

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 686**

51 Int. Cl.:

H01L 31/0392 (2006.01)

H01L 31/0224 (2006.01)

H01L 31/0749 (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2002** **E 11170582 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017** **EP 2369633**

54 Título: **Substrato transparente provisto de un electrodo**

30 Prioridad:

31.01.2001 FR 0101292

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

31.07.2017

73 Titular/es:

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)

**18, Avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**JANKE, NIKOLAS;
BLIESKE, ULF;
FIX, RENAUD;
HEITZ, THIBAUT;
RONDEAU, VÉRONIQUE y
NEANDER, BERTRAND**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 627 686 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

Substrato transparente provisto de un electrodo

La invención se refiere a un substrato transparente, en particular, de vidrio, que está provisto de un electrodo. Este substrato conductor muy especialmente está destinado a formar parte de células solares.

5 En efecto, de manera conocida, las células solares integran este tipo de substrato conductor, después de haber sido revestido de una capa de agente absorbente, generalmente de calcopirita de cobre Cu, de indio In, y de selenio Se y/o de azufre S. Se puede tratar, por ejemplo, de un material del tipo CuInSe_2 . Este tipo de material se conoce bajo la abreviatura CIS.

10 Para este tipo de aplicación, los electrodos son la mayoría de las veces a base de molibdeno Mo, ya que este material presenta una serie de ventajas: es un buen conductor eléctrico (resistencia específica relativamente baja del orden de $5,2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$). Se puede someter a elevados tratamientos térmicos necesarios, ya que tiene un elevado punto de fusión (2610°C). Resiste bien, en cierta medida, al selenio y al azufre. El depósito de la capa de agente absorbente impone la mayoría de las veces un contacto con una atmósfera que contiene selenio o azufre que tiende a deteriorar la mayoría de los metales. Al contrario, el molibdeno reacciona en superficie, con el selenio, en particular, formando MoSe_2 . Pero guarda la parte fundamental de sus propiedades, en particular, eléctricas, y conserva un contacto eléctrico adecuado con la capa de CIS. Finalmente, es un material que se adhiere bien a las capas CIS, tiende incluso a favorecer su crecimiento cristalino.

20 Sin embargo, presenta un inconveniente importante cuando se prevé una producción industrial: es un material costoso. En efecto, las capas de Mo habitualmente son depositadas por pulverización catódica (asistida por campo magnético). Ahora bien los objetivos de Mo son costosos. Eso es menos desdeñable ya que para obtener el nivel deseado de conductividad eléctrica (una resistencia por cuadrado inferior a 2, y preferentemente inferior a 1 ó $0,5 \text{ ohm}\cdot\text{cuadrado}$ después de tratamiento en una atmósfera que contiene S o Se), es necesaria una capa de Mo gruesa, generalmente del orden de 700 nm a 1 micrómetro.

25 La invención tiene, por lo tanto, por objetivo la obtención de un substrato provisto de un electrodo, destinado a células solares, que sea de una fabricación más simple y/o menos costosa que los electrodos de Mo conocidos, pero cuyos resultados, en particular, eléctricos, sean equivalentes o por lo menos suficientes para la aplicación considerada.

30 La invención tiene en primer lugar por objeto un substrato transparente, en particular, de vidrio, provisto de un electrodo, en particular, adaptado para células solares, y que incluye una capa conductora a base de molibdeno Mo a lo sumo de 500 nm, en particular, de a lo sumo 400 o de a lo sumo 300 o a lo sumo de 200 nm. Tiene un espesor que, preferentemente, es de al menos 20 nm, o de al menos 50 ó 80 ó 100 nm.

35 En el sentido de la invención, se entiende por capa bien sea una capa continua, o bien una capa discontinua, que presenta, en particular, motivos (bien sea por grabado de una capa continua, o bien por depósito directamente de la capa discontinua al motivo deseado, por un sistema de máscara por ejemplo). Esto se aplica a todas las capas en cuestión en la presente solicitud.

40 El planteamiento de la invención no consistió en suprimir completamente el molibdeno en favor de otro metal, ya que ninguno se valoró ser susceptible de resistir suficientemente, en particular, al contacto con el selenio o el azufre y a los tratamientos térmicos mencionados más arriba, sin degradación importante (el problema de la degradación posible del Mo afecta de la misma forma la capa de agente absorbente que lo cubre). Por el contrario, el planteamiento fue disminuir significativamente el espesor de molibdeno: resultó, contra cualquier resultado esperado, que espesores bien inferiores a los utilizados habitualmente, bien inferiores a 1 micrómetro, bastaban completamente para obtener los resultados eléctricos deseados, con la consecuencia de una ganancia apreciable en términos de coste de materias primas. Disminuir el espesor de la capa de molibdeno presenta otra ventaja: resultó que se podía permitir depositar estas capas relativamente finas por pulverización catódica con parámetros de deposición que conducen a capas muy tensionadas, sin los problemas de delaminación que se pueden encontrar en este caso con capas gruesas. Capas más finas tienden por otro lado a presentar menos defectos conocidos bajo el término de "pinholes" (agujeros de alfileres).

