



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 323 904**

(51) Int. Cl.:
H01L 31/032 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **07112483 .8**
(96) Fecha de presentación : **30.06.1999**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1870943**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **26.12.2007**

(54) Título: **Un método basado en óxido de fabricación de películas de semiconductor compuesto y de fabricación de dispositivos electrónicos relacionados.**

(30) Prioridad: **02.07.1998 US 109814**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.07.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.07.2009

(73) Titular/es: **INTERNATIONAL SOLAR ELECTRIC
TECHNOLOGY, Inc.**
20600 Plummer Street
Chatsworth, California 91311, US

(72) Inventor/es: **Kapur, Vijay K.;**
Basol, Bulent M.;
Leidholm, Craig R. y
Roe, Robert A.

(74) Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 323 904 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

Un método basado en óxido de fabricación de películas de semiconductor compuesto y de fabricación de dispositivos electrónicos relacionados.

Campo técnico de la invención

La invención está relacionada con métodos para hacer estructuras que incorporan semiconductores compuestos ternarios y de orden superior, en tales estructuras, y con dispositivos electrónicos que incluyen tales estructuras.

Antecedentes de la invención

La técnica fotovoltaica está relacionada con la conversión directa de la luz o de la energía solar en electricidad, a través del uso de dispositivos electrónicos activos, denominados células solares. Las células solares son fabricadas comúnmente en obleas de silicio. Sin embargo, el coste de la electricidad generada utilizando células solares basadas en silicio es más bien alto, en comparación con el coste de la electricidad generada por métodos tradicionales. Una manera de hacer competitiva la fotovoltaica con los métodos tradicionales de generación de potencia eléctrica es desarrollar células solares de película delgada de bajo coste. Esto, a su vez, requiere el desarrollo de técnicas de recrecimiento de la película que puedan depositar electrónicamente capas activas de materiales absorbentes y otros componentes de las células solares en sustratos de gran superficie, utilizando soluciones rentables con una alta utilización de los materiales.

Los materiales del Grupo IB-III-A-VIA son considerados como altamente prometedores como capas absorbentes de células solares de película delgada de alta eficiencia. En realidad, ya se ha fabricado un dispositivo de película delgada de una eficiencia comparativamente alta, con una eficiencia de la conversión de más del 17%, sobre una película absorbente de Cu(In,Ga)Se_2 , recrecida por una técnica de evaporación en vacío.

Las propiedades eléctricas y ópticas de las películas compuestas del Grupo IB-III-A-VIA dependen de su composición química, de la química defectuosa y de la estructura, lo cual, a su vez, está fuertemente relacionado con las técnicas y parámetros del recrecimiento de la película. Existe una diversidad de técnicas de deposición que han sido utilizadas para el recrecimiento de las películas de semiconductores compuestos del Grupo IB-III-A-VIA. Sin embargo, es crucial obtener un material que tenga las buenas propiedades optoelectrónicas y estructurales que son necesarias para la producción de dispositivos electrónicos activos, tales como las células solares.

En las células solares basadas en una película absorbente del Grupo IB-III-A-VIA, cantidades apreciables de fases binarias tales como los compuestos del Grupo III-A-VIA y especialmente los compuestos del Grupo IB-VIA en la capa absorbente, deterioran típicamente las propiedades electrónicas del compuesto, y por tanto las características de las células solares. Además, se considera deseable tener un material absorbente con grano basáltico equivalente al menos alrededor de $0,5 \mu\text{m}$ de diámetro, en estructuras de células solares de película delgada. Más aún, para una viabilidad comercial, la técnica de deposición empleada debe ser capaz de depositar una capa que tenga una composición relativamente uniforme sobre sustratos muy grandes, tales como de varios ft^2 de área, utilizando equipos y procesos de bajo coste.

Un importante parámetro de composición de las películas delgadas del Grupo IB-III-A-VIA es la relación molar del elemento o elementos del Grupo IB con respecto al elemento o elementos del Grupo III-A. Esto es comúnmente denominado como la relación I/III. Típicamente, una gama aceptable de relaciones molares de I/III para el absorbente del Grupo IB-III-A-VIA que contiene Cu es alrededor de 0,8 a 1,0, aunque en algunos casos que implican el dopaje con una impureza tal como el Na, esta relación puede ser incluso más baja hasta alrededor de 0,6. Si la relación I/III excede de 1,0 en cualquier parte de la película absorbente, las fases de baja resistividad del Grupo IB-VIA precipitan típicamente y deterioran el rendimiento del dispositivo.

Una técnica que ha conseguido películas del Grupo IB-III-A-VIA con calidad relativamente buena para la fabricación de células solares, es la co-evaporación de elementos del Grupo IB, III-A y VIA sobre sustratos calentados. Como se describe por Bloss y otros colaboradores en su artículo de revista "Thin Film Solar Cells" ("Células Solares de película delgada", Progress in Photovoltaics, vol. 3, páginas 3-24, 1995), el recrecimiento de la película en esta técnica tiene lugar en una cámara de alto vacío y las tasas de evaporación de los elementos del Grupo IB y del Grupo III-A son controladas cuidadosamente para mantener la relación global de I/III de la película en una gama aceptable.

Sin embargo, el método de evaporación no es fácilmente adaptable para la producción de bajo coste de películas de gran superficie, debido principalmente a que la deposición uniforme por evaporación en sustratos de gran superficie es difícil, y el coste del equipo de vacío es alto.

Otra técnica para el recrecimiento de películas delgadas de compuestos del Grupo IB-III-A-VIA para células solares es un proceso de dos etapas donde el menos dos componentes de material del Grupo IB-III-A-VIA son depositados primero sobre un sustrato, y después se hacen reaccionar entre sí y/o con una atmósfera reactiva en un proceso de recocido a alta temperatura. La patente de Estados Unidos núm. 4.581.108, publicada para Vijay K. Kapur y otros colaboradores en 1986, la patente de Estados Unidos núm. 4.798.660 publicada para James H. Ermer y otros colaboradores en 1989, y la patente de Estados Unidos núm. 5.028.274 publicada para Bulent M. Basol y otros colaboradores

en 1991, revelan respectivamente los métodos de electrodeposición de elementos del Grupo IB y IIIA sobre un sustrato, seguida de la selenización o sulfuración, pulverización en magnetrón de CC de capas de Cu e In sobre un sustrato seguida por la selenización, y la deposición de elementos del Grupo IB y IIIA sobre un sustrato previamente recubierto con una película delgada de Te, seguida de la selenización o sulfuración. Las capas iniciales depositadas sobre el sustrato antes de los pasos de tratamiento con calor por selenización o sulfuración son comúnmente denominadas como capas o películas precursoras.

En los procesos de dos etapas, se pueden utilizar técnicas de pulverización por magnetrón de gran superficie para depositar capas individuales que contengan elementos del Grupo IB y del Grupo IIIA para la preparación de la película precursora. En el caso de recrecimiento con CuInSe_2 , por ejemplo, las capas de Cu e In pueden ser depositadas por pulverización sobre sustratos no calentados y después el precursor resultante puede ser selenizado en gas H_2Se o vapor de Se a una temperatura elevada, como se ilustra en las patentes de Estados Unidos núms. 4.798.660 y 5.028.274.

Las técnicas empleadas para el recrecimiento de películas del Grupo IB-III A-VIA requieren un control estricto de la composición del material durante el proceso de deposición, con un objetivo típico de que en la película final, la relación global I/III debería estar en una gama aceptable de alrededor de 0,80-1,0. Para la producción en masa de módulos fotovoltaicos, esta relación debería ser uniforme en sustratos de gran superficie. Por tanto, en los procesos de dos etapas que implican deposición de capas consecutivas que contengan el elemento del Grupo IB y el elemento o elementos del Grupo IIIA, ha de controlarse la uniformidad y el espesor de cada capa depositada.

Cuando la relación I/III excede de 1,0, se origina la separación, por ejemplo, de una fase de sulfuro, seleniuro o telururo de Cu, en ejemplos de capas de compuestos del Grupo IB-III A-VIA, donde el elemento del Grupo IB es Cu. Las capas que contienen tres fases tienen resistividades bajas y, típicamente, no se utilizan en la fabricación de dispositivos activos. Sin embargo, estas películas ricas en CU tienen buenas características estructurales y tamaños granulares grandes. La relación entre las propiedades estructurales de los materiales del Grupo IB-III A-VIA y su composición se puede utilizar beneficiosamente, especialmente en las soluciones de co-evaporación, aumentando intencionadamente la relación I/III por encima de 1,0 durante el proceso de recrecimiento de la película para mejorar las propiedades estructurales de la película recrecida, y disminuyéndola después volviendo a la gama aceptable cuando el proceso de deposición ha terminado. Las películas recrecidas por tales soluciones tienen a menudo tamaños granulares grandes y buenas propiedades electrónicas. Por tanto, típicamente se puede permitir el cambio de la relación I/III durante la deposición y recrecimiento de un compuesto del Grupo IB-III A-VIA, pero estando la relación global en la película final dentro de la gama de 0,8-1,0.

Como la uniformidad y el control de la relación I/III por toda la película es importante para los compuestos del Grupo IB-III A-VIA, se han hecho intentos de fijar esta relación en un material, antes del proceso de deposición, y después transferir esta composición fijada en la película delgada formada utilizando el material. Uno de tales intentos de preparar películas de compuestos del Grupo IB-III A-VIA, utilizando un material con una composición prefijada, fue la de serigrafar capas sobre sustratos y su conversión al compuesto. T. Arita y otros colaboradores, en su publicación de 1988 (20ª Conferencia de especialistas de PV del IEEE, 1988, página 1650) describió una técnica de serigrafía que implicaba: crear un material inicial mezclando polvos puros de Cu, In y Se en la relación de composiciones de 1:1:2, moler estos polvos en un molino de bolas y formar una pasta serigrafiable, serigrafar la pasta sobre un sustrato, y sinterizar esta película precursora, para formar la capa del compuesto. La molienda fue hecha en un disolvente, tal como el agua, o etilenglicol-monofenil-éter, para reducir el tamaño de las partículas y se hizo la formación de una pasta utilizando un aglutinante de propilenglicol. El material de la pasta fue depositado en un sustrato de vidrio de borosilicato a alta temperatura por el método de la serigrafía, para formar una película.

El paso de tratamiento posterior a la deposición consistió en el recocido de la película en gas nitrógeno a 700°C para formar una película del compuesto sobre el sustrato.

Para evaluar las características fotovoltaicas del compuesto resultante, se hicieron unas espesas bolitas del material obtenido como resultado de los pasos de molienda y sinterización, y se fabricaron las células solares sobre ellas. Para estos dispositivos se documentaron unas eficiencias de solamente alrededor del 1%. La temperatura de sinterización de 700°C es muy alta. Se puede esperar que tal temperatura origine pérdida de In a través de la vaporización. También deformaría los sustratos de vidrio sódico-cálcico utilizados en las estructuras de células solares de bajo coste.

También se documentó el depósito de finas capas de CuInSe_2 por un método de serigrafía, por un grupo de investigación en la Universidad Estatal de Gante en Bélgica. A. Vervaeet y otros colaboradores, en su publicación de 1989 (9ª Conferencia de Energía Solar PV de Comunidades Europeas, 1989, página 480), refiriéndose al trabajo de T. Arita y otros colaboradores, indicaron que el polvo de Indio se oxida fácilmente, dando lugar a fases no deseables, tales como $\text{In}(\text{OH})_3$ o In_2O_3 en las películas finales. La técnica del grupo de investigación de Gante empleaba por tanto los pasos de: formación de un polvo de CuInSe_2 como material inicial machacando un lingote de CuInSe_2 ; moler el polvo de CuInSe_2 en un molino de bolas; añadir polvo de Se en exceso y otros agentes tales como 1,2-propanodiol en la formulación, para preparar una pasta serigrafiable; serigrafar las capas sobre sustratos de borosilicato y alúmina; y sinterización a altas temperaturas de las capas (por encima de 500°C) para formar las películas compuestas. Una dificultad en esta solución fue encontrar una ayuda adecuada para la sinterización o un agente fundente para la formación de películas de CuInSe_2 . Entre los muchos agentes estudiados, el selenuro de cobre fue el mejor para el crecimiento granular, pero las películas que contenían esta fase no podían ser utilizadas para la fabricación de dispositivos activos, ya que tenían relaciones I/III mayores que 1,0.

Más recientemente, el grupo de Gante experimentó con CuTiSe_2 , un compuesto con un punto de fusión relativamente bajo (alrededor de 400°C), como agente fundente. En su publicación de 1994 (12ª Conferencia Europea de Energía Solar PV, 1994, página 604), M. Casteleyn y otros colaboradores utilizaron el CuTiSe_2 en su formulación de la pasta de CuInSe_2 , y demostraron que había crecimiento granular en películas con relaciones de I/III en la gama aceptable. Sin embargo, las células solares fabricadas sobre las capas resultantes seguían siendo pobres con eficiencias de conversión de solamente alrededor del 1%. La temperatura de sinterización por encima de 600°C utilizadas en este proceso era también alta para sustratos de vidrio de bajo coste.

