

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 800**

51 Int. Cl.:

H01L 31/0224 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2009 PCT/FR2009/052400**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2010 WO10063970**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2009 E 09801494 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2018 EP 2353184**

54 Título: **Módulo fotovoltaico que comprende un electrodo transparente conductor de espesor variable y procedimientos de fabricación de un módulo de este tipo**

30 Prioridad:

03.12.2008 FR 0858237

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

14.05.2018

73 Titular/es:

ECOLE POLYTECHNIQUE (33.3%)

Route de Saclay

91120 Palaiseau, FR;

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (33.3%) y**

TOTAL SA (33.3%)

72 Inventor/es:

JOHNSON, ERIK V. y

ROCA I CABARROCAS, PERE

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 667 800 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

Módulo fotovoltaico que comprende un electrodo transparente conductor de espesor variable y procedimientos de fabricación de un módulo de este tipo

5 La invención se refiere al campo técnico de las células fotovoltaicas y más particularmente al de los electrodos transparentes que son un elemento necesario de estas células fotovoltaicas.

10 Las células fotovoltaicas conocen un interés creciente con la mejora de su rendimiento energético. Estas células fotovoltaicas están basadas en la utilización de un apilamiento fotovoltaico de materiales activos, que absorbe una energía óptica, por ejemplo, solar y la convierte en corriente eléctrica que proviene de una diferencia de potencial electroquímico entre las capas activas. El apilamiento fotovoltaico puede estar formado en el interior de un material macizo (placa de silicio cristalino o policristalino) o gracias a unos materiales depositados de capas delgadas sobre un sustrato. La diferencia de potencial puede provenir del dopaje de un material o de la utilización de diferentes materiales. Una célula fotovoltaica también comprende unos electrodos de los dos lados del apilamiento fotovoltaico para recoger la corriente eléctrica generada de este modo y transportarla lateralmente a los bordes de la célula. Un módulo fotovoltaico se forma uniendo varias células fotovoltaicas en serie y/o en paralelo.

20 Los electrodos metálicos son generalmente opacos a la luz visible. Sin embargo, se han desarrollado unos electrodos a la vez transparentes y conductores, que pueden estar colocados sobre la superficie expuesta a la radiación óptica de un apilamiento fotovoltaico. Para las células de material macizo, la capa dopada frente a la fuente de iluminación (en la continuación de este documento esta capa se denomina "el emisor") puede ser lo suficientemente conductora - por ejemplo, si está fabricada de material macizo dopado - como para transportar los portadores de carga lateralmente sobre unas distancias del orden del milímetro. A continuación, se utiliza una rejilla metálica perforada para transportar la corriente sobre el trayecto restante hasta los bordes de la célula. A menudo, para las capas delgadas, la capa activa dopada no es lo suficientemente conductora como para efectuar este transporte de manera eficaz y es necesario otro material de electrodo a la vez transparente y conductor. Los materiales utilizados para estos electrodos transparentes son, en particular, unos óxidos metálicos (TCO para Transparent Conductive Oxides) que son tradicionalmente unos óxidos metálicos dopados por otro elemento, tales como el óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) o el óxido de zinc dopado con aluminio ($\text{ZnO}:\text{Al}$). Otro TCO habitualmente utilizado es el óxido de Indio y de estaño (ITO para Indium Tin Oxide), que es altamente conductor y tiene una escasa rugosidad de superficie, lo que lo hace interesante para las pantallas planas. Esta escasa rugosidad de superficie hace el ITO menos interesante para las células fotovoltaicas de tipo "superstrate", donde la luz incidente atraviesa un sustrato de soporte antes de entrar en la célula. De hecho, se busca una rugosidad de superficie en la interfaz entre la capa activa y el electrodo delantero, con el fin de mejorar la difusión de los fotones incidentes en el interior del material fotovoltaico y, de este modo, mejorar su absorción. Las capas delgadas activas depositadas a partir de precursores en fase gaseosa se depositan de manera conforme con la topología del sustrato. La rugosidad buscada debe, por lo tanto, provenir del sustrato o del TCO. La utilización de un TCO liso en esta situación es práctica solamente si el sustrato ya está texturado. Por el contrario, el óxido de estaño dopado al flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) da un depósito texturado. El óxido de zinc dopado con aluminio ($\text{ZnO}:\text{Al}$) es rugoso cuando se deposita por depósito químico en fase vapor de escasa presión (LPCVD) y liso cuando se deposita por pulverización, pero su rugosidad puede aumentarse por un tratamiento químico *ex situ*.

45 Para las células fotovoltaicas obtenidas por apilamiento de capas delgadas, existen dos tipos de estructuras. Según un primer tipo de estructura, de tipo "superstrate", un sustrato transparente sirve de ventana a la célula fotovoltaica. En ese caso, se deposita un electrodo transparente en forma de una capa delgada de óxido transparente conductor (OTC) sobre el sustrato transparente (placa de vidrio, por ejemplo). El apilamiento fotovoltaico y el electrodo trasero se depositan, a continuación, sucesivamente según los procedimientos conocidos de depósito. Según un segundo tipo de estructura, de tipo "substrate", se deposita un electrodo metálico sobre un sustrato (no necesariamente transparente), luego se depositan por encima las capas delgadas de materiales fotovoltaicos y, finalmente, se deposita por encima del apilamiento fotovoltaico un electrodo transparente. La célula formada de este modo se encapsula a continuación.

55 En las células fotovoltaicas a base de material fotovoltaico macizo, este material sirve de sustrato, se deposita un electrodo metálico sobre la cara trasera del material y el emisor sobre la cara delantera (producido por difusión térmica de un dopante o por implantación iónica) participa en el transporte lateral de los portadores. Se deposita una rejilla metálica con el fin de completar el circuito conductor para los portadores hasta los electrodos exteriores. Las células "HIT - Heterojunction with Intrinsic Thin Layer" representan un caso particular, ya que utilizan un material macizo, pero las capas dopadas se depositan a partir de precursores en fase gaseosa y no son lo suficientemente conductoras. Este tipo de célula debe utilizar, por lo tanto, una capa TCO para el transporte lateral de los portadores, como en el caso de las células a base de capas delgadas depositadas sobre un sustrato. Además, las células de silicio macizo también pueden utilizar una capa de TCO como capa antirreflejo.

65 Para entrar en una célula fotovoltaica, sea el que sea el tipo de célula utilizada, la luz atraviesa una ventana que debe cumplir dos funciones: debe ser tan transparente como sea posible para que se permita que un flujo máximo de luz la atraviese y debe ser tan conductora como sea posible para que se minimicen las pérdidas óhmicas cuando

se recoge la fotocorriente. No obstante, los electrodos transparentes presentan unas propiedades eléctricas inferiores a las de los electrodos metálicos.

5 Con el fin de mejorar la recogida de corriente por un electrodo transparente, algunos dispositivos utilizan una ventana que comprende una capa delgada de un óxido transparente conductor (TCO), utilizada ya sea sola ya sea combinada con una rejilla metálica. La utilización de una rejilla metálica de este tipo se describe, por ejemplo, en el documento de patente CA1244120. En las ubicaciones de la célula que se acercan a la conexión donde se extraerá eventualmente la corriente, la superficie ocupada por los dedos de la rejilla aumenta: los dedos están ahí más cercanos los unos de los otros y/o son más anchos. La superficie ocupada por los dedos de la rejilla se vuelve más importante y, por lo tanto, más superficie de la célula está enmascarada por los dedos, sin embargo, el aumento obtenido en la conductividad lateral es claramente ventajoso para el rendimiento de la célula.

15 Para las células de capas delgadas, es habitual utilizar solo una capa de TCO sin rejilla metálica. Los materiales TCO habitualmente utilizados y sus espesores respectivos son, por ejemplo: SnO₂:F (800 nm), ZnO:Al (600 nm) e ITO (200 nm). Se utiliza ZnO:Al preferentemente en unas aplicaciones donde la capa delgada fotovoltaica se deposita por encima de la capa de TCO en unas condiciones ricas de hidrógeno, ya que esta capa de TCO sola es resistente a la reducción por el hidrógeno atómico generado en el plasma durante el depósito. No obstante, la absorción en la capa de ZnO:Al aumenta en las grandes longitudes de onda con una tasa de dopaje creciente, como se describe por Berginski *et al.* (SPIE Photonics 2006), con lo que las restricciones de escasa absorción y de escasa resistividad se oponen, al nivel de las propiedades mismas del material. Esta restricción se añade a la restricción evidente relacionada con el hecho de que una capa más espesa tiene una conducción lateral más elevada, pero también una absorción más elevada. Entonces, se debe encontrar un compromiso entre estas dos propiedades en la estructura de una célula o de un módulo fotovoltaico.

25 Se han desarrollado unas estructuras particulares para intentar evitar estos inconvenientes. El documento WO-A-2005/119796 describe un módulo fotovoltaico que comprende varias células en serie y un procedimiento de fabricación de un módulo de este tipo. El documento EP-A-0935296 describe un procedimiento de depósito por electrolisis en fase acuosa de una capa delgada de óxido de zinc de espesor uniforme. La patente US4647711 describe la inclusión de una rejilla metálica colector de corriente en la capa de TCO. El documento WO 2008/005027 describe una célula fotovoltaica que comprende una capa conductora unida eléctricamente a una rejilla de electrodo utilizando unas zonas de contacto trapezoidales.

