



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH 697 007 A5**

(51) Int. Cl.: **C03B 7/00** (2006.01)
H01L 31/0264 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(21) Numéro de la demande: 00783/04

(22) Date de dépôt: 03.05.2004

(24) Brevet délivré: 14.03.2008

(45) Fascicule du brevet publié: 14.03.2008

(73) Titulaire(s):
Solaronix SA, Rue de l'Ouriette 129, Case postale 191
1170 Aubonne (CH)

(72) Inventeur(s):
Tobias Balthasar Meyer, 1173 Féchy (CH)
Dr. Ayodhya N. Tiwari, 8051 Zürich (CH)
Marc Kaelin, 8037 Zürich (CH)

(74) Mandataire:
Cabinet Roland Nithardt, Conseils en Propriété
industrielle SA, Y Parc, Rue Galilée 9
1400 Yverdon-les-Bains (CH)

(54) **Procédé pour produire un composé chalcopyrite en couche mince.**

(57) Selon ce procédé, on dépose tout d'abord sur un substrat une solution contenant des sels minéraux des métaux entrant dans la composition de la chalcopyrite et un liant organique. Ensuite, un séchage permet l'obtention d'une couche solide sur le substrat. Finalement, cette couche est mise en contact avec une atmosphère contenant un ou plusieurs éléments du Groupe 16 du Tableau Périodique et par réaction thermique la chalcopyrite est formée.

Description

[0001] Les composés chalcopyrites, en particulier le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 , aussi appelé CIS, et ses alliages avec du gallium («CIGS») et du soufre («CIGSS») sont des candidats prometteurs lorsque utilisés comme couche absorbante de lumière dans des cellules photovoltaïques dites en couches minces, le brevet US 4 335 266 est un exemple décrivant la technologie des cellules CIS. Grâce à leur coefficient d'absorption élevé, une épaisseur de 1 à 2 μm de chalcopyrite CIGS est suffisante pour absorber toute la lumière incidente. En changeant le rapport In/Ga et Se/S, une large gamme de valeurs (1 à 2.4 eV) de la lacune d'énergie («band-gap») peut être obtenue, et des structures avec une lacune d'énergie graduelle sont employées dans des cellules photovoltaïques à haut rendement. Des cellules solaires possédant une couche de CIGS polycristallin ont montrées des rendements de conversion dépassant les 19%, comme décrit par K. Ramanathan et al., Photovoltaics, 2003, 11, p. 225. Les premières industries sont apparues et leur production de cellules solaires en couche minces CIGS est basée sur des procédés de co-évaporation et de sélénisation nécessitant un vide poussé, comme décrit par Powalla et al., Proceedings of the 3rd WCPEC, Osaka, Japan, 2003, en publication, et par Kushiya et al., Proceedings of the 3rd WCPEC, Osaka, Japan 2003, en publication. Les modules solaires CIGS actuels ont des rendements moyens de 10 à 13%, le but étant d'obtenir 13 à 15% avec des coûts de production inférieurs à ceux du silicium cristallin. Ces modules CIGS à haut rendement sont obtenus avec des équipements sous vide coûteux et des contrôles de procédés sophistiqués, en outre une perte de 20 à 40% des matières premières est inévitable. Afin de réduire les coûts de fabrication, des méthodes de dépôt alternatives basées sur des procédés ne faisant pas appel au vide poussé ont été proposées et étudiées. En général, ces méthodes devraient permettre le dépôt rapide et simple de la couche de chalcopyrite CIGS avec l'utilisation complète des matières premières telles que l'indium et le gallium, des éléments assez rares et coûteux. A part les méthodes bien connues, telles que les procédés électrochimiques, voire par exemple le brevet US 5 871 630 et la pyrolyse par sprayage, par exemple selon les brevets US 4 242 374 ou US 6 379 635, les méthodes basées sur le dépôt d'une pâte ont attirés l'attention ces dernières années, puisque des rendements au-dessus de 13% ont été obtenus: comme décrit dans le brevet US 6 127 202, Kapur et al. ont développés un procédé où une pâte contenant les oxydes métalliques en poudre nanocristalline est d'abord déposée sur le substrat par étalement («doctor-blade»), puis un traitement en atmosphère d'hydrogène permet la réduction des oxydes en une couche métallique, qui est ensuite chauffée dans une atmosphère diluée de H_2Se . Ce procédé nécessite d'une part l'élaboration des poudres nanométriques d'oxyde métallique ayant le rapport Cu/In et Cu/Ga adéquat, et d'autre part la réduction en atmosphère hydrogénée suivie par la «sélénisation» nécessite au moins deux enceintes sous vide chauffées pour assurer la sécurité, étant que le gaz H_2Se employé est fortement toxique, ce qui renchérit le procédé. En outre, le fait de devoir traiter le dépôt de pâte d'oxyde métallique en deux étapes rallonge considérablement le temps de cycle nécessaire pour obtenir la couche mince de chalcopyrite.

