

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 611**

51 Int. Cl.:

**C25D 3/56** (2006.01)

**C25D 3/58** (2006.01)

**C25D 9/08** (2006.01)

**H01L 31/0216** (2014.01)

**H01L 31/032** (2006.01)

**H01L 31/0336** (2006.01)

**H01L 31/18** (2006.01)

**C25D 9/06** (2006.01)

**C25D 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2011 E 11713307 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2015 EP 2545209**

54 Título: **Procedimiento de preparación de una película fina absorbente para células fotovoltaicas**

30 Prioridad:

**11.03.2010 FR 1051769**

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

**07.08.2015**

73 Titular/es:

**ELECTRICITÉ DE FRANCE (50.0%)**

**22-30 Avenue de Wagram**

**75008 Paris, FR y**

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE**

**SCIENTIFIQUE (CNRS) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CHASSAING, ELISABETH y**

**LINCOT, DANIEL**

74 Agente/Representante:

**VEIGA SERRANO, Mikel**

**ES 2 542 611 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

Procedimiento de preparación de una película fina absorbente para células fotovoltaicas

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se refiere a la fabricación de células fotovoltaicas, en particular para la conversión de energía solar en energía eléctrica. Más en particular, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una película fina absorbente para células fotovoltaicas y a un procedimiento de fabricación de una célula solar que comprende una película fina absorbente preparada según la invención.

**Estado de la técnica**

Con frecuencia, las células fotovoltaicas presentan una estructura de apilamiento de películas finas, de la que al menos una de estas películas finas posee propiedades fotovoltaicas.

En la figura 1 se representa un ejemplo de estructura de células fotovoltaicas.

Como se representa en la figura 1, en general, una célula fotovoltaica presente un apilamiento de películas dispuestas sobre un soporte aislante 12. En general, el soporte aislante 12 es una película de vidrio.

Sobre el soporte aislante 12 se deposita una película de molibdeno 14 de un grosor comprendido entre 0,5  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ . En general, la película de molibdeno 14 se deposita por evaporación a vacío o por pulverización.

25 Sobre la película de molibdeno 14 se deposita una película absorbente 16. En general, la película absorbente 16 presenta un grosor de alrededor de 2 micrómetros y se puede depositar por evaporación a vacío o por pulverización catódica.

30 Sobre la película absorbente 16 se deposita una película interfacial 18. La película interfacial 18, llamada también película amortiguadora, puede comprender sulfuro de cadmio o sulfuro de cinc depositados por vía química en disolución. La película interfacial 18 presenta un grosor comprendido, en general, entre 10 nm y 80 nm.

35 Sobre la película interfacial 18 se deposita por pulverización catódica una película de óxido de cinc ligeramente dopada 20. La película de óxido de cinc ligeramente dopada 20 presenta un grosor de alrededor de 50 nm a 100 nm.

Sobre la película de óxido de cinc ligeramente dopada 20 se deposita una película de óxido de cinc dopada con aluminio 22. Típicamente, la película de óxido de cinc dopada con aluminio 22 se deposita por pulverización a vacío de manera que presente un grosor de alrededor de 0,5  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$ .

40 El dopaje de esta película de óxido de cinc tiene como objetivo convertir esta película en un conductor de tipo n y servir como electrodo (transparente en el visible) en la cara delantera de la célula fotovoltaica.

45 Las células fotovoltaicas de las que la película absorbente 16 está constituida por compuestos de tipo  $\text{CuInSe}_2$  o  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$  presentan rendimientos de conversión que pueden llegar al 20 %.

El principal procedimiento de preparación de células fotovoltaicas de películas finas emplea vías físicas, por ejemplo, coevaporación o pulverización catódica.

50 Las propiedades fotovoltaicas de las películas finas de tipo  $\text{CuInSe}_2$  o  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$  dependen en gran medida de la composición de la película fina absorbente. Así pues, es importante poder controlar de la forma más precisa posible la composición de la película fina absorbente.

55 En el documento EP 0 574 716 A1 se propone un procedimiento de preparación de una película fina absorbente para células fotovoltaicas de tipo A-B-C<sub>2</sub> o A<sub>2</sub>-(D<sub>x</sub>E<sub>1-x</sub>)-C<sub>4</sub> que comprende las etapas de depósito de óxidos de los elementos A o B por ablación con láser sobre un sustrato de molibdeno y de templado en una atmósfera reductora que comprende un elemento del grupo 16, a una temperatura comprendida entre 400 °C y 600 °C.

60 En el documento GB 2 370 282 se propone un procedimiento de preparación de una película fina absorbente para células fotovoltaicas de tipo CIS o CIGS que comprende las etapas de electrodeposición de los elementos Cu, In y/o Ga sin oxidar sobre un sustrato de molibdeno, selenización o sulfurización y templado.

65 El documento XP000690723 es un artículo en el que se describe un procedimiento de preparación de una película fina absorbente para células fotovoltaicas de tipo CIS que comprende una etapa de electrodeposición de todos los elementos de la película, seguida de un templado a vacío a 400 °C.

