
- y
- 50 - desplazar de manera repetida eventualmente otro agitador a través del electrolito de indio sobre la superficie de la capa metálica de cobre a una segunda distancia de agitador con relación al sustrato, siendo electrodepositada una capa metálica de indio sobre la capa metálica de cobre, de manera que la capa metálica de indio se electrodeposite con una segunda uniformidad de grosor que se sitúa en menos del 3 % de un grosor medio sobre el conjunto de la superficie de la capa metálica de indio.

Se deposita así sucesivamente una capa de cobre, posteriormente una capa de indio.

50 Se puede además:

- 55 - colocar el sustrato con su soporte (que puede ser el mismo que el primer soporte antes citado) en una tercera cuba, teniendo la tercera cuba al menos un tercer electrodo de cuba, conteniendo la tercera cuba además un electrolito de galio;
- 60 - excitar el tercer electrodo de soporte y el tercer electrodo de cuba aplicándoles una diferencia de potencial mientras se mantiene la densidad de corriente en la tercera pantalla conductora ladrona de corriente en una tercera densidad de corriente de pantalla conductora ladrona de corriente y la densidad de corriente en la capa metálica de indio en una segunda densidad de corriente de metal; y
- 65 - desplazar de manera repetida un tercer agitador a través del electrolito de galio sobre la superficie de la capa metálica de indio a una tercera distancia de agitador con relación a la capa metálica de indio, siendo electrodepositada una capa metálica de galio sobre la capa metálica de indio, de manera que la capa metálica de galio se electrodeposite con una tercera uniformidad de grosor que se sitúa en menos del 3 % de un primer grosor medio sobre el conjunto de la superficie de la capa metálica de galio.

Se deposita entonces así una tercera capa, ahora de galio.

Por supuesto se puede prever:

- que al menos dos de los elementos siguientes sean idénticos: la primera cuba, la segunda cuba y la tercera cuba,
- 5 - y/o que al menos dos de los elementos siguientes sean idénticos: el primer electrodo de cuba, el segundo electrodo de cuba y el tercer electrodo de cuba,
- y/o que al menos dos de los elementos siguientes sean idénticos: el primer agitador, el segundo agitador y el tercer agitador.

10 El electrodo posterior puede estar compuesto de uno de los elementos siguientes: molibdeno, molibdeno cobre, aleación de molibdeno, doble capa con molibdeno como primera capa y una segunda capa conductora de cobre y/o de indio.

15 Se puede aplicar una primera densidad de corriente de pantalla (ladrón de corriente) que se sitúa entre la densidad de corriente en el electrodo posterior y una densidad de corriente posterior (principalmente en una realización en la que se prevé un marco para "ladrón de corriente", es decir devolver corriente para evitar que los bordes del sustrato alteren las líneas de campo derivadas de la diferencia de potencial con el ánodo). Se comprenderá de ese modo que se puede modular la densidad de corriente aplicada al marco con relación a la aplicada al sustrato.

20 Se pueden entonces implementar las etapas de:

- aplicar la primera densidad de corriente de pantalla (ladrón de corriente) que se sitúa entre 0,5 mA/cm² y 100 mA/cm² y la densidad de corriente en el electrodo posterior a una densidad de corriente posterior que se sitúa entre 0,5 mA/cm² y 100 mA/cm²;
- 25 - obtener una primera uniformidad de grosor que se sitúa en menos del 3 % de un primer grosor medio sobre el conjunto de la superficie de la primera capa metálica;
- aplicar una segunda densidad de corriente de pantalla conductora ladrona de corriente y la densidad de corriente en la primera capa metálica en una primera densidad de corriente de capa metálica;
- desplazar de manera repetida un segundo agitador a una frecuencia comprendida entre 0,2 Hz y 1,8 Hz, a una
- 30 segunda distancia de agitador con relación al sustrato;
- obtener una segunda uniformidad de grosor que se sitúa en menos del 3 % de un grosor medio sobre el conjunto de la superficie de la segunda capa metálica;
- aplicar una tercera densidad de corriente de pantalla conductora ladrona de corriente y la densidad de corriente en la segunda capa metálica en una primera segunda de corriente de metal;
- 35 - desplazar de manera repetida un tercer agitador a través del tercer electrolito a una de 0,3 Hz a 1,8 Hz;
- electrodepositar una tercera capa metálica (por ejemplo de galio) con una tercera uniformidad de grosor que se sitúa en menos del 3 % de un grosor medio sobre el conjunto de la superficie de la tercera capa metálica.

