



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0713494-0 A2**

(22) Data de Depósito: 18/06/2007
(43) Data da Publicação: 24/01/2012
(RPI 2142)



(51) *Int.Cl.:*
H01L 31/032

(54) Título: MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE CAMADAS FOTOATIVAS E COMPONENTES QUE COMPREENDAM A(S) REFERIDA(S) CAMADAS(S)

(30) Prioridade Unionista: 22/06/2006 AT A 1058/2006

(73) Titular(es): Isovolta AG

(72) Inventor(es): Albert K. Plessing, Dieter Meissner, Franz Stelzer, Gregor Trimmel, Monika Sofie Piber, Thomas Rath

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT AT2007000296 de 18/06/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/147184de 27/12/2007

(57) Resumo: MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE CAMADAS FOTOATIVAS E COMPONENTES QUE COMPREENDAM A(S) REFERIDA(S) CAMADA(S). A presente invenção refere-se a um método para a produção de camadas fotoativas e a componentes, tais como células solares, compreendendo as referidas camadas. De acordo com a invenção, as camadas fotoativas são produzidas pela formação de uma camada semicondutora a partir do material precursor compreendendo pelo menos um composto metálico e um reagente tipo sal ou orgânico em um substrato pela impressão ou revestimento com lâmina flexível, a referida camada sendo exposta a temperaturas inferiores a 300°C, em que uma camada semicondutora fotoativa é formada a partir da camada não-semicondutora por conversão térmica do material precursor.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE CAMADAS FOTOATIVAS E COMPONENTES QUE COMPREENDAM A(S) REFERIDA(S) CAMADA(S)**".

5 A presente invenção refere-se a um processo para a produção de camadas fotoativas, assim como de componentes que compreendam essa(s) camada(s).

Sulfetos, selenídeos e telurídeos de metais semicondutores, particularmente CuInS_2 , CuInSe_2 , CdSe , ZnS e ZnSe , são materiais importantes para a formação de camadas fotoativas, as quais são úteis, i. a., para aplicações fotovoltaicas. Deste modo, sulfetos de metais semicondutores são usados na forma de camadas finas para células solares inorgânicas, chamadas de células ETA (Absorvedoras Extremamente Finas). Uma combinação de camadas que consiste de sulfetos de metais semicondutores com um polímero semiconductor conjugado ou outra camada que consista de moléculas orgânicas eletroativas resulta em um design de duas camadas, o qual é também adequado para a produção de elementos fotoativos.

15 Para a produção de tais camadas semicondutoras, processos conhecidos tais como crepitação reativa ou não-reativa (evaporação de catodo), separação por descarga luminescente, evaporação térmica convencional, separação química e eletroquímica, processo de pulverização (pirólise por pulverização), a sulfurização de filmes metálicos ^[1-5] e processos caros para a produção de camadas de epitaxial são disponíveis.

20 Para a maioria desses processos – exceto para a aplicação eletroquímica ^[6-9] – temperaturas relativamente altas, isto é, temperaturas acima de 300°C , são necessárias para a produção de camadas fotoativas. Uma produção dessas camadas semicondutoras é efetuada por decomposição térmica de um reagente na presença dos íons metálicos correspondentes. Misturas reacionais similares são usadas na pulverização-pirólise ^[10-29].

30 Casto, Bailey et al. ^[30] descrevem um processo para a produção de um complexo de sulfeto de cobre e índio em baixas temperaturas. Entretanto, de acordo com esse processo, compostos de partida relativamente caros são usados.

Um processo similar baseado na deposição de vapor químico de borribo sob condições atmosféricas também é descrito por Harris et al. [31] Para decompor os compostos de partida que são usados, são utilizadas temperaturas de 200 a 300°C.

5 Cui et al. descrevem outro processo para a produção de sulfeto de cobre e índio semicondutor. [32] O último produz CuInS_2 e AgInS_2 na forma de nanobastões semicondutores que consistem de uma mistura estequiométrica de $\text{In}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ e $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ ou de $\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ de acordo com o princípio da síntese coloidal, por meio do que as tiocetonas que se acumulam como subprodutos com etilenodiamina a 195 °C tem que ser removidas em um processo solvotérmico.