50 Para garantizar que capas de molibdeno más finas conservan toda su eficacia, la invención recurre, preferentemente, de manera alternativa o acumulativa, a varias variantes (que siguen siendo sin embargo opcionales).

55 Según una primera variante, se inserta ventajosamente entre el substrato y el electrodo una capa denominada capa-barrera. Su función principal es hacer barrera a la migración de especies difusoras fuera del substrato hacia el electrodo y hasta la capa de agente absorbente (y eventualmente, recíprocamente, especies difusoras del electrodo hacia el substrato). Cuando el substrato es de vidrio, las especies susceptibles de difundir fuera del vidrio y de degradar el electrodo y la capa de agente absorbente son, en particular, las alcalinas. Prever tal capa-barrera permite utilizar como substrato del vidrio estándar silico-sodo-cálcico obtenido por flotación, sin correr el riesgo de deteriorar el electrodo, ni la capa de agente absorbente de calcopirita. Esto es, en el marco de la invención, tanto

más importante cuanto que la capa de molibdeno sea fina, y que una degradación incluso sobre un bajo espesor tendría un impacto más importante que en una capa mucho más gruesa.

5 Esta capa-barrera, ventajosamente, es al menos de material dieléctrico elegido entre uno de los compuestos siguientes: nitruro u oxinitruro de silicio, nitruro u oxinitruro de aluminio, óxido u oxinitruro de silicio. El nitruro de silicio (que contiene eventualmente un metal minoritario del tipo de Al o de boro) resultó especialmente eficaz. Es un material muy inerte, poco sensibles a los tratamientos térmicos y bloqueando de manera satisfactoria la difusión de los alcalinos.

Preferentemente, la capa-barrera tiene un espesor de 20 nm, en particular, de al menos 100 nm o 120 ó 150 nm, y un espesor a lo sumo de 300 nm, en particular, de a lo sumo 250 ó 200 nm.

10 Según una segunda variante, se puede querer "compensar" la disminución de espesor de la capa en Mo, para obtener un electrodo que, globalmente, es tan conductor o incluso más conductor que una capa de Mo gruesa. La solución según la invención consiste en añadir, en el electrodo, a la capa a base de Mo, al menos otra capa conductora de naturaleza diferente. Se elige ventajosamente esta o estas capas conductoras "complementarias" en materiales menos costosos que se deben depositar en capa fina que el molibdeno (por pulverización catódica).

15 La capa conductora complementaria, o el conjunto de las capas conductoras complementarias si tiene varias, tienen preferentemente un espesor de al menos 10 nm, en particular, de al menos 40 nm. Preferentemente, tiene un espesor a lo sumo de 300 nm, y se elige ventajosamente en una gama que va de 50 a 200 ó 300 nm.

20 Según un primer modo de realización de esta segunda variante, el electrodo incluye al menos una capa conductora complementaria denominada M a base de metal o de una aleación de al menos dos metales. Se puede tratar, en particular, de los siguientes metales o aleaciones: Cu, Ag, Al, Ta, Ni, Cr, NiCr, acero. Se tiene la ventaja de disponer de esta o estas capas metálicas complementarias por debajo de la capa a base de molibdeno: en esta configuración, la capa de molibdeno aísla estas capas metálicas del contacto con el selenio o el azufre, que son especialmente corrosivos y a las cuales el molibdeno resiste de manera correcta.

25 Según un segundo modo de realización de la segunda variante, alternativa o acumulativa con el primer modo, el electrodo incluye al menos una capa conductora complementaria denominada M'N a base de un nitruro metálico; se trata, en particular, de un nitruro de al menos uno de los siguientes metales: Ta, Zr, Nb, Ti, Mo, Hf. Esta capa se puede situar debajo o por encima de la capa a base de molibdeno (o incluso ser de dos, una por debajo y otra por encima de dicha capa). El nitruro puede ser estequiométrico, bajo-estequiométrico o sobre-estequiométrico en nitrógeno. Se puede ajustar la estequiometría, en particular, haciendo variar el porcentaje de nitrógeno en la cámara de pulverización cuando se deposita la capa por pulverización catódica se reactiva a partir de un objetivo metálico.