35 Más particularmente para las células a base de franjas de silicio cristalino, el documento JP2004214442 describe una célula fotovoltaica que comprende una rejilla metálica de colector depositada sobre una capa de ITO de espesor uniforme, pero cuya tasa de concentración de oxígeno varía entre dos valores, según que la zona de la capa de ITO esté situada por debajo de la rejilla metálica o no, de manera que las zonas que no están por debajo de la rejilla tengan un coeficiente de absorción luminosa inferior a las zonas situadas debajo de la rejilla. En ese caso, el emisor es de material macizo y cristalino y, por lo tanto, es lo suficientemente conductor como para contribuir a la conducción lateral.

40 Otro elemento crítico en la fabricación de los módulos fotovoltaicos es la interconexión entre las células. Una sola célula proporciona a través de sus electrodos una tensión cercana a la separación de los niveles de Fermi de los dos materiales dopados en la célula (-1 V o menos) con una corriente proporcional en su superficie (10 - 30 mA/cm²) y, por lo tanto, relativamente elevada (por ejemplo, 10 A para una célula de diámetro de 20 cm). La potencia eléctrica en esta forma no es suficiente desde un punto de vista práctico, por lo tanto, para obtener una tensión más elevada, las células están interconectadas en serie para producir un módulo. Para las células monolíticas a base de franjas de silicio cristalino, cada célula comprende una franja entera. Las conexiones en serie para formar un módulo fotovoltaico se hacen entonces uniendo los conductores que provienen de cada célula individual. Para unos módulos fotovoltaicos de capas delgadas - como los que utilizan una capa de material absorbente de silicio amorfo, silicio microcristalino, una aleación de silicio y germanio ya sea amorfo o microcristalino, una aleación a base de cadmio o una aleación de cobre, indio, galio y azufre - las interconexiones entre células se realizan siguiendo unas etapas de enmascaramiento, depósito y/o grabado.

55 Numerosas publicaciones describen unos métodos de implementación optimizados que utilizan las técnicas de lift-off, de exposición o de llenado por diferentes materiales (WO2008074879, WO2008038553, WO2008016042, US2001037823) así como las etapas de grabado láser (JP2002280580, US5981864, EP0422511). Otros documentos describen unos módulos en los que las células están conectadas en paralelo (US6011215, CA1227861, US4652693, US4745078).

60 Las células y módulos fotovoltaicos de capas delgadas disponibles en el mercado utilizan generalmente una capa de Óxido Transparente Conductor de alta calidad cuyo espesor, transparencia y conductividad eléctrica son uniformes sobre la superficie de una célula. No obstante, el rendimiento fotovoltaico de estas células no es óptimo. Las interconexiones y las distancias entre estas interconexiones se optimizan para tener en cuenta el hecho de que no se genera ninguna corriente en una interconexión. Desde este punto de vista, la distancia entre interconexiones debe maximizarse. En contrapartida, una gran distancia entre interconexiones provoca una mayor resistencia en serie debida a la capa de TCO. La utilización de una capa uniforme de TCO conduce, de este modo, a una solución

única para la distancia óptima entre interconexiones.

La presente invención sale del marco de la hipótesis de una capa homogénea de TCO. Al contrario, según la invención se utilizan las características óptimas de un TCO variables en función de la posición en esta capa de TCO.

5 La invención se refiere más particularmente a un módulo fotovoltaico que comprende al menos dos células fotovoltaicas en serie, siendo cada célula de forma rectangular y comprendiendo respectivamente un electrodo trasero de capa delgada, un apilamiento de al menos dos materiales activos fotovoltaicos comprendido entre el electrodo trasero y un segundo electrodo transparente conductor (TC) de capa delgada, siendo dicho electrodo TC adecuado para recoger y para transmitir una corriente eléctrica generada por el apilamiento fotovoltaico y estando
10 las dos células fotovoltaicas unidas eléctricamente en serie por una banda de contacto eléctrico que se extiende a lo largo de un lado adyacente a las dos células y comprendida entre el electrodo TC de la primera célula y el electrodo trasero de la segunda célula. Según la invención, el espesor local del electrodo transparente de capa delgada de la célula varía en función de la distancia a la banda de contacto eléctrico.

15 Ventajosamente, las propiedades optoelectrónicas del electrodo transparente de capa delgada varían en función de la distancia a dicha banda de contacto eléctrico.

Según un primer modo de realización, el espesor local y/o las propiedades optoelectrónicas del electrodo transparente de capa delgada de una célula decrecen linealmente a partir de la banda de contacto según una
20 dirección en el plano de dicho electrodo transparente de capa delgada.

En un segundo modo de realización, el espesor local (e) y/o las propiedades optoelectrónicas del electrodo transparente de capa delgada de una célula decrecen de manera no lineal a partir de la banda de contacto según una
25 dirección en el plano de dicho electrodo transparente de capa delgada.

Ventajosamente, el primer electrodo es metálico. Ventajosamente, el material del electrodo TC es un óxido transparente conductor de entre el óxido de estaño dopado al flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$), el óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al) o una aleación de óxidos metálicos, por ejemplo, el óxido de indio y de estaño (ITO).

30 Según un modo de realización, el módulo fotovoltaico de la invención comprende una serie de células fotovoltaicas idénticas depositadas sobre un mismo sustrato, el apilamiento fotovoltaico de materiales activos comprende silicio amorfo (a-Si:H) (dopado o intrínseco).

La invención se refiere igualmente a diferentes procedimientos de fabricación de un módulo fotovoltaico que
35 comprende una serie de N células fotovoltaicas de formas rectangulares de anchura L.

Según un primer procedimiento de depósito, la capa delgada transparente conductora de espesor variable de una serie de N células de un módulo fotovoltaico se deposita sobre un sustrato por pulverización catódica de un material TC a través de una máscara semitransparente que comprende N dientes de sierras de anchura L, aplicando al
40 mismo tiempo, durante la pulverización, una traslación relativa entre la máscara y el sustrato en la dirección de los dientes de sierra.

Según un segundo procedimiento de depósito, la capa delgada transparente conductora de espesor variable se deposita por pulverización catódica de un material TC a través de dos máscaras que comprenden una serie de N
45 hendiduras de anchura L y N zonas de pantalla de anchura L, siendo dichas máscaras secuencialmente móviles en traslación en dos direcciones opuestas.

Según otro procedimiento de fabricación, la capa delgada transparente conductora de espesor variable se deposita sobre un sustrato por descomposición térmica de un precursor gaseoso (o depósito químico en fase vapor) a través de una máscara que comprende N dientes de sierras de anchura L, aplicando al mismo tiempo durante la
50 descomposición térmica, una traslación relativa entre dicha máscara y dicho sustrato en la dirección de los dientes de sierra.

Según otro procedimiento de fabricación, el procedimiento comprende una etapa de depósito uniforme de una capa delgada transparente conductora y una etapa de grabado químico en fase líquida de dicha capa delgada TC por aplicación de dicha capa uniforme sobre el borde superior de un tanque que comprende N recipientes de grabado y para cada recipiente unos medios de llenado y de vaciado de un líquido adecuado para grabar el material transparente conductor y unos medios de estanquidad entre cada recipiente. Según este procedimiento, el borde superior de los recipientes forma un plano inclinado con respecto al nivel horizontal del líquido en dichos recipientes,
60 de manera que el llenado y el vaciado progresivo de los recipientes sean adecuados para grabar de manera no uniforme la capa transparente conductora.

Según también otro procedimiento de fabricación, el procedimiento comprende una etapa de depósito uniforme de una capa delgada transparente conductora y una etapa de grabado químico en fase líquida de dicha capa delgada por aplicación de dicha capa uniforme sobre el borde superior de un tanque que comprende N recipientes de grabado que comprenden unos medios comunes de llenado y de vaciado de un líquido adecuado para grabar el
65

material transparente conductor y unos medios de escape del aire de cada recipiente. Según este procedimiento, el borde superior de los recipientes forma un plano inclinado con respecto al nivel horizontal del líquido en dichos recipientes, de manera que el escape progresivo del aire de dichos recipientes sea adecuado para grabar de manera no uniforme la capa transparente conductora.

5 Según también otro procedimiento de fabricación, el procedimiento comprende una etapa de depósito de una capa delgada transparente conductora y una etapa de exposición de dicha capa delgada transparente conductora a un haz luminoso intenso, tal como un haz láser, que comprende al menos una longitud de onda absorbida por dicha capa delgada transparente conductora.

10 Según también otro procedimiento de fabricación, el procedimiento comprende una etapa de depósito de una capa suplementaria adyacente a la capa delgada transparente conductora y una etapa de exposición de dicha capa adyacente a un haz luminoso intenso, tal como un haz láser, que comprende al menos una longitud de onda absorbida por dicha capa adyacente de manera que se transfiera la energía absorbida por la capa adyacente a dicha capa delgada transparente conductora.

