

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 431**

51 Int. Cl.:
C25D 3/58 (2006.01)
C25D 5/10 (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01)
C23C 18/48 (2006.01)
H01L 31/032 (2006.01)
H01L 31/06 (2006.01)
H01L 21/288 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08090007 .9**
96 Fecha de presentación: **15.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2037006**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.03.2009**

54 Título: **COMPUESTO DE RECUBRIMIENTO METÁLICO Y MÉTODO PARA LA DEPOSICIÓN DE COBRE, ZINC Y ESTAÑO ADECUADO PARA LA PRODUCCIÓN DE UNA CÉLULA SOLAR DE PELÍCULA FINA.**

30 Prioridad:
24.05.2006 EP 06090086

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.11.2011

73 Titular/es:
**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH
ERASMUSSTRASSE 20
10553 BERLIN, DE**

72 Inventor/es:
**Kühnlein, Holger;
Schulze, Jörg y
Voß, Torsten**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 369 431 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

Compuesto de recubrimiento metálico y método para la deposición de cobre, zinc y estaño adecuado para la producción de una célula solar de película fina

5

Campo de la invención:

La presente invención está relacionada con una aleación de cobre, zinc y estaño, un compuesto de recubrimiento metálico, y un método para la deposición del mismo, un método para la preparación de una capa en sándwich y una célula solar de película fina que contiene la aleación de cobre, zinc y estaño en forma de capa absorbente de tipo P. Una capa de la aleación de $Cu_xZn_ySn_z$ actúa particularmente como precursor de la estequiometría bien definida para la síntesis de HCu_2ZnSnS_4 (CZTS).

10

Antecedentes de la invención:

15

Debido a varias ventajas, el CZTS es un prometedor compuesto material semiconductor para su aplicación en las células solares de película fina. En primer lugar, la energía de intervalo de banda del material es de entre 1,4 y 1,5 eV y, por lo tanto, es próxima al valor óptimo para la aplicación fotovoltaica. Este material también tiene un alto coeficiente de absorción óptica superior a 10^4 cm^{-1} . Además, todos los componentes del material son elementos no tóxicos y abundantes en la tierra (H. Katagiri et al., "Development of Thin Film Solar Cell Based on HCu_2ZnSnS_4 Thin Films", *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, 65 (2001), 141-148; H. Katagiri, " HCu_2ZnSnS_4 Thin Film Solar Cells", *Thin Solid Films*, 480-481 (2005), 426-432; K. Moriya et al. "Characterization of HCu_2ZnSnS_4 Thin Films Prepared by Photo-Chemical Deposition", *Jap. J. Appl. Phys.*, 44 (1B) (2005), 715-717).

20

25

Las células solares son dispositivos que tienen la propiedad de convertir la energía de la luz en energía eléctrica. Se han desarrollado varios sistemas para maximizar la cantidad de luz interceptada y convertida en electricidad, tales como concentradores ópticos o células de uniones múltiples, consistiendo dichas células en uniones entre diferentes intervalos de banda (estando el intervalo de banda más alto en la parte superior). Parte de la luz no absorbida en la unión superior será absorbida por la segunda unión que se encuentra justo por debajo, y el resto de la luz no absorbida será absorbida por uniones adicionales que se encuentran inmediatamente por debajo de la segunda unión, y así sucesivamente.

30

Una célula solar de película fina convencional está compuesta por un apilamiento de capas finas sobre un sustrato plano, y dichas capas forman la unión. Con tal de interceptar la mayor parte de luz solar posible, la superficie visible de la unión está maximizada, concretamente mediante la utilización de un contacto frontal formado por una rejilla delgada.

35

Las películas finas de CZTS son de tipo P y pueden actuar como capa absorbente en las células solares de película fina (K. Moriya et al., *ibid.*). En la literatura hay varios procesos descritos para la deposición de capas finas de CZTS. En 1988 K. Ito et al. formaron películas de CZTS semiconductoras de tipo estanita cuaternaria con orientación (112) en un sustrato de vidrio calentado utilizando la pulverización con un haz atómico. La diana de la pulverización se creó a partir de un polvo sintetizado del compuesto cuaternario. Se utilizó argón puro como gas de pulverización (K. Ito et al., "Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films", *Jap. J. Appl. Phys.*, 27 (11) (1988), 2094-2097).

40

45

Más adelante continuaron sus investigaciones con la utilización de una técnica de hidrólisis por pulverización para la síntesis de películas finas de CZTS (N. Nakayama et al., "Sprayed Films of Stannite HCu_2ZnSnS_4 ", *Appl. Surf. Sci.*, 92 (1996), 171-175).

50

J. Madarász et al. aplicaron una técnica de deposición con pirólisis por pulverización en el mismo sentido (J. Madarász et al., "Thermal Decomposition of Thiourea Complexes of Cu(I), Zn(II) and Sn(II) Chlorides as Precursors for the Spray Pyrolysis Deposition of Sulfide Thin Films", *Solid State Ionics*, 141-142 (2001), 439-446).

55

Las capas producidas por la descomposición de la tiourea procedente del electrolito pulverizado, de forma paralela a la codeposición de cloruros metálicos, produjo compuestos casi estequiométricos. En ambos grupos fue necesario un paso de templado tras la deposición.

Todos estos estudios se centraron en recoger datos físicos básicos, tales como la energía de intervalo de banda y el coeficiente de absorción. Estos estudios confirmaron que la kesterita (HCu_2ZnSnS_4) es un candidato esperanzador para su utilización como material en las células solares de película fina. Este material es un semiconductor de tipo P que posee una estructura tetragonal derivada de la blenda de ZnS (o zincblenda). No obstante, los documentos mencionados no describen ningún tipo de eficiencia de conversión de las células solares y los grupos de investigación mencionados no han publicado tales datos hasta la actualidad.

60

En 1997 H. Katagiri et al. describieron una síntesis alternativa de CZTS. En el primer paso, una capa en sándwich de metal (Cu/Zn/Sn) se depositó mediante la técnica de deposición de vapor físico (PVD, del inglés physical vapor deposition) mientras que en el siguiente paso se llevó a cabo un paso de sulfuración de la fase vapor. Los

65

precursores apilados en el sustrato se formaron mediante la deposición de, en primer lugar, ZnS, seguido de Sn y por último se depositó Cu mediante evaporización secuencial. (H. Katagiri et al., "Preparation and Evaluation of $\text{HCu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films by Sulfurization", *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, 49 (1997) 407-414).

5 En 2003 J.-S. Seol et al. describieron la aplicación de un proceso de deposición de vapor físico (pulverización catódica con magnetrones en RF) para la deposición de precursores de CZTS (J.-S. Seol et al., "Electrical and Optical Properties of $\text{HCu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering Process", *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, 75 (2003), 155-162).

10 H. Katagiri publicó en 1997 los datos de una célula solar basada en CZTS para mostrar una eficiencia del 0,66 % (H. Katagiri et al., *ibid.* (1997)). La eficiencia publicada mejoró hasta el 2,62 % en 2001 (H. Katagiri et al., *ibid.* (2001)). Esta eficiencia publicada también superó la eficiencia publicada por Th. M. Friedlmeier et al. en 1997, que era del 2,3 % (Th. M. Friedlmeier et al., "Growth and Characterization of $\text{HCu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin Films for Photovoltaic Applications", *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 152: Sec. B: Thin Film Growth and Characterization* (1998), 345-348).

15 Recientemente se reemplazaron las dianas de pulverización de metal puro por unas de sulfuro metálico con la intención de evitar los efectos de la expansión durante el paso de sulfuración. A partir de la literatura científica, se estima que H. Katagiri et al. son el grupo de investigación líder, lo que se confirmó en 2005 (H. Katagiri, *ibid.* (2005)) por una nota en referencia a H. Katagiri et al. de que el valor de eficiencia más alto descrito hasta la fecha, de 5,45 %, se habría alcanzado en 2003 (Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Osaka, 2874 (2003)).

20 Los recubrimientos de una aleación de cobre, zinc y estaño, que tienen diferentes proporciones atómicas y que se producen mediante electrodeposición, tienen una resistencia a la corrosión excepcional. Consecuentemente, estos sistemas han ganado terreno como sustitutos del níquel. No obstante, la mayoría de las soluciones de recubrimiento comercialmente disponibles contienen cianuro libre para mantener la alta estabilidad de la composición de recubrimiento utilizada y una composición de metal constante:

25 En la patente de EE.UU. Nº 2.435.967 se describe un baño de electrorecubrimiento para la deposición de un recubrimiento de una aleación plateada brillante, que se compone de entre un 50 % y 75 % de cobre, entre un 15 % y un 30 % de estaño y entre un 5 % y un 20 % de zinc. El baño comprende, en combinación, un electrolito acuoso compuesto por cianuro libre, cobre, estaño, zinc, hidróxido de metal alcalino, un carbonato de metal alcalino y un agente anticorrosión y abrillantador compuesto por una betaína que tiene al menos un radical hidrocarburo no cíclico que contiene de 10 a 20 átomos de carbono.

30 En la patente de EE.UU. Nº 2.530.967 se describe un método para la electrodeposición de recubrimientos anticorrosión plateados y brillantes de una aleación ternaria compuesta por entre un 50 % y un 75 % de cobre, un 15 % y un 30 % de estaño y un 5 % y un 20 % de zinc. Se utiliza una solución acuosa para el electrorecubrimiento de esta aleación, y dicha solución contiene cianuro libre, cobre, estaño, zinc, un hidróxido de metal alcalino y un carbonato de metal alcalino.

35 Además, la información en la literatura general sobre los componentes de los baños y sobre su monitorización se resume en *Metals Handbook*, American Society for Metals, 9ª ed. (1993), EE.UU. En relación a los recubrimientos de bronce y a las aleaciones ternarias de cobre y estaño que se alean con otros metales, se pueden utilizar como recubrimiento, pero el control del proceso de recubrimiento es tan dificultoso que le han encontrado una utilización muy limitada. En general, los compuestos de recubrimiento que se utilizan contienen un exceso de cianuro libre.

40 En 1971 G. F. Jacky examinó el electrorecubrimiento con aleaciones de cobre, zinc y estaño. Los contenidos estimados de las capas depositadas comprendían entre un 55 % y 60 % de cobre, entre un 20 % y un 30 % de estaño y entre un 10 % y un 20 % de zinc. Se utilizó un baño de recubrimiento de un cianuro acuoso alcalino (G. F. Jacky, "Electroplating a Copper-Tin-Zinc Alloy", *Plating* 58 (1971), 883-887). El alto rendimiento de este sistema de recubrimiento se describió en líneas generales sin dar información detallada sobre la estabilidad a largo plazo o sobre el ajuste de la composición de las capas.

45 En 1985, se reivindicó que el sistema comercial Optalloy® (marca comercial de Collini-Flühmann, Suiza) es más estable que los sistemas de baño con los que competía. J. Cl. Puipe utilizó este baño comercial para estudiar la influencia de las corrientes pulsadas sobre la deposición de la aleación. Además de una apariencia superficial mejorada y de una reproducibilidad potenciada, mediante la utilización del recubrimiento pulsado también se logró el ajuste de la composición del recubrimiento (J. Cl. Puipe, "Optalloy - eine elektrolytisch hergestellte Cu-Zn-Sn-Legierung", *Galvanotechnik*, 76 (1985), 536-441).

50 Ese mismo años varios informes sobre la aplicación del Optalloy® Cu-Zn-Sn confirmaron las propiedades predichas de este sistema de electrolitos (R. Jurczok et al., "Anwendungstechnische Eigenschaften von galvanischen Kupfer-Zinn-Zink-Schichten in der Elektroindustrie", *Metalloberfläche*, 39 (1985), 201-203).

L. Picincu et al. publicaron una investigación en relación a la cinética de deposición del proceso de aleación ternaria en 2001 mediante la utilización de cianuro que contiene el baño de recubrimiento comercial Sucoplate® (marca comercial de Huber+Suhner S.A., Suiza) (L. Picincu et al., "Electrochemistry of the SUCOPLATE® Electroplating Bath for the Deposition of Cu-Zn-Sn alloy; Part II: Influence of the Concentration of Bath Components", J. Appl. Electrochem., 31 (2001), 395-402). Los componentes de la aleación abarcaban entre un 47 % y un 51 % de cobre, entre un 8 % y un 12 % de zinc y entre un 38 % y un 43 % de estaño. Se describe que los compuestos electrolíticos utilizados para depositar estas aleaciones contienen cianuro.

Todos los sistemas de baño con cobre, zinc y estaño publicados hasta la fecha requerirían una optimización fundamental para lograr las proporciones de metal necesarias para los precursores de las células solares de CZTS (Cu: al menos un 50 %, Zn: al menos un 25 %, Sn: al menos un 25 %). Debido a la alta toxicidad del cianuro sería más favorable desarrollar un sistema de recubrimiento libre de cianuro. Este requerimiento no se ha resuelto con ninguno de los electrolitos conocidos.

A primera vista, la literatura científica parece ofrecer varios electrolitos binarios (Cu/Sn; Cu/Zn; Sn/Zn). Sin embargo, examinándolos con más detalle, la mayoría no puede cumplir con los requisitos de la estequiometría del Cu_2ZnSn .

Existen solamente algunas patentes sobre procesos de electrodeposición de CuZnSn sin la utilización de cianuro como agente complejante. Se conoce que los electrolitos basados en pirofosfato ofrecen una alta estabilidad y unas buenas propiedades de deposición. No obstante, los bajos contenidos de metal en los electrolitos descritos así como la composición de la aleación resultante no cumplen con los requerimientos de la estequiometría del Cu_2ZnSn .

