

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 944**

51 Int. Cl.:

C23C 14/24 (2006.01)

C23C 14/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2011 PCT/EP2011/054433**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2011 WO11117291**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2011 E 11709945 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016 EP 2553136**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para el relleno de una cámara de evaporación**

30 Prioridad:

26.03.2010 EP 10157912

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

02.06.2017

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)
18, avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**BOGER, RAIMUND;
JAHNKE, ANDREAS y
GÖTZE, THOMAS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 614 944 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

Procedimiento y dispositivo para el relleno de una cámara de evaporación

La invención se refiere a un procedimiento y un dispositivo para el relleno de una cámara de evaporación, en particular para el relleno continuo de la cámara de evaporación.

5 Una de las ventajas de las células solares de capa delgada respecto a células solares con silicio cristalino o policristalino es su gran flexibilidad con vistas al sustrato usado y el tamaño del sustrato a revestir. Así se pueden fabricar células solares de capa delgada también de gran superficie en lunas de vidrio o materiales flexibles, como por ejemplo plásticos.

10 Se conocen suficientemente los sistemas fotovoltaicos por capas para la conversión directa de la radiación solar en energía eléctrica. Los materiales y la disposición de las capas están adaptados de modo que la radiación incidente de una o varias capas semiconductoras se convierte directamente en corriente eléctrica con la ganancia de radiación más elevada posible. Los sistemas fotovoltaicos por capas extendidos de forma plana se designan como células solares.

15 Las células solares contienen en todos los casos material semiconductor. Las células solares, que para la facilitación de una resistencia mecánica suficiente necesitan un sustrato de soporte, se designan como células solares de capa delgada. Debido a las propiedades físicas y la manejabilidad tecnológica, los sistemas de capa delgada con silicio amorfo, micromorfo o policristalino, telurio de cadmio (CdTe), arseniuro de galio (GaAs) o cobre-indio(galio)-azufre/selenio (CI(G)S) son especialmente apropiadas para las células solares.

20 Los sustratos de soporte conocidos para las células solares de capa delgada contienen vidrio inorgánico, polímeros o aleaciones metálicas y pueden estar configuradas como placas rígidas o láminas flexibles en función del espesor de capa y las propiedades del material. Debido a los sustratos de soporte ampliamente disponibles y una integración monolítica sencilla se pueden fabricar de manera económica disposiciones de gran superficie de células solares de capa delgada.

25 Sin embargo, las células solares de capa delgada muestran una ganancia de radiación y un rendimiento eléctrico más bajo en comparación a las células solares con silicio cristalino o multicristalino. Las células solares de capa delgada de $\text{Cu(In, Ga)(S, Se)}_2$ muestran rendimiento eléctricos que se pueden comparar aproximadamente con células solares de silicio multicristalino. Las células solares de capa delgada de CI(G)S necesitan una capa tampón entre absorbentes CI(G)S típicamente conductores p y electrodo frontal típicamente conductor n, que comprende habitualmente óxido de zinc (ZnO). La capa tampón puede provocar una adaptación electrónica entre el material absorbente y electrodo frontal. La capa tampón contiene, por ejemplo, un compuesto de cadmio – azufre. Un electrodo posterior con, por ejemplo, molibdeno se deposita directamente sobre los sustratos de soporte.

30 Un circuito eléctrico de varias células solares se designa como módulo fotovoltaico o solar. El circuito de células solares se protege de forma duradera frente a inclemencias del tiempo en estructuras conocidas estables a las condiciones meteorológicas. Habitualmente los vidrios de cal y sosa pobres en hierro y láminas poliméricas promotoras de la adhesión están conectados con las células solares formando un módulo fotovoltaico estable a las condiciones meteorológicas. Los módulos fotovoltaicos pueden estar ligados a través de cajas de conexión en uno o varios circuitos de varios módulos fotovoltaicos. El circuito de los módulos fotovoltaicos está conectado a través de una electrónica de potencia conocida con la red pública de suministro o un suministro eléctrico de energía autónomo.

35 La deposición de selenio, en particular en la deposición secuencial de los componentes de la capa CIS, se realiza en general en vacío. Esto supone una interrupción completa del proceso cuando se aplica el selenio previsto para la deposición. Todo el aparato se debe ventilar, refrigerar, rellenar el selenio en el aparato y evacuarlo de nuevo a continuación y calentarlo. Estas etapas requieren mucho tiempo y son muy intensivas en costes en una producción a gran escala, dado que el proceso de evaporación se interrumpe cada vez durante un intervalo de tiempo más prolongado. Debido a estas etapas necesarias, en particular los procesos de ventilación y refrigeración, no es posible una evaporación de selenio continua. Dado que el tamaño del dispositivo de evaporación y la concentración de vapor de selenio son parámetros de proceso importante, además, no se puede introducir a voluntad mucho selenio en la cámara de evaporación de selenio. Además, la velocidad de una evaporación de selenio uniforme también depende de una relación de superficie y volumen del selenio a evaporar.

40 El documento WO 2007/077171 A2 da a conocer un procedimiento para la fabricación de capas de calcopirita en células solares CIGSS. Para ello se recubre un sustrato con precursores y se coloca junto con el azufre y selenio en una caja de reacción que se puede cerrar de forma estanca. La caja de reacción se lleva a un horno RTP, se evacúa y calienta a la temperatura de reacción necesaria.

45 El documento EP 0 715 358 A2 da a conocer un procedimiento para la fabricación de una célula solar con capa absorbente de calcopirita. En el procedimiento se ajusta un contenido de álcali deseado mediante adición de Na, K o Li. Mediante una capa de bloqueo de difusión se impide una difusión adicional de iones de álcali del sustrato. El selenio y/o azufre se alimentan en el procedimiento al menos parcialmente a través de una atmósfera correspondiente que contiene

azufre o selenio.

5 El documento WO 2009/034131 A2 da a conocer un procedimiento para la deposición de calcógenos en capas delgadas. El selenio se almacena en un recipiente de depósito como cuerpo sólido y desde allí se transfiere a una cámara y se evapora. La cámara está provista en la entrada de un cierre para evitar un escape de vapores de selenio en el recipiente de depósito.

El documento US 4,880,960 A da a conocer un procedimiento para la evaporación en vacío y un dispositivo para el recubrimiento de un sustrato móvil. El material a aplicar se transfiere de forma continua de un recipiente de depósito a través de una válvula a una cámara de vacío, se calienta y allí se evapora sobre un sustrato montado sobre rodillos. La invención da a conocer una evaporación de fibras de carbono con magnesio.

10 El documento WO 2009/010468 A1 da a conocer un procedimiento para la evaporación de materiales sólidos. El material sólido, por ejemplo selenio, se lleva a un primer crisol y se funde. El material fundido fluye a través de un dispositivo de transporte a un segundo crisol. En este crisol se evapora el material fundido y se lleva sobre un sustrato. El llenado del material se realiza en un reservorio, que se cierra después del llenado, así como se evacúa a continuación y deja pasar el material sólido a través de una válvula al primer crisol.

15 La solicitud de patente internacional WO 2005/116290 A1 da a conocer un dispositivo, en el que el material sólido se funde en un crisol y el material fundido se le suministra a un evaporador a través de una línea de metal líquido.

El objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un dispositivo que posibilite un relleno continuo de una cámara de evaporación, sin interrumpir la evaporación, en particular la evaporación de selenio, azufre, telurio y/o mezclas de ellos.

20 El objetivo de la presente invención se consigue según la invención mediante un procedimiento para el relleno continuo de una cámara de evaporación según la reivindicación 1 y un dispositivo según la reivindicación 7. Realizaciones preferidas se desprenden de las reivindicaciones dependientes.

Los dispositivos según la invención y su uso se desprenden de las otras reivindicaciones coordinadas.

La invención comprende un procedimiento para el relleno continuo de una cámara de evaporación, en donde

25 a. material sólido (1) se transfiere a través de una esclusa de vacío (19) a una cámara de vacío (3), en donde la cámara de vacío (3) está equipada de una pared separadora (28) que sólo es permeable para material líquido (1),

b. el material (1) se calienta en la cámara de vacío (3) por una camisa calefactora (29) de la cámara de vacío (3) hasta la licuefacción, y

30 c. el material (1) se transfiere a través de un sumidero (21) y un canal de conexión (20) a una cubeta (9) dentro de una cámara de evaporación (8).

35 El procedimiento según la invención para el relleno de una cámara de evaporación comprende alternativamente en una primera etapa el llenado del material preferiblemente sólido a través de una alimentación en un sifón dentro de la cámara de vacío calentada. Una corredera de vacío colocada entre la alimentación y la cámara de vacío y calentada a 160°C a 200°C posibilita la abertura y cierre de la cámara de vacío. Si se ha finalizado la alimentación de selenio, entonces se cierra la cámara de vacío calentada. La cámara de vacío presenta una presión p_1 después del cierre de la corredera de vacío calentada mediante aplicación de un vacío. El material situado en el sifón se licúa a través de una calefacción en la cámara de vacío y se puede transferir a través de un embudo conectado con el extremo del sifón a una cubeta en una cámara de evaporación conectada en función de la diferencia de presión entre los dos extremos del sifón. La cámara de evaporación y la salida del sifón presentan preferiblemente una presión p_2 , en donde la presión p_2 es menor que la presión p_1 en la cámara de vacío en la entrada del sifón. El procedimiento para el relleno continuo de una cámara de evaporación contiene alternativamente de forma esquemática las siguientes etapas, en donde el material se transfiere a través de una alimentación y una corredera de vacío calentada a un sifón dentro de una cámara de vacío calentada, se calienta el material en el sifón hasta la licuefacción y el material se transfiere a través de un embudo conectado con la salida del sifón a una cubeta dentro de una cámara de evaporación.

45 El material comprende preferiblemente selenio, azufre, yodo, bismuto, plomo, cadmio, cesio, galio, indio, rubidio, telurio, talio, estaño, zinc y/o mezclas de ellos, de forma especialmente preferible azufre, selenio y/o telurio, en particular preferiblemente selenio.

El atemperado de la corredera de vacío calentada se realiza preferiblemente mediante una pieza de conexión calentada unida a la corredera de vacío y/o pieza de conexión refrigerada.

50 El atemperado de la corredera de vacío calentada también se puede realizar alternativamente directamente en la

corredera e vacío calentada, preferiblemente a través de una calefacción de resistencia eléctrica.

La corredera de vacío calentada y/o la pieza e conexión calentada se atemperan preferiblemente a 160°C a 200°C.

La pieza de conexión refrigerada se atempera preferiblemente a 25°C a 35°C, esta temperatura impide un pegado del material sólido en la pieza de conexión.

5 El sifón se calienta preferiblemente a 200°C a 250°C, a fin de licuar el material situado en el sifón.

La cámara de vacío se evacúa preferiblemente a una presión p_1 de 20 mbar hasta 10^{-6} , preferiblemente 10 mbar hasta 0,1 mbar.

La cámara de evaporación se evacúa preferiblemente a una presión p_2 de 10^{-2} mbar hasta 10^{-7} mbar.

10 La cámara de evaporación se calienta preferiblemente a una temperatura de 200°C a 300°C, preferiblemente 230°C a 270°C.

La presión p_1 en la cámara de vacío es preferiblemente de al menos 10^1 mbar, preferiblemente de 10^2 , de forma especialmente de 10^3 mbar mayor que la presión p_2 en la cámara de vacío.

15 La invención comprende además un dispositivo alternativo para el relleno continuo de una cámara de evaporación. El dispositivo para el relleno continuo de una cámara de evaporación contiene una alimentación para material con una corredera de vacío calentada unida a la alimentación, una cámara de vacío unida a la corredera de vacío calentada con un sifón unido a la corredera de vacío calentada y una calefacción, y una cámara de evaporación unida a la cámara de vacío con un embudo unido al sifón y una cubeta de evaporación unida por debajo del embudo. El dispositivo comprende en detalle al menos una alimentación para el material preferiblemente sólido y una corredera de vacío calentada, unida a la alimentación. En la corredera de vacío calentada está fijada una cámara de vacío. Dentro de la cámara de vacío está conectado un sifón con la corredera de vacío calentada y la abertura de la corredera de vacío calentada posibilita un relleno del sifón con material preferiblemente sólido desde la alimentación. Una calefacción colocada en la cámara de vacío posibilita un calentamiento y licuefacción del material situado en el sifón. En una cámara de evaporación unida a la cámara de vacío está conectado un embudo con la salida del sifón. El embudo está conectado con una cubeta de evaporación situada en la cámara de evaporación. La cubeta de evaporación posibilita la evaporación del material líquido introducido a través del embudo.

20

25

El sifón contiene preferiblemente un líquido. El líquido impide una penetración de los vapores del material desde la cámara de evaporación a la cámara de vacío. El líquido posibilita además el ajuste de diferentes niveles de presión en la cámara de vacío y la cámara de evaporación. En este caso para la altura de elevación, es decir, para la diferencia en la altura de las columnas de líquido en los brazos del sifón es válida la ecuación (1):

$$30 \quad \Delta h = \frac{\Delta p}{\rho * g} \quad (1),$$

con Δp = diferencia de presión entre la cámara de evaporación y cámara de vacío (Pa), Δh = diferencia de nivel en los brazos del sifón (mm), ρ = densidad específica del líquido (g/cm^3) y g = constante gravitatoria ($9,81 \text{ m/s}^2$).

35 El líquido contiene preferiblemente selenio, azufre, yodo, bismuto, plomo, cadmio, cesio, galio, indio, rubidio, telurio, talio, estaño, zinc y/o mezclas de ellos, de forma especialmente preferida selenio. El líquido presenta preferiblemente un punto de fusión de menos de 450°C y una presión de vapor de menos de 5 mbar en el punto de fusión. El líquido cierra la cámara de vacío de la cámara de evaporación y posibilita el ajuste de diferentes niveles de presión en ambas cámaras. El líquido se corresponde preferiblemente en la composición con el material sólido y posibilita un relleno continuo de la cámara de evaporación.

40 La corredera de vacío calentada presenta preferiblemente una abertura con un diámetro de 15 mm a 50 mm, preferiblemente 30 mm a 40 mm. La permeabilidad para el material se regula mediante el desplazamiento de la abertura en la corredera de vacío calentada.