En el documento DE 196 30 321 se describe un procedimiento de preparación de una película fina absorbente para

células fotovoltaicas de tipo CIS que comprende las etapas de electrodeposición de todos los elementos de la película, seguida de un templado a una temperatura de entre 100 °C y 550 °C.

5 El depósito por vía electroquímica es un procedimiento que permite mejorar el control de la composición de las películas finas de tipo  $\text{CuInSe}_2$  o  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ .

En la solicitud US 4.581.108 se describe un procedimiento de depósito de una aleación de  $\text{CuInSe}_2$  por vía electroquímica.

10 El procedimiento descrito en la solicitud US 4.581.108 comprende las etapas sucesivas siguientes:

- deposición electroquímica de una película fina de cobre (Cu) e indio (In),
- aporte de selenio (Se) por selenización con el fin de formar una película de  $\text{CuInSe}_2$ .

15 La realización de una película fina absorbente por deposición electroquímica es compleja de llevar a cabo, entre otros motivos, debido a:

- la gran diferencia de potenciales de oxidorreducción de los diferentes elementos que constituyen la película fina,
- la escasa solubilidad de las sales de indio y/o galio,
- 20 - la alta afinidad del galio por el oxígeno y
- la gran complejidad de la química del selenio.

Por tanto, existe la necesidad de proporcionar un procedimiento fácil de llevar a cabo y que permita realizar películas absorbentes cuya composición esté bien controlada.

25

### Objeto de la invención

Así pues, la invención propone un procedimiento de preparación de una película fina absorbente para células fotovoltaicas de tipo A-B-C<sub>2</sub> o A<sub>2</sub>-(D<sub>x</sub>E<sub>1-x</sub>)-C<sub>4</sub> con  $0 \leq x \leq 1$ , A es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo 11, B es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo 13, C es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo 16, D es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo 12 y E es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo 14, procedimiento que comprende las etapas sucesivas siguientes:

30

- 35 • una primera etapa de deposición electroquímica de una película fina de una mezcla de óxidos y/o de hidróxidos que comprende, para una película de tipo A-B-C<sub>2</sub>, al menos un elemento del grupo 11 y un elemento del grupo 13 o, para una película de tipo A<sub>2</sub>-(D<sub>x</sub>E<sub>1-x</sub>)-C<sub>4</sub>, al menos un elemento del grupo 11, al menos un elemento del grupo 12 si  $x > 0$ , y al menos un elemento del grupo 14 si  $x < 1$ ,
- una segunda etapa de templado de la película fina en una atmósfera reductora,
- 40 • una tercera etapa de aporte de al menos un elemento del grupo 16, con el objetivo de formar una película fina de tipo A-B-C<sub>2</sub> o A<sub>2</sub>-(D<sub>x</sub>E<sub>1-x</sub>)-C<sub>4</sub> con  $0 \leq x \leq 1$ .

De forma ventajosa, la deposición electroquímica de los elementos de los grupos 11, 12, 13 y 14 en forma de óxidos y/o de hidróxidos es más fácil de realizar y permite un mejor control de la composición final que la deposición electroquímica de esos elementos en forma no oxidada. En particular, la solución de electrolitos es más estable cuando se quieren formar los óxidos en ausencia de los elementos Se o S en disolución y, a diferencia de la deposición electroquímica de la técnica anterior, la composición química de la película fina absorbente no evoluciona con el curso del crecimiento de la película mencionada.

45

50 De forma ventajosa, se puede depositar sobre grandes superficies por una técnica de recubrimiento perfectamente establecida en el ámbito industrial y de gran interés para la producción de paneles fotovoltaicos a gran escala y coste bajo.

Un procedimiento según la invención puede comprender además una o más de las características opcionales siguientes, consideradas individualmente o en todas las combinaciones posibles:

55

- la deposición electroquímica se realiza a una temperatura superior o igual a 5 °C e inferior o igual a 95 °C;
- el templado en atmósfera reductora se realiza a una temperatura superior o igual a 300 °C e inferior o igual a 650 °C;
- 60 - el templado en atmósfera reductora tiene una duración superior o igual a 20 segundos e inferior o igual a 15 minutos;
- antes de la deposición electroquímica de la película fina, se prepara una solución acuosa que contiene una mezcla de sales de A y de B para una película de tipo A-B-C<sub>2</sub> o una mezcla de sal de A, D y/o E para una película de tipo A<sub>2</sub>-(D<sub>x</sub>E<sub>1-x</sub>)-C<sub>4</sub>, en presencia de al menos una especie donadora de oxígeno;
- 65 - la especie donadora de oxígeno está constituida por un ion nitrato, dióxígeno, peróxido de hidrógeno o iones hipoclorito;

