

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 312**

51 Int. Cl.:

H01L 31/042 (2014.01)

H01L 31/18 (2006.01)

H01L 31/032 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2013 PCT/KR2013/000804**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2013 WO13115582**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2013 E 13743766 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 2811538**

54 Título: **Procedimiento para fabricar una película delgada a base de Cl(G)S fotovoltaica mediante el uso de un fundente con un punto de fusión bajo**

30 Prioridad:

02.02.2012 KR 20120010638

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

11.02.2021

73 Titular/es:

**KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH
(100.0%)
152 Gajeong-Ro Yuseong-Gu
Daejeon 305-343, KR**

72 Inventor/es:

**EO, YOUNG-JOO;
YOON, KYUNG-HOON;
AHN, SEJIN;
GWAK, JIHYE;
YUN, JAE-HO;
CHO, ARA;
SHIN, KEE-SHIK;
AHN, SEOUNGKYU;
CHO, JUN-SIK;
YOO, JIN-SU;
PARK, SANG-HYUN y
PARK, JOO-HYUNG**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 805 312 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para fabricar una película delgada a base de Cl(G)S fotovoltaica mediante el uso de un fundente con un punto de fusión bajo

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar una película delgada a base de Cl(G)S para una celda solar, y más particularmente a un procedimiento para fabricar una película delgada a base de Cl(G)S que usa un procedimiento de recubrimiento sin vacío, en el que se usa un fundente que tiene un punto de fusión bajo en comparación con la temperatura de calor de selenización convencional en la etapa de formar una película delgada precursora para que la temperatura de tratamiento térmico final se pueda bajar mientras que el crecimiento de cristales se puede permitir suficientemente.

Antecedentes de la técnica

- 15 Las celdas solares se clasifican de acuerdo con el material de su capa de absorción de luz y en la actualidad se usan con mayor frecuencia las celdas solares a base de silicio. Sin embargo, en los últimos años, a medida que el precio de las celdas solares a base de silicio ha aumentado repentinamente debido a la falta de suministro de silicio, ha aumentado el interés en las celdas solares de película delgada. Debido a que las celdas solares de tipo película delgada se fabrican delgadas, el consumo de los materiales se reduce, y debido a que estas celdas solares son livianas, se utilizan en una amplia gama de aplicaciones. Se han realizado activamente estudios sobre silicio amorfo y CdTe, CIS o CIGS, que son los materiales de estas celdas solares de tipo película delgada.

- 20 Una película delgada CIS o una película delgada CIGS es uno de los compuestos semiconductores I-III-VI y muestran la mayor eficiencia de conversión (20,3 %) entre las celdas solares de película delgada que se fabrican experimentalmente. Particularmente, puede fabricarse de un grosor de 10 μm o menos y es estable incluso cuando se usa durante un largo período de tiempo, y por lo tanto se espera su uso en la producción de celdas solares de alta eficiencia y bajo costo capaces de sustituir las celdas solares a base de silicio.

- 25 La película delgada a base de CIGS es un material desarrollado mediante la sustitución de una porción de In con Ga o la sustitución de S con Se para mejorar el bajo voltaje de circuito abierto de la película delgada CIS. La celda solar a base de CIGS se fabrica con una película delgada que tiene un grosor de unas pocas micras, y sus procedimientos de fabricación incluyen un procedimiento de deposición de vapor al vacío y un procedimiento en el que se aplica un material precursor sin vacío, y luego se trata con calor.

- 30 La película delgada a base de CIGS se forma al aplicar el material precursor sin vacío que es altamente poroso y no denso, y por esta razón, se realiza el tratamiento térmico de selenización de la misma. El tratamiento térmico de selenización se debe realizar a una temperatura de 500 °C o superior, porque el punto de fusión de CuSe que ayuda al crecimiento de cristales en la película delgada CIGS es de 500 °C o superior. Por lo tanto, existe el problema de que aumenta el costo de fabricación de la película delgada a base de CIGS.

- 35 Los contenidos que se asocian con los antecedentes de la técnica se pueden encontrar en los números de registro de patentes coreanas 10-1030780 y 10-1039667 y similares.

- 40 El documento US 2007/0163644 A1 divulga un procedimiento para fabricar una película delgada a base de Cl(G)S para una celda solar, que comprende recubrir un sustrato sin vacío con una tinta que contiene nanopartículas a base de Cl(G)S para formar una capa precursora, y calentar la capa precursora en una atmósfera de calcógeno sustancialmente libre de oxígeno a una temperatura de procesamiento suficiente para reaccionar las partículas y liberar el calcógeno de las partículas, en el que el calcógeno asume una forma líquida y actúa como un fundente para mejorar la mezcla de elementos.

Divulgación

Problema técnico

- 45 Un objeto de la presente invención es fabricar una película delgada a base de Cl(G)S para una celda solar en condiciones sin vacío, en la que se forma una película delgada precursora que comprende un fundente que tiene un punto de fusión bajo para que el crecimiento de los cristales en la película delgada estén suficientemente habilitados incluso cuando el tratamiento térmico de selenización de la película delgada se realice a una temperatura inferior a la de la técnica anterior, de esta manera se aumenta la eficiencia de una celda solar que comprende la película delgada.