30 Un modo de realización especialmente ventajoso consiste en acumular los dos precedentes, previendo una capa M'N entre una capa M y la capa a base de Mo. En esta configuración, en efecto, la capa de nitruro M'N desempeña no sólo el papel de capa conductora, sino también el de una capa que viene a impedir (o por lo menos disminuir significativamente) cualquier interdifusión de especies entre las dos capas metálicas (M y Mo). Así, resultó que capas de TiN, TaN, ZrN, NbN y MoN fueron particularmente eficaces para impedir la difusión del cobre hacia la capa de molibdeno. Se puso de manifiesto también que las capas de HfN fueron especialmente eficaces para impedir la difusión de aluminio hacia la capa de molibdeno (este tipo de fórmula HfN, etc... no prejuzga la estequiometría del nitruro, se puede tratar también de un nitruro sub- o sobre-estequiométrico, como para todas las demás fórmulas de nitruro mencionadas en el presente texto).

40 Se pueden tener, por ejemplo, configuraciones de electrodos según la invención que incluyen las siguientes secuencias de capas:

M/Mo/M'N

M/M'N/Mo

M/Mo

45 M'N/Mo

Mo/M'N

En el caso en que la capa de metal M es de plata, es preferible garantizar su buena adherencia a la capa subyacente (por ejemplo la capa-barrera del tipo Si_3N_4 en una configuración:

capa-barrera/capa M/couche M'N/couche Mo.

50 insertando entre dicha capa-barrera y dicha capa a base de plata una capa de nucleación a base de óxido de zinc. Puede también ser interesante, siempre para garantizar una mejor cohesión al apilamiento, prever una segunda capa a base de óxido de zinc por encima de la capa de plata. La o las capas a base de ZnO eventualmente dopado (Al, B...) por ejemplo se eligen de un espesor de 5 nm, por ejemplo entre 7 y 20 nm.

Preferentemente, la suma de los espesores de las capas conductoras del electrodo es inferior o igual a 600 nm, en particular, inferior o igual a 500 ó 400 nm.

El electrodo tiene ventajosamente una resistencia por cuadrado inferior o igual a $2\Omega/\square$, en particular, inferior o igual a $1\Omega/\square$, preferentemente inferior o igual a 0,50 o $0,45/\square$: estos valores son convenientes para electrodos de célula solar.

Según una variante preferida, la invención buscó mejorar el aspecto de la célula solar. En efecto, cuando la célula solar equipa fachadas o tejados de edificio, su aspecto "de la parte del interior" del edificio (del lado exterior, el electrodo hace un espejo) no es siempre muy estético. La colorimetría en reflexión es susceptible de mejora.

Una primera solución a este problema subsidiario según la invención consistió en incluir la capa-barrera anteriormente mencionada en un revestimiento con varias capas de objetivo óptico "bajo" el electrodo propiamente dicho. El revestimiento óptico está constituido de al menos dos capas de materiales dieléctricos de índices de refracción diferentes. Al jugar sobre los espesores y las diferencias de índices entre las capas, se puede así regular bastante sutilmente la colorimetría del sustrato de capas de reflexión, por interferencia.

Este revestimiento, preferentemente, incluye una alternancia de capas con alto índice (1,9 a 2,3 por ejemplo) y capas de bajo índice (1,4 a 1,7 por ejemplo). Modos de realización de este revestimiento son, por ejemplo: $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ o $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$.

Una segunda solución, alternativa o acumulativa con la primera, consiste en utilizar electrodos que contienen al menos una capa a base de nitruro M'N y en modificar (ligeramente) la estequiometría del nitrógeno. En efecto resultó que nitruros ligeramente sub- o sobre-estequiométricos guardaban las mismas propiedades eléctricas, pero permitían hacer variar en cierta medida la colorimetría del sustrato. Al combinar las dos soluciones, se aumentan las posibilidades de ajuste de la colorimetría.

Una tercera solución, alternativa o acumulativa con una al menos de las dos primeras soluciones, consiste en disponer bajo el electrodo, en particular, que se debe interponer entre la capa-barrera y el electrodo, una fina capa absorbente en visible. Se puede por ejemplo tratar de capas en nitruro de metal, del tipo TiN, y tienen preferentemente un espesor acantonado a una gama que va de 2 a 15 nm. Se puede tener así una secuencia de capas del tipo vidrio capa-barrera como Si_3N_4 /fina capa absorbente tal como $\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Mo}$: en este caso, la capa absorbente se encuentra "en el medio" del revestimiento óptico $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$.

Se pueden así obtener un sustrato provisto de este revestimiento y del electrodo que, en reflexión, tiene valores de a^* y b^* negativos en los sistemas de colorimetría (L, a^* , b^*), lo que corresponde a colores en los azul-verdes, o un valor de a^* ligeramente positivo y un valor de b^* negativo, lo que corresponde a un color en los rosados.

La invención tiene también por objeto el sustrato anteriormente definido y recubierto, por encima del electrodo, por una capa de agente absorbente de calcopirita.