- el elemento A es cobre plata o una mezcla de cobre y plata y C es selenio, azufre o una mezcla de selenio y azufre;
- la película fina absorbente para células fotovoltaicas es de tipo A-B-C<sub>2</sub> y B que comprende uno o más elementos seleccionados de entre indio, galio, aluminio o una de sus mezclas;
- 5 - la deposición electroquímica se realiza por la aplicación de un potencial superior o igual a -1,8 V, por ejemplo, superior o igual a -1,0 V, e inferior o igual a -0,5V, por ejemplo, inferior o igual a -0,70 V, en comparación con un electrodo de referencia de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturado a un electrodo que comprende un sustrato aislante recubierto de una película de molibdeno o una densidad de corriente comprendida entre 1 y 30 mAcm<sup>-2</sup>;
- la deposición electroquímica se realiza por la aplicación de un potencial
- 10
  - superior o igual a -1,8 V y rigurosamente inferior a -1,0 V, o
  - superior o igual a -1,0 V e inferior o igual a -0,70 V, o
  - rigurosamente superior a -0,70 V e inferior o igual a -0,5V,
- 15 en comparación con un electrodo de referencia de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturado a un electrodo que comprende un sustrato recubierto de una película de molibdeno o una densidad de corriente comprendida entre 1 y 30 mAcm<sup>-2</sup>;
- la relación de átomos de los elementos A y B en la solución de electrolitos es superior o igual a 0,2, por ejemplo, superior o igual a 0,8 e inferior o igual a 1,5, por ejemplo, inferior o igual a 1,2;
- la relación de átomos de los elementos A y B en la solución de electrolitos es:
- 20
  - superior o igual a 0,2 y rigurosamente inferior a 0,8, o
  - superior o igual a 0,8 e inferior o igual a 1,2, o
  - rigurosamente superior a 1,2 e inferior o igual a 1,5,
- 25 - la película fina absorbente para células fotovoltaicas es de tipo A-B-C<sub>2</sub> y B comprende una mezcla de indio y galio, y en la que la relación de concentraciones de indio y galio en la solución de electrolitos es superior o igual a 0,2, por ejemplo, superior o igual a 0,8, e inferior o igual a 1,5, por ejemplo, inferior o igual a 1,2; y
- la película fina absorbente para células fotovoltaicas es de tipo A-B-C<sub>2</sub> y B comprende una mezcla de indio y galio y en la que la relación de concentraciones de indio y galio en la solución de electrolitos es:
- 30
  - superior o igual a 0,2 y rigurosamente inferior a 0,8, o
  - superior o igual a 0,8 e inferior o igual a 1,2, o
  - rigurosamente superior a 1,2 e inferior o igual a 1,5.
- 35 La invención se refiere asimismo a un procedimiento de fabricación de una célula solar, que comprende un procedimiento de preparación de una película fina absorbente para células fotovoltaicas según la invención.

#### Descripción de las figuras

- 40 La invención se comprenderá mejor tras la lectura de la descripción que figura a continuación, que se proporciona únicamente a modo de ejemplo, y con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:
  - la figura 1 representa esquemáticamente un apilamiento de películas finas que forman una célula fotovoltaica,
  - la figura 2 representa las diferentes etapas de un procedimiento según la invención,
  - 45 - la figura 3 es una gráfica que ilustra la influencia del contenido en galio de la película fina absorbente sobre el rendimiento de conversión de una célula fotovoltaica que comprende una película fina absorbente de este tipo,
  - la figura 4 es una gráfica que ilustra la influencia de la duración del templado de la película fina absorbente en una atmósfera reductora sobre el rendimiento de conversión de una célula fotovoltaica que comprende una película fina absorbente de este tipo,
  - 50 - la figura 5 es una gráfica que ilustra la influencia de la temperatura de templado de la película fina absorbente en una atmósfera reductora sobre el rendimiento de conversión de una célula fotovoltaica que comprende una película fina absorbente de este tipo,
  - la figura 6 es un diagrama de difracción de rayos X de una película fina absorbente después del templado en una atmósfera reductora,
  - 55 - las figuras 7 y 8 representan perfiles de temperatura del templado en atmósfera reductora y del templado con vapor de selenio de un ejemplo de realización de la invención.

Por motivos de claridad, los diferentes elementos representados en las figuras no están necesariamente a escala.

#### Descripción detallada de la invención

- La invención se refiere a un procedimiento de preparación de una película fina absorbente para células fotovoltaicas. La película fina absorbente consiste en una aleación de tipo A-B-C<sub>2</sub> o A<sub>2</sub>-(D<sub>x</sub>,E<sub>1-x</sub>)-C<sub>4</sub> con 0 ≤ x ≤ 1 y A es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo 11, B es un elemento o un elemento seleccionado del grupo 13, C es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo 16, D es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo 12 y E es un elementos o una mezcla de elementos seleccionados del grupo 14.
- 65

Según un modo de realización de la invención, A es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados de entre el cobre (Cu) y la plata (Ag).

5 Según un modo de realización de la invención, B es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados de entre el aluminio (Al), el galio (Ga) y el indio (In).