[0002] Dans un autre procédé décrit dans le brevet US 5 910 336, des composés organométalliques sont dissous dans un solvant organique, puis déposés sur le substrat par tournette («spin-coating») ou par plongée («dip-coating»), et après la pyrolyse en atmosphère inerte ou réductrice, l'alliage métallique ainsi obtenu est sélénisé dans un four, et la couche de chalcopyrite ainsi formée est complétée en cellules solaires ayant un rendement jusqu'à 9%. Ce procédé nécessite aussi des précurseurs métal-organiques assez toxiques et coûteux, et le procédé en deux étapes (réduction, puis sélénisation) pénalise aussi la vitesse de dépôt et renchérit les coûts.

[0003] La présente invention se rapporte à un procédé rapide et économe en matières premières, et nécessitant des équipements simples pour produire une couche mince de chalcopyrite sur un substrat selon la revendication 1. L'invention est caractérisée par l'utilisation d'une solution contenant les sels métalliques minéraux et un liant organique, dissous dans un solvant polaire. Ces sels minéraux peuvent être des halogénures, des nitrates, des cyanures, des cyanates voire des thiocyanates ou des sélénoyanates, étant soit anhydres ou hydratés.

Cette solution est déposée sur le substrat par un procédé d'impression tel que la sérigraphie, le stencil, la tampographie, la flexographie, la tournette ou des méthodes d'étalement d'un film liquide («doctor-blade» ou «cup-coating»), ou avec une combinaison de plusieurs procédés d'impression. En effet toute méthode permettant le transfert d'un liquide sur une surface est utilisable, étant que la solution de sels métalliques minéraux contient aussi un liant organique qui permet d'ajuster la viscosité et la rhéologie de ladite solution afin d'être compatible avec la méthode d'impression ou de déposition choisie. Le liant organique est typiquement choisi parmi les celluloses, les celluloses substituées, les polyvinyl alcools, les polyéthylénoxydes, les polyacrylonitriles, les polysaccharides et les nitrocelluloses solubles dans le solvant adéquat. Ce solvant peut être soit de l'eau, soit un composé organique choisi parmi les alcools aliphatiques, les polyglycols, polyéthers, polyols, esters, éthers, cétones, nitriles, alkoxyalcools, cette liste n'étant pas exhaustive, tout solvant organique peut être employé pour autant que la solubilité des sels métalliques minéraux et des liants organiques y est assurée. Il est aussi possible d'avoir un mélange entre de l'eau et un ou plusieurs des composés organiques précités. Afin d'obtenir une couche mince de chalcopyrite selon l'invention, la solution contenant les sels minéraux métalliques est déposée sur le substrat, puis un séchage permet l'obtention d'une couche solide contenant les sels métalliques. Le substrat ainsi traité est mis en contact avec une atmosphère contenant un ou des éléments du Groupe 16 (anciennement le Groupe VI) du Tableau Périodique, typiquement le sélénium ou le soufre, voire un mélange des deux, et le chauffage provoque une réaction qui transforme la couche contenant les sels métalliques en une couche mince et compacte de chalcopyrite. Dans le cas où les sels contiennent du cuivre, de l'indium et éventuellement aussi du gallium dans les rapports atomiques adéquats, et que l'atmosphère du traitement thermique contient du sélénium, une chalcopyrite de type Cu(InGa)Se_2 est obtenue ayant

des propriétés physiques et électriques favorables pour la fabrication de cellules solaires photovoltaïques. Le substrat ne se limite pas aux molybdène déposé sur du verre tel qu'utilisé dans les cellules photovoltaïques CIGS, tout substrat offrant la résistance chimique requise pendant le traitement thermique en atmosphère contenant le ou les éléments du Groupe 16 peut être recouvert d'une couche mince de chalcopryrite selon l'invention.

