

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 823**

51 Int. Cl.:

H01L 31/04 (2014.01)

H01L 31/18 (2006.01)

C01B 19/00 (2006.01)

H01L 31/032 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2014** **PCT/KR2014/006231**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015** **WO15008974**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2014** **E 14814659 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018** **EP 3024036**

54 Título: **Método de fabricación de las nanopartículas de CI(G)S para la fabricación de capas absorbentes de luz, y de las nanopartículas de CI(G)S fabricadas con las mismas**

30 Prioridad:

19.07.2013 KR 20130085340

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

19.02.2019

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.0%)
128 Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu
Seoul 150-721, KR**

72 Inventor/es:

**YOON, TAEHUN;
YOON, SEOKHEE y
YOON, SEOKHYUN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 700 823 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

Método de fabricación de las nanopartículas de Cl(G)S para la fabricación de capas absorbentes de luz, y de las nanopartículas de Cl(G)S fabricadas con las mismas.

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un método para fabricar nanopartículas de Cl(G)S para fabricar una capa de absorción de luz. Más en particular, la presente invención se refiere a un método para fabricar nanopartículas de Cl(G)S que forman una capa de absorción de luz de una célula solar, que incluye disolver al menos una fuente del Grupo VI seleccionada de un Grupo que consiste en compuestos que incluyen azufre (S), selenio (Se), o una combinación de los mismos, y una sal de indio (In) en un disolvente para preparar una primera solución; haciendo
10 reaccionar la primera solución para formar primeras partículas precursoras; disolver una sal de cobre (Cu) en un disolvente para preparar una segunda solución; mezclar la segunda solución con la primera solución, en la que se forma el primer precursor, para fabricar una mezcla; y purificar las nanopartículas de Cl(G)S sintetizadas después de sintetizar las nanopartículas de Cl(G)S por reacción de la mezcla.

Antecedentes de la invención

- 15 Recientemente, la sociedad está más preocupada por los problemas ambientales y el agotamiento de las fuentes naturales y, por lo tanto, está creciendo el interés en las células solares como fuente de energía alternativa que no genera contaminación ambiental. Las células solares se clasifican en células solares de silicio, células solares compuestas de película delgada, células solares de tipo estratificado y similares. Entre estas células solares, se han estudiado más ampliamente las células solares de semiconductor de silicio.
- 20 Sin embargo, dado que las células solares de silicio son semiconductores de transición indirecta, cuyos coeficientes de absorción de luz son más bajos que los de los semiconductores de transición directa, las células solares de silicio no pueden absorber fotones de manera eficiente, en comparación con los semiconductores de transición directa. Por lo tanto, las células solares de silicio requieren una región de carga espacial más amplia que los semiconductores de transición directa. Además, para evitar la recombinación de electrones y huecos, que se generan debido a la vida útil
25 prolongada del portador, en una región de carga espacial, esencialmente se requiere una alta pureza de Si y, como tal, tecnologías de proceso complejas, de alto nivel y alto precio, que constan de varios pasos, y se requiere un proceso de película delgada de alto vacío. Cuando se utiliza Si monocristalino de alta pureza, las células solares muestran una alta eficacia. Sin embargo, los costes de producción de dicho Si monocristalino de alta pureza son altos y, por lo tanto, para reducir los costes de producción, se utiliza Si policristalino o Si amorfo, que exhiben baja
30 eficacia. Dado que dicho Si policristalino o Si amorfo tiene una baja eficacia de conversión fotoeléctrica, cuando se usa durante mucho tiempo, puede ocurrir un problema como su deterioro.

Por lo tanto, para mejorar los problemas de las células solares de silicio, recientemente se estudiaron y desarrollaron células solares compuestas del tipo de película delgada.

- 35 Entre los semiconductores compuestos de película delgada, el $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})$ (Cl(G)S), que es un compuesto del Grupo I-III-VI incluido en compuestos ternarios, tiene una separación de bandas de energía de transición directa de 1 eV o más y un alto coeficiente de absorción de luz. Además, el $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})$ (Cl(G)S) es electro-ópticamente muy estable. Por lo tanto, el $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})$ (Cl(G)S) es un material ideal para una capa de absorción de luz de las células solares.

- 40 Las células solares basadas en Cl(G)S se fabrican formando una capa de absorción de luz que tiene un espesor de varios micrómetros. Como métodos para fabricar una capa de absorción de luz, existe un método de evaporación que no requiere un precursor, y métodos de pulverización y electrodeposición que forman una película delgada de Cl(G)S mediante tratamiento térmico después de formar una película delgada con un precursor. Además, recientemente se introdujo un método de recubrimiento con tinta, en el que se realiza un tratamiento térmico después de recubrir un material precursor sin vacío. Al utilizar el método de recubrimiento de tinta entre los métodos
45 anteriores, los costes del proceso pueden reducirse y puede fabricarse una gran superficie de manera homogénea. Por lo tanto, se está llevando a cabo activamente la investigación en el método de recubrimiento de tinta. Como precursor en el método de recubrimiento de tinta, se puede usar una variedad de compuestos o tipos de metales tales como compuestos calcogenuros metálicos, partículas metálicas bimetálicas, sales metálicas, óxidos metálicos o similares.

- 50 En particular, cuando se usa un compuesto de calcogenuro metálico como un precursor, se mezcla un compuesto de Cu-Se y un compuesto de In-Se o se sintetizan partículas de CuInSe_2 . Cuando las partículas se mezclan, se puede producir una capa de recubrimiento parcialmente heterogénea. Cuando se usa CuInSe_2 , se requiere mucho tiempo para el crecimiento de partículas.

Por otra parte, dado que las partículas de metal bimetalicas se sintetizan con una aleación de Cu-In, se puede resolver la heterogeneidad parcial y se reduce el tiempo de reacción debido al rápido crecimiento de las partículas. Sin embargo, en una atmósfera de selenio (Se) o azufre (S), se puede formar una capa con un déficit parcial de Se o S. Además, cuando se recubre una sal metálica, se puede producir una capa de recubrimiento que tiene una alta densidad de capa, mientras que debido a los aniones incluidos en una sal, se daña una capa o se pueden formar residuos orgánicos.

Por lo tanto, existe una gran necesidad de desarrollar una tecnología para nanopartículas precursoras que puedan formar una capa de absorción de luz altamente eficiente, cuya propiedad de recubrimiento se mejore y, por lo tanto, se incremente la densidad de la capa.

El documento US 2010/307556 A1 describe un proceso para preparar nanopartículas de Cl(G)S , que comprende las siguientes etapas: disolver nitrato de indio y ácido selenioso en etilenglicol, calentar la solución y obtener partículas de selenuro de indio en el disolvente. Después de separar y lavar, las partículas se vuelven a dispersar en dietilenglicol, se añade una mezcla de cloruro de cobre y ácido ascórbico a la dispersión que contiene selenuro de indio y la mezcla restante se calienta a temperaturas de hasta 150 °C durante 3 horas. A continuación, se añade al producto una mezcla que contiene ácido ascórbico e hidracina como reductor, seguido de un tratamiento térmico a 180 °C durante 3 horas.

El documento CN 102923763 A describe un método para producir nanomateriales CIS mediante la preparación en un primer paso de nanomateriales de In_2Se_3 en una síntesis solvotérmica. Después del tratamiento térmico y el secado, se añade una solución que contiene sales de cobre en etilenglicol al polvo seco y se repite la síntesis solvotérmica.

El documento US 2010/267189 A1 describe nanopartículas de CIGS, tintas que contienen estas nanopartículas y capas para células fotovoltaicas.

Divulgación

Problema técnico

Por lo tanto, la presente invención se ha realizado para resolver los problemas anteriores y otros problemas técnicos que aún no se han resuelto.

Como resultado de una variedad de estudios intensivos y diversos experimentos, los inventores de la presente invención, en primer lugar formaron primeras partículas precursoras que incluyen indio (In) y un elemento del Grupo VI, y a continuación incluyen selectivamente galio (Ga) y confirmaron que cuando las nanopartículas de Cl(G)S se sintetizan añadiendo una sal de cobre (Cu), puede controlarse libremente una composición de partículas y se sintetizan partículas globulares que tienen un diámetro predeterminado de manera homogénea, completando así la presente invención.