También se ha investigado la conversión de películas de óxido del Grupo IB-IIIa en capas de selenuro o sulfuro del Grupo IB-IIIa por la reacción en atmósfera selenizante o sulfurante. S. Weng y M. Cocivera (Journal of Applied Physics o Revista de Física Aplicada, vol. 74, página 2046, 1993) y M.E. Beck y M. Cocivera (Thin Solid Films o Películas Sólidas Delgadas, vol. 272, página 71, 1996) formaron primero una película de óxido de cobre-indio sobre un sustrato, mediante pirólisis por rociado de una solución acuosa que contenía nitrato de indio y nitrato de cobre, y posteriormente se hizo reaccionar esta capa con vapor de selenio hasta 12 horas a $400\text{--}450^\circ\text{C}$ para formar CuInSe_2 . Observaron una utilización de materiales del 12,5-35% y una ligera pérdida de In al selenizar las muestras. Las resistividades de las películas de tipo p eran de 1-10 ohmios-cm. Aparentemente, no se fabricaron células solares sobre estas capas. Las resistividades citadas son bajas y la utilización de materiales es pobre para la deposición a gran escala de películas con esta técnica específica. Los tiempos de reacción son también prohibitivamente largos. De manera más importante, como documentaron los autores, el control de la relación I/III no es muy buena.

La conversión de películas de óxido en capas de calcopirita también se ha documentado en la patente de Estados Unidos núm. 5.445.847, publicada para T. Wada y otros colaboradores en 1995. Estos investigadores indican que en los métodos de producción en los que las dos capas apiladas de metal del Grupo IB y de metal del Grupo IIIa son tratadas con calor bajo la presencia del anfitrión para obtener un compuesto del tipo de la calcopirita, existe el problema de que se observa una desviación en la relación I/III del compuesto obtenido, y que la propia composición no es siempre microscópicamente constante. Los investigadores explicaron su observación refiriéndose a las bajas temperaturas de fusión de los metales del Grupo IIIa. Indicaron que cuando se tratan películas delgadas laminadas de un metal del Grupo IB y de un metal del Grupo IIIa, bajo una atmósfera de anfitrión que incluya, por ejemplo, selenio o sulfuro, o con un gas que contenga el anfitrión, como el H_2Se , CS_2 , o H_2S , junto con calor, la película de metal del Grupo IIIa se funde y forma un gran número de gotas líquidas que dan como resultado una capa heterogénea. Como remedio a este problema, Wada y otros colaboradores utilizaron una composición de óxido del Grupo IB-IIIa, que tiene una alta temperatura de fusión, en lugar de capas metálicas. Concluyeron que la composición de óxido del Grupo IB-IIIa no se funde por el calor de la temperatura de tratamiento bajo una atmósfera reductora que contenga el elemento del Grupo VIA, y que la composición inicial puede ser mantenida en una micro-escala. En sus procesos documentados, los átomos de oxígeno contenidos en la composición de óxido con eliminados en la atmósfera reductora que contiene el elemento o elementos del Grupo VIA y los átomos de oxígeno son, al mismo tiempo, como parte de una sola operación, sustituidos por los átomos del elemento o elementos del Grupo VIA, evitando la fusión del metal del Grupo IIIa. De esta manera, se sintetiza el compuesto del tipo de calcopirita.

Más recientemente, el mismo grupo de investigación describió un método para incluir impurezas en una pulverización depositada en capas de óxido del Grupo IB-IIIa y su conversión en compuestos del Grupo IB-IIIa-VIA, por medio de la selenización (T. Negami y otros colaboradores, patente de Estados Unidos núm. 5.728.231, publicada el 17 de Marzo de 1998).

Se sabe que los procesos de dos etapas que implican la selenización o sulfuración de pilas metálicas del Grupo IB/Grupo IIIa o de capas de aleaciones del Grupo IB-IIIa, producen compuestos de alta calidad del Grupo IB-IIIa-VIA para aplicaciones de dispositivos. Sin embargo, el reto de emplear procesos de dos etapas en la deposición a gran escala de películas del Grupo IB-IIIa-VIA, es controlar la relación I/III en sustratos de gran superficie. En la patente de Estados Unidos núm. 4.581.108, por ejemplo, se utilizó la electrodeposición para depositar capas de Cu e In sobre sustratos de vidrio/Mo (vidrio recubierto con Mo). Las capas apiladas resultantes de Cu/In fueron selenizadas después para obtener capas de compuestos de CuInSe_2 . Para poder controlar la relación Cu/In en sustratos grandes con tal técnica, se requiere el control de espesores individuales de las capas de Cu e In, lo cual es difícil de realizar en grandes superficies por medio de la solución del galvanizado. Las patentes de Estados Unidos núms. 4.798.660 y 5.028.274 utilizan las soluciones de pulverización o evaporación por magnetron para la deposición de capas de Cu e In que forman películas de aleación de Cu-In sobre sustratos de vidrio/Mo. Estas películas de aleaciones son selenizadas después para formar el compuesto deseado de CuInSe_2 . Aunque es más adecuada por la deposición en grandes superficies, la técnica de pulverización por magnetron necesita también ser controlada estrechamente para asegurar una relación fija de Cu/In en sustratos de gran superficie. Esto es muy costoso.

En un Informe Técnico Final, "Deposition of Copper Indium Diselenide Films by Low-Cost Techniques", o Deposition de películas de diselenuro de Cobre Indio mediante técnicas de bajo coste, de Febrero de 1987 (de Poly Solar Inc. bajo un subcontrato SERI XL-4-03125-1), los investigadores del informe explicaron cómo intentaron reducir térmicamente las películas de compuestos de Cu-In (incluyendo oxígeno) para formar capas de aleaciones de Cu-In, y selenizar después estas aleaciones metálicas para formar CuInSe_2 . Comenzaron con la premisa de que con el fin de depositar películas uniformes de Cu, tenían que aplicar un compuesto de cobre al sustrato, en forma de una solución. Por tanto, como el CuO y el Cu_2O eran insolubles en agua, utilizaron Cu_2O y formaron una solución en hidróxido de amonio. Se hizo una suspensión coloidal In_2O_3 en esta solución, ya que no era soluble. La mezcla fue colocada después sobre un sustrato y se llevó a cabo una reducción química en un flujo de hidrógeno con una temperatura del

substrato de 550°C. Optimizando los parámetros del proceso, se documentó la obtención de películas uniformes de Cu-In. Sin embargo, el contenido de In en las películas fue inferior al esperado en todos los casos, lo que indicaba una pérdida de In durante el proceso. Además, la solución en amoníaco del Cu_2O se encontró inestable en un periodo de varios días. Por tanto, los investigadores informaron que dejaban este enfoque del proceso.

Los investigadores anteriores documentaron otro experimento que implicaba disolver $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ en metanol y depositar esta solución sobre un sustrato. Tras el secado, el sustrato fue recocido en atmósfera de hidrógeno a 550°C para obtener películas de Cu-In. Las películas obtenidas de esta manera se encontraron con deficiencia de In debido a la vaporización de óxido de In o de In. Por tanto, los investigadores ajustaron la estequiometría a composiciones más ricas en In, de manera que pudieron obtener películas con relaciones de Cu/In cercanas a 1,0 tras el proceso. Las películas de Cu-In fueron selenizadas después en una mezcla de gas $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{Se}$ y se obtuvieron películas de Cu-In-Se. En conclusión, los investigadores señalaron dos problemas principales con las técnicas que intentaron desarrollar: falta de homogeneidad de la composición y valores de resistividad no reproducibles. También debe observarse que estos son dos de los parámetros más importantes que necesitan ser controlados en una técnica de deposición del Grupo IB-III A-VIA. Las células solares fabricadas sobre los absorbentes producidos, mostraron solamente una respuesta muy débil a la luz y una eficiencia de menos del 1%.

Como demuestra la revisión anterior, existe una necesidad de técnicas para proporcionar películas de compuestos del Grupo IB-III A-VIA y sus relacionados, sobre sustratos de gran superficie, con un buen control de la composición y uniformidad. También existe la necesidad de tales películas de compuestos con propiedades electrónicas superiores, que las harían adecuadas para la fabricación de dispositivos electrónicos activos tales como células solares con eficiencias de conversión de cerca o por encima del 10%.

Sumario de la invención

De acuerdo con la invención, un método para la formación de una película compuesta se divulga en la reivindicación 1 e incluye los pasos de preparar un material fuente, depositar el material fuente en una base y formar una película preparatoria a partir del material fuente, calentar la película preparatoria en una atmósfera adecuada para formar una película precursora, y proporcionar un material adecuado a la película precursora para formar la película compuesta. El material fuente incluye partículas que contienen óxido que pueden incluir elementos del Grupo IB y III A. La película precursora incluiría entonces elementos no óxidos del Grupo IB y III A; y la película compuesta incluiría un compuesto del Grupo IB-III A-VIA.

El paso de proporcionamiento puede incluir calentar la película precursora en una atmósfera adecuada. Los óxidos pueden constituir un porcentaje molar mayor que alrededor de 95 de los elementos del Grupo IB y un porcentaje molar mayor que alrededor de 95 de los elementos del Grupo III A en el material fuente. De manera similar, los no óxidos pueden constituir un porcentaje molar mayor que alrededor de 95 de los elementos del Grupo IB y un porcentaje molar mayor que alrededor de 95 de los elementos del Grupo III A en la película precursora. La relación molar de los elementos del Grupo IB con respecto a los del Grupo III A en el material fuente puede ser mayor que alrededor de 0,6 y menor que alrededor de 1,0, o sustancialmente mayor que 1,0, en cuyo caso esta relación en la película compuesta se puede reducir a mayor que alrededor de 0,6 y menor que alrededor de 1,0. El material fuente se puede preparar como una tinta a partir de partículas en forma de polvo. Las partículas que contienen óxido pueden incluir una impureza, como lo puede hacer la película compuesta. Una película compuesta que incluye un compuesto del Grupo IIB-IVA-VA se puede sustituir usando sustituciones apropiadas en el método. El método, también, es aplicable a la fabricación de células solares y otros dispositivos electrónicos.

Las características anteriores y otras adicionales y ventajas de esta invención quedarán más claras a partir de la siguiente descripción detallada y de las figuras de los dibujos que siguen. En las figuras y en la descripción escrita, las referencias numéricas indican las diversas características de la invención, donde las referencias numéricas similares se refieren a características similares, a lo largo de todas las figuras de los dibujos y de la descripción escrita.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en sección transversal de una célula solar hecha de acuerdo con la presente invención;

la figura 2 es un diagrama de flujo que muestra los pasos de un método que puede ser utilizado para recrear películas delgadas compuestas de semiconductores, incluyendo tres grupos de elementos, de acuerdo con la invención;

la figura 3 es una vista esquemática que muestra la composición del material de partida, de acuerdo con la presente invención;

la figura 4A ilustra en forma de diagrama el material de partida en polvo que es mezclado con un líquido, como paso para formar una tinta;

la figura 4B ilustra en forma de diagrama el líquido que contiene el polvo, que es sometido al molino de bolas para formar una tinta;

la figura 4C ilustra en forma de diagrama la tinta molida siendo depositada en un sustrato grande;

la figura 4D ilustra en forma de diagrama el sustrato con la tinta depositada siendo secada por medio de la aplicación del calor;

la figura 4E ilustra en forma de diagrama la aplicación de calor, para recocer el material secado depositado sobre el sustrato;

la figura 4F ilustra en forma de diagrama el material recocido depositado sobre el sustrato, siendo sometido a una atmósfera reductora y al calor;

la figura 4G ilustra en forma de diagrama el sustrato y el material depositado, tras la atmósfera reductora y el tratamiento con calor, siendo sometido a una atmósfera que contiene un elemento o elementos de un tercer grupo, y calentado para formar una película de compuestos de tres grupos sobre el sustrato;

las figuras 5A, 5B y 5C ilustran los datos de difracción por rayos X, obtenidos en varias etapas, que se aplican al recrecimiento de una película de compuesto de CuInSe_2 de acuerdo con la invención, con alguna variación en las condiciones;

la figura 6 ilustra una característica I-V iluminada de una célula solar, fabricada con una película de CuInSe_2 , recrecida de acuerdo con la presente invención;

la figura 7A ilustra una característica I-V iluminada de una célula solar, fabricada con una película de CuInSe_2 , de acuerdo con otro modo de realización de la presente invención;

la figura 7B ilustra la respuesta espectral de esta célula solar; y

la figura 8 ilustra las características I-V de una célula solar fabricada con una película de CuInSe_2 , de acuerdo con otro modo de realización de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

En la figura 1 se ilustra la estructura típica general de una célula solar convencional compuesta del Grupo IB-III-A-VA, así como una hecha de acuerdo con la presente invención. El dispositivo está fabricado sobre un sustrato que incluye una sub-capa 10, tal como un material de vidrio. La película 12 de absorbente del tipo P es depositada sobre una capa conductora 11, hecha por ejemplo de molibdeno (Mo), que actúa como soporte de contacto óhmico de la célula solar, y que es un recubrimiento para la sub-capa del sustrato. La sub-capa 10 del sustrato y su recubrimiento 11 pueden ser considerados en su conjunto como el sustrato.