Según un modo de realización de la invención, C es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados de entre el azufre (S) y el selenio (Se).

10 Según un modo de realización de la invención, D es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados de entre el cinc (Zn) y el cadmio (Cd).

Según un modo de realización de la invención, E es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados de entre el silicio (Si), el germanio (Ge), el estaño (Sn) y el plomo (Pb).

15 Según un modo de realización de la invención, la película fina absorbente consiste en una aleación de tipo  $Cu_pAg_{1-p}(In_xGa_yAl_z)Se_2$  con  $0 \leq p \leq 1$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$  y  $x+y+z = 1$ .

20 Según un modo de realización de la invención, la película fina absorbente consiste en una aleación de tipo  $Cu(In_xGa_{1-x})Se_2$  con  $0 \leq x \leq 1$ .

Según un modo de realización de la invención, la película fina absorbente consiste en una aleación de tipo  $Cu_2(Sn_xZn_{1-x})(Se_yS_{1-y})_4$  con  $0 \leq x \leq 1$  y  $0 \leq y \leq 1$ .

25 Como se representa en la figura 2, un procedimiento según la invención comprende:

- una etapa de deposición electroquímica S1,
- una etapa de templado en una atmósfera reductora S2 y
- una etapa de aporte S3 de al menos un elemento del grupo 16.

30 Según un modo de realización de la invención, antes de la etapa de deposición electroquímica S1, el procedimiento comprende una etapa de preparación de un electrolito.

35 De forma ventajosa, en el procedimiento según la invención se el depósito de películas de óxido de elementos A, B, D o E. Este depósito de películas de óxido y/o de hidróxidos se puede efectuar por electrolisis a baja temperatura, superior o igual a 5 °C e inferior o igual a 95 °C, y no requiere aparatos costosos de depósito a vacío o en fase de vapor.

40 El electrolito puede ser, por ejemplo, una solución acuosa que contiene una mezcla de sales de A y de B para preparar un seguimiento de la preparación de una película de tipo A-B-C<sub>2</sub> o una mezcla de sales de A, D y/o E para una película de tipo A<sub>2</sub>-(D<sub>x</sub>E<sub>1-x</sub>)-C<sub>4</sub>. Las sales son mezclas en presencia de una especie donadora de oxígeno. Según un modo de realización, las sales de los elementos A, B, D y E pueden ser nitratos. La especie donadora de oxígeno puede ser un nitrato, oxígeno gaseoso o peróxido de hidrógeno o iones hipoclorito.

45 La solución acuosa puede comprender también un soporte electrolítico para aumentar su conductividad.

De forma ventajosa, las soluciones acuosas de electrolitos según la invención son estables y no presentan tendencia a la precipitación.

50 La deposición electroquímica se puede hacer por la aplicación a un electrodo de depósito de un potencial con respecto a un electrodo de referencia o una densidad de corriente. El electrodo de depósito puede comprender una placa aislante, por ejemplo, una placa de vidrio recubierta de una película de molibdeno. El electrodo de referencia puede ser un electrodo de calomelanos saturado o un electrodo de sulfato mercurioso o un electrodo de Ag/AgCl.

55 Según un modo de realización, la deposición electroquímica se realiza a una temperatura superior o igual a 5 °C e inferior o igual a 95 °C, por ejemplo, a una temperatura superior o igual a 30 °C, preferentemente, superior o igual a 60 °C e inferior o igual a 83 °C, por ejemplo, sustancialmente igual a 80 °C.

60 Según el modo de realización, el elemento A es cobre y el elemento B se selecciona de entre indio, galio y aluminio o una de sus mezclas, la deposición electroquímica se realiza por la aplicación al electrodo de un potencial con respecto a un electrodo de referencia de sulfato mercurioso saturado superior o igual a -1,8 V, por ejemplo, superior o igual a -1 V, e inferior o igual a -0,5 V, por ejemplo, inferior o igual a -0,70 V. Asimismo, se puede aplicar una densidad de corriente comprendida entre 1,0 y 30 mAcm<sup>-2</sup>.

65 La película de óxido y/o de hidróxido se deposita sobre el electrodo que comprende un sustrato aislante recubierto de una película de molibdeno en forma de una película fina cuyo grosor se controla por la cantidad de electricidad

intercambiada durante la reacción, la temperatura de reacción y la duración de la reacción.

Las velocidades de depósito son elevadas, de alrededor de 3,5 micrómetros por hora a 25 °C y más de 10 micrómetros por hora a 80 °C.

5 Típicamente, el depósito se efectúa en disolución acuosa durante alrededor de 10 a 20 minutos y da lugar a la formación de una película de óxido de grosor comprendido entre 600 y 2.000 nanómetros, por ejemplo, entre 800 y 1.200 nanómetros.

10 La composición de la película absorbente depositada se controla, por una lado, por la composición en sales de la solución acuosa y por el potencial o la densidad de corriente aplicados al electrodo de depósito.

