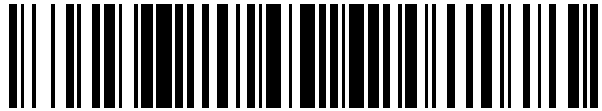


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 913**

21 Número de solicitud: 201730422

51 Int. Cl.:

C30B 19/00 (2006.01)

C23C 18/12 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

28.03.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.09.2018

71 Solicitantes:

OXOLUTIA, S.L. (100.0%)

**Parc de Recerca de la UAB - Campus de la UAB
08193 Bellaterra (Barcelona) ES**

72 Inventor/es:

**CALLEJA LAZARO, Alberto y
TAMAYO BUISAN, Ruben**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CAPAS DE ÓXIDO DE COBRE (I) SOBRE UN
SUSTRATO DE ÓXIDO METÁLICO**

57 Resumen:

Procedimiento para preparar capas de óxido de cobre (I) sobre un sustrato de óxido metálico.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar capas de óxido de cobre (I) sobre un sustrato de óxido metálico, en el que se emplean soluciones orgánicas de una sal de cobre (II) como precursor, y se lleva a cabo un tratamiento térmico en presencia de un gas inerte y oxígeno. También se refiere a las arquitecturas obtenibles mediante dicho procedimiento, y a la utilización de las mismas en aplicaciones fotovoltaicas.

ES 2 683 913 A2

**PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CAPAS DE ÓXIDO DE COBRE (I) SOBRE
UN SUSTRATO DE ÓXIDO METÁLICO**

DESCRIPCIÓN

5 Campo de la técnica

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar capas de óxido de cobre (I) sobre un óxido, que encuentran aplicación en el campo de la energía fotovoltaica.

10

Estado de la técnica anterior

La obtención de capas epitaxiales o policristalinas de óxidos funcionales en grandes superficies tiene interés en diversos sectores entre los que se pueden mencionar iluminación (LEDs de óxidos en multicapa), dispositivos electrocrómicos para ventanas inteligentes, fotovoltaica (celdas solares inorgánicas), superconductividad (cintas superconductoras epitaxiales o también llamadas de segunda generación), ferroelectricidad, piezoelectricidad, multiferroicidad, dieléctricos, termoelectricidad, catálisis, óptica, magnetoresistencia, conductores iónicos y magnetismo.

20

En el estado de la técnica se han descrito diferentes técnicas de deposición para la manufactura de capas epitaxiales o policristalinas. En general, se prefieren métodos de fabricación de costes reducidos, controlables y escalables a grandes áreas y longitudes.

25

Las técnicas de deposición de vapor físico en modo continuo tales como deposición de haz láser pulsado, pulverización de magnetrón, evaporación por haz de electrones, evaporación térmica, descarga de arco catódico, etc., son técnicas que se usan actualmente en la fabricación de capas epitaxiales o policristalinas de óxidos metálicos, tal como se describe en, por ejemplo, Ogale *et al.*, *Deposition of epitaxial Cu₂O films on (100) MgO by laser ablation and their processing using ion beams*, J. Crystal Growth, 1993, 128, 714-718; Ayyub *et al.*, *Synthesis of Nanocrystalline Material by Sputtering and Laser Ablation at Low Temperatures*, Appl. Phys. A, 2001, 73, 67-73; Yin *et al.*, *Two-dimensional growth of continuous Cu₂O thin films by magnetron sputtering*, App. Phys. Lett., 2005, 86, 061901; Darvish *et al.*, *Epitaxial growth of Cu₂O*

35

- and ZnO/Cu₂O thin films on MgO by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *J. Crystal Growth*, 2011, 319, 39-43; Li *et al.*, *Growth of single-crystalline Cu₂O (111) film on ultrathin MgO modified α -Al₂O₃ (0001) substrate by molecular beam epitaxy*, *J. Crystal Growth*, 2012, 353, 63-67; y Wee *et al.*, *Heteroepitaxial Cu₂O thin film solar cell on metallic substrates*, *Sci. Rep. Nature*, 2015, 5:16272. A pesar de ser técnicas de deposición de gran control de las estructuras finales, poseen un gran coste asociado debido a su gran coste de inmovilizado, complejo instrumental, necesidad de vacío a niveles exigentes y rendimientos moderados.
- 10 También se han descrito técnicas electroquímicas en las que se emplea una disolución precursora que contiene las especies de los metales deseados en disolución y se deposita mediante el paso de corriente eléctrica, como por ejemplo en Kim *et al.*, *Epitaxial Growth of Three-Dimensionally Mesosstructured Single-Crystalline Cu₂O via Templated Electrodeposition*, *Chem. Mater.*, 2014, 26, 7051-7058; Switzer *et al.*,
 15 *Epitaxial Electrodeposition of a Crystalline Metal Oxide onto Single-Crystalline Silicon*, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 12369-12372; Wijesundera *et al.*, *Growth and Characterisation of Potentiostatically Electrodeposited Cu₂O and Cu Thin Films*, *Thin Solid Films*, 2006, 500, 241-246; y McShane *et al.*, *Effect of Junction Morphology on the Performance of Polycrystalline Cu₂O Homojunction Solar Cells*, *J. Phys. Chem.*
 20 *Lett.*, 2010, 1, 2666-2670. En general estas técnicas requieren también de procesos posteriores de secado y cristalización de las fases de los óxidos. Su principal inconveniente es la necesidad de lavados intermedios, el empleo de sustancias peligrosas y la generación de grandes cantidades de residuos cuando los baños empleados pierden su vida útil.
- 25 La deposición de vapor químico en la que vapores controlados de especies volátiles son llevados a cámaras calientes donde se halla el sustrato, se ha empleado para preparar capas epitaxiales de óxidos metálicos. Al descomponerse dichas especies, se efectúa la cristalización de los óxidos metálicos deseados sobre el sustrato, tal como
 30 se describe, por ejemplo, en Ottoson *et al.*, *Chemical vapour deposition of Cu₂O on MgO(100) from CuI and N₂O: aspects of epitaxy*, *J. Crystal Growth*, 1995, 151, 305-311; Barreca *et al.*, *Chemical Vapor Deposition of Copper Oxide Films and Entangled Quasi-1D Nanoarchitectures as Innovative Gas Sensors*, *Sensors and Actuators B*, 2009, 141, 270-275; Maruyama *et al.*, *Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical*
 35 *Vapor Deposition from Copper Dipivaloylmethanate*, *Solar Energy Mat. Solar Cells*,

1998, 56, 85-92; y Wagner *et al.*, *Vapour phase epitaxy of Cu₂O on a-plane Al₂O₃*, Phys. Status Solidi C, 2013, 10(10), 1284-1287; . En general, estas técnicas requieren también cámaras de vacío y un control complejo de la estequiometría de los óxidos finales, obteniéndose rendimientos moderados.

5

También se ha descrito la deposición de capas de óxidos metálicos a partir de soluciones de precursores de los mismos. Este método es más simple que los anteriores en cuanto a instalaciones industriales, pero resulta más complejo con relación a la predicción del resultado, ya que se trata de un sistema multifactorial con múltiples interacciones.

10

Así, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO-A-2016/001454 se describe un procedimiento de fabricación en continuo de láminas delgadas de óxidos epitaxiales de espesores entre 10 y 5000 nm que comprende las siguientes etapas :a)

15 preparar una disolución precursora de sales metalorgánicas, seleccionada de entre disoluciones de 2,4-acetilacetatos, formiatos, acetatos, propionatos, fluoroacetatos y cloroacetatos, de los metales disueltas en un disolvente o mezcla de disolventes seleccionados de entre agua, alcoholes, ácidos carboxílicos, éteres, ésteres, alcanos y compuestos aromáticos; b) depositar la disolución precursora mediante un dispositivo

20 inyección de gotas con cabezales de impresión por chorro de tinta sobre sustratos metálicos, cerámicos o plásticos planos con orientación o textura cristalina biaxial; c) eliminar los disolventes y aditivos volátiles de las láminas depositadas sobre el sustrato mediante secado a temperaturas de entre 50 y 500° C en atmósferas seleccionadas de entre atmósferas secas, humedad ambiente, oxígeno, nitrógeno,

25 argón o mezclas no explosivas con hidrógeno, amoníaco o ácido fórmico; d) secar las láminas depositadas sobre el sustrato obtenidas en c) a temperaturas comprendidas de entre 500 y 1200° C en atmósferas seleccionadas de entre atmósferas secas, humedad ambiente, oxígeno, nitrógeno, argón o mezclas no explosivas con hidrógeno, amoníaco o ácido fórmico. En los ejemplos se describe la preparación de una capa

30 epitaxial de 10 nm del óxido Ce_{0,90}Zr_{0,010}O₂ (CZO) sobre un sustrato compuesto de una capa del óxido YSZ texturada biaxialmente y la deposición de una capa adicional epitaxial de 220 nm del óxido YBa₂Cu₃O_{7-x} sobre dicha capa de CZO.

En Halin *et al.*, *Characterizations of Cuprous Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin Coating Technique with Different Additives for the Photoelectrochemical Solar*

35

Cell, Int. J. Photoenerg., 2014, 352156, se describe una solución de acetato de cobre, isopropanol, glucopon, dietanolamina y como aditivo etilenglicol o polietilenglicol, que se aplica por centrifugación sobre óxido de estaño e indio. La capa formada se trató térmicamente a 350° C bajo una atmósfera que contenía un 5% de hidrógeno y un
5 95% de nitrógeno para obtener una única fase de óxido de cobre (I).

En Hashim *et al.*, *Electrical and Optical Properties of Copper Oxide Thin Films by Sol-Gel Technique*, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2015, 99, 012032, se describe la deposición de óxido de cobre preparado por la técnica sol-gel
10 sobre un sustrato de cuarzo mediante la técnica de aplicación por centrifugado. Se describe una solución que contiene acetato de cobre, dietanolamina, isopropanol y polietilenglicol. Se describe también la formación de una capa de óxido de cobre formada por la aplicación consecutiva de cinco capas una sobre la otra que se trataron térmicamente a 600° C.

15 En la solicitud de patente norteamericana US-A-2005/000877 se describe un procedimiento para preparar una capa de óxido metálico en el que se aplica una solución que contiene un precursor metálico y un polímero sobre un sustrato y la película obtenida se trata térmicamente en una atmósfera que contiene oxígeno para
20 eliminar dicho polímero y formar la capa de óxido. Un procedimiento análogo, pero con un tratamiento térmico en atmósfera reductora, se describe en la solicitud de patente internacional WO-A-2008/143922.