La patente JP 63-206494 A está relacionada con baños de electrorecubrimiento de una aleación brillante de cobre, estaño y zinc libre de compuestos de cianuro. Estos baños contienen sales de Cu, Zn y Sn, sales de metales alcalinos de ácido pirofosfórico y/o ácido polifosfórico, uno o más ácidos hidroxycarboxílicos y/o las sales de los mismos y uno o más aminoácidos y/o las sales de los mismos. En forma de ejemplo, se electrorecubrió una placa de hierro en un baño que consistía en pirofosfato de cobre, pirofosfato de zinc, estanato de potasio, pirofosfato de potasio, polifosfato de sodio, citrato de sodio y glicina a 35 °C, pH 10,8 y a una densidad de corriente catódica de 0,3-5 A/dm² para darle un recubrimiento dorado brillante. No obstante, la capa de CuZnSn depositada no presentó la estequiometría necesaria para su utilización como células solares de película fina. El intento de aumentar el contenido de estaño y zinc en las capas depositadas causa la precipitación del electrolito.

La patente SU 1236010 A está relacionada con un electrolito para la deposición de recubrimientos de aleaciones de cobre, zinc y estaño, que contiene sulfato de cobre, sulfato de zinc, sulfuro de estaño y pirofosfato de potasio. Los baños además contienen polivinilpirrolidona. La deposición se lleva a cabo a 20-40 °C, 0,5-1,8 A/m² y pH 7-8,5. El contenido de estaño en la aleación depositada es de al menos un 1-3 %. Estos depósitos altamente ricos en cobre (al menos un 72-90 %) se utilizan para producir estructuras de baja fricción para dispositivos de maquinaria de ingeniería. Tales aleaciones también se diseñan de tal modo que tienen una tensión interna baja.

Además, la patente EP 1 408 141 A1 describe un proceso para la deposición galvánica de bronce, y dicho proceso incluye la puesta en contacto de un sustrato con un electrolito ácido que contiene al menos iones de estaño y cobre, un ácido alquilsulfónico y un agente humectante. Se da un ejemplo en el que se utilizan iones de cobre y estaño, así como sulfato de zinc en un electrolito que además contiene ácido metansulfónico, un agente humectante no iónico aromático, un abrillantador, un antioxidante y un estabilizante.

Además, K. Moriya et al., "Characterization of $\text{HCu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Prepared by Photo-Chemical Deposition", Jap. J. Appl. Phys., 44 (1B9 (2005), 515-717, describe la preparación de películas finas de CZTS mediante deposición fotoquímica. Este método comienza a partir de una solución acuosa que contiene sulfato de cobre, sulfato de zinc, sulfato de estaño (IV) y tiosulfato de sodio. La solución se vierte sobre un sustrato de vidrio de cal sodada que se ilumina con una luz ultravioleta profunda de 254 nm. Las películas depositadas se templean en una atmósfera de N_2 a 200 °C, 300 °C o 400 °C. Las películas obtenidas son semiconductoras de tipo P y muestran fotoconductividad.

La segregación de las fases secundarias en el sistema cuaternario de cobre, zinc, estaño y azufre se debe a que no se ha estudiado la estequiometría por parte de Th. M. Friedlmeier, "Multinary Compounds and Alloys for Thin-Film Solar Cells: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ ", Fortschr.-Ber. VDI, Serie 9, N° 340, VDI-Verlag, Düsseldorf (2001). Estas fases secundarias son el compuesto ternario Cu_2SnS_3 (sulfuro de cobre y estaño, CTS) y los sulfuros binarios de esferita ZnS , calcocita CuS , $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, SnS y SnS_2 .

No se han descrito otros compuestos cuaternarios en el sistema de la kesterita.

El Cu_2SnS_3 tiene una estructura cúbica con unos parámetros reticulares similares a los de la kesterita ($a= 5,445 \text{ \AA}$, desajuste reticular: 0,37 %). El CTS forma una solución sólida con el CZTS, hasta una cantidad total de más de 50 % del peso de CTS en CZTS.

65

Obviamente, el ZnS posee una estructura y unos parámetros reticulares similares a la kesterita pero no se describe ninguna solución sólida en este caso. El ZnS se segrega del CZTS, pero la morfología de dicha segregación no se ha estudiado: Por tanto, son posibles tanto la precipitación del borde de grano como la precipitación en el interior de los granos de kesterita.

5 El $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ tiene una estructura cúbica con un desajuste reticular de 2,6 % en relación a la kesterita, pero la miscibilidad de ambos compuestos no se ha estudiado. Th. M. Friedlmeier supone que los sulfuros de cobre $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ y CuS podrían precipitar en el borde de grano o incluso en el interior de los granos.

10 Los sulfuros de estaño SnS y SnS_2 tienen una estructura ortorrómbica y hexagonal, respectivamente, con unas constantes reticulares demasiado diferentes a las de la kesterita para que se forme una solución sólida. De este modo, se espera que estas fases se segreguen de la kesterita.

15 De este modo, la no estequiometría de los elementos que forman la kesterita se adecuaría de la siguiente manera: el exceso tanto de cobre como de estaño resultaría en una solución sólida de C_2SnS_3 ; el exceso únicamente de cobre resultaría en la segregación de los sulfuros de cobre CuS y $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (con predominancia del CuS cuando la sulfuración se procesa bajo un exceso de S); el exceso de zinc resultaría en la segregación de una fase de ZnS ; y el exceso únicamente de estaño resultaría en la precipitación de las fases de sulfuros de estaño SnS y SnS_2 .

20 Debido, por un lado, a la complejidad del sistema de fases y, por el otro, a la dificultad de analizar con precisión estas fases en el interior de las películas finas, aún no se ha podido investigar el efecto de la presencia de fases secundarias en las películas finas de kesterita sobre las propiedades ópticas y eléctricas.

25 No obstante, se sabe que el sulfuro de cobre es altamente conductor y puede crear vías de escape eléctrico a lo largo de la capa absorbente. También se sospecha que el compuesto ternario CTS tiene el mismo efecto, y la solución sólida de CZTS-CTS es más conductora que el CZTS puro.

Objetivos de la invención:

30 Un objetivo de la presente invención es proporcionar una célula solar de película fina compuesta por material ubicuo y de elaboración sencilla.

Más específicamente, otro objetivo adicional de la invención es proporcionar una película fina de $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Sn}_z\text{Ch}_1\text{aCh}_2\text{b}$.

35 Así, más específicamente, un objetivo de la presente invención también es proporcionar un método para la deposición de capas de $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Sn}_z\text{SaSeb}$ (CZTSSe) con estequiometrías de masa total bien definidas, en las que "x" abarca de 1,5 a 2,5, "y" abarca de 0,9 a 1,5, "z" abarca de 0,5 a 1,1, "a" abarca de > 0 a 4,2, preferiblemente de 0,1 a 4,2, y "b" abarca de > 0 a 4,2, preferiblemente de 0,1 a 4,2, y dicho método es fácil de aplicar y adecuado para la producción a gran escala de células solares de película fina.

40 Otro objetivo adicional de la presente invención es depositar los precursores descritos con anterioridad y los calcogénidos descritos con anterioridad sin la utilización de compuestos de recubrimiento tóxicos, como los compuestos de cianuro.

45 Otro objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un compuesto de recubrimiento para depositar los precursores descritos con anterioridad o los calcogénidos descritos con anterioridad que sea estable para la deposición de dichos precursores o calcogénidos bajo una estequiometría bien definida.

50 Resumen de la invención:

Estos objetivos se logran con la utilización del compuesto de recubrimiento metálico para la deposición de una aleación de cobre, zinc y estaño, de acuerdo con la reivindicación 1, mediante el método de deposición de la aleación de cobre, zinc y estaño de acuerdo con la reivindicación 3 y, mediante el método de preparación de una aleación que contiene cobre, zinc, estaño y además al menos dos calcógenos de acuerdo con la reivindicación 7.

Las realizaciones preferibles de la invención se describen en las reivindicaciones de más adelante.

60 Tal y como después se utiliza aquí y en las reivindicaciones, el término "aleación de cobre, zinc y estaño" designa una aleación que contiene los elementos indicados y, opcionalmente, al menos un calcógeno adicional. Dicha aleación que contiene al menos un calcógeno puede presentarse con una estructura de tipo estanita (kesterita) en caso de que el calcógeno sea un sulfuro contenido en la aleación ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$).

65 Tal y como después se utiliza aquí y en las reivindicaciones, el término, "alquilo" designa tanto grupos alquilo ramificados como no ramificados y, más específicamente, grupos alquilo C_1 - C_8 , aún más específicamente grupos alquilo C_1 - C_4 , y lo más preferible grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo y t-butilo.

5 Tal y como después se utiliza aquí y en las reivindicaciones, el término "hidroxialquilo" designa tanto grupos hidroxialquilo ramificados como no ramificados, en los que los grupos hidroxilo están unidos a cualquiera de los átomos de carbono de la porción alquilo, más específicamente hidroxialquilos C₁-C₈, aún más preferible hidroxialquilos C₁-C₄, lo más preferible grupos hidroximetilo (HO-CH₂-), 1-hidroxietilo (CH₃-CH(OH)-), 2-hidroxietilo (HO-CH₂-CH₂-), 1-hidroxipropilo (CH₃-CH₂-CH(OH)-), 2-hidroxipropilo (CH₃-CH(OH)-CH₂-), 3-hidroxipropilo (HO-CH₂-CH₂-CH₂-), 1-hidroxil-1-metilo-etilo (CH₃-C(CH₃)(OH)-), 2-hidroxil-1-metiletilo (HO-CH₂-CH(CH₃)-) y los isómeros respectivos de la porción hidroxibutilo.

10 Tal y como después se utiliza aquí y en las reivindicaciones, el término "formando una cadena de condensación común" designa la formación de la unión entre dos grupos funcionales en la que durante dicha formación de la unión se liberan una o más moléculas de agua o amoniaco, por ejemplo, la formación de la unión entre un grupo funcional COOH y un grupo funcional SO₂NHR^x que lleva a la porción COO-NR^xSO₂.

15 Tal y como después se utiliza aquí y en las reivindicaciones, los términos "especies de deposición de cobre", "especies de deposición de zinc", y "especies de deposición de estaño" designan especies de deposición de metales que están caracterizadas por compuestos formados por iones metálicos y que son capaces de liberar dichos iones metálicos, tales como sales de los mismos o complejos de los mismos.

20 Tal y como se utiliza aquí y en las reivindicaciones, el término "estanita" designa los iones químicos SnO₃²⁻ y Sn(OH)₆²⁻.

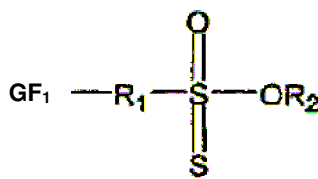
25 Tal y como después se utiliza aquí y en las reivindicaciones, el término "calcógeno" designa al azufre, el selenio y el telurio.

30 Tal y como después se utiliza aquí y en las reivindicaciones, el término "especies de recubrimiento de los calcógenos" designa compuestos que tienen la capacidad de recubrir con un calcógeno la aleación. Tales especies pueden ser compuestos que tienen el calcógeno unido bajo un estado de oxidación menor a +VI en el caso del azufre y, preferiblemente, menor a 0, es decir, incluyendo el calcógeno elemental.

35 Tal y como después se utiliza aquí y en las reivindicaciones, el término "compuestos de oxalato, citrato y gluconato" designan específicamente las respectivas porciones ácidas tales como el ácido oxálico y el ácido cítrico y las sales de los mismos.

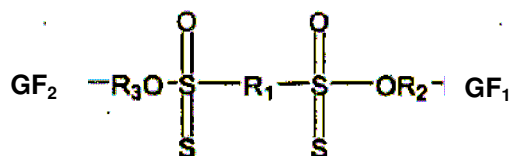
40 Tal y como después se utiliza aquí y en las reivindicaciones, el término "tiosulfato" designa el compuesto M₂S₂O₃, en el que M es un metal alcalino o alcalinotérreo o similar, más específicamente un metal como el sodio, el potasio o similares.

45 Tal y como después se utiliza aquí y en las reivindicaciones, el término "ácido tiosulfónico" designa compuestos que tienen el elemento estructural -SO(S)-O-, en el que SO forma un enlace doble S=O y S(S) forma un enlace doble S=S. La fórmula química general puede ser como la siguiente:



50 donde GF₁ puede ser cualquier grupo funcional y donde R₁ y R₂ pueden ser cualquier estructura orgánica, más específicamente tanto alifática, como aromática o semejantes. R₂ también puede ser hidrógeno. Más específicamente, en este elemento estructural se puede unir al átomo central de azufre un grupo alifático sustituido o no sustituido, tal como un grupo alquilo, por ejemplo un grupo alquilo C₁-C₄, o un grupo aromático sustituido o no sustituido. Este grupo alquilo puede estar sustituido por OH, NR³R⁴ o similares. Un grupo alifático sustituido o no sustituido puede unirse al átomo de O enlazado mediante un enlace simple. Este grupo alifático, por ejemplo un grupo alquilo, o grupo aromático puede estar sustituido por OH, NR³R⁴ o similares.

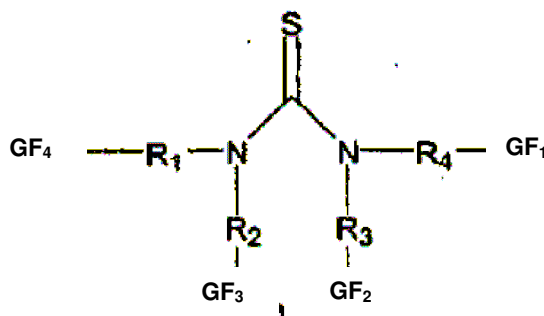
55 Tal y como después se utiliza aquí y en las reivindicaciones, el término "ácido di(tiosulfónico)" designa compuestos que tienen el elemento estructural -O-SO(S)-X-SO(S)-O- en el que X puede ser cualquier radical puente, como por ejemplo un radical alifático o aromático, y en el que los otros elementos son los mismos que los del ácido tiosulfónico. La fórmula química general puede ser como la siguiente:



5 donde GF₁, R₁, R₂ tienen el mismo significado que en el ácido tiosulfónico. GF₂ puede ser lo mismo que GF₁ pero puede seleccionarse de forma independiente. Asimismo, R₃ puede ser cualquiera estructura orgánica, más específicamente tanto alifática como aromática o similares. En el grupo -O-SO(S)-X-SO(S)-O- las porciones pueden estar unidas más preferiblemente a los átomos de O unidos mediante un enlace simple, tal y como en los ácidos tiosulfónicos.