15 Los inventores han observado que las células fotovoltaicas obtenidas con las películas absorbentes que comprenden aleaciones de tipo A-B-C<sub>2</sub> presentan rendimientos de conversión mejorados cuando la relación de átomos de los elementos A y B en la solución de electrolitos es superior o igual a 0,2, por ejemplo, superior a 0,8, e inferior o igual a 1,5, por ejemplo, inferior o igual a 1,2, por ejemplo, inferior o igual a 1, por ejemplo, sustancialmente igual a 1.

20 Por ejemplo, en caso de que el absorbente comprenda una aleación de tipo Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)Se<sub>2</sub>, los inventores han observado que el rendimiento de conversión mejora cuando la relación de átomos de Cu/(In+Ga) se acerca a la unidad y el contenido en galio Ga/(In+Ga) es superior o igual a 0,2 e inferior o igual a 0,35, por ejemplo, sustancialmente igual a 0,3.

25 La figura 3 ilustra la influencia del contenido en galio en la película absorbente de tipo Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)S<sub>2</sub> sobre el rendimiento de conversión de la célula fotovoltaica que comprende dicha película absorbente.

Parece que el rendimiento de conversión es óptimo para un contenido en galio Ga/(In+Ga) comprendido entre 0,2 y 0,35, de forma preferente, sustancialmente igual a 0,3. Los inventores han observado por difracción de rayos X que los depósitos de óxidos y/o hidróxidos presentan un aspecto amorfo.

30 El procedimiento según la invención comprende además una etapa de templado en una atmósfera reductora de la película fina de óxido obtenida por deposición electroquímica.

35 La figura 4 ilustra la influencia de la temperatura de la etapa de templado en atmósfera reductora sobre el rendimiento de conversión de una célula fotovoltaica que comprende una película absorbente de tipo Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)S<sub>2</sub>, etapa de templado que se realiza en una atmósfera de etanol durante 20 segundos.

40 Como se ilustra en la figura 4, para aumentar el rendimiento de conversión resulta ventajoso que la etapa de templado en una atmósfera reductora se realice a una temperatura superior o igual a 300 °C e inferior o igual a 650 °C, por ejemplo, a una temperatura superior o igual a 500 °C e inferior o igual a 575 °C, por ejemplo, a una temperatura sustancialmente igual a 550 °C.

Según un modo de realización de la invención, la etapa de templado en una atmósfera reductora puede durar entre 20 segundos y 15 minutos, por ejemplo, entre 20 segundos y 5 minutos.

45 La figura 5 ilustra la influencia de la duración de la etapa de templado en atmósfera reductora sobre el rendimiento de conversión de una célula fotovoltaica que comprende una película absorbente de tipo Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)S<sub>2</sub>, etapa de templado que se realiza en una atmósfera de etanol a una temperatura de 550 °C.

50 Como se ilustra en la figura 5, para aumentar el rendimiento de conversión resulta ventajoso que la etapa de templado en una atmósfera reductora dure entre 20 segundos y 50 segundos.

La etapa de templado en una atmósfera reductora se puede llevar a cabo mediante la utilización de una mezcla de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> o de vapores de alcohol, de hidrocarburos o de vapores de amoníaco.

55 La etapa de templado en una atmósfera reductora permite la reducción de la película de óxido de aleación metálica.

60 La figura 6 es un diagrama de difracción de rayos X de un depósito de mezcla de óxido de cobre, galio e indio después de la etapa de templado en atmósfera reductora. El diagrama de difracción representado en la figura 6 permite distinguir una fase cúbica de tipo Cu<sub>9</sub>In<sub>4</sub> y Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>, así como un gran pico que corresponde al sustrato de molibdeno. El diagrama se puede catalogar como una fase mixta de Cu<sub>9</sub>(In<sub>x</sub>, Ga<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> de estructura cúbica y un parámetro intermedio entre el de Cu<sub>9</sub>In<sub>4</sub> y el de Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>.

Tal como se muestra en el diagrama de la figura 6, al final de la etapa de templado en atmósfera reductora, se han reducido todos los óxidos.

65 El procedimiento según la invención comprende además una etapa de adición de al menos un elemento del grupo

16, con el objetivo de formar una película fina de tipo A-B-C<sub>2</sub> o A<sub>2</sub>-(D<sub>x</sub>,E<sub>1-x</sub>)-C<sub>4</sub> con 0 ≤ x ≤ 1. Por ejemplo, la etapa de adición puede ser una etapa clásica de selenización que da lugar a la formación de un compuesto de tipo CIS o CIGS.

5 La invención se refiere asimismo a un procedimiento de fabricación de una célula solar que comprende la preparación de una película fina absorbente según la invención y las etapas de completar las células con una película amortiguadora de CdS, por ejemplo, por depósito por baño químico (CBD, Chemical Bath Deposition), y el depósito de la película final de óxido conductor transparente (TCO).