15 Esta descripción se da a título de ejemplo no limitativo y hará comprender mejor cómo puede realizarse la invención con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

20 - la figura 1 representa esquemáticamente un módulo fotovoltaico según la invención, visto en corte (figura 1A) y desde arriba (figura 1B);

- la figura 2 representa esquemáticamente las propiedades ópticas y eléctricas de una capa transparente conductora de célula fotovoltaica;

25 - la figura 3A representa esquemáticamente un 1^{er} modo de realización de una serie de células fotovoltaicas que tienen una variación continua del espesor de la capa transparente conductora (las otras capas de las células no están representadas); la figura 3B representa esquemáticamente un 2^o modo de realización de una serie de células fotovoltaicas que tienen una variación discontinua del espesor de la capa TC; las figuras 3C y 3D ilustran respectivamente la variación espacial de las propiedades optoelectrónicas de este 1^{er} y de este 2^o modo de realización;

30 - las figuras 4A-4E representan esquemáticamente un primer procedimiento de depósito por pulverización con una máscara dentada y/o sustrato móvil en diferentes etapas del procedimiento de depósito en vista de lado (figura 4A), desde arriba (4B), en diferentes planos de corte (4C), en perspectiva (4D) y desde arriba con otra máscara (4E);

- las figuras 5A-5F representan esquemáticamente un segundo procedimiento de depósito por pulverización con dos máscaras móviles según una secuencia ilustrada en las figuras 5C-5D-5E-5F;

40 - la figura 6 representa una vista de tres cuartos de un tanque para un primer procedimiento de grabado químico en fase líquida de un módulo fotovoltaico;

- las figuras 7A-7D representan esquemáticamente las etapas de un primer procedimiento de grabado químico en fase líquida de un módulo fotovoltaico según la invención;

45 - la figura 8 representa una vista de tres cuartos de un tanque para un segundo procedimiento de grabado químico en fase líquida de un módulo fotovoltaico;

- las figuras 9A-9E representan esquemáticamente las etapas de un segundo procedimiento de grabado químico en fase líquida de un módulo fotovoltaico según la invención.

50 La invención se refiere a un módulo fotovoltaico que comprende unas células FV en serie, comprendiendo cada célula un electrodo transparente conductor (TC) de capa delgada. La invención se refiere igualmente a diferentes procedimientos de fabricación de una capa TC de este tipo para módulo fotovoltaico.

55 La invención se refiere primeramente a una capa transparente y conductora (TC) para un módulo fotovoltaico.

60 En un módulo que comprende una célula única, la capa conductora TC sirve a la vez de ventana y de electrodo. En un módulo fotovoltaico que comprende varias células unidas en serie, la capa TC está unida eléctricamente a un contacto sobre el electrodo trasero de la célula siguiente.

65 El material de contacto delantero está preferentemente indicado como que es un material transparente conductor (TC) en lugar de un óxido transparente conductor (TCO), ya que el hecho de que se trate de un óxido no es sustancial para la invención. Una capa TC que no fuera un óxido - por ejemplo, una capa metálica muy fina - se beneficiaría igualmente de las características de la invención.

La figura 1A representa un esquema en corte de un módulo fotovoltaico 1 que comprende varias células fotovoltaicas 7, 7'... según la invención, mientras que la figura 1B representa esquemáticamente este módulo 1 en vista desde arriba. Las células fotovoltaicas 7 y 7' se depositan en el ejemplo representado sobre un mismo sustrato 2 y están unidas eléctricamente entre sí en serie. Una célula fotovoltaica 7 comprende una capa 4 de un material TC depositado sobre el sustrato 2, un apilamiento 3 de materiales fotovoltaicos depositado sobre la capa de TC 4 y un electrodo metálico 5. Las células están unidas entre sí por unas interconexiones formadas por una banda de contacto eléctrico 6 entre el electrodo TC 4 de una célula 7 y el electrodo trasero 5' metálico de la célula siguiente 7'. El sustrato 2 es un sustrato plano situado en un plano XY de un sistema de referencia XYZ. La figura 1B muestra por transparencia la banda de contacto 6, esta banda 6 se extiende sobre toda la longitud L' de una célula 7.

La capa 4 TC de la célula fotovoltaica de la figura 1A tiene un espesor no uniforme a través de su superficie. Más precisamente, el espesor e de la capa TC es máximo al nivel de la interconexión 6 y disminuye en función de la distancia d_x a esta interconexión.

Esta estructura de la capa 4 TC permite obtener un compromiso entre las propiedades ópticas y eléctricas de la capa 4. De hecho, las propiedades de la capa 4 TC varían con la posición con respecto a la interconexión en el módulo, como se ha indicado esquemáticamente en la figura 1A. En la proximidad de la interconexión, las corrientes eléctricas (10) generadas por el material fotovoltaico y recogidas por el electrodo transparente conductor (representadas por unas flechas) en la célula se añaden y el espesor relativamente más importante de la capa TC permite incrementar su conductancia (o disminuir su resistencia de capa R_s). Al contrario, lejos de la interconexión, circula menos corriente, siendo el espesor de la capa 4 más escaso, su transparencia está mejorada, lo que permite maximizar la recogida de luz. Este doble efecto está esquemáticamente representado en la figura 2. La figura 2 representa un esquema en corte de una capa TC cuyas propiedades ópticas (absorción α) y eléctricas (R_s) varían sobre la anchura L de una célula fotovoltaica. En este esquema, las propiedades optoelectrónicas de la capa 4 varían con la posición. Las variaciones de espesor local y/o propiedades optoelectrónicas de la capa electrodo transparente conductora 4 permiten optimizar el compromiso entre conductividad y transparencia.

La invención se refiere igualmente a diferentes modos de realización de capas de TC para módulo fotovoltaico, teniendo la capa TC de cada célula de un módulo un espesor y/o unas características optoelectrónicas no uniformes con respecto a una zona de contacto eléctrico de interconexión entre células unidas en serie.

Las figuras 3A y 3B representan esquemáticamente en corte dos modos de realización de esta no uniformidad de espesor de la capa 4 TC. Según un primer modo de realización (figura 3A), la variación de espesor de la capa 4 es una variación continua del espesor de la capa con respecto al punto de interconexión de cada célula. En el primer modo de realización, las variaciones del espesor en la dirección perpendicular al plano de la página no presentan ninguna ventaja, pero pueden existir. Este primer modo de realización corresponde a una variación continua de las propiedades del material TC, ilustrada esquemáticamente en la figura 3C.

Según un segundo modo de realización (figura 3B), la variación de espesor de la capa 4 es una variación gradual o discontinua por escalones de espesor constante. En este segundo modo de realización, las variaciones del espesor en la dirección perpendicular al plano de la página no presentan ninguna ventaja, pero pueden estar presente. Este segundo modo de realización corresponde a una variación discontinua de las propiedades del material TC, ilustrada esquemáticamente en la figura 3D.

Se pueden utilizar ventajosamente otros perfiles de variación de espesor de la capa TC, con el fin de optimizar las propiedades del módulo fotovoltaico.

La invención se refiere igualmente a diferentes procedimientos de fabricación de capas de TC de espesor no uniforme para módulo fotovoltaico. Los procedimientos descritos tienen como propósito modificar el espesor local de una capa TC de célula fotovoltaica en lugar de sus propiedades físicas intrínsecas. Las técnicas descritas no excluyen la utilización de una etapa suplementaria de separación eléctrica de los electrodos, por ejemplo, por grabado láser.

Una primera categoría de procedimiento de fabricación de capa TC para módulo fotovoltaico se refiere a unos procedimientos de depósito.

Una técnica de depósito habitualmente utilizada es la pulverización de un material diana 11 sobre un sustrato 2. En el caso de células a base de una franja de silicio cristalino o policristalino, esta franja sirve de sustrato para el depósito del electrodo TC. En el caso de células de capas delgadas en configuración substrate, la capa TC se deposita sobre las capas activas, estando las capas activas previamente depositadas sobre el sustrato.

Proponemos diferentes procedimientos de pulverización que permiten obtener directamente una capa TC que tiene un perfil de espesor buscado.

En un 1^{er} procedimiento de pulverización continua, donde el sustrato 2 es móvil durante el depósito, utilizamos una máscara 8, cuya una vista de lado se presenta en la figura 4A. La máscara tiene la forma de diente de sierra, donde

el espaciado entre dos dientes corresponde a la anchura L de una célula fotovoltaica (figura 4B). Un lado de cada diente es plano para definir bien la separación entre dos células. La máscara puede ser de metal delgado y los extremos de los dientes pueden estar autosoportados (vista desde arriba, figura 4B) o soportados por una barra lateral 8' (figura 4E), lo que depende de la rigidez y de las dimensiones de la máscara. Como el sustrato es móvil en traslación en la dirección X durante el depósito, la superficie está expuesta gradualmente, la capa 4 se deposita únicamente sobre la superficie expuesta y se obtiene un perfil de espesor variable según una dirección. Una vista en sección del perfil del material (a', b' y c') depositado en tres lugares (a, b y c), es decir, en tres instantes del procedimiento, se presenta en la figura en la figura 4C. El movimiento relativo del sustrato con respecto a la máscara 8 es preferentemente continuo para que las variaciones en el espesor de la capa 4 TC estén presentes en una dirección solamente. Con un movimiento continuo, el motivo de la máscara se reproduce en el espesor de la capa depositada; un motivo que comprende unos triángulos rectos produce una variación lineal en el espesor (figura 3A), un motivo que comprende unas curvas produce una variación no lineal y un motivo discontinuo produce un perfil de espesor discontinuo, como, por ejemplo, se representa en la figura 3B. Este procedimiento es útil igualmente en un modo de realización donde la máscara es móvil en traslación.

En un 2º procedimiento de pulverización estacionario, donde el sustrato es fijo durante el depósito, se propone otra técnica de enmascaramiento, que utiliza dos máscaras complementarias 9 y 9' como se representan en la figura 5B. Cada máscara 9, 9' comprende unas aberturas cuya anchura corresponde a la anchura L de una célula fotovoltaica y unas zonas de enmascaramiento de anchura L idéntica. La superficie de las máscaras 9 y 9' cubre la superficie de un módulo fotovoltaico. Las máscaras 9 y 9' están colocadas inicialmente de manera que las aberturas de las máscaras 9 y 9' coincidan. Durante la pulverización de la capa 4 de TCO, la primera máscara 9 se desplaza en una dirección hasta que las aberturas de las máscaras 9 y 9' ya no se superpongan (secuencia 5C-5D). A continuación, la segunda máscara 9' se desplaza en la dirección opuesta, hasta que las aberturas de las máscaras 9 y 9' coincidan de nuevo (secuencia 5E-5F). Este procedimiento permite producir unas capas 4 TC de espesor variable según la dirección de desplazamiento de las máscaras 9 y 9'. En este procedimiento, la velocidad de desplazamiento de las máscaras determina el perfil de espesor de la capa resultante - una velocidad constante produce un perfil lineal, una velocidad variable produce un perfil no lineal y unas paradas producen un perfil con unas discontinuidades de espesor.