O objetivo dessa invenção é, deste modo, proporcionar um processo para a produção de camadas fotoativas que seja fácil de ser efetuado e que possa ser realizado, por um lado, em baixas temperaturas, assim como, por outro lado, sob o uso direto de compostos metálicos e reagentes que sejam fáceis de serem sintetizados. De acordo com a invenção, um processo do tipo acima mencionado é proposto, o qual é caracterizado pelo fato de que uma camada não-semicondutora é formada a partir de um material precursor que compreende pelo menos um composto metálico e um reagente tipo sal e/ou orgânico em um substrato por compressão ou revestimento com lâmina flexível (knife-coating), e a referida camada semicondutora é exposta a temperaturas menores do que 300°C, por meio do que uma camada fotoativa semicondutora é formada a partir da camada não-semicondutora por conversão térmica do material precursor.

25 Material precursor é definido de acordo com essa invenção como um material não-semicondutor que consiste de um composto metálico, tal como sais metálicos e/ou complexos metálicos, e um composto tipo sal ou orgânico que, em um passo de conversão, libere um componente adicional que seja necessário para a formação do semicondutor.

30 Modalidades vantajosas adicionais do processo de acordo com a invenção são descritas de acordo com as sub-reivindicações.

A invenção também se refere a componentes, tais como células

solares ou fotodetectores que compreendem as camadas que são produzidas de acordo com a invenção.

5 A temperatura reacional da reação de decomposição pode vantajosamente ficar abaixo de 300°C, especialmente quando a reação é catalisada por um ácido ou base, e/ou compostos de partida ácidos ou alcalinos são usados.

10 Vantajosamente, a conversão ocorre na presença de uma base de Lewis, por exemplo, piridina. Bases de Lewis agem como agentes complexantes para os íons metálicos que são usados. Bases de Lewis também desempenham um papel decisivo na reação de decomposição do reagente, por exemplo, na produção de calcogenídeos com tioacetamida como fonte de enxofre. Pelo fornecimento de um par eletrônico livre da base de Lewis, reações de conversão possíveis são aceleradas.

15 Exemplos de bases de Lewis são: F^- , OH^- , O^{2-} , H_2O , NH_3 e seus derivados, Br^- , N_3^- , NO_2^- , I^- , S^{2-} e SCN^- . Bases de Lewis que são usadas de acordo com a invenção são primeiramente bases orgânicas contendo nitrogênio, tais como piridina e/ou derivados de piridina, várias aminas primárias, secundárias e/ou terciárias, compostos heterocíclicos contendo nitrogênio, aminoácidos desprotonados e/ou bases com um esqueleto de pirimidina.

20 Por essas temperaturas de produção especialmente baixas, é possível produzir camadas semicondutoras tanto em substratos inorgânicos, tais como metais ou vidro, como também em filmes poliméricos. O último representa uma vantagem bem especial em relação aos métodos de produção já conhecidos. As condições reacionais podem ser selecionadas de modo que os semicondutores estão presentes na camada na forma nanocristalina ou como nanopartículas.

A mistura das substâncias de partida pode estar presente tanto em solução quanto em pasta (suspensão), como dispersão ou como pasta.

30 Com o processo de acordo com a invenção, os compostos metálicos são usados como partículas semicondutoras, as quais podem reagir com um reagente tipo sal ou orgânico.

O(s) composto(s) metálico(s), o(s) qual/quais é/são usado(s)

como composto(s) de partida, também pode ser um composto tipo sal.

De modo similar, o composto metálico pode ser um composto organometálico ou um complexo organometálico.

5 O(s) composto(s) metálico(s) usado(s) pode(m) ter propriedades tanto básicas quanto ácidas, as quais tornam possível a conversão em temperaturas mais baixas ou influenciam cataliticamente a conversão.

10 Um alto rendimento de corrente dos componentes na forma de células solares é, deste modo, alcançado, pelo fato de que materiais inorgânicos são partículas cujo tamanho dos grãos está preferivelmente entre 0,5 nm e 500 nm.