Solución técnica

- 50 Para lograr el objetivo anterior, la presente invención proporciona un procedimiento para fabricar una película delgada a base de Cl(G)S para una celda solar que usa un fundente que tiene un punto de fusión bajo, siendo el procedimiento como se define en la reivindicación 1.

- Las nanopartículas a base de Cl(G)S pueden ser cualquiera de las nanopartículas binarias, que incluye una o más seleccionadas del grupo que consiste en partículas de Cu-Se, In-Se, Ga-Se, Cu-S, In-S y Ga-S; nanopartículas ternarias que incluyen una o más seleccionadas del grupo que consiste en partículas de Cu-In-Se, Cu-In-S, Cu-GaS y Cu-Ga-Se; nanopartículas cuaternarias de Cu-In-Ga-Se; nanopartículas quinarias que incluyen una o más seleccionadas del grupo que consiste en Cu-In-Ga-Se-(S,Se) y Cu-In-Al-Ga-(S,Se); nanopartículas senarias de Cu-In-Al-Ga-Se-S; y nanopartículas que incluyen uno o más seleccionados del grupo que consiste en polvos de elementos Cu, In, Ga, Al, S y Se.
- La etapa (a) puede realizarse mediante uno cualquiera de los procedimientos coloidales de baja temperatura, un procedimiento de síntesis solvotermal, un procedimiento de microondas y un procedimiento de síntesis ultrasónica.
- La suspensión en la etapa (b) se prepara mezclando las nanopartículas de Cl(G)S, el fundente, un disolvente, un agente quelante y un aglutinante.
- El fundente es cualquiera seleccionado del grupo que consiste en sulfamida, selenato de sodio decahidratado, selenito de sodio y ácido sulfámico.
- La etapa (c) puede realizarse mediante cualquiera de los procedimientos de pulverización, un procedimiento de pulverización ultrasónica, un procedimiento de recubrimiento por rotación, un procedimiento de rasqueta, un procedimiento de serigrafía y un procedimiento de impresión por inyección de tinta.
- La etapa (d) puede realizarse secando la película delgada precursora a una temperatura de 60 a 300 °C durante 2-10 minutos, en la que el secado se puede repetir de 2 a 10 veces.
- El tratamiento térmico de selenización en la etapa (e) se realiza a una temperatura de 250 a 450 °C durante 30-120 minutos.
- Un aspecto de la divulgación se refiere además a un procedimiento para fabricar una película delgada a base de Cl(G)S para una celda solar que usa un fundente que tiene un bajo punto de fusión, el procedimiento comprende las etapas de: (1) preparar una solución precursora a base de Cl(G)S que contiene un fundente que tiene un punto de fusión de 30 a 400 °C; (m) recubrir un sustrato con la solución precursora a base de Cl(G)S que contiene el fundente sin vacío para formar una película delgada precursora a base de Cl(G)S; (n) secar la película delgada precursora a base de Cl(G)S; y (o) realizar un tratamiento térmico de selenización de la película delgada precursora a base de Cl(G)S mediante el uso de vapor de selenio.
- La solución precursora a base de Cl(G)S puede incluir una solución de sal metálica que contiene cada uno de Cu, In y Ga, y una solución de hidrazina que contiene nanopartículas a base de Cl(G)S.
- Las nanopartículas a base de Cl(G)S pueden ser cualquiera de las nanopartículas binarias, que incluye una o más seleccionadas del grupo que consiste en partículas de Cu-Se, In-Se, Ga-Se, Cu-S, In-S y Ga-S; nanopartículas ternarias que incluyen una o más seleccionadas del grupo que consiste en partículas de Cu-In-Se, Cu-In-S, Cu-GaS y Cu-Ga-Se; nanopartículas cuaternarias de Cu-In-Ga-Se; nanopartículas quinarias que incluyen una o más seleccionadas del grupo que consiste en Cu-In-Ga-Se-(S,Se) y Cu-In-Al-Ga-(S,Se); nanopartículas senarias de Cu-In-Al-Ga-Se-S; y nanopartículas que incluyen uno o más seleccionados del grupo que consiste en polvos de elementos Cu, In, Ga, Al, S y Se.
- La solución de sal metálica puede ser cualquiera seleccionada del grupo que consiste en cloruro, acetato, nitrato y sulfato.
- La etapa (m) puede realizarse por cualquiera de los procedimientos de pulverización, un procedimiento de pulverización ultrasónica, un procedimiento de recubrimiento por rotación, un procedimiento de rasqueta, un procedimiento de serigrafía y un procedimiento de impresión por inyección de tinta.
- El tratamiento térmico de selenización en la etapa (o) puede realizarse a una temperatura de 250 a 450 °C durante 30-120 minutos.
- De acuerdo con un aspecto adicional de la divulgación, una película delgada a base de Cl(G)S para una celda solar puede fabricarse mediante el uso de un fundente que tiene un bajo punto de fusión mediante un procedimiento que comprende las etapas de: preparar las nanopartículas a base de Cl(G)S; preparar una suspensión que incluye las nanopartículas a base de Cl(G)S y un fundente que tiene un punto de fusión de 30 a 400 °C; recubrir la suspensión sobre un sustrato sin vacío para formar una película delgada precursora a base de Cl(G)S; secar la película delgada precursora a base de Cl(G)S; y realizar un tratamiento térmico de selenización de la película delgada precursora a base de Cl(G)S mediante el uso de vapor de selenio.
- En otro aspecto adicional de la divulgación, una película delgada a base de Cl(G)S para una celda solar puede fabricarse mediante el uso de un fundente que tiene un bajo punto de fusión mediante un procedimiento que comprende las etapas de: preparar una solución precursora a base de Cl(G)S que contiene un fundente que tiene un punto de fusión de 30 a 400 °C; recubrir un sustrato con la solución precursora a base de Cl(G)S que contiene el