Una segunda categoría de procedimiento de fabricación se refiere a unos procedimientos de grabado del material TC después de depósito.

Una técnica habitualmente utilizada para grabar y texturar algunas capas de TC es un tratamiento químico en fase acuosa. Por ejemplo, la utilización de una solución diluida de HCl (0,5 %) graba el ZnO con una velocidad de grabado de aproximadamente 60 Å/s. La duración de exposición a la mezcla acuosa 18 determina la duración del grabado. No obstante, el grabado es generalmente uniforme sobre toda la superficie expuesta a la solución. La invención propone dos procedimientos de grabado en fase líquida, que utilizan unos tanques de grabado diferentes, para fabricar simultáneamente varias células fotovoltaicas 7, teniendo las capas 4 TC un perfil de espesor variable con respecto a una zona o una banda de contacto eléctrico 6, como se ha descrito más arriba.

Una primera estructura de tanque de grabado 12 se representa esquemáticamente en la figura 6. El tanque 12 comprende una serie de recipientes 13, 13', 13'', cuyo número corresponde al número de células de un módulo fotovoltaico. El borde superior 14 de cada recipiente 13, 13', 13'' forma un rectángulo inclinado con respecto al fondo horizontal del recipiente. La abertura rectangular de un recipiente corresponde a la superficie de una célula y es estanca. Los recipientes 13, 13', 13'' están unidos de tal manera que el borde superior de un recipiente corresponde al borde inferior del recipiente siguiente (figura 7A). Los fondos de los recipientes están desviados los unos con respecto a los otros (figura 7A). Cada recipiente tiene al menos dos conexiones de fluidos: una conexión de llenado 15 y vaciado 16 en la parte inferior del recipiente y una conexión 17 para el escape del aire tan cercana como sea posible a la parte superior del recipiente.

Un 1º procedimiento de grabado acuoso que utiliza el tanque 12 de la figura 6 se ilustra en las figuras 7A-7D. El sustrato 2 sobre el que se deposita una capa 4 TC de espesor uniforme está colocado sobre el tanque 12 de manera que se tenga un contacto estanco todo alrededor del sustrato y entre cada recipiente (figuras 7A-7B). Los recipientes 13, 13', 13'' se llenan, a continuación, simultánea y progresivamente con la solución acuosa 18 (figura 7C). Estando la solución 18 en contacto sobre una duración más larga en la parte inferior de cada recipiente, el grabado de la capa 4 es más importante a este nivel que frente a la parte superior de cada recipiente. Esto puede realizarse retirando un volumen de aire fijo de cada recipiente a través de la salida de escape de aire 17. La velocidad a la que los recipientes se llenan determina el grabado relativo en los diferentes puntos de la superficie expuesta a la solución acuosa (figura 7C) y puede utilizarse para dominar el perfil del TC. Los recipientes se vacían, a continuación, simultáneamente (figura 7D), para permitir retirar el sustrato texturado y grabado realizado de este modo. El llenado y el vaciado simultáneos de los recipientes 13, 13', 13'' permiten obtener un perfil de grabado idéntico para cada célula del módulo sobre un mismo sustrato 2.

Una segunda estructura de tanque de grabado 12' se representa en la figura 8 y comprende igualmente una serie de recipientes 13, 13', 13'' unidos entre sí. El perímetro rectangular que define el borde 14 de un recipiente también es en este caso inclinado con respecto al fondo del recipiente. El tanque 12' tiene una sola conexión fluidica de llenado

15 y una sola conexión de vaciado 16 y cada recipiente 13, 13', 13" tiene una conexión de entrada-salida 17 para el escape del aire tan cercana como sea posible a la parte superior de cada recipiente.

5 Un 2º procedimiento de grabado acuoso que utiliza el tanque 12' de la figura 8 se ilustra en las figuras 9A-9E, con el fin de obtener un perfil como se ha descrito en la 1ª parte. Un módulo fotovoltaico 1 que comprende un sustrato 2 y una capa 4 TC de espesor inicialmente uniforme se coloca sobre el borde 14 del tanque 12' de manera colindante y estanca alrededor del sustrato y entre cada recipiente. Los recipientes 13, 13', 13" interconectados se llenan simultáneamente con la solución acuosa 18 a través de la conexión de llenado 15 (figura 9B), aunque se impida un llenado completo por el aire aprisionado 19 en cada recipiente, lo que evita cualquier grabado no controlado de la superficie de la capa 4 durante esta etapa. El aire aprisionado 19 se retira simultánea y progresivamente de todos los recipientes (figuras 9C-9D), que permite, de este modo, que la solución de grabado 18 entre en contacto con la capa TC y se la grabe en superficie. Después de grabado, la solución se retira por el "drenaje" (figura 9D). De ese modo, la velocidad a la que los recipientes se llenan y vacían determina la cantidad relativa de material grabado localmente en la superficie de la capa de TC de cada célula del módulo fotovoltaico y, por lo tanto, puede utilizarse para dominar el perfil final del TC. El llenado y el vaciado simultáneos de los recipientes permiten obtener, de este modo, un perfil de grabado idéntico sobre todas las células de un mismo módulo fotovoltaico.

20 La estructura de un electrodo transparente conductor para célula fotovoltaica de la invención comprende una capa 4 de TC de espesor y/o de propiedades optoelectrónicas variables en función de la distancia d_x a una zona o un punto de contacto eléctrico 6 de esta capa 4. Esta zona de contacto 6 puede ser una conexión entre la capa de TCO 4 y un electrodo exterior para extraer la corriente de la célula o una interconexión entre la capa de TCO de una primera célula 7 y un electrodo metálico de una segunda célula 7' en serie con la primera célula 7 en el módulo fotovoltaico 1. Las variaciones de espesor y/o de propiedades optoelectrónicas se eligen para mejorar la transparencia óptica de la capa de TCO donde la densidad de corriente es escasa y mejorar las propiedades conductoras de la capa de TCO donde la densidad de corriente es fuerte, de manera que se optimice el rendimiento global de un módulo fotovoltaico.

30 Según otro procedimiento de fabricación, la capa delgada transparente conductora de propiedades optoelectrónicas variables puede obtenerse por un procedimiento de recocido láser que consiste en exponer una capa delgada transparente conductora que tiene unas propiedades optoelectrónicas uniformes a un haz láser que comprende una longitud de onda susceptible de ser absorbida por el material TC. Una exposición selectiva de algunas zonas de la capa TC permite, de este modo, obtener una capa TC de propiedades optoelectrónicas variables en función de la duración de exposición y/o de la intensidad local del haz láser.

35 Según una variante de este modo de fabricación, el procedimiento comprende una etapa de depósito de una capa suplementaria adyacente a la capa delgada transparente conductora. En este caso, se entiende por capa adyacente ya sea una capa depositada en el interior de la capa delgada transparente conductora (en sándwich), ya sea una capa depositada entre la capa delgada transparente conductora 4 y el sustrato 2, ya sea también una capa depositada entre la capa delgada transparente conductora 4 y el apilamiento fotovoltaico de materiales activos 3. Según esta variante, la exposición de esta capa adyacente a un haz láser intenso que comprende al menos una longitud de onda absorbida por dicha capa adyacente permite transferir la energía absorbida por la capa adyacente a dicha capa delgada transparente conductora para producir una capa TC de propiedades optoelectrónicas variables.

45 Un módulo fotovoltaico de la invención puede realizarse según diversos procedimientos de fabricación de depósito y/o de grabado. En particular, la invención propone unos procedimientos de depósito de la capa transparente conductora (TC) y unos procedimientos de grabado después de depósito que permiten fabricar simultáneamente varias células de un mismo módulo. Los procedimientos de depósito comprenden una etapa de enmascaramiento para generar la estructura no uniforme de espesor y son convenientes para todas las clases de OTC. Los procedimientos de grabado comprenden una etapa de grabado químico y son convenientes particularmente para los TCO que requieren, por otra parte, una etapa de grabado para generar una texturación (ejemplo: ZnO:Al por pulverización por magnetrón) para las aplicaciones fotovoltaicas.

55 Los procedimientos descritos en este documento son relativamente sencillos, pero no son necesariamente los únicos que permiten fabricar unos módulos fotovoltaicos conformes con la invención.

La invención permite una mejora notable del rendimiento de los módulos fotovoltaicos sin gran aumento en la complejidad de estos módulos y aplicando los procedimientos de fabricación sencillos.

60 Una célula de un módulo fotovoltaico de la invención no utiliza una capa uniforme de TCO, sino que, al contrario, utiliza las características óptimas de una capa de TCO variables en función de la posición de la capa y de la distancia a la interconexión entre células.