La corredera de vacío calentada está conectada preferiblemente por encima en la dirección de la alimentación con una pieza de conexión refrigerada y/o por debajo en la dirección de la cámara de vacío con una pieza de conexión calentada.

45 La pieza de conexión refrigerada y/o la pieza de conexión calentada contiene preferiblemente una placa perforada con una abertura y una calefacción o refrigeración, un contraapoyo mecánico, un cierre, una corredera y una carcasa de corredera. La carcasa de corredera y la corredera están unidas exteriormente con la pieza de conexión refrigerada y/o con la pieza de conexión calentada. La corredera está conectada a través de un orificio en la carcasa de corredera y pieza de conexión con el espacio interior de la pieza de conexión. La placa perforada y el cierre posibilitan, en función de la posición de la corredera, una permeabilidad o no permeabilidad para el material y un ajuste del vacío o una ventilación de las piezas de

conexión adyacentes. La corredera está conecta preferiblemente directamente con el cierre. Si la abertura del cierre y la abertura de la placa perforada se sitúan de forma congruente una sobre otra, entonces la disposición es permeable para el material. En otro caso, si la abertura del cierre y la abertura de la placa perforada no tienen una superficie de cobertura común, entonces la disposición es impermeable para el material. La refrigeración y/o calefacción está dispuesta preferiblemente en forma de un bucle de refrigeración o calefacción de resistencia eléctrica en la placa perforada y/o el cierre, de forma especialmente preferida ampliamente alrededor de la abertura de la placa perforada y/o la abertura del cierre. La disposición de placa perforada y cierre están dispuestas preferiblemente con un ángulo de 90° respecto a la dirección de introducción del material.

La invención comprende además un dispositivo para el relleno continuo de una cámara de evaporación:

- 10 d. una esclusa de vacío para material sólido,
- e. una cámara de vacío unida a la esclusa de vacío, en donde la cámara de vacío está provista de una pared separadora que sólo es permeable para el material líquido,
- f. un canal de conexión unido a la cámara de vacío detrás de la pared separadora en una cámara de evaporación,
- g. una camisa calefactora de la cámara de vacío y del canal de conexión y
- 15 h. un dispositivo refrigerador conmutable en el canal de conexión.

El dispositivo comprende una esclusa de vacío para material sólido y una cámara de vacío unida a la esclusa de vacío. En principio se puede usar cualquier tipo de disposición de esclusa para transferir el material sólido a la cámara de vacío. La disposición de esclusa debe ser estable respecto a la diferencia de presión entre la presión atmosférica y el vacío en la cámara de evaporación. La esclusa de vacío comprende preferiblemente una pieza de conexión refrigerada, una corredera de vacío calentada y/o una pieza de conexión calentada. La cámara de vacío está provista de una pared separadora. La pared separadora presenta preferiblemente respecto al fondo de la cámara de vacío una hendidura que sólo es permeable para el material líquido. Esta variante se comporta exactamente como un sifón cuando la pared separadora está soldada de forma fija en la cámara de vacío, sólo abajo del todo presenta un orificio y el canal de conexión llega más alto que este agujero (véase la figura 6). La compensación de presión en ambos lados de la pared separadora se debe controlar para que no se produzca un fuerte transporte de material incontrolado en el canal de conexión en caso de sobrecalentamiento y posible evaporación del material líquido. Alternativamente la pared separadora también puede estar presente como pared porosa, que es permeable para el material líquido. El paso de pequeñas partículas sólidas no es problemático en este contexto. A la cámara de vacío está unido un canal de conexión a una cámara de evaporación. La pared separadora separa la zona de llenado de la cámara de evaporación de la zona de la cámara de vacío donde está conectado el canal de conexión. Una camisa calefactora circunda la cámara de vacío y el canal de conexión. La camisa calefactora está presente preferiblemente en forma de un baño calefactor, de forma especialmente preferida un baño calefactor circulante. Al canal de conexión está unido un dispositivo refrigerador conmutable. El dispositivo refrigerador conmutable está dispuesto preferiblemente en forma de tubos localmente alrededor del canal de conexión. La expresión "localmente" se refiere en este caso sólo a una zona parcial del canal de conexión, preferiblemente el 1% al 30%, de forma especialmente preferida el 2% al 8% de la superficie del canal de conexión. En el caso de un flujo de refrigerante conectado, el canal de conexión se refrigera en la zona del dispositivo refrigerador conmutable y provoca una solidificación del material líquido. El material solidificado cierra la cámara de vacío de la cámara de evaporación. En el caso de un flujo de refrigerante parado, el material se vuelve de nuevo líquido y la cámara de vacío está conectada directamente con la cámara de evaporación a través del canal de conexión. El dispositivo refrigerador conmutable también se puede realizar como camisa calefactora desconectable localmente. En este caso un "bypass" para el baño calefactor circulante se ocupa en un punto determinado de la bajada de temperatura y la solidificación del material sólido.

La camisa calefactora contiene preferiblemente un líquido calefactor, preferiblemente un aceite mineral y/o aceite de silicona resistente a la temperatura.

La camisa calefactora presenta preferiblemente un dispositivo de llenado y un dispositivo de evacuación. El dispositivo de llenado y dispositivo de evacuación están conectados preferiblemente de forma tubular y con una bomba, preferiblemente bomba de aceite. La bomba posibilita la circulación de un líquido calefactor en la camisa calefactora. Dentro de un recipiente resistente a la temperatura en el rango de 150°C a 350°C, el líquido calefactor fluye preferiblemente directamente alrededor de la cámara de vacío y el canal de conexión y posibilita entonces un atemperado constante. La camisa calefactora también puede suministrar de forma reforzada el calor en la zona de la pared separadora desde fuera, a fin de acelerar una licuefacción del material llenado en el estado sólido en la zona de la pared separadora.

La cámara de vacío, el canal de conexión, el dispositivo de llenado y/o el dispositivo de evacuación contienen preferiblemente un revestimiento de esmalte y/o teflón. La camisa calefactora contiene preferiblemente una chapa espiral. La chapa espiral está dispuesta de forma especialmente preferida en la zona del canal de conexión en la camisa calefactora y posibilita un calentamiento adicional del canal de conexión. La chapa espiral también puede servir para la

licuación del material sólido presente en la zona del dispositivo refrigerador conmutable en caso de refrigeración conectada.

5 La pared separadora contiene preferiblemente un metal o carbono, de forma especialmente preferida. La pared separadora también puede estar construida de teflón. La pared separadora también puede estar configurada en forma de red o panel, las aberturas están realizadas preferiblemente de modo que retienen material sólido y son permeables para el material líquido.

10 El dispositivo refrigerador contiene preferiblemente un refrigerante. El refrigerante se bombea preferiblemente a través de un criostato y una bomba de circulación a través del dispositivo refrigerador. El refrigerante contiene preferiblemente disolventes preferiblemente orgánicos y/o inorgánicos, preferiblemente glicol, etilenglicol y/o agua o gas frío, preferiblemente dióxido de carbono o nitrógeno.

La invención comprende además el uso del dispositivo según la invención para el relleno continuo de una cámara de evaporación para azufre, selenio, telurio y/o mezclas de ellos.