fundente sin vacío para formar una película delgada precursora a base de Cl(G)S; secar la película delgada precursora a base de Cl(G)S; y realizar un tratamiento térmico de selenización de la película delgada precursora a base de Cl(G)S mediante el uso de vapor de selenio.

Efectos ventajosos

- 5 De acuerdo con la presente invención, en un procedimiento de fabricación de una película delgada a base de Cl(G)S para una celda solar en condiciones sin vacío, se forma una película delgada precursora que comprende un fundente que tiene un bajo punto de fusión. En consecuencia, el tratamiento térmico de selenización de la película delgada precursora puede realizarse a una temperatura baja en comparación con la de la técnica anterior, y por lo tanto el costo de fabricación se puede reducir, mientras que el crecimiento de cristales en la película delgada se puede permitir suficientemente incluso a baja temperatura.

Descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo que muestra secuencialmente un procedimiento para fabricar una película delgada a base de Cl(G)S para una celda solar de acuerdo con la presente invención.

- 15 La Figura 2 es un diagrama de flujo que muestra secuencialmente otro procedimiento para fabricar una película delgada a base de Cl(G)S para una celda solar de acuerdo con un aspecto adicional de la presente divulgación.

Modo para la invención

- Un procedimiento para fabricar una película delgada a base de Cl(G)S para una celda solar de acuerdo con la presente invención se realiza mediante el uso de un recubrimiento sin vacío, en el que el recubrimiento sin vacío puede realizarse mediante un procedimiento que usa una suspensión que contiene nanopartículas a base de Cl(G)S o un procedimiento que usa una solución precursora de sal metálica Cl(G)S.

Primero se describirá el procedimiento que usa la suspensión que contiene las nanopartículas a base de Cl(G)S, y luego se describirá el procedimiento que usa la solución precursora de sal metálica Cl(G)S.

- 25 En lo sucesivo, el procedimiento inventivo para fabricar la película delgada a base de Cl(G)S se describirá con referencia a la Figura 1. El procedimiento para fabricar la película delgada a base de Cl(G)S se puede dividir en un total de cinco etapas.

Primero, se preparan las nanopartículas de Cl(G)S (etapa a).

- 30 Las nanopartículas de Cl(G)S pueden ser una mezcla de nanopartículas binarias, como Cu-Se, In-Se, Ga-Se, Cu-S, In-S y GaS. En algunos casos, las nanopartículas de Cl(G)S pueden ser nanopartículas que incluyen un compuesto ternario, como Cu-In-S, Cu-Ga-S o Cu-Ga-Se, a base de Cu-In-Se que es un compuesto semiconductor del grupo IB-III A-VIA, un compuesto cuaternario como Cu-In-Ga-Se, o un compuesto quinario o senario como Cu-In-Ga-Se-(S,Se), Cu-In-Al-Ga-(S,Se) o Cu-In-Al-Ga-Se-S.

Además, en función del tipo de compuesto, también se pueden usar elementos en polvo como Cu, In, Ga, Al, S o Se.

- 35 Las nanopartículas de Cl(G)S se pueden preparar de acuerdo con un procedimiento conocido en la técnica, tal como un procedimiento coloidal a baja temperatura, un procedimiento de síntesis solvotérmica, un procedimiento de microondas o un procedimiento de síntesis ultrasónica.

A continuación, se prepara una suspensión que contiene un fundente a baja temperatura y las nanopartículas de Cl(G)S (etapa b).

La suspensión se prepara mezclando las nanopartículas de Cl(G)S que se prepararon en la etapa (a), un disolvente, un agente quelante, un aglutinante y un fundente a baja temperatura.

- 40 En la presente memoria, el disolvente puede ser un alcohol tal como metanol, etanol, pentanol, propanol o butanol, éter, cetona o glicol éter (cellosolve).