Solución técnica

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar nanopartículas de Cl(G)S que forman una capa de absorción de luz de células solares, el método que comprende:

disolver al menos una fuente del Grupo VI seleccionada del grupo que consiste en compuestos que comprenden azufre (S), selenio (Se), o una combinación de los mismos, y una sal de indio (In) en un disolvente para preparar una primera solución;

calentar la primera solución durante 1 a 4 horas a una temperatura de 130 a 170 °C para hacer reaccionar la fuente del Grupo VI y la sal de indio (In) en la solución para formar las primeras partículas precursoras;

disolver una sal de cobre (Cu) en un disolvente para preparar una segunda solución;

mezclar la segunda solución con la primera solución después de la reacción en la que se forma el primer precursor para fabricar una mezcla;

mantener la mezcla de la primera solución y la segunda solución durante 2 a 5 horas a 150 a 190 °C; y

purificar las nanopartículas de Cl(G)S sintetizadas después de sintetizar las nanopartículas de Cl(G)S haciendo reaccionar la mezcla,

en el que las nanopartículas sintetizadas de Cl(G)S comprenden iones de cobre (Cu) migrados a canales de las primeras partículas precursoras amorfas.

En las reivindicaciones dependientes se describen otras realizaciones.

5 Los inventores de la presente solicitud se dieron cuenta de que cuando se usa un compuesto de Cu-Se y un compuesto de In-Se mezclados con un compuesto de calcogenuro metálico convencional, estos compuestos no se mezclan de forma homogénea y, por lo tanto, es difícil controlar la composición. Además, dado que los compuestos están presentes en un tipo a granel, resulta difícil la formación de partículas globulares que tienen un cierto diámetro.

10 Por lo tanto, como resultado de un estudio en profundidad, los inventores de la presente invención confirmaron que cuando las nanopartículas de Cl(G)S se fabricaron añadiendo una sal de cobre (Cu) en lugar de un compuesto de Cu-Se(S) a un compuesto de In-Se(S), los iones de Cu se mueven hacia un canal de un compuesto de In-Se(S) y, por lo tanto, los iones de Cu se dispersan homogéneamente en la totalidad de las partículas del compuesto de In-Se(S) manteniendo la estructura de un compuesto de In-Se(S), y por consiguiente, el control de la composición es fácil y pueden fabricarse fácilmente partículas globulares que tienen un diámetro predeterminado.

15 Por lo tanto, en una realización, las nanopartículas sintetizadas de Cl(G)S pueden ser partículas globulares, en las cuales los iones de cobre (Cu) migran a los canales de las primeras partículas precursoras amorfas, que tienen un diámetro promedio de 30 a 200 nm, más en particular partículas globulares que tienen un diámetro promedio de 50 a 150 nm.

20 Las nanopartículas de Cl(G)S que tienen un diámetro promedio de menos de 30 nm, fuera de los intervalos, no son preferibles ya que se requiere mucho tiempo para el crecimiento de las partículas. Las nanopartículas de Cl(G)S que tienen un diámetro promedio de más de 200 nm tampoco son preferibles ya que una capa de recubrimiento de dichas partículas no es densa y después del tratamiento térmico, frecuentemente se forman grietas o huecos, dando como resultado capas de baja calidad.

25 En este caso, las primeras partículas precursoras son amorfas. Las nanopartículas de Cl(G)S a las que migran los iones de cobre (Cu) son amorfas o algunas de las nanopartículas de Cl(G)S a las que migran los iones de cobre (Cu) pueden tener una forma cristalina debido a que los iones de Cu migran a las primeras partículas precursoras amorfas.

30 A continuación, se describirá en detalle un método para fabricar las nanopartículas de Cl(G)S de acuerdo con la presente invención. Como se ha descrito anteriormente, la presente invención primero forma primeras partículas precursoras y en la etapa (i), se puede preparar una primera solución que incluye de 0,5 a 2 mol de una fuente del Grupo VI en base a 1 mol de indio en una primera solución de la etapa (i).

35 Cuando se incluye una fuente del Grupo VI en una cantidad inferior a 0,5 mol, que está por debajo del intervalo anterior, en una primera solución, los elementos del Grupo VI no son suficientes y, por lo tanto, se puede formar una capa en la que los elementos del Grupo VI son deficientes. Mientras que, cuando se incluye una fuente del Grupo VI en una cantidad superior a 0,5 mol, permanece parte de la fuente del Grupo VI que no reacciona con las sales metálicas y, por lo tanto, precipita S o Se. El S o Se precipitado reacciona con los iones de Cu y, por lo tanto, se forma un compuesto Cu-Se(S). Como resultado, se induce la heterogeneidad de una composición y, por lo tanto, se reduce la eficacia de las células solares.

Se lleva a cabo una reacción de la etapa (ii) para formar las primeras partículas precursoras manteniendo una primera solución durante 1 a 4 horas a 130 hasta 170 °C, dependiendo de los tamaños de partículas deseados.

40 No es preferible una reacción a una temperatura mayor que el intervalo de temperatura anterior ya que la precipitación de Se o S que constituyen las primeras partículas precursoras, partículas de In-Se(S), es más progresiva y, por lo tanto, se reduce la relación de Se o S en las partículas de In-Se(S).

En este caso, las primeras partículas precursoras pueden sintetizarse mediante una reacción de poliol. En una realización, el disolvente de la primera solución y la segunda solución puede ser un disolvente de poliol.

45 El disolvente de poliol puede ser, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, dietilenglicol etil éter, dietilenglicol butil éter, trietilenglicol, tetraetilenglicol, poli(etilenglicol) (peso molecular: 200-100.000), diacrilato de poli(etilenglicol), dibenzonato de poli(etilenglicol), dipropilenglicol, dipropilenglicol y glicerol, y particularmente puede ser etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol.

50 Las primeras partículas precursoras fabricadas como se describe anteriormente pueden ser un compuesto de In-Se, In-S o In-Se-S. En una realización, una sal de galio (Ga) puede añadirse adicionalmente en la primera solución, y en este caso, las primeras partículas precursoras pueden ser un compuesto de In-Ga-Se, In-GaS o In-Ga-Se-S.

Por otra parte, como se describe anteriormente, dado que las nanopartículas de Cl(G)S de acuerdo con la presente invención se fabrican mezclando por separado la segunda solución que incluye una sal de cobre (Cu) después de fabricar las primeras partículas precursoras que no incluyen una sal de cobre (Cu), también se pueden controlar fácilmente la relación de composición de indio (In) a un elemento del Grupo VI, así como la composición de cobre (Cu). Concretamente, como relación de composición preferible de los metales utilizados en la capa de absorción de luz de Cl(G)S, cobre (Cu) e indio (In) o indio (In) y galio (Ga) se incluyen en la capa de absorción de luz de Cl(G)S en una relación molar de 0,2~1:1. En una realización, en la mezcla de la etapa (iv) de la presente invención, se pueden incluir de 0,2 a 1 mol de cobre (Cu) en base a 1 mol de indio (In) o indio (In) y galio (Ga) 1.

Cuando se incluye 1 mol o más de cobre (Cu), que está por debajo de la composición anterior, en base a 1 mol de In + Ga, en la mezcla de la etapa (iv), fases como Cu₂Se(S) además de las nanopartículas de Cl(G)S permanecen dentro de una capa y funcionan como sitio de derivación entre dos electrodos de células solares, lo que produce una disminución de la calidad de la célula solar de película delgada.

La reacción de la etapa (v) para formar las nanopartículas de Cl(G)S se lleva a cabo manteniendo una mezcla de la primera solución y la segunda solución durante 2 a 5 horas de 150 a 190°C, considerando un tiempo mínimo y un tamaño de partícula deseado de modo que los iones de cobre (Cu) se infiltren uniformemente a través de los canales de las primeras partículas precursoras

Por otra parte, la sal metálica y la fuente del Grupo VI utilizadas en el método de fabricación de la presente invención no están limitadas siempre que la sal metálica y la fuente del Grupo VI incluyan los elementos siguientes. Por ejemplo, la sal como fuente de cobre (Cu), indio (In) y galio (Ga) puede ser al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en cloruro, nitrato, nitrito, sulfato, acetato, sulfito, acetilacetato e hidróxido. La fuente del Grupo VI puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en Na₂Se, K₂Se, Ca₂Se, (CH₃)₂Se, SeO₂, SeCl₄, H₂SeO₃, Na₂S, K₂S, Ca₂S, (CH₃)₂S, H₂SO₄, NH₂SO₃H, (NH₂)₂SO₂, Na₂S₂O₃ y sus hidratos, puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en tiourea, tioacetamida, selenourea y ácido selenoso, como material orgánico.

Además, se proporcionan nanopartículas de Cl(G)S fabricadas de acuerdo con la presente invención y una película delgada que incluye una capa de absorción de luz basada en las nanopartículas de Cl(G)S.

Una película delgada que incluye la capa de absorción de luz se fabrica mediante recubrimiento de tinta, que se prepara dispersando nanopartículas de Cl(G)S en un disolvente, sobre un sustrato sobre el que se forma un electrodo, y a continuación se realiza el secado y el tratamiento térmico.

En este caso, la capa de recubrimiento que forma la capa de absorción de luz puede tener un espesor de 0,5 a 3 µm, más en particular de 2 a 3 µm.