También se ha descrito el empleo de la deposición de soluciones químicas para
25 obtener capas de óxidos epitaxiales con un grosor de aproximadamente 1 nm, como por ejemplo en el artículo de revisión Obradors *et al.*, *Chemical solution route to self-assembled epitaxial oxide nanostructures*, Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 2200-2225.

30 Así pues, persiste la necesidad de disponer de un procedimiento alternativo más sencillo para la preparación de capas epitaxiales o policristalinas de óxido de cobre (I), con un grosor comprendido entre aproximadamente 50 nm y aproximadamente 100 nm para capas epitaxiales y comprendido entre aproximadamente 200 nm y aproximadamente 1000 nm para capas policristalinas, sobre un sustrato de óxido metálico a partir de soluciones orgánicas de un precursor de dicho óxido de cobre.

35

Objeto de la invención

El objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar capas de óxido de cobre (I) sobre un sustrato de óxido metálico.

5

También forma parte del objeto de la invención la arquitectura obtenible de acuerdo con dicho procedimiento.

Forma parte también del objeto de la invención la utilización de dicha arquitectura en aplicaciones fotovoltaicas.

10

Descripción de las figuras

En la Figura 1 se muestra la figura de polos de la arquitectura obtenida en el Ejemplo 1, que consiste en una capa epitaxial de óxido de cobre (I) con un crecimiento cubo sobre cubo con la reflexión (200) sobre la cara con la reflexión (100) del Nb:STO.

15

En la Figura 2 se muestra la figura de polos de la arquitectura obtenida en el Ejemplo 2, que consiste en una capa de óxido de cobre (I) epitaxial, con un crecimiento cubo sobre cubo con la reflexión (200) sobre la cara con la reflexión (111) del Nb:STO.

20

En la Figura 3 se muestra la figura de polos de la arquitectura obtenida en el Ejemplo 3, que consiste en una capa de óxido de cobre (I) epitaxial, con un crecimiento (110) sobre la cara con la reflexión (100) del óxido de magnesio.

25

En la Figura 4a se muestra el difractograma de rayos X 2θ versus χ de la capa policristalina de óxido de cobre (I) depositada sobre un sustrato de óxido de estroncio y titanio (IV) (SrTiO_3) dopado con un 0,5% en peso de niobio (Nb:STO (111)), preparada de acuerdo con el Ejemplo 4. En la Figura 4b se muestra la integración del difractograma de rayos X de la Figura 4a. En ordenadas se representa la intensidad en unidades arbitrarias y en abscisas los picos a ángulos 2θ . Se observan las diferentes caras con reflexiones a (110), (111) y (200) correspondientes al óxido de cobre (I) y la reflexión a (111) correspondiente al óxido de estroncio y titanio (IV) (SrTiO_3) dopado con un 0,5% en peso de niobio.

30

35

En la Figura 5 se muestran ciclos de iluminación ON/OFF en condiciones de un simulador solar con una irradiación espectral según la norma ASTM AM 1.5G para la capa policristalina de óxido de cobre (I) depositada sobre un sustrato de óxido de estroncio y titanio (IV) (SrTiO_3) dopado con un 0,5% en peso de niobio (Nb:STO (111)),
5 con un grosor de aproximadamente 400 nm, cuya preparación se describe en el Ejemplo 4. El voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 0,45 V se representa en ordenadas frente al tiempo expresado en minutos en abscisas. Se observa que la respuesta es estable y constante con el tiempo.

10 En la Figura 6 se representan ciclos de iluminación ON/OFF en condiciones de un simulador solar AM 1,5G para la capa policristalina de óxido de cobre (I) depositada sobre un sustrato de óxido de estroncio y titanio (IV) (SrTiO_3) dopado con un 0,5% en peso de niobio (Nb:STO (100)), con un grosor de aproximadamente 400 nm, cuya preparación se describe en el Ejemplo 5. El voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 0,5 V se
15 representa en ordenadas frente al tiempo expresado en minutos en abscisas. Se observa que la respuesta es estable y constante con el tiempo.

En la Figura 7a se muestra el difractograma de rayos X 2θ versus χ de la capa policristalina de óxido de cobre (I) depositada sobre un sustrato de óxido de magnesio
20 (100), preparada de acuerdo con el Ejemplo 6. En la Figura 7b se muestra la integración del difractograma de rayos X de la Figura 7a. En ordenadas se representa la intensidad en unidades arbitrarias y en abscisas los picos a ángulos 2θ . Se observan las diferentes caras con reflexiones a (110), (111), (200) y (211).

25 En la Figura 8 se representa la resistividad de la capa policristalina del óxido de cobre (I) sobre óxido de magnesio (100), preparada según el Ejemplo 6, en un rango de temperatura comprendido entre 200 y 400 K, según el método de L. J. Van der Pauw, *A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*, Philips Technical Rev., 1958/1959, 8, 220-224.

30

Descripción detallada de la invención

El objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar capas de óxido de cobre (I) sobre un sustrato de óxido metálico que comprende:

35 1) aplicar una solución de precursor de óxido de cobre (I) que comprende:

- i) una sal orgánica de cobre (II),
 - ii) una amina seleccionada del grupo formado por alcanolaminas y poliaminas,
 - iii) un disolvente orgánico que disuelve la sal de cobre,
sobre un sustrato de óxido metálico texturado, y
- 5 2) tratar térmicamente el sustrato recubierto con la solución obtenido en la etapa
1) en un horno precalentado a una temperatura comprendida entre 400° C y
1200° C, en presencia de un flujo de gas inerte, que comprende entre 100 ppm
y 15000 ppm de oxígeno, durante un período de tiempo comprendido entre 5
segundos y 60 minutos, en donde el paso desde temperatura ambiente hasta la
10 temperatura del horno se efectúa mediante una rampa de calentamiento
comprendida entre 1° C/s y 100° C/s.

Los autores de la presente invención han desarrollado un procedimiento para preparar
capas epitaxiales o policristalinas de óxido de cobre (I) sobre un sustrato de óxido
15 metálico con un grosor comprendido entre aproximadamente 50 nm y
aproximadamente 1000 nm, que permite la preparación de arquitecturas apropiadas
para ser utilizadas en aplicaciones fotovoltaicas con un método efectuado bajo presión
atmosférica, empleando una instrumentación sencilla y de bajo coste, que permite la
manufactura aditiva, con un control volumétrico de la deposición de la solución, que es
20 de fácil escalado y que permite modificar la composición de la solución fácilmente, e
incorporar aditivos y dopantes para obtener materiales con diversas características
aplicativas. El procedimiento de la invención permite obtener capas epitaxiales o capas
policristalinas mediante una única deposición para las primeras, o mediante
deposiciones consecutivas para las segundas.

25 A lo largo de la presente descripción, así como en las reivindicaciones, las expresiones
en singular, habitualmente precedidas de los artículos “un”, “una”, “el” o “la”, incluyen
también, en forma general, el plural, a no ser que el contexto indique claramente lo
contrario.

30 A lo largo de la presente descripción, el término “aproximadamente” referida a un
cierto valor, indica que se acepta una variación de $\pm 10\%$ de dicho valor.

Capas epitaxiales

35

Una capa epitaxial (del griego *epi* que significa encima, y *taxís*, que significa de forma ordenada) es el resultado del crecimiento de una capa cristalina de un compuesto sobre un sustrato cristalino, de modo que adopta la misma estructura cristalina que éste. El sustrato actúa como un cristal de siembra, para poder obtener una orientación bien definida con respecto a la estructura cristalina del mismo. Si la capa epitaxial se deposita sobre el mismo compuesto se denomina homoepitaxia, en caso contrario se denomina heteroepitaxia. En el procedimiento de la invención, preferiblemente se preparan capas epitaxiales de óxido de cobre (I) sobre sustratos monocristalinos diferentes de éste.

5

10

Mediante el procedimiento de la invención se pueden preparar capas epitaxiales con un grosor comprendido entre aproximadamente 50 nm y aproximadamente 100 nm, y capas policristalinas con un grosor comprendido entre aproximadamente 200 nm y aproximadamente 1000 nm de forma sencilla.

15

La preparación de capas epitaxiales y policristalinas ha encontrado aplicación en el campo de la nanotecnología y en la fabricación de semiconductores. Las arquitecturas de capas epitaxiales y policristalinas de óxido de cobre (I) obtenidas mediante el procedimiento de la invención sobre un sustrato de óxido metálico, preferiblemente óxido de magnesio u óxido de estroncio y titanio (IV) dopado con un 0,5% de niobio, son apropiadas para ser empleadas en aplicaciones fotovoltaicas.

20

Capas policristalinas

25

En una realización preferida, la aplicación de la solución de precursor según la etapa 1) y el tratamiento térmico según la etapa 2) tiene lugar de forma repetida entre 1 y 10 veces, preferiblemente entre 4 y 8 veces. De este modo se consigue un grosor comprendido entre aproximadamente 200 nm y aproximadamente 1000 nm.

30

Las capas policristalinas se obtienen por aplicaciones repetidas sobre una primera capa epitaxial, seguida cada una de ellas del tratamiento térmico según las condiciones del procedimiento de la invención. Mediante dicho procedimiento se pueden obtener capas policristalinas con un grosor comprendido entre aproximadamente 200 nm y aproximadamente 1000 nm, preferiblemente entre aproximadamente 400 nm y aproximadamente 900 nm.

35

Las capas policristalina de óxido de cobre (I) se pueden caracterizar mediante difracción de rayos X, tal como se muestra en las figuras 4a, 4b, 7a y 7b, correspondientes a las capas policristalinas obtenidas en los Ejemplos 4 y 6
5 respectivamente.

Solución de un precursor de óxido de cobre (I)

En el procedimiento de la invención se emplea una solución de un precursor de óxido
10 de cobre (I) en un medio no acuoso.

El precursor de óxido de cobre (I) es una sal orgánica de cobre (II) que se selecciona preferiblemente del grupo formado por sales de cobre (II) y ácidos carboxílicos C₁-C₁₆ lineales o ramificados; ácidos carboxílicos C₇-C₁₆ alicíclicos, y ácidos aromáticos,
15 como, por ejemplo, fórmico, acético, propiónico, butírico, pentanoico, hexanoico, heptanoico, octanoico, 2-etilhexanoico, nonanoico, isononanoico, decanoico, neodecanoico, láurico, mirístico, palmítico, ciclohexanocarboxílico, , metilciclohexanocarboxílico, nafténico, o benzoico, más preferiblemente es acetato de cobre (II). Generalmente se emplea una concentración de cobre (II) comprendida entre
20 0,1 M y 5 M, más preferiblemente entre 0,2 M y 1 M, aún más preferiblemente entre 0,4 M y 0,6 M, y aún más preferiblemente entre 0,45 M y 0,55 M.