Tiene también por objeto dicho sustrato para hacer células solares.

La invención se detallará ahora con la ayuda de los ejemplos de realización, no limitativos, de electrodos para células solares ilustradas en las figuras 1 y 2 por fotografías de ampliación de los vidrios de capas.

Cada ejemplo utiliza un sustrato de vidrio silico-sodo-cálcico claro de 2 mm de espesor. (Los vidrios tienen generalmente un espesor que va entre 1 y 4 o entre 1 y 3 mm).

El conjunto de las capas se deposita sobre los vidrios por pulverización catódica asistida por campo magnético:

las capas de metal a partir del objetivo de metal correspondiente, en atmósfera inerte,

las capas de nitruro de metal a partir del objetivo de metal correspondiente, en atmósfera reactiva que contiene una mezcla de gas inerte y de nitrógeno,

las capas de nitruro de silicio a partir de un objetivo de Si dopado (Al), en atmósfera reactiva que contiene una mezcla de gas inerte y de nitrógeno,

las capas de óxido de silicio a partir de un objetivo de Si (dopado Al) y de una atmósfera reactiva que incluye una mezcla de gas inerte y de oxígeno.

Las capas se ensayan de la siguiente forma:

- medida de la resistencia por cuadrado $R_{\square}$ (1) por el método de los cuatro puntos después de la deposición de todas las capas,

- ensayo denominado "Ensayo de bronce": este ensayo consiste en calentar el vidrio provisto de todas las capas a 350°C durante 10 minutos al aire. Está destinado a comprobar si tiene lugar o no la difusión del sodio del vidrio hacia

el electrodo. Al final de la prueba, se mide la resistencia por cuadrado, $R_{\square}$

(2), siempre por el método de los cuatro puntos. Se comprueba también al microscopio (a ampliaciones x100 y x1000) si el tratamiento térmico provocó o no defectos (picaduras),...

- 5 - ensayo denominado "ensayo de selenización": este ensayo consiste en calentar de nuevo los vidrios provistos de todas las capas bajo una atmósfera de selenio durante 10 minutos. La temperatura del selenio está entre 200 y 240°C, la temperatura del vidrio está entre 325 y 365°C. Al final del ensayo, se mide de nuevo la resistencia por cuadrado $R_{\square}$

(3) y se deduce la diferencia de resistencia antes/después de la selenización $\Delta R_{\square}$ (3).

- 10 Hay que tener en cuenta que este ensayo de selenización es en realidad mucho más "duro" de lo que es en la realidad. En efecto, la invención se interesa aquí en no fabricar en un primer tiempo más que los electrodos. Sin embargo, cuando se fabrica la célula solar en su conjunto, esta etapa de selenización se hace una vez depositada la capa de CIS: en el ciclo de fabricación normal de una célula solar, el electrodo "se protege" del contacto directo con el selenio por la capa de calcopirita.

Para que los electrodos sean considerados como satisfactorios, se juzga ventajoso:

- 15 que el sodio del vidrio esté impedido de difundir hacia el electrodo,
que el electrodo tenga una determinada resistencia al "ensayo de bronce" y al "ensayo de selenización": pocos defectos, resistencia por cuadrado suficiente.
que el electrodo se adhiere bien a las capas del tipo CIS,
que el electrodo sea gravable fácilmente, en particular, por láser.

20 EJEMPLOS 1 a 7

Ejemplo 1

Este ejemplo utiliza una capa-barrera y un electrodo de una sola capa de molibdeno, según la secuencia:

Vidrio/Si₃N₄ (200 nm) /Mo (500 nm)

- 25 La figura 1 es una ampliación a mil de veces bajo microscopio del vidrio, después de la etapa de selenización: el foto muestra pocos defectos, de pequeño tamaño por aumento. Se considera que la calidad del electrodo es buena.

Ejemplo 1 bis

Este ejemplo utiliza el mismo apilamiento de capas que el ejemplo 1, pero con una capa de Mo claramente más fina, según la secuencia:

Vidrio/Si₃N₄ (200nm) /Mo (200 nm)

30 Ejemplo 2

Este ejemplo utiliza una capa-barrera, y un electrodo de dos capas, capa de metal M luego capa de Mo, según la siguiente secuencia:

Vidrio/Si₃N₄ (200 nm) /Ag (50 nm) /Mo (175 nm)

Ejemplo 3

- 35 Este ejemplo utiliza la misma configuración que el ejemplo 2, pero con otro tipo de capa metal M:

Vidrio/Si₃N₄ (200 nm) /Al (100 nm) /Mo (175 nm)

Ejemplo 4

Este ejemplo utiliza una capa-barrera y un electrodo de tres capas metal/nitruro metálico/Mo según la secuencia:

Vidrio/Si₃N₄ (200 nm) /Cu (100 nm) /TiN (100 nm) /Mo (175 nm)

40 Ejemplo 5

Esta es la misma configuración que el ejemplo 4, con un diferente espesor para la capa de cobre:

Vidrio/Si₃N₄ (200 nm) /Cu (50 nm) /TiN (100 nm) /Mo (175 nm)

La figura 2 corresponde a una fotografía de una ampliación 1000 veces con la ayuda de un microscopio de este ejemplo 5, de una porción del vidrio de capas después del ensayo de selenización: se ven pocos defectos, de tamaño muy pequeño. Esto es una imagen completamente comparable con la fotografía según la figura 1.

Ejemplo 6

- 5 Este ejemplo utiliza una capa-barrera y un electrodo de tres capas, según la siguiente secuencia:

Vidrio/Si₃N₄ (200 nm) /Ag (50 nm) /TiN (100 nm) /Mo (175 nm)

Corresponde al ejemplo 2, con una capa de TiN de más.

Ejemplo 7

- 10 Este ejemplo utiliza siempre una capa-barrera y un electrodo de tres capas, según la siguiente secuencia:
Vidrio/Si₃N₄ (200 nm) /Al (100 nm) /TiN (100 nm) /Mo (175 nm)

Corresponde al ejemplo 3, con una capa de TiN de más.

La tabla 1 presentada más abajo recoge, para cada uno de los ejemplos 1 a 7, los valores de R_□ (1), R_□ (2), la evaluación de los defectos después del ensayo de bronce ("defectos", y ΔR_□ (3), estando estos términos explicados más arriba.

- 15 **Tabla 1**

EJEMPLOS	R (1)	R (2)	DEFECTOS	Δ R (3)
Ej. 1 Si ₃ N ₄ /Mo	0,37	0,37	Ninguno	0 a - 5%
Ej. 1 bis Si ₃ N ₄ /Mo	0,98	0,96	Ninguno	0 a - 3%
Ej. 2 Si ₃ N ₄ /Ag/Mo	0,42	0,42	Ninguno	-17%
Ej. 3 Si ₃ N ₄ /Al/Mo	0,36	0,34	Ninguno	-
Ej. 4 Si ₃ N ₄ /Cu/TiN/Mo	0,45	0,45	Ninguno	-9%
Ej. 5 Si ₃ N ₄ /Cu/TiN/Mo	0,44	0,44	Ninguno	-10%
Ej. 6 Si ₃ N ₄ /Ag/TiN/Mo	0,44	0,44	Ninguno	-12%
Ej. 7 Si ₃ N ₄ /Al/TiN/Mo	0,38	0,36	Ninguno	-

De estos datos se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- 20 Se puede obtener un valor de R claramente inferior a 1 ohmio/cuadrado con menos de 200 nm de molibdeno, que se asocia con una capa de nitruro metálica y/o de metal de espesores razonables (en todo, los electrodos bi o tricapas siguen siendo de un espesor global inferior a 400 ó 500 nm).

Las capas-barrera de Si₃N₄ son eficaces, e impiden el deterioro del electrodo por difusión del sodio, puesto que en todos los ejemplos, los valores de R_□ (1) y R_□ (2) son los mismos o casi los mismos. Por lo tanto, impiden también el deterioro de la capa de agente absorbente tipo CIS.

Se puede elegir también tener un electrodo de una sola capa de Mo (ejemplo 1), con 500 nm y asociada a una capa-barrera. Da buenos resultados: Se puede también tener una resistencia por cuadrado inferior a 1 ohm.cuadrado con un electrodo compuesto solamente de 200 nm de Mo. Esto demuestra que es inútil recurrir a una capa de Mo mucho más gruesa tal como se pudo hacer esto hasta ahora.

5 EJEMPLOS 8 a 11 TER

Estos ejemplos tienen como objeto ajustar la colorimetría del electrodo en reflexión.

La capa de molibdeno es en todos estos ejemplos de un espesor de 400 nm o 500 nm. En cuanto a la colorimetría de la parte del vidrio, no tiene influencia a partir del momento en que es gruesa de al menos 50 a 100 nm, puesto que es entonces una capa-espejo perfectamente opaca: los resultados serían por lo tanto los mismos con una capa de Mo de 175 ó 200 nm.

Ejemplo 8

Este ejemplo utiliza el siguiente apilamiento:

Vidrio/Si₃N₄ (200 nm) /TiN (100 nm) /Mo (400 nm)

La capa de TiN que está depositada por pulverización reactiva en una atmósfera reactiva que contiene 20% en volumen de nitrógeno.

Ejemplo 8bis

Se trata de la misma configuración que la del ejemplo 8, pero aquí se depositó la capa de TiN en una atmósfera que contenía un 40% de nitrógeno.