La invención comprende además el uso del dispositivo para el relleno continuo de una cámara de evaporación de selenio durante la fabricación de células solares de capa delgada.

15 A continuación la invención se explica más en detalle mediante un dibujo. El dibujo es una representación puramente esquemática y no a escala. El dibujo no limita la invención de ningún modo.

Muestran:

figura 1 una sección transversal de una forma de realización preferida del dispositivo según la invención,

figura 2 un esquema de los componentes del dispositivo refrigerador / dispositivo calefactor (15),

20 figura 3 una sección transversal de una forma de realización alternativa del dispositivo según la invención,

figura 4 un diagrama de flujo de una forma de realización preferida del procedimiento según la invención,

figura 5 una sección transversal de otra forma de realización preferida del dispositivo según la invención y

figura 6 una variante de la representación en la figura 3.

25 La figura 1 muestra una sección transversal a través de una forma de realización preferida del dispositivo según la invención. Como material (1) se llena selenio (1) a través de la alimentación (6) en el dispositivo según la invención y se transporta a la cámara de evaporación (8). Para no influir en el vacío en la cámara de evaporación (8), la adición del selenio (1) a la cámara de evaporación (8) se realiza a través de una corredera de vacío calentada (2). El dispositivo según la invención comprende después de la alimentación (6) una pieza de conexión refrigerada (12), una corredera de vacío calentada (2) y una pieza de conexión calentada (13). La pieza de conexión refrigerada (12) impide un pegado del selenio sólido (1) durante el llenado. La pieza de conexión calentada (13) impide una condensación de selenio gaseoso (1) del dispositivo según la invención. Las piezas de conexión (12, 13) están presentes como piezas cruzadas con dimensiones de 210 mm x 210 mm. La pieza de conexión refrigerada (12) y la pieza de conexión calentada (13) contienen una carcasa de corredera (10) con una longitud de 75 mm, así como una corredera (11) con una longitud de 105 mm. La corredera (11) se puede desplazar sobre una longitud de 50 mm dentro de la carcasa de corredera (10). La corredera (11) puede regular la permeabilidad para el selenio (1) dentro del dispositivo. Así mediante la abertura o cierre dirigidos de las correderas (11) y el dispositivo refrigerador / calefactor (15) conectado con ellas, las secciones individuales del dispositivo para selenio pueden ser continuas o no para el selenio. La corredera de vacío calentada (2) regula la presión y sirve para la evacuación y ventilación. Así la cámara de vacío (3) se puede evacuar cuando la pieza de conexión refrigerada (12), la corredera de vacío calentada (2) y la pieza de conexión calentada (13) están cerradas hacia la cámara de evaporación (8).
30 El modo de funcionamiento del dispositivo refrigerador / calefactor (15) se explica en la figura 2. Las dos piezas de conexión (12/13) regulan o bloquean la permeabilidad del selenio (1) y se atemperan a través del dispositivo refrigerador / calefactor (15). La corredera de vacío calentada (2) regula la presión. Tras pasar la pieza de conexión calentada (13), el selenio (1) llega a través de una canal de transporte (16) a un sifón (4) en una cámara de vacío (3). A través de una pieza de conexión (18) se puede evacuar la cámara de vacío (3). Una calefacción (5) calienta el selenio (1) situado en el sifón (4). La altura de la columna de líquido (17) del selenio (1) se produce por la diferencia de presión entre la cámara de vacío (3) y la cámara de vacío (8) conectada. A través de la ventana de inspección (14) se puede seguir la altura de la columna de líquido. El sifón (4) está conectado con una cubeta (9) a través de un embudo (7) en la cámara de evaporación (8) para la evaporación del selenio (1).

El dispositivo para el relleno continuo de la cámara de evaporación comprende alternativamente (no mostrado):

50 a. una esclusa de vacío (19) para material sólido (1),

b. una cámara de vacío (3) unida a la esclusa de vacío (19), en donde la cámara de vacío (3) está provista de una pared separadora (28) que sólo es permeable para material líquido (1),

c. un canal de conexión (20) unido a la cámara de vacío (3) detrás de la pared separadora (28) en una cámara de evaporación (8),

5 d. una camisa calefactora (29) de la cámara de vacío (3) y del canal de conexión (20) y

e. un dispositivo refrigerador (24) conmutable en el canal de conexión (20).

El sifón (4) contiene un líquido, preferiblemente selenio, azufre, yodo, bismuto, plomo, cadmio, cesio, galio, indio, rubidio, telurio, talio, estaño, zinc y/o mezclas de ellos, de forma especialmente preferible selenio.

10 Las piezas de conexión refrigeradas / calentadas (12/13) y/o la corredera de vacío calentada (2) presentan una abertura (15d) con un diámetro de 15 mm a 50 mm, preferiblemente 30 mm a 40 mm.

La corredera de vacío calentada (2) está conectada por encima con una pieza de conexión refrigerada (12) y/o por debajo con una pieza de conexión calentada (13).

15 La pieza de conexión refrigerada (12) y/o la pieza de trabajo calentada (13) contienen una placa perforada (15c) con una abertura (15b) y una calefacción / refrigeración (15f), un contraapoyo (15a), un cierre (15e), una corredera (11) y una carcasa de corredera (10).

20 La figura 2 muestra un esquema del dispositivo refrigerador / calefactor (15) en el estado semicerrado. Sobre un contraapoyo (15a) mecánico está dispuesta una placa perforada (15c). La abertura de la placa perforada (15b) está rodeada por una refrigeración o calefacción (15f). El cierre (15e) con la abertura en el cierre (15d) regula la permeabilidad del dispositivo refrigerador / calefactor (15) para el material (1). Si la abertura de la placa perforada (15b) y la abertura en el cierre (15d) están dispuestas de forma congruente una sobre otra, entonces el dispositivo refrigerador / calefactor (15) es permeable y correspondientemente impermeable cuando el cierre (15e) se sitúa de forma cerrada sobre la abertura de la placa perforada (15b). El dispositivo refrigerador / calefactor (15) está dispuesto, según se muestra como en la figura 1, preferiblemente con un ángulo de 90° respecto a la dirección de llenado del material (1), en donde la abertura de la placa perforada (15b) se sitúa perpendicularmente a la dirección de llenado del material (1). La posición del cierre (15e) sobre la placa perforada (15c) se regula a través de la disposición descrita en la figura 1 de corredera (11) y carcasa de corredera (10). La corredera (11) está conectada preferiblemente directamente con el cierre (15e).

