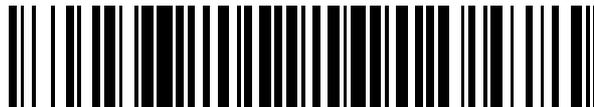


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 141**

51 Int. Cl.:

**H01L 21/02** (2006.01)

**H01L 21/368** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2012** **E 12004498 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014** **EP 2674964**

54 Título: **Solución de precursor para formar una película delgada de semiconductor a base de CIS, CIGS o CZTS**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.11.2014**

73 Titular/es:

**SUNTRICITY CELLS CORPORATION (100.0%)**  
**4656 Sunshine Coast Hwy, BC V03A2**  
**Sechelt, CA**

72 Inventor/es:

**FÖRSTER, SUNNIVA MARITA y**  
**SCHWEIZER, MANFRED GEORG**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 523 141 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

Solución de precursor para formar una película delgada de semiconductor a base de CIS, CIGS o CZTS

La presente invención se refiere a una solución de precursor para formar una película delgada de semiconductor a base de CIS, CIGS o CZTS, especialmente para una celda solar, por impresión, que comprende complejos metálicos de al menos dos cationes metálicos diferentes, en donde el primer catión metálico es un catión de cobre y el segundo catión metálico se selecciona del grupo que consiste en (i) In, (ii) una combinación de In y Ga, y (iii) una combinación de Zn y Sn, en donde Cu y Sn, si Sn está presente, está(n) complejoado(s) por un azufre o selenio que contiene el ligando o polianión complejo aniónico seleccionado del grupo que consiste en tritiocarbonato, polisulfuro o uno de sus análogos de selenio, y en donde si alguno de entre In, In junto con Ga, o Zn está presente, sus cationes están complejados y por lo tanto estabilizados por un exceso de tritiocarbonato y/o triseleniocarbonato, y un disolvente, un procedimiento para la preparación de uno de los mismos y su utilización para la preparación de una célula solar o un dispositivo optoelectrónico.

La tecnología fotovoltaica es potencialmente adecuada para satisfacer la necesidad energética de una población mundial cada vez mayor que está enfrentada a una disponibilidad de recursos simultáneamente decreciente. La evaluación del ciclo vital del proceso de fabricación de las células solares de silicio pone de manifiesto que su utilización está ampliamente compensada por el gasto de energía necesario. El gran gasto energético para la fabricación de células solares de silicio influye en los costos generales de producción y por lo tanto inhibe la propagación de una fuente de energía limpia diferente, al menos en los mercados no subvencionados.

Un concepto para la reducción de los costes de producción de células solares, que ya es un éxito comercial, utiliza semiconductores con coeficientes de absorción muy altos. Por lo tanto, las capas activas pueden diseñarse para ser de bajo espesor y son por lo tanto más económicos de producir. Los coeficientes de absorción del telururo de cadmio o de  $\text{CuInS}(\text{Se})$  (CIS) son aproximadamente 100 veces mayores que el coeficiente de absorción de silicio. Por lo tanto, el espesor de la capa de absorción de las celdas solares de película delgada puede reducirse en aproximadamente el mismo factor con respecto a las celdas solares convencionales de silicio.

Sin embargo, el coste real de ahorro con respecto a los módulos solares acabados simplemente es de aproximadamente 10 a 20%, debido a que la tecnología actual de película delgada requiere grandes inversiones en plantas de evaporación de alto vacío y, en particular, debido a que la deposición química de vapor es un proceso lento.

Por el contrario, los procesos de impresión para papel y hojas, son tecnologías maduras, eficientes y rápidas. Por lo tanto, se han hecho numerosos intentos para adoptar la experiencia técnica de dichos procesos de impresión para la fabricación de células solares y células de semiconductor de película delgada.

Se han utilizado con éxito procesos de impresión para la producción de células solares orgánicas o células solares que se basan en colorantes. Sin embargo, dichas células solares sensibilizadas por colorante adolecen de baja resistencia a la luz y por lo tanto tienen una corta duración de servicio al exponerse a la radiación solar. En consecuencia, sólo los semiconductores inorgánicos pueden servir para la generación de energía a largo plazo.