Cuando el espesor de la película delgada es inferior a 0,5 µm, la densidad y la cantidad de la capa de absorción de luz son insuficientes y, por lo tanto, puede no obtenerse la eficacia fotoeléctrica deseada. Por otro lado, cuando el espesor de la película delgada supera los 3,0 µm, las distancias de movimiento de los portadores aumentan y, en consecuencia, existe una probabilidad creciente de recombinación, lo que resulta en una menor eficacia. En una realización específica, el disolvente utilizado en la preparación de la tinta no está particularmente limitado siempre que el disolvente sea un disolvente orgánico general y pueda ser un disolvente orgánico seleccionado entre alcanos, alquenos, alquinos, compuestos aromáticos, cetonas, nitrilos, éteres, ésteres, haluros orgánicos, alcoholes, aminas, tioles, ácidos carboxílicos, fosfinas, fosfitos, fosfatos, sulfóxidos, y amidas o una mezcla de al menos un disolvente orgánico seleccionado de las mismas.

En particular, los alcoholes pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, heptanol, octanol, etilenglicol (EG), dietilenglicol monoetil éter (DEGMEE), etilenglicol monometil éter (EGMME), etilenglicol monoetil éter (EGMEE), etilenglicol dimetil éter (EGDME), etilenglicol dietil éter (EGDEE), etilenglicol monopropil éter EGMPE), etilenglicol monobutil éter (EGMBE), 2-metil-1-propanol, ciclopentanol, ciclohexanol, propilenglicol propil éter (PGPE), dietilenglicol dimetil éter (DEGDME), 1,2-propanodiol (1,2-PD), 1,3-propanodiol (1,3-PD), 1,4-butanodiol (1,4-BD), 1,3-butanodiol (1,3-BD), α-terpineol, dietilenglicol (DEG), glicerol, 2-(etilamino) etanol, 2-(metilamino) etanol, y 2-amino-2-metil-1-propanol.

Las aminas pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre trietilamina, dibutilamina, dipropilamina, butilamina, etanolamina, dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), trietanolamina, 2-aminoetilpiperazina, 2-hidroxiethylpiperazina, dibutilamina y tris (2-aminoetil) amina.

Los tioles pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre 1,2-etanoditiol, pentanotiol, hexanotiol y mercaptoetanol.

Los alcanos pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre hexano, heptano y octano.

Los compuestos aromáticos pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre tolueno, xileno, nitrobenzono y piridina.

5 Los haluros orgánicos pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre cloroformo, cloruro de metileno, tetraclorometano, dicloroetano y clorobenceno.

Los nitrilos pueden ser acetonitrilo.

Las cetonas pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre acetona, ciclohexanona, ciclopentanona y acetil acetona.

Los éteres pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre éter etílico, tetrahidrofurano y 1,4-dioxano.

10 Los sulfóxidos pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre dimetilsulfóxido (DMSO) y sulfolano.

Las amidas pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre dimetilformamida (DMF) y n-metil-2-pirrolidona (NMP).

Los ésteres pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre lactato de etilo, γ -butirolactona y acetoacetato de etilo.

15 Los ácidos carboxílicos pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado entre ácido propiónico, ácido hexanoico, ácido meso-2,3-dimercaptosuccínico, ácido tioláctico y ácido tioglicólico.

Sin embargo, los disolventes solo se dan como ejemplo, y las realizaciones de la presente invención no están limitadas a los mismos.

En algunos casos, se puede añadir un aditivo adicional a la tinta.

20 El aditivo puede ser, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un dispersante, un tensioactivo, un polímero, un aglutinante, un agente de reticulación, un agente emulsionante, un agente antifonnante, un agente de secado, una carga, un agente de relleno, un agente espesante, un agente acondicionador de películas, un antioxidante, un fluidizador, un agente nivelador y un inhibidor de la corrosión. En particular, el aditivo puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona (PVP),
25 alcohol polivinílico, Anti-terra 204, Anti-terra 205, etilcelulosa y DispersBYK110.

El recubrimiento puede ser, por ejemplo, cualquiera seleccionado del grupo que consiste en recubrimiento húmedo, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por rotación, recubrimiento con cuchilla, impresión por contacto, impresión inversa de alimentación superior, impresión inversa de alimentación inferior, impresión inversa de
30 alimentación por boquilla, impresión de huecogrado, impresión de microgrado, impresión de microgrado inverso, recubrimiento por laminación, recubrimiento de matriz de ranura, recubrimiento capilar, impresión de inyección de tinta, deposición por chorro y deposición por pulverización.

El tratamiento térmico se puede realizar a una temperatura de 400 a 900 °C.

35 Dado que las nanopartículas de Cl(G)S de acuerdo con la presente invención incluyen elementos del Grupo VI, el tratamiento térmico puede reducirse de 5 a 10 minutos y los elementos del Grupo VI aún tienen una reactividad idéntica.

Además, se proporciona una célula solar de película delgada fabricada utilizando la película delgada.

En la técnica se conocen métodos para fabricar una célula solar de película delgada y, por lo tanto, se omitirá aquí una descripción detallada de la misma.

Breve descripción de los dibujos

40 Los anteriores y otros objetos, características y otras ventajas de la presente invención se entenderán más claramente a partir de la siguiente descripción detallada tomada junto con el dibujo adjunto, en el que:

La Figura 1 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de Cl(G)S formadas de acuerdo con el Ejemplo 1;

La Figura 2 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de Cl(G)S formadas de acuerdo con el Ejemplo 2;

La Figura 3 es una imagen de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de las nanopartículas de Cl(G)S formadas de acuerdo con el Ejemplo 2;

- 5 La Figura 4 es una imagen que muestra los resultados del análisis EDX de las nanopartículas de Cl(G)S formadas de acuerdo con el Ejemplo 2;

La Figura 5 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de Cl(G)S formadas de acuerdo con el Ejemplo 3;

- 10 La Figura 6 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de Cl(G)S formadas de acuerdo con el Ejemplo 4;

La Figura 7 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de Cl(G)S formadas de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1;

La Figura 8 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de Cl(G)S formadas de acuerdo con el Ejemplo comparativo 2;

- 15 La Figura 9 es una imagen de SEM que muestra una película delgada preparada de acuerdo con el Ejemplo 5;

La Figura 10 es un gráfico de DRX que muestra una película delgada preparada de acuerdo con el Ejemplo 5;

La Figura 11 es una imagen de SEM que muestra una película delgada preparada de acuerdo con el Ejemplo 6;

La Figura 12 es un gráfico de DRX que muestra una película delgada preparada de acuerdo con el Ejemplo 6;

La Figura 13 es una imagen de SEM que muestra una película delgada preparada de acuerdo con el Ejemplo 7;

- 20 La Figura 14 es un gráfico de DRX que muestra una película delgada preparada de acuerdo con el Ejemplo 7;

La Figura 15 es una imagen de SEM que muestra una película delgada preparada de acuerdo con el Ejemplo comparativo 3; y

La Figura 16 es un gráfico de DRX que muestra una película delgada preparada de acuerdo con el Ejemplo comparativo 3.

25 **Mejor modo**

Ahora, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos. Estos ejemplos se proporcionan solo para ilustrar la presente invención y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la presente invención.

Ejemplo 1

- 30 Después de disolver 5 mmol de solución acuosa de nitrato de indio y 10 mmol de ácido acético en 70 ml de etilenglicol y mezclar, la mezcla se calentó a 150 °C y se hizo reaccionar durante 2 horas. Después de añadir a la mezcla 50 ml de un etilenglicol, en el cual se disuelven 5 mmol de nitróxido de Cu (II), esta mezcla resultante se calentó a 150 °C y se mantuvo durante 4 horas. Después de completar la reacción, la mezcla se purificó por centrifugación para fabricar nanopartículas de Cl(G)S que tenían, aproximadamente, una composición de CuInSe₂ en la que los iones de Cu migraron a partículas de InSe₂ amorfas.
- 35

Ejemplo 2

- Después de disolver 7 mmol de solución acuosa de nitrato de indio, 3 mmol de solución acuosa de nitrato de galio y 20 mmol de ácido acético en 150 ml de etilenglicol y mezclar, la mezcla se calentó a 150 °C y se hizo reaccionar durante 1 hora. Después de añadir a la mezcla 50 ml de etilenglicol, en el cual se disuelven 10 mmol de un nitróxido de Cu (II), se mantuvo a 150 °C durante 2 horas y a continuación a 170 °C durante 1 hora. Después de completar la reacción, la mezcla se purificó por centrifugación para fabricar nanopartículas de Cl(G)S que tienen, aproximadamente, una composición de CuIn(Ga)Se₂ en la que los iones de Cu migraron a partículas amorfas de In(Ga)Se.
- 40

Ejemplo 3

Después de disolver 7 mmol de solución acuosa de nitrato de indio, 3 mmol de solución acuosa de nitrato de galio y 20 mmol de ácido acético en 150 ml de etilenglicol y mezclar, la mezcla se calentó a 150 °C y se hizo reaccionar durante 2 horas. Después de añadir a la mezcla 20 ml de etilenglicol, en el cual se disuelven 10 mmol de un nitróxido de Cu (II), la mezcla resultante se mantuvo a 150 °C durante 2 horas. Después de completar la reacción, la mezcla se purificó por centrifugación para fabricar nanopartículas de Cl(G)S que tenían, aproximadamente, una composición de $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_{1,5}$ en la que los iones de Cu migraron a partículas amorfas de $\text{In}(\text{Ga})\text{Se}$.