Em células solares, as camadas semicondutoras de acordo com a invenção podem agir tanto como doadoras de elétrons quanto como aceptoras de elétrons.

15 Ao usar certos compostos de partida, a temperatura de conversão em um semicondutor pode ser menor do que 100°C.

A conversão dos compostos de partida no semicondutor pode ser executada na presença de um ácido.

20 A conversão dos compostos de partida no semicondutor pode ser executada de um modo semelhantemente vantajoso na presença de uma base.

A temperatura reacional pode ser ajustada pelo tratamento térmico, porém também por fótons com energia maior do que 1 (um) eV.

25 Pelo processo de acordo com a invenção, os componentes que consistem de um substrato e de uma camada fotoativa aplicada neles podem ser vantajosamente produzidos.

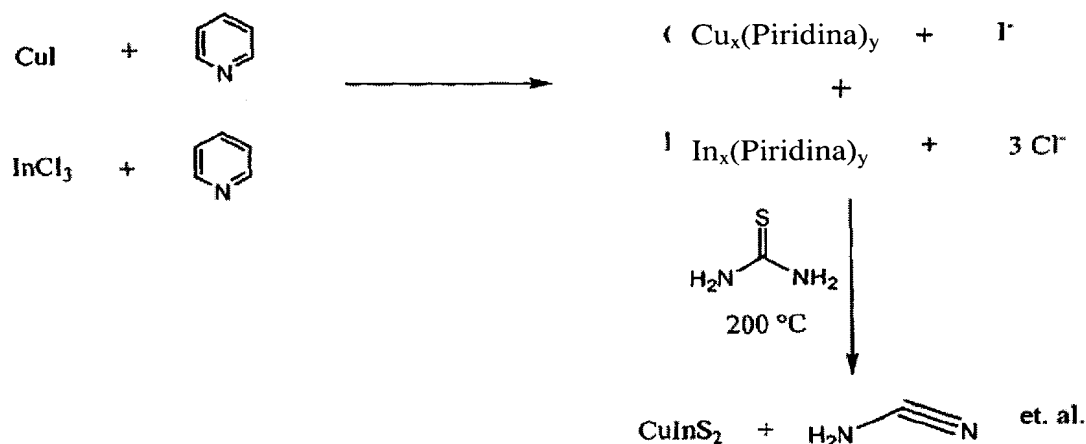
A aplicação é efetuada por impressão através de métodos de impressão conhecidos, tais como impressão flexográfica ou impressão por gravação, ou por revestimento com lâmina flexível do semicondutor no substrato.

30 A invenção é explicada com mais detalhes abaixo, baseando-se nas modalidades, assim como nas figuras.

Exemplo 1: Processo para a produção de camadas de sulfeto de

cobre e índio semicondutoras.

A produção de camadas de sulfeto de cobre e índio é efetuada pela reação de tioacetamida como um reagente contendo enxofre na presença de um sal de índio e cobre, por meio do que a tioacetamida é decomposta. Nesse processo de produção, a título de exemplo, InCl_3 e CuI são complexados com piridina. Tiouréia é dissolvida nessa solução. Essa solução reacional é gotejada em um substrato adequado, tal como óxido de estanho e índio em vidro, em um polímero orgânico ou em um polímero orgânico eletroativo, e é aquecida até 200°C sob atmosfera de gás inerte (por exemplo, nitrogênio, argônio e hélio).



As camadas que são obtidas são examinadas através da análise estrutural de raio X (XRD). Nesse caso, a figura 1 mostra o difratograma de raio X de tal amostra. Os picos a 27° , 45° e 55° , os quais podem ser associados com CuInS_2 , têm um alargamento significativo devido à sua natureza nanocristalina.

Exemplo 2: Produção de uma célula solar híbrida inorgânica/orgânica:

O design primário dessa célula solar híbrida é demonstrado na figura 2. Como um carreador 1, um substrato de vidro ou um filme polimérico transparente é usado.