Hay formada una capa 13 de ventanas transparentes de tipo n sobre la película 12 de absorbente del tipo p, a través de la cual entra la radiación en el dispositivo. La célula solar se completa depositando unos diseños 14 en forma de apéndices de una rejilla metálica sobre la capa 13 de ventanas, si fuera necesario. Las películas 12 de absorbente del tipo p del Grupo IB-III-A-VIA más comúnmente utilizadas pueden ser representadas por la fórmula química general de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2(1-y)}\text{S}_{2y}$, donde $0 \leq x \leq 1$ y $0 \leq y \leq 1$. Este grupo de compuestos está representado también por la fórmula química general de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$.

Los elementos constituyentes de los compuestos específicos representativos, mencionados en este documento, están agrupados según las notaciones de las columnas de la tabla periódica definida por el Servicio de Resúmenes Químicos (CAS), como se ilustra en el Manual CRC de Química y Física, 72ª Edición, 1991-1992, publicado por CRC Press, Inc., por ejemplo en la tabla de la cubierta interior.

Puede utilizarse una diversidad de materiales, depositados por una diversidad de métodos, para proporcionar los componentes del dispositivo representado en la figura 1. Por ejemplo, la sub-capa 10 del sustrato puede ser rígida o flexible, conductora o aislante. Los materiales posibles de la sub-capa 10 incluyen, aunque no están limitados a ellos, láminas de hojas flexibles de sub-capas aislantes, tales como vidrio, alúmina, mica o materiales de poliamida, o materiales conductores, tales como el molibdeno (Mo), el tungsteno (W), el tántalo (Ta), el titanio (Ti), el aluminio (Al), el níquel (Ni), el grafito y el acero inoxidable.

La capa conductora del recubrimiento 11 está hecha de un material conductor que proporciona un buen contacto óhmico a la película 12 de absorbente de semiconductores del Grupo IB-III-A-VIA, como el Mo que es el material preferido, W, Ta, Ti, oro (Au) y sus nitruros, boruros, carburos o fosfuros. La capa conductora 11, en realidad, puede consistir en dos o más capas de materiales. La capa conductora 11 no es necesaria si la sub-capa 10 es un material conductor, que proporcionaría un buen contacto óhmico a la película 12 de semiconductor absorbente.

El material de la película 12 de absorbente de semiconductores del Grupo IB-IIA-VIA, que puede ser depositada utilizando las enseñanzas de esta invención, se selecciona entre el grupo consistente en seleniuros, sulfuros y telururos ternarios o de orden superior, de cobre (Cu), plata (Ag), aluminio (Al), galio (Ga), indio (In), talio (Tl) y sus aleaciones. El material preferido para la capa de película absorbente 12 es $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2(1-y)}\text{S}_{2y}$, donde $0 \leq x \leq 1$ y $0 \leq y \leq 1$. Esta capa puede contener además impurezas tales como el potasio (K), sodio (Na), litio (Li), fósforo (P), arsénico (As), antimonio (Sb) y bismuto (Bi) para reforzar sus propiedades electrónicas.

La capa 13 de ventanas tiene una o más capas de materiales semiconductores transparentes, comúnmente utilizados en células solares, como los compuestos del cadmio (Cd), del zinc (Zn) y compuestos de azufre (S) o de selenio (Se), tales como el Cd(Zn)S y el ZnSe, u óxidos conductores transparentes, tales como el ZnO, el estannato de Zn, el óxido de indio estaño y el óxido de estaño. También pueden emparejarse varias capas para optimizar el rendimiento del dispositivo. Las posibles estructuras de materiales de ventana optimizados incluyen, aunque no están limitados a ellos, el Cd(Zn)S/TCO, ZnSe/TCO, seleniuro de In(Ga)/TCO, sulfuro de In(Ga)/TCO y el óxido de In(Ga)/TCO, donde TCO representa una o más capas de Óxidos Conductores Transparentes, tales como el ZnO, el óxido de indio estaño y el óxido de estaño. Los materiales de la capa 13 de ventanas pueden ser depositados por diversas técnicas bien conocidas en la técnica. Como se entiende convencionalmente, las notaciones tales como “Cd(Zn)S” e “In(Ga)” significan todas las composiciones que van desde el CdS puro al ZnS puro y todas las composiciones que van desde el In puro al Ga puro, respectivamente.

El diseño 14 de apéndices puede ser depositado sobre la estructura del dispositivo para reducir la resistencia en serie introducida por la capa 13 de ventanas. En las estructuras modulares que emplean células estrechas, no hay necesidad de diseños 14 de apéndices. También puede depositarse un recubrimiento antirreflejante (no ilustrado) sobre la capa 13 de ventanas para mejorar aún más la eficiencia de las células solares acabadas.

El tipo eléctrico preferido de la película absorbente 12 del Grupo IB-III A-VIA de la figura 1 es el tipo p, y el tipo preferido de la capa 13 de ventanas es del tipo n. Sin embargo, también pueden utilizarse un absorbente del tipo n y una capa de ventanas del tipo p. La estructura preferida del dispositivo de la figura 1 es denominada comúnmente estructura del “tipo sustrato”. También puede utilizarse una estructura del “tipo súper-estrato” construida depositando una capa de ventanas primero sobre un sustrato transparente, tal como el material de vidrio, depositando después la película de absorbente de compuestos del Grupo IB-III A-VIA, y formando finalmente un contacto óhmico de soporte con el dispositivo por medio de una capa conductora. En esta estructura del tipo de súper-estrato, la energía solar o la luz entra en el dispositivo desde el lado del súper-estrato transparente.

La figura 2 muestra los pasos generales de un proceso 21 para la deposición de una película de compuestos del Grupo IB-III A-VIA, donde la relación I/III deseada está fijada en un material fuente 23 antes de la deposición de la película, y esta composición fija es transferida primero hacia una película preparatoria 25 y después en una película precursora 27, utilizada para formar la película 29 de compuestos del Grupo IB-III A-VIA. El material 20 de partida es el material inicial empleado en un paso 22 de tratamiento pre-deposición, que trata el material 20 de partida de una manera que lo hace adecuado para la deposición sobre un sustrato seleccionado, en forma de una película. El resultado del paso 22 de tratamiento pre-deposición es el material fuente 23, que puede ser transferido sobre el sustrato en forma de película preparatoria 25, a través del paso 24 de deposición de la película. Esta deposición de la película, por ejemplo, puede incluir también el secado. Un tratamiento post-deposición con el paso 26 de reducción, forma la película precursora 27. Este tratamiento, por ejemplo, puede incluir también la aplicación de calor a una temperatura elevada, para recocer la película preparatoria 25, antes del aspecto de la reducción. El paso 28 de tratamiento que proporciona el grupo, en este caso el Grupo VIA, convierte la película precursora 27 en la película final compuesta del Grupo IB-III A-VIA.

Con referencia a la figura 2, una forma preferida del material 20 de partida de la presente invención es el polvo. La composición de tal polvo está ilustrada esquemáticamente en la figura 3. En la figura 3, el material 20 de partida incluye partículas 31 que contienen óxidos del Grupo IB-III A, partículas 32 de óxidos del Grupo IB y partículas 33 de óxidos del Grupo III A. Las fases de óxido del Grupo IB-III A de las partículas 31 pueden incluir, aunque no están limitadas a ellos, $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$, CuGa_2O_4 y CuGaO_2 . Las fases de óxidos del Grupo IB de las partículas 32 pueden incluir, aunque no están limitadas a ellos, Cu_2O , CuO y Cu_4O_3 . Las fases de óxidos del Grupo III A de las partículas 33 pueden incluir, aunque no están limitadas a ellos, In_2O_3 , Ga_2O_3 y GaInO_3 . Las partículas 31 que contienen óxido del Grupo IB-III A pueden contener también, además de las fases de óxido del Grupo IB-III A, fases de óxido del Grupo III A o del Grupo IB. Sin embargo, es significativo que la relación I/III en las partículas 31 que contienen óxido del Grupo IB-III A sea fija y sabida de antemano y que la relación I/III global en el polvo 20 sea fija y conocida.

Con referencia a la figura 2, la reducción en el tratamiento 26 de post-deposición implica la reducción química de los óxidos en la película preparatoria 25. El resultado del tratamiento 26 de post-deposición es la formación de una película precursora 27 que está sustancialmente hecha de aleaciones del Grupo IB-III A y de fases elementales del Grupo IB y/o del Grupo III A. El paso 28 de tratamiento que proporciona el Grupo VIA incorpora la reacción de la película precursora 27 con uno o más elementos del Grupo VIA, para formar la película compuesta 29 del Grupo IB-III A-VIA.

Con referencia a la figura 3, el elemento preferido del Grupo IB es el Cu y los elementos preferidos del Grupo III A son el In y el Ga. Las partículas 31, 32, 33 de óxido pueden variar típicamente en tamaño (con la mayor dimensión a su través) desde alrededor de $0,001\text{ }\mu\text{m}$ hasta $1000\text{ }\mu\text{m}$, siendo la gama preferida alrededor de $0,001\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$. Los polvos pueden ser obtenidos por diversos métodos conocidos para los expertos en la técnica de síntesis de materiales. Estas técnicas incluyen, aunque no están limitadas a ellas, el desbastado mecánico de un material en bruto, la atomización o hilado de un elemento fundido, la condensación inerte o reactiva, las técnicas de plasma con arco, las técnicas electro-líticas, los métodos de precipitación y la pirolisis por rociado. Las técnicas químicas utilizadas para la generación de nano-partículas son aplicables también a la preparación de polvos utilizados en la presente invención.

ES 2 323 904 T3

Las figuras 4A a 4G ilustran en forma de diagrama un proceso de acuerdo con la invención. La figura 4A ilustra en forma de diagrama el polvo 20 de material de partida mezclándose con un líquido, como paso para formar una tinta. Esto está representado en forma de diagrama vertiendo el líquido 40 desde un frasco 42 en una cubeta 44 que contiene el polvo 20. Esto es parte del tratamiento de pre-deposición, representado en la figura 2 con el número 22.

La figura 4B ilustra en forma de diagrama el líquido que contiene el polvo sometido a molienda para la formación de tinta. Esto es también parte del tratamiento de pre-deposición, representado en la figura 2 con el número 22, para disminuir el tamaño de las partículas del material de partida y para formar una dispersión. Está representado en forma de diagrama como conseguido por el flujo del líquido 46 que contiene el polvo a través de un molino 50. El molino 50 incluye un compartimento 52 dentro del cual se hace girar o se agitan bolas 54 de material duro, tal como un material cerámico, a una velocidad alta, haciendo girar o agitando su recipiente. El líquido 46 que contiene el polvo pasa a través del compartimento con las bolas girando o agitadas, y se muele el polvo y se dispersa por la acción de las bolas. La tinta 56 así formada es dispensada desde el puerto 58 de salida del molino, hacia el recipiente 60. Esta tinta 56 es el material fuente indicado como 23 en la figura 2.

La figura 4C ilustra en forma de diagrama la tinta 56 siendo depositada sobre un sustrato 62, en forma de película. Naturalmente, esto ilustra la deposición de la película, representada en la figura 2 con el número 24, y da como resultado la película preparatoria, representada como 25 en la figura 2, sobre el sustrato. Como parte de la deposición en la película, puede haber un secado mediante la aplicación de calor. Esto está ilustrado en la figura 4D con la película preparatoria sobre el sustrato, sobre una placa caliente 64.

La figura 4E, como parte del tratamiento de post-deposición con el paso de reducción indicado como 26, ilustra en forma de diagrama la película preparatoria 25 secada sobre el sustrato 62, que está siendo sometida a una temperatura elevada, con el fin de recocer la película.

La figura 4F ilustra en forma de diagrama el sustrato 62 con la película preparatoria recocida sobre él, que está sometida a una atmósfera 65 reductora de óxido y al calor, para formar la película precursora que contiene aleaciones del Grupo IB-III A y fases elementales del Grupo IB y/o del Grupo III A. Esto se incorpora al tratamiento post-deposición con el paso de reducción indicado como 26 en la figura 2, y da como resultado la película precursora indicada como 27 en la misma figura.