Ejemplo 4

Después de disolver 5 mmol de solución acuosa de nitrato de indio y 10 mmol de ácido acético en 100 ml de etilenglicol y mezclar, la mezcla se calentó a 150 °C y se hizo reaccionar durante 4 horas. Después de añadir a la mezcla 50 ml de etilenglicol, en el cual se disuelven 5 mmol de un nitróxido de Cu (II), la mezcla resultante se mantuvo a 170 °C durante 4 horas. Después de completar la reacción, la mezcla se purificó por centrifugación para fabricar nanopartículas de Cl(G)S que tenían, aproximadamente, una composición de CuInSe_2 en la que los iones de Cu migraron a partículas de InSe_2 amorfas.

15 Ejemplo comparativo 1

Se mezclaron 5 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 5 mmol de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ y 10 mmol de ácido acético en 120 ml de etilenglicol. La mezcla se insertó en un autoclave y se hizo reaccionar agitando a 210 °C durante 15 horas. Las partículas preparadas se purificaron por centrifugación para fabricar nanopartículas de Cl(G)S que tienen, aproximadamente, una composición de CuInSe_2 .

20 Ejemplo comparativo 2

Se mezclaron 7,5 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 10,5 mmol de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 4,5 mmol de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ y 15 mmol de ácido acético en 100 ml de etilenglicol. La mezcla se hizo reaccionar agitando a 170 °C durante 6 horas. Las partículas preparadas se purificaron por centrifugación para fabricar nanopartículas de Cl(G)S que tienen, aproximadamente, una composición de $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}$.

25 Ejemplo experimental 1

Las imágenes del microscopio electrónico de barrido que analizan las nanopartículas formadas en los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 y 2 se muestran en las Figuras 1, 2 y 5 a 8.

En referencia a las Figuras 1, 2, 5 y 6, las nanopartículas de Cl(G)S fabricadas en el Ejemplo 1 tienen un diámetro promedio de 100 nm, las nanopartículas de Cl(G)S fabricadas en el Ejemplo 2 tienen un diámetro promedio de 70 a 130 nm, las nanopartículas de Cl(G)S fabricadas en el Ejemplo 3 tienen un diámetro promedio de 60 nm, y las nanopartículas de Cl(G)S fabricadas en el Ejemplo 4 tienen un diámetro promedio de 30 a 80 nm. Por lo tanto, todas las nanopartículas de los ejemplos están en un intervalo de diámetro de 30 a 200 nm y son de tipo globular.

Por otro lado, en referencia a las Figuras 7 y 8, los diámetros promedio de las nanopartículas de Cl(G)S fabricadas en los Ejemplos comparativos 1 y 2 tienen una gran desviación. Además, las nanopartículas de Cl(G)S no son de tipo globular.

Además, para observar en detalle las estructuras de las nanopartículas de acuerdo con la presente invención, en la Figura 3 y la Figura 4 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y los rayos X de dispersión de energía (EDX) que analizan las nanopartículas formadas en el Ejemplo 2.

En referencia a las Figuras 3 y 4, se confirma que algunas de las nanopartículas de acuerdo con la presente invención están formadas por una nueva cristalización de pequeñas partículas cristalinas de aproximadamente 10 nm formadas por los iones de Cu migrados al espacio interno de aproximadamente 50 nm en partículas amorfas y en partículas amorfas de aproximadamente 50 nm, en general son ricas en In y Ga y todos el Cu, In, Ga y Se están contenidos de manera homogénea.

Ejemplo 5**45 Fabricación de películas delgadas**

Las nanopartículas de Cl(G)S de acuerdo con el Ejemplo 1 se dispersaron a una concentración del 20 % en una mezcla de disolventes basados en alcohol para preparar la tinta. Después de depositar Mo sobre un sustrato de

vidrio, el sustrato de vidrio se recubrió con la tinta, lo que dio como resultado una capa de recubrimiento para fabricar una película delgada de Cl(G)S. El sustrato de vidrio recubierto se secó hasta 200 °C y a continuación se trató térmicamente durante 10 minutos a 530 °C bajo una atmósfera de Se, dando como resultado una película delgada de Cl(G)S. La forma de una sección y la fase XRD de la película delgada obtenida se muestran en las Figuras 9 y 10, respectivamente.

Ejemplo 6

Fabricación de películas delgadas

Las nanopartículas de Cl(G)S de acuerdo con el Ejemplo 2 se dispersaron a una concentración del 25 % en una mezcla de disolventes a base de alcohol para preparar la tinta. Después de depositar Mo sobre un sustrato de vidrio, el sustrato de vidrio se recubrió con la tinta, lo que dio como resultado una capa de recubrimiento para fabricar una película delgada de Cl(G)S. El sustrato de vidrio recubierto se secó hasta 220 °C y a continuación se trató térmicamente durante 5 minutos a 550 °C bajo una atmósfera de Se, dando como resultado una película delgada de Cl(G)S. La forma de una sección y la fase XRD de la película delgada obtenida se muestran en las Figuras 11 y 12, respectivamente.

Ejemplo 7

Fabricación de películas delgadas

Las nanopartículas de Cl(G)S de acuerdo con el Ejemplo 3 se dispersaron a una concentración del 25 % en una mezcla de disolventes a base de alcohol para preparar la tinta. Después de depositar Mo sobre un sustrato de vidrio, el sustrato de vidrio se recubrió con la tinta, lo que dio como resultado una capa de recubrimiento para fabricar una película delgada de Cl(G)S. El sustrato de vidrio recubierto se secó hasta 260 °C y a continuación se trató térmicamente durante 5 minutos a 640 °C bajo una atmósfera de Se, dando como resultado una película delgada de Cl(G)S. La forma de una sección y la fase XRD de la película delgada obtenida se muestran en las Figuras 13 y 14, respectivamente.

Ejemplo 8

Fabricación de películas delgadas

Las nanopartículas de Cl(G)S de acuerdo con el Ejemplo 4 se dispersaron a una concentración del 22 % en una mezcla de disolventes a base de alcohol para preparar la tinta. Después de depositar Mo sobre un sustrato de vidrio, el sustrato de vidrio se recubrió con la tinta, lo que dio como resultado una capa de recubrimiento para fabricar una película delgada de Cl(G)S. El sustrato de vidrio revestido se secó hasta 200 °C y a continuación se trató térmicamente durante 5 minutos a 575 °C bajo una atmósfera de Se, dando como resultado una película delgada de Cl(G)S.

Ejemplo 9

Fabricación de películas delgadas

Las partículas de $\text{Cu}_{0.2}\text{InSe}$ y Cu_2In se sintetizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. En este caso, una composición de Cu:In en el $\text{Cu}_{0.2}\text{InSe}$ se cambió a 0,2:1. Las partículas de $\text{Cu}_{0.2}\text{InSe}$ y Cu_2In se mezclaron y a continuación se dispersaron a una concentración del 25 % en una mezcla de disolventes a base de alcohol para preparar la tinta. La tinta se recubrió sobre un sustrato obtenido mediante el depósito de Mo sobre un sustrato de vidrio, dando como resultado una capa de recubrimiento para fabricar una película delgada de Cl(G)S. La capa de recubrimiento se secó hasta 200 °C y a continuación se trató térmicamente durante 5 minutos a 575 °C bajo atmósfera de Se, dando como resultado una película delgada de Cl(G)S.

Ejemplo comparativo 3

Fabricación de películas delgadas

Las nanopartículas de Cl(G)S sintetizadas en el Ejemplo comparativo 2 se dispersaron a una concentración del 16,5 % en una mezcla de disolventes a base de alcohol para preparar la tinta. La tinta se recubrió sobre un sustrato obtenido mediante el depósito de Mo sobre un sustrato de vidrio, dando como resultado una capa de recubrimiento para fabricar una película delgada de Cl(G)S. La capa de recubrimiento se secó hasta 260 °C y a continuación se trató térmicamente durante 5 minutos a 640 °C bajo atmósfera de Se, dando como resultado una película delgada de Cl(G)S. La forma de una sección y la fase XRD de la película delgada de Cl(G)S obtenida se muestran en las

Figuras 15 y 16, respectivamente.