30 La figura 3 muestra una sección transversal de una forma de realización preferida alternativa del dispositivo según la invención. El selenio (1) llega a través de una esclusa de vacío (19) a una cámara de vacío (3). La cámara de vacío (3) está dividida por una pared separadora (28) en dos zonas (3a/3b). A continuación de la esclusa de vacío (19) se sitúa el selenio (1) llenado antes de la pared separadora (28) a la zona de llenado (3a) de la cámara de vacío (3). La pared separadora (28) sólo es permeable para el selenio líquido. Una camisa calefactora (29) caliente y licua el selenio (1), de modo que el selenio (1) puede pasar la pared separadora (28) y llega a la zona de salida (3b). La camisa calefactora (29) comprende preferiblemente una envoltura exterior de metal, preferiblemente hierro, cromo vanadio aluminio, titanio y/o acero inoxidable, en la que se sitúa el líquido calefactor (25) y la disposición de cámara de vacío (3) y canal de conexión (20). La camisa calefactora (29) contiene un dispositivo de llenado (26) y un dispositivo de salida (27), a través del que el líquido calefactor (25), por ejemplo un aceite de silicona estable a alta temperatura, se puede hacer circular dentro de la camisa calefactora (29). El selenio líquido (1) llega a través de un sumidero (21) al canal de conexión (20) y a la cámara de evaporación (8) no mostrada. Un dispositivo refrigerador (24) conmutable unido con el canal de conexión (20) puede solidificar el selenio líquido (1) en el caso de flujo de refrigerante (22) conectado en el canal de conexión (20) y cerrar el canal de conexión (20). Una chapa espiral (23) unida a la camisa calefactora (29) en la zona del canal de conexión (20) fuerza una circulación del líquido calefactor (25), que calienta de nuevo el canal de conexión (20) en el caso de dispositivo refrigerador (24) desconectado. La chapa espiral (23) también pueden servir para la licuefacción del selenio sólido (1) presente en la zona del dispositivo refrigerador (24) conmutable.

45 La figura 4 muestra un diagrama de flujo de una forma de realización preferible del procedimiento según la invención. En una primera etapa se transfiere el selenio sólido (1) a través de una alimentación (6) a un sifón (4) dentro de la cámara de vacío (3). Una corredera de vacío (2) colocada entre la alimentación (6) y la cámara de vacío (3) y calentada a 160°C a 200°C posibilita la abertura y cierre de la cámara de vacío (3). Si el suministro de selenio se ha terminado, entonces se cierra la corredera de vacío calentada (2). La cámara de vacío (3) presenta una presión de 5 mbar después del cierre de la corredera de vacío calentada (2) mediante aplicación de un vacío. El selenio (1) situado en el sifón (4) se licua a través de una calefacción (5) en la cámara de vacío (3) a 230°C y se transfiere a través de un embudo (7) conectado con el final del sifón (4) a una cubeta (9) de una cámara de evaporación (8) conectado. La cámara de evaporación (8) y la salida del sifón (4) presentan preferiblemente una presión de 10^{-5} mbar y una temperatura de 230°C.

La figura 5 muestra una sección transversal de otra forma de realización del dispositivo según la invención. La estructura

del dispositivo se corresponde con la descrita en la figura 1, con la diferencia de que entre la alimentación (6) y la pieza de conexión refrigerada (12) están dispuestas una primera pieza de conexión refrigerada (31), una corredera de vacío (30), una segunda pieza de conexión refrigerada (32) y una pieza de conexión central (33).

5 La figura 6 muestra una realización alternativa de la figura 3. Esta variante se comporta exactamente como un sifón cuando la pared separadora (28) está soldada de forma fija en la cámara de vacío (3), sólo abajo del todo presenta un agujero (34) y el canal de conexión (20) llega más alto que este agujero (véase la figura 6). La compensación de presión en ambos lados de la pared separadora (28) se debe controlar para que no se produzca un fuerte transporte de material incontrolado en el canal de conexión en caso de sobrecalentamiento y posible evaporación del material líquido.

Ejemplo

10 El relleno continuo de selenio se puede realizar a modo de ejemplo como sigue.

1. Selenio sólido (1) se vierte en la alimentación (6) (1 atm, 30°C, 300 g, cada 5 min)

2. La pieza de conexión central (33), segunda pieza de conexión refrigerada (32) y pieza de conexión refrigerada (12) se ventilan de 5 mbar a 1 atm.

15 3. Abertura de la corredera de vacío refrigerada (30) y de la corredera (11) en la primera pieza de conexión refrigerada (31).

4. Abertura de la corredera (11) en la segunda pieza de conexión refrigerada (32), para que el selenio sólido (1) pueda caer en la esclusa de vacío, que se compone de la segunda pieza de conexión refrigerada (32), pieza de conexión central (33) y pieza de conexión refrigerada (12). En este caso el selenio sólido (1) cae a través de la corredera de vacío refrigerada (30), a través de la segunda pieza de conexión refrigerada (32) y a través de la pieza de conexión central (33) sobre la corredera (11) en la pieza de conexión refrigerada (12) (1 atm y 30°C, respectivamente 300 g cada 5 min).

20 5. Cierre de la corredera (11) en la primera pieza de conexión refrigerada (31) y cierre de la corredera de vacío refrigerada (30) y de la corredera (11) en la segunda pieza de conexión refrigerada (32).

6. La pieza de conexión central (33), segunda pieza de conexión refrigerada (32) y pieza de conexión refrigerada (12) con selenio sólido (1) se evacúan de 1 atm a 5 mbar.

25 7. Abertura de la corredera de vacío calentada (2) y de la corredera (11) en la primera pieza de conexión calentada (13).

8. Abertura de la corredera (11) en la pieza de conexión refrigerada (12) para que el selenio sólido (1) pueda caer en el sifón (4). En este caso el selenio sólido (1) (respectivamente 300 g cada 5 min) cae a través de la corredera de vacío calentada (2) y a través de la pieza de conexión calentada (13) a 160°C en el sifón (4) a 230°C y 5 mbar.

9. Calentamiento del selenio sólido (1) en el sifón con (4) la calefacción (5) hasta que se funde con 230°C y 5 mbar.

30 10. Flujo continuo del selenio líquido (1) del sifón (4) a través del embudo calentado (7) a la cubeta (9) de la cámara de vaporación (8) con 10 mbar y 230°C.

Lista de referencias

- (1) Material / selenio
- (2) Corredera de vacío calentada
- 35 (3) Cámara de vacío
- (4) Sifón
- (5) Calefacción
- (6) Alimentación
- (7) Embudo
- 40 (8) Cámara de evaporación
- (9) Cubeta
- (10) Carcasa de corredera
- (11) Corredera

- (12) Pieza de conexión refrigerada
- (13) Pieza de conexión calentada
- (14) Ventana de inspección
- (15) Dispositivo refrigerador / calefactor
- 5 (15a) Contaapoyo mecánico
- (15b) Abertura de la placa perforada
- (15c) Placa perforada
- (15d) Abertura en el cierre
- (15e) Cierre
- 10 (15f) Refrigeración / calefacción
- (16) Canal de transporte
- (17) Altura de la columna de líquido
- (18) Pieza de conexión
- (19) Esclusa de vacío
- 15 (20) Canal de conexión
- (21) Sumidero
- (22) Refrigerante
- (23) Chapa espiral
- (24) Dispositivo refrigerador
- 20 (25) Líquido calefactor
- (26) Dispositivo de llenado
- (27) Dispositivo de evacuación
- (28) Pared separadora
- (29) Camisa calefactora
- 25 (30) Corredera de vacío refrigerada
- (31) Primera pieza de conexión refrigerada
- (32) Segunda pieza de conexión refrigerada
- (33) Pieza de conexión central y
- (34) Abertura de la pared separadora.