- 45 El agente quelante puede ser un compuesto de amina tal como MEA (monoetanolamina), DEA (dietanolamina), TEA (trietanolamina), etilendiamina, EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), NTA (ácido nitrilotriacético), HEDTA (ácido triacético de hidroxietil etilendiamina), GEDTA (ácido tetraacético de glicol éter diamina), TTHA (ácido hexaacético de trietilen tetraamina) o similares.

Mientras tanto, se puede agregar una pequeña cantidad de agua como disolvente a la suspensión para facilitar la mezcla del fundente a baja temperatura.

El aglutinante puede ser un polialcohol tal como etilenglicol, propilenglicol o similares.

- 50 Como se usa en la presente memoria, el término "fundente a baja temperatura" se refiere a un material que tiene un punto de fusión de 400 °C o inferior, y preferentemente de 30 a 400 °C, que es inferior al punto de fusión de CuSe que

ayuda al crecimiento de cristales en la película delgada a base de Cl(G)S de acuerdo con la técnica anterior. Además, el término se define como un material que se funde a una temperatura relativamente baja durante el tratamiento térmico de selenización en la fabricación de la película delgada a base de Cl(G)S de acuerdo con la presente invención para facilitar la migración de elementos y ayuda en el crecimiento de los cristales.

- 5 El fundente a baja temperatura que se usa en la presente invención puede ser sulfamida, selenato de sodio decahidratado, selenito de sodio y ácido sulfámico.

Los perfiles de los fundentes a baja temperatura anteriores se muestran en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Nombre	Fórmula química	CAS/Aldrich	Peso molecular	Punto de fusión (°C)
Sulfamida	$(\text{NH}_2)_2\text{SO}_2$	7803-58-9 / 211370	96,11	90 ~ 92
Selenato de sodio decahidratado	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	10102-23-5/ 450294	369,09	35
Selenito de sodio	Na_2SeO_3	10102-18-8/ 24485	172,94	350
Ácido sulfámico	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	5329-14-6/481505	97,09	~220

- 10 Como se muestra en la Tabla 1 anterior, los fundentes a baja temperatura anteriores se pueden fundir a una temperatura de 350 °C o inferior, y así facilitar la migración de elementos a una temperatura inferior a la temperatura de tratamiento térmico de selenización convencional (500 °C) para asistir en el crecimiento de cristales en la película delgada a base de Cl(G)S.

- 15 Como se sabe en la técnica, el elemento Na que contienen los fundentes a baja temperatura puede ayudar al crecimiento de cristales en la película delgada a base de Cl(G)S, Se y S pueden ser los elementos constitutivos de la película delgada, y N y O son impurezas que tienen poca o ninguna influencia en las propiedades de la película delgada a base de Cl(G)S. Además, el O se evapora en el procedimiento de tratamiento térmico de selenización y, por lo tanto, no permanece en la película delgada.

- 20 A continuación, la suspensión se reviste sobre un sustrato para formar una película delgada precursora a base de Cl(G)S (etapa c).

- 25 La formación de la película delgada precursora a base de Cl(G)S se caracteriza porque se utiliza un procedimiento de recubrimiento sin vacío. El procedimiento de recubrimiento sin vacío puede ser cualquier procedimiento de recubrimiento sin vacío que se conoce en la técnica, tal como un procedimiento de pulverización, un procedimiento de pulverización ultrasónica, un procedimiento de recubrimiento por rotación, un procedimiento de rasqueta, un procedimiento de serigrafía o un procedimiento de impresión por inyección de tinta. El uso de este procedimiento de recubrimiento sin vacío puede reducir el costo de fabricación en comparación con un procedimiento de evaporación conjunta.

A continuación, la película delgada precursora a base de Cl(G)S recubierta se seca (etapa d).

- 30 El secado se realiza a una temperatura de 60 a 300 °C durante 2-10 minutos, y el procedimiento de secado se repite preferentemente de 2 a 10 veces.

Por lo tanto, el disolvente y el aglutinante se pueden eliminar.

Finalmente, el tratamiento térmico de selenización de la película delgada a base de Cl(G)S se realiza mediante el uso de vapor de selenio (Se) (etapa e).

- 35 El procedimiento de tratamiento térmico que usa vapor de selenio puede realizarse aumentando la temperatura del sustrato que tiene la película delgada que se forma sobre el mismo, mientras se suministra vapor de selenio formado calentando un sólido de selenio.

En la presente memoria, el procedimiento de tratamiento térmico de selenización se realiza preferentemente durante 30-120 minutos a una temperatura del sustrato de 250 a 450 °C, que es inferior a la del procedimiento de tratamiento térmico de selenización convencional.

- 40 Por lo tanto, la película delgada precursora a base de Cl(G)S se puede seleccionar, y el fundente a baja temperatura se puede fundir mientras se puede hacer el crecimiento de cristales.

La divulgación se refiere además a una película delgada a base de Cl(G)S que se fabrica de acuerdo con el procedimiento de fabricación anterior.

Además, la divulgación se refiere a una celda solar que comprende la película delgada a base de Cl(G)S como una capa de absorción de luz.