Con el fin de utilizar procedimientos de impresión creados para la fabricación de dichas células fotovoltaicas basadas en películas de semiconductor inorgánicas delgadas, es necesario el desarrollo de nuevas tintas. Dado que los rendimientos energéticos más altos se pueden conseguir con células solares  $\text{CuInGaSe}$  (CIGS) (aparte de las de GaAs muy tóxicas), la mayoría de los intentos se centran en este material. Se han descrito numerosos procedimientos en los que se utilizan tintas para la producción de capas p de células solares de tipo cis o CIGS. En éstas, la capa n se produce todavía por deposición química de vapor o deposición baño químico. Dado que CIS/CIGS y CZTS no son solubles en disolventes conocidos en la actualidad, o sólo solubles en la medida que hace poco práctico el proceso de impresión, en los procesos de impresión mencionados anteriormente, las suspensiones de partículas sólidas de CEI se utilizan como tintas para impresión; véase por ejemplo el documento US 7.663.057 B2.

Sin embargo, si dichas partículas son demasiado grandes (del orden de la  $\mu\text{m}$ ), sedimentan rápidamente. Una grave desventaja de estos procesos es que la superficie de contacto entre el conductor metálico y la capa p disminuye al aumentar el tamaño de partícula, lo que tiene un impacto negativo en la conductividad entre esas capas. Por consiguiente, la conductividad dentro de la capa p se reduce sustancialmente. Cuando se emplean dichas tintas de partículas, se restringe por lo tanto la eficiencia de la producción de fotones. Se han hecho intentos para reducir el tamaño de partícula, incluso por debajo del intervalo de los puntos cuánticos. Sin embargo, los efectos de la mecánica cuántica conducen a complicaciones al reducir el tamaño de partícula por debajo de determinado límite. Por ejemplo, el rendimiento cuántico teórico máximo está influenciado por el hueco de banda, que a su vez se vuelve dependiente del tamaño de partícula cuando ésta se vuelve cada vez más pequeña. Además, las partículas con tamaños muy pequeños necesitan estabilizarse químicamente. Por consiguiente, si se hace uso de estabilizadores que están fuertemente unidos a la superficie de la partícula se hace cada vez más difícil obtener la pureza necesaria del material semiconductor deseado.

Con el fin de superar los problemas asociados a tintas utilizando partículas de semiconductor, se han desarrollado conceptos donde en lugar de tintas que contienen dichas partículas, se utilizan soluciones líquidas de precursor, en donde el material semiconductor deseado se forma por una reacción *in situ* después de la etapa de impresión. Para la fabricación de células solares de CIGS o CZTS (sulfuro/seleniuro de cobre, zinc, estaño) el enfoque posible más fácil habría sido el empleo de sales solubles de los elementos metálicos e imprimir dicha solución de este tipo sobre un sustrato de células solares. Entonces, en un proceso independiente, podrían haberse introducido azufre y/o selenio aplicando por ejemplo una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  o de  $(\text{NH}_4)_2\text{Se}$ . Sin embargo, este enfoque ha resultado ser poco práctico por un gran número de razones. Un mejor enfoque es utilizar urea, tiocarbamida o selenocarbamida como fuente de azufre/selenio en lugar de iones sulfuro o seleniuro libres, y una solución líquida de precursor que contiene todos los elementos necesarios para la reacción *in situ* se puede obtener de este modo. Los derivados de urea o tiocarbamida son estables hasta una determinada temperatura, de modo que, después de la impresión de la solución de precursor, pueden formarse los compuestos deseados, p. ej., CIS o CZTS, mediante una etapa de calentamiento posterior. Este concepto se denomina pirólisis por pulverización y es bien conocido en este ámbito. Aunque se han hecho muchos esfuerzos de investigación, los rendimientos máximos de energía alcanzables al utilizar dicha pirólisis por pulverización son bajos. Una razón de esto reside en los problemas relacionados con la reacción *in situ*: los subproductos que se forman durante la reacción *in situ* no se evaporan por completo y por lo tanto reducen la pureza del producto deseado. Además, la cristalización del producto se ve afectada porque los aniones de las sales de cationes metálicos solubles normalmente forman cloruro amónico que tiene un punto de evaporación por encima de la temperatura de formación de película y puede destruir la integridad de la capa. Un problema importante asociado a soluciones de precursor para la reacción *in situ* son las impurezas formadas por ligandos precursores que contienen al menos uno de los elementos carbono y/o nitrógeno y/o fósforo y/o oxígeno. Dichas impurezas pueden reducir sustancialmente la eficacia de los semiconductores.

El documento US 5.714.391 describe la deposición con vapor sin vacío de películas delgadas de sulfuro por descomposición térmica de compuestos precursores. Los compuestos precursores se volatilizan a temperaturas superiores a 240°C. El espesor de las películas producidas de este modo es preferiblemente menor de 700 nm, ya que el contenido de carbono comienza a aumentar drásticamente en un espesor de película de aproximadamente 700 nm. Por lo tanto, estas películas no son adecuadas para formar la capa de tipo p de una célula solar donde se requiere un espesor mínimo en el intervalo de  $\mu\text{m}$ , es decir, al menos 1  $\mu\text{m}$ .