10 Después, se pueden caracterizar las células solares de forma clásica.

Ejemplo de preparación de una célula fotovoltaica que comprende una película absorbente de tipo Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)Se<sub>2</sub>

15 Se mezcla una solución de nitrato de cobre 15 x 10<sup>-3</sup> mol·l<sup>-1</sup>, nitrato de indio 8 x 10<sup>-3</sup> mol·l<sup>-1</sup> y nitrato de galio 8 x 10<sup>-3</sup> mol·l<sup>-1</sup> en un soporte de electrolitos de nitrato de sodio 0,1 mol·l<sup>-1</sup> a un pH de 1,86. Se fija la temperatura de la solución a 80 °C.

20 Se utiliza un electrodo de depósito constituido por una placa de vidrio recubierta de una película de molibdeno de 500 nm de grosor.

25 Se realiza una electrolisis con una diferencia de potencial de -0,825 V entre el electrodo de depósito y un electrodo de sulfato mercurioso saturado (Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturado) durante alrededor de 8 minutos. La composición de la película de óxido analizada por fluorescencia de rayos es del 44 % de átomos de cobre, el 38 % de átomos de indio y el 18 % de átomos de galio; así pues, la relación de galio/(indio+galio) es de 0,32 y la relación de cobre/(indio+galio) es de 0,8. El grosor de la película de óxido es de alrededor de 1 micrómetro.

Se efectúa un templado rápido en vapor de etanol en un horno con lámpara durante alrededor de 20 segundos a 580 °C según el perfil de temperatura representado en la figura 7.

30 Después de ese templado en una atmósfera reductora, se obtiene una película de aleación de Cu-In-Ga de estructura próxima a Cu<sub>9</sub>(In,Ga)<sub>4</sub>, como confirma el diagrama de difracción representado en la figura 6.

35 El tratamiento reductor va seguido de un templado más prolongado a presión de vapor de selenio según el perfil de temperatura representado en la figura 8.

40 Después de este segundo tratamiento térmico en vapor de selenio, el grosor de la película es de alrededor de 2,8 micrómetros, la película contiene alrededor del 21 % en mol de cobre, el 54 % en mol de selenio, el 19 % en mol de indio y el 7 % en mol de galio, es decir, una relación de átomos de (selenio/cobre+indio+galio) de alrededor de 1,2. A continuación, se somete la película a un tratamiento clásico de ataque químico con un medio de cianuro seguido del depósito de una película de CdS por depósito química.

Se deposita por pulverización catódica una película doble final de óxido de cinc ligeramente dopada seguida de una película de óxido de cinc dopada con aluminio.

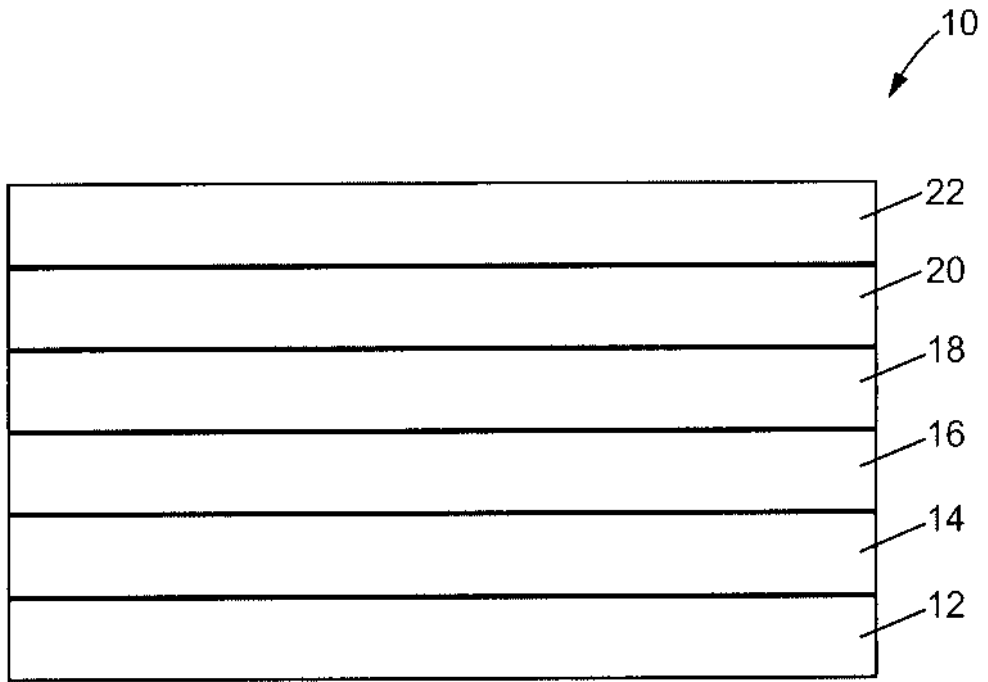
45 Se determina el rendimiento de conversión de la célula solar obtenida en un simulador solar en condiciones normales (AM 1,5).