REIVINDICACIONES

1. Módulo fotovoltaico (1) que comprende al menos dos células fotovoltaicas (7, 7') en serie, siendo cada célula (7, 7') de forma rectangular y comprendiendo respectivamente:
- 5 - un electrodo trasero de capa delgada (5, 5'),
- un apilamiento fotovoltaico de al menos dos materiales activos fotovoltaicos (3, 3') comprendido entre el electrodo trasero (5, 5') y un electrodo transparente conductor (TC) de capa delgada (4, 4');
- 10 siendo dicho electrodo TC (4, 4') adecuado para recoger y para transmitir una corriente eléctrica (10, 10') generada por el apilamiento fotovoltaico (3, 3'), y
- 15 estando las dos células fotovoltaicas (7, 7') unidas eléctricamente en serie por una banda de contacto eléctrico (6) que se extiende a lo largo de un lado adyacente a las dos células (7, 7'), estando dicha banda de contacto (6) comprendida entre el electrodo TC (4) de la primera célula (7) y el electrodo trasero (5) de la segunda célula (7');
- 20 caracterizado porque el espesor local (e) del electrodo transparente de capa delgada (4) de la célula (7) varía en función de la distancia a dicha banda de contacto eléctrico (6).
2. Módulo fotovoltaico (1) según la reivindicación 1, caracterizado porque las propiedades optoelectrónicas del electrodo transparente de capa delgada (4) varían en función de la distancia a dicha banda de contacto eléctrico (6).
3. Módulo fotovoltaico (1) según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el espesor local (e) y/o las propiedades optoelectrónicas del electrodo transparente de capa delgada (4) de una célula (7) decrecen linealmente a partir de la banda de contacto (6) según una dirección (X) en el plano de dicho electrodo transparente de capa delgada (4).
- 25 4. Módulo fotovoltaico (1) según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el espesor local (e) y/o las propiedades optoelectrónicas del electrodo transparente de capa delgada (4) de una célula (7) decrecen de manera no lineal a partir de la banda de contacto (6) según una dirección (X) en el plano de dicho electrodo transparente de capa delgada (4).
- 30 5. Módulo fotovoltaico (1) según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el material del electrodo TC (4) es un óxido transparente conductor de entre el óxido de estaño dopado al flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$), el óxido de zinc dopado con aluminio ($\text{ZnO}:\text{Al}$) o una aleación de óxidos metálicos (ITO).
- 35 6. Módulo fotovoltaico (1) según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque comprende una serie de células fotovoltaicas (7, 7', 7"...) idénticas depositadas sobre un mismo sustrato (2) y porque el apilamiento fotovoltaico de materiales activos (3, 3', 3"...) comprende silicio amorfo (a-Si:H), dopado o intrínseco.
- 40 7. Procedimiento de fabricación de un módulo fotovoltaico (1) según una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende una serie de N células fotovoltaicas (7, 7', 7"...) de formas rectangulares de anchura L, caracterizado porque la capa delgada transparente conductora (4, 4', 4"...) de espesor variable se deposita sobre un sustrato por pulverización catódica de un material TC a través de una máscara (8) que comprende N dientes de sierras de anchura L, aplicando al mismo tiempo durante la pulverización, una traslación relativa entre dicha máscara y dicho sustrato en la dirección (X) de los dientes de sierra.
- 45 8. Procedimiento de fabricación de un módulo fotovoltaico (1) según una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende una serie de N células fotovoltaicas (7, 7', 7"...) de anchuras L, caracterizado porque la capa delgada transparente conductora (4, 4', 4"...) de espesor variable se deposita por pulverización catódica de un material TC a través de dos máscaras (9, 9') que comprenden una serie de N hendiduras de anchura L y N zonas de pantalla de anchura L, siendo dichas máscaras (9, 9') secuencialmente móviles en traslación en dos direcciones opuestas.
- 50 9. Procedimiento de fabricación de un módulo fotovoltaico (1) según una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende una serie de N células fotovoltaicas (7, 7', 7"...) de formas rectangulares de anchura L, caracterizado porque la capa delgada transparente conductora (4, 4', 4"...) de espesor variable se deposita sobre un sustrato (2) por descomposición térmica de un precursor gaseoso a través de una máscara (8) que comprende N dientes de sierras de anchura L, aplicando al mismo tiempo durante la descomposición térmica, una traslación relativa entre dicha máscara y dicho sustrato en la dirección (X) de los dientes de sierra.
- 55 60 10. Procedimiento de fabricación de un módulo fotovoltaico (1) según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque comprende una etapa de depósito uniforme de una capa delgada transparente conductora (TC) y una etapa de grabado químico en fase líquida de dicha capa delgada TC por aplicación de dicha capa uniforme sobre el borde (14) superior de un tanque (12) que comprende N recipientes (13, 13', 13", 13"') de grabado y para cada recipiente unos medios de llenado (15) y de vaciado (16) de un líquido (18) adecuado para grabar el

material transparente conductor y unos medios de estanquidad entre cada recipiente, formando dicho borde superior (14) un plano inclinado con respecto al nivel horizontal del líquido en dichos recipientes (13, 13', 13'', 13'''), de manera que el llenado y el vaciado progresivo de los recipientes es adecuado para grabar de manera no uniforme la capa transparente conductora (4).

5 11. Procedimiento de fabricación de un módulo fotovoltaico (1) según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque comprende una etapa de depósito uniforme de una capa delgada transparente conductora y una etapa de grabado químico en fase líquida de dicha capa delgada por aplicación de dicha capa uniforme sobre el
10 borde (14) superior de un tanque (12') que comprende N recipientes de grabado (13, 13', 13'', 13''') que comprenden unos medios comunes de llenado (15) y de vaciado (16) de un líquido (18) adecuado para grabar el material transparente conductor y unos medios de escape (17) del aire de cada recipiente, formando dicho borde superior (14) un plano inclinado con respecto al nivel horizontal del líquido (18) en dichos recipientes (13, 13', 13'', 13'''), de manera que el escape (17) progresivo del aire de dichos recipientes es adecuado para grabar de manera no
15 uniforme la capa transparente conductora (4).

12. Procedimiento de fabricación de un módulo fotovoltaico (1) según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque comprende una etapa de depósito de una capa delgada transparente conductora y una etapa de exposición selectiva de algunas zonas de dicha capa delgada transparente conductora a un haz luminoso intenso, tal como un haz láser, que comprende al menos una longitud de onda absorbida por dicha capa delgada
20 transparente conductora, siendo la duración de exposición y/o de la intensidad local del haz láser variables en función de la distancia a la banda de contacto eléctrico (6) que se extiende a lo largo de un lado adyacente a dos células (7, 7') en serie, de manera que se obtenga una capa TC de propiedades optoelectrónicas variables en función de la distancia a dicha banda de contacto eléctrico (6).

25 13. Procedimiento de fabricación de un módulo fotovoltaico (1) según la reivindicación 12, caracterizado porque comprende, además, una etapa de depósito de una capa suplementaria adyacente a la capa delgada transparente conductora y una etapa de exposición de dicha capa adyacente a un haz luminoso intenso, tal como un haz láser, que comprende al menos una longitud de onda absorbida por dicha capa adyacente de manera que se transfiera la energía absorbida por la capa adyacente a dicha capa delgada transparente conductora (4).