40 Por supuesto, la presente invención no se limita a las formas de realización descritas en el presente documento anteriormente a título de ejemplo; se extiende a otras variantes.

De ese modo, en la figura 1, se ha representado que el sustrato estaría colocado en una o varias de las cubas verticalmente. Como variante, puede situarse también horizontalmente.

45 Por otro lado, se ha descrito en el presente documento anteriormente un agitador que incluye un par de triángulos invertidos, como se ha representado en la figura 1. Por supuesto, el agitador puede incluir más de un par de triángulos, estando las bases de los triángulos al menos paralelas de un par al otro.

Se describen en el presente documento a continuación los detalles de una realización de este tipo.

50 Normalmente para los tamaños de sustratos estrictamente superiores a 30 cm x 60 cm, se considera que los rendimientos del depósito ayudado por un agitador en el sentido de la invención podrían mejorarse utilizando una pluralidad de agitadores. La utilización de varios agitadores permite, como se presenta en el presente documento a continuación, garantizar una uniformidad y una calidad de depósito compatible con la realización de las células

55 fotovoltaicas a base de materiales I-III-VI.

En particular, se han realizado unos ensayos para electrodeposición de indio sobre cobre. Se colocan unas placas (que forman "electrodos" de depósito) de dimensiones 60 cm x 120 cm sobre un transportador que desfila a una velocidad comprendida entre 0,5 y 2 metros por minuto, por ejemplo de aproximadamente 1 metro por minuto, en un

60 baño (o "cuba") de electrólisis, con la cara de depósito hacia abajo. Como se ha representado en las figuras 3A y 3B, los 120 cm de la placa PL se cuentan en su sentido de circulación (flecha DEF) en la cuba CU. La longitud de la cuba de electrólisis es de 90 cm y la cuba incluye una pluralidad de agitadores AG1, ..., AGN. Los agitadores tienen cada uno un movimiento de vaivén (amplitud S), perpendicular a su gran eje y paralelo a la dirección de desplazamiento DEF de la placa. En particular, el movimiento de vaivén de los agitadores está en fase, con la misma

65 velocidad y la misma amplitud.

Se considera que conviene sin embargo optimizar los parámetros de la agitación porque la uniformidad topográfica (de superficie) y de grosor local depende grandemente de estos parámetros. Por ejemplo, pueden aparecer unas trazas paralelas a los grandes ejes de los agitadores, sobre los depósitos. Estas trazas están vinculadas a la formación de turbulencias estacionarias locales, inducidas por cada agitador. Un vórtice engendrado por cada agitador interactúa con el vórtice generado por los otros agitadores y puede conducir a unos fenómenos de apantallado que tienen un impacto sobre el grosor local de una "capa" de interacción entre el material a depositar en forma iónica (por ejemplo In^{3+}) y principalmente los electrones aplicados para favorecer la electrólisis. Esta capa se denomina "capa límite de difusión". Conviene definir además un parámetro de caracterización de la eficacia de la electrólisis, denominado "rendimiento farádico". Se trata de una relación entre la cantidad de material efectivamente electrodepositado y la cantidad de material electrodepositado que se prevé después de que haya circulado la carga correspondiente a la corriente entre los electrodos durante la electrólisis.

Unas no homogeneidades de esta capa tienen entonces un impacto sobre la topografía local de la capa finalmente electrodepositada, y en consecuencia sobre sus propiedades eléctricas. Para paliar los fenómenos de apantallado antes mencionados, es conveniente elegir con cuidado los parámetros de movimiento de los agitadores entre los que, en referencia a las figuras 3A y 3B:

- su amplitud de movimiento S,
- la velocidad de movimiento,
- la anchura W de cada agitador (tomada por ejemplo en la base de un triángulo),
- la distancia M entre dos agitadores consecutivos (centro a centro).

En un ejemplo de realización, la distancia M es de aproximadamente 100 mm o 200 mm. Cada agitador presenta la geometría de doble triángulo descrita anteriormente. La distancia g entre los agitadores y el electrodo de depósito (figura 2A) es de 2 mm.