30

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para el relleno continuo de una cámara de evaporación, en donde
- a. material sólido (1) se transfiere a través de una esclusa de vacío (19) a una cámara de vacío (3), en donde la cámara de vacío (3) está equipada de una pared separadora (28) que sólo es permeable para material líquido (1),
- 5 b. el material (1) se calienta en la cámara de vacío (3) por una camisa calefactora (29) de la cámara de vacío (3) hasta la licuefacción, y
- c. el material (1) se transfiere a través de un sumidero (21) y un canal de conexión (20) a una cubeta (9) dentro de una cámara de evaporación (8).
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el material (1) contiene preferiblemente selenio, azufre, bromo, yodo, bismuto, plomo, cadmio, cesio, galio, indio, rubidio, telurio, talio, estaño, zinc y/o mezclas de ellos, de forma especialmente preferida selenio.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en donde la cámara de vacío (3) se atempera a 160°C a 250°C.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la cámara de vacío (3) se evacúa a una presión p_1 de 20 mbar a 10^6 , preferiblemente 10 mbar a 0,1 mbar.
- 15 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la cámara de evaporación (8) se evacúa a una presión p_2 de 10^{-2} mbar a 10^{-7} .
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la cámara de evaporación (8) se calienta a una temperatura de 200°C a 300°C, preferiblemente 230°C a 270°C.
- 7.- Dispositivo para el relleno continuo de una cámara de evaporación que comprende:
- 20 a. una esclusa de vacío (19) para material sólido (1),
- b. una cámara de vacío (3) unida a la esclusa de vacío (19), en donde la cámara de vacío (3) está provista de una pared separadora (28) que sólo es permeable para material líquido (1),
- c. un canal de conexión (20) unido a la cámara de vacío (3) detrás de la pared separadora (28) en una cámara de evaporación (8),
- 25 d. una camisa calefactora (29) de la cámara de vacío (3) y del canal de conexión (20) y
- e. un dispositivo refrigerador (24) conmutable en el canal de conexión (20).
- 8.- Dispositivo según la reivindicación 7, en donde la pared separadora (28) contiene preferiblemente un metal o carbono, de forma especialmente preferida grafito.
- 9.- Dispositivo según la reivindicación 7 u 8, en donde la pared separadora (28) está configurada en forma de red o panel.
- 30 10.- Dispositivo según una de las reivindicaciones 7 a 9, en donde la camisa calefactora (29) contiene una chapa espiral.
- 11.- Dispositivo según una de las reivindicaciones 7 a 10, en donde la camisa calefactora (29) contiene preferiblemente un líquido calefactor, preferiblemente un aceite mineral y/o aceite de silicona resistente a la temperatura.
- 12.- Dispositivo según una de las reivindicaciones 7 a 11, en donde la cámara de vacío (3), el canal de conexión (20), el dispositivo de llenado (26) y/o el dispositivo de evacuación (27) contienen preferiblemente un revestimiento de esmalte y/o teflón.
- 35 13.- Uso del dispositivo según una de las reivindicaciones 7 a 12 para el relleno continuo de una cámara de evaporación para azufre, selenio, telurio y/o mezclas de ellos.
- 14.- Uso del dispositivo según la reivindicación 13 para el relleno continuo de una cámara de evaporación de selenio durante la fabricación de células solares de capa delgada.