Sin embargo, la pirólisis de compuestos con una temperatura de descomposición térmica alta, normalmente conduce a una alta concentración de impurezas en el producto, especialmente compuestos de carbono y carbonosos. Además, simplemente la síntesis de compuestos binarios (p. ej.  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$ , etc.) se describen en los dos documentos anteriormente mencionados, sin abordar la síntesis de compuestos que contienen más de dos elementos, tales como CIS, CIGS, CZTS y similares.

En vista de lo anterior, el problema técnico subyacente a la presente invención es proporcionar nuevas soluciones de precursor adecuadas para la fabricación de células solares o dispositivos optoelectrónicos por un procedimiento de impresión, en particular para crear un procedimiento de fabricación de células solares, que sea de coste reducido con respecto a los procedimientos de fabricación convencionales para células solares, pero al mismo tiempo evite problemas de impurezas.

Según la presente invención, el problema técnico anteriormente descrito se resuelve proporcionando una solución de precursor para formar una película delgada de semiconductor a base de CIS, CIGS o CZTS por impresión, que comprende complejos metálicos de al menos dos cationes metálicos diferentes,

en donde el primer catión metálico es un catión de cobre y el segundo catión metálico se selecciona del grupo que consiste en (i) In, (ii) una combinación de In y Ga, y (iii) una combinación de Zn y Sn,

en donde Cu y Sn, si está presente el Sn, está(n) complejados por un ligando complejo aniónico que contiene azufre o selenio o un polianión seleccionado del grupo que consiste en tritocarbonato, polisulfuro o o uno de sus análogos de selenio, y

en donde si alguno de In, In junto con Ga, o Zn está presente, sus cationes están complejados y por lo tanto estabilizados por un exceso de tritocarbonato y/o triseleniocarbonato, y un disolvente.

Otro tema de la presente invención se refiere a la utilización de dicha solución de precursor para la fabricación de una célula solar o un dispositivo optoelectrónico, en particular por impresión. El término "impresión" de la presente invención no está específicamente restringido y comprende cualquier procedimiento en donde se aplica un líquido sobre una superficie. Más exactamente, la solución de precursor se utiliza para formar una capa de semiconductor, más preferiblemente una capa de semiconductor de tipo p. El espesor de las capas de semiconductor producidas al utilizar las soluciones de precursor según la presente invención no está específicamente restringida. Sin embargo, según la presente invención, el espesor de la capa de semiconductor es preferiblemente 0,5 a 7  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente 2 a 5  $\mu\text{m}$ . Si el espesor de una capa de semiconductor de tipo p de una célula solar es demasiado grande, aumenta la resistencia interna y produce una caída de corriente. Además, el material se desperdicia. Sin embargo, si el espesor de dicha capa es demasiado pequeño, sólo una parte de la luz entrante será absorbida, según la ley de Lambert-Beer.

Los procedimientos de impresión adecuados son, por ejemplo, la impresión en huecograbado, la impresión serigráfica o impresión flexográfica. Los ejemplos preferidos de procedimientos de impresión según la presente invención son, en particular, impresión por ranura p. ej., como la proporcionada por Heidelberg Druckmaschinen.

5 En una realización típica de una célula solar fabricada utilizando las soluciones de precursor según la presente invención, se proporciona un sustrato de vidrio flexible (p. ej., como el proporcionado por Dow Corning), un contacto metálico posterior, una capa inorgánica de semiconductor, especialmente CIS, CIGS o CZTS, seguido de una capa n en la parte superior de esta capa p. El material para la capa n no está especialmente restringido y puede estar formado por CdS, ZnS o por CZTS de tipo n. En la parte superior de la capa n, se aplica normalmente un electrodo conductor transparente (TCO), seguido del vidrio de cubierta. Normalmente, la célula solar tiene una capa de electrodo posterior de, p. ej. una película de Mo que es un electrodo más en el sustrato de vidrio, en donde se proporciona una capa de absorción de la luz (capa de conversión fotoeléctrica) es decir la capa inorgánica de semiconductor, especialmente CIS, CIGS o CZTS.

Según la presente invención, la solución de precursor comprende las tres realizaciones diferentes siguientes:

(i) el primer catión metálico es el cobre y el segundo catión metálico es el indio, o

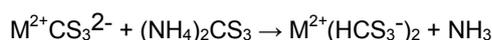
15 (ii) el primer catión metálico es el cobre y el segundo catión metálico es el indio y el galio juntos (combinación de In y Ga), o

(iii) el primer catión metálico es el cobre y el segundo catión metálico es el cinc y el estaño juntos (combinación de Zn y Sn).

