

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
PARIS  
—

①① N° de publication : **2 955 428**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **10 50255**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **H 01 L 31/18** (2013.01), H 01 L 31/042, C 25 D 5/10

①②

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤④ FABRICATION D'UNE STRUCTURE MULTICOUCHE POUR DES APPLICATIONS PHOTO-VOLTAIQUES A PARTIR DE CONDITIONS D'ELECTROLYSE PERFECTIONNEES.

②② Date de dépôt : 15.01.10.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 22.07.11 Bulletin 11/29.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 13.09.13 Bulletin 13/37.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *NEXCIS Société par actions  
simplifiée — FR.*

⑦② Inventeur(s) : GRAND PHILIPPE, JAIME FERRER  
SALVADOR, BROUSSILLOU CEDRIC, REUTER  
KATHLEEN B et HUANG QIANG.

⑦③ Titulaire(s) : NEXCIS Société par actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

**FR 2 955 428 - B1**



**Fabrication d'une structure multicouche pour des applications photovoltaïques à partir de conditions d'électrolyse perfectionnées**

5 L'invention concerne le domaine de la fabrication de composés I-III-VI à propriétés photovoltaïques, sous forme de couche mince.

10 Dans de tels composés, de stœchiométrie voisine de I-III-VI<sub>2</sub>, l'élément I de la première colonne de la table périodique des éléments peut être du cuivre (ou encore de l'argent, ou encore un mélange de ces éléments), l'élément III de la troisième colonne peut être de l'indium, du gallium, de l'aluminium ou un mélange de ces éléments, et l'élément VI de la sixième colonne peut être du sélénium, du soufre ou un mélange de ces éléments. Un tel composé présente globalement une structure cristallographique de type chalcopyrite.

15 Ce composé présente en particulier d'excellentes propriétés photovoltaïques. Il est alors intégré sous forme de couche mince, active, dans des cellules photovoltaïques, notamment dans des panneaux solaires.

20 Les techniques de dépôt d'une telle couche mince, sur substrat, sont diverses. Il peut s'agir d'un dépôt physique (par exemple par pulvérisation d'une cible), ou d'un dépôt chimique. La présente invention concerne cette deuxième technique de dépôt et en particulier la technique de dépôt par électrolyse. Le substrat (par exemple une couche mince de molybdène sur verre) devant recevoir le dépôt de la couche mince est prévu sur la surface d'une électrode immergée dans un bain d'électrolyse comportant des sels d'élément I et/ou d'élément III et/ou d'élément VI. Une tension est appliquée à l'électrode (par rapport à une électrode de référence au sulfate mercurique) pour initier le dépôt. Toutefois, de tels bains sont réputés instables à cause de la présence de l'élément VI dans le bain. Ainsi, il pourrait être envisagé de faire croître une couche de stœchiométrie globale voisine de I-III par exemple et traiter ensuite la couche obtenue par apport ultérieur d'élément VI. Toutefois, ici encore, la croissance de la couche I-III

25

30

par électrolyse peut s'avérer instable et en particulier le contrôle de la stoechiométrie de l'alliage I-III dans la couche finale n'est pas assuré.

5 Il est donc préféré actuellement de déposer une structure multicouche selon une séquence de couches élémentaires (par exemple une couche d'élément I, puis une couche d'élément III, puis une couche d'élément I, puis une couche d'élément III, etc.), puis d'appliquer un traitement thermique (typiquement un recuit selon une séquence choisie d'élévation en température, de maintien en température et d'abaissement en température) pour obtenir une structure « inter-mixée », donc  
10 mélangée, de stoechiométrie globale I-III.

L'apport en élément VI peut être réalisé ultérieurement (par traitement thermique de sélénisation et/ou sulfuration) ou en même temps que le recuit précité pour obtenir la stoechiométrie désirée I-III-VI<sub>2</sub>.

15 Les couches obtenues sont homogènes et présentent des propriétés photovoltaïques satisfaisantes, en procurant ainsi de bons rendements aux cellules photovoltaïques intégrant de telles couches minces.