50 El rendimiento de conversión es de alrededor del 7,8 % sobre una superficie de 0,1 cm<sup>2</sup>, la tensión de circuito abierto es de alrededor de 0,375 V, la densidad de corriente de circuito abierto es de alrededor de 35 mA·cm<sup>-2</sup> y el factor de forma de alrededor del 60 %. La invención no se limita a los modos de realización descritos y se debe interpretar de una manera no limitante y que englobe todos los modos de realización equivalentes.

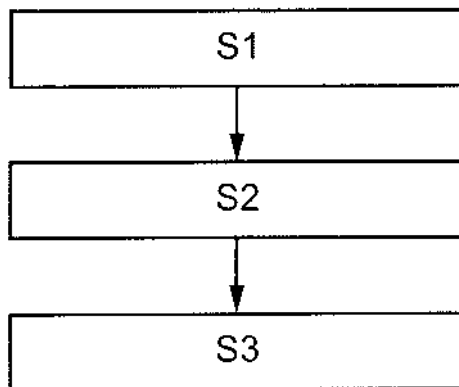
## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de preparación de una película fina absorbente para células fotovoltaicas de tipo A-B-C<sub>2</sub> o A<sub>2</sub>-(D<sub>x</sub>,E<sub>1-x</sub>)-C<sub>4</sub> con  $0 \leq x \leq 1$ , A es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo 11, B es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo 13, C es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo 16, D es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo 12 y E es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo 14, procedimiento que comprende:
- 10     • una primera etapa de deposición electroquímica de una película fina de una mezcla de óxidos y/o de hidróxidos que comprende, para una película de tipo A-B-C<sub>2</sub>, al menos un elemento del grupo 11 y un elemento del grupo 13 o, para una película de tipo A<sub>2</sub>-(D<sub>x</sub>,E<sub>1-x</sub>)-C<sub>4</sub>, al menos un elemento del grupo 11, al menos un elemento del grupo 12 si  $x > 0$ , y al menos un elemento del grupo 14 si  $x < 1$ ,
- 15     • una segunda etapa de templado de la película fina en una atmósfera reductora,
- una tercera etapa de aporte de al menos un elemento del grupo 16, con el objetivo de formar una película fina de tipo A-B-C<sub>2</sub> o A<sub>2</sub>-(D<sub>x</sub>,E<sub>1-x</sub>)-C<sub>4</sub> con  $0 \leq x \leq 1$ .
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la deposición electroquímica se realiza a una temperatura superior o igual a 5 °C e inferior o igual a 95 °C.
- 25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el templado en atmósfera reductora se realiza a una temperatura superior o igual a 300 °C e inferior o igual a 650 °C.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el templado en atmósfera reductora tiene una duración superior o igual a 20 segundos e inferior o igual a 15 minutos.
- 30 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que antes de la deposición electroquímica de la película fina, se prepara una solución acuosa que contiene una mezcla de sales de A y de B para una película de tipo A-B-C<sub>2</sub> o una mezcla de sal de A, D y/o E para una película de tipo A<sub>2</sub>-(D<sub>x</sub>,E<sub>1-x</sub>)-C<sub>4</sub>, en presencia de al menos una especie donadora de oxígeno.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la especie donadora de oxígeno está constituida por un ion nitrato, dióxido, peróxido de hidrógeno o iones hipoclorito.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que A es cobre plata o una mezcla de cobre y plata y C es selenio, azufre o una mezcla de selenio y azufre.
- 40 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la película fina absorbente para células fotovoltaicas es de tipo A-B-C<sub>2</sub> y B que comprende uno o más elementos seleccionados de entre indio, galio, aluminio o una de sus mezclas.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la deposición electroquímica se realiza por la aplicación de una densidad de corriente de entre 1 y 30 mA cm<sup>-2</sup> o de un potencial superior o igual a -1,8 V e inferior o igual a -0,5 V a un electrodo que comprende un sustrato aislante recubierto de una película de molibdeno y un electrodo de referencia de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturado.
- 50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 o 9, en el que la relación de átomos de los elementos A y B en la solución de electrolitos es superior o igual a 0,2 e inferior o igual a 1,5.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la película fina absorbente para células fotovoltaicas es de tipo A-B-C<sub>2</sub> y B comprende una mezcla de indio y galio, y en el que la relación de concentraciones de indio y galio en la solución de electrolitos es superior o igual a 0,2 e inferior o igual a 1,5.
- 55 12. Procedimiento de fabricación de una célula solar, **caracterizado porque** comprende un procedimiento de preparación de una película fina absorbente para células fotovoltaicas según una de las reivindicaciones anteriores.