Ejemplo 10

Fabricación de células solares de película delgada.

Después de fabricar una capa de tampón de CdS sobre la película delgada de Cl(G)S obtenida del Ejemplo 6 usando un método de CBD, se depositaron secuencialmente ZnO y AlZnO sobre la capa de tampón de CdS. Posteriormente, se levantó un electrodo de Al sobre la capa depositada con un haz de electrones, lo que dio como resultado una célula con una V_{oc} de 0,34 V, una J_{sc} de 4,05 mAcm², un factor de llenado del 25,73 % y una eficacia del 0,36 %.

Ejemplo 11

10 Fabricación de células solares de película delgada

Después de fabricar una capa de tampón de CdS sobre la película delgada de Cl(G)S obtenida del Ejemplo 7 utilizando un método de CBD, se depositaron secuencialmente ZnO y AlZnO sobre la capa de tampón de CdS. Posteriormente, se levantó un electrodo de Al sobre la capa depositada con un haz de electrones, lo que dio como resultado una célula con una V_{oc} de 0,04 V, una J_{sc} de 4,94 mAcm², un factor de relleno del 24,91 % y una eficacia del 0,05 %.

Ejemplo 12

Fabricación de células solares de película delgada

Después de fabricar una capa de tampón de CdS sobre la película delgada de Cl(G)S obtenida del Ejemplo 9 utilizando un método de CBD, se depositaron secuencialmente ZnO y AlZnO sobre la capa de tampón de CdS. Posteriormente, se levantó un electrodo de Al sobre la capa depositada con un haz de electrones, lo que resultó en una célula con una V_{oc} de 0,24 V, una J_{sc} de 23,15 mAcm², un factor de relleno de 34,37 % y una eficacia de 1,92 %.

Ejemplo experimental 1

Se midieron las eficacias fotoeléctricas de las baterías solares de película delgada basadas en Cl(G)S fabricadas en los Ejemplos 10 a 12. Los resultados se resumen en la Tabla 1 a continuación.

25 Tabla 1

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FR (%)	Eficacia fotoeléctrica (%)
Ejemplo 10	4,05	0,34	25,73	0,36
Ejemplo 11	4,94	0,04	24,91	0,05
Ejemplo 12	23,15	0,24	34,37	1,92

En la Tabla 1, J_{sc} , que es una variable que determina la eficacia de cada célula solar, representa la densidad de corriente, V_{oc} representa una tensión de circuito abierto medida a una corriente de salida cero, la eficacia fotoeléctrica significa una tasa de salida de la célula de acuerdo con la irradiación de la luz incidente en una placa de células solares, y el factor de relleno (FR) representa un valor obtenido al dividir un valor obtenido por la multiplicación de los valores de densidad y tensión de corriente en un punto de máxima potencia por un valor obtenido por la multiplicación de V_{oc} por J_{sc} .

Como se muestra en la Tabla 1, se confirma que cuando las nanopartículas de Cl(G)S, a las que migran los iones de cobre (Cu), se fabricaron de acuerdo con la presente invención en la formación de capas de absorción de luz, la densidad de corriente y la tensión fueron altos.

Las nanopartículas de Cl(G)S de las Figuras 1 a 8 no presentan problemas, como la oxidación durante el tratamiento térmico o la ausencia de formación de una fase de Cl(G)S. Además, dado que una nanopartícula de Cl(G)S de la presente invención incluye todos los metales y un elemento del Grupo VI, se puede preparar una composición

homogénea. Además, dado que las partículas cristalinas de las nanopartículas de Cl(G)S no son idénticas a las partículas cristalinas de Cl(G)S, se exhibe un rápido crecimiento de partículas. Por lo tanto, las nanopartículas de Cl(G)S de la presente invención tienen una alta densidad de corriente y tensión.

5 Por otra parte, las partículas de Cl(G)S usadas en la película delgada del Ejemplo comparativo 3 tienen los problemas descritos anteriormente. En referencia a la Figuras 15 y la Figura 16, la densidad de la capa de la película delgada es baja y la calidad de la película delgada no es alta. Por lo tanto, la película delgada no es adecuada para la fabricación de células solares de película delgada y, además, cuando se fabrican células solares con una película tan delgada, la eficacia fotoeléctrica es extremadamente baja.

10 Los expertos en la materia apreciarán que son posibles diversas modificaciones, adiciones y sustituciones, sin apartarse del alcance de la invención como se describe en las reivindicaciones adjuntas.

Aplicabilidad industrial

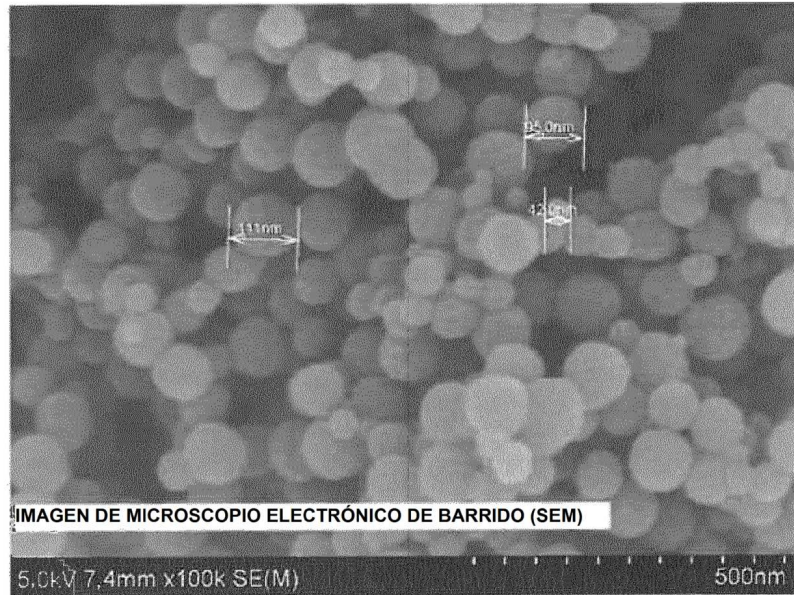
15 Como se ha descrito anteriormente, un método para fabricar nanopartículas de Cl(G)S de acuerdo con la presente invención puede controlar libremente una composición de partículas y sintetizar partículas globulares homogéneas que tienen un diámetro predeterminado formando primero partículas precursoras que incluyen indio (In) y un elemento del Grupo VI y selectivamente, que además incluye galio (Ga) y a continuación se añade una sal de cobre (Cu) a las primeras partículas precursoras.

20 Por consiguiente, cuando se fabrica una capa de absorción de luz utilizando las nanopartículas de Cl(G)S, se puede resolver la heterogeneidad parcial de la composición de una película delgada de Cl(G)S. Además, debido a las partículas globulares homogéneas, aumenta la densidad de la capa de recubrimiento. Además, al usar nanopartículas que incluyen el elemento del Grupo VI, puede reducirse el tiempo de tratamiento térmico en un proceso de fabricación de película delgada y se puede resolver el fenómeno de escasez del elemento del Grupo VI.