La présente invention ne se limite pas qu'aux chalcopryrites du type CIGS, mais elle peut être étendue aux composés tels que le CdTe, HgCdTe ou le $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ par exemple. Des oxydes mixtes, tels que le CuAlO_2 , voire des par exemple sulfides du type AgInS_2 sont aussi envisageables en utilisant les sels métalliques correspondants.

Les applications des chalcopryrites obtenues selon l'invention ne se limitent pas qu'aux applications de cellules solaires photovoltaïques, et est clair que d'autres applications sont envisageables, par exemple les chalcopryrites peuvent servir de détecteur infrarouge comme c'est le cas du HgCdTe, de couche conductrice électrique transparente tel que le CuAlO_2 , de capteur photovoltaïque comme le CdTe, voire comme émetteur de lumière dans des structures de diodes lumineuses, ou comme matériaux semi-conducteur dans des résistances électriques ou même des transistors en utilisant des dopages adéquats. Si des métaux comme le Fe, Ni, Co, Cr entrent dans la composition de la chalcopryrite, des propriétés magnétiques sont aussi possibles.

[0004] Tout les exemples qui vont suivre ont été préparés à partir de lames de verre soda-calcique recouvertes d'une couche de molybdène déposée par pulvérisation cathodique. Les couches minces de chalcopryrites obtenues selon le procédé de l'invention ont servies dans des cellules photovoltaïques, étant que ces couches de chalcopryrites ont été optimisées et caractérisées pour cette application.

[0005] La procédure générale selon l'invention pour produire la chalcopryrite est divisé en 4 étapes:

- Etape 1: Préparation d'une solution contenant le ou les sels métalliques minéraux et le ou les liants organiques dans un solvant polaire.
- Etape 2: Dépôt de cette solution sur le substrat par un moyen adéquat d'impression qui assure une épaisseur constante et définie du film liquide sur le substrat.
- Etape 3: Séchage à l'air ou dans une atmosphère inerte du substrat avec son film liquide afin d'obtenir un film compact et solide contenant le ou les sels métalliques.
- Etape 4: Traitement thermique dans une atmosphère contenant le ou les éléments du Groupe 16 du Tableau Périodique afin de former la chalcopryrite.

Exemple 1.

[0006] Dans un volume de 25 ml de méthanol (Fluka 99.5%) y sont dissout 1.106 g de chlorure d'indium (III) anhydre InCl_3 (Aldrich, 99.999%), suivi de 0.938 g de nitrate de cuivre (II) hémipentahydrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%), puis 3 g d'éthylcellulose «Ethocel®» (Fluka) ayant une viscosité standardisée de 5–15 mPas sont ajoutés à la solution afin d'y ajuster la consistance.

Cette solution est déposée sur le verre recouvert de molybdène en étalant la solution avec une baguette de verre qui fait office de racle et en utilisant des espaceurs de 100 μm qui définissent l'épaisseur du film liquide ainsi obtenu. Un volume d'environ 1 ml de solution est suffisant pour 10 cm^2 de substrat. Le substrat avec le film de liquide est immédiatement séché à 100–120°C pendant 2 à 3 minutes, puis il est chauffé à 250°C à l'air pendant 1 à 2 minutes.

[0007] Finalement, ce substrat ainsi traité est mis dans une enceinte chauffée en graphite contenant 0.5 g de soufre (99.5%, Fluka) et après un temps de 10 minutes à 500°C, le substrat est recouvert d'une couche mince (environ 1 μm) de chalcopryrite CuInS_2 polycristallin.

L'analyse par microscopie électronique à balayage, par EDX, et la diffraction de rayon X permettent l'identification de la chalcopryrite ainsi obtenue.

Exemple 2.