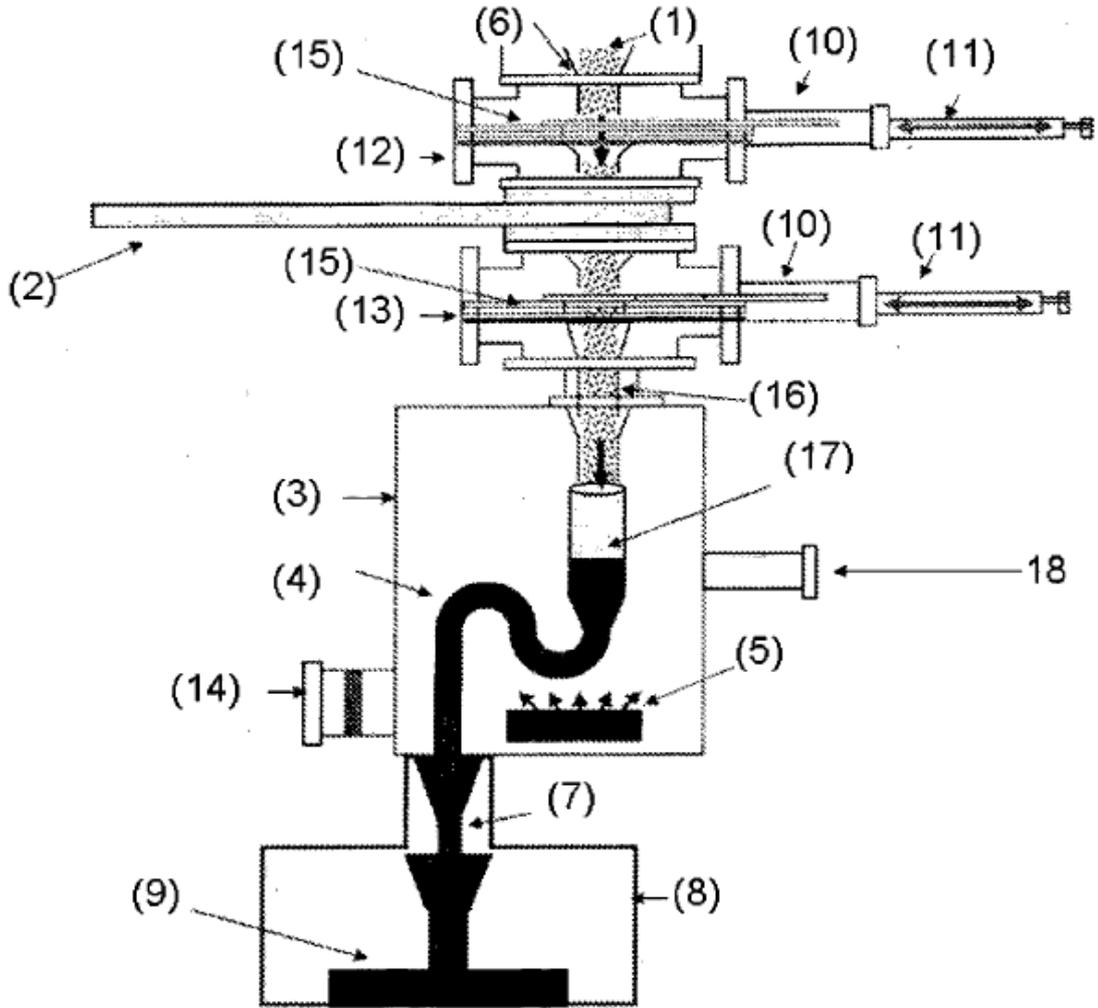


FIGURA 1

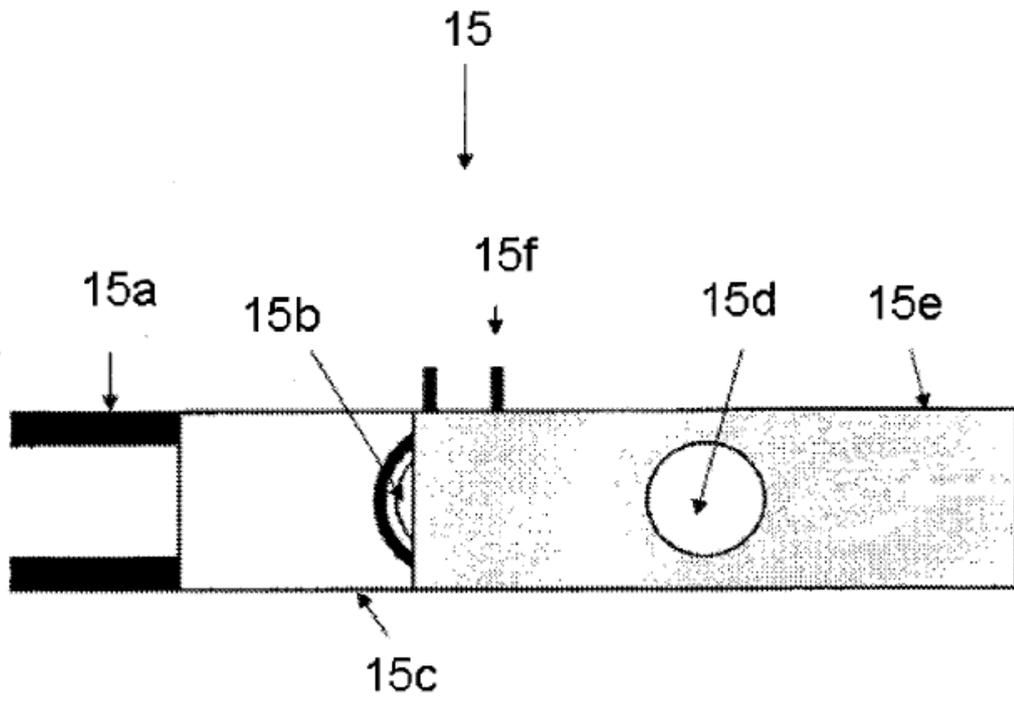


Figura 2

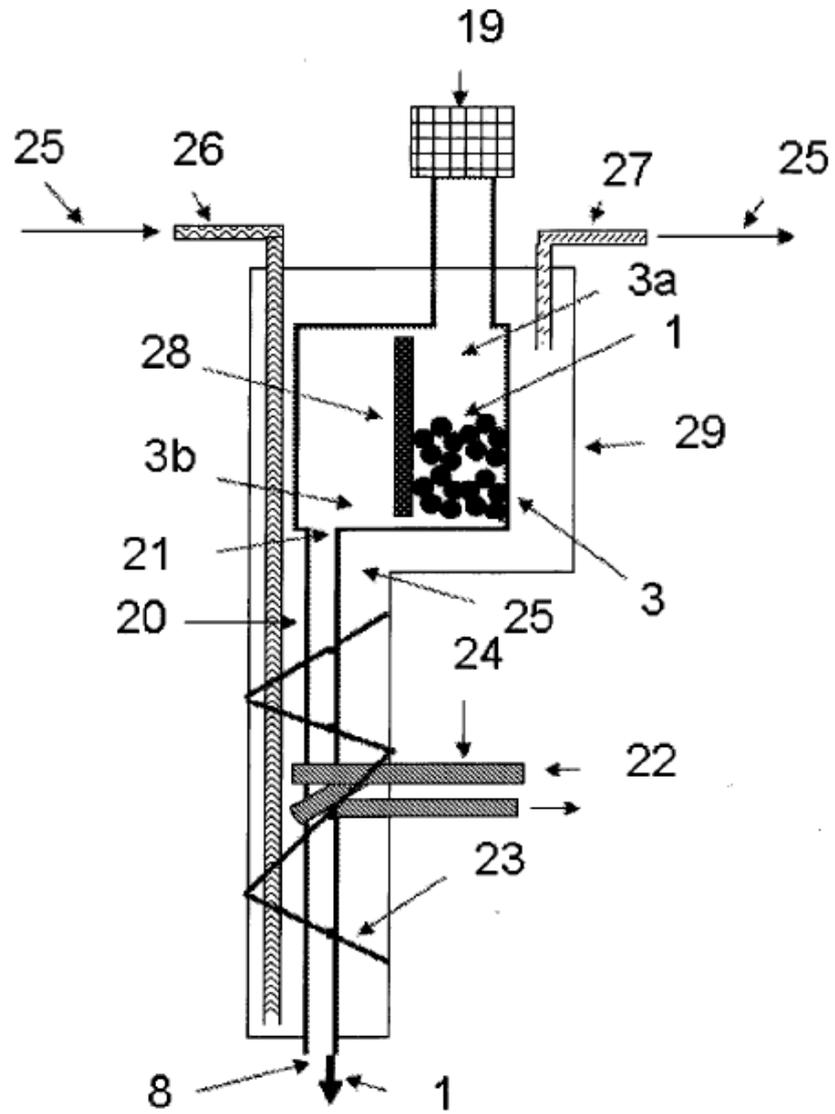


FIGURA 3

