RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236880**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419607**

(22) Data zgłoszenia: **25.11.2016**

(51) Int.Cl.
C23C 14/06 (2006.01)
C23C 14/35 (2006.01)
C23C 8/36 (2006.01)
C09K 11/56 (2006.01)
C09K 11/54 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania transparentnej warstwy siarczków metali na podłożu szklanym**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.06.2018 BUP 12/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
22.02.2021 WUP 04/21

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
MARCIN ŚRODA, Kraków, PL
ZBIGNIEW GRZESIK, Kraków, PL
CZESŁAW KAPUSTA, Liszki, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Patrycja Rosół

PL 236880 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania transparentnej warstwy siarczków metali na podłożu szklanym mającej zastosowanie zwłaszcza jako konwerter promieniowania elektromagnetycznego w układach fotowoltaicznych.

Obecnie warstwy siarczków metali są w większości doniesień literaturowych, nanoszone metodą zanurzania w roztworze i ich chemicznego osadzania.

Z opisu patentowego US9252304 znany jest sposób wytwarzania cienkiego filmu siarczku $Cu_2(Zn,Fe)SnS_4$ z roztworu.

Z amerykańskiego opisu patentowego US9243340 znany jest sposób osadzania warstwy Cu-Zn-Sn na podłożu przewodzącym stosując pokrywanie galwaniczne w temperaturach 20–60°C przy pH roztworu od 3 do 7 i gęstości w zakresie od 0.3 to 1 mA/cm^2.

Z opisu patentowego EP1792348 znany jest sposób wytwarzania ZnS na podłożu półprzewodnikowym poprzez zanurzenie podłoża w roztworze wodnym siarczanu cynku (0,05–0,5 mol/1) i tiomocznika (0,2 do 1,5 mol/1) w czasie 10 min.

Z opisu patentowego US8673678 znany jest sposób wytwarzania warstw półprzewodnikowych dla układów fotowoltaicznych, pierwsza warstwa z chalkopirytu otrzymywana metodą CBD, druga z ZnO otrzymywana metodą CVD.

Opis patentowy EP2411558 przedstawia metodę zwiększenia szybkości osadzania warstwy buforowej Zn(S,O) poprzez dodatek 5% H_2O_2 do roztworu kąpieli chemicznej.

Znana jest z opisu patentowego US9181437 metoda otrzymywania warstw siarczków metali poprzez osadzanie z roztworu chemicznego zawierającego sole osadzanego metalu i organosiarczek.

Znany jest z opisu patentowego DE19863683119 układ aparaturowy do siarkowania części metalowych składający się z komory próżniowej katody w kształcie stolika na którym umieszcza się siarkowany przedmiot metalowy, siarkę w formie gazowej otrzymuje się poprzez podgrzanie elektryczne siarki w formie stałej, a następnie jonizuje się ją w polu elektrycznym i poprzez przyłożone wysokie napięcie bombarduje się jonami siarki powierzchnię metalu.

Znany jest z opisu patentowego GB2049636 sposób utrzymywania cienkich filmów składających się z chalkogenidków metali (tj. siarczków, selenków i tellurków metali) znamienny tym, że jako materiał wyjściowy stosuje się związki organometaliczne, które po ogrzaniu ulegają rozkładowi tworząc odpowiedni chalogenek metalu.

Z opisu patentowego US20150307981 znany jest sposób otrzymywania siarczków metodą natryskowej pirolizy płomieniowej (FSP) poprzez tworzenie z C_4H_4S siarczku wodoru w płomieniu palnika, który reaguje adhezyjnie bezpośrednio z powierzchnią metalu.

Znane są również sposoby otrzymywania siarczków metodami rozpylania magnetronowego warstwy metalicznej, w atmosferze gazowej.

W zgłoszeniu patentowym CN105908132A ujawniono sposób wytwarzania warstwy siarczków metali (Cu_2ZnTiS_4) na oczyszczonym podłożu szklanym, polegający na naniesieniu metodą rozpylania magnetronowego warstwy metalicznej, a następnie poddaniu jej działaniu atmosfery gazowej zawierającej siarkę w postaci H_2S w temperaturze 510°C przez 2 godziny. Wytworzony materiał Cu_2ZnTiS_4 jest cienkim filmem półprzewodnikowym o grubości 200–2000 nm i nadaje się do zastosowania w układach fotowoltaicznych.