Más particularmente, los ensayos realizados muestran unos resultados satisfactorios en las condiciones siguientes:

- la amplitud S de movimiento de cada agitador es superior a la distancia M entre dos agitadores consecutivos menos un grosor W del agitador, y preferentemente inferior a dos veces la distancia M entre los agitadores; se ha observado que si la amplitud es inferior a este intervalo, el rendimiento farádico del depósito de indio cae y el aspecto de la placa se convierte en "lechoso"; a título de ejemplo de realización que haya permitido alcanzar los resultados presentados en el presente documento a continuación en referencia a las figuras 4 a 6, la amplitud S puede ser de 140 mm;
- la velocidad de cada agitador es superior a una amplitud de movimiento S, por segundo, y preferentemente inferior o igual a 0,2 m/s; se ha observado que la duración "eficaz" de la turbulencia generada por cada agitador es de alrededor de 2 segundos, de manera que, para renovar una turbulencia eficaz, es preferible una velocidad de movimiento de los agitadores superior a la amplitud S por segundo; más allá de 0,2 m/s, la turbulencia genera un vórtice que no permite obtener unos depósitos uniformes; en un ejemplo de realización que haya permitido alcanzar los resultados presentados en el presente documento a continuación en referencia a las figuras 4 a 6, la velocidad de barrido es de 0,16 m/s;
- la operación de barrido mecánico puede emplear al menos dos agitadores y preferentemente al menos cuatro agitadores, para una placa de dimensiones de 60 cm x 120 cm, y en un ejemplo de realización que haya permitido alcanzar algunos de los resultados presentados en el presente documento a continuación en referencia a las figuras 4 a 6, ocho agitadores;
- la distancia M entre dos agitadores consecutivos es de 100 mm para ocho agitadores y de 200 mm para cuatro agitadores, en los ejemplos de realización cuyos resultados son presentados en el presente documento a continuación.

Los resultados obtenidos son satisfactorios. Se ha observado en particular:

- una uniformidad de grosor de la capa electrodepositada (medida por fluorescencia X) con un coeficiente de variación inferior al 3 %, como lo muestra la figura 4,
- una uniformidad topográfica (medida por nivel de "gris", vinculada a la reflectividad de la capa, según por tanto un aspecto óptico) con un coeficiente de variación inferior al 2 % en particular para ocho agitadores, como lo muestra la figura 5,
- una distancia entre las "trazas" hidromecánicas antes mencionadas inferiores a 3 cm, si, sin embargo, es identificable.

En referencia a la figura 4, se observa que cuatro agitadores ya permiten, para una placa de 60 cm x 120 cm, obtener un coeficiente de variación de la uniformidad del grosor del indio inferior al 3 % (siendo el 3 % el valor límite del coeficiente de variación por elemento Cu, In y Ga, compatible con una realización satisfactoria de un módulo fotovoltaico). Estos datos se han medido mediante fluorescencia X en 140 puntos de medición repartidos uniformemente sobre toda la superficie de la placa.

La figura 6 presenta el rendimiento farádico del depósito de indio obtenido con varios agitadores, comparativamente