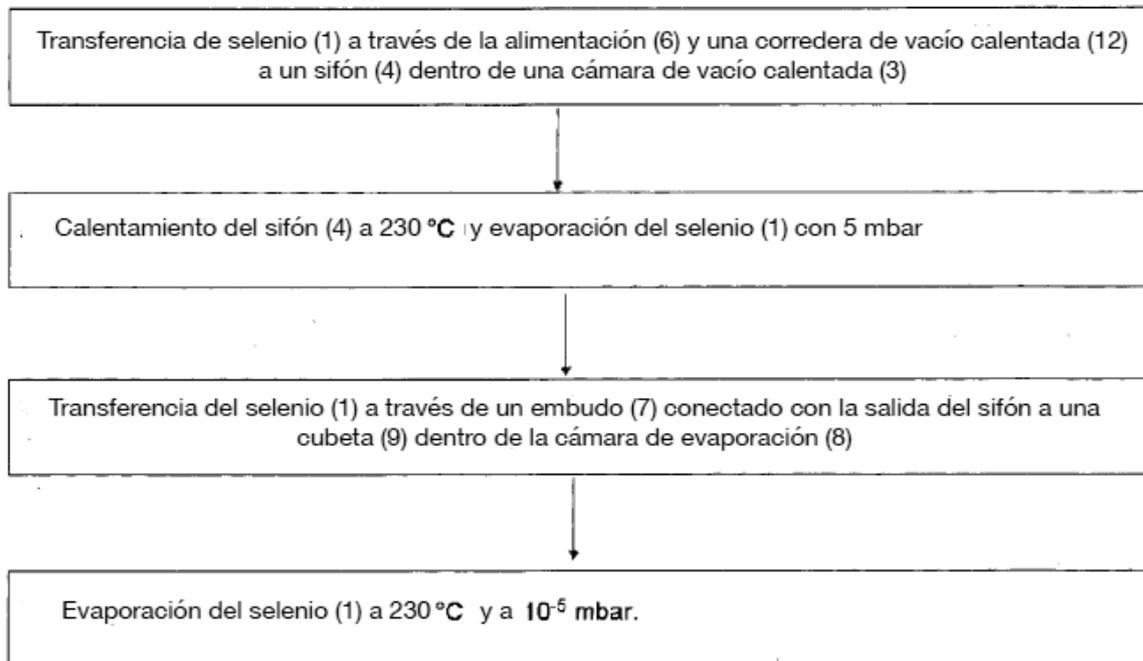


Figura 4

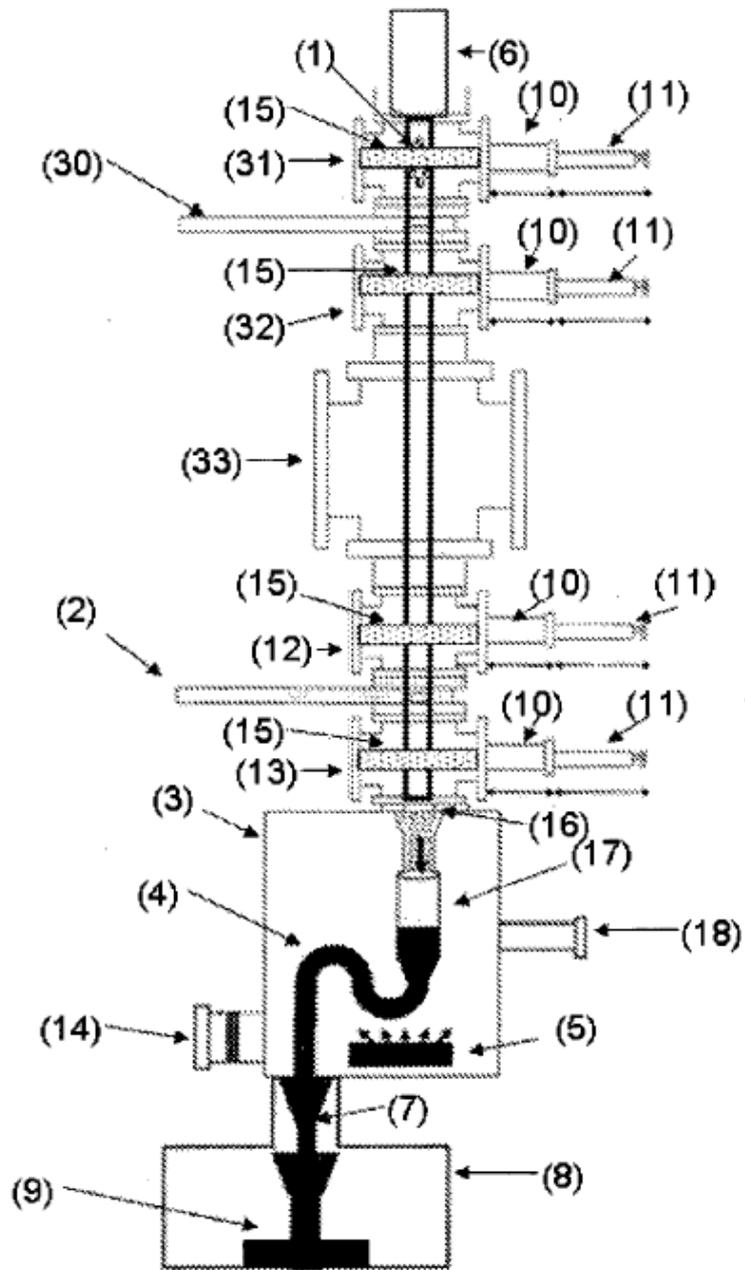


FIGURA 5

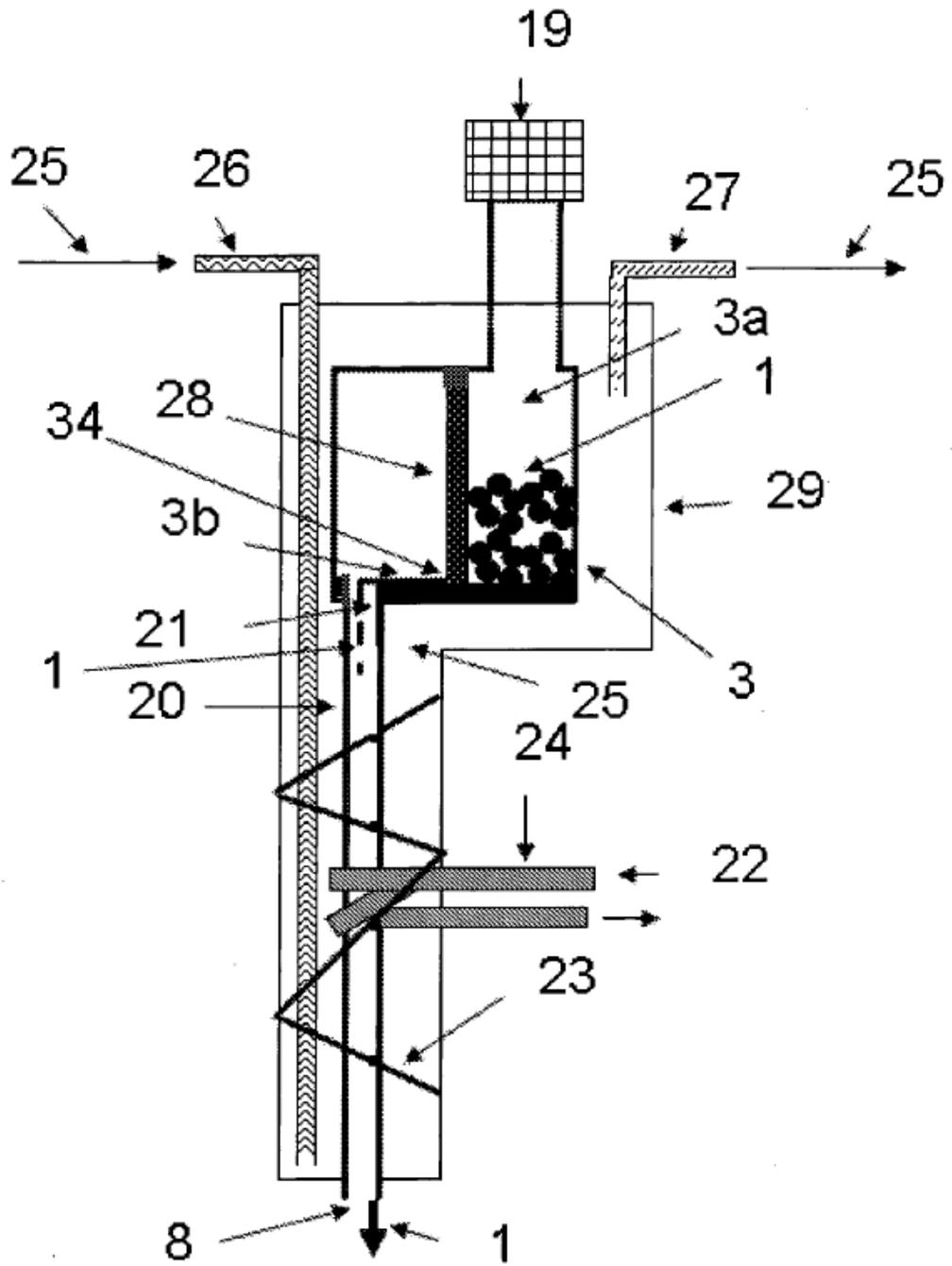


FIGURA 6