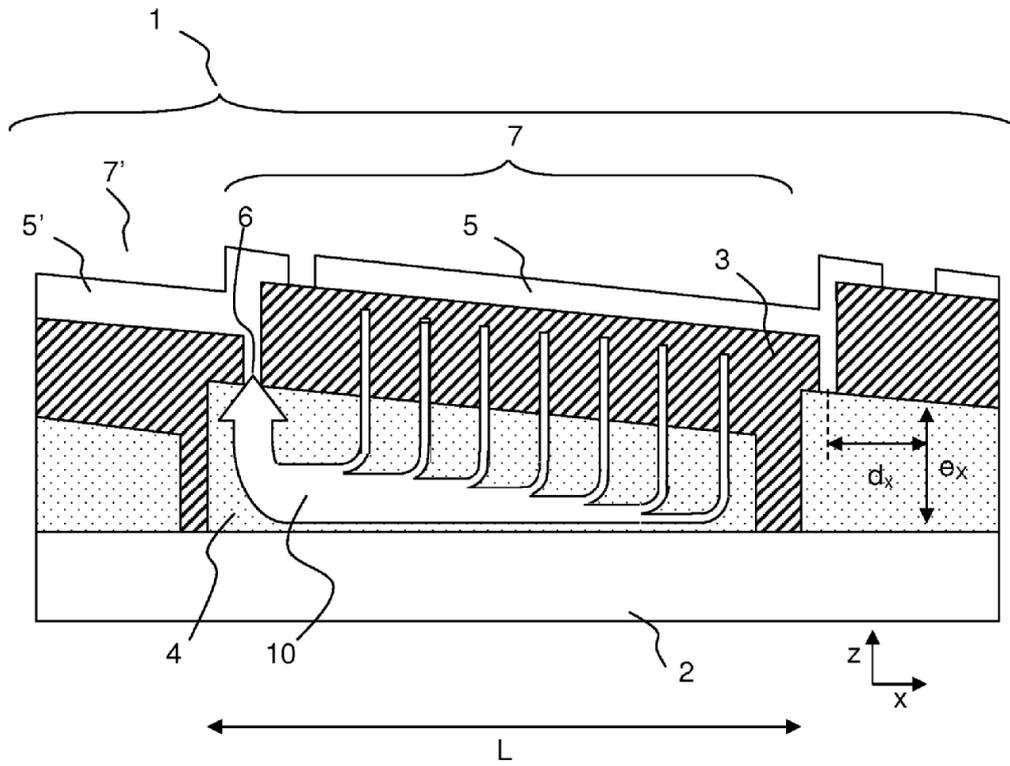


Figura 1A

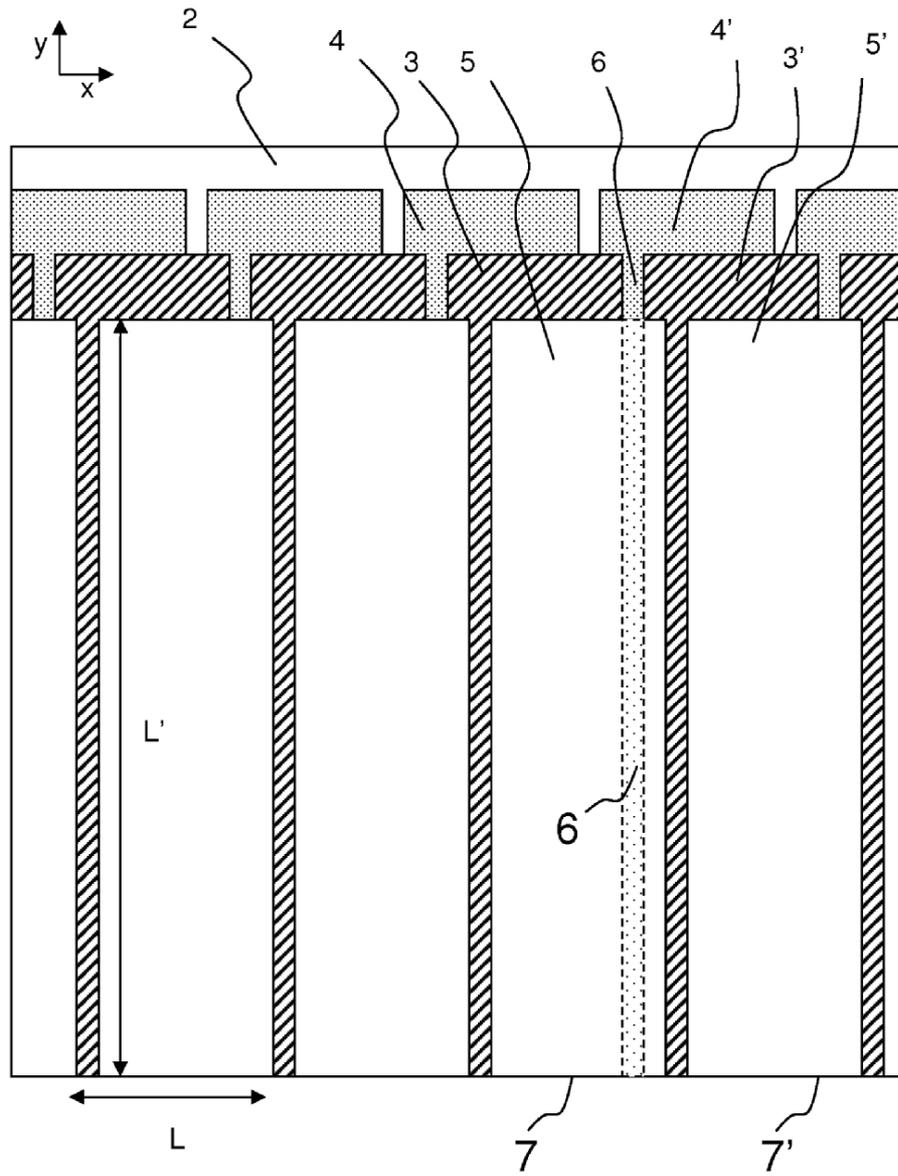


Figura 1B

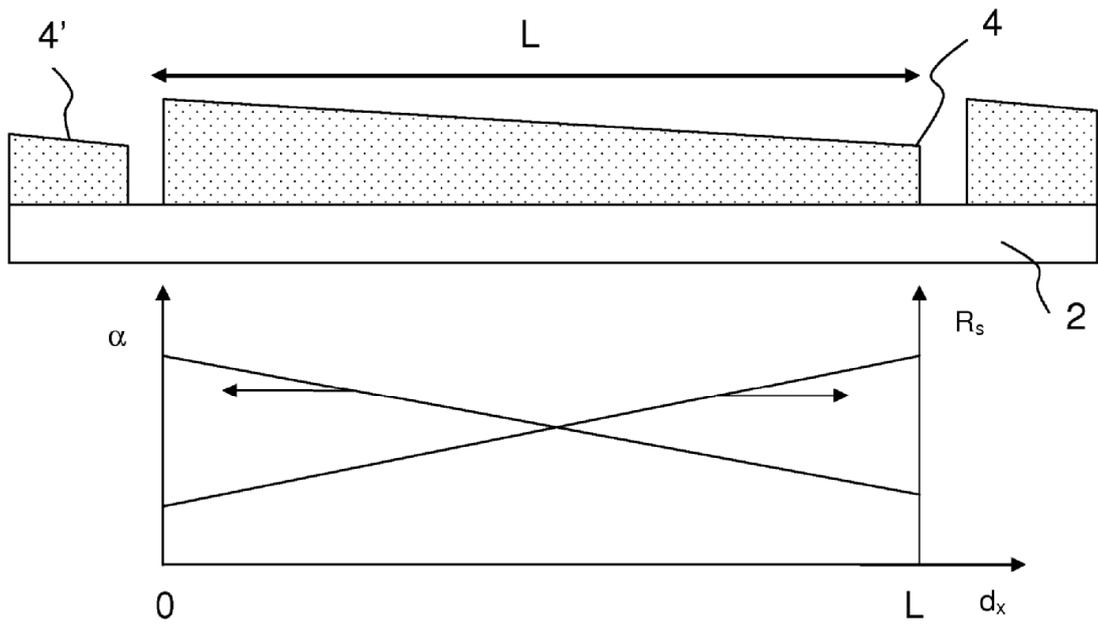


Figura 2

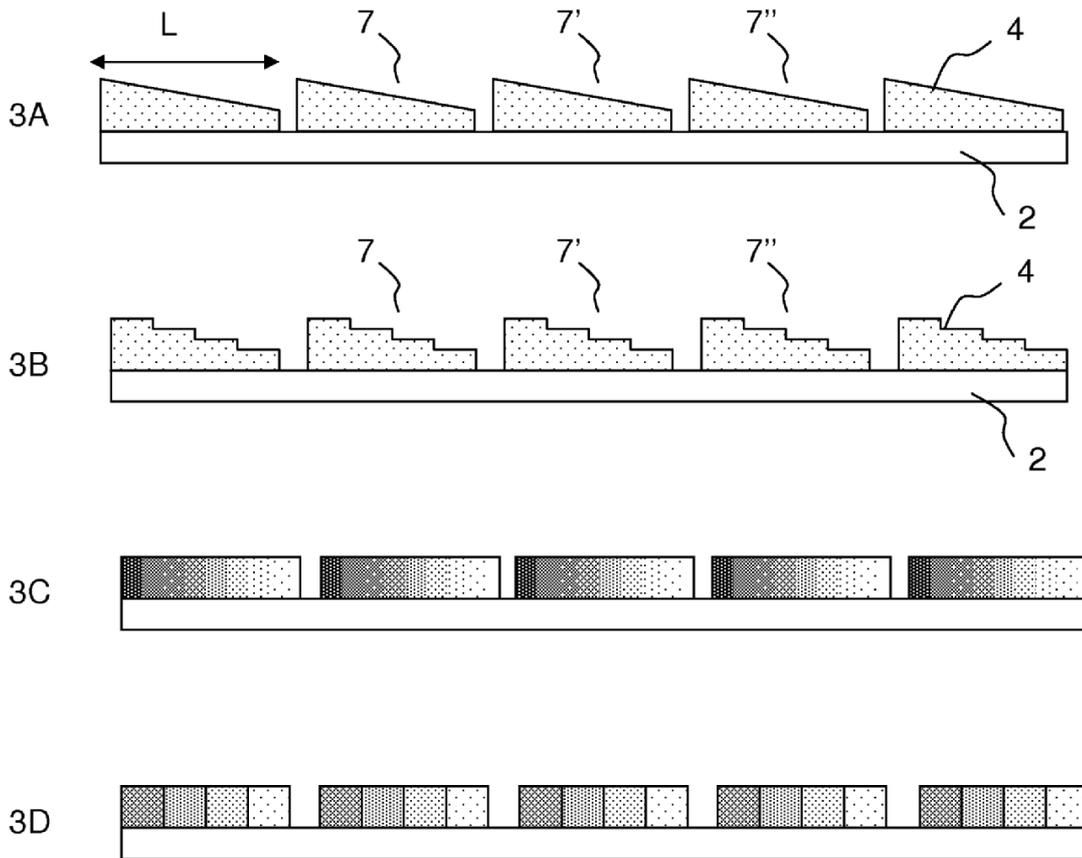
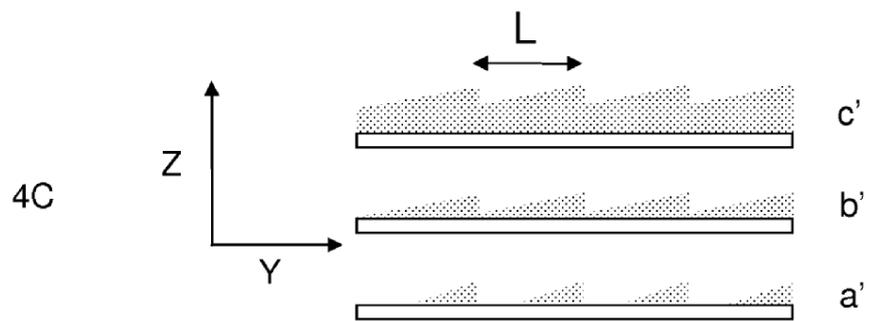
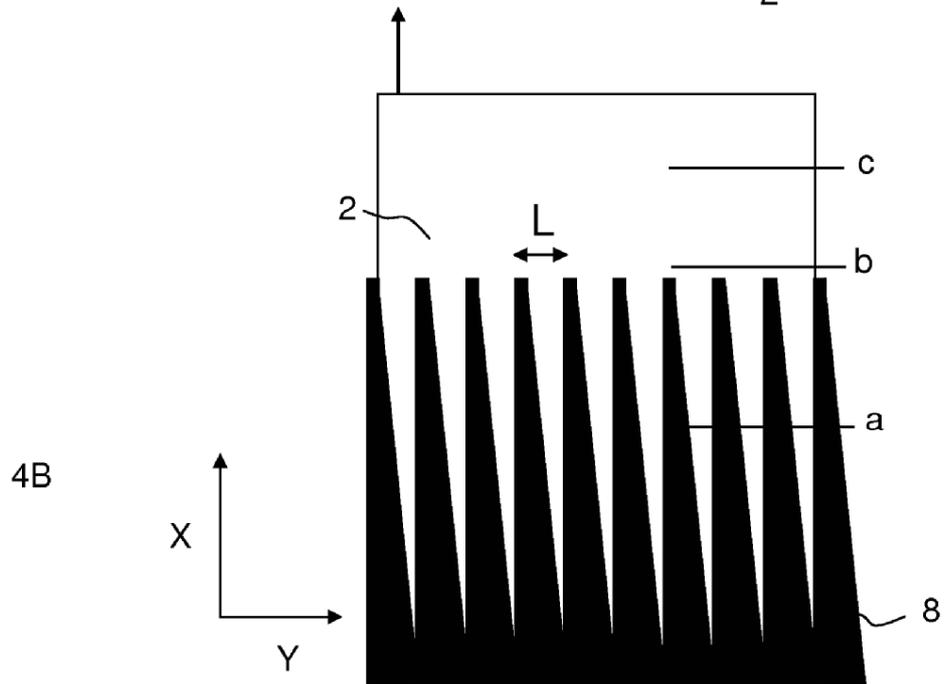
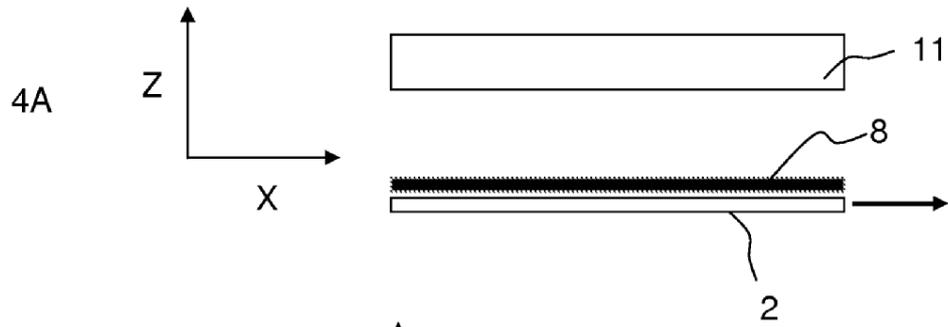