Z publikacji zgłoszenia międzynarodowego WO2016013984A1 znany jest sposób wytwarzania warstwy siarczków metali np. MoS_2 polegający na naniesieniu metodą rozpylania magnetronowego warstwy metalicznej w atmosferze odparowanej siarki oraz argonu. W przykładzie realizacji podłoża zostały wstępnie oczyszczone przy użyciu acetonu w łaźni ultradźwiękowej przed wprowadzeniem do komory osadzania. Osadzanie przeprowadzono przy temperaturze podłoża 700°C. Proszek siarki ogrzano powyżej 250°C, aby uzyskać pożądane ciśnienie cząstkowe siarki $4,0 \times 10^{-7}$ mbar. Ciśnienie argonu ustalono na $6,0 \times 10^{-4}$ mbar. Wytworzone materiały mogą mieć zastosowanie w nanoelektronice jako katalizatory, fotodetektory, w fotowoltaice lub jako fotokatalizatory.

W przypadku nakładania cienkich warstw na podłoże, szczególnie istotny jest stopień czystości uzyskiwanych materiałów. W znanych ze stanu techniki rozwiązaniach otrzymywane warstwy siarczkowe są zwykle domieszkowane np. wodorem lub tlenem, co ma wpływ na stężenie defektów punktowych, a w konsekwencji na szereg własności produktów zależnych od tych defektów i nie da się z dużą dokładnością przewidzieć zachowania warstwy w czasie jej późniejszej eksploatacji. Tymczasem od

materiałów stosowanych zwłaszcza w układach fotowoltaicznych oczekuje się wysokiej jakości, trwałości i przewidywalności. Wady materiału mogą bowiem być przyczyną trwałego spadku mocy, a nawet stwarzać problemy związane z bezpieczeństwem.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania transparentnej warstwy siarczków metali na podłożu szklanym, o dużej czystości, co zapewni kontrolę rodzaju i stężenia defektów, a w konsekwencji kontrolę optymalizacji właściwości materiałów, przeznaczonych do stosowania np. w konwerterach promieniowania elektromagnetycznego w układach fotowoltaicznych.

Sposób wytwarzania transparentnej warstwy siarczków metali na podłożu szklanym, polegający na oczyszczeniu powierzchni szkła i naniesieniu metodą magnetronową warstwy metalicznej, a następnie poddaniu jej procesowi siarkowania pod ciśnieniem z jednoczesnym wygrzewaniem w podwyższonej temperaturze, charakteryzuje się tym, że warstwę stopu metalicznego, osadzoną na powierzchni szkła poprzez napylenie w polu magnetycznym, siarkuje się poprzez poddanie jej działaniu atmosfery gazowej w postaci mieszaniny par siarki z helem, o ciśnieniu cząstkowym w zakresie od 10^{-20} do 10^5 Pa i w zakresie temperatury od 100 do 420°C.

Korzystnie, gdy warstwę stopu metalicznego stanowi siarczek cynku (ZnS).

Korzystnie, gdy proces siarkowania odbywa się w temperaturze 300°C.

Korzystnie, gdy ZnS poddaje się działaniu atmosfery gazowej o ciśnieniu cząstkowym od 1 do 10^5 Pa.

Sposób wytwarzania warstwy siarczków na podłożu szklanym według niniejszego wynalazku pozwala na uzyskanie siarczków o dużym stopniu czystości.

Rozwiązanie przedstawiono w poniższym przykładzie wykonania.