[0008] Dans un volume de 25 ml de méthanol (Fluka, 99.5%) y sont dissout 0.256 g de nitrate de gallium(m) hydraté (99.999%, Aldrich), suivi de 0.885 g de chlorure d'indium (III) anhydre InCl_3 (Aldrich, 99.999%) ce qui permet un rapport atomique In/Ga de 4, suivi de 0.938 g de nitrate de cuivre (II) hémipentahydrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%), ce qui permet un rapport atomique Cu/(In+Ga) de 1, puis 3 g d'éthylcellulose «Ethocel®» (Fluka) ayant une viscosité standardisée de 5–15 mPas est ajouté à la solution afin d'y ajuster la consistance. Comme dans l'exemple précédant, cette solution est déposée sur le verre recouvert de molybdène en étalant la solution avec une baguette de verre qui fait office de racle et en utilisant des espaceurs de 100 μm qui définissent l'épaisseur du film liquide ainsi obtenu. Le substrat avec le film de liquide est immédiatement séché à l'air en passant de la température ambiante à 120°C en 2 minutes, puis il est chauffé, à l'air libre, en passant de 120°C à 300°C en 3 minutes. Finalement, ce substrat ainsi traité est mis dans une enceinte tubulaire en verre remplie d'azote et maintenue à 10 mbar. Cette enceinte comportant deux zones de températures, dans l'une y est placé le substrat et dans l'autre une coupelle contenant 0.2 g de sélénium (99.9%, Aldrich). La zone avec le sélénium est maintenu à 300°C et le substrat est chauffé à 560°C pendant 10 minutes, après

ce traitement thermique, aussi appelé «sélénisation», le substrat est recouvert d'une couche mince (environ 1 μm) de chalcopryrite $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ polycristallin ayant des propriétés photovoltaïques favorables.

Exemple 3.

[0009] Une première solution de 5 ml de méthanol (Fluka, 99.5%) contenant 0.767 g de nitrate de gallium (III) hydraté (99.999%, Aldrich), 0.885 g de chlorure d'indium (III) anhydre InCl_3 (Aldrich, 99.999%) et 0.938 g de nitrate de cuivre (II) héli-pentahydrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%) est préparée. Une deuxième solution est préparée avec 5 ml de 1-pentanol (99%, Fluka) contenant les mêmes quantités de sels métalliques que la première solution et en plus contenant 0.5 g d'éthylcellulose «Ethocel®» (Fluka) ayant une viscosité standardisée de 5–15 mPas.

La solution à déposer est formulée en mélangeant dans un rapport 1 à 2 la première et la deuxième solution, afin d'obtenir la viscosité et la rhéologie désirée.

Le dépôt sur le verre recouvert de molybdène, le séchage et la sélénisation se fait comme décrit dans l'exemple 2. La chalcopryrite ainsi obtenue possède des propriétés photovoltaïques favorables, une fois qu'une mince couche de 50 nm de CdS y est appliqué par le procédé bien connu du «bain chimique», suivi d'un contact transparent à base de ZnO dopé à l'aluminium déposé par pulvérisation cathodique. Une telle cellule photovoltaïque a montré un rendement de conversion de 6.7% sous l'éclairage standardisé de 1000 W/m^2 .