El disolvente para preparar la solución del precursor se selecciona de entre el grupo formado por alcoholes C₁-C₆, glicoles, y monoéteres de glicoles. Entre los alcoholes se
25 pueden citar metanol, etanol, propanol, isopropanol, *n*-butanol, isobutanol, *sec*-butanol, *n*-pentanol, isopentanol, 2-pentanol, neopentanol, *tert*-pentanol, *n*-hexanol, 2-hexanol. Entre los glicoles se pueden citar: etilenglicol, propilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol. Entre los monoéteres de glicoles se pueden citar etilenglicol éter monometílico, etilenglicol éter monoetílico, etilenglicol
30 éter monopropílico, etilenglicol éter monobutílico, etilenglicol éter monohexílico, dietilenglicol éter monobutílico, dietilenglicol éter monohexílico, y trietilenglicol éter monobutílico.

El disolvente puede ser seleccionado de forma arbitraria para asegurar que la sal
35 orgánica de cobre (II) queda en forma solubilizada. En caso necesario se puede

emplear una combinación de disolventes para obtener la viscosidad, el comportamiento reológico, y la estabilidad requerida para el procedimiento de la invención. En el caso de que la sal orgánica de cobre (II) sea acetato, el disolvente se selecciona preferiblemente del grupo formado por metanol, etanol, *n*-propanol y *n*-butanol, más preferiblemente es *n*-butanol.

La amina que se añade a la solución del precursor se selecciona preferiblemente del grupo formado por alcanolaminas, como, por ejemplo, monoetanolamina, dietanolamina, y trietanolamina; y poliaminas, como, por ejemplo, etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetraamina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenheptamina (PEHA), hexaetilenheptamina (HEPA), propilendiamina, dipropilendiamina, tripropilendiamina, tetrapropilendiamina, pentapropilendiamina, etilenpropilendiamina, o dietilenpropilendiamina, más preferiblemente es una alcanolamina, y aún más preferiblemente es dietanolamina. Generalmente el contenido de amina se encuentra comprendido entre el 2% v/v y el 10% v/v, preferiblemente entre el 3% v/v y el 8% v/v, y más preferiblemente entre el 5% v/v y el 7% v/v.

Opcionalmente, la solución del precursor comprende adicionalmente un ácido orgánico seleccionado del grupo formado por ácidos carboxílicos C₁-C₁₆ lineales o ramificados; ácidos carboxílicos C₇-C₁₆ alicíclicos, y ácidos aromáticos, como, por ejemplo, fórmico, acético, propiónico, butírico, pentanoico, hexanoico, heptanoico, octanoico, 2-etilhexanoico, nonanoico, isononanoico, decanoico, neodecanoico, láurico, mirístico, palmítico, ciclohexanocarboxílico, metilciclohexanocarboxílico, nafténico, o benzoico, preferiblemente se añade ácido propiónico. Generalmente, cuando está presente, el contenido de ácido orgánico se encuentra comprendido entre el 15% v/v y el 35% v/v, preferiblemente entre el 20% v/v y el 30% v/v, y más preferiblemente entre el 24% v/v y el 28% v/v.

30 Sustrato de óxido metálico

El sustrato de óxido metálico que se emplea en el procedimiento de la invención es un óxido metálico texturado, esto es, orientado. Entre los óxidos metálicos texturados que se pueden emplear en el procedimiento de la invención se cuentan: SrTiO₃, MgO, LaAlO₃, Al₂O₃, NdGaO₃, ZrO₂Y (YSZ), SrLaGaO₄, YAlO₃, Gd₃Ga₅O₁₂,

(LaAlO₃)_{0.3}(Sr₂TaAlO₆)_{0.7} (LSAT), opcionalmente dopados con Nb o elementos de tierras raras. Preferiblemente se emplea MgO o SrTiO₃, dopado con un 0,5% en peso de Nb, y más preferiblemente sobre la cara (100) de óxido de magnesio, denominado óxido de magnesio (100), y sobre las caras (100) o (111) del óxido de estroncio y titanio (IV) dopado con un 0,5% en peso de niobio, denominados óxido de estroncio y titanio (IV) dopado con un 0,5% en peso de niobio (100) y óxido de estroncio y titanio (IV) dopado con un 0,5% en peso de niobio (111), respectivamente. Estos óxidos son asequibles comercialmente a través de compañías como, por ejemplo, MaTeck, CrysTec, Umicore, Alineason, o Solar Tectic.

10

Cuando el óxido metálico es óxido de magnesio (MgO), la solución de precursor de óxido de cobre (II) no incluye generalmente un ácido carboxílico, mientras que cuando el óxido metálico es óxido de estroncio y titanio (IV) (SrTiO₃) dopado con un 0,5% de niobio, dicha solución preferiblemente comprende un ácido orgánico seleccionado del grupo formado por ácidos carboxílicos C₁-C₁₆ lineales o ramificados; ácidos carboxílicos C₇-C₁₆ alicíclicos, y ácidos aromáticos, como, por ejemplo, fórmico, acético, propiónico, butírico, pentanoico, hexanoico, heptanoico, octanoico, 2-etilhexanoico, nonanoico, isononanoico, decanoico, neodecanoico, láurico, mirfístico, palmítico, ciclohexanocarboxílico, , metilciclohexanocarboxílico, nafténico, o benzoico, preferiblemente ácido propiónico. Generalmente, cuando está presente, el contenido de ácido orgánico se encuentra comprendido entre el 15% v/v y el 35% v/v, preferiblemente entre el 20% v/v y el 30% v/v, y más preferiblemente entre el 24% v/v y el 28% v/v.

25 El sustrato de óxido metálico generalmente se limpia con un disolvente como, por ejemplo, acetona antes de ser empleado en el procedimiento de la invención. Con este pretratamiento se elimina la suciedad o polvo que pudiera estar en la superficie de dicho sustrato.

30 En una realización preferida, el sustrato de óxido metálico se activa mediante plasma en un dispositivo como, por ejemplo, UVO-CLEANER Modelo 42 SERIES (Jelight Company Inc.), preferiblemente durante un período comprendido entre 5 y 20 minutos, más preferiblemente entre 7 y 15 minutos, y aún más preferiblemente aproximadamente 10 minutos.

35

Aplicación de la solución

En el procedimiento de la invención, la solución de un precursor de óxido de cobre (I) se aplica sobre el sustrato de óxido metálico mediante, por ejemplo, inyección de tinta (5 *inkjet*), pulverización (*spraying*), inmersión (*dip coating*), o centrifugado (*spin coating*). Preferiblemente se aplica por inyección de tinta.

En esta realización preferida de inyección de tinta, la deposición de la solución de un precursor se efectúa mediante cabezales de impresión por chorro de tinta, que (10 permiten el control de la densidad superficial de gotas que conducen a los grosores de las capas deseados después de la etapa de tratamiento térmico.

Tratamiento térmico

En el procedimiento de la invención, una vez depositada la solución del precursor de óxido de cobre (I) sobre el sustrato de óxido metálico se efectúa un tratamiento térmico en un horno, precalentado a una temperatura comprendida entre 400° C y 1200° C, preferiblemente entre 700° C y 900° C, y más preferiblemente aproximadamente 800° C. El sustrato, mantenido a temperatura ambiente después de la aplicación de la (20 solución del precursor, se introduce en el horno empleando habitualmente una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura del horno, comprendida entre 1° C/s y 100° C/s, preferiblemente entre 5° C/s y 50° C/s, más preferiblemente entre 8° C/s y 20° C/s, y aún más preferiblemente entre 10° C/s y 15° C/s.

25 Durante el tratamiento térmico, se hace pasar por el horno un flujo de gas inerte, como, por ejemplo, argón, xenón, o nitrógeno, preferiblemente nitrógeno, que comprende entre 100 y 5000 ppm de oxígeno, preferiblemente 200 ppm, durante un período de tiempo comprendido entre 5 segundos y 60 minutos, preferiblemente entre (30 1 minuto y 20 minutos, más preferiblemente entre 8 minutos y 12 minutos, y aún más preferiblemente aproximadamente 10 minutos. El flujo de gas inerte está generalmente comprendido entre 0,2 L/min y 1,2 L/min, preferiblemente entre 0,4 L/min y 0,8 L/min, y más preferiblemente es aproximadamente 0,6 L/min, y aún más preferiblemente aproximadamente 0,6 L/Min de nitrógeno.

35

El tratamiento térmico se puede llevar a cabo en diferentes tipos de horno como, por ejemplo, horno tubular, horno de vacío, mufla, placas calefactoras, horno de microondas, u horno de inducción. Preferiblemente se emplea un horno tubular, que está disponible comercialmente a través de diversas compañías, como, por ejemplo, Nabertherm.

En una realización preferida, el procedimiento de la invención comprende:

1) aplicar una solución de precursor de óxido de cobre (I) que comprende:

- i) acetato de cobre (II), en donde preferiblemente la concentración de cobre (II) está comprendida entre 0,1 M y 5 M, más preferiblemente entre 0,2 M y 1 M, aún más preferiblemente entre 0,4 M y 0,6 M, y aún más preferiblemente entre 0,45 M y 0,55 M,
- ii) dietanolamina, en donde preferiblemente el contenido de amina está comprendido entre el 2% v/v y el 10% v/v, preferiblemente entre el 3% v/v y el 8% v/v, y más preferiblemente entre el 5% v/v y el 7% v/v,
- iii) *n*-butanol, y
- iv) ácido propiónico, en donde preferiblemente el contenido de ácido orgánico está comprendido entre el 15% v/v y el 35% v/v, preferiblemente entre el 20% v/v y el 30% v/v, y más preferiblemente entre el 24% v/v y el 28% v/v,

sobre óxido de estroncio y titanio (IV) dopado con un 0,5% en peso de Nb (100) o sobre óxido de estroncio y titanio (IV) dopado con un 0,5% en peso de Nb (111), y

- 2) tratar térmicamente el sustrato recubierto con la solución obtenido en la etapa 1) en un horno tubular precalentado a una temperatura comprendida entre 400° C y 900° C, en presencia de un flujo de gas inerte, que comprende entre 100 y 15000 ppm de oxígeno, preferiblemente aproximadamente 200 ppm, durante un período de tiempo comprendido entre 5 segundos y 60 minutos, preferiblemente 10 minutos, en donde el paso desde temperatura ambiente hasta la temperatura del horno se efectúa mediante una rampa de calentamiento comprendida entre 1° C/s y 100° C/s, preferiblemente entre 10 y 15° C/s.