La figura 4G ilustra en forma de diagrama el sustrato 62 con la película precursora sobre él sometida a una atmósfera 66 que contiene vapores que incluyen elementos del Grupo VIA acompañados por la aplicación de calor, correspondiente a 1 paso de tratamiento que proporciona el Grupo VIA indicado como 28 en la figura 2, para formar la película compuesta del Grupo IB-III A-VIA sobre el sustrato, estando representada tal película compuesta por 29 en la figura 2.

Volviendo a la referencia a las figuras 2 y 4, el tratamiento 22 de pre-deposición, como se ha descrito, implica la molienda del material 20 de partida. La molienda puede llevarse a cabo en un medio líquido, tal como el agua, alcoholes y otros líquidos orgánicos, o puede ser llevada a cabo en seco. El propósito del paso de molienda es reducir el tamaño de las partículas que constituyen el material 20 de partida. Esto es importante para la uniformidad a micro-escala de las películas a recrecer. El tamaño de la partícula debe ser menor que el espesor de la película a recrecer. Debe ser, preferiblemente, menor que $2,0\ \mu\text{m}$. Esto puede ser determinado por técnicas de análisis estándar del tamaño de la partícula, que son utilizadas para asegurar que sustancialmente todas las partículas de un grupo son menores o iguales que un cierto tamaño, tal como el análisis por dispersión de la luz. Es preferible que la técnica muestre que menos de un 1% de las partículas exceden de este tamaño, aunque menos de un 5% puede ser aceptable. Este tamaño puede ser considerado típicamente como la línea recta más larga que podría ser dibujada entre dos puntos de la superficie de la partícula. El material fuente 23 que se obtiene como resultado del tratamiento 22 de pre-deposición puede ser en forma de pasta, una tinta o un polvo seco.

Si el tamaño de la partícula del polvo 20 del material de partida ya es pequeño, el proceso de molienda puede no ser necesario. También es posible moler los diversos componentes del material 20 de partida por separado, y después mezclar los componentes molidos para formar el material fuente 23. Por ejemplo, para un material de partida que tiene solamente partículas 31 que contienen óxido del Grupo I-III y partículas 33 que contienen óxido del Grupo III A, puede prepararse un polvo de cada uno de ellos y ser molidos para formar tintas separadas. Estas tintas pueden ser mezcladas después para formar el material fuente 23 de la figura 2.

El material fuente 23 puede contener además impurezas eléctricas. Estas impurezas pueden originarse desde el material de partida, por ejemplo, pueden estar presentes como uno o más componentes independientes del tipo de partículas, o de una mezcla similar a la de la figura 3, o mezclados como constituyentes adicionales de otros componentes de las partículas. Por tanto, naturalmente, como método, pueden ser incluidas en forma de polvos adicionales de óxidos u otros componentes de elementos de impurezas, o pueden incluso estar disueltas en el disolvente de la tinta. Tales impurezas pueden ser añadidas también para la inclusión en la película compuesta del Grupo IB-III A-VIA en otros puntos del proceso. Por ejemplo, las impurezas pueden ser depositadas sobre una película preparatoria 25 o sobre la película precursora 27. Los elementos del Grupo IA y/o del Grupo VA pueden servir típicamente como tales impurezas para las películas compuestas del Grupo IB-III A-VIA.

ES 2 323 904 T3

Haciendo referencia a la figura 2, la película preparatoria 25 se obtiene depositando el material fuente 23 sobre el sustrato, el cual puede ser un sustrato de dos capas consistente en una sub-capa y una capa de recubrimiento, en forma de película, a través del paso 24 de deposición de la película. Pueden usarse diversas técnicas para el paso 24 de la deposición de la película. Para materiales fuente 23 que están en forma de pastas, se pueden emplear las técnicas de serigrafiado. Si el material fuente está en forma de una tinta o pintura, se pueden utilizar muchas técnicas de deposición húmeda conocidas por los expertos en la técnica, como pintar con rociado, con cepillo, con rodillo a con almohadilla, impresión en huecograbado, sellado, rasqueta o recubrimiento hueco, escritura con tinta y cortina de esmalte. Si el material fuente 23 está en forma de polvo seco, puede ser recubierto sobre el sustrato utilizando métodos de recubrimiento de polvo seco, tal como el rociado, incluyendo el rociado electrostático. La película preparatoria 25 debe tener un espesor mayor o igual a $0,5\ \mu\text{m}$ e inferior o igual a $20\ \mu\text{m}$, siendo la gama de espesores preferida la que es mayor o igual a $1,0\ \mu\text{m}$ e inferior o igual a $6\ \mu\text{m}$, y debe estar sometida al tratamiento con calor para secarla, fundirla, o prepararla de alguna otra manera para la reducción química en la post-deposición con el paso 26 de tratamiento para la reducción. Por ejemplo, como está indicado, el secado por medio del calor está ilustrado en la figura 4D, como parte del paso 24 de deposición de la película de la figura 2.

Una característica significativa es que la relación I/III en el material fuente 23 es fija y relativamente uniforme. Cuando se utiliza esta material fuente para depositar la película preparatoria 25 sobre el sustrato, la relación I/III esencialmente fija es transferida directamente hacia la película preparatoria 25 de una manera relativamente uniforme, independientemente del tamaño del sustrato o de la uniformidad del espesor de la película preparatoria 25, y después la relación esencialmente fija es mantenida en la película precursora 27, así como en la película compuesta 29 del Grupo IB-III A-VIA.

Con el fin de estimular este resultado, es ventajoso hacer máxima en el material 20 de partida la presencia de materiales que incorporan los óxidos de elementos del Grupo IB y III A. Con un objetivo del 100%, tales óxidos deben ser preferiblemente al menos un 95% en términos de porcentaje molar, de cada uno de los contenidos del Grupo IB y del Grupo III A en el material de partida. Por otra parte, en relación también con la estimulación de este resultado, se hace mínima la presencia de cualquiera de los óxidos de elementos del Grupo IB y III A en la película precursora resultante 27. La película precursora 27 debe incorporar aleaciones del Grupo IB y III A y fases elementales del Grupo III A y/o del Grupo IB. Con un objetivo del 100%, tal aleación o fases elementales deben ser al menos, preferiblemente del 99%, y ciertamente al menos el 95%, en términos de porcentaje, de cada uno de los contenidos del Grupo IB y del Grupo III A en la película precursora.

Siguiendo con la referencia a la figura 2, tras su deposición, la película preparatoria 25 es sometida a la reducción química, incorporada en el tratamiento 26 de post-deposición para formar la película precursora 27. El tratamiento de post-deposición, incluye en primer lugar un tratamiento con calor que puede ser en forma de un recocido en un horno a presión atmosférica, un recocido a presiones bajas o altas, un recocido en plasma, un recocido térmico rápido, un calentamiento por microondas o por inducción o un recocido por láser. Si el tratamiento 26 de post-deposición incluye solamente un paso de tratamiento por calor, es importante que su atmósfera contenga, o si el tratamiento 26 de post-deposición incluye más de un paso de tratamiento por calor, es importante que la atmósfera del último tratamiento por calor contenga, agentes reductores que puedan eliminar el oxígeno de las partículas de óxido que están presentes en la película preparatoria 25. Tales agentes reductores incluyen, aunque no están limitados a ellos, hidrógeno (H_2), monóxido de carbono (CO) y metano (CH_4). Esta atmósfera puede contener adicionalmente gases inertes, tales como el nitrógeno (N_2), argón (Ar) y helio (He), pero debe excluirse cualquier especie química que pueda impedir la reducción de los óxidos en la película preparatoria 25 y que pueda impedir la formación de una película precursora 27 que consista sustancialmente en una aleación (no óxidos) o fases elementales de materiales del Grupo IB y del Grupo III A. Por ejemplo, esta atmósfera no debe contener ningún elemento del Grupo VIA, tal como el azufre y el selenio. La presencia de estos elementos en la atmósfera daría como resultado la formación de fases de seleniuro y sulfuro que no tienen las propiedades eléctricas y estructurales que son las adecuadas para la fabricación del dispositivo.

La película precursora 27 que resulta del tratamiento 26 de post-deposición, consiste sustancialmente en fases metálicas de elementos del Grupo IB y del Grupo III A, en aleaciones y en formas elementales. La película precursora 27 puede contener elementos del Grupo IB, elementos del Grupo III A y las aleaciones de elementos del Grupo IB y del Grupo III A. Estas fases de aleaciones incluyen, aunque no están limitadas a ellos, CuIn , CuIn_2 , $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$, Cu_9In_4 , Cu_7In_3 , $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$, CuGa_2 , Cu_9Ga_2 , y aleaciones de los mismos.

El paso 28 de tratamiento que proporciona el Grupo VIA implica la reacción de la película precursora 27 con elementos del Grupo VI, tales como el S, Se o Te con la aplicación de calor. Los elementos del Grupo VIA para la reacción pueden ser suministrados a través de una fase gaseosa o pueden ser depositados sobre la película precursora 27 y reaccionar con ella con el calor. En el caso del recrecimiento con seleniuro, la atmósfera de recocido puede contener H_2Se , $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ o vapor de Se. En el caso del recrecimiento con sulfuro, se puede utilizar el H_2S , CS_2 o vapores de S. Para las capas de sulfo-seleniuro, se puede emplear una mezcla de especies que contengan S y Se en la atmósfera de recocido, o puede depositarse un tipo de elemento del Grupo VIA tal como el Se sobre la película precursora 27 y el otro tal como el S puede ser suministrado desde la atmósfera de recocido durante el paso 28 de la reacción. La temperatura del recocido en el paso 28 de tratamiento que proporciona el Grupo VIA puede estar en la gama de 350°C a 700°C , siendo la gama preferida desde 400°C hasta 600°C . La duración del recocido depende de la temperatura del recocido y puede variar desde alrededor de 5 minutos hasta alrededor de 3 horas, siendo preferible desde alrededor de 15 minutos hasta alrededor de 1 hora si se emplea el recocido en horno. Son posibles tiempos más cortos si se utiliza recocido térmico rápido.

En un modo de realización preferido de la presente invención, la relación molar I/III del material fuente 23 es mayor o igual a 0,8 e inferior o igual a 1,0, y esta relación se lleva sustancialmente a la película precursora 27 de una manera relativamente uniforme. Haciendo referencia a la figura 2, en este caso, la relación molar I/III de la película compuesta 29 del Grupo IB-III A-VIA está muy cercana a la relación I/III del material fuente 23. Alternativamente, puede obtenerse un material fuente 23 con una relación I/III mayor que 1,0 y hasta 1,2 y puede obtenerse una película precursora 27 sustancialmente con la misma relación, a través de los pasos apropiados etiquetados como 24, 25 y 26 en la figura 2. Después, durante el paso 28 de tratamiento que proporciona el Grupo VIA, se puede añadir el Grupo IIIA adicionalmente a la película compuesta 29, llevando su relación global I/III a la gama deseada inferior o igual a 1,0 (siempre que sea mayor o igual a 0,8).

Ejemplo 1

Uso de tinta $\text{CuO}+\text{In}_2\text{O}_3$ para recrecer una capa de aleación de Cu-In

Se precipitó una mezcla de hidróxido de cobre + hidróxido de indio a partir de una solución acuosa de sulfatos de Cu y de In, CuSO_4 e $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$. El precipitado así obtenido fue lavado, filtrado y secado a 130°C para convertirlo en un polvo inicial. La relación molar Cu/In de este polvo inicial fue de 0,9. El polvo inicial fue colocado después en un crisol de alúmina y tratado con calor en aire a 550°C en un horno durante 20 horas. Este paso de tratamiento con calor fue repetido tres veces, al final de cada ciclo, enfriando el polvo y mezclándolo bien antes de calentarlo de nuevo. El material 20 de partida del óxido resultante era de color marrón oscuro y consistía esencialmente en $\text{CuO} + \text{In}_2\text{O}_3$ íntimamente mezclados. Se preparó una tinta basada en agua, utilizando este polvo de óxido. El proceso de fabricación de la tinta consistía en añadir agua y un agente dispersante (vendido bajo el nombre de Tamol por Rohm and Haas) al polvo de óxido, colocar la mezcla y unas bolas de óxido de zirconio en una jarra de alúmina de un molino de bolas, y moler la mezcla durante 42 horas. La cantidad de polvo de óxido en la mezcla, sin el Tamol, correspondía al 30% (en peso) con el 70% de agua. La cantidad de Tamol fue del 1% del polvo de óxido. La tinta fue recubierta sobre un sustrato de Mo/vidrio utilizando la técnica de recubrimiento hueco (rasqueta). La película preparatoria 25 de óxido así obtenida fue secada sobre una placa caliente alrededor de 60°C . La copa de recubrimiento utilizada tenía un borde con una abertura de 0,5 milésimas de pulgada ($12,7\ \mu\text{m}$). El sustrato de dos capas fue hecho con una subcapa de vidrio y un recubrimiento de Mo (tal como el ilustrado con 10 y 11 en la figura 3). El vidrio era una pieza convencional de vidrio sódico-cálcico comercial. Tal vidrio contiene alrededor de 15-17 por ciento de óxido de sodio (en peso). La película resultante, tras el secado, era de alrededor de $6\ \mu\text{m}$ de espesor.