5 En lo sucesivo, se describirá otro procedimiento para fabricar una película delgada a base de Cl(G)S para una celda solar. El procedimiento de fabricación se realiza utilizando una solución precursora Cl(G)S. La Figura 2 muestra secuencialmente el procedimiento de fabricación.

Con referencia a la Figura 2, primero se prepara una solución precursora a base de Cl(G)S que contiene un fundente a baja temperatura (etapa 1).

10 La solución precursora a base de Cl(G)S está compuesta de una solución de sal metálica que contiene cada uno de Cu, In y Ga y una solución de hidrazina que contiene cualquiera de los compuestos de nanopartículas a base de CIS, CIGS y CZTS binarios, ternarios, cuaternarios, quinarios y senarios que incluyen Se o S. Los compuestos de nanopartículas son como se describió anteriormente con respecto a la etapa (a) del procedimiento para fabricar la película delgada a base de Cl(G)S, y por lo tanto se omite la descripción detallada de la misma.

15 En la presente memoria, la solución de sal metálica puede contener un disolvente a base de alcohol o agua como disolvente. Además, la sal metálica en la solución de sal metálica puede ser una sal orgánica o inorgánica tal como cloruro, acetato, nitrato o sulfato.

Además, los compuestos binarios que contienen Se incluyen nanopartículas de Cu_2Se , In_2Se_3 y Ga_2Se_3 a las que se puede agregar más Se.

20 El fundente a baja temperatura se describe en la Tabla 1 con respecto a la etapa (b) del procedimiento para fabricar una película delgada a base de Cl(G)S que usa la suspensión, y por lo tanto se omite la descripción detallada del mismo.

A continuación, la solución precursora a base de Cl(G)S que contiene el fundente a baja temperatura se reviste sobre un sustrato para formar una película delgada precursora a base de Cl(G)S (etapa m).

25 La formación de la película delgada precursora a base de Cl(G)S se caracteriza porque se utiliza un procedimiento de recubrimiento sin vacío. Específicamente, el procedimiento de revestimiento sin vacío puede ser cualquier procedimiento sin revestimiento que se conoce en la técnica, tal como un procedimiento de pulverización, un procedimiento de pulverización ultrasónica, un procedimiento de revestimiento por rotación, un procedimiento de rasqueta, un procedimiento de serigrafía y un procedimiento de impresión por inyección de tinta.

A continuación, la película delgada a base de Cl(G)S recubierta se seca (etapa n).

30 Finalmente, el tratamiento térmico de selenización de la película delgada precursora a base de Cl(G)S se realiza mediante el uso de vapor de selenio (etapa o).

El procedimiento y las condiciones que se usan en las etapas (n) y (o) son los descritos anteriormente con respecto a las etapas (d) y (e) del procedimiento para fabricar la película delgada a base de Cl(G)S para una celda solar y, por lo tanto, se omite su descripción detallada.

35 La divulgación se refiere además a una película delgada a base de Cl(G)S que se fabrica de acuerdo con el procedimiento de fabricación anterior.

Además, la divulgación se refiere a una celda solar que comprende la película delgada a base de Cl(G)S como una capa de absorción de luz.

Ejemplo 1

40 En una caja de guantes, se mezclaron 0,343 g de CuI, 0,673 g de InI_3 y 0,207 g de GaI_3 con 30 mL de un disolvente de piridina destilada, y la mezcla se agitó en una placa caliente a 100 °C durante aproximadamente 30 minutos. Después de agitar durante aproximadamente 10 minutos, se observó que la solución no transparente se volvió transparente. Esta mezcla de Cu/In se mezcló con una solución de 0,48 g de Na_2Se en 20 mL de metanol. La mezcla que resulta tenía una relación atómica de Cu: In: Ga: Se = 0,9: 0,68: 0,23: 1,91.

45 A continuación, la mezcla de metanol/piridina se dejó reaccionar en un baño de hielo a 0 °C durante 1 minuto mientras se agitaba mecánicamente, de este modo se sintetizan los coloides CIGS. Los coloides CIGS sintetizados se centrifugaron a 4000 rpm durante aproximadamente 30 minutos, se trataron ultrasónicamente durante 5 minutos y luego se lavaron con metanol destilado, y este procedimiento se repitió para eliminar completamente los subproductos y la piridina del producto, de este modo se sintetizan las nanopartículas de Cu-In-Ga-Se de alta pureza.

50 Luego, se mezclaron 0,3 g de nanopartículas de Cu-In-Ga-Se, 0,3 g de un agente quelante, 0,3 g de etilenglicol, 1,2 g de metanol, 0,03 g de sulfamida como un fundente a baja temperatura y una pequeña cantidad de agua como disolvente para el fundente a baja temperatura, y la mezcla se trató ultrasónicamente durante 60 minutos, de este modo se prepara una suspensión.

Luego, la suspensión se revistió sobre un sustrato de vidrio de cal sodada que tenía una película delgada de Mo que se depositó sobre el mismo mediante el uso de un procedimiento de recubrimiento por rotación. En la presente memoria, el sustrato de vidrio se hizo girar a una velocidad de 800 rpm durante 20 segundos. Después del recubrimiento, la suspensión recubierta se sometió a un procedimiento de secado de tres etapas que consistía en una primera etapa de secado a 60 °C durante 5 minutos, una segunda etapa de secado a 200 °C durante 2 minutos y una tercera etapa de secado a 300 °C durante 10 minutos.