En el caso particular de preparar una capa epitaxial, en el que se efectúa una única aplicación de la solución de precursor según la etapa 1), la temperatura está

comprendida entre 700° C y 900° C, preferiblemente aproximadamente 800° C. En otra realización preferida el procedimiento de la invención se emplea para preparar capas policristalinas y comprende repetir la aplicación de la etapa 1) y el tratamiento térmico de la etapa 2) entre 1 y 10 veces, preferiblemente entre 4 y 8 veces. Preferiblemente el
5 tratamiento térmico de la primera aplicación se efectúa a una temperatura comprendida entre 400° C y 700° C, y el resto de aplicaciones se efectúa a una temperatura comprendida entre 700° C y 900° C, preferiblemente aproximadamente 800° C. Así se obtiene un grosor comprendido entre aproximadamente 200 nm y aproximadamente 1000 nm.

10

En otra realización preferida, el procedimiento de la invención comprende:

1) aplicar una solución de precursor de óxido de cobre (I) que comprende:

i) acetato de cobre (II), en donde preferiblemente la concentración de cobre (II) está comprendida entre 0,1 M y 5 M, más preferiblemente
15 entre 0,2 M y 1 M, aún más preferiblemente entre 0,4 M y 0,6 M, y aún más preferiblemente entre 0,45 M y 0,55 M,

ii) dietanolamina, en donde preferiblemente el contenido de amina está comprendido entre el 2% v/v y el 10% v/v, preferiblemente entre el 3% v/v y el 8% v/v, y más preferiblemente entre el 5% v/v y el 7% v/v,

20

iii) *n*-butanol,

sobre óxido de magnesio (100), y

2) tratar térmicamente el sustrato recubierto con la solución obtenido en la etapa 1) en un horno tubular precalentado a una temperatura comprendida entre 700° C y 900° C, preferiblemente aproximadamente 800° C en presencia de un flujo
25 de gas inerte, que comprende entre 100 y 15000 ppm de oxígeno, preferiblemente aproximadamente 200 ppm, durante un período de tiempo comprendido entre 5 segundos y 60 minutos, preferiblemente 10 minutos, en donde el paso desde temperatura ambiente hasta la temperatura del horno se efectúa mediante una rampa de calentamiento comprendida entre 1° C/s y 100°
30 C/s, preferiblemente entre 10 y 15° C/s.

En otra realización preferida el procedimiento de la invención comprende repetir la aplicación de la etapa 1) y el tratamiento térmico de la etapa 2) entre 1 y 10 veces, preferiblemente entre 4 y 8 veces. Así se obtiene un grosor comprendido entre
35 aproximadamente 200 nm y aproximadamente 1000 nm.

Arquitectura

También forma parte del objeto de la invención la arquitectura obtenible de acuerdo
5 con el procedimiento de la invención.

En el procedimiento de la invención, con una primera aplicación de la solución de
precursor metálico, se obtiene una capa epitaxial de óxido de cobre (I) sobre un
sustrato de óxido metálico. En cambio, si se aplican capas consecutivas se obtiene
10 una capa policristalina de óxido de cobre (I) sobre dicho sustrato de óxido metálico.
Cada una de dichas estructuras laminares se denomina arquitectura.

Las capas epitaxiales se caracterizan mediante la medición de figuras de polos
empleando un difractor de rayos X con detector bidimensional para analizar la
15 textura cristalográfica, como por ejemplo, el dispositivo Bruker-AXS, modelo D8
Advance, con un tubo de rayos X KFL, Cu 2K(λ (CuK α) = 1,541840 Å, con unas
condiciones de 40 kV y 40 mA, y colimadores de 0,05 mm, 0,1 mm, 0,3 mm y 0,5 mm.

De este modo se puede acceder a los ángulos Φ (Phi) y X (Chi), que son las
20 coordenadas polares de las figuras de polos. La figura de polos es una función de
distribución angular de una dirección cristalográfica dada con respecto al sistema de
referencia de la muestra. La proyección estereográfica permite representar en un
plano tanto direcciones cristalográficas como direcciones asociadas a la muestra.

25 La textura es una variable que caracteriza la microestructura de los materiales, de
modo que en ciencia de los materiales, la textura cristalográfica es la distribución de
orientaciones cristalinas en un policristal. Dicha distribución resulta de las condiciones
de formación del policristal.

30 El procedimiento de la invención permite preparar capas epitaxiales de óxido de cobre
(II) sobre óxidos metálicos texturados, tal como se observa en las Figuras 1, 2 y 3, que
son las figuras de polos de las arquitecturas preparadas en los Ejemplos 1, 2 y 3 de
acuerdo con el procedimiento de la invención.

La aplicación repetida del procedimiento de la invención conduce a la obtención de una capa policristalina de óxido de cobre (I). Esto es, la aplicación consecutiva de la solución del precursor del óxido de cobre (I) sobre el óxido metálico y el posterior tratamiento térmico permite la preparación de capas policristalinas de óxido de cobre (I) que también se pueden caracterizar por medio de la difracción de rayos X.

Ensayos de aplicación

Forma parte también del objeto de la invención la utilización de dicha arquitectura en aplicaciones fotovoltaicas como, por ejemplo, placas solares.

Las capas de óxido de cobre (I) depositadas sobre óxidos metálicos texturados tienen aplicación en el sector de la energía fotovoltaica. Así, las capas policristalinas de óxido de cobre (I) depositadas sobre óxido de estroncio y titanio (IV) (SrTiO_3) dopado con un 0,5% en peso de Nb (111) y (100) presentan un valor de voltaje en circuito abierto de entre 0,45 V y 0,50 V en ciclos de iluminación de acuerdo con la irradiación espectral de la norma ASTA AM 5.1. Dicho valor se mantiene estable y constante con el tiempo.

El procedimiento de la invención permite sorprendentemente preparar capas epitaxiales o policristalinas de óxido de cobre (I) sobre un sustrato de óxido metálico texturado con un grosor comprendido entre aproximadamente 50 nm y aproximadamente 1000 nm mediante un procedimiento sencillo, que permite una implementación industrial relativamente fácil, ya que se trabaja bajo presión atmosférica, empleando unos materiales y una instrumentación simples y de bajo coste.

A continuación, se proporcionan varios ejemplos a modo ilustrativo aunque no limitativo de la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de una capa epitaxial de óxido de cobre (I) sobre óxido de estroncio y titanio (IV) dopado con niobio (Nb:STO (100))

Se preparó la solución del precursor del óxido de cobre (I) por disolución de acetato de cobre (I) en *n*-butanol a una concentración 0,5 M. A dicha disolución se añadió un

6.25% v/v de dietanolamina y un 26% v/v de ácido propiónico de una pureza del 99.5%, y se mantuvo en agitación unos minutos hasta homogeneización completa.

5 Se cogió un sustrato de óxido de estroncio y titanio (IV) (SrTiO_3) dopado con un 0,5% en peso de Nb (Nb:STO (100)) de unas dimensiones de 5x5x0,2, expresadas en mm, y se lavó con acetona empleando un baño de ultrasonidos, y fue sometido a una activación con plasma en un dispositivo UVO-CLEANER Modelo 42 SERIES (Jelight Company Inc.), durante un período de tiempo de aproximadamente 10 minutos.

10 A continuación, dicho sustrato se situó en el centro del spinner, y sobre el mismo se depositó un volumen de 14 μL de la solución del precursor anteriormente preparada. Para obtener una distribución uniforme de dicha solución, se aplicó una velocidad angular de 6000 rpm con una aceleración de 3000 rpm/s durante 2 minutos.

15 Una vez distribuida la solución sobre el sustrato, se situó el sustrato recubierto en el extremo de un horno tubular precalentado a una temperatura de aproximadamente 800° C, y se introdujo en el centro del horno con la ayuda de una varilla metálica en 1 minuto. El sustrato se mantuvo un período de tiempo de aproximadamente 10 minutos, durante el cual se aplicó un caudal constante de 0,6 L/min de nitrógeno, con 200 ppm
20 de oxígeno.

En esta etapa se produjo la descomposición de la materia orgánica por pirólisis y la formación y crecimiento epitaxial de la capa de óxido de cobre (I). Transcurridos los 10 minutos, se empujó la muestra desde el centro hasta el extremo del horno con la
25 ayuda de la varilla, y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

La capa resultante de óxido de cobre (I) obtenida era epitaxial, con un crecimiento cubo sobre cubo con la reflexión (200) sobre la cara con la reflexión (100) del Nb:STO. En la Figura 1 se muestra la figura de polos correspondiente a dicha capa, registrada
30 en el dispositivo Bruker-AXS, modelo D8 Advance, con un tubo de rayos x KFL, Cu 2K(λ ($\text{CuK}\alpha$) = 1,541840 Å, con unas condiciones de 40 kV y 40 mA, y colimadores de 0,05 mm, 0,1 mm, 0,3 mm y 0,5 mm.

La capa obtenida tenía un grosor comprendido entre 20 y 200 nm.
35

Ejemplo 2: Preparación de una capa epitaxial de óxido de cobre (I) sobre un sustrato de óxido de estroncio y titanio (IV) dopado con niobio (Nb:STO (111))

5 Siguiendo un procedimiento sustancialmente análogo al descrito en el Ejemplo 1, se preparó capa epitaxial de óxido de cobre (I) a partir de la solución de precursor de óxido de cobre (I), descrita en el mismo ejemplo, sobre un sustrato de óxido de estroncio y titanio (IV) (SrTiO_3) dopado con un 0,5% en peso de niobio (Nb:STO (111)).

10 Se obtuvo una capa de óxido de cobre (I) epitaxial, con un crecimiento de la cara (110) del óxido de cobre (I) sobre la cara (111) del Nb:STO. En la Figura 2 se muestra la figura de polos correspondiente a dicha capa, registrada en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

15 La capa obtenida tenía un grosor comprendido entre 40 y 300 nm.

Ejemplo 3: Preparación de una capa epitaxial de óxido de cobre (I) sobre un sustrato monocristalino de óxido de magnesio (100)

20 Siguiendo un procedimiento sustancialmente análogo al descrito en el Ejemplo 1, se preparó capa epitaxial de óxido de cobre (I) sobre un sustrato de óxido de magnesio en la cara con la reflexión (100).

25 La solución del precursor del óxido de cobre (I) se preparó por disolución de acetato de cobre (I) en *n*-butanol a una concentración 0,47 M. A dicha disolución se añadió un 5,3% v/v de dietanolamina, y se mantuvo en agitación unos minutos hasta homogeneización completa.