Para a produção de células solares, uma porção da camada ITO (camada de óxido de índio/estanho) 2 é removida por gravação química ou física.

Para compensar a aspereza da camada, uma camada 3 de poli-etilenodioxitiófenos (PEDOT:PSS) pode ser opcionalmente aplicada. Esse passo pode, entretanto, ser omitido. No próximo passo, uma camada 4 que consiste de um polímero eletroativo orgânico ou uma substância eletroativa orgânica de baixo peso molecular é aplicada. Soluções poliméricas são preferivelmente aplicadas a partir de suspensões ou soluções homogêneas por revestimento com rotação (spin-coating), revestimento por mergulho (dip-coating), revestimento com lâmina flexível, compressão ou pulverização. Substâncias de baixo peso molecular também podem ser aplicadas por revestimento por evaporação.

Uma camada de CuInS_2 , conforme produzida de acordo com o Exemplo 1 (camada 5) é então aplicada nessa camada.

Os eletrodos 6, por exemplo, alumínio, ouro, prata ou uma combinação de cálcio/ouro/alumínio, magnésio/ouro são, a seguir, aplicados nessa camada por revestimento por evaporação ou crepitação.

Na figura 3, as características de corrente/voltagem da célula solar híbrida são demonstradas de acordo com a figura 2.

A última mostra uma V_{oc} (voltagem terminal aberta) de 625 mV e uma I_{sc} (corrente de circuito curto) de 5.855 mA/cm^2 numa iluminação de 60 mW/cm^2 . O fator de enchimento é de 29%, e foi conseguido um grau de eficiência de 1,7%.

Exemplo 3: Processo para a produção de camadas de sulfeto de zinco semicondutoras.

A produção de camadas de sulfeto de zinco é efetuada pela decomposição de tioacetamida na presença de acetato de zinco. A decomposição foi efetuada nesse caso a 150°C . O difratograma de raio X na figura 4 mostra a fase de ZnS nanocristalina formada. Como uma fase cristalográfica, esfalerita pôde ser identificada. A amplitude dos reflexos confirma a presença de cristalitas primárias na faixa nanométrica.

Como uma aplicação para tal camada, uma célula solar de heterojunção de bicamada foi produzida, cujo grau de eficiência foi caracterizado através de uma característica U/I (ver figura 5). A célula solar que foi produ-

zida deste modo mostra uma voltagem fotoelétrica especialmente alta de 920 mV.

Exemplo 4. Processo para a produção de uma camada de CuGaS₂.

5 Para a produção de uma camada de CuGaS₂, 31,5 mg de CuI, 37,9 mg de GaCl₃ e 64,5 mg de tioacetamida são dissolvidos em piridina e aplicados em um substrato de vidro. Essa camada é aquecida sob uma atmosfera de gás inerte por 30 minutos a 200°C, por meio do que a conversão é efetuada em uma camada CuGaS₂. A figura 6 mostra um difratograma da
10 camada semicondutora nanocristalina que é formada, por meio do que os picos que são característicos de CuGaS₂ ficam a 29°, 48°, 49° e 57°. Os picos pontudos a 24°, 25,5°, 27,5°, 42°, 46,5° e 50° se originam de pequenas quantidades do CuI extraído, o qual não reagiu completamente. Pelo aumento dos componentes de gálio, esses picos extraídos podem ser eliminados.

15 Exemplo 5: Processo para a produção de uma camada de sulfeto de cobre e ferro.

 De modo análogo ao Exemplo 4, uma camada de sulfeto de cobre e ferro foi produzida. Até esse ponto, 31,5 mg de CuI, 71,4 mg de FeCl₃.6H₂O e 79,3 mg de tioacetamida dissolvidos em piridina foram usados.
20 Na análise de XRD do material formado, os picos que foram característicos de sulfetos de cobre e ferro foram encontrados em 29°, 34°, 53,5° e 57,5°. A largura dos picos, por sua vez, indica a formação de sulfeto de cobre e ferro nanocristalino.