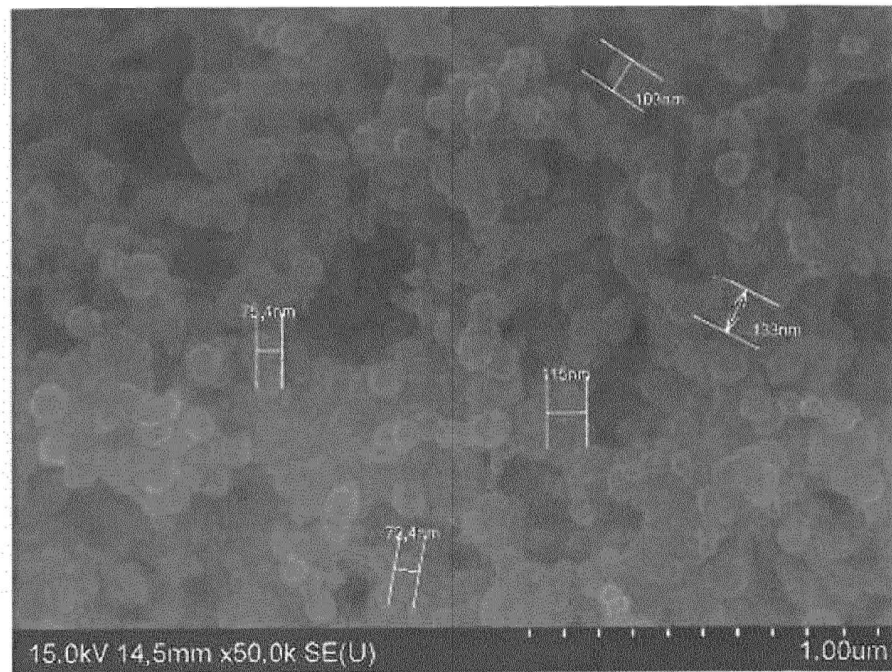
REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar nanopartículas de Cl(G)S que forman una capa de absorción de luz de células solares, el método comprende:
 - 5 disolver al menos una fuente del Grupo VI seleccionada del grupo que consiste en compuestos que comprenden azufre (S), selenio (Se), o una combinación de los mismos, y una sal de indio (In) en un disolvente para preparar una primera solución;
 calentar la primera solución durante 1 a 4 horas a una temperatura de 130 a 170 °C para hacer reaccionar la fuente del Grupo VI y la sal de indio (In) en la solución para formar las primeras partículas precursoras;
 disolver una sal de cobre (Cu) en un disolvente para preparar una segunda solución;
 - 10 mezclar la segunda solución con la primera solución después de la reacción en la que se forma el primer precursor para fabricar una mezcla;
 mantener la mezcla de la primera solución y la segunda solución durante 2 a 5 horas a 150 a 190 °C; y
 purificar las nanopartículas de Cl(G)S sintetizadas después de sintetizar las nanopartículas de Cl(G)S haciendo reaccionar la mezcla,
 - 15 en el que las nanopartículas sintetizadas de Cl(G)S comprenden iones de cobre (Cu) migrados a canales de primeras partículas precursoras amorfas.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que un disolvente de cada una de la primera solución y la segunda solución es un disolvente de poliol.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el disolvente de poliol es al menos uno seleccionado del
20 grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, dietilenglicol etil éter, dietilenglicol butil éter, trietilenglicol, tetraetilenglicol, poli(etilenglicol) (peso molecular: 200 a 100.000), diacrilato de poli(etilenglicol), dibenzonato de poli(etilenglicol), dipropilenglicol, dipropilenglicol y glicerol.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la primera solución comprende además una sal de galio (Ga).
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 4, en el que la sal es al menos una seleccionada del grupo que
25 consiste en cloruro, nitrato, nitrito, sulfato, acetato, sulfito, acetilacetato e hidróxido.
6. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fuente del Grupo VI es al menos una seleccionada del grupo que consiste en Na₂Se, K₂Se, Ca₂Se, (CH₃)₂Se, SeO₂, SeCl₄, H₂SeO₃, Na₂S, K₂S, Ca₂S, (CH₃)₂S, H₂SO₄, NH₂SO₃H, (NH₂)₂SO₂, Na₂S₂O₃ y sus hidratos.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fuente del Grupo VI es al menos una seleccionada del
30 grupo que consiste en tiourea, tioacetamida, selenourea y ácido selenoso.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la primera solución de la disolución comprende de 0,5 a 2 mol de una fuente del Grupo VI en base a 1 mol de indio.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la combinación de la mezcla comprende de 0,2 a 1 mol de
35 cobre (Cu) basado en 1 mol de indio (In).
10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las nanopartículas de Cl(G)S sintetizadas son partículas globulares que tienen un diámetro promedio de 30 a 200 nm.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que las nanopartículas de Cl(G)S tienen un diámetro promedio de 50 nm a 150 nm.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las primeras partículas precursoras son amorfas, y las
40 nanopartículas de Cl(G)S que comprenden iones de cobre (Cu) migrados son amorfas o algunas de las nanopartículas de Cl(G)S son cristalinas debido a los iones de Cu migrados a las primeras partículas precursoras amorfas.