20 La expresión "catión metálico" en el contexto de la presente invención significa cualquier catión de entre Cu, In, Ga, Zn y Sn, p. ej., Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, In<sup>+</sup>, In<sup>3+</sup>, Ga<sup>+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup> y similares. En este contexto, una persona experta en la técnica sabe cómo seleccionar los respectivos cationes metálicos para alcanzar el número apropiado de electrones, respectivamente, por ejemplo combinando Cu<sup>+</sup> con Sn<sup>4+</sup> y Cu<sup>2+</sup> con Sn<sup>2+</sup>, respectivamente.

25 Según la presente invención, la solución de precursor comprende al menos un disolvente. En este contexto, el término "disolvente" no está específicamente restringido y comprende cualquier disolvente conocido. La solución de precursor de la presente invención puede comprender un único disolvente o una combinación de varios disolventes. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, piridina, DMF, DMSO, 1-metil-2-pirrolidona, 1-metilimidazol y, bajo determinadas circunstancias, también el agua. Por ejemplo, NH<sub>4</sub>CuCS<sub>3</sub> es soluble en agua. En una realización preferida de la presente invención, el disolvente es líquido a temperatura ambiente y tiene un punto de ebullición inferior a 225°C, más preferiblemente inferior a 200°C. Los ejemplos preferidos de disolventes según la presente invención son, en particular, dimetilformamida (DMF) y piridina.

30 Si alguno de entre In, In junto con Ga, o Zn está presente, sus cationes se complejan y por lo tanto se estabilizan en relaciones molares o por un exceso de tritioarbonato o triseleniocarbonato, respectivamente, dependiendo del disolvente. Por ejemplo solamente, si se utiliza agua, se necesita un exceso para desplazar la reacción



35 hacia la derecha. Si se utiliza un exceso de tritioarbonato o triseleniocarbonato, respectivamente, se utilizan generalmente relaciones molares de al menos 1:3, preferiblemente al menos 1:4.

Para facilitar el proceso de impresión posterior, se puede ajustar la viscosidad de las soluciones de precursor utilizando un sustrato caliente a fin de obtener una viscosidad de 2 a 100 cP·s.

40 Según la presente invención, los ligandos/polianiones aniónicos que complejan o coordinan y por lo tanto estabilizan los cationes metálicos empleados tienen preferiblemente una temperatura de descomposición de 40 a 250°C. En una forma de realización preferida de la presente invención, los ligandos tienen una temperatura de descomposición que va desde 70°C a 150°C. Si la temperatura de descomposición es demasiado baja, los ligandos tienden a ser inestables y almacenamiento de los ligandos y la solución de precursor correspondiente tiende a ser difícil y costosa. Sin embargo, si la temperatura de descomposición es demasiado alta, es más probable que se formen impurezas.

45 Según una realización específica de la presente invención, los ligandos complejos comprenden un grupo saliente volátil. La expresión "grupo saliente volátil" significa cualquier unidad estructural de una molécula que, tras la descomposición térmica de dicha molécula, reacciona con un compuesto que es gaseoso a la temperatura de descomposición térmica de dicha molécula. Preferiblemente, el ligando comprende un grupo saliente volátil tal como -C(S)S- o -C(Se)Se-, formando CS<sub>2</sub> o CSe<sub>2</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S (que, a su vez, reacciona con NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>S), respectivamente. Cuando se forman capas de semiconductor por pirólisis de compuestos precursores impresos, se observa frecuentemente la falta de S y Se. Por lo tanto, se prefiere además que el ligando forme H<sub>2</sub>S y/o H<sub>2</sub>Se en el momento de pirólisis. Por lo tanto, la falta de S y/o Se puede compensarse. Un ligando de complejo especialmente preferido es el tritioarbonato. Alternativamente, pueden emplearse también polianiones, es decir, polisulfuros o poliseleniuros. Algunas soluciones de tritioarbonato/polisulfuro ya espesan a aproximadamente 50°C, lo que facilita

la impresión, especialmente cuando se utiliza un proceso de huecograbado. La concentración de la solución de precursor depende del procedimiento de impresión utilizado pero suele estar comprendida en un intervalo de entre 1 a 20% en peso. Por ejemplo, la impresión en huecograbado requiere una concentración entre 5 y 20% en peso, una concentración de revestimiento de ranura de 1 a 5% en peso, por lo que respecta a los compuestos metálicos presentes.