20 Dans ce type de technique connue, il faut néanmoins, après chaque dépôt de couche mince élémentaire I ou III, sortir l'électrode du bain, changer le bain d'électrolyse et replonger l'électrode dans un nouveau bain, autant de fois que le nombre de couches élémentaires prévues dans la structure multicouche.

25 Cette technique, bien qu'ayant montré des résultats satisfaisants, reste lourde à appliquer industriellement. Il est actuellement recherché une simplification de ce procédé.

La présente invention vient améliorer la situation.

30 Elle propose à cet effet un procédé du type comprenant donc les étapes :

- électro déposer une structure multicouche comportant une succession de couches élémentaires d'éléments respectifs X et Y, sur la surface d'une électrode formant un substrat, X étant un élément parmi les éléments I et III et Y étant l'autre des éléments I et III,
- 5 - inter-mixer les couches élémentaires de la structure multicouche, et incorporer au moins un élément VI dans la structure pour obtenir le composé I-III-VI.

En particulier, dans le procédé au sens de l'invention, l'étape d'électro-dépôt est réalisée à partir d'un même bain d'électrolyse incluant des sels comprenant des  
10 éléments I et III, en faisant varier alternativement une puissance électrique appliquée à l'électrode pour obtenir au moins une alternance relative d'une couche majoritairement d'élément X et d'une couche majoritairement d'élément Y.

Ainsi, il est possible, au sens de l'invention, de réaliser une structure multicouche à  
15 partir d'un seul bain d'électrolyse, simplement en faisant varier la puissance électrique appliquée à l'électrode (en tension ou en densité surfacique de courant), ce qui crée une alternance dans la composition de la couche en cours de dépôt.

Par exemple, il est possible de faire varier la tension appliquée à l'électrode (par  
20 rapport à une électrode de référence) pendant l'étape d'électro-dépôt entre au moins une valeur basse et au moins une valeur haute. Ces valeurs haute et basse peuvent être différentes d'une alternance à l'autre. On observe alors, comme décrit en détails plus loin, qu'une valeur basse en tension favorise le dépôt d'une couche riche en élément III tandis qu'une valeur haute en tension favorise plutôt le dépôt d'une couche riche en  
25 élément I.

En variante ou en complément, il est possible de faire varier aussi la densité surfacique de courant appliquée à l'électrode pendant l'étape d'électro-dépôt entre au moins une  
30 valeur basse et au moins une valeur haute (qui peuvent être différentes d'une alternance à l'autre). On observe alors qu'une valeur basse en densité favorise le dépôt

d'une couche riche en élément III tandis qu'une valeur haute en densité favorise plutôt le dépôt d'une couche riche en élément I.

5 D'après les essais réalisés et dont la figure 2 décrite ci-après résume les résultats, il apparaît en réalité que les couches dites riches en élément I ci-avant ne comportent finalement l'élément III qu'en quantité négligeable. En revanche, pour des concentrations d'un même ordre de grandeur de l'élément I et de l'élément III (sous forme de sels) dans le bain d'électrolyse, il est observé que la couche dite « riche en élément III » ci-avant comporte minoritairement de l'élément I.

10

Ainsi, dans un mode de réalisation de l'invention, on prévoit que le bain d'électrolyse comporte initialement une concentration plus élevée en élément III qu'en élément I.

15

Dans ces conditions, une valeur basse en tension et/ou en densité favorise le dépôt d'une couche d'élément III, tandis qu'une valeur haute en tension et/ou en densité favorise le dépôt d'une couche d'élément I. On choisit à cet effet un rapport de concentrations entre l'élément I et l'élément III dans le bain d'électrolyse (avec plus d'élément III que d'élément I dans le bain) qui rend alors la teneur en élément I pratiquement négligeable dans la couche d'élément III, lorsqu'une valeur basse en tension et/ou en densité est appliquée.

20

De façon avantageuse, il a été observé que le procédé au sens de l'invention permet de contrôler très finement l'épaisseur des couches élémentaires déposées. Typiquement, il est possible de contrôler l'épaisseur de chaque couche élémentaire à l'échelle nanométrique (voire atomique), en changeant subitement la tension appliquée ou la densité de courant surfacique.