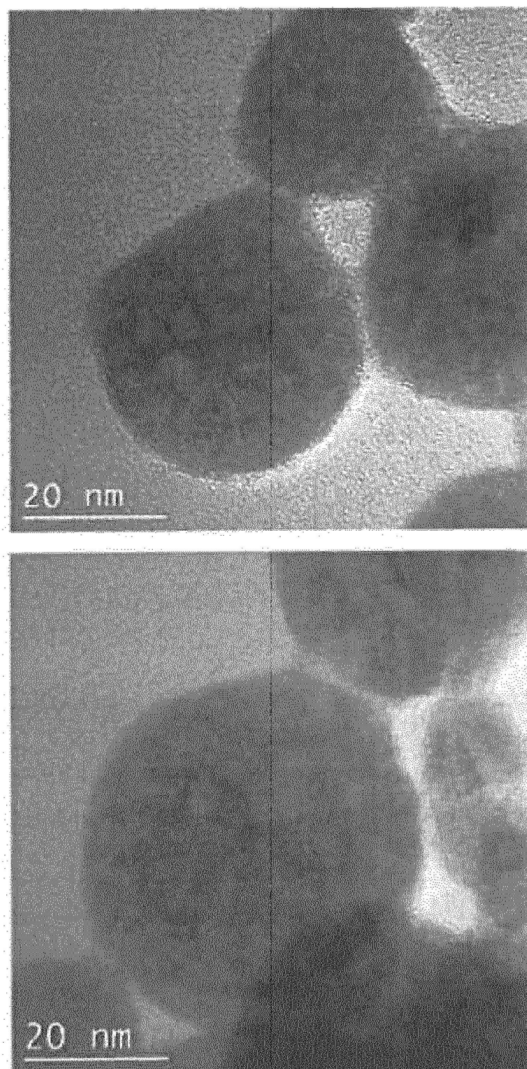
【FIG.1】



【FIG.2】



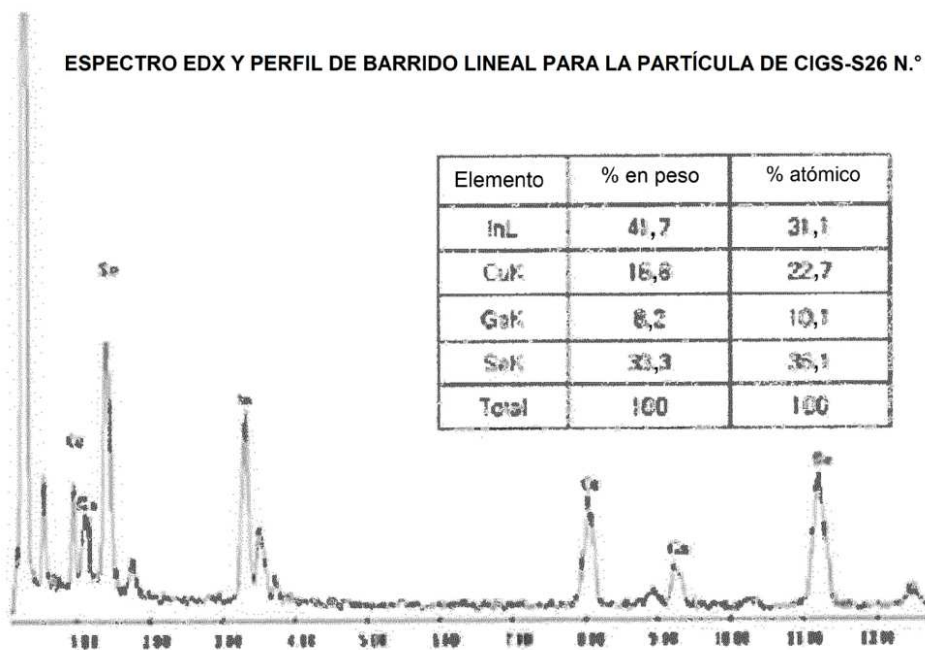
【FIG.3】



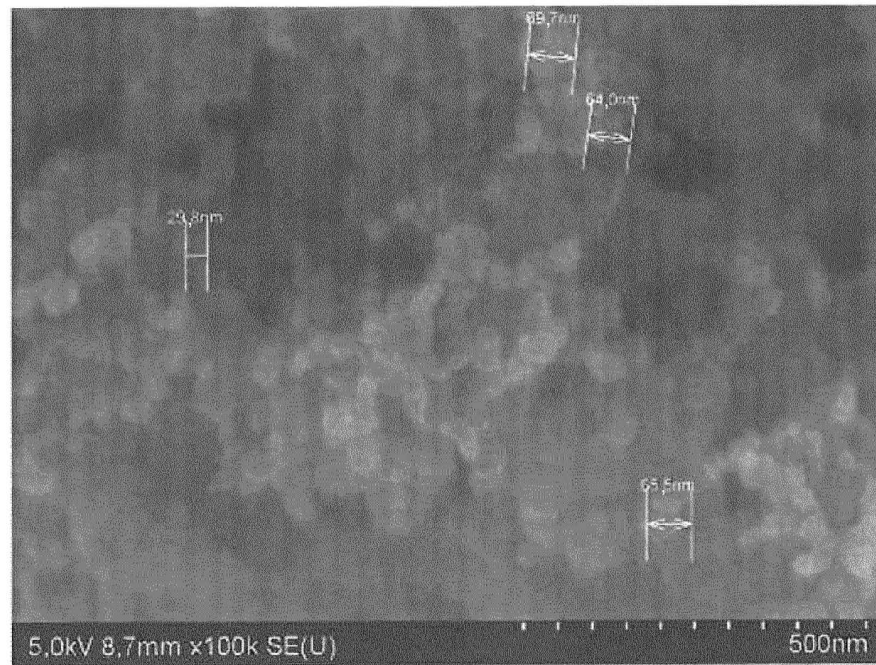
【FIG.4】



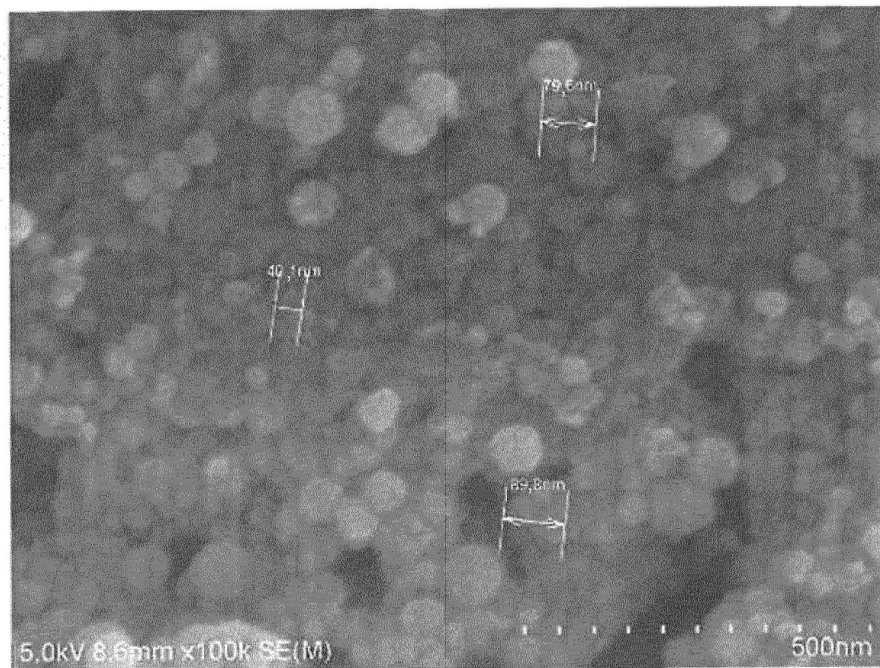
ESPECTRO EDX Y PERFIL DE BARRIDO LINEAL PARA LA PARTÍCULA DE CIGS-S26 N.º 2