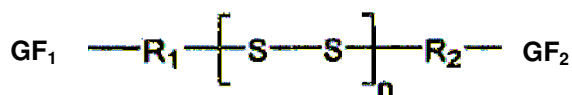
10 Tal y como después se utiliza aquí y en las reivindicaciones, el término "sulfuro de azufre" designa una especie de M₂S, en la que M es un alcalino o similar, más específicamente un metal como el sodio, el potasio o similares, formada en solución acuosa, donde se disuelve el azufre elemental. Los sulfuros de azufre se utilizan para formar complejos de transferencia de cargas o cualquier complejo químico en el que se disuelve azufre.

15 Tal y como después se utiliza aquí y en las reivindicaciones, el término "subproductos de la tiourea" designa compuestos que tiene la fórmula química general



20 donde GF₁, GF₂, GF₃, GF₄ pueden ser cualquier grupo funcional y donde R₁, R₂, R₃, R₄ pueden ser cualquier estructura orgánica, más específicamente pueden ser tanto alifáticos como aromáticos o similares. GF₁, GF₂, GF₃, GF₄, R₁, R₂, R₃, R₄ pueden ser iguales o distintos entre sí. Más específicamente este término designa compuestos que tienen la fórmula química general R⁶R⁷N-CS-NR⁸R⁹, en la que R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ son cualquier grupo alifático sustituido o no sustituido, tal como un grupo alquilo, por ejemplo un grupo alquilo C₁-C₄, o cualquier grupo aromático sustituido o no sustituido.

25 Tal y como después se utiliza aquí y en las reivindicaciones, los términos "disulfuro" y "polisulfuro" designan compuestos que tienen la fórmula química general

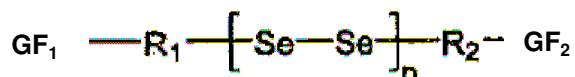


30 donde n abarca de 1 a 5. R₁, R₂ representan cualquier estructura orgánica, ya sea alifática, aromática o similar. Además, R₁, R₂ pueden ser iguales o distintos. GF₁, GF₂ pueden ser cualquier grupo funcional y pueden ser iguales o distintos. Más específicamente, estos términos designan compuestos que tiene el elemento estructural -S-(S)c-S-, donde "c" puede ser cero (disulfuro) o un número entero mayor a cero (polisulfuro). Este elemento estructural puede estar unido a cualquier grupo alifático sustituido o no sustituido, como un grupo alquilo, por ejemplo un grupo alquilo C₁-C₄, o a cualquier grupo aromático sustituido o no sustituido.

40 Tal y como después se utiliza aquí y en las reivindicaciones, el término "selenato" designa el compuesto M₂SeO₄, en el que M es un metal alcalino o alcalinotérreo o similar, más específicamente un metal como el sodio, el potasio o similar.

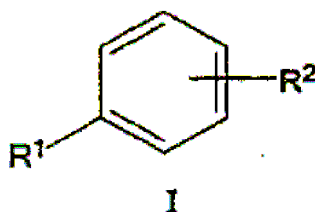
Tal y como después se utiliza aquí y en las reivindicaciones, el término "selenosulfuro" designa el compuesto M_2SeSO_3 , en el que M es un metal alcalino o alcalinotérreo o similar, más específicamente un metal como el sodio, el potasio o similar.

- 5 Tal y como después se utiliza aquí y en las reivindicaciones, los términos "diselenuro" y "poliselenuro" designan compuestos que tienen la fórmula química general



- 10 donde n abarca de 1 a 5. R_1 , R_2 representan cualquier estructura orgánica, ya sea alifática, aromática o similar. Además R_1 , R_2 pueden ser iguales o distintos. GF_1 , GF_2 pueden ser cualquier grupo funcional y pueden ser iguales o distintos. Más específicamente, estos términos designan compuestos que tienen el elemento estructural -Se-(Se)_d-Se-, donde "d" puede ser cero (diselenuro) o un número entero mayor a cero (poliselenuro). Este elemento estructural puede estar unido a cualquier grupo alifático sustituido o no sustituido, como un grupo alquilo, por ejemplo un grupo alquilo C₁-C₄, o a cualquier grupo aromático sustituido o no sustituido.

- 15 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un compuesto de recubrimiento metálico para la deposición de una aleación de cobre, zinc y estaño, y dicha aleación además contiene al menos dos calcógenos. Dicho compuesto de recubrimiento metálico contiene al menos una especie de recubrimiento de cobre, al menos una especie de recubrimiento de zinc, al menos una especie de recubrimiento de estaño y al menos un agente complejante y, además, al menos dos especies de recubrimiento de calcógeno. El compuesto de recubrimiento metálico además contiene al menos un aditivo, seleccionado a partir de un grupo que consiste en compuestos de benceno disustituídos, que tienen la fórmula química general I:



- 25 donde R^1 y R^2 son iguales o distintos, y se han seleccionado de forma independiente a partir de un grupo que incluye OH, SH, NR^3R^4 , $CO-R^5$, $COOR^5$, $CONR^3R^4$, $COSR^5$, SO_2OR^5 , SO_2R^5 , $SO_2NR^3R^4$ y las sales de los mismos o que tienen los significados mencionados con anterioridad y que forman una cadena de condensación común; donde R^3 y R^4 son iguales o distintos y se han seleccionado de forma independiente a partir de un grupo que incluye H y grupos alquilo;
- 30 y donde R^5 se han seleccionado a partir de un grupo que incluye H, grupos alquilo e hidroxialquilo.

R^1 y R^2 pueden estar unidos al anillo de benceno en orientación orto, meta o para respecto el uno del otro.

- 35 Así, de acuerdo con este primer aspecto de la presente invención, se puede depositar una capa precursora utilizando el compuesto de recubrimiento de la presente invención. O, en un paso del proceso, se puede depositar una capa absorbente que contiene al menos dos calcógenos además de cobre, zinc y estaño como capa de la aleación.

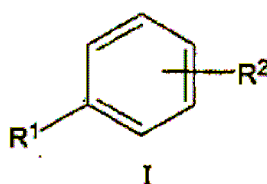
- 40 Además, de acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la deposición de dicha aleación de cobre, zinc y estaño para depositar dicha capa de la aleación, donde el método mencionado incluye la puesta en contacto de un sustrato y un ánodo con el compuesto de recubrimiento metálico de la invención y el flujo de una corriente eléctrica entre dicho sustrato y el ánodo. Tal método será adecuado para electrodepositar una aleación que contiene conjuntamente cobre, zinc y estaño con al menos dos calcógenos.

- 45 De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, puede formarse una capa en sándwich, y dicha capa contiene cobre, zinc y estaño y al menos dos calcógenos, además de los metales mencionados con anterioridad. Dicha capa en sándwich consistirá en una gran variedad de monocapas individuales que están depositadas secuencialmente sobre un sustrato y que cada una contiene al menos uno de los metales seleccionados a partir del grupo que incluye cobre, zinc y estaño. En general, cada monocapa consistirá solamente de un único metal, es decir, o bien de cobre o bien de zinc o bien de estaño, y puede contener además monocapas de calcógenos, por ejemplo, monocapas de selenio. Los calcógenos están incluidos en al menos una de las monocapas mencionadas que contienen uno o más metales seleccionados a partir de un grupo que incluye cobre, zinc y estaño. Con tal de convertir dicha capa en sándwich en una capa de la aleación, la capa en sándwich se calienta y/o se somete a un calcógeno.

55

Así, de acuerdo con este tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la preparación de dicha capa en sándwich que contiene cobre, zinc, estaño y, de forma adicional, al menos dos calcógenos. Este método preferiblemente incluye la deposición secuencial de monocapas de cobre, monocapas de zinc y monocapas de estaño, y de forma adicional, al menos dos calcógenos en al menos una de las monocapas mencionadas. Este método incluye la deposición de dichas monocapas mediante la utilización de compuestos químicos húmedos metálicos de deposición para la formación de dichas capas en sándwich.

En una realización preferible de esta invención el método de acuerdo con el tercer aspecto de la presente invención incluye la utilización de al menos uno de los compuestos de recubrimiento metálico mencionados para la deposición de una capa en sándwich, donde además este compuesto de recubrimiento contiene de forma adicional al menos un aditivo seleccionado a partir del grupo que consiste en compuestos de benceno disustituidos que tienen la fórmula química general I:



donde R^1 y R^2 son iguales o distintos, están seleccionados de manera independiente y están seleccionados a partir de un grupo que incluye OH, SH, NR^3R^4 , $CO-R^5$, $COOR^5$, $CONR^3R^4$, $COSR^5$, SO_2OR^5 , SO_2R^5 , $SO_2NR^3R^4$ y las sales de los mismos o tienen los significados mencionados con anterioridad, y forman una cadena de condensación común;

donde R^3 y R^4 son iguales o distintos, están seleccionados de manera independiente y están seleccionados a partir de un grupo que incluye H y grupos alquilo; y
donde R^5 está seleccionado a partir de un grupo que incluye H, grupos alquilo e hidroxialquilo.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona una célula solar de película fina que contiene entre otras cosas una capa absorbente de tipo P que está compuesta por una aleación de cobre, zinc y estaño que contiene al menos dos calcógenos y que tiene la fórmula química $Cu_xZn_ySn_zS_aSe_b$, donde "x" abarca de 1,5 a 2,5, "y" abarca de 0,9 a 1,5, "z" abarca de 0,5 a 1,1, "a" abarca de 0,1 a 4,2 y "b" abarca de 0,1 a 4,2. Esta capa de la aleación puede estar producida mediante cualquiera de los métodos descritos con anterioridad.

Más específicamente, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención se proporciona un método para la producción de la célula solar de película fina del cuarto aspecto de la presente invención, y dicho método incluye la provisión de una película de sustrato, la deposición opcional de una capa de barrera sobre la película de sustrato, que actúa como aislante eléctrico o como barrera de difusión para prevenir que ningún componente del sustrato difunda a través, la provisión de una capa de contacto posterior conductora de la electricidad, la provisión de una capa absorbente de tipo P, donde dicha capa absorbente de tipo P está compuesta por una aleación de cobre, zinc y estaño que tiene la fórmula química $Cu_xZn_ySn_zS_aSe_b$, donde "x" abarca de 1,5 a 2,5, "y" abarca de 0,9 a 1,5, "z" abarca de 0,5 a 1,1, "a" abarca de 0,1 a 4,2 y "b" abarca de 0,1 a 4,2, la provisión adicional de al menos una capa tampón de tipo N y la provisión adicional de al menos una capa ventana. La capa de la aleación puede estar producida mediante cualquiera de los métodos descritos aquí con anterioridad.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una aleación de cobre, zinc y estaño que tiene la fórmula química $Cu_xZn_ySn_zS_aSe_b$, donde "x" abarca preferiblemente de 1,5 a 2,5, "y" abarca preferiblemente de 0,9 a 1,5, "z" abarca preferiblemente de 0,5 a 1,1, "a" abarca preferiblemente de 0,1 a 4,2 y "b" abarca preferiblemente de 0,1 a 4,2.

Breve descripción de las ilustraciones:

La figura 1 muestra una estructura de capas esquemática de un sustrato de vidrio que (a) está recubierto con un contacto posterior (capa de molibdeno) (b) y una capa electrodepositada de $Cu_xZn_ySn_z$, que contiene de forma opcional S y/o Se ($Cu_xZn_ySn_zS_aSe_b$) (c);

La figura 2 muestra una estructura de capas esquemática de un sustrato de vidrio que (a) está recubierto con un contacto posterior (capa de molibdeno) (b) y una capa en sándwich que está formada por una monocapa de cobre depositada mediante deposición no eléctrica (c), una monocapa de estaño electrodepositada (d) y una monocapa de zinc electrodepositada (e);

La figura 3 muestra una estructura de capas esquemática de un sustrato de vidrio que (a) está recubierto con un contacto posterior (capa de molibdeno) (b), una capa promotora de adhesión (capa electrodepositada de Ni-Pd) (c) y

una capa en sándwich que está formada por una monocapa de estaño (d), una monocapa de zinc electrodepositada (e) y una monocapa de cobre electrodepositada (f);

5 La figura 4 muestra una estructura esquemática de una célula solar de película fina que contiene un sustrato de vidrio (a), un contacto posterior (capa de molibdeno) (b), una capa absorbente (CZTS o CZTSe o CZTSSe) (c), una capa tampón (por ejemplo, CdS) (d), una película de óxido transparente conductora / capa ventana (por ejemplo, ZnO) (e) y un contacto frontal de rejilla (por ejemplo, aluminio) (f);

10 La figura 5 muestra una estructura esquemática de una célula solar de película fina que contiene un sustrato de vidrio (a), un contacto posterior (capa de molibdeno) (b), una capa promotora de adhesión (capa electrodepositada de Ni-Pd) (c), una capa absorbente (CZTS o CZTSe o CZTSSe) (d), una capa tampón (por ejemplo, CdS) (e), una película de óxido transparente conductora / capa ventana (por ejemplo, ZnO) (f) y un contacto frontal de rejilla (por ejemplo, aluminio) (g);

15 La figura 6 muestra un espectro de fluorescencia de rayos X obtenido tras la deposición de Cu_2ZnSn utilizando un electrolito que contiene una fuente de azufre; las capas se obtuvieron mediante deposición potencioestática (-1,2 V vs Ag/AgCl) sobre un electrodo en punta de carbono cristalino.

20 La figura 7 muestra el espectro de fluorescencia de rayos X obtenido tras la deposición de Cu_2ZnSn utilizando un electrolito que contiene una fuente de selenio; las capas se obtuvieron mediante deposición potencioestática (-1,2 V vs Ag/AgCl) sobre un electrodo en punta de carbono cristalino.