Revendications

1. Procédé pour produire une couche de chalcopryrite sur un substrat caractérisé par le fait que l'on dépose d'abord au moins une fois sur le substrat un film liquide mince d'une solution constituée au moins d'un solvant polaire contenant au moins un sel minéral du métal entrant dans la composition de la chalcopryrite et un liant organique, puis que l'on sèche ledit film liquide afin d'obtenir une couche solide recouvrant le substrat et que l'on forme la chalcopryrite par réaction thermique en mettant en contact ladite couche solide dans une atmosphère contenant au moins un élément du Groupe 16 du Tableau Périodique.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient un ou plusieurs métaux, choisis parmi les Groupes 3 à 15 du Tableau Périodique, sous forme de sels minéraux.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient un ou plusieurs métaux, choisis parmi les métaux de transition et les métaux des Groupes 13, 14 et 15 du Tableau Périodique, sous forme de sels minéraux.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins un ou plusieurs métaux, choisis parmi les Groupes 11 à 15 du Tableau Périodique, sous forme de sels minéraux.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins un ou plusieurs métaux, choisis parmi les Groupes 11 et 12, et au moins un ou plusieurs métaux choisis parmi les Groupes 13 et 14 du Tableau Périodique, sous forme de sels minéraux.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins un métal choisi parmi le Groupe 11, et au moins un métal choisi parmi le Groupe 13 du Tableau Périodique, sous forme de sels minéraux.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins un ou plusieurs métaux, choisis parmi le cuivre, l'argent, le fer, le zinc, l'étain, le cadmium, l'aluminium, le gallium, l'indium, l'antimoine et le bismuth sous forme de sels minéraux.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins un ou plusieurs métaux, choisis parmi le cuivre, l'argent, le fer, le zinc, l'étain, le cadmium, et au moins un ou plusieurs métaux choisis parmi l'aluminium, le gallium et l'indium, sous forme de sels minéraux.
9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins le cuivre et au moins un ou plusieurs métaux choisis parmi l'aluminium, le gallium et l'indium, sous forme de sels minéraux.
10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit sel minéral contient au moins un anion choisi parmi les halogénures, le nitrate, le cyanure, le cyanate, le thiocyanate et le sélénocyanate.
11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit sel minéral contient au moins un anion choisi parmi le chlorure et le nitrate.
12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins du nitrate ou du chlorure de cuivre anhydre ou hydraté et au moins un ou plusieurs métaux choisis parmi l'aluminium, le gallium et l'indium, soit sous forme de nitrate, soit sous forme de chlorure, anhydre ou hydraté.
13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins du nitrate de cuivre (II) anhydre ou hydraté, du chlorure d'indium (III) anhydre ou hydraté et du nitrate de gallium (III) anhydre ou hydraté.
14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins du nitrate de cadmium (II) anhydre ou hydraté, ou du chlorure de cadmium (II) anhydre ou hydraté.