30 Se obtuvo una capa de óxido de cobre (I) epitaxial, con un crecimiento con la reflexión (110) en la cara con la reflexión (100) del óxido de magnesio. En la Figura 3 se muestra la figura de polos correspondiente a dicha capa, registrada en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

La capa obtenida tenía un grosor comprendido entre 20 y 300 nm.

Ejemplo 4: Preparación de una capa policristalina de óxido de cobre (I) sobre un sustrato de óxido de estroncio y titanio (IV) dopado con niobio (Nb:STO (111))

5 Siguiendo un procedimiento sustancialmente análogo al descrito en el Ejemplo 1, se depositó una capa epitaxial de óxido de cobre (I) sobre un sustrato de óxido de estroncio y titanio (IV) (SrTiO_3) dopado con un 0,5% en peso de niobio (Nb:STO (111)). Para obtener una distribución uniforme de dicha solución, en este caso se aplicó una velocidad angular de 3000 rpm con una aceleración de 1500 rpm/s durante 2 minutos. El tratamiento térmico se llevó a cabo a una temperatura de 450° C durante 10

10 minutos con un flujo de 0,6 L/min de nitrógeno. La muestra se introdujo en el centro del horno precalentado con la ayuda de una varilla metálica en 1 minuto. Tras el tratamiento, la muestra fue retirada del horno y se mantuvo a temperatura ambiente hasta que se enfrió.

15 Se llevó a cabo una segunda deposición aplicando una velocidad angular de 6000 rpm con una aceleración de 3000 rpm/s durante 2 minutos. El tratamiento térmico se llevó a cabo a una temperatura de 800° C durante 10 minutos con un flujo de 0,6 L/min de nitrógeno. La muestra se introdujo en el centro del horno precalentado con la ayuda de una varilla metálica en 1 minuto. Tras el tratamiento, la muestra fue retirada del horno

20 y se mantuvo a temperatura ambiente hasta que se enfrió.

Así se obtuvo una capa policristalina de óxido de cobre (I) sobre un sustrato de óxido de estroncio y titanio (IV) (SrTiO_3) dopado con un 0,5% en peso de niobio (Nb:STO (111)), con un grosor de aproximadamente 400 nm.

25

En las Figuras 4a y 4b se muestra el difractograma de rayos X de la capa policristalina obtenida en el ejemplo, registrado en las mismas condiciones que las descritas en el Ejemplo 1.

30 Se midieron las propiedades fotoeléctricas en un simulador solar en condiciones AM1,5G. Se obtuvo un valor de voltaje en circuito abierto (V_{oc}) de 0,45 V. En la Figura 5 se muestra el valor de V_{oc} aplicando ciclos de iluminación. Se observó que la respuesta era estable y constante con el tiempo.

Ejemplo 5: Preparación de una capa policristalina de óxido de cobre (I) sobre un sustrato de óxido de estroncio y titanio (IV) dopado con niobio (Nb:STO (100))

5 Siguiendo un procedimiento sustancialmente análogo al descrito en el Ejemplo 4, se depositó una capa policristalina de óxido de cobre (I) sobre un sustrato de sobre un sustrato de óxido de estroncio y titanio (IV) (SrTiO_3) dopado con un 0,5% en peso de niobio (Nb:STO (100)). Se obtuvo una capa policristalina con un grosor de aproximadamente 400 nm.

10 Se midieron las propiedades fotoeléctricas en un simulador solar en condiciones AM1,5G. Se obtuvo un valor de voltaje en circuito abierto (V_{oc}) de 0,5 V. En la Figura 6 se muestra el valor de V_{oc} aplicando ciclos de iluminación. También es este caso se observó que la respuesta era estable y constante con el tiempo.

15 Ejemplo 6: Preparación de una capa policristalina de óxido de cobre (I) sobre un sustrato monocristalino de óxido de magnesio (100)

20 Siguiendo un procedimiento sustancialmente análogo al descrito en el Ejemplo 1, se preparó capa policristalina de óxido de cobre (I) sobre un sustrato de óxido de magnesio en la cara con la reflexión (100). Para obtener una distribución uniforme de dicha solución, en este caso se aplicó una velocidad angular de 3000 rpm con una aceleración de 1500 rpm/s durante 2 minutos.

25 Este procedimiento se repitió 6 veces consecutivas y se obtuvo una capa policristalina de óxido de cobre (I) sobre un sustrato de óxido de magnesio en la cara con la reflexión (100) con un grosor de aproximadamente 900 nm.

30 En las Figuras 7a y 7b se se muestra el difractograma de rayos X de la capa policristalina obtenida en el ejemplo, registrado en las mismas condiciones que las descritas en el Ejemplo 1.

En la Figura 8 se muestra la resistividad del óxido de cobre (I) sobre óxido de magnesio (100) en un rango de temperatura comprendido entre 200 y 400 K, según el método de Van der Pauw.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar capas de óxido de cobre (I) sobre un sustrato de óxido metálico, caracterizado porque comprende:

- 5 1) aplicar una solución de precursor de óxido de cobre (I) que comprende:
- i) una sal orgánica de cobre (II),
 - ii) una amina seleccionada del grupo formado por alcanolaminas y poliaminas,
 - iii) un disolvente orgánico que disuelve la sal de cobre,
- 10 sobre un sustrato de óxido metálico texturado, y
- 2) tratar térmicamente el sustrato recubierto con la solución obtenido en la etapa 1) en un horno precalentado a una temperatura comprendida entre 400° C y 1200° C, en presencia de un flujo de gas inerte, que comprende entre 100 ppm y 15000 ppm de oxígeno, durante un período de tiempo comprendido entre 5
- 15 segundos y 60 minutos, en donde el paso desde temperatura ambiente hasta la temperatura del horno se efectúa mediante una rampa de calentamiento comprendida entre 1° C/s y 100° C/s.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el precursor de óxido de cobre (I) es una sal orgánica de cobre (II) que se selecciona del grupo formado por sales de cobre (II) y ácidos carboxílicos C₁-C₁₆ lineales o ramificados; ácidos carboxílicos C₇-C₁₆ alicíclicos, y ácidos aromáticos.

20

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el ácido de la sal orgánica de cobre (II) se selecciona de entre el grupo formado por fórmico, acético, propiónico, butírico, pentanoico, hexanoico, heptanoico, octanoico, 2-etilhexanoico, nonanoico, isononanoico, decanoico, neodecanoico, láurico, mirístico, palmítico, ciclohexanocarboxílico, , metilciclohexanocarboxílico, nafténico, y benzoico.

25

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la sal orgánica de cobre (II) es acetato de cobre (II).

30

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la concentración de cobre (II) está comprendida entre 0,1 M y 5 M.

35

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el disolvente para preparar la solución del precursor se selecciona de entre el grupo formado por alcoholes C₁-C₆, glicoles, y monoéteres de glicoles.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el disolvente para preparar la solución del precursor se selecciona de entre el grupo formado por metanol, etanol, propanol, isopropanol, *n*-butanol, isobutanol, *sec*-butanol, *n*-pentanol, isopentanol, 2-pentanol, neopentanol, *tert*-pentanol, *n*-hexanol, 2-hexanol, etilenglicol, propilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, 10 trietilenglicol, etilenglicol éter monometílico, etilenglicol éter monoetílico, etilenglicol éter monopropílico, etilenglicol éter monobutílico, etilenglicol éter monohexílico, dietilenglicol éter monobutílico, dietilenglicol éter monohexílico, y trietilenglicol éter monobutílico.

15 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el disolvente se selecciona del grupo formado por metanol, etanol, *n*-propanol y *n*-butanol.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el disolvente es *n*-butanol.

20

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la amina se selecciona del grupo formado por monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetraamina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhevamina (PEHA), 25 hexaetilenheptamina (HEPA), propilendiamina, dipropilentriamina, tripropilentetramina, tetrapropilpenpentamina, pentapropilhexamina, etilenpropilentriamina, y dietilenpropilentetramina,

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la amina se 30 selecciona del grupo formado por monoetanolamina, dietanolamina, y trietanolamina.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la amina es dietanolamina.

13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el contenido de amina se encuentra comprendido entre el 2% v/v y el 10% v/v.

5 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la solución del precursor comprende adicionalmente un ácido orgánico seleccionado del grupo formado por ácidos carboxílicos C₁-C₁₆ lineales o ramificados; ácidos carboxílicos C₇-C₁₆ alicíclicos, y ácidos aromáticos.

10 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el ácido orgánico se selecciona de entre el grupo formado por fórmico, acético, propiónico, butírico, pentanoico, hexanoico, heptanoico, octanoico, 2-etilhexanoico, nonanoico, isononanoico, decanoico, neodecanoico, láurico, mirístico, palmítico, ciclohexanocarboxílico, metilciclohexanocarboxílico, nafténico, y benzoico.

15 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el ácido orgánico es ácido propiónico.

20 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado porque el contenido de ácido orgánico se encuentra comprendido entre el 15% v/v y el 35% v/v.

25 18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque el sustrato de óxido metálico se selecciona del grupo formado por: SrTiO₃, MgO, LaAlO₃, Al₂O₃, NdGaO₃, ZrO₂Y (YSZ), SrLaGaO₄, YAlO₃, Gd₃Ga₅O₁₂, (LaAlO₃)_{0.3}(Sr₂TaAlO₆)_{0.7} (LSAT), opcionalmente dopados con Nb o elementos de tierras raras.

30 19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el sustrato de óxido metálico se selecciona del grupo formado por MgO y SrTiO₃, dopado con un 0,5% en peso de Nb.

20.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el sustrato de óxido metálico es óxido de magnesio (100).

21.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el sustrato de óxido metálico es óxido de estroncio y titanio (IV) dopado con un 0,5% en peso de niobio (100) u óxido de estroncio y titanio (IV) dopado con un 0,5% en peso de niobio (111).

5 22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque el sustrato de óxido metálico se activa mediante plasma.

23.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado porque la solución de un precursor de óxido de cobre (I) se aplica sobre el sustrato de óxido metálico mediante inyección de tinta (*inkjet*), pulverización (*spraying*), inmersión (*dip coating*), o centrifugado (*spin coating*).

10

24.- Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque la solución de un precursor de óxido de cobre (I) se aplica sobre el sustrato de óxido metálico mediante inyección de tinta.

15

25.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tratamiento térmico se efectúa en un horno precalentado a una temperatura comprendida 700° C y 900° C.

20

26.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el gas inerte se selecciona del grupo formado por argón, xenón, y nitrógeno.