En una realización preferida de la presente invención, los ligandos complejos o polianiones con azufre/selenio tienen una temperatura de descomposición como se especificó anteriormente y no además no contienen N ni/o P ni/o S ni/o C. Los ligandos preferidos comprendidos en esta definición se los tritio carbonatos descritos anteriormente, en donde faltan N, P y O. El C en  $\text{CS}_3^{2-}$  no afecta a las propiedades de la capa p porque el grupo saliente  $\text{CS}_2$  se evapora a una temperatura muy por debajo de la temperatura de formación del carburo. Los ligandos más particularmente preferidos que están comprendidos en esta definición (tanto N como C están ausentes) son los polisulfuros que tienen la fórmula  $\text{S}_n^{2-}$ , en donde n es al menos 2, preferiblemente al menos 3. Un polisulfuro particularmente preferido es  $\text{S}_4^{2-}$  o  $\text{S}_3^{2-}$ .

Para los complejos de Zn, pueden utilizarse también tetratritio carbonatos de cinc  $\text{Zn}(\text{CS})_2^{2-}$ , aun cuando su síntesis es algo más laboriosa.

En una realización adicional de la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir la solución de precursor según la presente invención, que comprende las etapas siguientes:

(ia) preparación de una solución que contiene In en forma complejada o In junto con Ga en forma complejada disolviendo o poniendo en suspensión una sal de In y una sal de Ga respectivas, si están presentes, en un disolvente y complejando dicho catión o cationes por medio de tritio carbonato  $(\text{CS}_3)_2^{2-}$  mediante la adición de  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3$  en una relación equimolar o un exceso de la misma, en particular en una relación molar de al menos 1:3, y

(iia) adición de un complejo de cobre a dicha solución obtenida en la etapa (ia), seleccionándose dicho complejo de cobre de entre el complejo tritio carbonato de cobre o el complejo tetrasulfuro de cobre;

(ib) preparación de una solución que contiene Zn en forma complejada disolviendo o poniendo en suspensión una sal de Zn respectiva en un disolvente y dicho complejando catión o cationes con un exceso de tritio carbonato  $(\text{CS}_3)_2^{2-}$  mediante la adición de  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3$  en una relación molar de al menos 1:3,

(iib) preparación de una solución que contiene tanto de Cu y Sn cada uno en forma complejada seleccionado de su tritio carbonato o complejos tetrasulfuro, o la preparación de soluciones que contienen Cu y Sn separados, y

(iiib) mezclado de las soluciones obtenidas en las etapas (Ib) y (Iib),

en donde en lugar de los complejos de azufre pueden utilizarse los respectivos complejos de selenio.

Como sales de partida de In, Ga y Zn, pueden utilizarse cualesquiera de las sales solubles con un anión fácilmente eliminable. Sin embargo, se utilizan preferiblemente sus respectivas sales hidrox. En lo que se refiere a las sales de Zn, se pueden utilizar en particular  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  o  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ . Alternativamente, por ejemplo, sus sulfuros y seleniuros como  $\text{In}_2\text{Se}_3$  se pueden utilizar como compuestos de partida. Sin embargo, en este último caso, la formación de complejos tiende a ser algo lenta debido al producto de solubilidad de los sulfuros y seleniuros bastante bajo.

En la etapa (iia) anterior, se añade preferiblemente  $\text{NH}_4\text{CuCS}_3$  o  $\text{NH}_4\text{CuS}_4$ .

En la etapa (ib) anterior, si se utiliza agua como disolvente, por razones de solubilidad, es aconsejable no complejar dicho Zn en primer lugar, sino agregar el hidróxido soluble  $(\text{NH}_3)_4\text{Zn}(\text{OH})_2$  a la solución que contiene un exceso de  $\text{NH}_4\text{CS}_3$  obtenido en la etapa (Iib), por lo que el complejo se forma *in situ* en presencia de complejos de Cu y Sn; de lo contrario  $\text{ZnCS}_3$  no se puede disolver en agua. Se pueden conseguir concentraciones más altas (3-4%) en p. ej. DMF o DMSO. En una realización específica de dicha etapa (ib),  $\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{H}_2\text{Se}$  gaseosos, respectivamente, se pasa a la solución de precursor hasta que se obtiene una solución transparente. Es decir, pueden conseguirse concentraciones aún más altas introduciendo  $\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{H}_2\text{Se}$ .