Figura 3



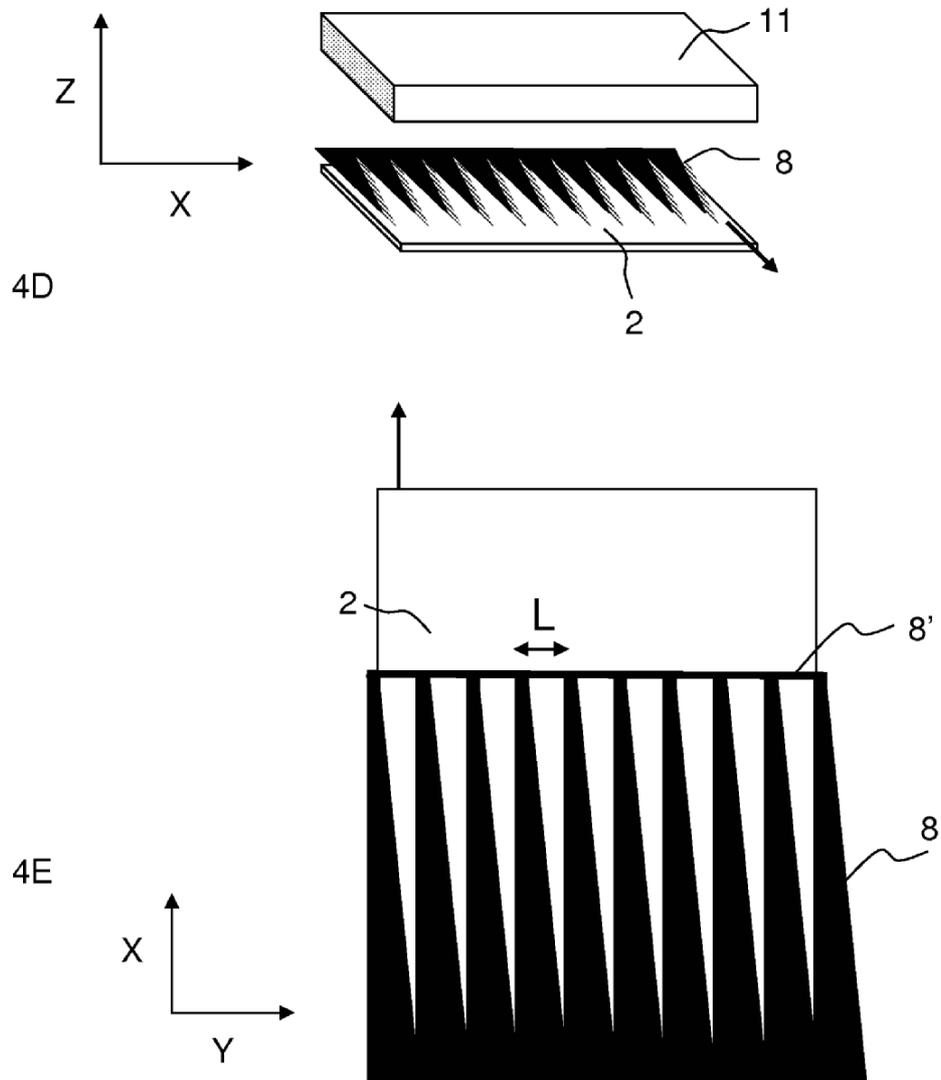


Figura 4

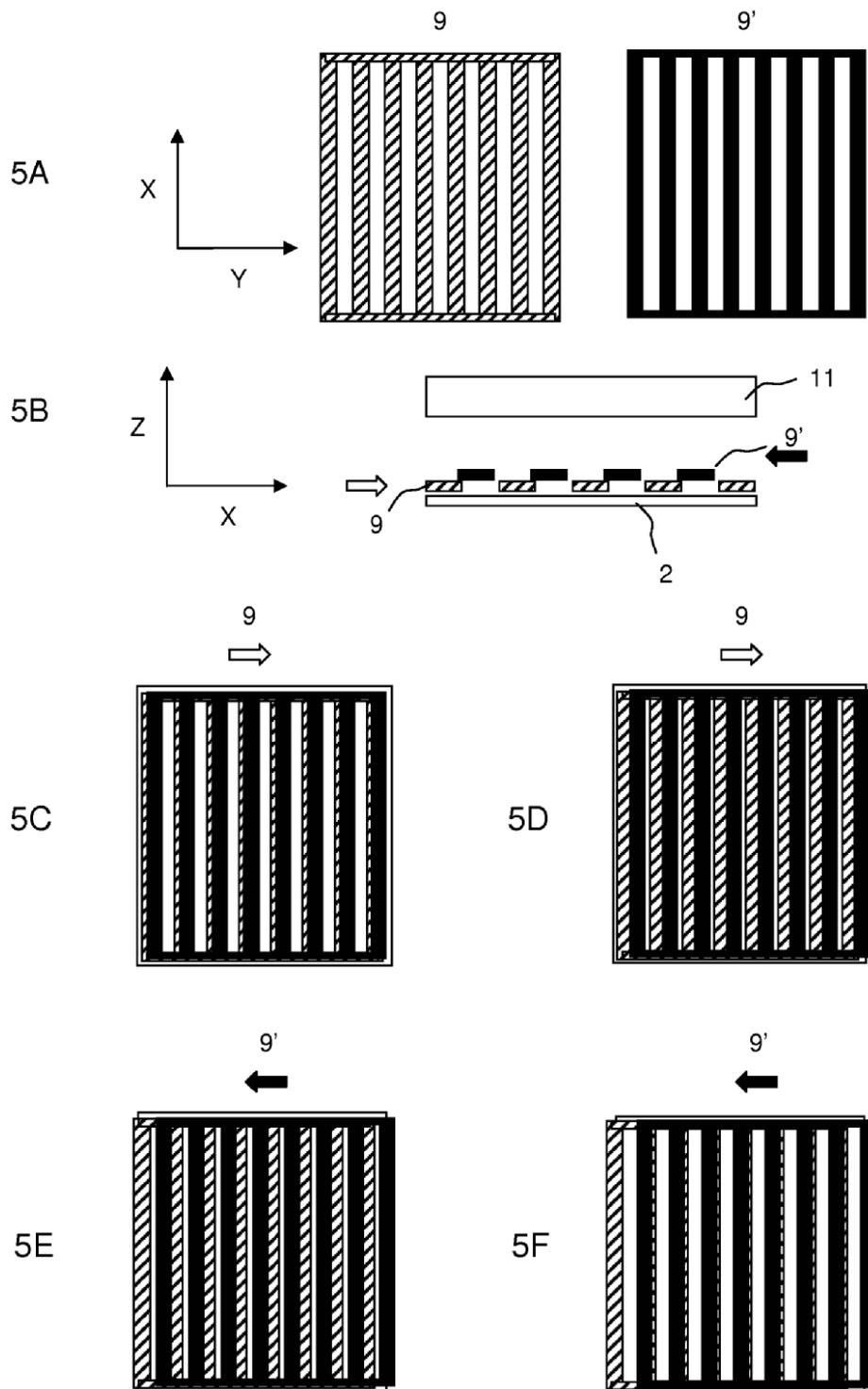


Figura 5

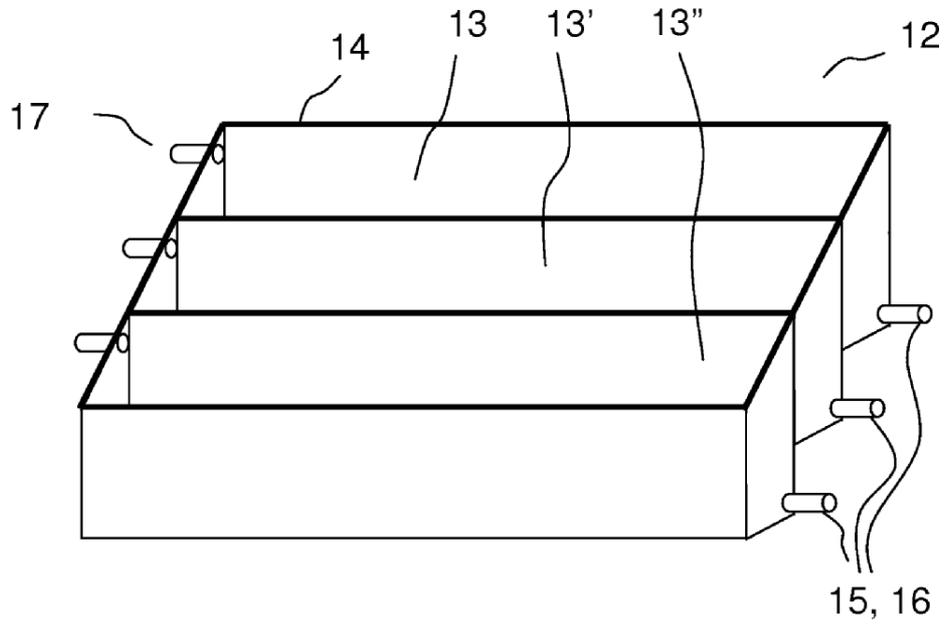