Descripción detallada de la invención:

25 La utilización del aditivo en el compuesto de recubrimiento de la invención hace muy fácil el ajuste de la composición de la aleación ya que dichos aditivos influyen de forma importante la composición de la aleación. Los aditivos pueden utilizarse preferiblemente en el compuesto de recubrimiento de la aleación, pero también pueden utilizarse de forma ventajosa en los compuestos de recubrimiento que se utilizan para la preparación de las monocapas que forman en conjunto la capa en sándwich.

30 Hoy en día el recubrimiento de capas finas de metal mediante la electroquímica es una técnica de utilización frecuente y bien conocida en la materia. Tanto la deposición no eléctrica como la electrodeposición de dichos metales se han desarrollado a efectos de la industria decorativa, la protección contra la corrosión y la industria electrónica, por lo que han alcanzado un estadio avanzado.

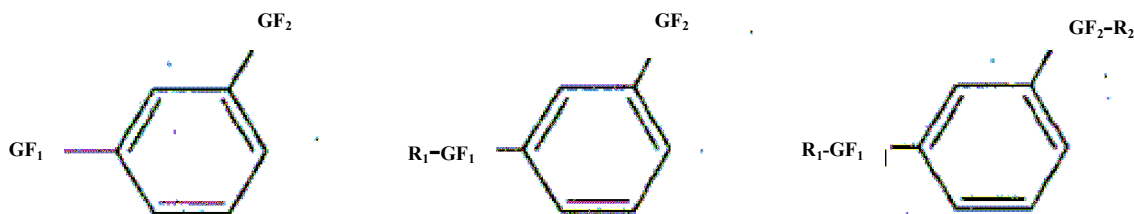
35 El baño galvánico para la deposición de una aleación de cobre, zinc y estaño, más específicamente una aleación de $Cu_xZn_ySn_z$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$), se utiliza para la deposición de esta aleación sobre un sustrato conductor eléctrico adecuado. Dicho sustrato puede ser una hoja o lámina metálica o un dieléctrico que tiene una capa conductora de electricidad depositada sobre éste, como un sustrato de vidrio que se proporciona con una capa metálica. Preferiblemente, el baño incluye sales de cobre, zinc y estaño solubles en agua, además de un sistema tampón y un agente complejante.

Preferiblemente, los aditivos se seleccionan a partir del grupo que incluye:

45 - bencenos parasustituidos:

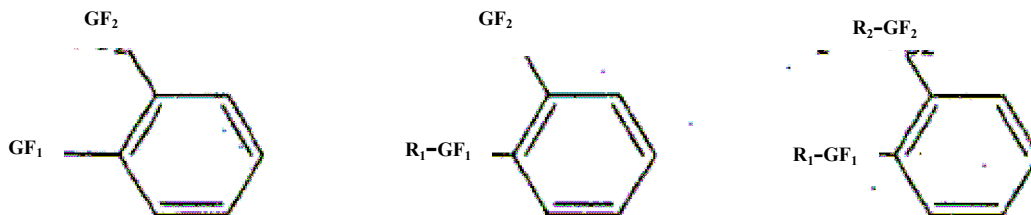


- bencenos metasustituidos:



50

- bencenos ortosustituídos:



5 Los grupos funcionales GF_1 y GF_2 de las fórmulas químicas anteriores son grupos mono- o difuncionales. Si son grupos monofuncionales, pueden ser $-H$, $-SO_3^-$, $-SO_2^-$, $-O^-$, $-S^-$, $-NR_3^-$ o las correspondientes sales de los mismos o incluso ser $-COO^-$, $-COOH$, $-CHO$. Si son grupos difuncionales, pueden ser $-COO^-$, $-COS^-$. Los radicales sustituidos R_1 y R_2 pueden ser hidrógeno o cualquier estructura orgánica, más específicamente, cualquier estructura alifática, aromática o similar. Además, R_1 y R_2 pueden ser distintos o iguales.

10 Preferiblemente, en el aditivo de la composición de deposición metálica de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, los sustitutos en los anillos de benceno se seleccionan a partir de un grupo que incluye $COOH$ / COO^- , $COOCH_2CH_2OH$, $COOCH_2CH_3$, $COOCH_3$, SO_3H / SO_3^- , OH , NH_2 , CHO y además pueden ser un alquilo o un hidroxialquilo, o GF_1 y GF_2 forman conjuntamente una porción $CO-NH-SO_2$, que está unida a la posiciones en orientación orto en relación al anillo de benceno.

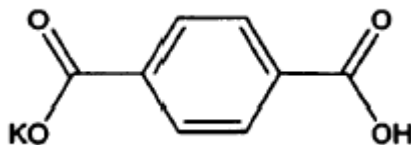
15 La composición de deposición que contiene los aditivos mencionados con anterioridad es un novedoso baño galvánico libre de cianuro que se ha desarrollado para depositar capas de la estequiometría deseada y bien definida. El aditivo sirve para producir la estequiometría deseada de la capa depositada de $Cu_2ZnSnS_aSe_b$.

20 Más preferiblemente, este aditivo se selecciona a partir de un grupo que incluye

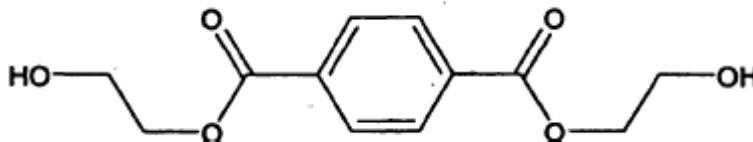
- Ácido benzoico y ácido sulfónico
- Ácidos benzoicos orto-, meta- y parasustituídos (R) y los ésteres de los mismos
- 25 - Ácido ftálico / ácido sulfónico ftálico y los ésteres de los mismos
- Ácido isoftálico / ácido sulfónico ftálico y los ésteres de los mismos
- Ácido tereftálico / ácido sulfónico ftálico y los ésteres de los mismos
- Sacarina.

30 Más preferiblemente, se ha probado que los compuestos siguientes son muy efectivos:

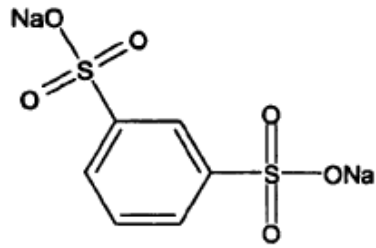
i1) ácido tereftálico de potasio (877-24-7):



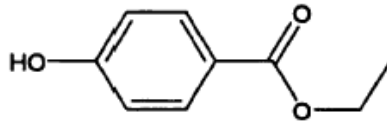
35 i2) bis(2-hidroxietiloester) de ácido tereftálico (959-26-2):



i3) Ácido benceno-1,3-disulfónico, sal disódica (831-59-4):

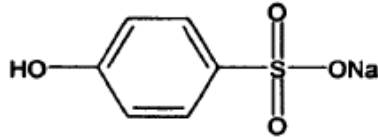


i4) Etiloéster de ácido 4-hidroxibenzoico (120-47-8):

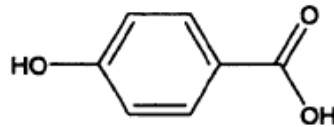


5

i5) Sulfonato 4-hidroxibenzoico, sal sódica (825-90-1):

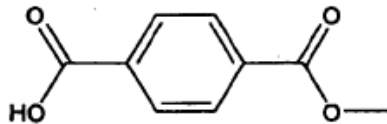


i6) Ácido 4-hidroxibenzoico (99-96-7):



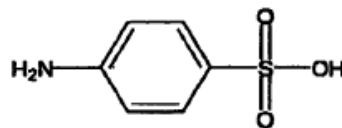
10

i7) Metiloéster de ácido tereftálico (1679-64-7):

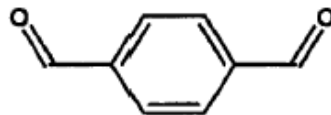


15

i8) Ácido sulfanílico (121-57-3):

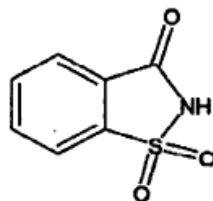


i9) Aldehído tereftálico (623-27-8):



20

i10) Sacarina (81-07-2):



25

la aleación de cobre, zinc y estaño es una aleación de $Cu_xZn_ySn_zCh1_aCh2_b$, donde Ch1 es un primer calcógeno, Ch2 es un segundo calcógeno y donde "x" abarca de 1,5 a 2,5, "y" abarca de 0,9 a 1,5, "z" abarca de 0,5 a 1,1, "a" abarca de > 0 a 4,2 y "b" abarca de > 0 a 4,2.

Aún más preferiblemente, las especies de recubrimiento de cobre, zinc y estaño están contenidas en el compuesto a una relación molar cobre: zinc: estaño = 1: 0,1-10: 0,1-4, más específicamente 1: 2-8: 0,4-1.

- 5 Aún más preferiblemente, las especies de recubrimiento de cobre son fosfatos de cobre o pirofosfatos de cobre y las especies de recubrimiento de zinc son fosfatos de zinc o pirofosfatos de zinc. En una realización preferible adicional de la presente invención, las especies de recubrimiento de estaño son estanatos de estaño.

- 10 Aún más preferiblemente, se selecciona al menos un agente complejante a partir del grupo que incluye compuestos de oxalato, citrato y gluconato.

Aún más preferiblemente, el compuesto contiene además un sistema tampón. Dicho sistema tampón puede estar formado por hidrogenofosfato/ fosfato.

- 15 Aún más preferiblemente, el compuesto tiene un valor de pH que abarca de 8 a 13, más preferiblemente de entre 10 y 12.

Aún más preferiblemente, el compuesto además incluye al menos un agente humectante.

- 20 La aleación de cobre, zinc y estaño contiene Ch1, donde Ch1 puede ser azufre. Asimismo, "a" > 0 significa que Ch1 es S y que al menos una especie de recubrimiento de calcógeno es una especie de recubrimiento de azufre (fuente de azufre: $Cu_xZn_ySn_zS_aSe_b$: $1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$; $0,1 < "a" < 4,2$; $0 < "b" < 4,2$). Estas especies de recubrimiento de azufre se seleccionan a partir de un grupo que incluye tiosulfatos, ácidos tiosulfónicos, ácidos di(tiosulfónicos), sulfuros de azufre, tiourea y los derivados de la misma, disulfuros orgánicos, polisulfuros orgánicos, azufre elemental coloidal y compuestos que forman azufre elemental coloidal, incluyendo el azufre que se ha formado en una reacción en la que está presente el azufre coloidal en forma de intermediario. Las especies de recubrimiento de azufre preferidas son el ácido bencenosulfónico y el ácido di(tionosulfónico) de benceno.
- 25

- 30 Además, "b" > 0 significa que Ch2 es Se y que al menos una especie de recubrimiento de calcógeno es una especie de recubrimiento de selenio (fuente de selenio: $Cu_xZn_ySn_zS_aSe_b$: $1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$; $0,1 < "a" < 4,2$; $0,1 < "b" < 4,2$). Estas especies de recubrimiento de selenio se seleccionan a partir de un grupo que incluye selenatos, selenosulfuros, diselenuros y poliselenuros.

- 35 La aleación de cobre, zinc y estaño contiene tanto Ch1 como Ch2, donde Ch1 puede ser azufre y Ch2 puede ser selenio. En tal caso la aleación de cobre, zinc y estaño puede ser $Cu_xZn_ySn_zS_aSe_b$, donde "x", "y", "z" son iguales que antes y "a" y "b" tienen un valor de entre > 0 y 4,2.

- 40 Más específicamente, el baño puede contener de forma adicional una mezcla de fuentes de azufre y de selenio para depositar capas que contienen tanto azufre como selenio con tal de formar capas de $Cu_xZn_ySn_zS_aSe_b$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$; $0,1 < "a" < 4,2$; $0,1 < "b" < 4,2$). Mediante la utilización de las fuentes de azufre y de selenio se incorpora azufre y selenio a la capa de aleación depositada para formar $Cu_xZn_ySn_zS_aSe_b$, donde "x" abarca de 1,5 a 2,5, "y" abarca de 0,9 a 1,5, "z" abarca de 0,5 a 1,1, "a" abarca de 0,1 a 4,2 y "b" abarca de 0,1 a 4,2.

- 45 Además, el método de acuerdo con el segundo aspecto de la invención incluye la deposición de una aleación de cobre, zinc y estaño, donde la aleación contiene de forma adicional al menos dos calcógenos, más específicamente una aleación de $Cu_xZn_ySn_zS_aSe_b$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$; $0,1 < "a" < 4,2$; $0,1 < "b" < 4,2$), sobre un sustrato.

- 50 Para la deposición de la aleación de cobre, zinc y estaño, preferiblemente se pone en contacto el sustrato con un baño electrolítico a una temperatura aproximadamente de entre 15° C y 80° C para formar tal aleación.

- 55 Más preferiblemente, el método de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención incluye además la sulfuración de la aleación de cobre, zinc y estaño mediante la puesta en contacto de ésta misma con especies de recubrimiento de azufre. Más preferiblemente, estas especies de recubrimiento de azufre se seleccionan a partir de un grupo que incluye azufre elemental y una atmósfera reductora que contiene un compuesto de azufre.

- 60 Aún más preferiblemente, el método de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención incluye además la deposición de una monocapa de selenio sobre la aleación.

Más preferiblemente, el método incluye la selenización de la aleación de cobre, zinc y estaño mediante la puesta en contacto de ésta misma con una atmósfera reductora que contiene un compuesto de selenio.

- 65 Preferiblemente, la deposición de monocapas de cobre, zinc y estaño en el método de acuerdo con el tercer aspecto de la presente invención, que resulta en la formación de capas en sándwich, se lleva a cabo electrolíticamente. En esta realización de la presente invención, la capa en sándwich de $Cu_xZn_ySn_z$ o la capa en sándwich de

$Cu_xZn_ySn_zSe_b$ se obtienen mediante la deposición química húmeda gradual de monocapas finas de cobre, estaño, zinc y, opcionalmente, selenio sobre un sustrato adecuado con un contacto posterior metálico.