Ejemplo 8 de ter

Se trata de la misma configuración que la del ejemplo 8, pero aquí se depositó la capa de TiN en una atmósfera que contenía 70% de nitrógeno.

La tabla siguiente recoge para estos tres ejemplos los valores de a* y b*, según el sistema de colorimetría (L, a*, b*) medidos por la parte del vidrio, así como los valores de R_□ (medidas hechas antes "del ensayo de bronce")

EJEMPLOS	a*	b*	R (ohm.cuadrado)
Ej. 8	- 8,6	19,4	0,44
Ej. 8bis	- 9,2	1,5	0,38
Ej. 8ter	- 11,6	- 3,6	0,35

Se constata que la variación en la estequiometría con TiN (en función de la tasa de N₂ durante la deposición) no modifica significativamente las propiedades eléctricas del electrodo. Por el contrario, permite modificar mucho los valores de a*, y, más aún, de b*: el ejemplo 8 es así coloreado en rojos, con un b* muy positivo, mientras que el ejemplo 8ter está en los azules-verdes, con un b* ligeramente negativo.

El ejemplo 8 tiene una capa de TiN ligeramente sub-estequiométrica, el ejemplo 8bis tiene una capa de TiN aproximadamente estequiométrica, mientras que el ejemplo 8ter tiende a ser sobre-estequiométrico en nitrógeno.

Ejemplo 9

En este ejemplo, la capa-barrera de Si₃N₄ (índice de refracción de aproximadamente 2) se asocia a una capa suplementaria a base de SiO₂ (índice de refracción de aproximadamente 1,45) para hacer un revestimiento óptico alto índice/bajo índice.

La configuración es la siguiente:

Vidrio/Si₃N₄ (200 nm) /SiO₂ (20 nm) /TiN (100 nm) /Mo (400 nm)

La capa de TiN se deposita en una atmósfera que tiene 20% en volumen de nitrógeno.

Ejemplo 9bis

Se replica el ejemplo 9, con esta vez 40% de nitrógeno en la atmósfera de deposición del TiN.

Ejemplo 9ter

Se replica el ejemplo 9, con esta vez 70% de nitrógeno en la atmósfera de deposición del TiN.

La tabla siguiente recoge para estos 3 ejemplos, los valores de a^* , b^* y Rcuadrado aclarados más arriba.

EJEMPLOS	a^*	b^*	R (ohm.cuadrado)
Ej. 9	- 8,1	22,5	0,34
Ej. 9bis	- 10,6	- 8,3	0,38
Ej. 9ter	- 14,0	5,5	0,35

5 Ejemplo 10

Esta vez, la capa de nitruro utilizada está en NbN, según la siguiente configuración:

Vidrio/Si₃N₄ (200 nm) /SiO₂ (30 nm)/NbN (100 nm) /Mo (500 nm)

La capa de NbN se depositó en una atmósfera que contenía 20% de nitrógeno.

Ejemplo 10bis

10 Se replica el ejemplo 10, pero aquí se depositó la capa de NbN en una atmósfera que contenía 40% de nitrógeno.

Ejemplo 10ter

Se replica el ejemplo 10, pero aquí se depositó la capa de NbN en una atmósfera que contenía 70% de nitrógeno.

La tabla siguiente recoge para estos tres ejemplos los valores de a^* , b^* y Rcuadrado ya aclarados:

EJEMPLOS	a^*	b^*	R (ohmio/cuadrado)
Ej. 10	- 14	- 0,5	0,29
Ej. 10bis	- 10,6	- 9,2	0,37
Ej. 10ter	- 17,6	- 0,9	0,42

15 Aquí, que el NbN esté más bien sub- o sobre estequiométrico, los valores de a^* y b^* son negativos, lo que corresponde a un color azul-verde estético, cuya intensidad varía.

Ejemplo 11

Este ejemplo reanuda la secuencia de capas de los ejemplos 10, 10bis, 10ter, pero con espesores de Si₃N₄ y de SiO₂ diferentes.

20 La configuración es la siguiente:

Vidrio/Si₃N₄ (150 nm) /SiO₂ (90 nm) /NbN (100 nm) /Mo (500 nm)

Ejemplo 11bis

Este ejemplo replica el ejemplo 11, pero aquí se depositó la capa de NbN en una atmósfera que contenía 40% de nitrógeno.

25 Ejemplo 11ter

Este ejemplo replica el ejemplo 11, pero aquí se depositó la capa de NbN en una atmósfera que contenía 70% de nitrógeno.