Las soluciones de precursor que pueden obtenerse por el procedimiento anterior se pueden utilizar ventajosamente para la fabricación de una célula solar por un proceso de impresión, creando de ese modo un procedimiento de fabricación de células solares, que es de coste reducido con respecto a los procedimientos de fabricación convencionales para células solares, pero al mismo tiempo evita problemas de impureza.

El proceso descrito anteriormente para la fabricación de una célula solar utilizando las soluciones de precursor según la presente invención comprende además las etapas de secado y calentamiento llevadas a cabo después de la etapa de impresión. Según una realización, el disolvente se evapora (etapa de evaporación de disolvente), ya sea

por vacío o por calentamiento por debajo de la temperatura de descomposición o una combinación de ambos, preferiblemente seguido de una segunda etapa de calentamiento (etapa de reacción) durante la cual el ligando del complejo aniónico o el policalcogenuro aniónico se descompone. La temperatura durante la primera etapa de calentamiento oscila preferiblemente entre la temperatura ambiente (23°C) y 70°C. Además, puede aplicarse vacío durante la primera etapa, en donde la presión se selecciona preferiblemente en un intervalo para reducir el punto de ebullición del disolvente en 50 a 100°C. La temperatura durante la segunda etapa de calentamiento (etapa de reacción) oscila preferiblemente entre 40 y 250°C, más preferiblemente entre 70 y 150°C. Aunque una reacción de descomposición ya puede tener lugar a temperaturas más bajas, se alcanza un tiempo de reacción razonable sólo a temperatura elevada. Al menos las dos etapas de calentamiento son generalmente necesarias para descomponer el primer precursor (70-150°C), seguido posteriormente de una segunda etapa de calentamiento (400-550°C), es decir, una etapa de recocido, para obtener las modificaciones cristalinas deseadas por dicho procedimiento de recocido, así como un tamaño de grano suficiente (CIS: calcopirita, CIGS: calcopirita, CZTS: estannita/kesterita). Según la presente invención, el calentamiento puede llevarse a cabo por cualquier método de calentamiento convencional, preferiblemente por un proceso térmico rápido (PTR) en donde la capa impresa se calienta por irradiación electromagnética. El PTR permite reducir la duración del procedimiento de fabricación de la presente invención y, además, conduce a una menor migración de cationes en el área de unión n-p.

La presente invención también se refiere al uso de dichas soluciones de precursor para la fabricación de una célula solar, en donde durante al menos una etapa de calentamiento, la solución de precursor impresa forma una capa de semiconductor de tipo p. Preferiblemente, dicha capa de semiconductor comprende principalmente CIS, CIGS, es decir,  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$  o  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ , donde x representa una relación de composición de In y Ga que satisface una relación de  $0 < x < 1$ , o CZTS. Preferiblemente, x es próximo a 0,3. Preferiblemente, la composición de CZTS obedece a la fórmula química  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Sn}_z\text{S}_4$  oscilando x entre 1,3 y 2,0, oscilando y entre 1,0 y 1,4 y oscilando z entre 0,8 y 1,2.

Para el caso de CIS, sólo las estructuras de calcopirita de  $\text{CuInS}_2$  y  $\text{CuInSe}_2$  son adecuadas para usarse como una capa de semiconductor de tipo p en una célula solar. Por lo tanto, en el contexto de la presente invención, el término "CIS" se refiere a  $\text{CuInS}_2$  y  $\text{CuInSe}_2$  de la estructura de la calcopirita. Como es sabido, un sistema ternario que consiste en Cu, In y S o Se puede formar diversas fases que tienen diferentes estructuras y/o relaciones estequiométricas. Por lo tanto, no es suficiente para simplificar incluir estos tres componentes en la relación estequiométrica de las  $\text{CuInS}_2$  y  $\text{CuInSe}_2$  deseadas. La obtención de la estructura de calcopirita deseada puede desencadenarse al ajustar la temperatura de recocido adecuada o, alternativamente, comenzando con una tinta "pobre en cobre", que significa menor que el índice estequiométrico teórico, porque la estructura deseada de CIS representa sólo una posibilidad entre muchas fases estables tal como  $\text{CuIn}_2$ ,  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ ,  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ ,  $\text{Cu}_7\text{In}_3$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{CuInS}_2$ . Sin embargo, la formación de fases no deseadas disminuye sustancialmente la eficiencia de la capa p, su formación tiene que reducirse tanto como sea posible.

Para el caso de CIS y CIGS, una solución de precursor según la presente invención incluye preferiblemente 0,85 a 1,1 eq. de Cu, 1,0 eq. de In (más Ga).