5 Más preferiblemente, uno de estos compuestos de recubrimiento metálico es un compuesto de recubrimiento de cobre que se utiliza para la deposición de cobre y que contiene una sal de cobre hidrosoluble, un electrolito de soporte, un sistema tampón y un agente complejante. Aún más preferiblemente, la monocapa puede formarse utilizando un proceso de recubrimiento no eléctrico. En este caso, los compuestos de recubrimiento de cobre pueden contener NaOH como electrolito alcalino de soporte, además el agente complejante puede ser tartrato y en forma de componentes adicionales del compuesto de recubrimiento podemos encontrar tanto un estabilizador como un agente reductor de cobre. Tales compuestos de recubrimiento pueden ser, por ejemplo, el baño Printoganth® MV Plus de Atotech (marca comercial de Atotech Deutschland).

15 Más preferiblemente, uno de estos compuestos de recubrimiento metálicos es un compuesto de recubrimiento de zinc que se utiliza para la deposición de zinc y que contiene una sal de zinc hidrosoluble y un electrolito de soporte. Aún más preferiblemente, el compuesto de recubrimiento de zinc puede ser, por ejemplo, el baño Zylite® HT de Atotech (marca comercial de Atotech Deutschland).

20 Más preferiblemente, uno de estos compuestos de recubrimiento metálicos es un compuesto de recubrimiento de estaño que se utiliza para la deposición de estaño y que contiene una sal de estaño hidrosoluble y un antioxidante para las especies de estaño (II). Aún más preferiblemente, el compuesto de recubrimiento de estaño puede ser, por ejemplo, Stannopure® HSM de Atotech (marca comercial de Atotech Deutschland).

25 Aún más preferiblemente, cada uno de los compuestos de recubrimiento mencionados con anterioridad contienen al menos un aditivo seleccionado a partir del grupo que incluye compuestos de benceno disustituidos que tienen la fórmula química general I tal y como se define con anterioridad. Aún más preferiblemente, solamente contienen dichos aditivos los compuestos de recubrimiento para la deposición de cobre y estaño. Aún más preferiblemente, en el aditivo utilizado en al menos uno de los compuestos de recubrimiento metálicos en el método de acuerdo con el cuarto aspecto de la presente invención, R^1 y R^2 se seleccionan a partir de un grupo que incluye COOH, COOCH₂CH₂OH, COOCH₂CH₃, COOCH₃, NH₂, CHO o R^1 y R^2 forman conjuntamente una porción CO-NH-SO₂, y dicha porción está unida a las posiciones en orientación orto en relación al anillo de benceno.

Aún más preferiblemente, las monocapas formadas bajo el método de acuerdo con el tercer aspecto de la presente invención pueden estar apiladas en cualquier orden y en cualquier número de pilas.

35 Aún más preferiblemente, las monocapas pueden formarse mediante la utilización tanto de un proceso no eléctrico como de uno eléctrico. Puede utilizarse también un proceso de recubrimiento por inmersión basado en reacciones de intercambio de cargas.

40 Aún más preferiblemente, la deposición de al menos dos calcógenos sobre al menos una de estas monocapas incluye o bien la sulfuración de al menos una de las monocapas mencionadas con especies de recubrimiento de azufre o bien la sulfuración de dicha capa en sándwich de cobre, zinc y estaño mediante la puesta en contacto de ésta misma con especies de recubrimiento de azufre.

45 Más específicamente, para la preparación de una capa de $Cu_xZn_ySn_zS_aSe_b$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$; $0,1 < "a" < 4,2$; $0,1 < "b" < 4,2$) se pueden aplicar los siguientes pasos del método:

- Preparación de capas de $Cu_xZn_ySn_zSe_b$ o $Cu_xZn_ySn_zS_aSe_b$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$; $0,1 < "a" < 4,2$; $0,1 < "b" < 4,2$) mediante la puesta en contacto de un sustrato con un baño electrolítico adecuado a una temperatura de entre 15° C y 80° C y a un valor de pH de entre 8 y 13, más preferiblemente entre 10 y 12; y después de esto
- Sulfuración de las capas mediante la puesta en contacto de éstas con un compuesto que contiene azufre.

55 Aún más preferiblemente, las especies de deposición de azufre se seleccionan a partir de un grupo que incluye azufre elemental y una atmósfera reductora que contiene un compuesto de azufre.

Más específicamente, la sulfuración puede llevarse a cabo mediante la puesta en contacto de las capas mencionadas con anterioridad con una atmósfera reductora de azufre, como H₂S, a temperaturas superiores a la temperatura ambiente.

60 Más específicamente, la sulfuración puede llevarse a cabo mediante la puesta en contacto de las capas mencionadas con anterioridad con azufre elemental, tanto a temperatura ambiente como a temperaturas superiores a la temperatura ambiente.

65 Aún más preferiblemente, la deposición de al menos un calcógeno sobre al menos una de las monocapas mencionadas incluye la deposición de una monocapa de selenio sobre la capa en sándwich.

Más específicamente, para la preparación de una capa de $Cu_xZn_ySn_zS_aSe_b$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$; $0,1 < "a" < 4,2$; $0,1 < "b" < 4,2$) se pueden aplicar los siguientes pasos del método:

- 5 - Preparación de las capas de $Cu_xZn_ySn_z$, $Cu_xZn_ySn_zS_a$, $Cu_xZn_ySn_zSe_b$ o $Cu_xZn_ySn_zS_aSe_b$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$; $0,1 < "a" < 4,2$; $0,1 < "b" < 4,2$) mediante la puesta en contacto de un sustrato con un baño electrolítico adecuado a una temperatura de entre $15^\circ C$ y $80^\circ C$ y a un valor de pH de entre 8 y 13, más preferiblemente entre 10 y 12, o la preparación de capas en sándwich que contienen cobre, estaño y zinc y que tienen una composición global de $Cu_xZn_ySn_z$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$) mediante la deposición secuencial de capas de metal apiladas sobre un sustrato que tiene un grosor de capa adecuado para lograr la estequiometría deseada mediante la puesta en contacto de un sustrato con un baño electrolítico para la deposición de cobre, con un baño electrolítico para la deposición de estaño y con un baño electrolítico para la deposición zinc, en cualquier orden y en cualquier número de pilas; y después de esto
- 10
- 15 - Deposición de una capa de selenio y sulfuración de las capas mediante la puesta en contacto de éstas con un compuesto que contiene azufre.

Más específicamente, en este último método la deposición de capas de selenio incluye la deposición de dicha capa mediante la utilización de una reacción electroquímica (reacción química húmeda) ya sea mediante deposición no eléctrica o electroquímica.

20 Aún más preferiblemente, la deposición de al menos dos calcógenos sobre al menos una de las monocapas mencionadas incluye la selenización de la capa en sándwich mediante la puesta en contacto de ésta con una atmósfera reductora que contiene un compuesto de selenio.

25 Más específicamente, para la preparación de una capa de $Cu_xZn_ySn_zS_aSe_b$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$; $0,1 < "a" < 4,2$; $0,1 < "b" < 4,2$) se pueden aplicar los siguientes pasos del método:

- 30 - Preparación de las capas de $Cu_xZn_ySn_zS_a$, $Cu_xZn_ySn_zSe_b$ o $Cu_xZn_ySn_zS_aSe_b$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$; $0,1 < "a" < 4,2$; $0,1 < "b" < 4,2$) mediante la puesta en contacto de un sustrato con un baño electrolítico adecuado a una temperatura de entre $15^\circ C$ y $80^\circ C$ y a un valor de pH de entre 8 y 13, más preferiblemente entre 10 y 12, o la preparación de capas en sándwich que contienen cobre, estaño y zinc y que tienen una composición global de $Cu_xZn_ySn_z$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$) mediante la deposición secuencial de capas de metal apiladas sobre un sustrato que tiene un grosor de capa adecuado para lograr la estequiometría deseada mediante la puesta en contacto de un sustrato con un baño electrolítico para la deposición de cobre, con un baño electrolítico para la deposición de estaño y con un baño electrolítico para la deposición zinc, en cualquier orden y en cualquier número de pilas; y después de esto;
- 35
- 40 - Selenización de las capas mediante la puesta en contacto de éstas con una atmósfera reductora que contiene selenio, como H_2Se , a temperaturas elevadas.

45 Los baños electrolíticos adecuados mencionados con anterioridad son esos compuestos de recubrimiento descritos en esta solicitud que son adecuados para la deposición de las aleaciones de cobre, zinc y estaño que contienen al menos un calcógeno. Los baños electrolíticos para la deposición de cobre, zinc o estaño mencionados con anterioridad son esos compuestos descritos en esta solicitud que son adecuados para la deposición de las monocapas de cobre, zinc o estaño.

50 De acuerdo con el cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona una célula solar de película fina compuesta por una película de sustrato, opcionalmente una capa barrera depositada sobre la película de sustrato, que sirve de aislante eléctrico o como barrera de difusión para prevenir que ninguno de los componentes del sustrato difunda a través, una capa de contacto posterior que conduzca la electricidad, una capa absorbente de tipo P, formada por una aleación de cobre, zinc y estaño y que tiene la fórmula química $Cu_xZn_ySn_zS_aSe_b$, donde "x" abarca de 1,5 a 2,5, "y" abarca de 0,9 a 1,5, "z" abarca de 0,5 a 1,1, "a" abarca de 0,1 a 4,2 y "b" abarca de 0,1 a 4,2, al menos una capa tampón de tipo N y al menos una capa ventana. Además, se puede proporcionar una capa de rejilla para el contacto eléctrico.

55 Muy a menudo, la llamada configuración de sustrato se aplica allí donde la pila de las distintas películas finas empieza con un sustrato de base y un contacto posterior. En cambio, la configuración de superestrato empieza con un sustrato de base y un contacto frontal conductor ligeramente transparente. La configuración de sustrato se considera en este apartado. La primera capa depositada sobre el sustrato es un contacto posterior o, de forma alternativa, el sustrato de base es en sí el contacto posterior, y el sustrato de base debe tener una resistividad muy baja. A continuación, se deposita una capa semiconductor que tiene un intervalo de banda relativamente pequeño (la capa de tipo P). Acto seguido, se deposita una capa de tipo N fina y muy cargada que forma el enlace y que tiene un intervalo de banda mayor. Luego se recubre el enlace con una capa conductora de la electricidad y antirreflectante, también llamada capa ventana. Finalmente, se forma un contacto frontal que tiene la forma de una

60

65 rejilla fina, a fin de que el enlace esté ensombrecido lo mínimo posible por parte del contacto frontal. A modo de

ejemplo, la rejilla de contacto frontal de las células elaboradas en este trabajo cubre menos del 5 % del área de las células.

5 Las capas de la aleación de cobre, zinc y estaño que contienen al menos un calcogenoide son semiconductoras, más preferiblemente semiconductoras de tipo P, y por tanto pueden utilizarse ventajosamente para la producción de células solares de película fina. Tales células solares se benefician del efecto fotoeléctrico que se produce en un enlace entre un semiconductor de tipo P con otro semiconductor de tipo N, como el CdS de tipo N, tras la irradiación de luz sobre este enlace. Así, se forma un voltaje de circuito abierto o una corriente de cortocircuito.

10 Para la producción de tales células solares de película fina primero se proporciona un sustrato conductor de la electricidad, tal como una plancha metálica o un sustrato de vidrio que se suministra con una capa conductora de electricidad (contacto posterior), y este sustrato está cubierto por una capa de la aleación de cobre, zinc y estaño que contiene al menos un calcogenoide. Esta capa sirve como capa absorbente ya que absorbe la luz irradiada a la célula solar. Tal estructura se muestra en las figuras 1-3, y se diferencian en que la figura 1 incluye al calcogenoide
15 que contiene una capa de la aleación, mientras que las figuras 2 y 3 contienen capas en sándwich de cobre, zinc y estaño. Además, la figura 3 incluye de forma adicional una capa promotora de adhesión que ayuda a estabilizar el calcogenoide que contiene la capa en sándwich sobre el sustrato de vidrio. Más aún, la secuencia de monocapas en las figuras 2 y 3 es diferente.

20 La deposición adicional de una capa llamada capa tampón sobre la capa absorbente crea el enlace necesario para general el efecto fotoeléctrico cuando se irradia luz sobre la célula solar. Tal estructura se muestra en las figuras 4 y 5. Estas estructuras además incluyen una capa de óxido transparente conductora/ capa ventana y una rejilla frontal como contacto eléctrico. Las figuras 4 y 5 se diferencian en que la figura 5 además incluye una capa promotora de adhesión.

25 Más específicamente, la célula solar de película fina puede contener:

- una capa de sustrato que puede ser tanto conductora de la electricidad como no conductora y que, además, puede ser tanto flexible como rígida;

30 - De forma opcional, una capa barrera que sirve bien como aislante eléctrico o bien como barrera de difusión para prevenir la difusión de cualquiera de los componentes del material de sustrato hacia la capa absorbente depositada sobre ésta;

35 - Un contacto posterior conductor de la electricidad hecho, preferiblemente, de molibdeno;

- La capa absorbente de tipo P hecha de $Cu_xZn_ySn_zS_aSe_b$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$; $0,1 < "a" < 4,2$; $0,1 < "b" < 4,2$) obtenido mediante cualquiera de los métodos descritos con anterioridad para la preparación de tal aleación;

40 - Al menos una capa tampón de tipo N;

- Una o más capas ventana

45 Habitualmente, para preparar las capas de acuerdo con la presente invención, la superficie de sustrato que recibirá tales capas se someterá a un proceso de prelavado de la misma antes de la metalización. Los sustratos pueden tratarse antes del recubrimiento con los procesos químicos húmedos desarrollados por el solicitante o con cualquier otro producto químico de lavado, para así eliminar cualquier traza de grasa, suciedad, polvo u óxido de la superficie. En la tabla 1 se describe un proceso estándar de prelavado:

50

Nombre del baño	Tiempo de tratamiento [s]	Temperatura [° C]	Observaciones
Uniclean ^{®*} 399	180	70	
Uniclean ^{®*} 260	30	45	
Uniclean ^{®*} 675	300	Temperatura ambiente	Activación ultrasónica

*) Marca comercial de Atotech Deutschland, Alemania

Uniclean[®] 399 es un limpiador alcalino suave y ligeramente espumoso que contiene carbonato, silicatos, fosfatos, tensidos y un agente quelante biodegradable de gluconato. Este baño está destinado a eliminar aceites minerales, pulir y amolar los residuos e impurezas pigmentadas de todos los metales.