La tabla siguiente recoge para estos tres ejemplos los valores de a^* , b^* y R_{cuadrado} ya aclarados:

EJEMPLOS	a^*	b^*	R (ohmio/cuadrado)
Ej. 11	0,3	- 7,6	0,34
Ej. 11bis	2,8	- 10,3	0,33
Ej. 11ter	8,8	- 14,2	0,28

Estos ejemplos están, por lo tanto, en los rosas, color también considerado estético.

Ejemplo 12

- 5 Este ejemplo presenta la siguiente secuencia de capas:

Vidrio/ Si_3N_4 (150 nm) / SiO_2 (65 nm) / Si_3N_4 (15 nm) /Mo (500nm)

Integra, por lo tanto, la capa-barrera en un revestimiento óptico de tres capas alto índice/bajo índice/alto índice de refracción.

La tabla siguiente recoge los mismos datos para este ejemplo que en los ejemplos anteriores.

EJEMPLO	a^*	b^*	R (ohmio/cuadrado)
Ej. 12	- 4,1	-6,3	0,28

10

Este ejemplo tiene, por lo tanto, un color en los azules-verdes, de aumento poco intenso.

En conclusión, se puede, por lo tanto, ajustar sutilmente el color de los electrodos según la invención jugando sobre la estequiometría de la capa de nitruro y/o añadiendo un filtro al menos de dos capas que incluyen ventajosamente la capa-barrera. Por otra parte se comprobó que los valores de a^* y b^* de esta segunda serie de ejemplos variaban poco (menos de ± 2) una vez pasado el "ensayo de bronce".

15

La patente de EE.UU. US-B-4 798.660 describe un substrato de vidrio 12 provisto de un electrodo 14 constituido de una capa conductora a base de molibdeno Mo de un espesor comprendido entre 0,2 y 2,0 micrones (columna 3, párrafo 1).

20

La patente US 5.674.555 describen un substrato de vidrio (columna 2, línea 59) provisto de un electrodo constituido de una capa fina metálica tal como cromo Cr (columna 3, línea 14) recubierta de una capa gruesa metálica tal como molibdeno Mo (columna 3, líneas 14-15). La capa fina de cromo tiene un espesor comprendido entre 10 y 100 nm (columna 3, líneas 5-9). Habida cuenta de la relación entre los espesores de la capa fina y los de la capa gruesa (0,005 a 0,5, columna 3, línea 9), el espesor de la capa gruesa de molibdeno está comprendida entre 20 y 20.000 nm.

25

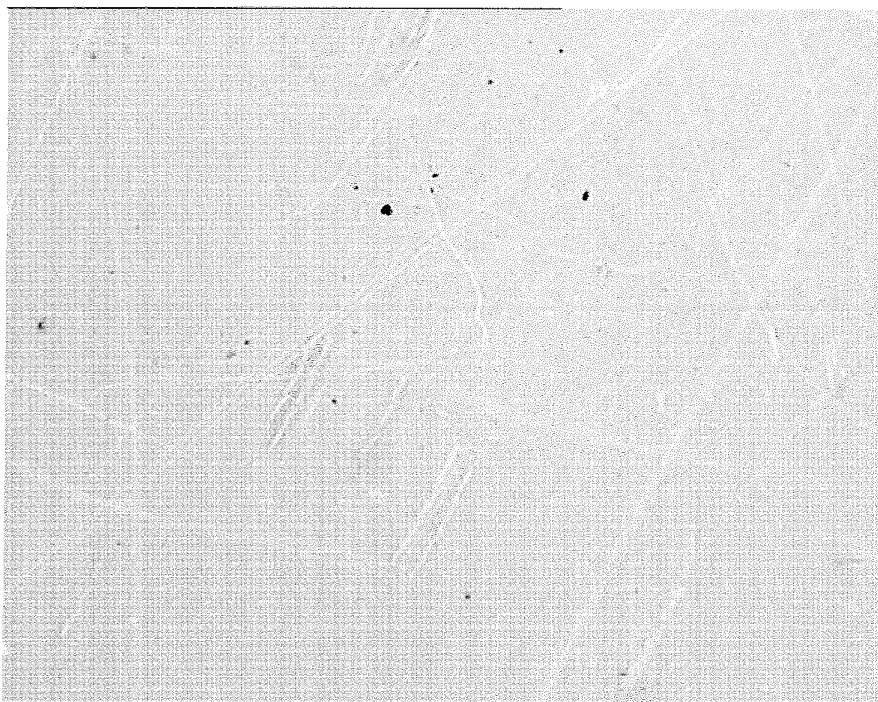
La patente US-B-5 626.688 describe un substrato en vidrio 1 provisto de un electrodo 3 constituido de una capa conductora a base de molibdeno Mo de un espesor de aproximadamente 1 micrón, incluyendo el substrato por encima del electrodo una capa de agente absorbente de calcopirita.