Tras el secado, se analizó la estructura del vidrio/Mo/óxido mediante difracción con rayos X. La parte relevante de estos datos está ilustrada en la figura 5A. Los picos etiquetados como A y B están asociados con fases de In_2O_3 y CuO , respectivamente. El pico de Mo es debido al recubrimiento de Mo sobre el sustrato de vidrio. Estos datos muestran que, en realidad, la composición química de la tinta fue sustancialmente In_2O_3 y CuO .

La estructura de vidrio/Mo/óxido fue colocada después en un horno de tubo y recocida a 385°C durante 45 minutos, bajo el flujo de un gas al 20% de H_2 (en volumen) + Ar. Los datos de difracción por rayos X para la película precursora 27 resultante están ilustrados en la figura 5B, y muestra la formación de $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ (picos etiquetados como C) y fases de In (picos etiquetados como D). Sin embargo, sigue habiendo una cantidad apreciable de la fase de In_2O_3 , como indica la presencia de los picos etiquetados como A.

Otra pieza de la misma estructura de vidrio/Mo/óxido fue recocida en atmósfera que contenía H_2 , pero esta vez a 465°C durante 20 minutos. Los datos de la difracción por rayos X para esta película precursora 27 resultante están ilustrados en la figura 5C. Todos los picos prominentes, etiquetados como C y D, están asociados con las fases de la aleación Cu-In y las fases de In, respectivamente. No hay picos visibles de óxido. Esto es una demostración de la capacidad de esta invención para obtener capas que contienen sustancialmente sólo aleaciones del Grupo IB-III A y fases elementales del Grupo IB y/o IIIA, a través de un proceso de bajo coste a temperaturas que son compatibles con los sustratos de vidrio sódico-cálcico de bajo coste.

Ejemplo 2

Uso de la tinta de $\text{CuO}+\text{In}_2\text{O}_3$ para evidenciar dispositivos activos

Se obtuvo una mezcla de hidróxido de Cu + hidróxido de In con una relación fija de Cu/In de 0,9, como en el ejemplo 1, excepto que se usaron nitratos en lugar de sulfatos, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{In}(\text{NO}_3)_3$. Se trató con calor después una parte de este polvo inicial en aire a 550°C , como en el ejemplo 1, y se formó una tinta utilizando los mismos procedimientos descritos en el ejemplo 1. La tinta de color marrón oscuro fue recubierta sobre la misma forma de sustrato de Mo/vidrio (vidrio sódico-cálcico) como en el ejemplo 1, mediante la técnica del recubrimiento hueco, utilizando una copa con un borde que tenía una abertura de 1,0 milésimas de pulgada ($25,4\ \mu\text{m}$). La película preparatoria 25 de óxido así obtenida fue secada primero sobre una placa caliente a alrededor de 60°C , y después fue recocida en aire a 365°C durante 60 minutos. Esta película era de alrededor de $5\ \mu\text{m}$ de espesor. Se produjeron películas de buena calidad sin este recocido. Sin embargo, el recocido en aire mejoró las características de formación del núcleo de las películas, debido posiblemente a la eliminación de los materiales orgánicos del agente dispersante.

Tras el secado y el recocido, la estructura de vidrio/Mo/óxido fue colocada en un horno de tubo y se llevó a cabo la reducción de óxido en un flujo de una mezcla de gas al 50% de H_2 + Ar. La temperatura del horno fue elevada

hasta 495°C en 25 minutos y fue mantenida en él durante otros 60 minutos. La película precursora 27 resultante de la aleación de Cu-In (y posiblemente una fase elemental de In) parecía metálica y fue colocada en una cámara de selenización. El proceso de selenización fue llevado a cabo en una atmósfera al 5% de $\text{H}_2\text{Se} + \text{N}_2$ a una temperatura de 425°C durante una hora.

Para evaluar la calidad electrónica de la película compuesta 29 de CuInSe_2 así obtenida, se fabricaron dispositivos de células solares de $\text{CuInSe}_2/\text{CdZnS}$ utilizando esta capa. Se utilizaron los procedimientos estándar conocidos en el campo para los pasos de fabricación del dispositivo. Se recubrió una fina capa de CdZnS mediante la comúnmente utilizada técnica de deposición por baño químico. El baño de deposición consistía en 5 ml de acetato de zinc 0,5 molar, 10 ml de acetato de cadmio 1,0 molar, 7 ml de trietanolamina, 4,5 ml de hidróxido amónico y 55 ml de agua destilada. La solución fue calentada a 55°C y después la muestra fue colocada en la cubeta que contenía la solución. Se añadieron después doce ml de tiourea en la cubeta iniciando la deposición de CdZnS que duró 10 minutos. Como la película de CuInSe_2 sobre el sustrato fue sumergida en el baño, esta deposición dio como resultado una capa adicional de CdZnS depositada en la parte posterior del sustrato, que fue eliminada utilizando un estropajo de algodón sumergido en ClH .

La deposición de CdS fue seguida de la deposición de una capa transparente de ZnO por la técnica comúnmente utilizada de la deposición de vapor químico orgánico metálico (MOCVD), empleando dietil zinc como fuente de zinc y vapor de agua como fuente de oxígeno. La resistencia laminar de la capa de ZnO fue de alrededor de 10 ohmios por cuadrado. Se aislaron y caracterizaron células solares de 0,09 cm^2 . La figura 6 muestra las características de la corriente en función de la tensión (I-V) de un dispositivo típico hecho con este método, con una eficiencia de conversión de 9,3%. Este resultado demuestra que el método tiene la capacidad de obtener material con propiedades electrónicas adecuadas para la fabricación de dispositivos electrónicos activos, tales como las células solares.

Ejemplo 3

Uso de tinta de $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5 + \text{In}_2\text{O}_3$ para evidenciar dispositivos activos

Una parte del polvo inicial obtenido en el ejemplo 2 fue tratada con calor en aire, como en el ejemplo 2; sin embargo, esta vez se elevó la temperatura del recocido desde 550°C hasta 850°C. El polvo resultante era de color verde y los datos de la difracción por rayos X mostraban que los polvos de CuO y de In_2O_3 reaccionaron durante este tratamiento por calor a alta temperatura y formaban un compuesto de $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Como la relación de Cu/In fue de 0,9, los datos de difracción por rayos X indicaron también la presencia de una fase de In_2O_3 en el polvo. El polvo verde inicial fue utilizado para preparar una tinta que utilizaba los mismos procedimientos descritos en el ejemplo 1. La tinta fue recubierta sobre la misma forma de sustrato de Mo/vidrio (vidrio sódico-cálcico) del ejemplo 1 por la técnica de recubrimiento hueco, utilizando una copa que tenía un borde con una abertura de 1,0 milésimas de pulgada. La película preparatoria 25 de óxido de color verde así obtenida fue secada primero sobre una placa caliente a alrededor de 60°C y después fue recocida en aire a 365°C durante 60 minutos. La película resultante tenía un espesor de alrededor de 3 μm .

Tras el secado y el recocido, la estructura de vidrio/Mo/óxido fue colocada en un horno de tubo y la reducción de óxido fue llevada a cabo en un flujo de una mezcla de gas del 50% $\text{H}_2 + \text{Ar}$. La temperatura del horno fue elevado hasta 495°C en 25 minutos y fue mantenida en él durante otros 60 minutos. La película precursora resultante de aleación de Cu-In (y posiblemente de una fase elemental de In) parecía metálica y fue colocada en una cámara de selenización. El proceso de selenización fue llevado a cabo en una atmósfera al 5% $\text{H}_2\text{Se} + \text{N}_2$ a una temperatura de 425°C durante una hora.

Para evaluar la calidad electrónica de la película compuesta 29 de CuInSe_2 así obtenida, los dispositivos de células solares de $\text{CuInSe}_2/\text{CdZnS}$ fueron fabricados utilizando esta capa. Los pasos de la fabricación de células fueron los mismos que en el Ejemplo 2. Sin embargo, los dispositivos eran más grandes en este caso, con una superficie de 1 cm^2 . En la figura 7a se ilustran las características I-V de un dispositivo típico hecho con este método, con una eficiencia de la conversión de un 11,7%. La respuesta espectral del mismo dispositivo está ilustrada en la figura 7B. La alta eficiencia de este dispositivo, así como la naturaleza relativamente plana de su respuesta espectral, demuestran la capacidad del presente método para obtener películas absorbentes de alta calidad del Grupo IB-III-A-VIA.

Ejemplo 4

Demstración de dispositivos de células solares de una eficiencia superior al 12%

Se precipitó una mezcla de hidróxido de cobre + hidróxido de indio a partir de una solución acuosa de Cu y nitratos de In, como en el ejemplo 2. El precipitado así obtenido fue lavado, filtrado y secado a 130°C convirtiéndolo en un polvo inicial. La relación molar de Cu/In de este polvo inicial fue 0,9. El polvo inicial fue colocado entonces en un crisol de alúmina y tratado con calor en aire a 550°C en un horno, durante 20 horas. Este paso de tratamiento con calor fue repetido tres veces, al final de cada ciclo, enfriando el polvo y mezclándolo bien antes de calentarlo de nuevo. El material 20 de partida del óxido resultante era de color marrón oscuro y consistía esencialmente en $\text{CuO} + \text{In}_2\text{O}_3$ íntimamente mezclados. Se preparó una tinta basada en agua, utilizando este polvo de óxido. El proceso de fabricación de la tinta fue el mismo que en el ejemplo 1, excepto que el agente dispersante fue Tamol y sacarosa, con sus respectivos porcentajes (en peso) correspondientes a 0,5% y 2% del polvo de óxido, y con el polvo de óxido, sin agentes dispersantes, correspondiente al 50% (en peso) del agua. La tinta fue recubierta sobre la misma forma de

substrato de Mo/vidrio (vidrio sódico-cálcico) como en el ejemplo 1, por la técnica de recubrimiento hueco, utilizando una copa con un borde que tiene una abertura de 0,5 milésimas de pulgada ($12,7\ \mu\text{m}$). La película preparatoria 25 de óxido así obtenida fue secada primero sobre una placa caliente de alrededor de 60°C , y después fue recocida en aire a 365°C durante 45 minutos. La película resultante tenía un espesor de alrededor de $4\ \mu\text{m}$.

Tras el secado y el recocido, la estructura de vidrio/Mo/óxido se colocó en un horno de tubo y se llevó a cabo la reducción del óxido en un flujo de una mezcla de gas al 50% de $\text{H}_2 + \text{Ar}$. La temperatura del horno fue elevada hasta 495°C en 60 minutos y fue mantenida en él durante otros 60 minutos. La película resultante de la aleación de Cu-In (y posiblemente una fase elemental de In) fue colocada en una cámara de selenización. El proceso de selenización fue llevado a cabo en una atmósfera al 5% de $\text{H}_2\text{Se} + \text{N}_2$ a una temperatura de 425°C durante una hora.

Los dispositivos de célula solar fueron fabricados utilizando la capa compuesta de CuInSe_2 . Los pasos de la fabricación fueron los mismos que en el Ejemplo 2. Las características I-V de un dispositivo típico de una superficie de $0,09\ \text{cm}^2$ están ilustradas en la figura 8. La eficiencia de la conversión de este dispositivo basada en su superficie total es del 12,4%. La eficiencia del área activa es del 13,3%, que refleja uno de los dispositivos más eficientes del Grupo IB-III A-VIA jamás procesado por una técnica sin utilizar el vacío.

En cada uno de los ejemplos anteriores, se utilizó el vidrio sódico-cálcico que contiene Na. Para películas depositadas en tal vidrio, el Na actúa como una impureza suministrada de forma natural para el CuInSe_2 y, como resultado, suponiendo que se desee la impureza, no se necesitan impurezas adicionales. La idea de la impureza supone la presencia solamente de un pequeño porcentaje de impurezas en el material dopado, siendo típicamente cada impureza añadida inferior a alrededor del 1% molar de los átomos para los cuales puede haber sustitutos en un material o en una formulación. En realidad, solamente una pequeña fracción de este 1% molar se hace electrónicamente activa, como impureza en el material, típicamente menos de alrededor del 1% de este 1%.