55 Uniclean[®] 260 es un limpiador electrolítico alcalino débil de hidróxido de sodio, que conduce la electricidad, para su utilización en el desengrase catódico o anódico.

60 Uniclean[®] 675 es una agente de activación ácido para uso universal. Este limpiador contiene hidrogenosulfato de sodio y fluoruro de sodio.

Una vez lavado el sustrato, se puede depositar la aleación de cobre, zinc y estaño o la capa en sándwich sobre el sustrato.

- 5 En los ejemplos siguientes se establecen numerosos detalles específicos con tal de proporcionar un entendimiento completo de la presente invención. No obstante, los expertos en la materia entenderán que la presente invención se puede llevar a la práctica sin alguno o todos estos detalles específicos:

EJEMPLOS

10 Ejemplo 1: Deposición de una capa en sándwich de cobre, zinc y estaño

En una primera realización del cuarto aspecto de la invención, se formó una pila de cobre no eléctrico, estaño electrodepositado y zinc electrodepositado (desde abajo/contacto posterior hacia la parte superior de la célula):

15 Primero, puede depositarse cobre no eléctrico utilizando compuestos químicos disponibles comercialmente, por ejemplo, Printoganth[®] MV Plus y/o Noviganth[®] TU (ambos nombres son marcas comerciales de Atotech Deutschland). Ambos productos son baños de cobre no eléctrico basado en el tartrato como agente complejante. La formación de la solución se llevo a cabo de acuerdo con el manual de instrucciones de los baños en un vaso de precipitados de 5 l. La solución se agitó con aire y mediante la utilización de un agitador magnético. Se calentó en
20 una placa caliente hasta la temperatura de trabajo, aproximadamente por encima de los 30° C.

Se utilizó un sustrato de vidrio recubierto de molibdeno para recubrir unido mediante la utilización de hilo de cobre como soporte. La muestra se sumergió en el electrolito y se inició el recubrimiento no eléctrico mediante la
25 aplicación de una corriente corta (3s) de 3 V entre el soporte de la muestra y el ánodo de hilo de cobre. Entonces, la muestra se trató durante un periodo de tiempo suficiente para lograr el grosor de la capa deseado.

Entonces, se electrorecubrió con estaño utilizando un baño químico de recubrimiento disponible comercialmente, Stannopure[®] HSM (marca comercial de Atotech Deutschland). Este compuesto es un electrolito ácido de ácido metanosulfónico (MSA, del inglés methane sulfonic acid). Así, se depositó estaño puro.
30

Entonces, se electrorecubrió con zinc utilizando un electrolito Zylite[®] HT (marca comercial de Atotech Deutschland) mediante el empleo de un ánodo de zinc soluble. El Zylite[®] HT es un electrolito suave de cloruro de zinc que contiene cloruro de zinc, cloruro de potasio, ácido bórico y aditivos.
35

Tanto para el electrorecubrimiento con estaño como para el de zinc, los siguientes parámetros experimentales fueron iguales: El electrolito se contuvo en un tanque de polipropileno (PP) y se filtró continuamente a través de un filtro de 10 µm. Los ánodos se envolvieron en bolsas de PP. El proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente. Se utilizó un soporte de acero inoxidable. El movimiento de la muestra se proporcionó manualmente o mediante la
40 utilización de un motor.

Se obtuvo una pila de monocapas de cobre, zinc y estaño.

45 Ejemplo 2: Deposición de una capa en sándwich de cobre, zinc y estaño sobre un sustrato de vidrio promotor de adhesión.

En una segunda realización del cuarto aspecto de la invención, se formó una pila de paladio electrodepositado o de una aleación de paladio y níquel, cobre electrodepositado, estaño electrodepositado y zinc electrodepositado (desde abajo/contacto posterior hacia la parte superior de la célula):

50 Se utilizaron capas finas de paladio electrodepositado (Pallacor[®]: marca comercial de Atotech Deutschland) o de una aleación de paladio y níquel (Palnilux[®]: marca comercial de Atotech Deutschland) como promotores de la adhesión para la subsiguiente electrodeposición de estaño, zinc y cobre. El Pallacor[®] es un electrolito neutro para la deposición de capas de paladio de hasta 10 µm. Palnilux[®] es un amoniaco que contiene un electrolito que
55 proporciona capas brillantes de Pd-Ni (Pd 80 % / Ni 20 %). Ambos métodos se realizaron de acuerdo con los manuales de funcionamiento.

El grosor del promotor de adhesión fue del orden de 30 nm. El tiempo de deposición fue de 20 s. La prueba de adhesión probó que ambos depósitos tenían una adherencia al molibdeno muy fuerte. Por tanto se utilizó especialmente Pd-Ni para la deposición adicional de estaño, zinc y cobre.
60

La deposición de estaño y zinc se llevó a cabo de acuerdo con el ejemplo 1. La electrodeposición de cobre se llevó a cabo utilizando el baño alcalino de cobre descrito en el ejemplo 1, pero mediante la aplicación de una corriente catódica constante al sustrato.
65

Ejemplo 3: Sulfuración de la capa en sándwich de cobre, zinc y estaño

Después de lo anterior, la capa de la aleación de $Cu_xZn_ySn_z$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$) obtenida se sulfuró utilizando un horno de tratamiento térmico rápido (RTP del inglés Rapid Thermal Processing). La parte principal del horno es el tubo de vidrio de cuarzo que tiene un sistema de lámpara de cuarzo que rodea a éste para un calentamiento óptimo. Ésta es una configuración de pared caliente. La tasa máxima de calentamiento fue de 10 K/s ($< 1100^\circ C$). El horno fue equipado con diferentes válvulas de suministro de gas, un sistema de vacío y una unidad de control por computadora. Se instalaron en el tubo de escape una trampilla de refrigeración y un sistema de lavado de gases para eliminar cualquier compuesto tóxico como el H_2S o el H_2Se de los gases residuales. Un sistema de refrigeración de agua protegió las partes sensibles como las juntas, las bridas, etc.

Se instaló una caja de grafito cubierta de SiC en el centro del tubo de vidrio. Ésta sirvió de soporte para el sustrato y se equipó con diferentes cubiertas, que o bien tienen un agujero lo suficientemente grande para garantizar el intercambio de gases necesario o bien sellan la caja interior para mantener la presión parcial necesaria de los compuestos en evaporación de esta caja. La caja de grafito se conectó con un termopar principal de la unidad de control de la temperatura. Esta configuración optimizada aseguró una distribución de la temperatura homogénea sobre la superficie del sustrato de menos de $\pm 2 K$.

La presión final de vacío se limitó mediante una bomba de vacío de paletas a $\leq 10^{-3}$ mbar. Las diferentes válvulas de suministro de gas permitieron la conexión tanto de gases inertes como el nitrógeno (tasas de flujo: 0 – 3600 l/h) así como de gases procesados como el H_2S ($Ar/H_2S - 5 \text{ vol.-%}$). Las tasas de flujo de los gases procesados se controlaron mediante la utilización de un controlador de flujo de masa de hasta 500 sccm.

La sulfuración se llevó a cabo de la siguiente manera:

El templado del precursor del sándwich de $Cu_xZn_ySn_z$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$) se llevó a cabo en el horno RTP descrito con anterioridad.

La sulfuración se realizó utilizando azufre elemental (polvo/ copos 99,99+ %). Las muestras precursoras se colocaron junto con el azufre elemental en la caja de grafito cerrada mientras que el azufre se colocó en una ranura pequeña cercana a las paredes de la caja, distribuido homogéneamente alrededor de las muestras. La cantidad de azufre varió según la presión deseada y, habitualmente, fue de entre 30 mg y 2 g.

Los pasos individuales de la sulfuración se muestran en la tabla 2.

Tabla 2: Pasos de la sulfuración utilizando azufre elemental

Nº	Paso	Tiempo [min.]	Tasa de Calentamiento [K/min.]	Temperatura Final [$^\circ C$]	Gas	Tasa de Flujo	Presión	Observaciones
1	Evacuación	5	0	RT*)	-	0	$\leq 10^{-3}$ mbar	Prelavado
2	Lavado de gas	5	0	RT*)	Nitrógeno	3600l/h	Presión normal	
3	Evacuación	5	0	RT*)	-	0	$\leq 10^{-3}$ mbar	
4	Lavado de gas	5	0	RT*)	Nitrógeno	3600l/h	Presión normal	
5	Calentamiento	1	600	550	Nitrógeno/Azufre	100 sccm	Presión normal	Sulfuración
6	Calentamiento	60/120	0	550	Nitrógeno/Azufre	100 sccm	Presión normal	
7	Refrigeración	60	Limitado físicamente	RT*)	Nitrógeno	500 sccm	Presión normal	Refrigeración

*)RT: Temperatura ambiente

Los pasos 1-4 fueron necesarios para limpiar al ambiente gaseoso en el tubo de vidrio de cuarzo y en la caja de grafito. Estos pasos fueron importantes para reducir el oxígeno y el agua/ humedad.

La tasa de calentamiento fue de 10 K/s hasta que se alcanzó la temperatura final de $550^\circ C$. Esta tasa fue un término medio para poder alcanzar lo más rápido posible la presión parcial de azufre necesaria y para la cinética de la formación y recristalización de la capa de $Cu_xZn_ySn_zS_a$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$; $0,1 < "a" < 4,2$).

La formación de $Cu_xZn_ySn_zS_a$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$; $0,1 < "a" < 4,2$) se interrelacionó con la expansión de la capa. Para una sulfuración y curado de las capas suficiente se mantuvo la temperatura de $550^\circ C$

durante al menos 60 min. Se observó una estructura cristalina homogénea al pasar unos 120 min. del tiempo de reacción.

5 Tras el paso de sulfuración empezó la refrigeración. Se incrementó la tasa de flujo de nitrógeno hasta los 500 sccm para un intercambio más rápido de los gases de la atmósfera. La caja de grafito que contiene las muestras pudo enfriarse sin la ayuda de ningún aparato refrigerador aproximadamente hasta los 350° C. Más allá de esta temperatura, la refrigeración se asistió con el sistema de ventilación del horno.

10 Además, las capas absorbentes recristalizadas se procesaron hasta una célula solar de película fina utilizando procedimientos estándar conocidos del sistema de seleniuro de cobre, indio y galio.

Ejemplo 4: Producción de una célula solar de película fina

15 Se depositó una capa tampón de CdS de tipo N utilizando la deposición en baño químico a partir de un electrolito, de acuerdo con la tabla 3.

Tabla 3: Deposición de CdS de tipo N

Sulfato de Cadmio	0,0124 mol/l
Amoniaco	1,1 mol/l
Tiourea	0,222 mol/l
Tiempo de deposición	7 min.
Temperatura del baño	60° C

20 Después de haberse depositado la capa tampón, los aparatos de las células solares se completaron con una bicapa ventana de ZnO:Ga/i-ZnO preparada mediante pulverización con un magnetron RF. Para las células individuales la capa de ZnO:Ga fue de aproximadamente 400 nm y la capa de i-ZnO de aproximadamente unos 100 nm de grosor. Finalmente, se depositó sobre las células individuales una rejilla metálica de Ni-Al a través de una máscara de apertura en forma de contacto frontal. La rejilla de contacto consistió en una capa de Ni de 10 nm de grosor sobre una capa de Al de 1 µm de grosor.

25 Las muestras procesadas de acuerdo con el ejemplo anterior mostraron una eficiencia de hasta un 1,2 % (AM 1,5).

Ejemplos 5-14: Deposición de capas de la aleación de $Cu_xZn_ySn_z$

30 En una realización preferible adicional de la presente invención se obtuvo una capa de la aleación de Cu_2ZnSn en un único paso del proceso utilizando un baño galvánico que contiene sales metálicas de cobre, zinc y estaño.

35 La capa de $Cu_xZn_ySn_z$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$) se depositó directamente mediante electrorecubrimiento sobre un sustrato comercialmente disponible de cal sodada recubierto con molibdeno y producido por Saint Gobain, tal como se muestra en la figura 1.

40 Tras el proceso de recubrimiento, la capa de $Cu_xZn_ySn_z$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$) experimenta un tratamiento de sulfuración para formar la película de $Cu_xZn_ySn_zS_a$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$; $0,1 < "a" < 4,2$). La sulfuración de la capa de Cu_2ZnSn se conoce en la literatura y por el ejemplo descrito en H. Katagiri et al., *ibid.* (2005).

45 Se preparó una capa de $Cu_xZn_ySn_z$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$) sobre un vidrio de cal sodada recubierto con molibdeno mediante la puesta en contacto del sustrato con un baño que contiene:

50 95 g/l de $Na_3PO_4 \cdot 12 H_2O$, 67 g/l de $Na_2HPO_4 \cdot 7 H_2O$, 13,4 g/l de oxalato sódico, 1,26 g/l de Na_2SO_3 , 1,2 g/l de $Cu_2P_2O_7 \cdot 3 H_2O$, 0,76 g/l de $Zn_2P_2O_7 \cdot 3 H_2O$, 7,4 g/l de Na_2SnO_3 , 0,25-0,5 ml/l de Disponile FES 993 (agente humectante) y 35 mM de un aditivo, y estos aditivos son los que se describieron aquí con anterioridad en i1) hasta i3) y en i5) hasta i10). En un experimento no se utilizó aditivo (ejemplo comparativo). El pH de la solución fue de 11,2-11,8. La densidad de ésta fue de 1,09 g/cm³. Durante la deposición la temperatura fue de 45° C.