25

Comme on le verra plus loin dans un exemple de réalisation, il est possible d'obtenir des couches élémentaires aussi fines qu'une vingtaine de nanomètres chacune, par exemple, alors que la technique de dépôt de couche élémentaire de l'art antérieur, avec changement de bain, ne permettait pas d'obtenir des couches élémentaires aussi fines

30

et en conservant une bonne uniformité. Il en résulte, selon un autre avantage qu'apporte la présente invention, une inter-mixtion plus facile et plus homogène lors de l'étape de traitement thermique précitée, laquelle étape peut alors durer moins longtemps que dans l'art antérieur.

5

Même si le but de cette étape de recuit est de fournir une structure de stœchiométrie homogène en épaisseur, il pourra être observé une trace du procédé au sens de l'invention dans une couche obtenue par un tel procédé, consistant en une très légère variation de concentration en alternance, dans le sens de l'épaisseur de la couche, avec des régions successives respectivement plus riches en élément I et plus riches en élément III. Cette couche sera alors remarquable en ce que ces alternances de concentration pourront être espacées de quelques dizaines de nanomètres au plus.

10

A ce titre, la présente invention vise aussi un composé I-III-VI pour des applications photovoltaïques, sous forme de couche mince, obtenu par le procédé au sens de l'invention.

15

L'invention vise aussi une cellule photovoltaïque comprenant une couche mince de composé I-III-VI au sens de l'invention. Par exemple, une fois la couche mince I-III-VI obtenue, la fabrication de la cellule complète peut s'effectuer, de façon connue en soi, par le dépôt d'autres couches minces sur la couche I-III-VI (par exemple d'une couche de sulfure de cadmium semi-conductrice (de type n pour réaliser une jonction p-n), d'une couche d'oxyde de zinc pour former une fenêtre transparente, de couches de contact ohmique, etc.).

20

25

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à l'examen de la description détaillée ci-après, et des dessins annexés sur lesquels :

30

- la figure 1 représente schématiquement un bain d'électrolyse pour la mise en œuvre de l'invention ;
- la figure 2 illustre les gammes de tension ou de densité surfacique de courant à choisir pour électro-déposer une couche riche en cuivre, ou plutôt riche en indium ;

- la figure 3 illustre un exemple de séquence de variations de tension appliquée en fonction du temps pour déposer huit alternances de couches élémentaires de cuivre et d'indium ;
- la figure 4 montre schématiquement une couche obtenue par application de la séquence de la figure 3.

5

On se réfère tout d'abord à la figure 1 sur laquelle un bain d'électrolyse B comporte au moins des sels d'élément I tel que du cuivre par exemple et d'élément III tel que de l'indium par exemple. L'électrolyse conduit au dépôt d'une couche mince sur la surface d'une électrode CA revêtue d'une couche conductrice, par exemple de molybdène, formant ainsi un substrat pour accueillir la couche électro-déposée. Ici, le bain est préférentiellement agité par exemple par des moyens mécaniques AG pour mélanger les espèces du bain B. L'électrode CA est ici une cathode, étant entendu qu'une anode, non représentée, est aussi prévue dans le bain B.

15

Au sens de l'invention, on fait varier la tension E appliquée à l'électrode CA (ou, de façon équivalente, la densité de courant surfacique comme on le verra plus loin) par rapport à une électrode de référence REF (au sulfate mercurieux), pour déposer sélectivement l'élément I ou l'élément III sur la surface de la cathode CA.

20

Dans l'exemple décrit, le bain comporte une concentration de 0,25 M de sulfamate d'indium,  $5 \cdot 10^{-3}$  M de sulfate de cuivre et des sels de support favorisant l'électrolyse tels que du NaCl, du sulfamate de sodium, de l'acide sulfamique et autres additifs. On peut prévoir en outre des sels d'argent, de gallium, d'aluminium, ou autres éléments I ou III.

25

En référence à la figure 2 représentant la courbe voltampérométrique d'une telle solution d'électrolyse, la notation « E (V MSE) » désigne le potentiel E, en volts, de l'électrode CA par rapport au potentiel de l'électrode au sulfate mercurieux, noté « MSE ». Il apparaît alors que les faibles tensions E (en abscisses) correspondent à de faibles densités de courant surfacique (en ordonnées). Dans une telle première région

30

R1 de faibles densités, l'espèce atomique parmi le cuivre et l'indium qui est favorisée pour le dépôt par électrolyse est le cuivre. Une couche électro-déposée avec le bain B décrit ci-avant est alors élémentaire et ne comporte pratiquement que du cuivre pur.