En los ejemplos anteriores, se podría esperar que la impureza del substrato contribuyera significativamente a la eficiencia proporcionada por las películas compuestas y los dispositivos que las utilizan, con resultados esperados significativamente menos positivos sin tal impureza. Por tanto, en ausencia de impurezas en el substrato, la incorporación de impurezas a través de otros medios, tales como la inclusión directa en la formulación de uno o más materiales, sería una característica esperada del proceso específico empleado.

Sería de esperar que el método básico descrito fuera ciertamente práctico y proporcionase resultados positivos significativos con una relación porcentual molar del elemento o elementos del Grupo IB al elemento o elementos del Grupo IIIB en la película compuesta, mayor o igual a 0,6 y menor o igual a 1,0. A medida que esta relación aumenta, los resultados deben mejorar correspondientemente, siendo típicamente la más deseable una mayor o igual a 0,80 y menor o igual a 1,0. El uso de impurezas, en cierta medida, puede compensar una relación en la parte baja. Así, podría esperarse que una relación I/III de 0,6 con impurezas, proporcione resultados comparables con una relación significativamente más alta sin impurezas. Además, como ya se ha indicado, puede disponerse una relación de partida o intermedia mayor que 1,0, pero reducida a menos de 1,0 al final, por ejemplo, del paso 28 que proporciona el Grupo VIA, esperando que una relación de partida de hasta 1,2 sea práctica y proporcione resultados positivos significativos.

Los métodos descritos tienen una amplia gama de aplicaciones, por ejemplo desde células solares para la generación de potencia a gran escala, hasta componentes para dispositivos en miniatura tales como los sensores médicos. La fabricación de dispositivos grandes, de al menos un pie cuadrado ($0,0929\ \text{m}^2$) y, preferiblemente, de cuatro a ocho pies cuadrados ($0,3716$ a $0,7432\ \text{m}^2$), producirían eficiencias, basadas en estos resultados, hasta alrededor del 12% y al menos del 10%. Finalmente, no serían sorprendentes eficiencias del 15% en módulos grandes.

Con fines de simplicidad, la descripción se ha enfocado principalmente en estructuras basadas en CuInSe_2 y películas compuestas del tipo del Grupo IB-III A-VIA. Sin embargo, debe entenderse que pueden sustituirse películas compuestas del tipo del Grupo IIB-IVA-VA. Los elementos preferidos de los grupos aplicables son Cu del Grupo IB, Ga e In del Grupo III A, S, Se y Te del Grupo VIA, Zn y Cd del Grupo IIB, silicio (Si), germanio (Ge) y estaño (Sn) del Grupo IVA y fósforo (P), Arsénico (As) y antimonio (Sb) del Grupo VA. Ejemplos típicos de óxidos para los elementos preferidos de películas compuestas del Grupo IIB-IVA-VA serían el CdO , el ZnO , el GeO_2 , el SnO_x y sus compuestos o soluciones sólidas (donde $0 < x < 2$).

Y los ejemplos típicos de agentes reductores serían el H_2 , el CO, el CH_4 y el C. Se introduciría típicamente un elemento del Grupo VA a través de una fase gaseosa que utilice gas que contenga P, tal como la fosfamina. Las impurezas preferidas para los materiales del Grupo IB-III A-VIA son del Grupo IA, tal como el Li, el Na, el K y el Ce, y del Grupo VA, tal como el P, el As, el Sb y el Bi. La impureza no debe ser inferior o igual a alrededor de 1% molar del material para el cual sustituye como tal impureza. En cuanto a las películas compuestas del Grupo IIB-IVA-VA, las impurezas preferidas para ellos son elementos de los Grupos IA, IB y III A. Esencialmente, con cambios tales como estos transportados a través de la película compuesta, la descripción anterior es aplicable por analogía a películas compuestas del Grupo IIB-IVA-VA, incluyendo las mismas piezas de la célula solar de la figura 1, además de la capa 12 diferente de película compuesta.

Por supuesto, se comprenderá fácilmente que pueden hacerse muchos cambios y modificaciones en los métodos y dispositivos descritos en detalle, dependiendo de la circunstancia y aplicación particular, sin salir del alcance de la invención, según se define por las reivindicaciones que vienen a continuación.

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar una película compuesta (29) del Grupo IB-III A-VIA o del Grupo IIB-IVA-Va, que comprende los pasos de:

(a) preparar una material fuente (23) que incluye partículas que contienen al menos un elemento del Grupo IB y al menos un elemento del Grupo III A en forma de óxido, para dicha película compuesta del Grupo IB-III A-VIA, o al menos un elemento del Grupo IIB y al menos un elemento del Grupo IVA en forma de óxido, para dicha película compuesta del Grupo IIB-IVA-Va;

(b) depositar dicho material fuente sobre una base y formar una película preparatoria (25) a partir de dicho material fuente (23);

(c) calentar dicha película preparatoria (25) en una atmósfera adecuada que proporciona la reducción de óxido para formar una película precursora (27) que incluye no-óxidos de elementos del Grupo IB y III A para dicha película compuesta del Grupo IB-III A-VIA o elementos no óxidos del Grupo IIB e IVA para dicha película compuesta del Grupo IIB-IVA-Va, donde dicha atmósfera adecuada no contiene esencialmente ninguno de los elementos del Grupo VIA para dicha película compuesta del Grupo IB-III A-VIA y ninguno de los elementos del Grupo VA para dicha película compuesta del Grupo IIB-IVA-Va; y

(d) tras la formación de dicha película precursora (27), proporcionar el material adecuado para dicha película precursora (27) para formar una película (29) que incluye un compuesto seleccionado entre un compuesto del Grupo IB-III A-VIA o un compuesto del Grupo IIB-IVA-Va, donde para dicho compuesto del Grupo IB-III A-VIA se proporciona una fuente del Grupo VIA, y para dicho compuesto del Grupo IIB-IVA-Va se proporciona una fuente del Grupo VA, a partir de una atmósfera gaseosa con calentamiento o por deposición con calentamiento.

2. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 1, en el que:

los óxidos de dichos elementos seleccionados para dicho material fuente (23) constituyen un porcentaje molar mayor que alrededor de 95 del primer elemento de dichos elementos seleccionados y mayor que un porcentaje molar de alrededor de 95 del segundo elemento de dichos elementos seleccionados, en dicho material fuente (23); y

los no-óxidos de dichos elementos seleccionados para dicha película precursora (27) constituyen un porcentaje molar mayor que alrededor de 95 del primer elemento de dichos elementos seleccionados y mayor que un porcentaje molar de alrededor de 95 del segundo elemento de dichos elementos seleccionados, en dicha película precursora (27).

3. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 1, en el que:

dicho uno o más óxidos incluyen una impureza.

4. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 1, en el que:

dicho material fuente (23) incluye una impureza.

5. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 1, en el que:

dicha película compuesta (29) incluye una impureza.

6. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 1, que comprende los pasos de:

(a) preparar un material fuente (23) que incluye partículas que contienen al menos un elemento del Grupo IB y al menos un elemento del Grupo III A en forma de óxido;

(b) depositar dicho material fuente sobre una base y formar una película preparatoria (25) a partir de dicho material fuente (23);

(c) calentar dicha película en una atmósfera adecuada que proporcione la reducción de óxido para formar una película precursora (27) que incluya no-óxidos de elementos del Grupo IB y III A, donde dicha atmósfera adecuada no contiene esencialmente ninguno de los elementos del Grupo VIA para dicha película compuesta; y

ES 2 323 904 T3

(d) tras la formación de dicha película precursora (27), proporcionar dicho material adecuado para dicha película precursora (27) para formar una película (29) que incluya un compuesto del Grupo IB-III A-VIA, donde se proporciona una fuente del Grupo VIA, a partir de una atmósfera gaseosa mediante calor, o por deposición con calor.

7. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 6, en el que:

la relación en número de moles de elementos del Grupo IB a elementos del Grupo III A en dicho material fuente es mayor que alrededor de 0,6 e inferior a alrededor de 1,0.

8. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 6, en el que:

los óxidos constituyen un porcentaje molar mayor que alrededor de 95 de elementos del Grupo IB y un porcentaje molar mayor que alrededor de 95 de elementos del Grupo III A en dicho material fuente (23).

9. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 6, en el que:

los óxidos constituyen un porcentaje molar mayor que alrededor de 95 de elementos del Grupo IB y un porcentaje molar mayor que alrededor de 95 de elementos del Grupo III A en dicho material fuente (23); y

los no-óxidos constituyen un porcentaje molar mayor que alrededor de 95 de elementos del Grupo IB y un porcentaje molar mayor que alrededor de 95 de elementos del Grupo III A en dicha película precursora (27).

10. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 6, en el que:

dicha película precursora (27) incluye al menos una fase de un elemento del Grupo IB o del Grupo III A.

11. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 6, en el que:

dichas partículas incluyen un óxido del Grupo IB-III A.

12. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 6, en el que:

el paso de preparar un material fuente (23) incluye la formación de un polvo que incluye dichas partículas (20, 22).

13. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 12, en el que:

dicho polvo tiene sustancialmente tamaños de partículas de menos de alrededor de 20 micras.

14. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 12, en el que:

dicho polvo tiene sustancialmente tamaños de partículas de menos de alrededor de 2 micras.

15. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 6, en el que:

cada una de dichas películas preparatoria y precursora (25, 27) tiene una sola capa.

16. Un método para formar una película compuesta, como se define en la reivindicación 6, en el que:

dicha película preparatoria (25) tiene un espesor mayor que alrededor de 0,5 micras e inferior a alrededor de 20 micras.

17. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 16, en el que:

dicha película preparatoria (25) tiene un espesor mayor que alrededor de 1 micra e inferior a alrededor de 6 micras.

ES 2 323 904 T3

18. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 6, en el que el paso de preparar un material fuente (23) comprende:

proporcionar un polvo (20) que incluye partículas que contienen óxidos de elementos del Grupo IB y IIIA; y
formar una tinta que incluye partículas que contienen óxidos de elementos del Grupo IB y IIIA.

19. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 6, en el que:
dichas partículas contienen Cu del Grupo IB y material del Grupo IIIA seleccionado entre el In o el Ga.

20. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 19, en el que:
dicha película precursora (27) incluye una aleación del Grupo IB y elementos del Grupo IIIA.

21. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 6, en el que:
dichas partículas que contienen óxidos del Grupo IB y elementos del Grupo IIIA son dispersados en el material fuente (23).

22. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 6, en el que:
dichas partículas incluyen una impureza.

23. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 22, en el que:
dicha impureza es un elemento seleccionado entre el grupo de Na, K, Li y Ce.

24. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 6, en el que:
dicho material fuente (23) incluye una impureza.

25. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 6, en el que:
dicha película compuesta (29) incluye una impureza.

26. Un método para fabricar un dispositivo electrónico que incluye un método para formar una película compuesta (29), según la reivindicación 6.

27. Un método para fabricar un dispositivo electrónico, como se define en la reivindicación 26, en el que el paso de preparar un material fuente (23) comprende:

proporcionar un polvo (20) que incluye partículas que contienen óxido que contienen óxidos del Grupo IB y elementos del Grupo IIIA; y

formar una tinta que incluye partículas que contienen óxidos del Grupo IB y elementos del Grupo IIIA.

28. Un método para fabricar una célula solar, que incluye un método para formar una película compuesta (29) de acuerdo con la reivindicación 6, como capa absorbente.

29. Un método para fabricar una célula solar, como se define en la reivindicación 28, en el que el paso de preparar un material fuente (23) comprende:

proporcionar un polvo (20) que incluye partículas que contienen óxidos del Grupo IB y elementos IIIA; y

formar una tinta que incluya partículas que contienen óxidos del Grupo IB y elementos IIIA.

ES 2 323 904 T3

30. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 1, en el que:

5 en dicha película precursora, los elementos del Grupo IB y del Grupo IIIA para dicha película compuesta del Grupo IB-IIIA-VIA, y elementos de los Grupos IIB e IVA para dicha película compuesta del Grupo IIB-IVA-VA, consisten sustancialmente en dichos elementos con formas limitadas a las aleaciones y a formas elementales.

31. Un método para formar una película compuesta (29), como se define en la reivindicación 6, en el que:

10 en dicha película precursora, los elementos del Grupo IB y del Grupo IIIA consisten sustancialmente en dichos elementos con formas limitadas a las aleaciones y a formas elementales.