27.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura del horno está comprendida entre 5° C/s y 50° C/s.

25

28.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el gas inerte comprende 200 ppm de oxígeno.

30

29.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tratamiento térmico tiene lugar durante un período de tiempo comprendido entre 1 minuto y 20 minutos.

30.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tratamiento térmico tiene lugar en un horno seleccionado del grupo formado por horno tubular, horno de vacío, mufla, placas calefactoras, horno de microondas, y horno de inducción.

5

31.- Procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado por el horno es un horno tubular.

32.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la aplicación de la solución de precursor según la etapa 1) y el tratamiento térmico según la etapa 2) tiene lugar de forma repetida entre 1 y 10 veces.

10

33.- Procedimiento según la reivindicación 32, caracterizado la aplicación de la solución de precursor según la etapa 1) y el tratamiento térmico según la etapa 2) tiene lugar de forma repetida entre 4 y 8 veces.

15

34.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque comprende:

1) aplicar una solución de precursor de óxido de cobre (I) que comprende:

20

i) acetato de cobre (II),

ii) dietanolamina,

iii) *n*-butanol, y

iv) ácido propiónico,

sobre óxido de estroncio y titanio (IV) dopado con un 0,5% en peso de Nb (100) o sobre óxido de estroncio y titanio (IV) dopado con un 0,5% en peso de Nb (111), y

25

2) tratar térmicamente el sustrato recubierto con la solución obtenido en la etapa 1) en un horno tubular precalentado a una temperatura comprendida entre 400° C y 900° C, en presencia de un flujo de gas inerte, que comprende entre 100 y 15000 ppm de oxígeno, durante un período de tiempo comprendido entre 5 segundos y 60 minutos, en donde el paso desde temperatura ambiente hasta la temperatura del horno se efectúa mediante una rampa de calentamiento comprendida entre 1° C/s y 100° C/s.

30

35.- Procedimiento según la reivindicación 34, caracterizado porque comprende repetir la aplicación de la etapa 1) y el tratamiento térmico de la etapa 2) entre 1 y 10 veces.

35

36.- Procedimiento según la reivindicación 35, caracterizado porque el tratamiento térmico de la primera aplicación se efectúa a una temperatura comprendida entre 400° C y 700° C, y el resto de aplicaciones se efectúa a una temperatura comprendida entre
5 700° C y 900° C.

37.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque comprende:

- 1) aplicar una solución de precursor de óxido de cobre (I) que comprende:
 - 10 i) acetato de cobre (II),
 - ii) dietanolamina,
 - iii) *n*-butanol,
- 2) sobre óxido de magnesio (100), y
- 3) tratar térmicamente el sustrato recubierto con la solución obtenido en la etapa
1) en un horno tubular precalentado a una temperatura comprendida entre 700°
15 C y 900° C, en presencia de un flujo de gas inerte, que comprende entre 100 y
15000 ppm de oxígeno, durante un período de tiempo comprendido entre 5
segundos y 60 minutos, en donde el paso desde temperatura ambiente hasta la
temperatura del horno se efectúa mediante una rampa de calentamiento
comprendida entre 1° C/s y 100° C/s.

20

38.- Procedimiento según la reivindicación 37, caracterizado porque comprende repetir las etapas 1) y 2) entre 1 y 10 veces.

39.- Arquitectura obtenible de acuerdo con el procedimiento de cualquiera de las
25 reivindicaciones 1 a 38.

40.- Utilización de la arquitectura de la reivindicación 39 en aplicaciones fotovoltaicas.

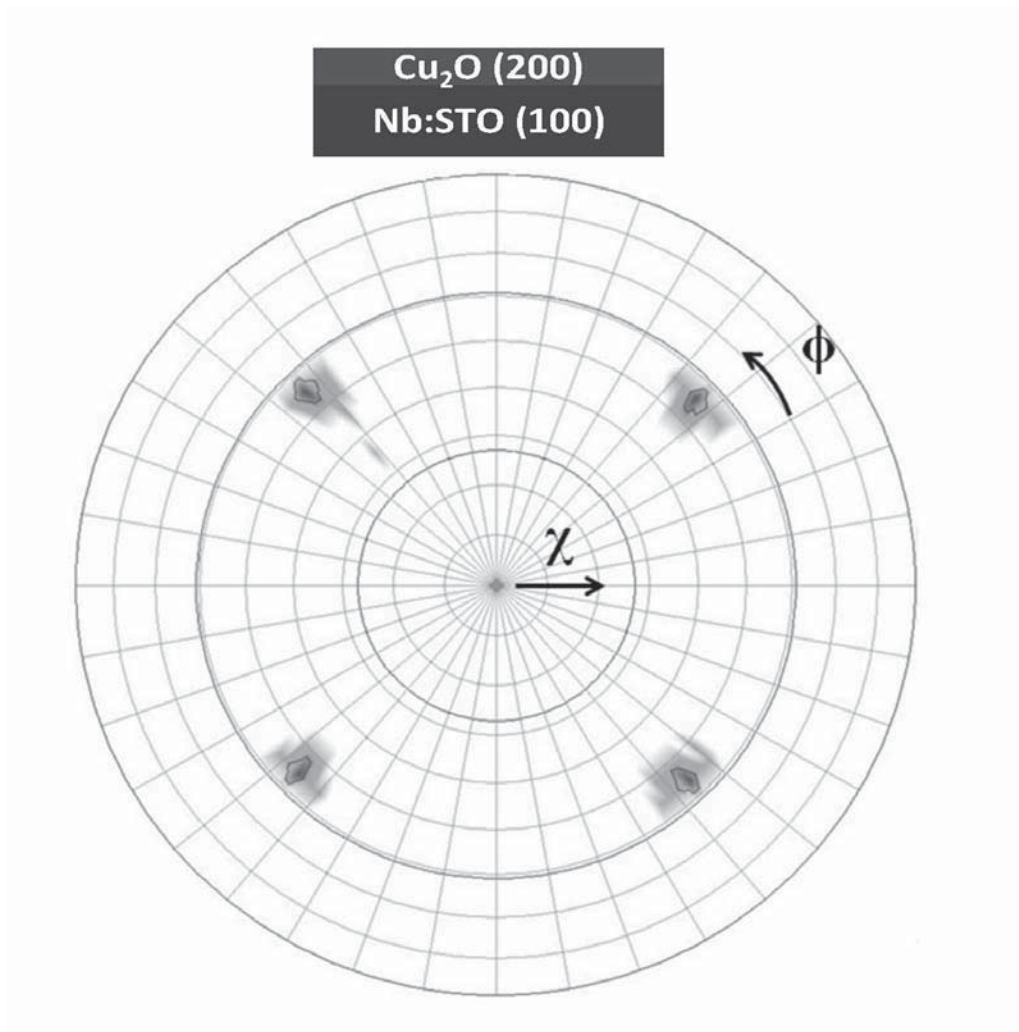


Figura 1

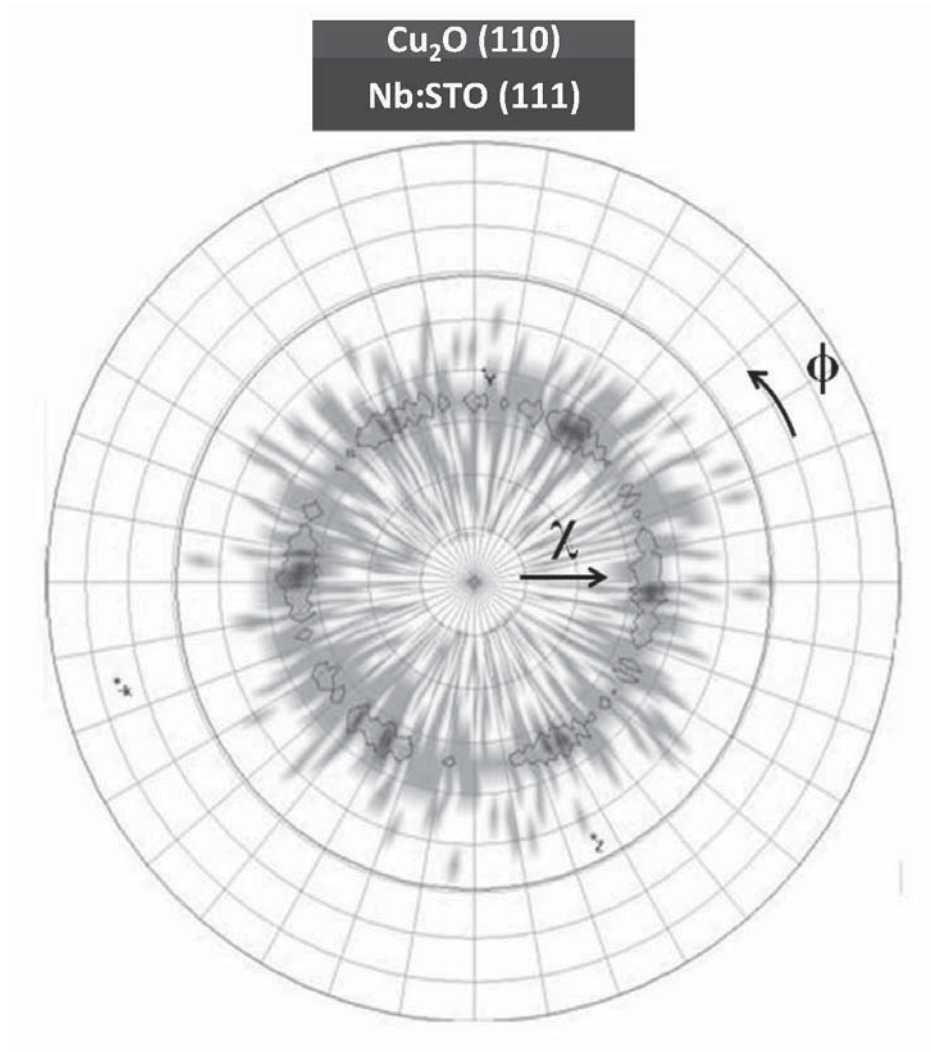


Figura 2

Cu_2O (110)
 MgO (100)