- 5 con la utilización de un único agitador. Es superior al 80 % (normalizado con relación al mejor rendimiento farádico obtenido). Si este rendimiento es inferior al 80 %, el aspecto de la placa se convierte en lechoso, vinculado a una mala evacuación del hidrógeno formado durante la electrólisis. En efecto, una reacción de formación de hidrógeno viene a competir con la creación del depósito de indio y conviene evacuar el hidrógeno para no estropear la electrodeposición de indio. Más precisamente, la electrólisis del indio está en competición con la del agua que conduce a la formación de hidrógeno gaseoso. Sin una agitación eficaz, éste hidrógeno no se evacúa de la superficie y disminuye por tanto la fracción de la superficie del electrodo accesible para el depósito de indio.
- 10 Ventajosamente, la multiplicación del número de agitadores N.º AG conduce por tanto a un incremento del rendimiento farádico del depósito de indio (del 30 % para un paso de ningún agitador a cuatro agitadores).
- De ese modo, aumentando el número de agitadores por unidad de longitud de la cuba, se puede obtener una ganancia importante en uniformidad lateral del grosor.
- 15 Los resultados presentados en el presente documento anteriormente son compatibles con la realización de células fotovoltaicas eficaces en términos de rendimiento, a base de material I-III-VI.
- 20 Se han descrito para el indio pero se han obtenido con unos parámetros en los mismos intervalos para el galio y unos parámetros muy similares para el cobre.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de fabricación de un compuesto I-III-VI para unas aplicaciones fotovoltaicas, en forma de una capa fina, en la que el elemento I designa el cobre, el elemento III designa el indio y/o el galio y el elemento VI designa el azufre y/o el selenio, que comprende las etapas:
- 10 a) electrodepositar una estructura de capa fina de elementos I y/o III sobre la superficie de un electrodo (SUB), e b) incorporar al menos un elemento VI en la estructura para obtener el compuesto I-III-VI, **caracterizado por que** la etapa de electrodeposición a) incluye una operación de barrido mecánico para controlar un grosor de capa fina en menos del 3% de variación de uniformidad del grosor sobre toda la superficie del electrodo que recibe el depósito,
- 15 **por que** la operación de barrido mecánico emplea al menos dos agitadores de baño de electrólisis delante de la superficie del electrodo, teniendo los dos agitadores unos movimientos en fase, rectilíneos y de vaivén paralelamente a la superficie del electrodo, con una misma velocidad y una misma amplitud,
- 20 y **por que**, teniendo cada agitador un grosor predeterminado y estando los agitadores separados una distancia predeterminada, la amplitud de movimiento de cada agitador es superior a la distancia entre los agitadores menos un grosor del agitador, e inferior a dos veces la distancia entre los agitadores.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** cada agitador incluye una sección de corte que presenta al menos dos triángulos invertidos (T1, T2), siendo la base del triángulo más próxima al electrodo (T2) paralela a la superficie del electrodo (SUB).
- 30 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** las dimensiones del electrodo son superiores o de aproximadamente 700 cm².
- 35 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el barrido mecánico se acciona a una frecuencia comprendida entre 0,2 y 1,8 Hz.
- 40 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** cada agitador se dispone a una distancia inferior a 5 mm del electrodo.
- 45 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el electrodo está bordeado por un marco (CA1, CA2), y **por que** el movimiento del conjunto de los dos agitadores tiene una amplitud que se extiende más allá del marco.
- 50 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la velocidad de cada agitador es superior a una amplitud de movimiento, por segundo.
- 55 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la velocidad de cada agitador es inferior o igual a 0,2 m/s.
- 60 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicho electrodo se desplaza en el baño de electrolisis en una dirección paralela al movimiento de vaivén de cada agitador, a una velocidad comprendida entre 0,5 y 2 metros por minuto.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la operación de barrido mecánico emplea al menos cuatro agitadores, para una placa de dimensiones de 60 cm x 120 cm, contándose los 120 cm en el sentido del movimiento de vaivén de los agitadores.
11. Compuesto I-III-VI para unas aplicaciones fotovoltaicas, en forma de capa fina, en la que el elemento I designa el cobre, el elemento III designa el indio y/o el galio y el elemento VI designa el azufre y/o el selenio, obtenido mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores y **caracterizado por que** consta de menos del 3 % de variación en uniformidad del grosor en toda la superficie de la capa.
12. Compuesto I-III-VI según la reivindicación 11, **caracterizado por que** consta de menos del 4 % de variación en estequiometría en el elemento I con relación al elemento III, en toda la superficie de la capa.
13. Compuesto I-III-VI según una de las reivindicaciones 11 y 12, **caracterizado por que** la capa fina presenta una rugosidad de grano inferior o de aproximadamente 50 nanómetros.
14. Célula fotovoltaica que comprende una capa fina de compuesto I-III-VI según una de las reivindicaciones 11 y 12, en la que el elemento I designa el cobre, el elemento III designa el indio y/o el galio y el elemento VI designa el azufre y/o el selenio.