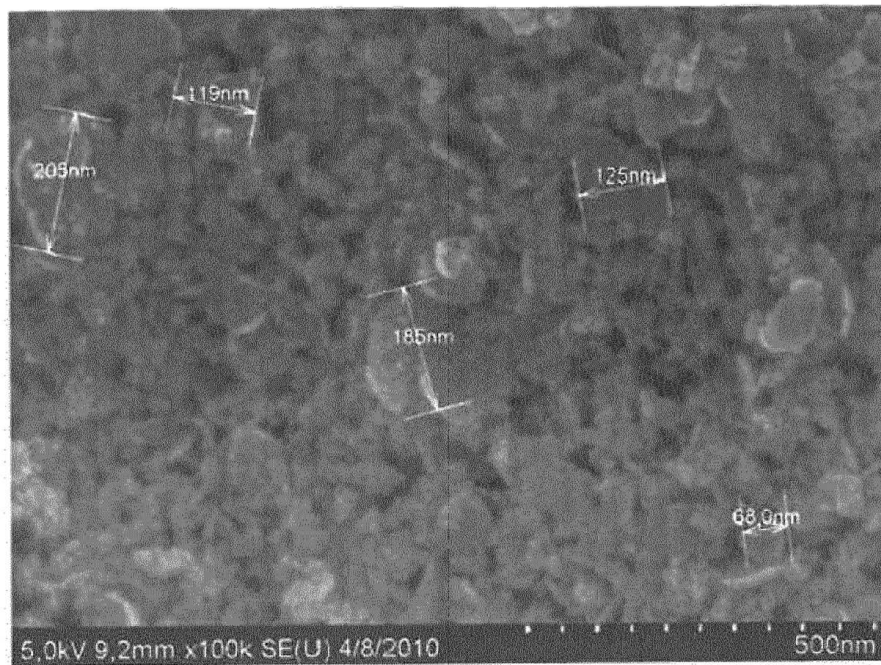
【FIG.5】



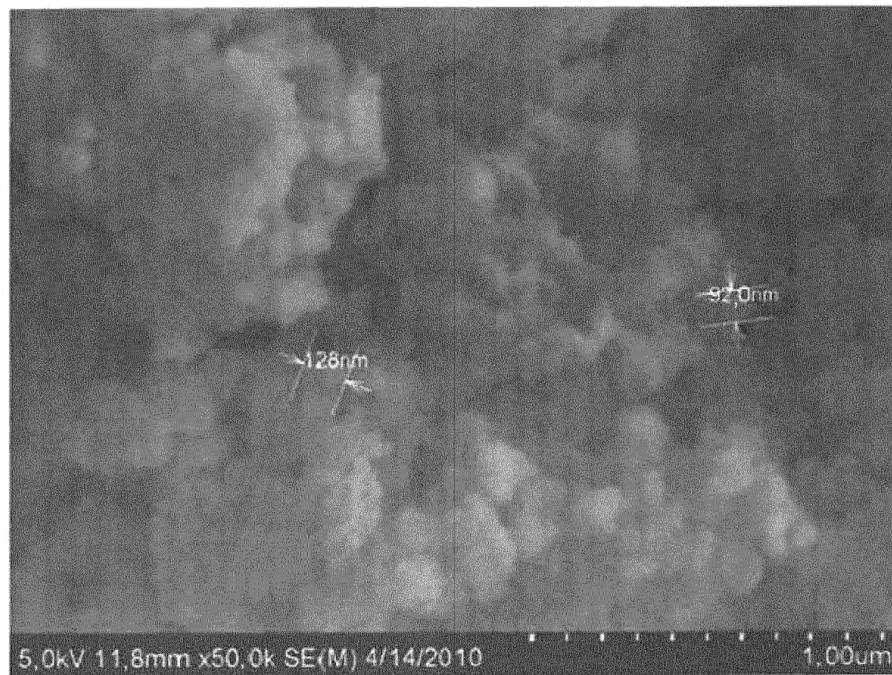
【FIG.6】



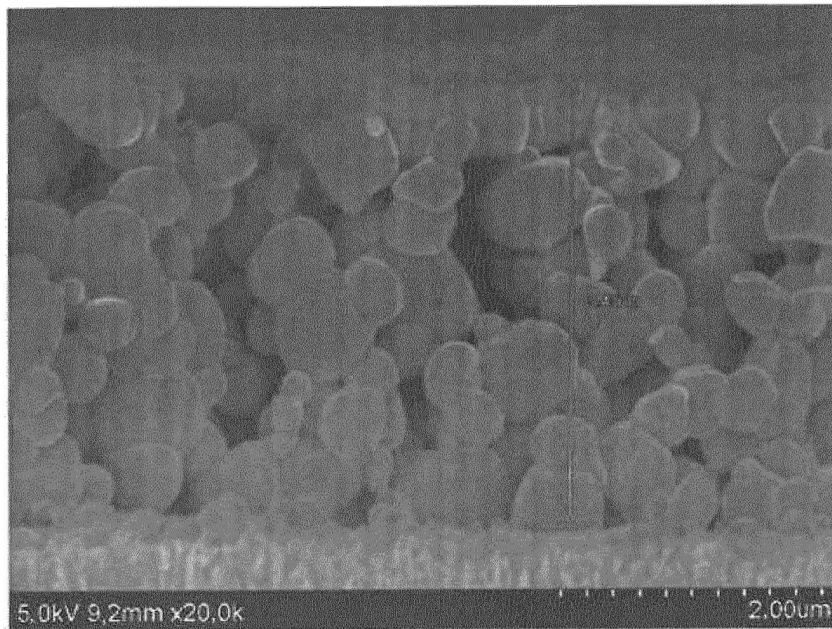
【FIG.7】



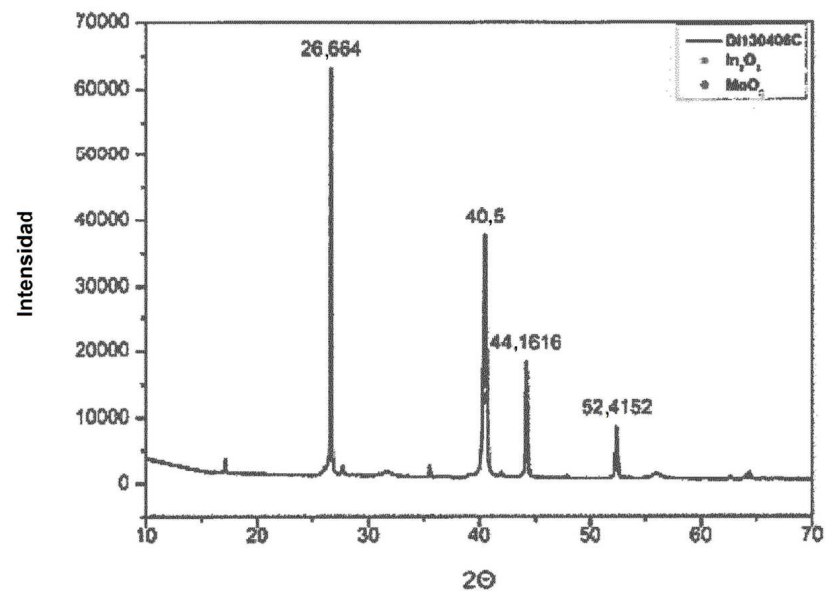
【FIG.8】



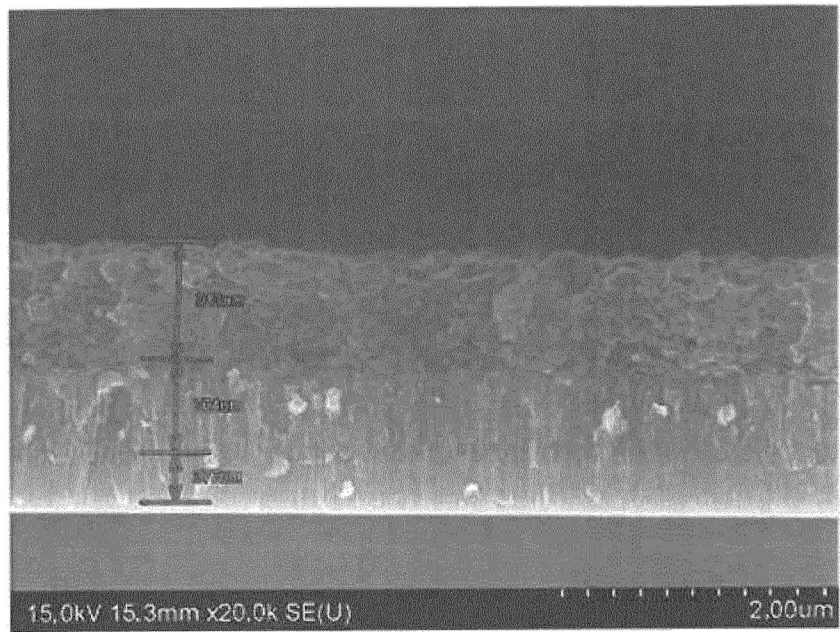
【FIG.9】



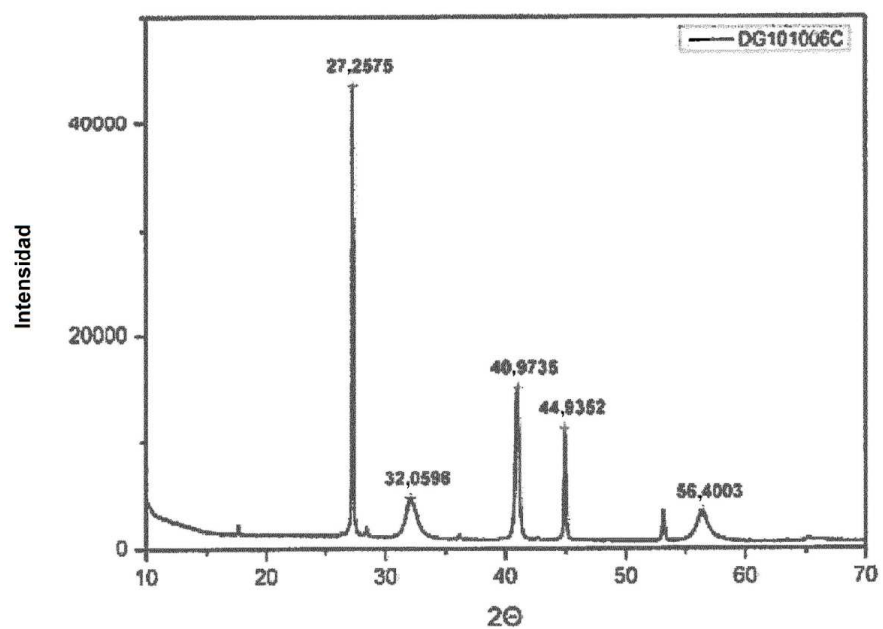
【FIG.10】



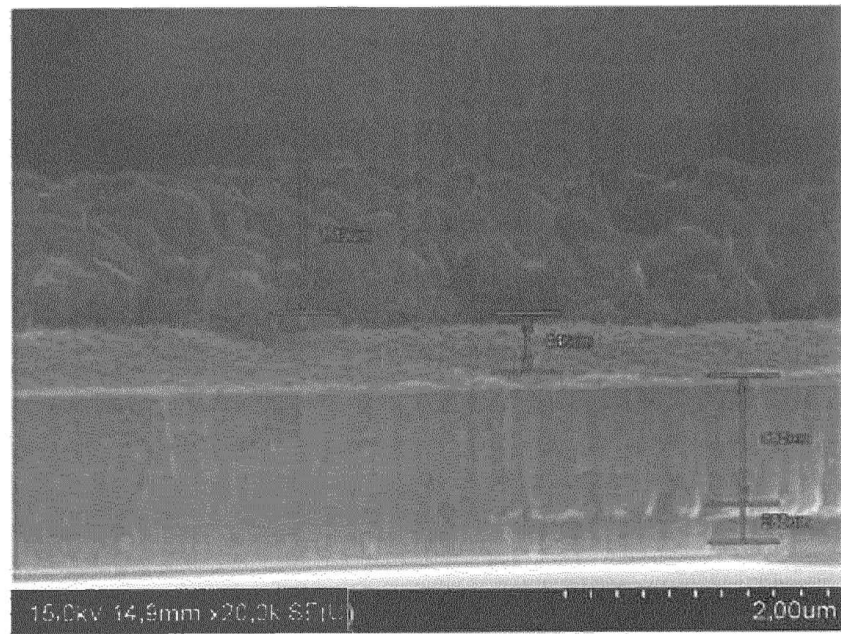
【FIG.11】



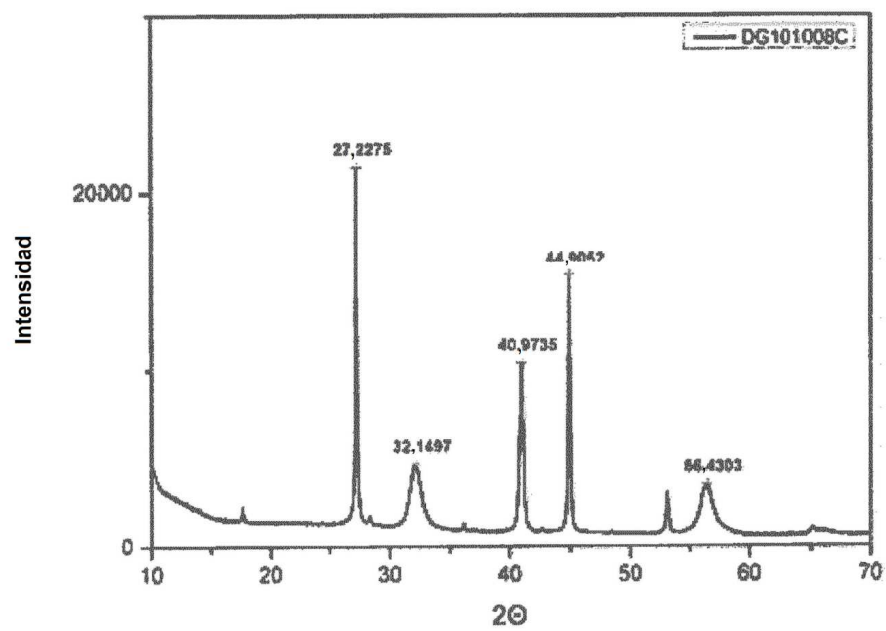
【FIG.12】



【FIG.13】



【FIG.14】



【FIG.15】



【FIG.16】