Finalmente, el tratamiento térmico de selenización de la película delgada seca se realizó a una temperatura del sustrato de 400 °C durante 30 minutos mientras se suministraba vapor de Se, de este modo se fabrica una película delgada a base de CIGS.

10 Ejemplo 2

En una caja de guantes, se mezclaron 0,343 g de CuI y 0,991 g de InI₃ con 30 mL de un disolvente de piridina destilada, y la mezcla se agitó en una placa caliente a 50 °C durante aproximadamente 10 minutos. Después de agitar durante aproximadamente 10 minutos, se observó que la solución no transparente se volvió transparente. Esta mezcla de Cu/In se mezcló con una solución de 0,5 g de Na₂Se en 20 mL de metanol destilado. La mezcla que resulta tenía una relación atómica de Cu: In: Se = 0,9: 1: 2.

A continuación, la mezcla de metanol/piridina se dejó reaccionar en un baño de hielo a 0 °C durante 1 minuto mientras se agitaba mecánicamente, de este modo se sintetizan las nanopartículas. Los coloides CIS sintetizados se centrifugaron a 4000 rpm durante aproximadamente 30 minutos, se trataron ultrasónicamente durante 5 minutos y luego se lavaron con metanol destilado, y este procedimiento se repitió para eliminar completamente los subproductos y la piridina del producto, de este modo se sintetizan las nanopartículas de Cu-In-Se de alta pureza.

Se fabricó una película delgada a base de CIS mediante el uso de 0,3 g de las nanopartículas de Cu-In-Se de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

En una caja de guantes, se mezclaron 0,762 g de CuI con 30 mL de un disolvente de piridina destilada, y la mezcla se agitó en una placa caliente a 100 °C durante aproximadamente 30 minutos. Después de agitar durante aproximadamente 10 minutos, se observó que la solución no transparente se volvió transparente. Esta solución de Cu se mezcló con una solución de 0,25 g de Na₂Se en 10 mL de metanol destilado. La mezcla que resulta tenía una relación atómica de Cu: Se = 1: 2. A continuación, la mezcla de metanol/piridina se dejó reaccionar en un baño de hielo a 0 °C durante 1 minuto mientras se agitaba mecánicamente, de este modo se sintetizan los coloides de Cu₂Se. Los coloides de Cu₂Se sintetizados se centrifugaron a 4000 rpm durante aproximadamente 30 minutos, se trataron ultrasónicamente durante 5 minutos y luego se lavaron con metanol destilado, y este procedimiento se repitió para eliminar completamente los subproductos y la piridina del producto, de este modo se sintetizan las partículas de Cu₂Se de alta pureza.

Mientras tanto, en una caja de guantes se mezclaron, 1,487 g de InI₃ con 30 mL de un disolvente de piridina destilada, y la mezcla se agitó en una placa caliente a 100 °C durante aproximadamente 30 minutos. Después de agitar durante aproximadamente 10 minutos, se observó que la solución no transparente se volvió transparente. Esta solución de In se mezcló con una solución de 0,75 g de Na₂Se en 20 mL de metanol destilado. La mezcla resultante tenía una relación atómica de In: Se = 2: 3. A continuación, la mezcla de metanol/piridina se dejó reaccionar en un baño de hielo a 0 °C durante 1 minuto mientras se agitaba mecánicamente, de este modo se sintetizan los coloides de In₂Se₃. Los coloides In₂Se₃ que se sintetizaron se centrifugaron a 4000 rpm durante aproximadamente 30 minutos, se trataron ultrasónicamente durante 5 minutos y luego se lavaron con metanol destilado, y este procedimiento se repitió para eliminar completamente los subproductos y la piridina del producto, de este modo se sintetizan las partículas de In₂Se₃ de alta pureza.

Mientras tanto, en una caja de guantes, se mezclaron 1,80 g de GaI₃ con 50 mL de un disolvente de piridina destilada, y la mezcla se agitó en una placa caliente a 100 °C durante aproximadamente 30 minutos. Después de agitar durante aproximadamente 10 minutos, se observó que la solución no transparente se volvió transparente. Esta solución de Ga se mezcló con una solución de 0,75 g de Na₂Se en 20 mL de metanol destilado. La mezcla resultante tenía una relación atómica de Ga: Se = 2: 3. A continuación, la mezcla de metanol/piridina se dejó reaccionar en un baño de hielo a 0 °C durante 1 minuto mientras se agitaba mecánicamente, de este modo se sintetizan los coloides de Ga₂Se₃. Los coloides de Ga₂Se₃ que se sintetizaron se centrifugaron a 4000 rpm durante aproximadamente 30 minutos, se trataron ultrasónicamente durante 5 minutos y luego se lavaron con metanol destilado, y este procedimiento se repitió para eliminar completamente los subproductos y la piridina del producto, de este modo se sintetizan las partículas de Ga₂Se₃ de alta pureza.