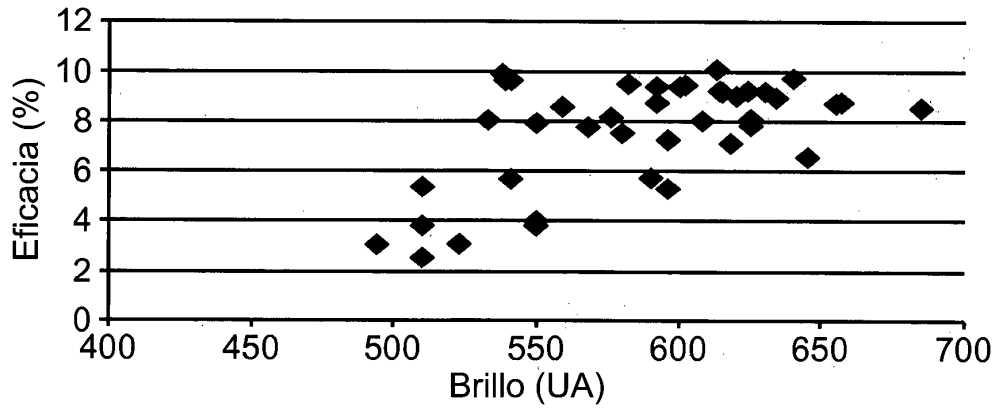
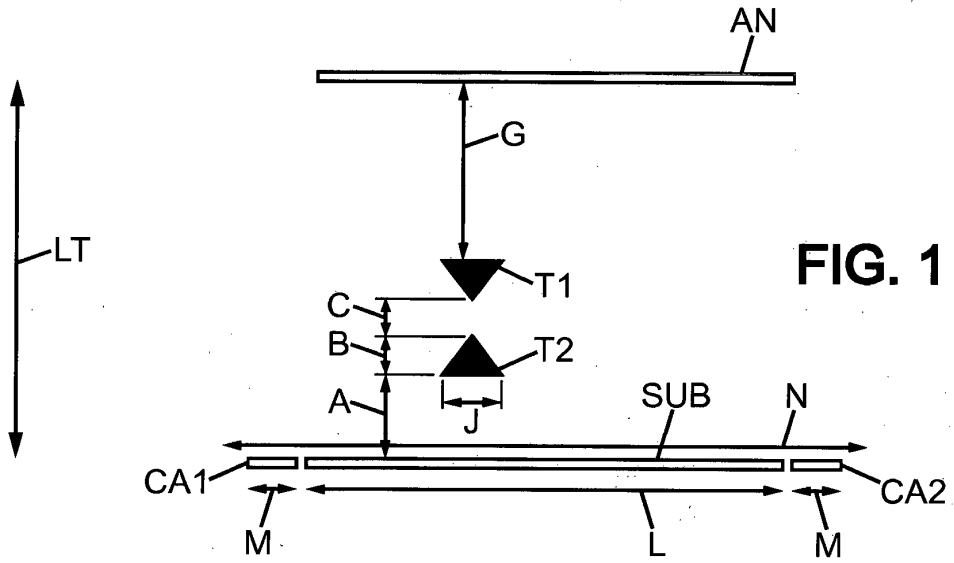


FIG. 2

FIG. 3A

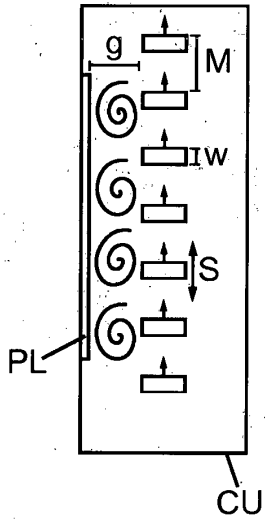


FIG. 3B

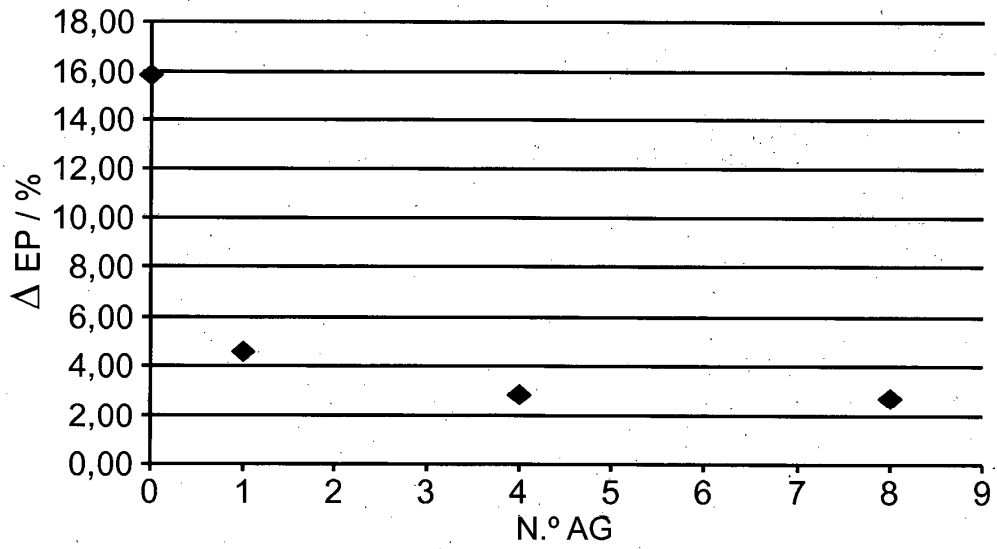
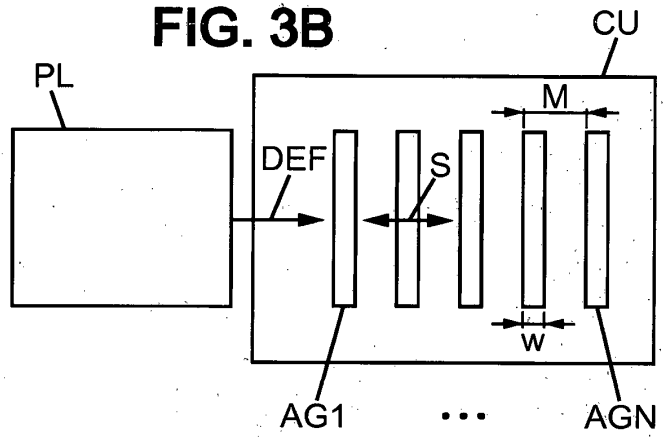