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le solvant polaire de ladite solution est choisi parmi de l'eau et les composés organiques tels que les alcools aliphatiques, les nitriles, les polyglycols, les polyéthers, les polyols, les esters, les éthers, les cétones, les diols et les alkoxyalcools.
16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le solvant polaire de ladite solution est un mélange entre de l'eau et d'un ou plusieurs composés organiques choisis parmi les alcools aliphatiques, les nitriles, les polyglycols, les polyéthers, les polyols, les esters, les éthers, les cétones, les diols et les alkoxyalcools.
17. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le solvant polaire de ladite solution est un mélange formé d'au moins deux composés organiques choisis parmi les alcools aliphatiques, les nitriles, les polyglycols, les polyéthers, les polyols, les esters, les éthers, les cétones, les diols et les alkoxyalcools.
18. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le solvant polaire de ladite solution est choisi parmi de l'eau, du méthanol, de l'éthanol, du 1-propanol, du 2-propanol, du 1-pentanol, du 1,2-propanediol, du 1,3-propanediol, de la glycérine, du diglyme, du tétraglyme, de l'acétonitrile, du propionitrile et du 3-méthoxypropionitrile.
19. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le solvant polaire de ladite solution est choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le 1-pentanol et le 1,2-propanediol.
20. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le liant organique est choisi parmi les celluloses, les celluloses substituées, les alkylcelluloses, les polyvinyl alcohols, les polyéthylèneoxydes, les polyacrylonitriles, les polysaccharides et les nitrocelluloses.
21. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le liant organique est un mélange formé d'au moins deux composés organiques choisis parmi les celluloses, les celluloses substituées, les alkylcelluloses, les polyvinyl alcohols, les polyéthylèneoxydes, les polyacrylonitriles, les polysaccharides, et les nitrocelluloses.
22. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le liant organique est choisi parmi les éthylcelluloses.
23. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins du nitrate de cuivre (II) anhydre ou hydraté, du chlorure d'indium (III) anhydre ou hydraté et du nitrate de gallium (III) anhydre ou hydraté, et comme liant organique au moins un type d'éthylcellulose dissous dans du méthanol, ou dissous dans un mélange de méthanol et de 1-pentanol.
24. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins du nitrate de cuivre (II) anhydre ou hydraté dans une concentration de 0.05 à 3 molaire, du chlorure d'indium (III) anhydre ou hydraté dans une concentration de 0.03 à 3 molaire et du nitrate de gallium (III) anhydre ou hydraté dans une concentration de 0 à 1 molaire et, comme liant organique, au moins un type d'éthylcellulose dans une concentration de 2 à 200 g/l dissous dans du méthanol, ou dissous dans un mélange de méthanol et de 1-pentanol.
25. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution contient au moins du nitrate de cuivre (II) anhydre ou hydraté dans une concentration de 0.2 à 1 molaire, du chlorure d'indium (III) anhydre ou hydraté dans une concentration de 0.2 à 1 molaire et du nitrate de gallium (III) anhydre ou hydraté dans une concentration de 0 à 0.4 molaire et, comme liant organique, au moins un type d'éthylcellulose dans une concentration de 50 à 150 g/l dissous dans du méthanol, ou dissous dans un mélange de méthanol et de 1-pentanol.
26. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution est obtenue en dissolvant dans du méthanol d'abord du nitrate de gallium (III) hydraté dans une concentration de 0.04 molaire, puis du chlorure d'indium (III) anhydre dans une concentration de 0.16 molaire, puis du nitrate de cuivre (II) hémipentahydrate dans une concentration de 0.2 molaire et finalement une quantité de 120 g/l d'éthylcellulose ayant une viscosité standardisée de 5–15 mPas (mesurée à 25°C à une teneur de 5% dans un mélange toluène/EtOH 80:20).
27. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution est obtenue en mélangeant dans un rapport 1 à 2 une solution A et une solution B, la solution A étant constituée de 5 ml de méthanol contenant 0.767 g de nitrate de gallium (III) hydraté, 0.885 g de chlorure d'indium (III) anhydre et 0.938 g de nitrate de cuivre (II) hémipentahydrate, et la solution B est préparée avec 5 ml de 1-pentanol contenant 0.767 g de nitrate de gallium (III) hydraté, 0.885 g de chlorure d'indium (III) anhydre, 0.938 g de nitrate de cuivre (II) hémipentahydrate et 0.5 g d'éthylcellulose ayant une viscosité standardisée de 5–15 mPas (mesurée à 25°C à une teneur de 5% dans un mélange toluène/EtOH 80:20).
28. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite solution est déposée par une méthode d'impression choisie parmi la sérigraphie, le stencil, le sprayage, la tournette, la tampographie, la flexographie et le procédé d'étalement d'un film liquide qui consiste à étaler la solution sur le substrat avec une racle qui glisse sur des espaceurs situés de part et d'autre de la surface utile et qui imposent l'épaisseur du film liquide déposé.
29. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit film de solution déposé sur le substrat est séché en chauffant progressivement jusqu'à une température comprise entre 150 et 300°C à l'air libre.
30. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite couche solide recouvrant le substrat est transformée en chalcopryrite par réaction thermique effectuée à une température comprise entre 300 et 650°C en mettant en contact pendant un temps compris entre 1 et 30 minutes ladite couche solide dans une atmosphère contenant au moins un élément du Groupe 16 du Tableau Périodique.

31. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite couche solide recouvrant le substrat est transformée en chalcopyrite par réaction thermique effectuée à une température comprise entre 500 et 600°C en mettant en contact pendant un temps compris entre 5 et 20 minutes ladite couche solide dans une atmosphère contenant soit du sélénium ou du soufre à l'état élémentaire, soit un mélange de sélénium et de soufre dans leurs états élémentaires.
32. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que la chalcopyrite obtenue est du tellure de cadmium (CdTe).
33. Procédé selon la revendication 24 ou 25, caractérisé par le fait que la chalcopyrite obtenue est du $\text{CuIn}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$, avec la somme $x+y$ située entre 0.8 et 1.5 et avec y situé entre 0 et 0.6.
34. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le substrat est constitué de molybdène, déposé en couche mince sur du verre ou un polymère.
35. Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 34 à des cellules photovoltaïques, caractérisée en ce que lesdites cellules photovoltaïques comportent une couche mince de chalcopyrite.