25 Exemplo 6. Processo para a produção de uma camada de sulfeto de prata e gálio.

 Aqui, é demonstrado que também é possível nos sulfetos ternários trocar os átomos de cobre por outros átomos divalentes. Nesse teste, 28,1 mg de AgNO₃, 37,8 mg de GaCl₃ e 64,4 mg de tiouréia foram dissolvidos em piridina, e uma camada de sulfeto de prata e gálio foi produzida de
30 maneira análoga ao Exemplo 4. O difratograma demonstrado na figura 7 confirma a formação da fase de sulfeto de prata e gálio rica em prata Ag₉GaS₆, a qual apresenta os picos característicos a 19,1°, 23,3°, 27,3° (pi-

co duplo), 28,7° (pico duplo), 33,2° e os 7 reflexos entre 36,0° e 37,5°.

Além desses experimentos precisamente descritos, uma variedade de outros estudos foram efetuados, nos quais pôde ser observado que

1) Além dos elementos Cu, In, Zn e S, os elementos Ag, Cd, Ga, Al, Pb, Hg, Se, e Te também podem ser usados;

2) exceto pela tioacetamida, os seguintes S-compostos também podem ser usados:

enxofre elementar, enxofre elementar e um acelerador de vulcanização, tiouréia, tiouram, sulfeto de hidrogênio, sulfetos metálicos, sulfetos de hidrogênio, CS₂, P₂S₅;

3) Além dos sais metálicos, compostos organometálicos tais como acetatos, compostos de tiocarbamida metálicos também podem ser usados.

Em resumo, pode ser estabelecido que com o processo de acordo com a invenção, camadas semicondutoras, particularmente na forma nanocristalina, que exibem graus satisfatórios de eficiência em células solares híbridas e em camadas semicondutoras inorgânicas puras, podem ser produzidas de um modo eficiente sob um ponto de vista energético.

V. Alberts, J. Titus, R. W. Birkmire, *Thin Solid Films* 2004, 451, 207.

A. Antony, A. S. Asha, R. Yoosuf, R. Manoj, M. K. Jayaraj, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2004, 81, 407.

B. M. Basol, *Thin Solid Films* 2000, 361-362, 514.

C. Dzionk, H. Metzner, S. Hessler, H.-E. Mahnke, *Thin Solid Films* 1997, 299, 38.

M. Nanu, L. Reijnen, B. Meester, J. Schoonman, A. Goossens, *Chemical Vapor Deposition* 2004, 10, 45.

S. Bereznev, I. Konovalov, A. Opik, J. Kois, E. Mellikov, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2005, 87, 197.

S. Bereznev, I. Konovalov, J. Kois, E. Mellikov, A. Opik, *Macromolecular Symposia* 2004, 212, 287.

- S. Bereznev, I. Konovalov, A. Opik, J. Kois, *Synthetic Metals* 2005, 152, 81.
- S. Nakamura, A. Yamamoto, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2003, 75, 81.
- 5 M. C. Zouaghi, T. Ben Nasrallah, S. Marsillac, J. C. Bernede, S. Belgacem, *Thin Solid Films* 2001, 382, 39.
- H. Bihri, M. Abd-Lefdil, *Thin Solid Films* 1999, 354, 5.
- H. Bouzouita, N. Bouguila, A. Dhouib, *Renewable Energy* 1998, 00, 1.
- 10 T. T. John, M. Mathew, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2005, 89, 27.
- T. T. John, K. C. Wilson, P. M. R. Kumar, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, Y. Kashiwaba, T. Abe, Y. Yasuhiro, *Physica Status Solidi a-Applied Research* 2005, 202, 79.
- 15 M. Krunks, O. Bijakina, E. Mellikov, T. Varema, *Ternary and Multinary Compounds* 1998, 152, 325.
- M. Krunks, O. Bijakina, V. Mikli, H. Rebane, T. Varema, M. Alto Saar, E. Mellikov, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2001, 69, 93.
- M. Krunks, O. Bijakina, T. Varema, V. Mikli, E. Mellikov, *Thin Solid Films* 1999, 338, 125.
- 20 M. Krunks, O. Kijatkina, A. Mere, T. Varema, I. Oja, V. Mikli, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2005, 87, 207.
- M. Krunks, O. Kijatkina, H. Rebane, I. Oja, V. Mikli, A. Mere, *Thin Solid Films* 2002, 403, 71.
- 25 M. Krunks, T. Leskela, R. Mannonen, L. Niinisto, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 1998, 53, 355.
- M. Krunks, T. Leskela, I. Mutikainen, L. Niinisto, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 1999, 56, 479.
- M. Krunks, E. Mellikov, O. Bijakina, *Physica Scripta* 1997, T69, 30 189.
- M. Krunks, V. Mikli, O. Bijakina, E. Mellikov, *Applied Surface Science* 1999,