**FIG. 1**



**FIG. 2**

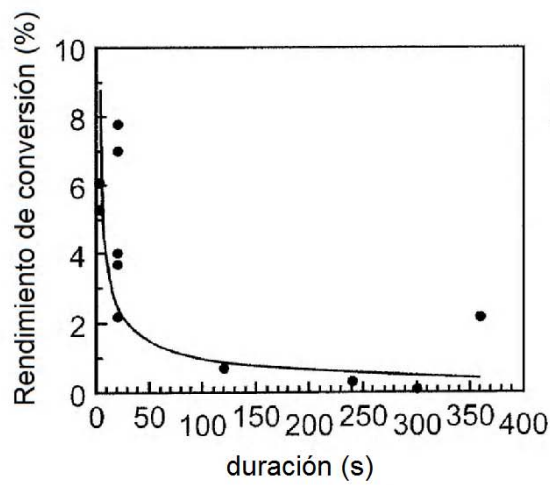
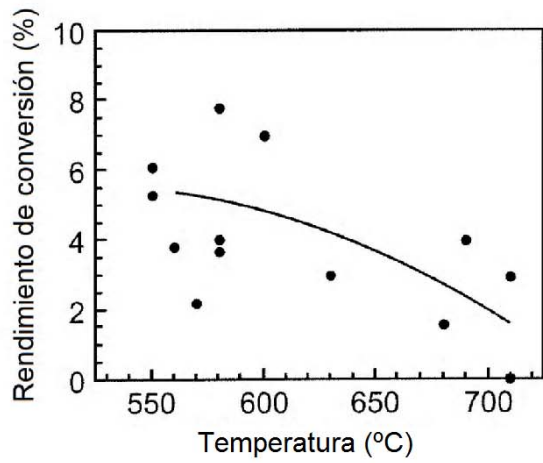
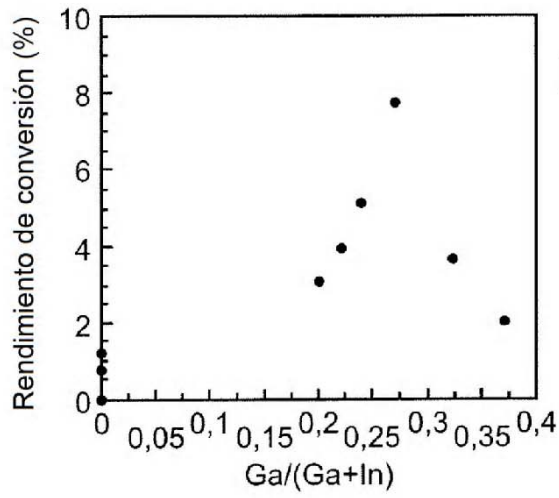


FIG. 6

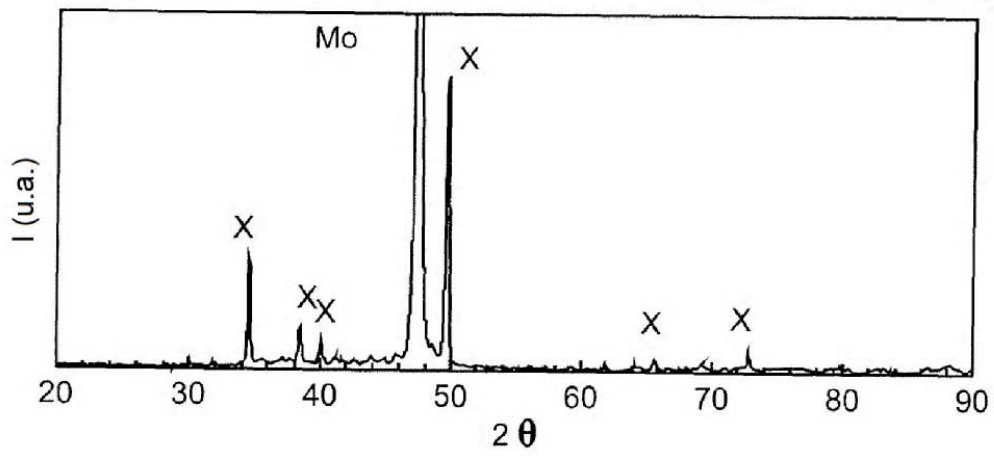


FIG. 7

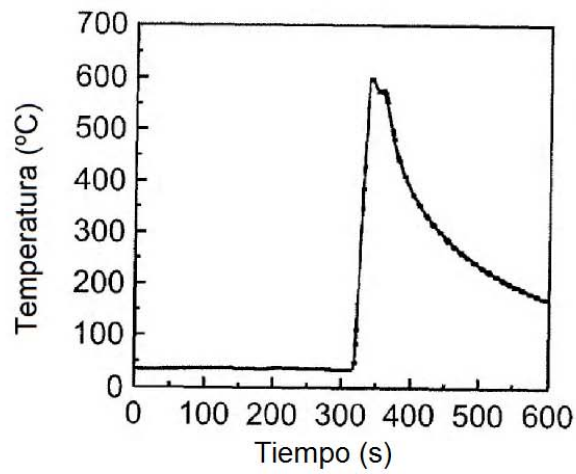


FIG. 8