FIG. 4

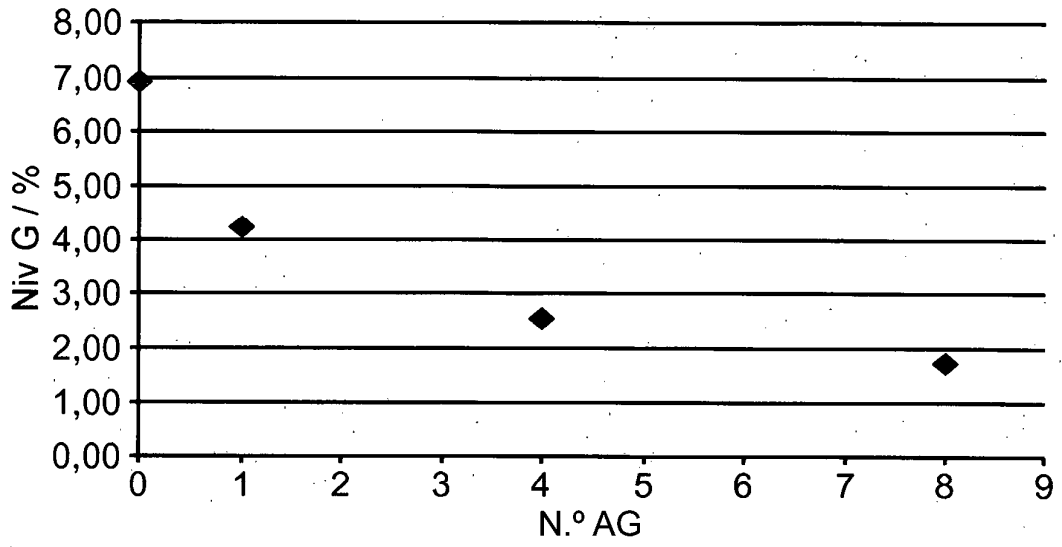


FIG. 5

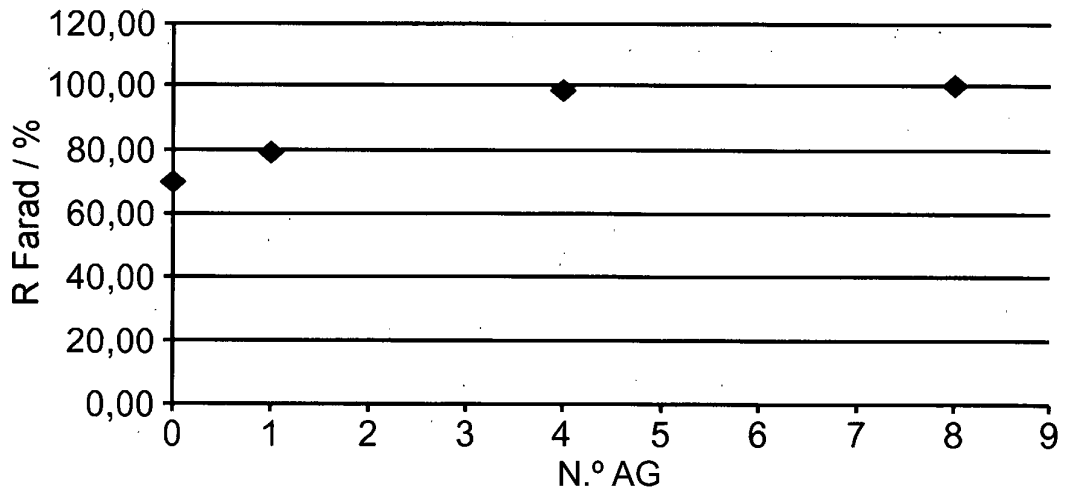


FIG. 6