5 Cette région R1 est suivie d'une région R2 où les valeurs plus élevées de tensions E correspondent à des valeurs de densité de courant plus importantes. Dans cette région R2, les deux espèces atomiques, cuivre et indium, peuvent être co-déposées. Le choix judicieux du rapport de concentration In/Cu dans le bain favorise alors le dépôt d'indium par rapport à celui du cuivre. En effet, pour des valeurs de concentrations  
10 équivalentes en indium et en cuivre dans le bain, il a été observé que la couche électro-déposée à de telles valeurs de tension ou de densité (région R2) comporte du cuivre, mais plus d'indium que de cuivre. C'est pourquoi il est choisi dans le bain B décrit ci-avant un rapport d'environ 50 fois plus d'indium que de cuivre.

15 En appliquant ainsi une tension ou une densité de courant de la région R2 au bain B décrit dans l'exemple donné ci-avant (avec un rapport In/Cu alors de 50), on obtient une couche pratiquement pure d'indium (avec une quantité négligeable de cuivre).

Plus généralement, ce rapport peut être étendu à une gamme plus large (par exemple de  
20 20 à 100) en rapport de concentrations In/Cu, car la valeur d'un tel rapport peut dépendre aussi des agents complexants présents dans le bain (chlorures, sulfamates, sulfates, etc.). Plus généralement encore, le rapport de concentrations de l'élément III par rapport à l'élément I (avec d'autres espèces que l'indium et/ou le cuivre) peut être dans une gamme encore plus étendue, par exemple de 10 à 200.

25 En effet, il a été constaté que la tendance illustrée sur la figure 2, avec une séparation des plages de densités et/ou de tensions pour favoriser le dépôt d'une espèce par rapport à l'autre, pouvait être généralisée à d'autres espèces que le cuivre et l'indium, comme par exemple le gallium en tant qu'élément III comme décrit plus en détails plus  
30 loin.



En référence à la figure 3, on a appliqué huit alternances de densité de courant à  $-0,5$  mA/cm<sup>2</sup> pendant 200 secondes (pour la croissance de couches élémentaires de cuivre) et à  $-50$  mA/cm<sup>2</sup> pendant 6 secondes (pour la croissance de couches élémentaires d'indium), avec le bain B décrit précédemment. Il en résulte, comme représenté sur la figure 3, une variation correspondante de la tension E en fonction du temps t donné en secondes. On obtient alors la structure de la figure 4 (vue en coupe par microscopie électronique en transmission à balayage), sur laquelle l'épaisseur e d'une couche élémentaire est ici d'une vingtaine de nanomètres. Il n'est représenté ici que deux alternances pour montrer cet écart e. L'homme du métier peut apprécier la rugosité de ces couches élémentaires, qui peut être mesurée comme étant inférieure à 5 nanomètres sur la figure 4. Une aussi bonne uniformité surpasse les résultats habituellement obtenus dans l'art antérieur.

Par ailleurs, cette épaisseur e peut dépendre du schéma choisi d'impulsions de densité de courant (schéma du type représenté sur la figure 3). Cette épaisseur e peut ainsi être contrôlée en faisant varier la densité de courant appliquée ou plus simplement encore en faisant varier la durée de chaque application (sous forme d'impulsion) de densité de courant.

Une réalisation possible consiste par exemple à déposer une succession de couches (Cu-In)<sub>n</sub>, n étant égal à 8, de sorte que la quantité totale de cuivre soit comprise entre 42 mmol/m<sup>2</sup> et 70 mmol/m<sup>2</sup> et la quantité d'indium soit comprise entre 25 mmol/m<sup>2</sup> et 41 mmol/m<sup>2</sup> tout en conservant un précurseur globalement riche en cuivre, c'est-à-dire avec un rapport atomique Cu/In supérieur à 1 et préférentiellement dans l'intervalle [1,2 ; 1,8]. De cette manière, les couches élémentaires de cuivre et d'indium ont une épaisseur de l'ordre de 40 à 60 et de 50 à 80 nm respectivement. Un traitement thermique à basse température de l'ordre de 155°C pendant une durée comprise entre 10 et 60 minutes permet de compléter l'homogénéisation de l'alliage comprenant les éléments Cu-In. Cet alliage peut ensuite être porté à une température comprise entre 400 et 600°C dans une enceinte contenant l'élément soufre et être maintenu à cette température pendant une durée comprise entre 60 et 500 secondes afin de former le