Las nanopartículas de Cu₂Se, In₂Se₃ y Ga₂Se₃ que se sintetizaron como se describió anteriormente se mezclaron entre sí, y se prepararon 0,3 g de la mezcla. Se preparó una suspensión mediante el uso de la mezcla de nanopartículas de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1, y se fabricó una película delgada a base de CIGS mediante el uso de la suspensión.

Ejemplo 4

Las nanopartículas de Cu-In-Ga-Se se prepararon de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1, y se preparó una solución de sal metálica CIGS que contenía el selenato de sodio decahidratado del fundente a baja temperatura mediante el uso de las nanopartículas.

- 5 De la misma manera que se describe en el Ejemplo 1, la solución de sal metálica de CIGS se revistió sobre un sustrato de vidrio de cal sodada que tenía una película delgada de Mo que se deposita sobre la misma mediante el uso de un procedimiento de recubrimiento por rotación, y la solución recubierta se secó, seguido de un tratamiento térmico de selenización, de este modo se fabrica una película delgada a base de CIGS.

Ejemplo 5

- 10 Las nanopartículas de Cu-In-Se se prepararon de la misma manera que se describe en el Ejemplo 2, y se preparó una solución de sal metálica CIG que contenía el selenato de sodio decahidratado del fundente a baja temperatura mediante el uso de las nanopartículas.

- 15 De la misma manera que se describe en el Ejemplo 1, la solución de sal metálica de CIGS se revistió sobre un sustrato de vidrio de cal sodada que tenía una película delgada de Mo que se deposita sobre la misma mediante el uso de un procedimiento de recubrimiento por rotación, y la solución recubierta se secó, seguido de un tratamiento térmico de selenización, de este modo se fabrica una película delgada a base de CIGS.

Ejemplo 6

- 20 Las nanopartículas de Cu_2Se , In_2Se_3 y Ga_2Se_3 se prepararon de la misma manera que se describe en el Ejemplo 3, y se preparó una solución de sal metálica CIG que contenía el selenato de sodio decahidratado del fundente a baja temperatura mediante el uso de las nanopartículas.

- 25 De la misma manera que se describe en el Ejemplo 1, la solución de sal metálica de CIGS se revistió sobre un sustrato de vidrio de cal sodada que tenía una película delgada de Mo que se deposita sobre la misma mediante el uso de un procedimiento de recubrimiento por rotación, y la solución recubierta se secó, seguido de un tratamiento térmico de selenización, de este modo se fabrica una película delgada a base de CIGS.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de una película delgada a base de Cl(G)S para una celda solar mediante el uso de un fundente que tiene un punto de fusión bajo, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
- (a) preparar nanopartículas a base de Cl(G)S;
- 5 (b) preparar una suspensión que contiene las nanopartículas a base de Cl(G)S y un fundente que tiene un punto de fusión de 30 a 400 °C;
- (c) recubrir la suspensión sobre un sustrato sin vacío para formar una película delgada precursora a base de Cl(G)S;
- (d) secar la película delgada precursora a base de Cl(G)S; y
- 10 (e) realizar un tratamiento térmico de selenización de la película delgada precursora a base de Cl(G)S mediante el uso de vapor de selenio (Se) a una temperatura de 250 a 450 °C durante 30-120 minutos, **caracterizado porque** el fundente es uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en sulfamida, selenato de sodio decahidratado, selenito de sodio y ácido sulfámico.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las nanopartículas a base de Cl(G)S son cualquiera de las nanopartículas binarias incluyendo cualquiera de una o más seleccionadas del grupo que consiste en partículas de Cu-Se, In-Se, Ga-Se, Cu-S, In-S y Ga-S; nanopartículas ternarias que incluyen cualquiera de una o más seleccionadas del grupo que consiste en partículas de Cu-In-Se, Cu-In-S, Cu-Ga-S y Cu-Ga-Se; nanopartículas cuaternarias de Cu-In-Ga-Se; nanopartículas quinarias que incluyen cualquiera de una o más seleccionadas del grupo que consiste en Cu-In-Ga-Se-(S,Se) y Cu-In-Al-Ga-(S,Se); nanopartículas senarias de Cu-In-Al-Ga-Se-S; y nanopartículas que incluyen cualquiera de uno o más seleccionados del grupo que consiste en polvos de elementos de Cu, In, Ga, Al, S y Se.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (a) se realiza mediante uno cualquiera de un procedimiento coloidal a baja temperatura, un procedimiento de síntesis solvotermal, un procedimiento de microondas y un procedimiento de síntesis ultrasónica.
- 25 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la suspensión en la etapa (b) se prepara mezclando las nanopartículas de Cl(G)S, el fundente, un disolvente, un agente quelante y un aglutinante.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (c) se realiza mediante uno cualquiera de un procedimiento de pulverización, un procedimiento de pulverización ultrasónica, un procedimiento de recubrimiento por rotación, un procedimiento de rasqueta, un procedimiento de serigrafía y un procedimiento de impresión por inyección de tinta.
- 30 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la suspensión incluye una solución de sal metálica que contiene cada uno de Cu, In y Ga, y una solución de hidrazina que contiene nanopartículas a base de Cl(G)S.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que las nanopartículas a base de Cl(G)S son una cualquiera de las nanopartículas binarias que incluyen cualquiera de una o más seleccionadas del grupo que consiste en partículas de Cu-Se, In-Se, Ga-Se, Cu-S, In-S y Ga-S; nanopartículas ternarias que incluyen cualquiera de una o más seleccionadas del grupo que consiste en partículas de Cu-In-Se, Cu-In-S, Cu-Ga-S y Cu-Ga-Se; nanopartículas cuaternarias de Cu-In-Ga-Se; nanopartículas quinarias que incluyen cualquiera de una o más seleccionadas del grupo que consiste en Cu-In-Ga-Se-(S,Se) y Cu-In-Al-Ga-(S,Se); nanopartículas senarias de Cu-In-Al-Ga-Se-S; y nanopartículas que incluyen cualquiera de una o más seleccionadas del grupo que consiste en polvos de elementos de Cu, In, Ga, Al, S y Se.
- 35 40 8. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la solución de sal metálica es una cualquiera seleccionada del grupo que consiste en cloruro, acetato, nitrato y sulfato.
9. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la etapa (c) se realiza mediante uno cualquiera de un procedimiento de pulverización, un procedimiento de pulverización ultrasónica, un procedimiento de recubrimiento por rotación, un procedimiento de rasqueta, un procedimiento de serigrafía y un procedimiento de impresión por inyección de tinta.
- 45