142, 356.

M. Krunks, V. Mikli, O. Bijakina, H. Rebane, A. Mere, T. Varema, E. Mellikov, *Thin Solid Films* 2000, 361, 61.

J. Madarasz, P. Bombicz, M. Okuya, S. Kaneko, *Solid State Ionics* 2001, 141, 439.

A. Mere, O. Kijatkina, H. Rebane, J. Krustok, A. Krunks, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2003, 64, 2025.

M. Nanu, J. Schoonman, A. Goossens, *Nano Letters* 2005, 5, 1716.

M. Nanu, J. Schoonman, A. Goossens, *Advanced Functional Materials* 2005, 15, 95.

M. Nanu, J. Schoonman, A. Goossens, *Advanced Materials* 2004, 16, 453.

S. L. Castro, S. G. Bailey, R. P. Raffaele, K. K. Banger, A. F. Hepp, *Chemistry of Materials* 2003, 15, 3142.

J. D. Harris, K. K. Banger, D. A. Scheiman, M. A. Smith, M. H. C. Jin, A. F. Hepp, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 2003, 98, 150.

Y. Cui, J. Ren, G. Chen, Y. Qian, Y. Xie, *Chemistry Letters* 2001, 30, 236.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de camadas fotoativas, caracterizado pelo fato de que uma camada não-semicondutora é formada a partir do material precursor que compreende pelo menos um composto metálico e um reagente tipo sal ou orgânico em um substrato por compressão ou revestimento com lâmina flexível, e a referida camada não-semicondutora é exposta a temperaturas menores do que 300 °C, por meio do que uma camada semicondutora fotoativa é formada a partir da camada não-semicondutora por conversão térmica do material precursor.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o composto metálico é um sal metálico.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o composto metálico é um complexo metálico.
4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que o composto metálico é selecionado do grupo de sulfetos, selenídeos e telurídeos.
5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que o composto metálico é selecionado do grupo de carbonetos, fosfídeos, nitridas, antimônidas e arsenídeos.
6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, em que um reagente liberador de enxofre que é selecionado do grupo de enxofre elementar, enxofre elementar com um acelerador de vulcanização, tioacetamida, tiouréia, tiuram, sulfeto de hidrogênio, sulfetos metálicos e sulfetos de hidrogênio, CS₂, P₂S₂, ou o composto de telúrio e/ou selênio correspondente é usado.
7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, em que a conversão térmica é efetuada na presença de uma base de Lewis.
8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que o substrato que é usado é um polímero e/ou oligômero semicondutor ou um composto orgânico monomolecular semicondutor.
9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a

8, em que a camada fotoativa semicondutora que é formada está presente na forma de nanopartículas.

10. Componente em que o último compreende uma camada semicondutora fotoativa que é produzida de acordo com um processo como definido em uma das reivindicações 1 a 9.