composé  $\text{CuInS}_2$  recherché, avec avantageusement une fine couche de binaire Cu-S en surface du composé  $\text{CuInS}_2$ .

Dans une autre réalisation, il peut être prévu de déposer une succession de couches  
5 (Cu-In) $_n$ ,  $n$  étant supérieur ou égal à 16, de sorte que la quantité totale de cuivre soit comprise entre 42 mmol/m<sup>2</sup> et 70 mmol/m<sup>2</sup> et la quantité d'indium soit comprise entre 25 mmol/m<sup>2</sup> et 41 mmol/m<sup>2</sup> tout en conservant un précurseur globalement riche en cuivre, c'est-à-dire avec un rapport atomique Cu/In supérieur à 1 et préférentiellement dans l'intervalle [1,2 ; 1,8]. De cette manière, avec un nombre de bicouches  
10 (alternances Cu-In) égal à 16, les couches élémentaires de cuivre et d'indium ont une épaisseur de l'ordre de 20 à 33 nm et de 30 à 40 nm, respectivement. Ici, le traitement thermique précité à basse température n'est avantageusement pas nécessaire pour obtenir un alliage Cu-In homogène. Le matériau peut ensuite être porté directement à une température comprise entre 400 et 600°C dans une enceinte contenant l'élément  
15 soufre et être maintenu à cette température pendant une durée comprise entre 60 et 500 secondes afin de former le composé  $\text{CuInS}_2$  recherché, avec avantageusement une fine couche de binaire Cu-S en surface de l'échantillon.

On peut bien entendu appliquer une sélénisation en fin de traitement pour incorporer  
20 l'élément Se en tant qu'élément VI dans le composé I-III-VI<sub>2</sub>, en variante d'une sulfuration comme décrit ci-avant, en choisissant alors un rapport Cu/In = 0,9.

Bien entendu, la présente invention ne se limite pas à la forme de réalisation décrite ci-avant à titre d'exemple ; elle s'étend à d'autres variantes.

25

Ainsi, on comprendra par exemple que d'autres espèces atomiques peuvent être déposées sous forme de couches élémentaires au sens de l'invention. Par exemple, du gallium en tant qu'élément III peut être déposé, avec du cuivre et de l'indium, à partir  
30 d'un même bain d'électrolyse comportant en outre des sels de gallium. Il a été observé en effet que la tension de dépôt du gallium est alors décalée encore par rapport à celle de l'indium de -200 mV environ, ce qui se distingue encore davantage de la région R1

favorisant le dépôt du cuivre. Bien entendu, cette valeur de -200 mV est donnée à titre d'ordre de grandeur mais dépend, comme indiqué précédemment, des complexants présents en solution. De manière plus générale, les valeurs données sur la figure 2, de tensions et de densités, sont à considérer comme des valeurs « thermodynamiques »,  
5 qui sont alors variables dans des plages autour des valeurs indiquées, notamment en fonction des espèces complexes présentes dans le bain d'électrolyse et de leur concentration.

La précaution a été prise dans l'exposé de l'invention ci-avant de nommer les éléments  
10 I et III, indistinctement par les lettres X et Y. Ainsi, on comprendra que l'invention concerne aussi bien les empilements sur substrat de type I-III-I-III ... que les empilements de type III-I-III-I ..., voire aussi des empilements faisant intervenir différentes espèces d'élément I et/ou d'élément III.