15

20

25

30

35

40

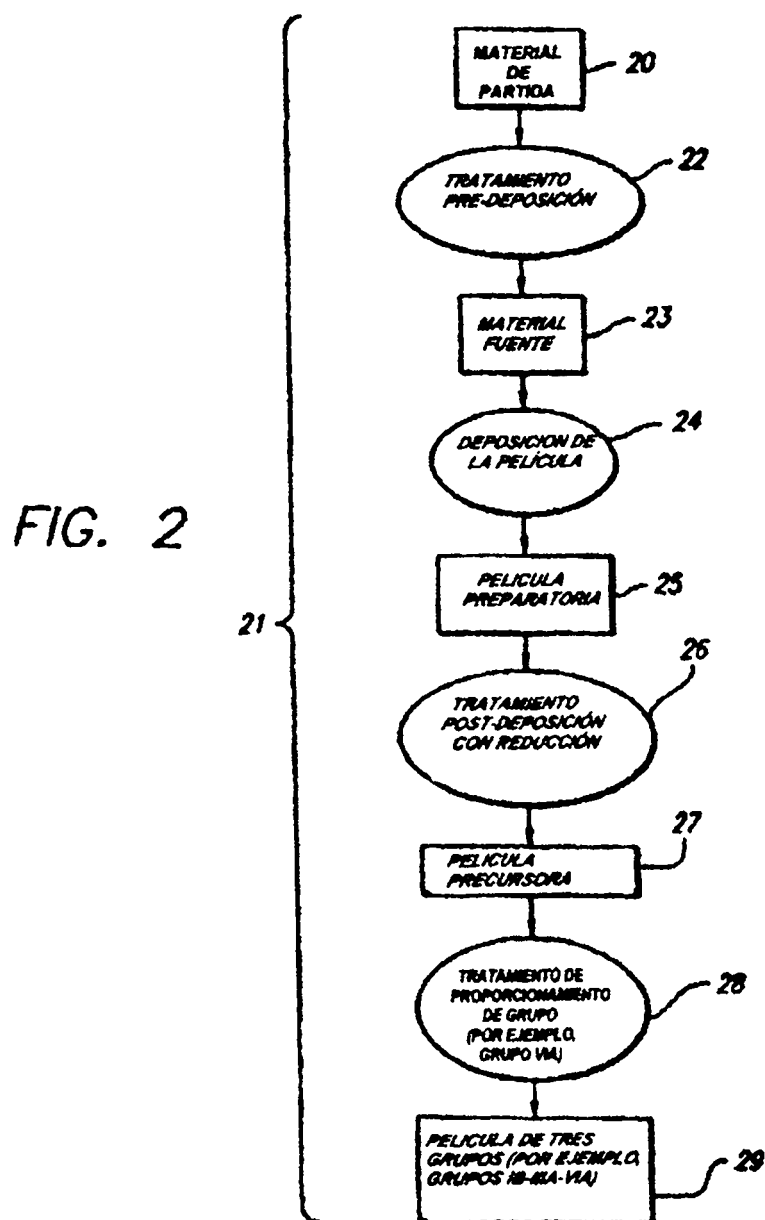
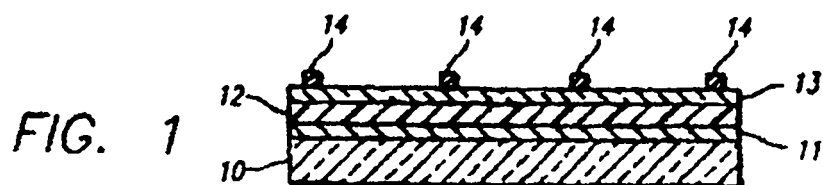
45

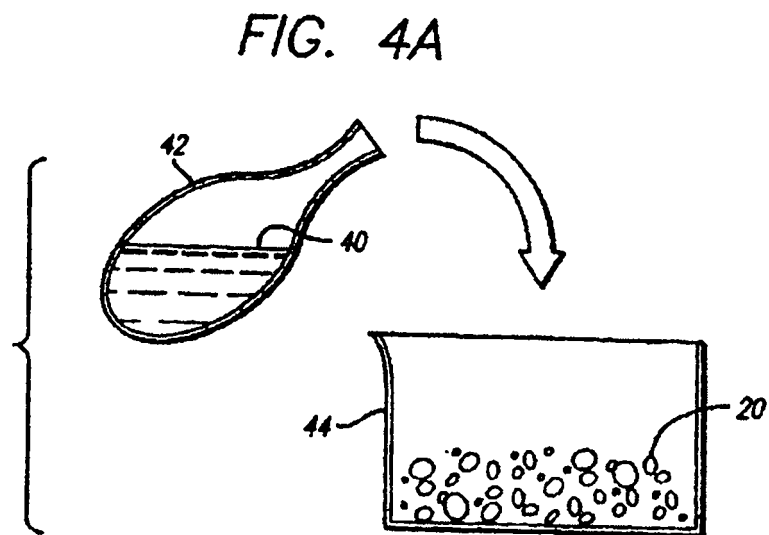
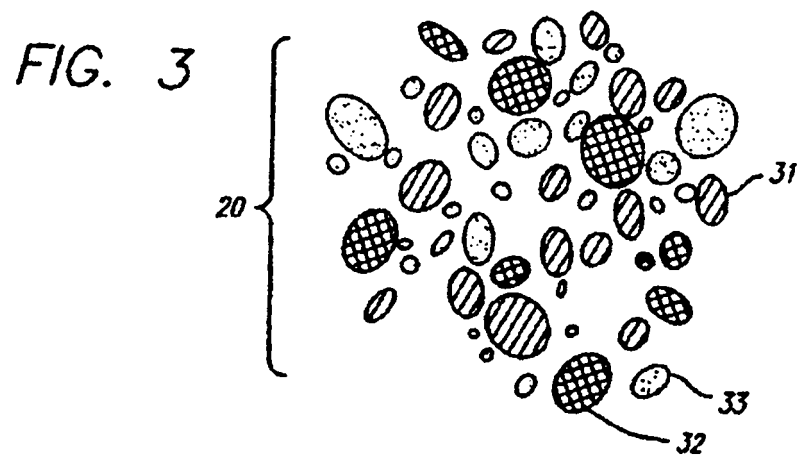
50

55

60

65





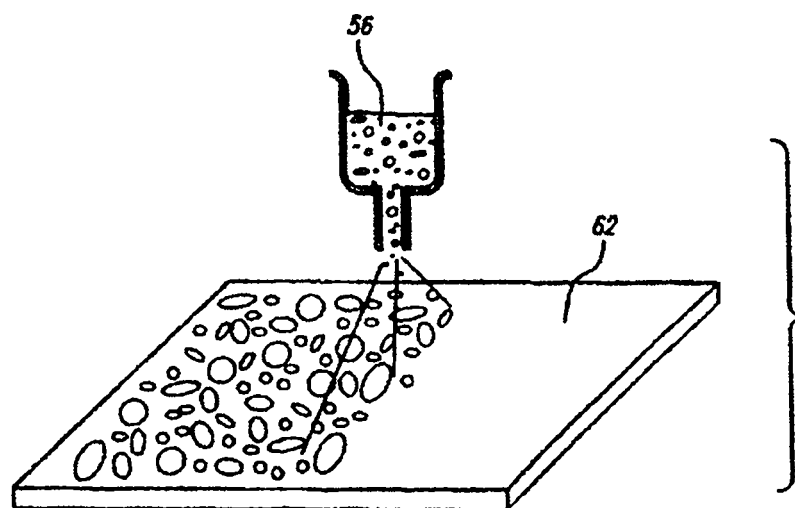
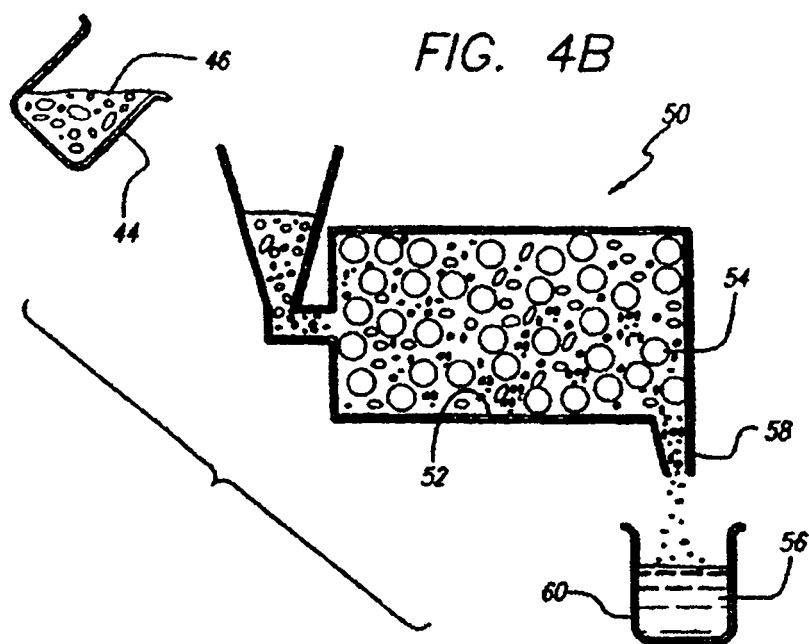


FIG. 4C

FIG. 4D

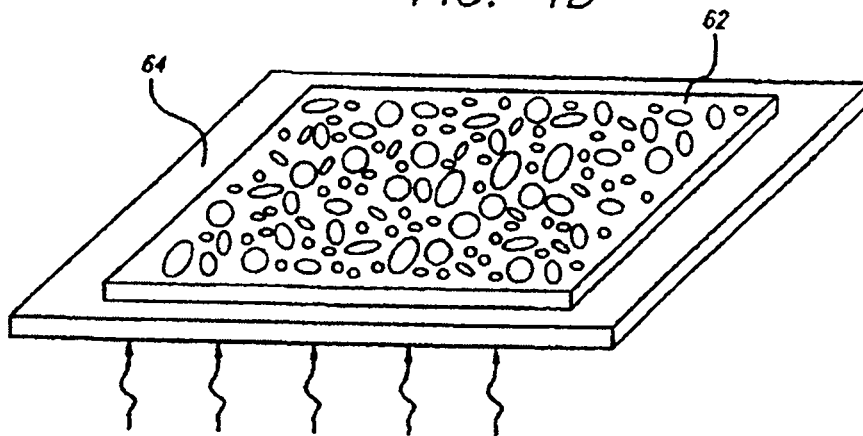


FIG. 4E

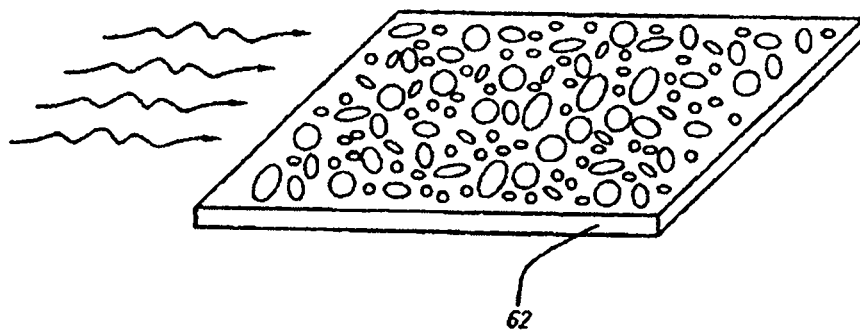


FIG. 4F

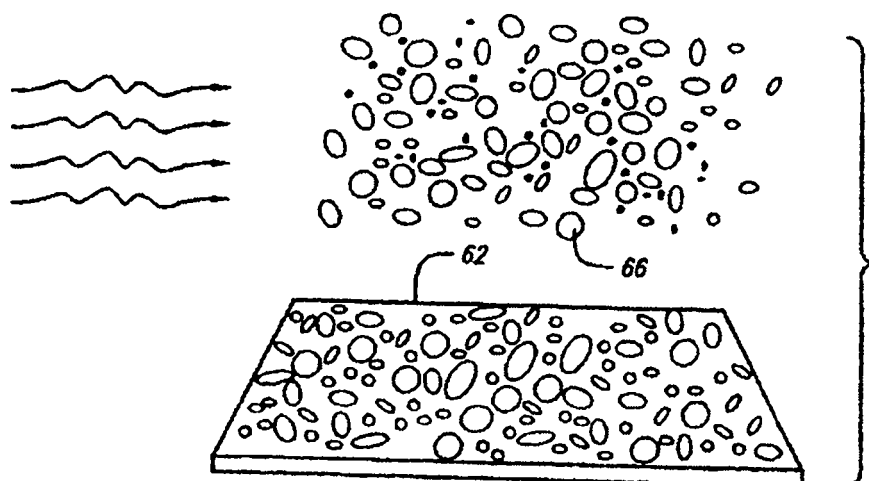
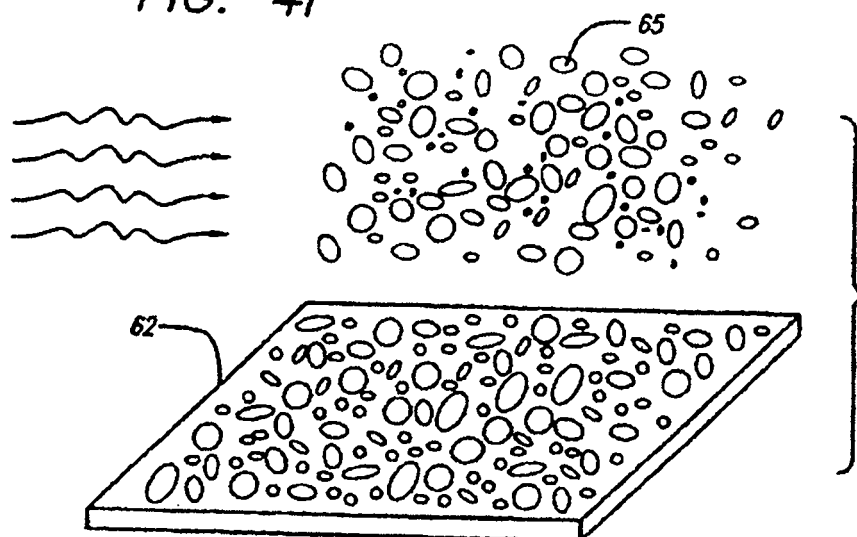