11. Componente de acordo com a Reivindicação 10, em que o componente é uma célula solar.

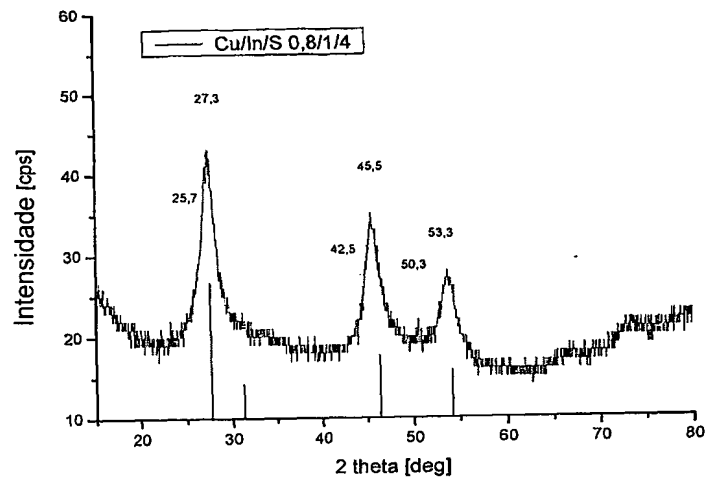


FIG. 1

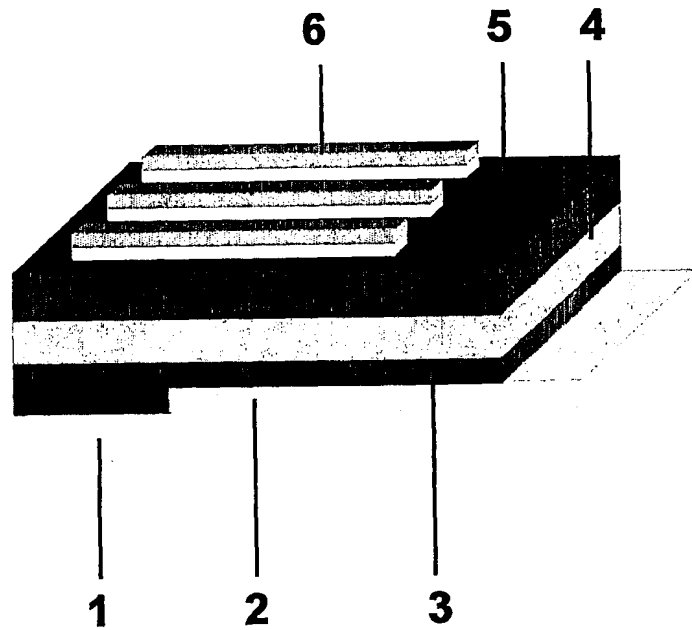


FIG. 2

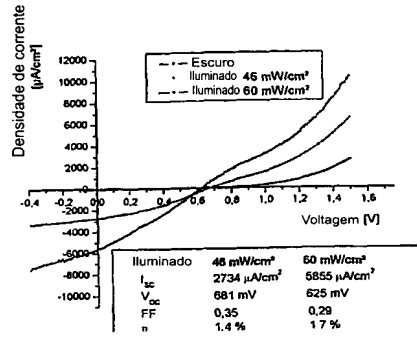


FIG. 3

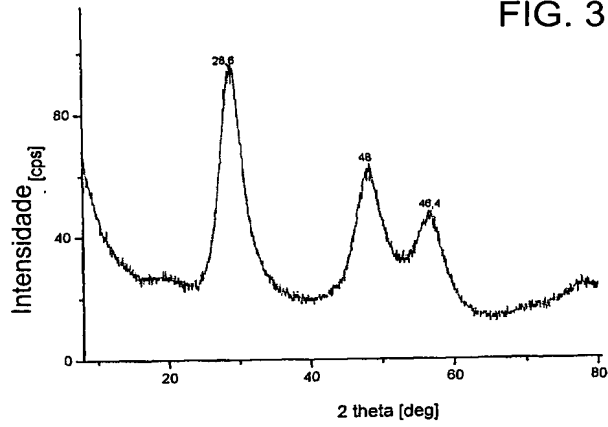


FIG. 4

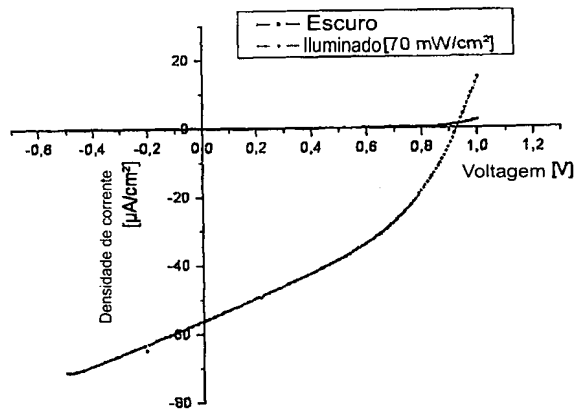


FIG. 5

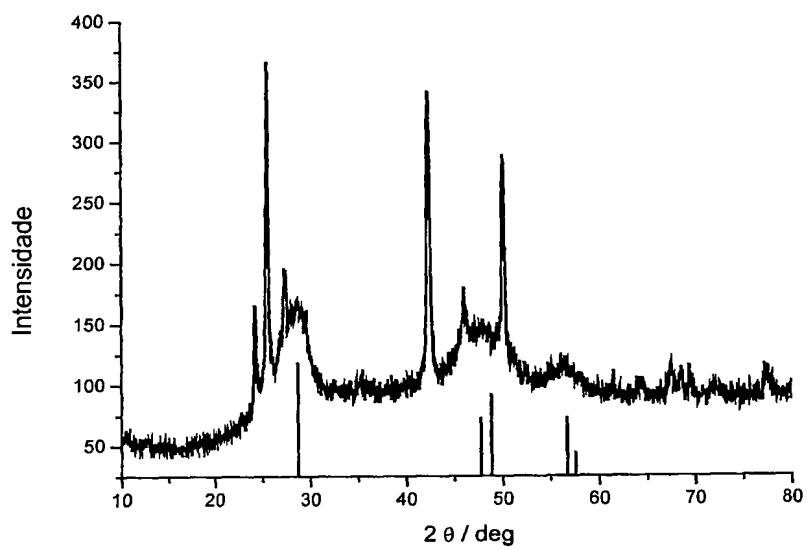


FIG. 6

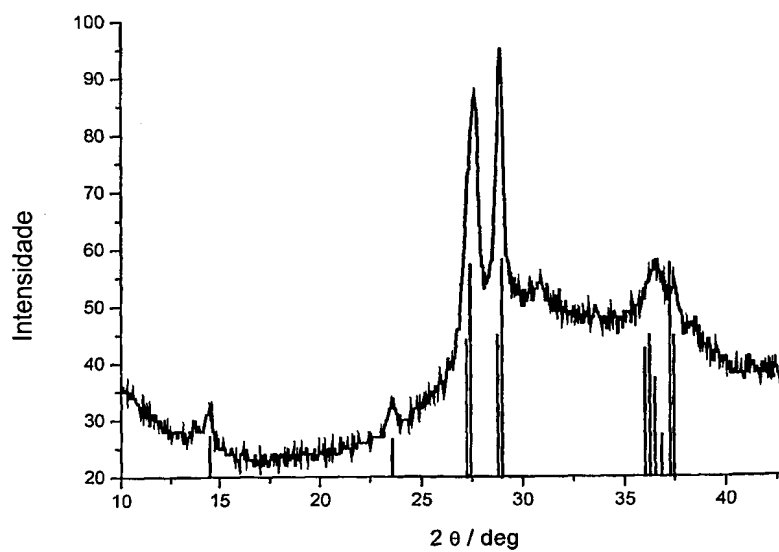


FIG. 7

RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE CAMADAS FOTOATIVAS E COMPONENTES QUE COMPREENDAM A(S) REFERIDA(S) CAMADA(S)"**.

5 A presente invenção refere-se a um método para a produção de camadas fotoativas e a componentes, tais como células solares, compreendendo as referidas camadas. De acordo com a invenção, as camadas fotoativas são produzidas pela formação de uma camada semicondutora a partir do material precursor compreendendo pelo menos um composto metálico e

10 um reagente tipo sal ou orgânico em um substrato pela impressão ou revestimento com lâmina flexível, a referida camada sendo exposta a temperaturas inferiores a 300 °C, em que uma camada semicondutora fotoativa é formada a partir da camada não-semicondutora por conversão térmica do material precursor.