Se inserta una capa barrera bien sea entre el substrato y el electrodo, o bien entre el electrodo y la capa de agente absorbente (columna 4, párrafo 2).

30

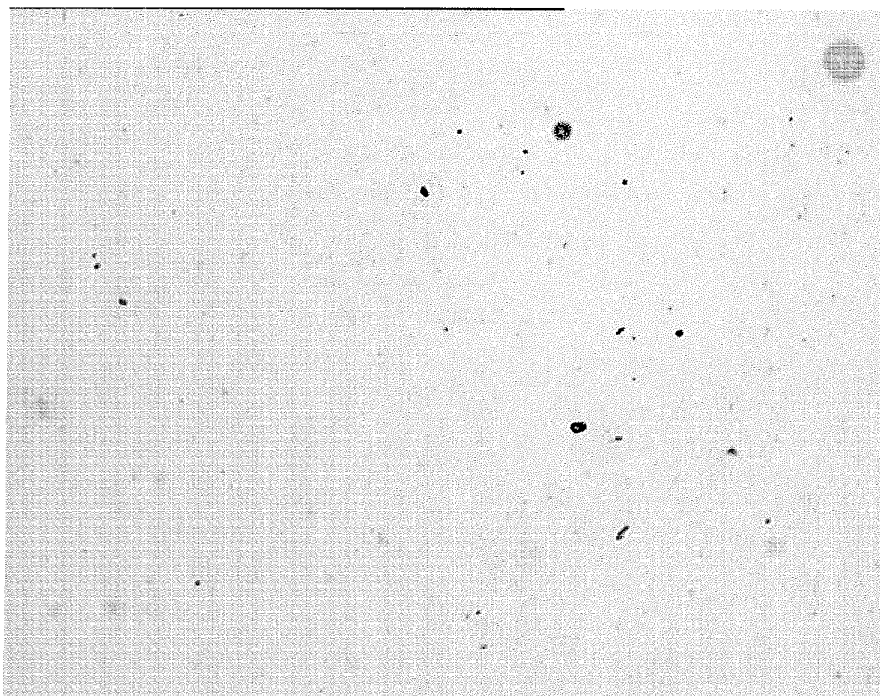
REIVINDICACIONES

- 1.- Substrato transparente, en particular, de vidrio, provisto de un electrodo, en particular, para célula solar, que incluye una capa conductora a base de molibdeno Mo, caracterizado porque dicha capa a base de molibdeno es a lo sumo de 500 nm de espesor, en particular, a lo sumo de 400 nm o a lo sumo de 300 nm o a lo sumo de 200 nm y porque el electrodo incluye al menos una capa conductora complementaria, diferente de la capa a base de molibdeno, siendo la capa conductora complementaria M a base de metal o de aleación metálica y por debajo de la capa conductora a base de molibdeno Mo, porque el electrodo incluye al menos una capa conductora complementaria M'N a base de un nitruro sub-estequiométrico, estequiométrico o sobre-estequiométrico, en nitrógeno, de al menos uno de los siguientes metales: Ta, Zr, Nb, Ti, Mo, Hf, y porque la capa M'N está por debajo de la capa a base de molibdeno Mo y dispuesta entre la capa M y la capa a base de Mo.
- 2.- Substrato según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa conductora complementaria M es a base de metal o de aleación metálica elegida entre uno de los siguientes metales o aleaciones: Cu, Ag, Al, Ta, Ni, Cr, NiCr o acero.
- 3.- Substrato según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la capa conductora complementaria, o al menos una de ellas si al menos hay dos, tiene un espesor de al menos 10 nm, en particular, de al menos 40 nm, y preferentemente a lo sumo de 300 nm, con preferentemente un espesor comprendido entre 50 y 200 nm.
- 4.- Substrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa a base de molibdeno tiene un espesor de al menos 20 nm, en particular, de al menos 50 ó 80 nm.
- 5.- Substrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque es de vidrio y está previsto de al menos una capa-barrera, en particular, frente a alcalinos, insertada entre dicho substrato y dicho electrodo y a base de uno al menos de los compuestos nitruro u oxinitrurado de silicio o de aluminio, óxido de silicio.
- 6.- Substrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la suma de los espesores de las capas conductoras del electrodo es inferior o igual a 600 nm, en particular, inferior o igual a 500 nm.
- 7.- Substrato según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque incluye por encima del electrodo una capa de agente absorbente de calcopirita.
- 8.- Utilización del substrato según la reivindicación 7 para hacer una célula solar.
- 9.- Célula solar, caracterizada porque incluye el substrato según la reivindicación 7.



Vidrio/Si₃N₄ (200) /Mo (500)

FIG 1



Vidrio/Si₃N₄ /Cu (50)/TiN(100) /Mo (175)

FIG 2