FIG. 4G

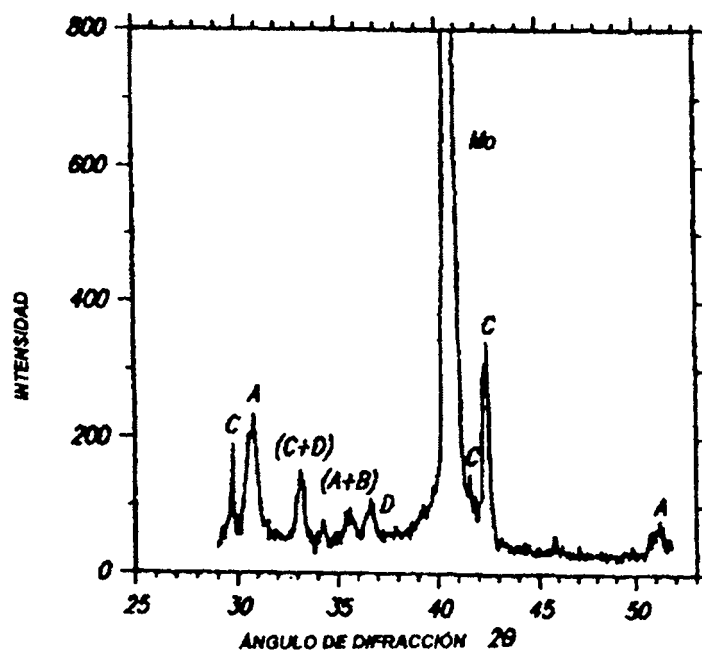
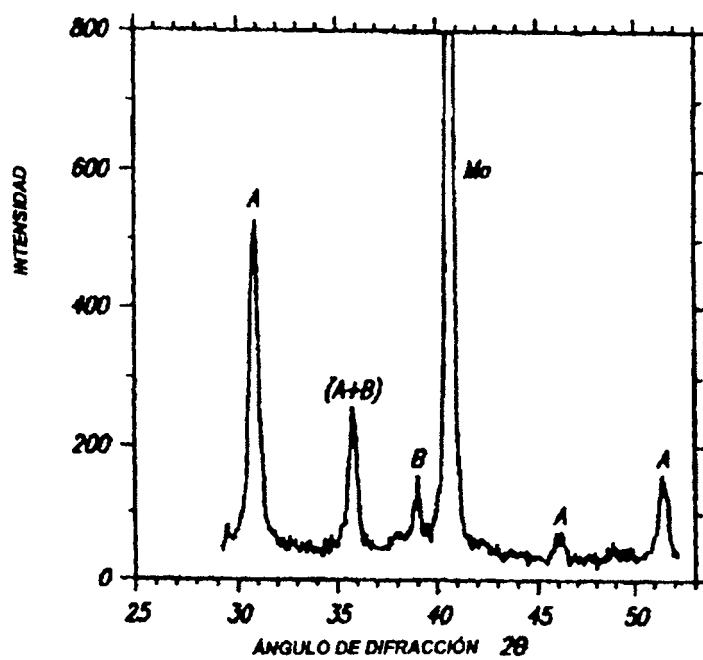


FIG. 5C

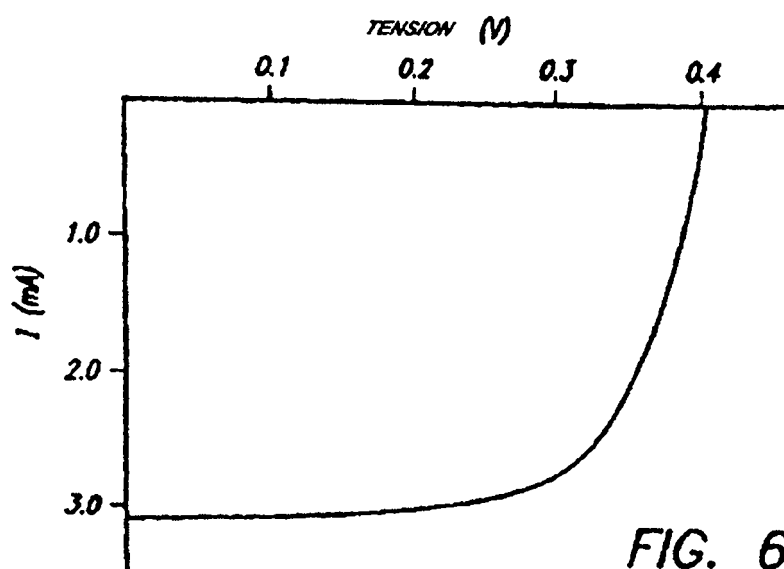
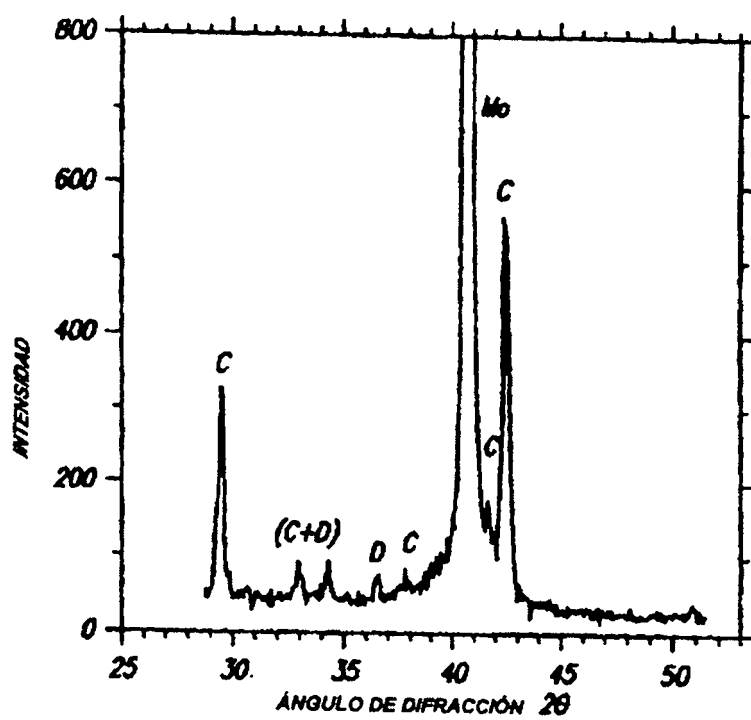


FIG. 6

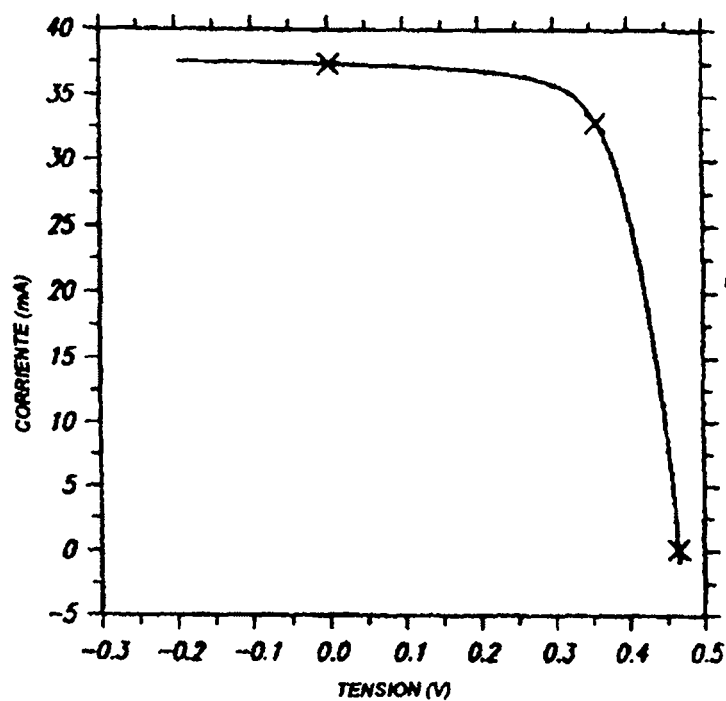


FIG. 7A

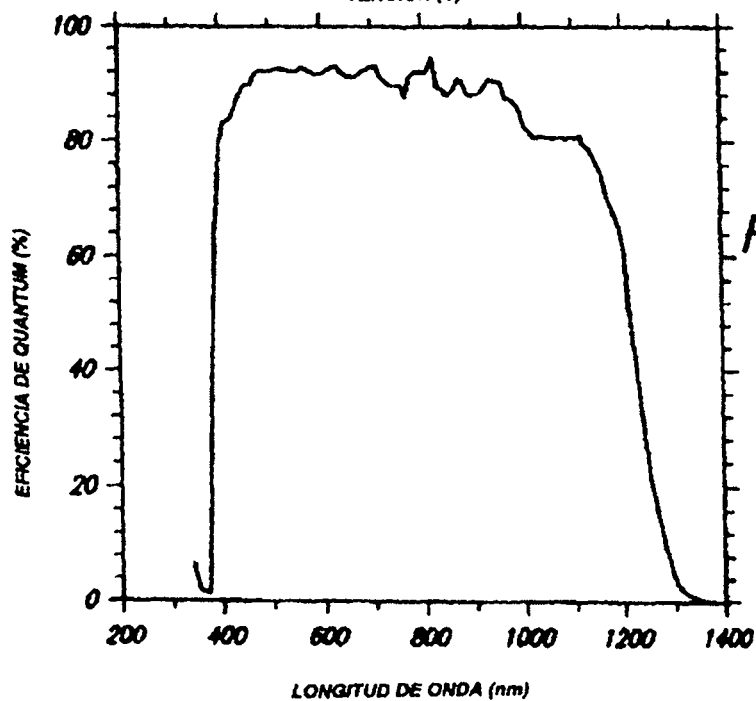


FIG. 7B

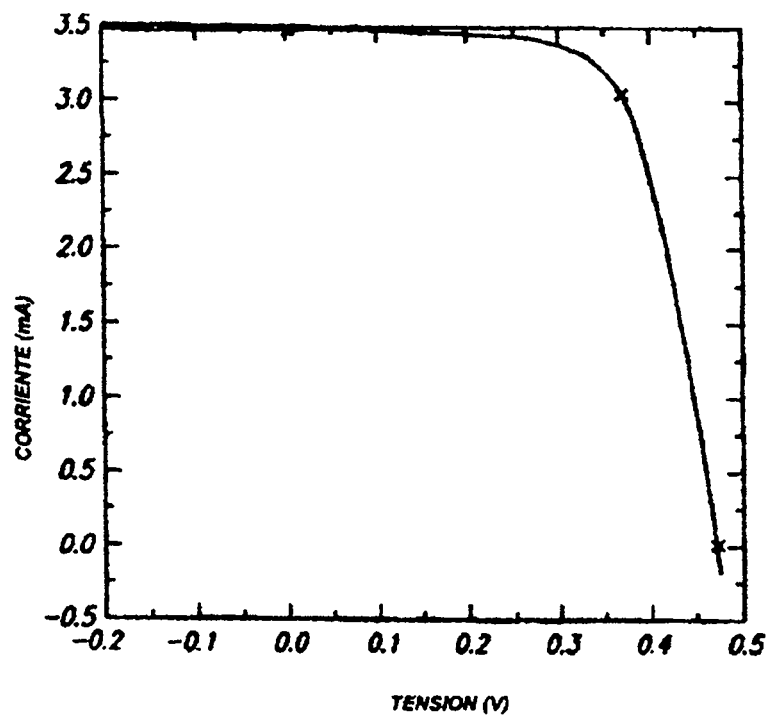


FIG. 8