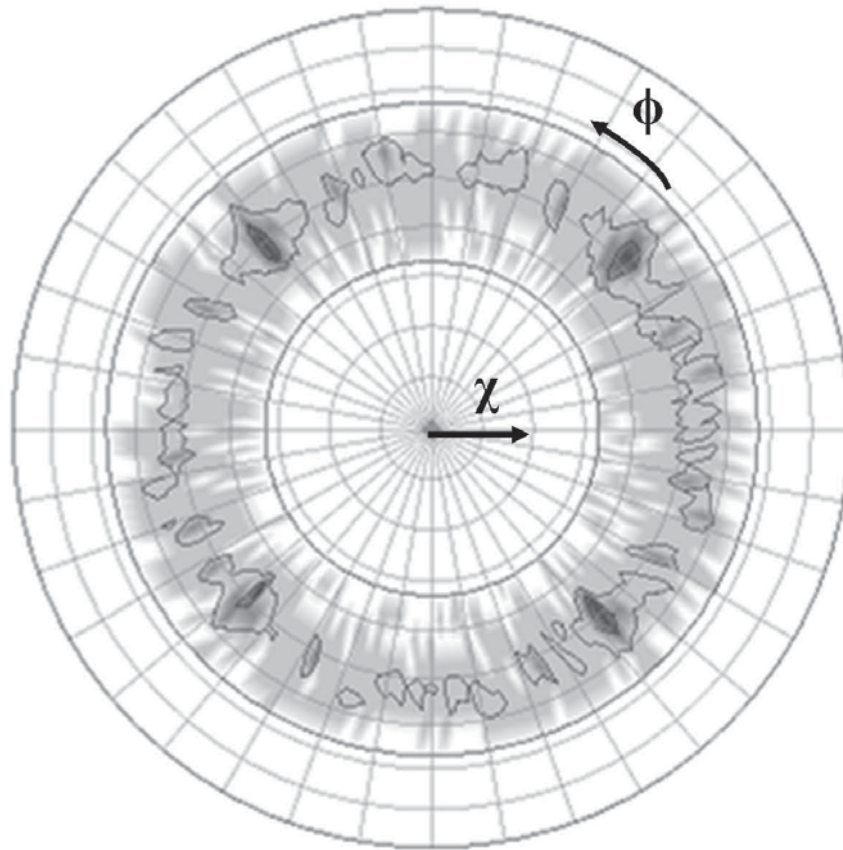


Figura 3

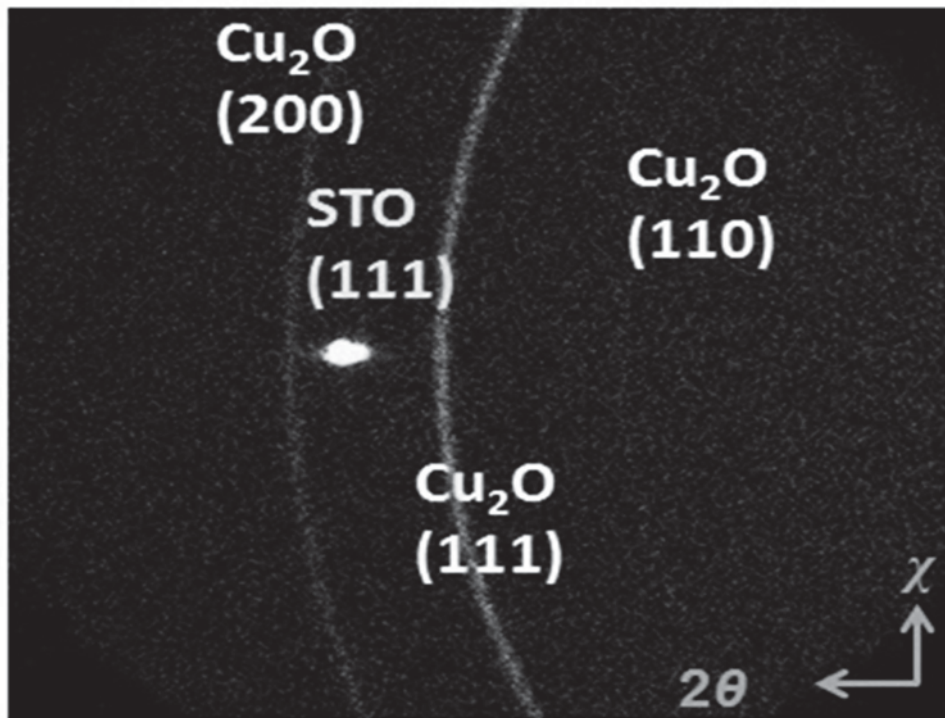


Figura 4a

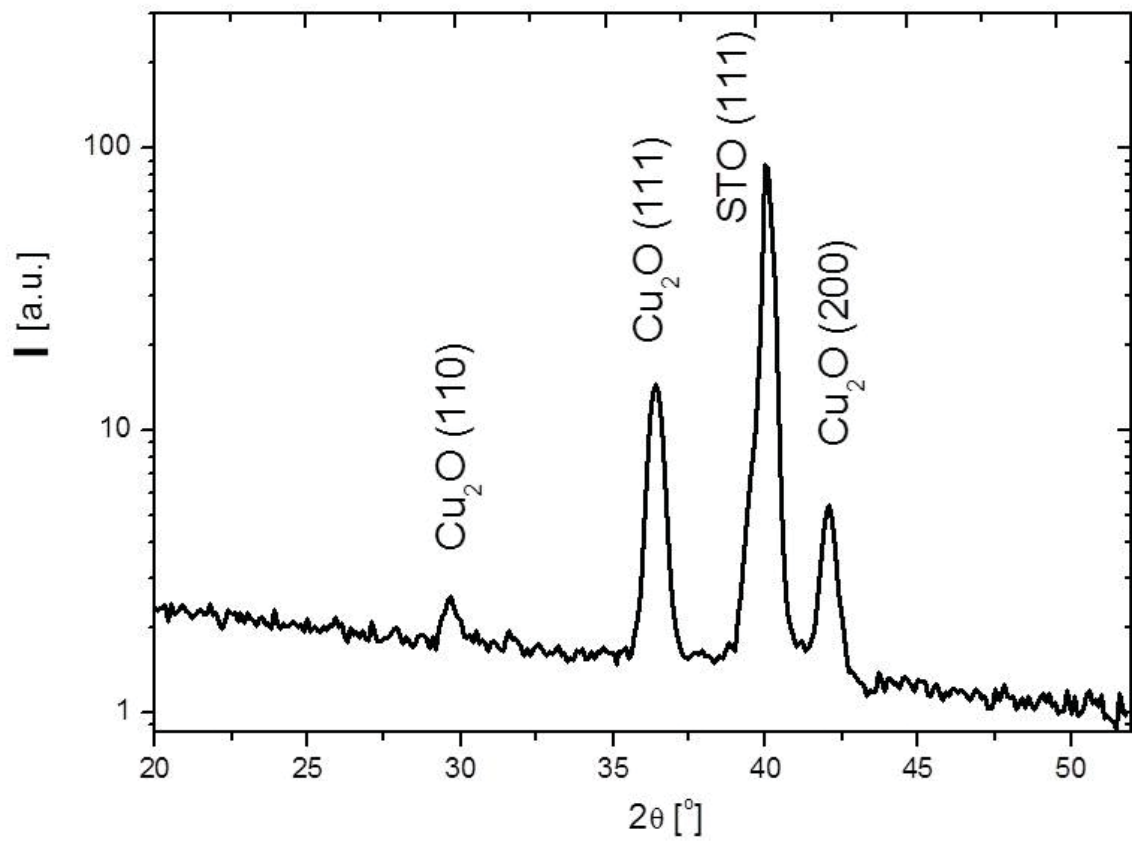


Figura 4b

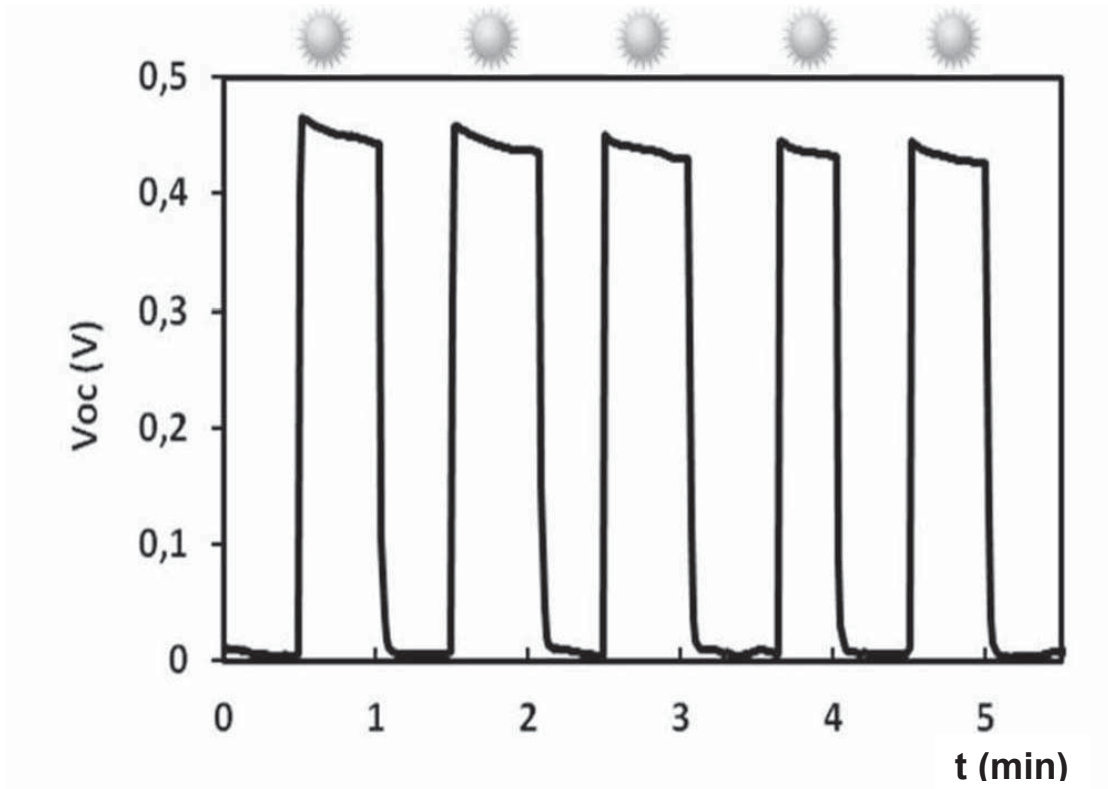


Figura 5