Figura 1

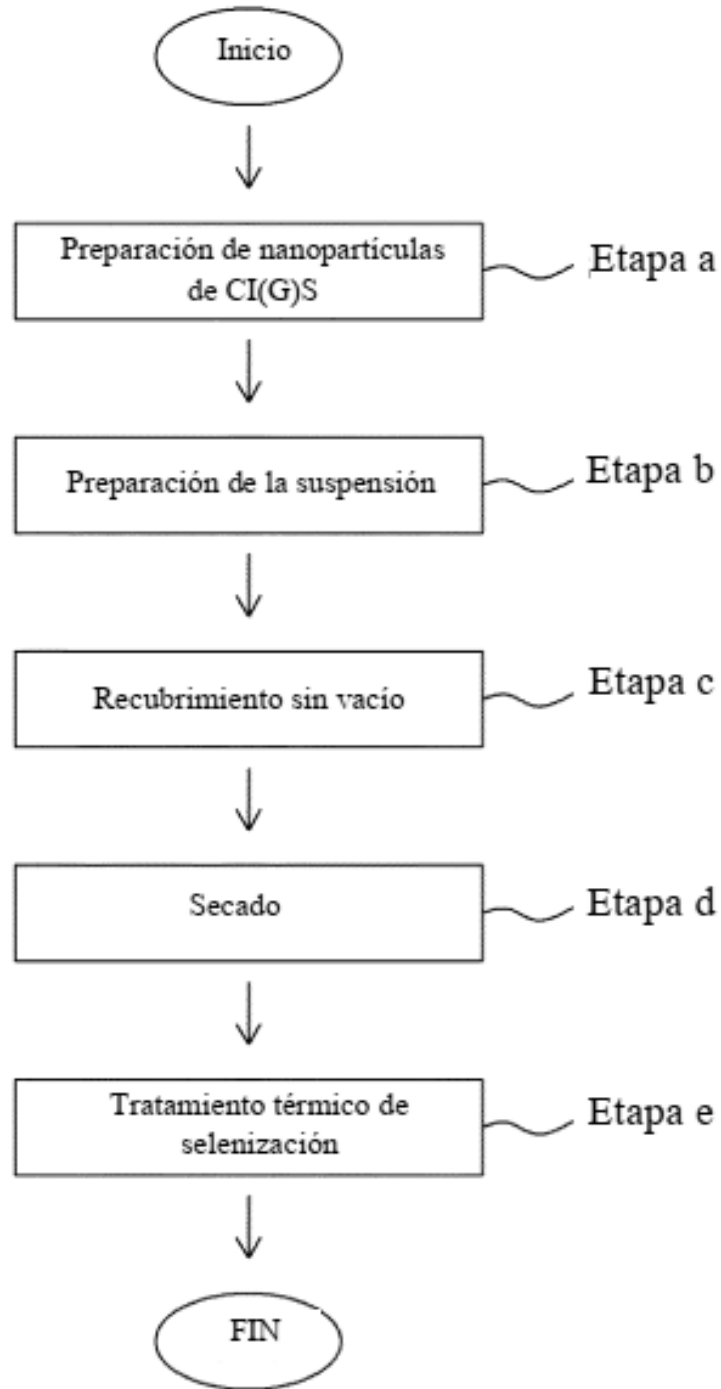


Figura 2