Para el caso de CZTS, en donde el In se sustituye por Sn y Zn, la estructura de calcopirita se descompone a estructuras de estannita y kesterita. Los huecos de banda de estas modificaciones cristalinas de CZTS son casi similares y ambos son adecuados como capas de semiconductor p. En este contexto, aunque la estructura de kesterita suele prevalecer, el término "CZTS" se refiere a  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  que tiene estructura de kesterita y/o estannita. También para el caso de CZTS, no es suficiente incluir simplemente Cu, Zn, Sn y S en la relación estequiométrica del producto deseado. Preferiblemente, se lleva a cabo un perfil específico de calentamiento. Al principio el disolvente necesita ser eliminado por completo, a continuación, los productos de reacción respectivos. Sólo entonces se calienta hasta la temperatura de recocido. Un área más amplia de kesterita de una sola fase es estable a temperaturas más altas en el diagrama de fases.

Para el caso de CZTS, una solución de precursor según la presente invención incluye preferiblemente de 2,0 a 1,3 eq. de Cu, 1,0 a 1,4 de Zn, 0,8 a 1,2 de Sn. Preferiblemente, la composición de CZTS obedece a la fórmula química  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Sn}_z\text{S}_4$  oscilando x entre 1,3 y 2,0, oscilando y entre 1,0 y 1,4 y oscilando z entre 0,8 y 1,2.

La presente invención se ilustrará más en los siguientes ejemplos, sin ninguna limitación a los mismos.

## 50 Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Un volumen de 300 ml de una solución acuosa de  $\text{NH}_3$  (32%) se añadió a 50 ml de  $\text{CS}_2$ . La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante doce horas. A continuación la solución de color naranja se enfrió a -20°C. Se produjo la formación de agujas de cristal (triclínico) que tienen una longitud de unos 2 a 5 cm. El producto no se secó ya que no es estable a temperatura ambiente. En su lugar, se almacenó a -20°C.

Ejemplo 2: Preparación de  $(\text{NH}_4)_2\text{CSe}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

El compuesto se preparó como se describe en el Ejemplo 1, en donde  $\text{CS}_2$  se sustituyó por el  $\text{CSe}_2$ .

Ejemplo 3: Preparación de una solución de precursor para  $\text{CuInGaS}_2$  (CIGS)

Se añadieron  $\text{In}(\text{OH})_3$  (16,5 mmol) y  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  (8,5 mmol) a una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3$  (100 mmol) en 100 g de DMSO a temperatura ambiente y se agitó vigorosamente hasta que se obtuvo una solución amarilla. A continuación se añadió  $\text{NH}_4\text{CuS}_4$  (23,5 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta que se obtuvo una solución de color rojo oscuro. La solución es estable durante varios días cuando se almacena a  $0^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de nitrógeno.

Ejemplo 4: Preparación de una solución de precursor para  $\text{CuInS/Se}$  (CIS)

Se molió  $\text{InSe}_3$  (25 mmol) hasta un polvo fino y se puso en suspensión en DMF (100 ml). Se añadió  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3$  (100 mmol) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta que se disolvió completamente el seleniuro de indio. A continuación  $\text{NH}_4\text{CuS}_4$  (véase Disertación Sebastian Benz, Universidad de Bonn 2010) o  $\text{NH}_4\text{CuS}_4$  (23,5 mmol) se añadió bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agitó hasta que no era visible más resto. La mezcla se filtró y se almacenó a  $0^\circ\text{C}$ .

Ejemplo 5: Preparación de una solución de precursor para  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS)

En primer lugar, se prepara una solución de  $\text{NH}_4\text{CuCS}_3$  0,2 M en piridina (solución (I)). En segundo lugar, se añade a continuación 60 mMol de  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a 20 mMol de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  en 50 ml de DMF y se agita hasta que se forme un gel amarillo. Filtrando  $\text{H}_2\text{S}$  a través del gel obtenido da una solución clara (solución (II)). En tercer lugar, se prepara una solución 0,2 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$  en piridina (solución (III)).

Por último, se mezclan las soluciones (I) - (III). La mezcla se filtró y se almacenó a  $0^\circ\text{C}$ .

Ejemplo 6: Preparación de una solución de precursor de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS)

Se disolvió  $(\text{NH}_4)\text{CuCS}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  (50 mmol) en 50 ml de agua. A esta solución se añadió 18 mmol de  $\text{SnS}_2$  y se pasó  $\text{H}_2\text{S}$  gaseoso en la suspensión hasta que se volvió una solución de color rojo claro. A esta solución se añadió  $(\text{NH}_4)_4\text{Zn}(\text{OH})_2$  (22 mmol) en 50 ml de agua. La mezcla se filtró y se almacenó a  $0^\circ\text{C}$ .