55 Las estequiometrías (tabla 4) obtenidas para ciertos potenciales de recubrimiento se enumeran para los aditivos mencionados con anterioridad. La mejora en la codeposición de estaño alcanzó casi un 30 at.-% en comparación con el electrolito básico sin aditivo alguno.

60 Tabla 4: Composición de la aleación determinada mediante mediciones por fluorescencia de rayos X; las capas se obtuvieron a partir de deposición potencioestática (-1,8 V vs Ag/AgCl) sobre electrodos en punta de Pt utilizando diferentes aditivos

Composición de la aleación [at.-%]			
Compuesto	Cu	Sn	Zn
Sin aditivo (Ej. Comp.)	52,6	16,7	30,7
i1	50,9	20,3	28,8
i2	56,1	18,0	25,9
i3	49,8	17,1	33,1
i5	51,5	21,1	27,4
i6	54,1	21,3	24,6
i7	56,7	19,4	23,9
i8	52,0	17,7	30,4
i9	48,1	19,9	32,0
i10	36	38	26

La influencia de la temperatura de recubrimiento sobre la composición de la aleación (tabla 5) se muestra para el electrolito básico (ejemplo comparativo). Existe una tendencia al incremento en el contenido de estaño a una mayor temperatura que sigue la misma pendiente para todos los aditivos mencionados con anterioridad.

5

Tabla 5: Composición de la aleación determinada mediante mediciones por fluorescencia de rayos X; las capas se obtuvieron a partir de deposición potencioestática (-1,8 V vs Ag/AgCl) sobre electrodos en punta de Pt a diferentes temperaturas

Composición de la aleación			
Sin aditivo	Cu	Sn	Zn
25° C	52,6	16,7	30,7
40° C	50,9	20,3	28,8
50° C	47,1	25,7	27,2
70° C	40,1	36,0	23,9

10

La fuente de azufre se seleccionó a partir del grupo que se enumera a continuación:

- Tiosulfato
- Tiourea y los derivados de la misma
- Ácidos tiosulfónicos
- Ácidos di(tiosulfónicos)

15

Se prefieren las fuentes de azufre siguientes: ácido bencenosulfónico y ácido bencenodisulfónico.

Se aplicó selenosulfato [SeSO_3^{2-}], que es un análogo del tiosulfato, como fuente de selenio. Se utilizó en concentraciones de hasta 5 mM añadidas al electrolito mencionado con anterioridad.

20

La solución de selenosulfuro de sodio se preparó mediante la disolución de selenio elemental (7,9 g/l) en una solución de sulfuro de sodio (126 g/l) / hidróxido de sodio (40 g/l) y el calentamiento de la mezcla obtenida durante aproximadamente 1 h. a unos 90° C. Los iones de sulfuro, presentes en exceso, previenen la descomposición de la solución de selenosulfuro.

25

Se muestra una variación en el contenido de selenio para las diferentes concentraciones del electrolito de SeSO_3^{2-} (tabla 6).

Tabla 6: Composición de la aleación determinada mediante mediciones por fluorescencia de rayos X; las capas se obtuvieron a partir de deposición potencioestática (-1,8 V vs Ag/AgCl) sobre electrodos en punta de Pt a diferentes concentraciones de SeSO_3^{2-}

Composición de la aleación [at.-%]				
$C_{\text{se}} : C_1 < C_2 < C_3$	Cu	Sn	Zn	Se
C_1	65,6	7,1	7,7	19,6
C_2	45,2	15,9	15,6	23,3
C_3	15,9	21,1	20,7	42,3

35

Actualmente, no se ha podido cuantificar la codeposición electroquímica de azufre mediante la fluorescencia de rayos X. No obstante, se puede confirmar claramente que se obtuvo la incorporación de azufre y, opcionalmente, de azufre combinado con selenio mediante el espectro de fluorescencia de rayos X (figuras 6 y 7).

Después de esto, la capa de $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Sn}_z$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$) se sulfuró utilizando un horno RTP.

40

Las muestras electrodepositadas de $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Sn}_z$ ($1,5 < "x" < 2,5$; $0,9 < "y" < 1,5$; $0,5 < "z" < 1,1$) se colocaron en la caja de grafito. Los pasos individuales de la sulfuración se muestran en la tabla 7.

Tabla 7: Pasos de la sulfuración del precursor de Cu_2SnSn

5

Nº	Paso	Tiempo [min.]	Tasa de calentamiento [K/min.]	Temperatura final [° C]	Gas	Tasa de flujo	Presión	Observaciones
1	Evacuación	5	0	RT*)	-	0	$\leq 10^{-3}$ mbar	Prelavado
2	Lavado de gases	5	0	RT*)	Nitrógeno	3600l/h	Presión normal	
3	Evacuación	5	0	RT*)	-	0	$\leq 10^{-3}$ mbar	
4	Lavado de gases	5	0	RT*)	Nitrógeno	3600l/h	Presión normal	
5	Calentamiento	17	10	200	Ar/H ₂ S (5 vol.-%)	300 sccm	Presión normal	Sulfuración
6	Calentamiento	175	2	550	Ar/H ₂ S (5 vol.-%)	100 sccm	Presión normal	
7	Calentamiento	120	0	550	Ar/H ₂ S (5 vol.-%)	100 sccm	Presión normal	
8	Refrigeración	125	-2	300	Nitrógeno	100 sccm	Presión normal	Refrigeración
9	Refrigeración	60	Limitado físicamente	RT*)	Nitrógeno	100 sccm	Presión normal	

El programa de sulfuración descrito con anterioridad (tabla 7) se basó en un artículo de Katagiri et al., "Solar Cell Without Environmental Pollution by Using CZTS Thin Films", WCPEC-3, Osaka, 2005, y se adaptó ligeramente de acuerdo con las necesidades actuales.

10

Los pasos de 1 a 4 fueron necesarios para el lavado de la cámara del reactor. Estos pasos son importantes para reducir los residuos de oxígeno y de agua/ humedad.

15

Se interrelaciona la sulfuración de una aleación ternaria de Cu_2ZnSn con la expansión de volumen de la capa. Los mejores resultados de recristalización se obtuvieron utilizando los parámetros descritos con anterioridad.

Un mayor flujo de Ar/H₂S en los primeros 17 minutos de los pasos de la sulfuración (paso 5) dio como resultado un intercambio gaseoso más rápido en el recipiente.

20

Tras la formación de la capa de $\text{HCu}_2\text{ZnSnS}_4$, se refrigeró la muestra a diferentes tasas de refrigeración (pasos 8 y 9). La primera tasa de refrigeración conseguida de -2 K/min. hasta los 300° C fue muy lenta y ayudó a evitar la aparición de grietas en la capa. Después de esto, se determinó la tasa de refrigeración mediante las leyes físicas y dependió de la diferencia de temperatura entre la muestra, la caja de grafito y el ambiente, respectivamente. Se asistió con el sistema de ventilación del horno RTP.

25

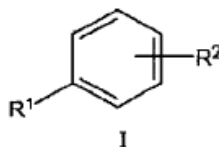
Las capas absorbentes recristalizadas fueron procesadas adicionalmente hasta una célula solar de película fina utilizando los procedimientos estándar conocidos del sistema de selenuro de cobre, indio y galio (ver más arriba).

30

La célula solar de película fina obtenida como tal mostró una eficiencia del 0,1 %.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto metálico libre de cianuro para la deposición de una aleación de cobre, zinc y estaño, y dicha aleación además contiene al menos dos calcógenos y la aleación de cobre, zinc y estaño es una aleación de $Cu_xZn_ySn_zCh1_aCh2_b$, donde Ch1 es un primer calcógeno que es azufre, Ch2 es un segundo calcógeno que es selenio y "x" abarca de 1,5 a 2,5, "y" abarca de 0,9 a 1,5, "z" abarca de 0,5 a 1,1, "a" abarca de > 0 a 4,2 y "b" abarca de > 0 a 4,2, y el compuesto de recubrimientos metálico contiene al menos una especie de recubrimiento de cobre, al menos una especie de recubrimiento de zinc, al menos una especie de recubrimiento de estaño y al menos un agente complejante y, adicionalmente, al menos dos especies de recubrimiento de calcógeno, donde una de las al menos dos especies de recubrimiento de calcógeno mencionadas es una especie de recubrimiento de azufre, y donde una de las al menos dos especies de recubrimiento de calcógeno mencionadas es una especie de recubrimiento de selenio, caracterizado de tal manera que el compuesto de recubrimiento metálico además contiene al menos un aditivo, seleccionado a partir de un grupo que consiste en compuestos de benceno disustituidos que tienen la fórmula química general I:



- 15 donde R^1 y R^2 son iguales o distintos, están seleccionados independientemente a partir de un grupo que incluye OH, SH, NR^3R^4 , $CO-R^5$, $COOR^5$, $CONR^3R^4$, $COSR^5$, SO_2OR^5 , SO_2R^5 , $SO_2NR^3R^4$ y las sales de los mismos o tienen los significados mencionados con anterioridad y forman una cadena de condensación común;

- 20 donde R^3 y R^4 son iguales o distintos, están seleccionados independientemente a partir de un grupo que incluye H y grupos alquilo;

- y donde R^5 está seleccionado a partir de un grupo que incluye H, grupos alquilo e hidroxialquilo, en el que la especie de recubrimiento de azufre se selecciona a partir de un grupo que incluye tiosulfatos, ácidos tiosulfónicos, ácidos di(tiosulfónicos), sulfuros de azufre, tiourea y los derivados de la misma, disulfuros orgánicos, polisulfuros orgánicos, azufre elemental coloidal, compuestos que forman azufre elemental coloidal, incluyendo el azufre que se ha formado en una reacción en el que está presente el azufre coloidal en forma de intermediario, ácido benzenosulfónico y ácido benzenodi(tionosulfónico), y en el que la especie de recubrimiento de selenio se selecciona a partir de un grupo que incluye selenatos, selenosulfuros, diselenuros y poliselenuros.

- 30 2. El compuesto de recubrimiento metálico de la reivindicación 1, donde R^1 y R^2 se seleccionan a partir de un grupo que incluye $COOH$, $COOCH_2CH_2OH$, $COOCH_2CH_3$, $COOCH_3$, NH_2 , CHO o conjuntamente forman una porción $CO-NH-SO_2$, y tal porción está unida a las posiciones en orientación orto respecto al anillo de benceno.

- 35 3. Un método de deposición de una aleación de cobre, zinc y estaño, y tal aleación es la aleación de $Cu_xZn_ySn_zCh1_aCh2_b$, donde Ch1 es un primer calcógeno que es azufre, Ch2 es un segundo calcógeno que es selenio y "x" abarca de 1,5 a 2,5, "y" abarca de 0,9 a 1,5, "z" abarca de 0,5 a 1,1, "a" abarca de > 0 a 4,2 y "b" abarca de > 0 a 4,2, y tal método incluye la puesta en contacto de un sustrato y un ánodo con el compuesto de recubrimiento metálico libre de cianuro de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, que además incluye la sulfuración de la aleación de cobre, zinc y estaño mediante la puesta en contacto de ésta con una especie de recubrimiento de azufre y mediante el flujo de una corriente eléctrica entre dicho sustrato y el ánodo.

4. El método de la reivindicación 3, donde el método incluye un paso subsiguiente de tratamiento de la aleación de cobre, zinc y estaño con una atmósfera reductora que contiene un compuesto de azufre.

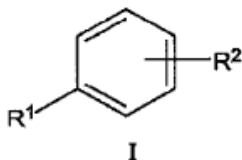
- 45 5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 3 y 4, que además incluye la deposición de una monocapa de selenio sobre la aleación.

6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 3-5, que además incluye la selenización de la aleación de cobre, zinc y estaño mediante la puesta en contacto de ésta con una atmósfera reductora que contiene un compuesto de selenio.

- 55 7. Un método de preparación de una aleación de cobre, zinc y estaño, y dicha aleación es una aleación de $Cu_xZn_ySn_zS_aSe_b$ donde "x" abarca de 1,5 a 2,5, "y" abarca de 0,9 a 1,5, "z" abarca de 0,5 a 1,1, "a" abarca de > 0 a 4,2 y "b" abarca de > 0 a 4,2, el método que incluye la preparación de una capa en sándwich mediante la deposición secuencial de monocapas de cobre, monocapas de zinc y monocapas de estaño a partir de compuestos de recubrimiento metálicos libres de cianuro, y la deposición adicional de al menos dos calcógenos sobre al menos una de la monocapas mencionadas y la conversión del sándwich en una capa de la aleación mediante el calentamiento y/o la sujeción de la capa en sándwich al calcógeno, caracterizado de tal modo que el método incluye la deposición de dichas monocapas mediante la utilización de compuestos de recubrimiento químico húmedo metálico para formar dicha capa en sándwich

8. El método de la reivindicación 7, donde la deposición de las monocapas de cobre, zinc y estaño incluye la deposición electrolítica de las monocapas de cobre, zinc y estaño, respectivamente.

- 5 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, donde al menos uno de los compuestos de recubrimiento metálico mencionados además incluye al menos un aditivo, seleccionado a partir de un grupo que consiste en compuestos de benceno disustituídos que tienen la fórmula química general I:



- 10 donde R^1 y R^2 son iguales o distintos, están seleccionados independientemente y están seleccionados a partir de un grupo que incluye OH, SH, NR^3R^4 , $CO-R^5$, $COOR^5$, $CONR^3R^4$, $COSR^5$, SO_2OR^5 , SO_2R^5 , $SO_2NR^3R^4$ y las sales de los mismos o tienen los significados mencionados con anterioridad y forman una cadena de condensación común; donde R^3 y R^4 son lo mismo o distintos, están seleccionados independientemente y están seleccionados a partir de un grupo que incluye H y grupos alquilo;
- 15 y donde R^5 está seleccionado a partir de un grupo que incluye H, grupos alquilo e hidroxialquilo.