### **Revendications**

1. Procédé de fabrication d'un composé I-III-VI pour des applications photovoltaïques, sous forme de couche mince, comprenant les étapes :

- 5       - électro-déposer une structure multicouche comportant une succession de couches élémentaires d'éléments respectifs X et Y, sur la surface d'une électrode formant un substrat, X étant un élément parmi les éléments I et III et Y étant l'autre des éléments I et III,
- 10       - inter-mixer les couches élémentaires de la structure multicouche, et incorporer au moins un élément VI dans la structure pour obtenir le composé I-III-VI,
- caractérisé en ce que l'étape d'électro-dépôt est réalisée à partir d'un même bain d'électrolyse incluant des sels comprenant des éléments I et III, en faisant varier alternativement une puissance électrique appliquée à l'électrode pour obtenir au moins une alternance relative d'une couche majoritairement d'élément X et d'une couche
- 15       majoritairement d'élément Y.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on varie la densité de courant surfacique appliquée à l'électrode pendant l'étape d'électro-dépôt entre au moins une valeur basse et au moins une valeur haute.

20

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ladite valeur basse en densité favorise le dépôt d'une couche riche en élément III tandis que ladite valeur haute en densité favorise le dépôt d'une couche riche en élément I.

25

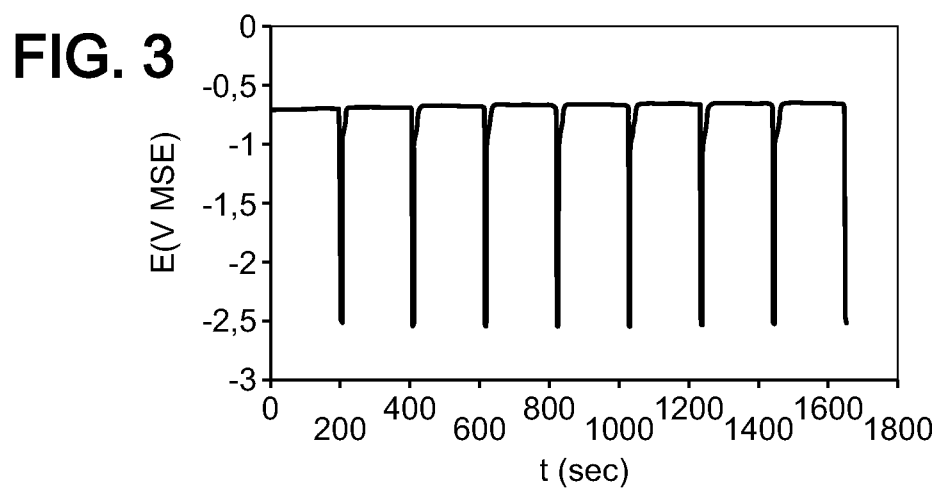
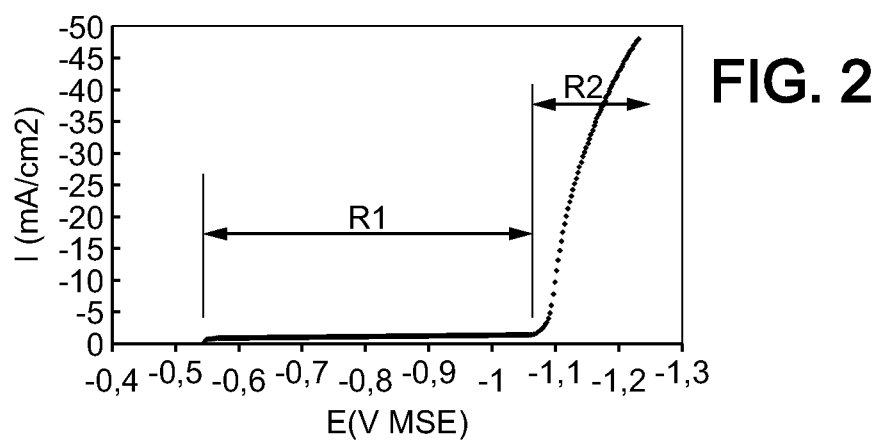
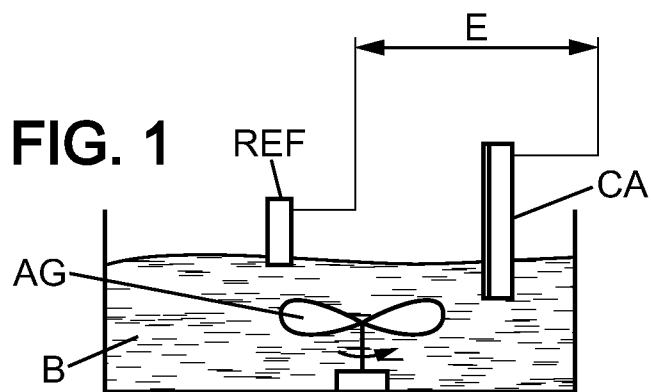
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on varie la tension appliquée à l'électrode pendant l'étape d'électro-dépôt entre au moins une valeur basse et au moins une valeur haute.