## REIVINDICACIONES

1. Una solución de precursor para formar una película delgada de semiconductor a base de CIS, CIGS o CZTS por impresión, que comprende complejos metálicos de al menos dos cationes metálicos diferentes,
- 5 en donde el primer catión metálico es un catión de cobre y el segundo catión metálico se selecciona del grupo que consiste en (i) In, (ii) una combinación de In y Ga, y (iii) una combinación de Zn y Sn,
- en donde Cu y Sn, si Sn está presente, está(n) complejados por un azufre o selenio que contiene el ligando o polianión aniónico complejo seleccionado del grupo que consiste en tritioarbonato, polisulfuro o uno de sus análogos de selenio, y
- 10 en donde si cualquiera de In, In junto con Ga, o Zn está presente, sus cationes están complejados y por lo tanto estabilizados por un exceso de tritioarbonato y/o triselenioarbonato,
- y un disolvente.
2. La solución de precursor según la reivindicación 1, en donde los complejos metálicos de al menos dos cationes metálicos diferentes tienen una temperatura de descomposición que oscila entre 40 y 250°C.
3. La solución de precursor según la reivindicación 1 o 2, en donde el polisulfuro es  $S_3^{2-}$  o  $S_4^{2-}$ .
- 15 4. La solución de precursor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde Cu está presente como complejo de tritioarbonato de cobre ( $CuCS_3$ ),  $Cu(L)_2(CS_3)^-$  donde L es  $NH_3$  o disolvente, o complejo tetrasulfuro de cobre ( $CuS_4$ ).
5. La solución de precursor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde si cualquiera de In, In junto con Ga, o Zn está presente, sus cationes se complejan y por lo tanto se estabilizan por un exceso de tritioarbonato o triselenioarbonato, respectivamente, en una relación molar de al menos 1:3.
- 20 6. La solución de precursor según la reivindicación 5, donde la solución se ha filtrado con  $H_2S$  o  $H_2Se$  gaseoso, respectivamente, para aumentar la solubilidad.
7. La solución de precursor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el disolvente se selecciona del grupo que consiste en piridina, DMF, DMSO, 1-metil-2-pirrolidona, 1-metilimidazol y agua, y una de sus combinaciones.
- 25 8. La solución de precursor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el disolvente se selecciona de entre piridina, DMF, DMSO o una de sus combinaciones.
9. La solución de precursor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde los contraiones complejos se seleccionan de entre  $NH_4^+$  o hidrazinio.
- 30 10. Un procedimiento para producir la solución de precursor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las etapas siguientes:
- (ia) preparación de una solución que contiene In en forma complejada o In junto con Ga en forma complejada disolviendo o poniendo en suspensión una sal de In y una sal Ga respectivas, si están presentes, en un disolvente y complejando dicho catión o cationes mediante tritioarbonato  $((CS_3)_2)^{2-}$  por adición de  $(NH_4)_2CS_3$  en una relación equimolar o un exceso de los mismos, y
- 35 (iia) adición de un complejo de cobre a dicha solución obtenida en la etapa (ia), seleccionándose dicho complejo de cobre de entre el complejo de tritioarbonato de cobre o el complejo tetrasulfuro de cobre;
- o
- (ib) preparación de una solución que contiene Zn en forma complejada por disolución o suspensión de una sal de Zn respectiva en un disolvente y complejando dicho catión o cationes con un exceso de tritioarbonato  $(CS_3)^{2-}$  mediante la adición de  $(NH_4)_2CS_3$  en una relación molar de al menos 1:3,
- (iib) preparación de una solución que contiene tanto Cu como Sn cada uno en forma complejada seleccionada de entre sus complejos de tritioarbonato o tetrasulfuro, o la preparación de soluciones por separado que contienen Cu y Sn, y
- 45 (iiib) combinación de las soluciones obtenidas en las etapas (ib) y (iib),
- en donde en lugar de complejos de azufre pueden utilizarse los complejos de selenio respectivos.
11. El procedimiento según la reivindicación 10, donde la solución obtenida en la etapa (ib) se ha filtrado con  $H_2S$  o  $H_2Se$  gaseoso, respectivamente, hasta que se obtiene una solución transparente.

12. Uso de la solución de precursor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 u obtenida por el procedimiento según la reivindicación 10 u 11 para la fabricación de una célula solar o un dispositivo optoelectrónico.

13. El uso según la reivindicación 12, en donde para la fabricación de una célula solar la solución de precursor se  
5 somete al menos a una etapa de calentamiento para formar una capa de semiconductor de tipo p.