Figura 6

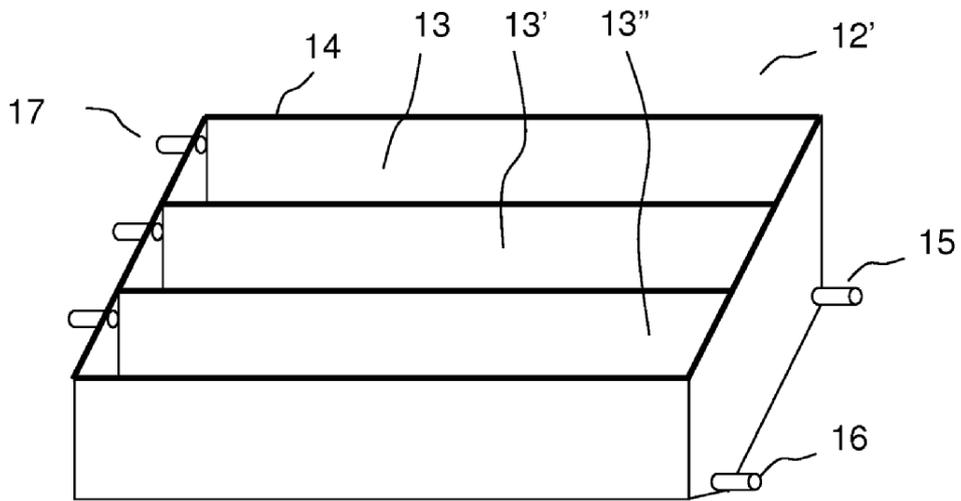


Figura 8

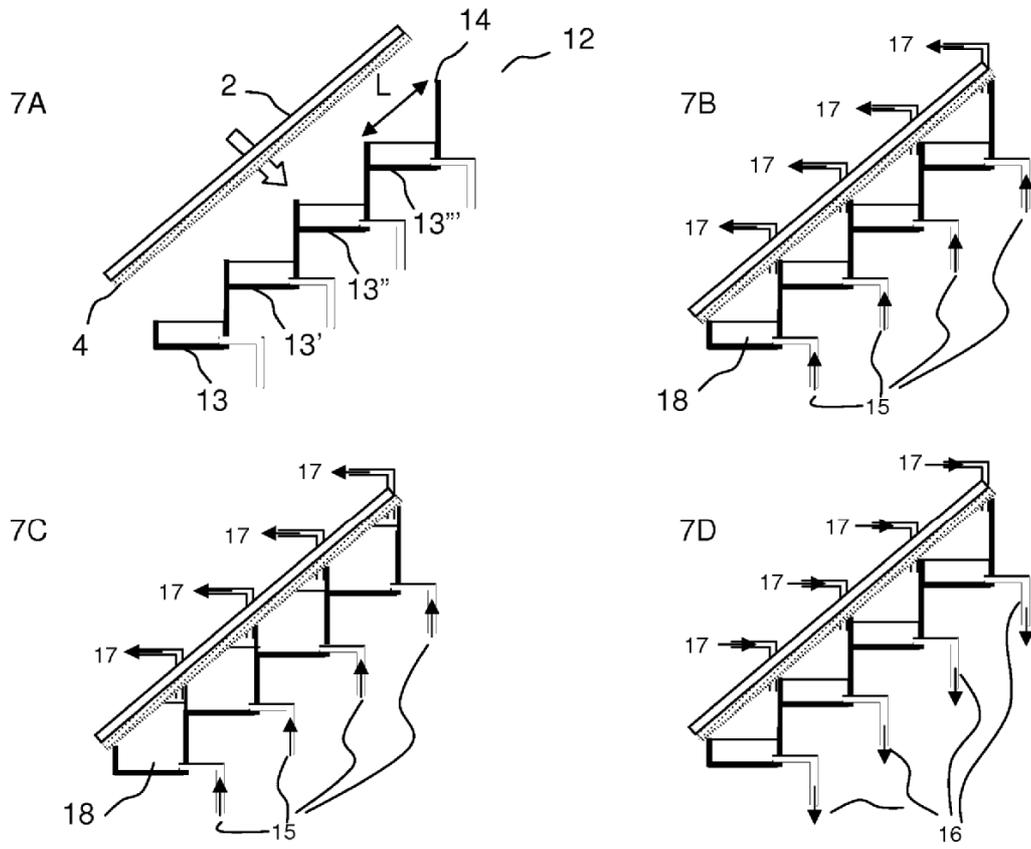


Figura 7

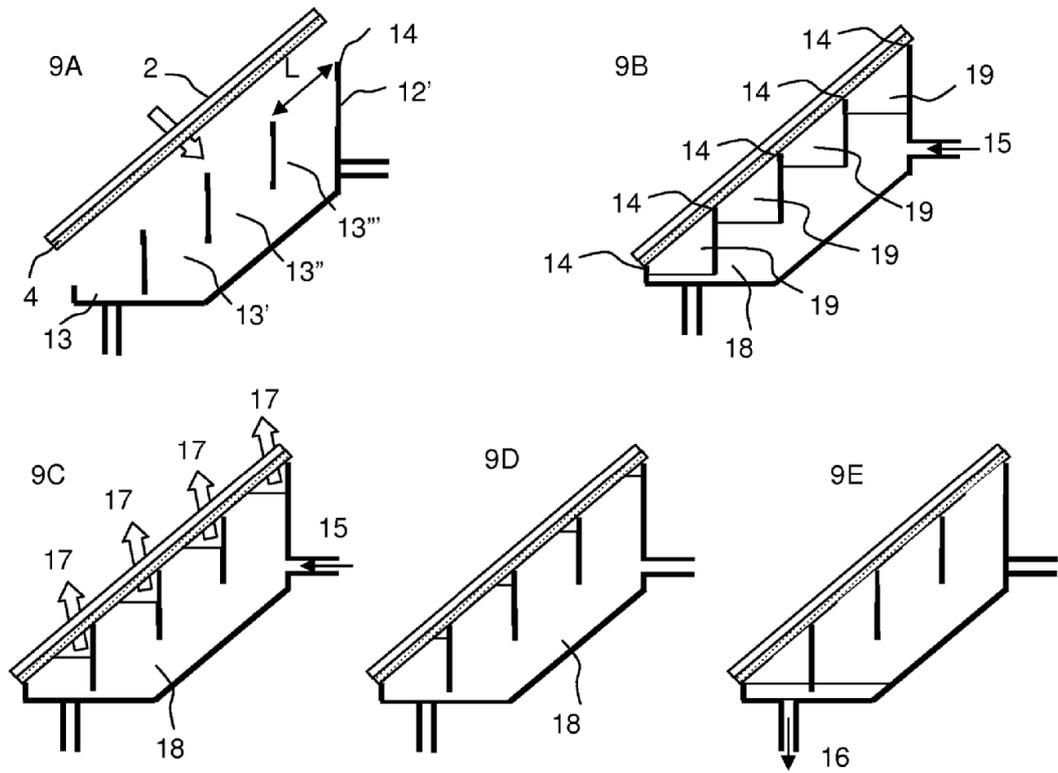


Figura 9