W celu objaśnienia sposobu wytwarzania warstwy siarczku metalu przeprowadzono proces otrzymania warstwy ZnS na kształtkach w postaci płytek szklanych o wymiarach 20 mm x 40 mm i grubości 4 mm. W tym celu płytki szklane o składzie chemicznym: 10,9% mas. Na_2O; 4,3% mas. K_2O; 6,8% mas. CaO; 3,4% mas. BaO; 0,4% mas. Al_2O_3; 73,6% mas. SiO_2, a resztę stanowią zanieczyszczenia surowców, poddano procesowi oczyszczenia w płuczce ultradźwiękowej, a następnie przemyto je alkoholem. Jako tarczy w procesie stałoprądowego napylania magnetronowego, użyto blachy cynkowej o czystości 99,8% Zn. Dla uzyskania różnych grubości warstwy napylanej czas nanoszenia był zmieniany od 30 sekund do 20 minut, ciśnienie robocze argonu zmieniano od 1 Pa do 10 Pa, napięcie rozpylania od 350 V do 400 V, a natężenie prądu rozpylania od 20 mA do 100 mA. Grubość naniesionych na szkło warstw została wyznaczona przy pomocy rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej. Otrzymano warstwy metalicznego Zn o następujących grubościach: 13 nm, 28 nm, 47 nm, 59 nm, 87 nm i 205 nm. Następnie, próbki z naniesioną warstwą metalicznego cynku umieszczono w strefie reakcyjnej aparatury mikrotermograwimetrycznej w atmosferze mieszaniny par siarki z helem i wygrzewano w temperaturze 300°C pod ciśnieniem parcjalnym siarki p_{S2} = 1 kPa. Proces siarkowania trwał 270 min., a stopień przebiegu reakcji był monitorowany w oparciu o rejestrację przyrostu masy próbki. Po tym procesie otrzymano gotowy materiał z naniesioną warstwą siarczku cynku. Otrzymanie tej warstwy potwierdzono badaniami rentgenowskiej analizy fazowej (Fig. 1).

Wpływ naniesionej warstwy ZnS na transmitancję w zakresie od 200 nm do 1100 nm przedstawiono na Fig. 2.

W celu potwierdzenia czy otrzymane warstwy wykazują oczekiwane właściwości luminescencyjne wykonano badania luminescencji. Widmo uzyskane dla próbki z warstwą siarczku cynku o grubości 87 nm przedstawiono na Fig. 3. Jest to widmo różnicowe uzyskane w wyniku odjęcia od widma szkła z warstwą ZnS widma samego szkła. Próbka podczas pomiarów była wzbudzana promieniowaniem o długości fali λ = 350 nm. Na otrzymanym widmie luminescencyjnym obserwuje się obecność pasm emisji, których maksima przypadają na ok. 410, 470 i 480 nm oraz pasmo emisji o niższej intensywności przy długości fali ok. 590 nm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania transparentnej warstwy siarczków metali na podłożu szklanym, polegający na oczyszczeniu powierzchni szkła i naniesieniu metodą magnetronową warstwy metalicznej, a następnie poddaniu jej procesowi siarkowania pod ciśnieniem z jednoczesnym wygrzewaniem w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że warstwę stopu metalicznego, osadzoną na powierzchni szkła poprzez napylenie w polu magnetycznym, siarkuje się poprzez

poddanie jej działaniu atmosfery gazowej w postaci mieszaniny par siarki z helem, o ciśnieniu cząstkowym w zakresie od 10^{-20} do 10^{5} Pa i w zakresie temperatury 100–420°C.

2. Sposób wytwarzania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że warstwę stopu metalicznego stanowi siarczek cynku (ZnS).
3. Sposób wytwarzania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces siarkowania odbywa się w temperaturze 300°C.
4. Sposób wytwarzania według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że ZnS poddaje się działaniu atmosfery gazowej o ciśnieniu cząstkowym od od 1 do 10^{5}Pa.