30

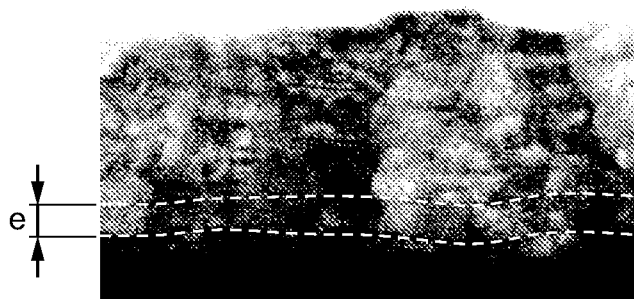
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ladite valeur basse en tension favorise le dépôt d'une couche riche en élément III tandis que ladite valeur haute en tension favorise le dépôt d'une couche riche en élément I.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bain d'électrolyse comporte une concentration plus élevée en élément III qu'en élément I.
- 5 7. Procédé selon l'une des revendications 3 et 5, prises en combinaison avec la revendication 6, caractérisé en ce qu'une valeur basse en tension et/ou en densité favorise le dépôt d'une couche d'élément III, tandis qu'une valeur haute en tension et/ou en densité favorise le dépôt d'une couche d'élément I, et en ce qu'un rapport choisi de concentrations entre l'élément III et l'élément I dans le  
10 bain d'électrolyse rend la teneur en élément I négligeable dans la couche d'élément III, pour une valeur basse en tension et/ou en densité.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le rapport choisi de concentrations de l'élément III par rapport à l'élément I est compris dans une gamme  
15 entre 10 et 200.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on contrôle l'épaisseur de chaque couche élémentaire à l'échelle nanométrique.
- 20 10. Composé I-III-VI pour des applications photovoltaïques, sous forme de couche mince, pouvant être obtenu par le procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte, dans le sens de son épaisseur, une alternance de concentration avec des régions successives respectivement plus riches en élément I et plus riches en élément III, ces régions étant espacées de quelques dizaines de  
25 nanomètres au plus et ayant une rugosité qui peut être mesurée comme étant inférieure à 5 nanomètres.
11. Cellule photovoltaïque comprenant une couche mince de composé I-III-VI selon la revendication 10.

1/1



200 nm

**FIG. 4**

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

- Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- Le demandeur a maintenu les revendications.
- Le demandeur a modifié les revendications.
- Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN  
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 2005/202589 A1 (BASOL BULENT M [US])  
15 septembre 2005 (2005-09-15)

CA 2 056 609 A1 (SHIH ISHIANG [CA]; QIU C X [CA])  
29 mai 1993 (1993-05-29)

GB 2 400 725 A (UNIV SHEFFIELD HALLAM [GB])  
20 octobre 2004 (2004-10-20)

YANG J ET AL: "Electrodeposition of CuInSe<sub>2</sub> films by an alternating double-potentiostatic method using nearly neutral electrolytes", ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATION, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 11, no. 3, 1 mars 2009 (2009-03-01), pages 711-714, XP025989241, ISSN: 1388-2481, DOI: DOI:10.1016/J.ELECOM.2008.12.062 [extrait le 2009-01-04]

LINCOT D ET AL: "Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition", SOLAR ENERGY, PERGAMON PRESS. OXFORD, GB, vol. 77, no. 6, 1 décembre 2004 (2004-12-01), pages 725-737, XP004661813, ISSN: 0038-092X, DOI: DOI:10.1016/J.SOLENER.2004.05.024

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN  
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND  
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT



N° d'enregistrement national : 1050255

N° de publication : 2955428

<b>3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES</b>