10. El método de la reivindicación 9, donde R^1 y R^2 are están seleccionados a partir de un grupo que incluye COOH, $COOCH_2CH_2OH$, $COOCH_2CH_3$, $COOCH_3$, NH_2 , CHO o conjuntamente forman una porción $CO-NH-SO_2$, y tal porción está unida a las posiciones en orientación orto respecto al anillo de benceno.

- 20 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7-10, donde la deposición de uno de los al menos dos calcógenos mencionados sobre al menos una de dichas monocapas incluye la sulfuración o bien de al menos una de las monocapas mencionadas con una especie de recubrimiento de azufre, o bien la sulfuración de dicha capa en sándwich de cobre, zinc y estaño mediante la puesta en contacto de ésta con una especie de recubrimiento de azufre.
- 25

12. El método de la reivindicación 11, donde la especie de recubrimiento de azufre se selecciona a partir de un grupo que incluye azufre elemental y una atmósfera reductora que contiene un compuesto de azufre.

- 30 13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7-11, donde la deposición de uno de los al menos dos calcógenos mencionados sobre al menos una de las monocapas mencionadas incluye la deposición de una monocapa de selenio sobre la capa en sándwich.

- 35 14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7-11, donde la deposición de uno de los al menos dos calcógenos mencionados sobre al menos una de las monocapas mencionadas incluye la selenización de la capa en sándwich mediante la puesta en contacto de ésta con un una atmósfera reductora que contiene un compuesto de selenio.

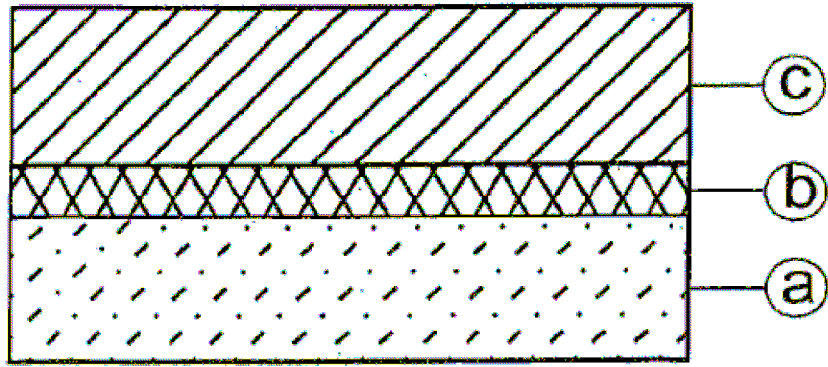


Fig. 1

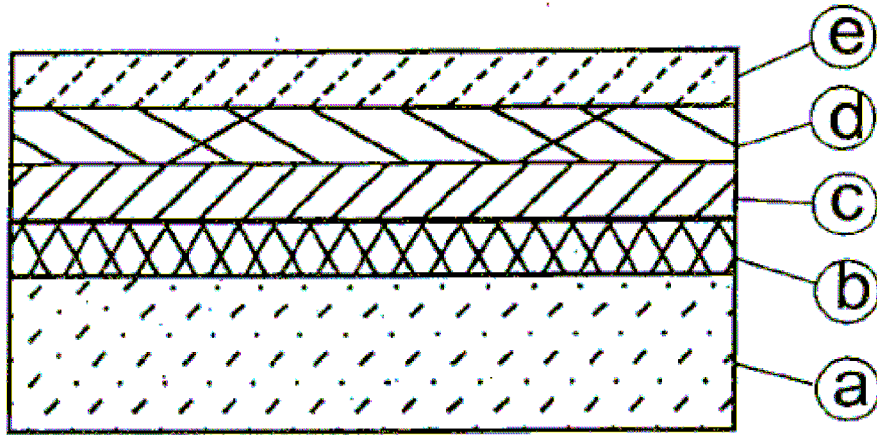


Fig. 2

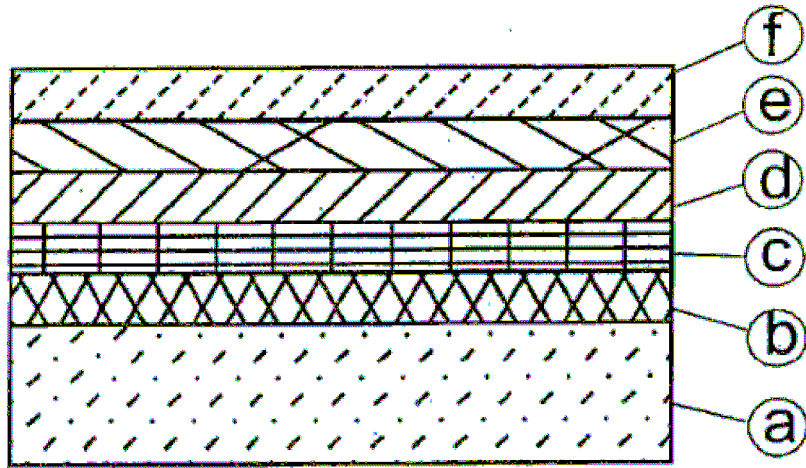


Fig. 3

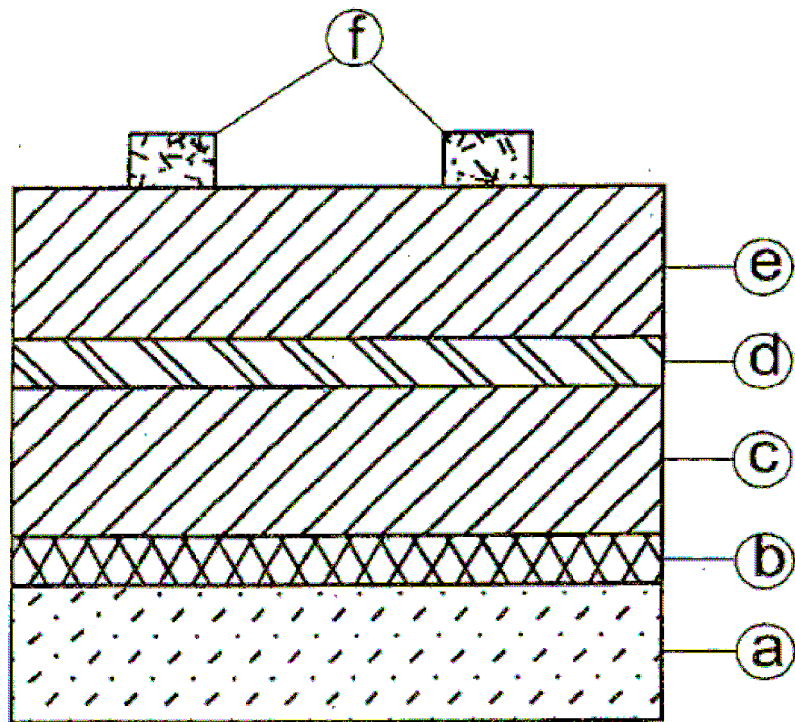


Fig. 4

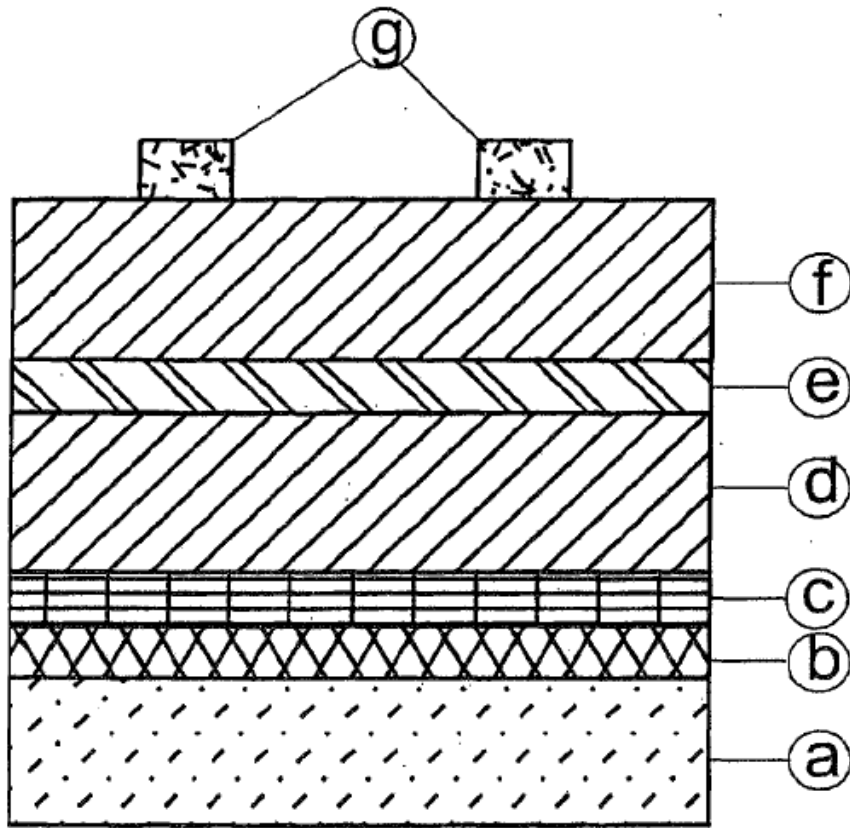


Fig. 5

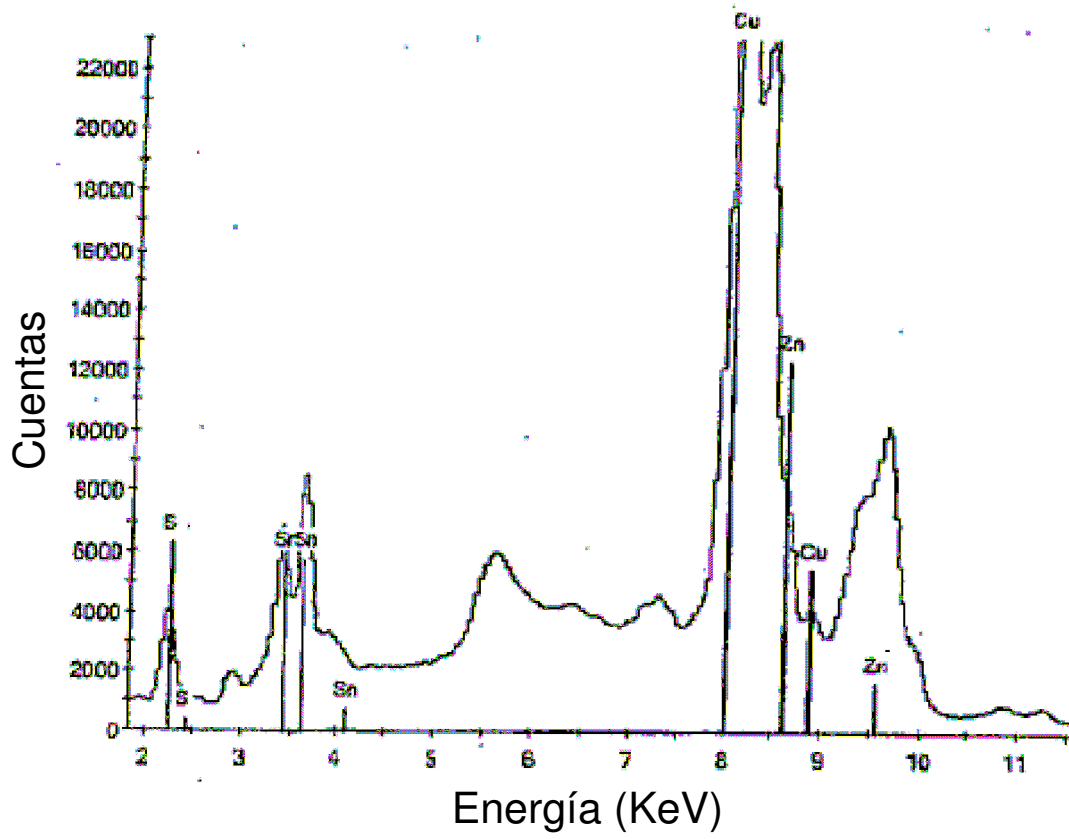


Fig. 6

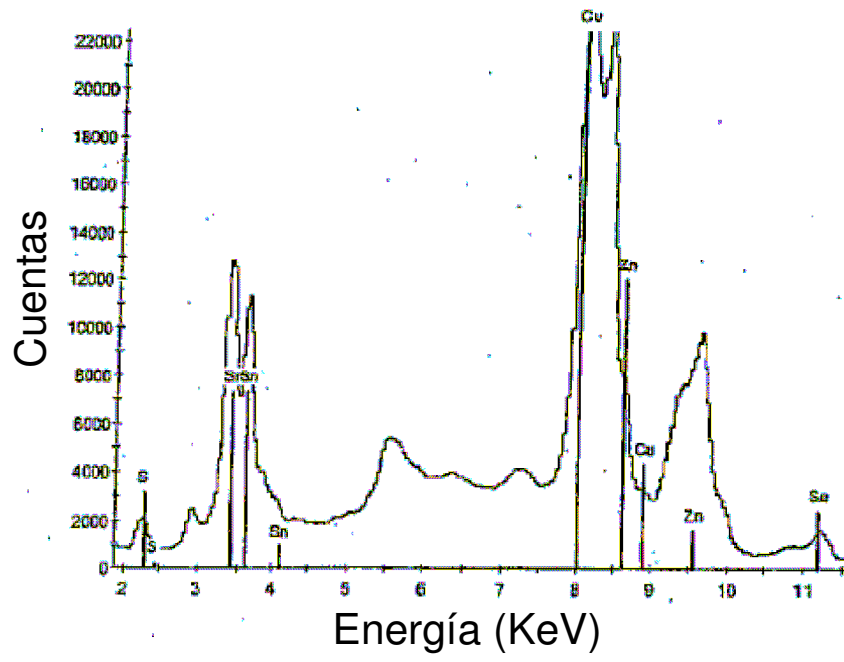


Fig. 7