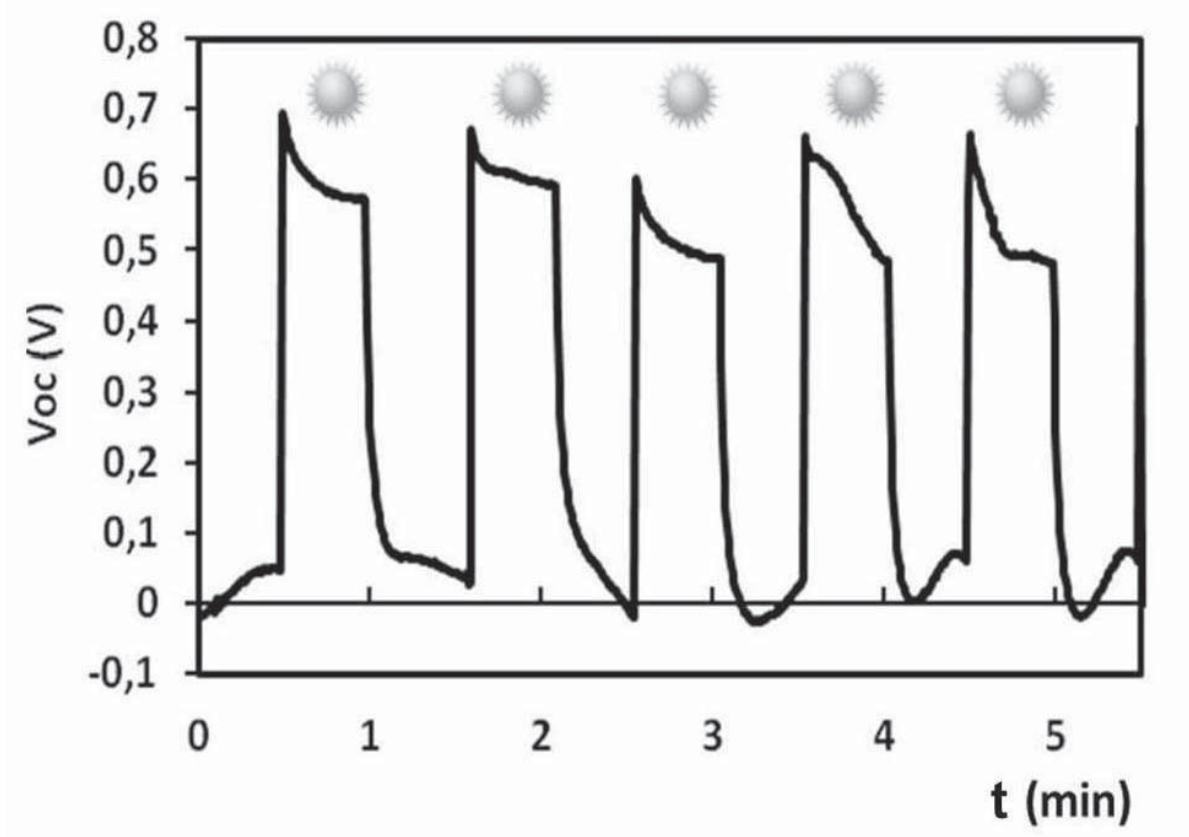


Figura 6

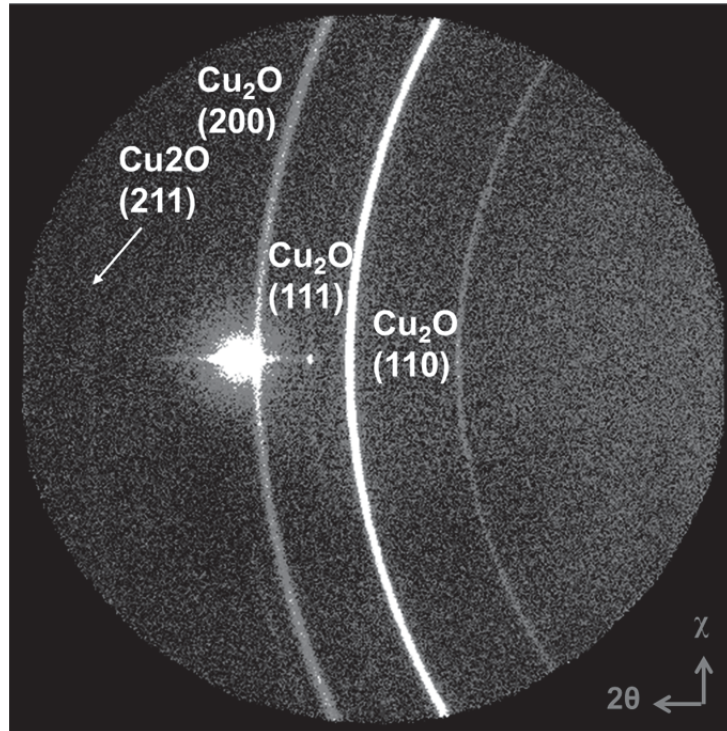


Figura 7a

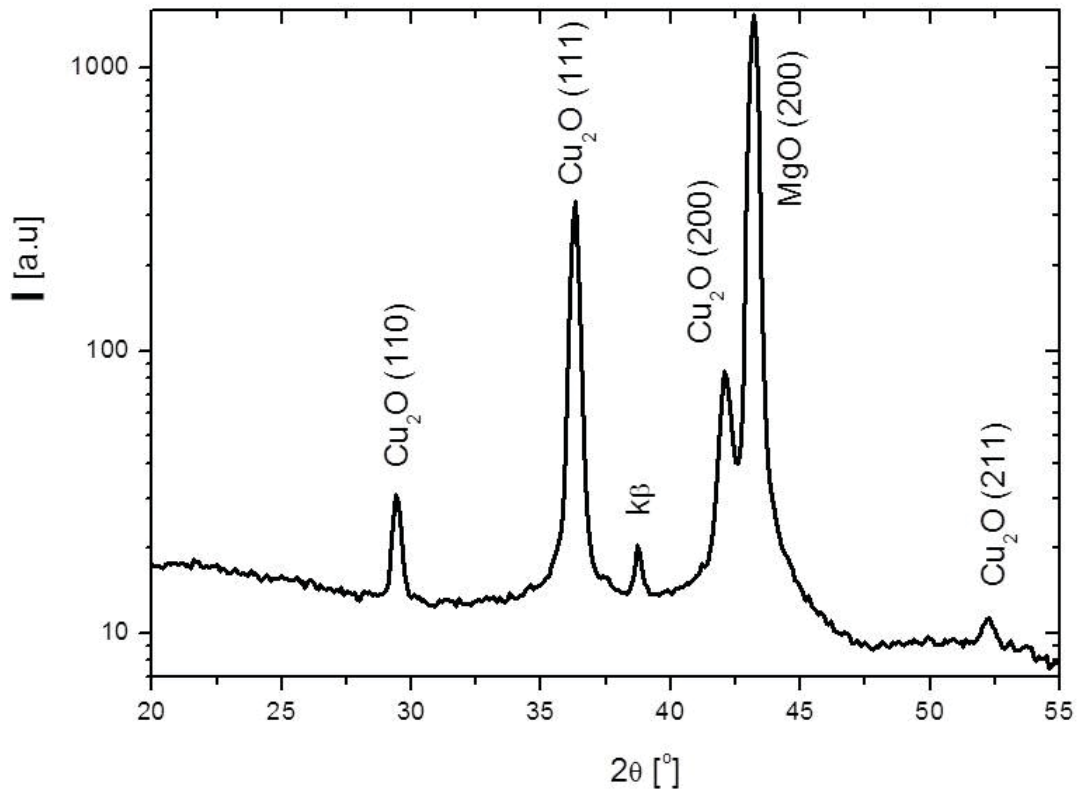


Figura 7b

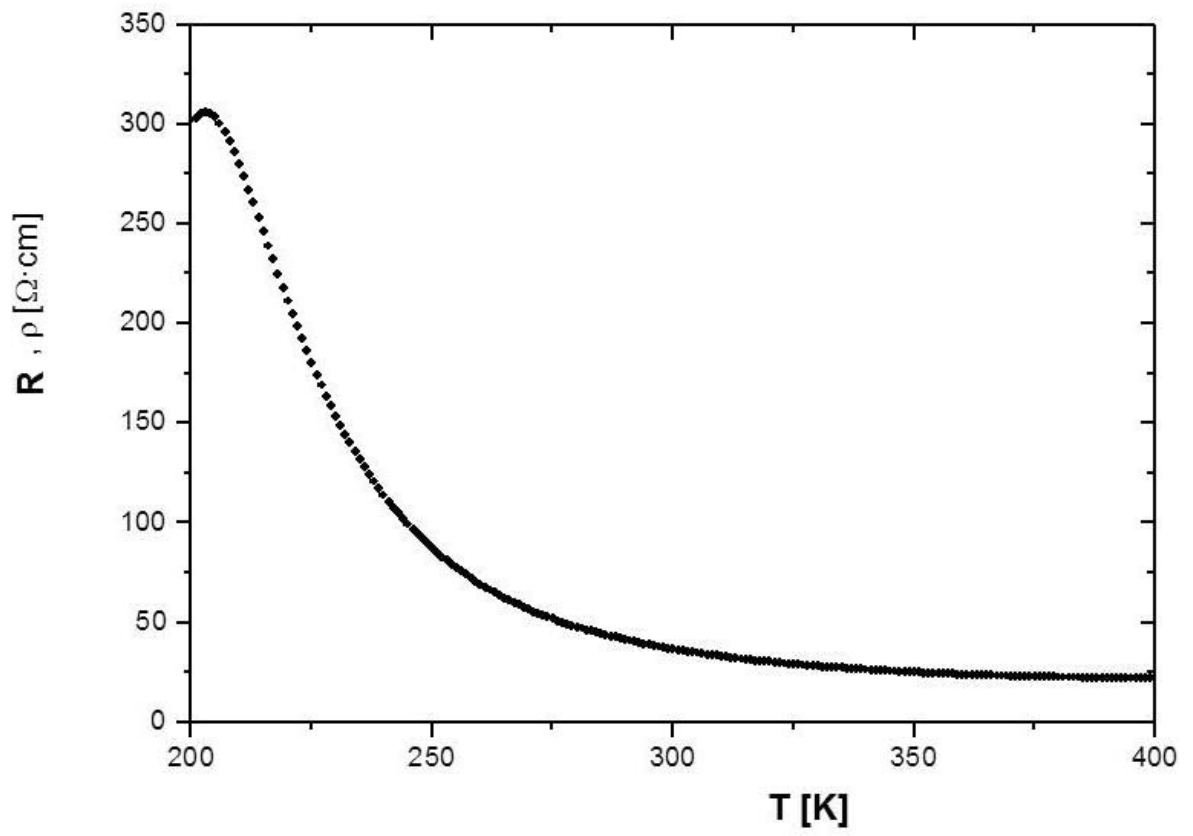


Figura 8