Rysunki

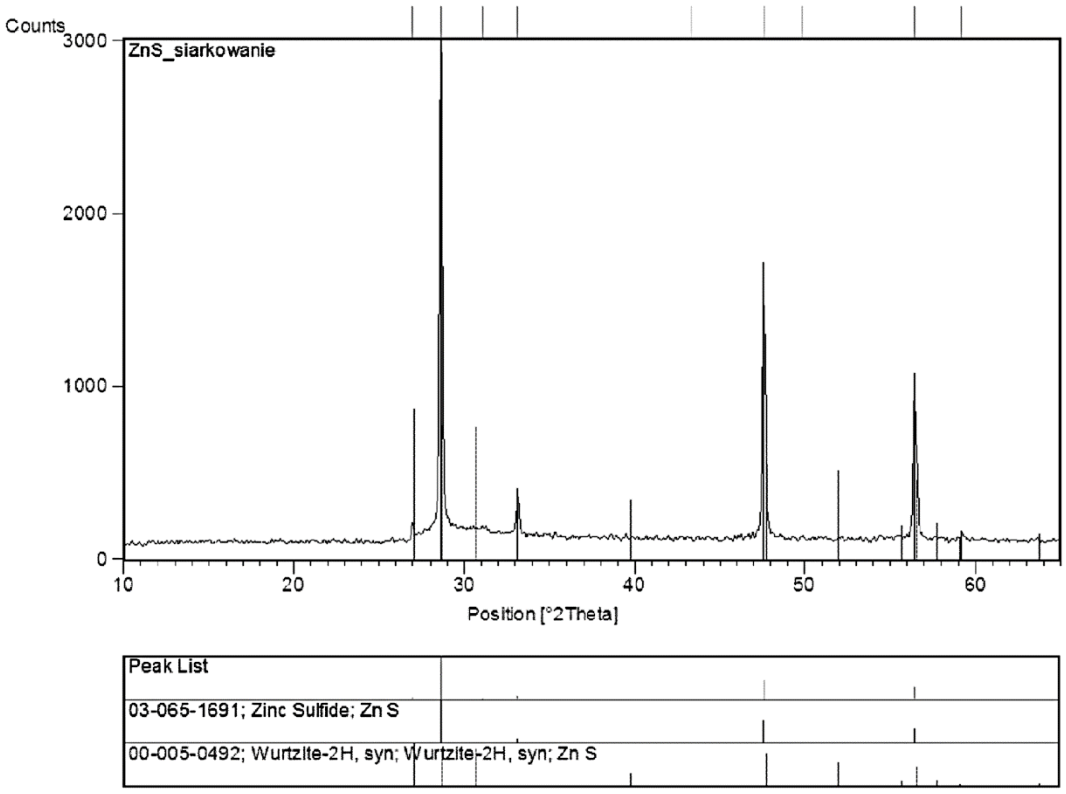

Fig.1

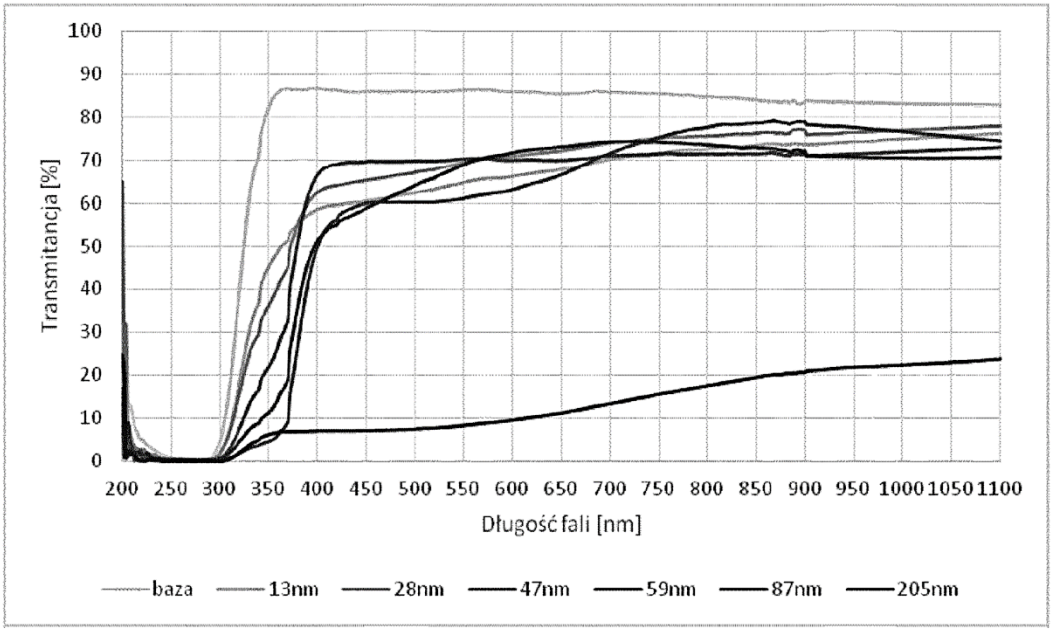

Fig.2

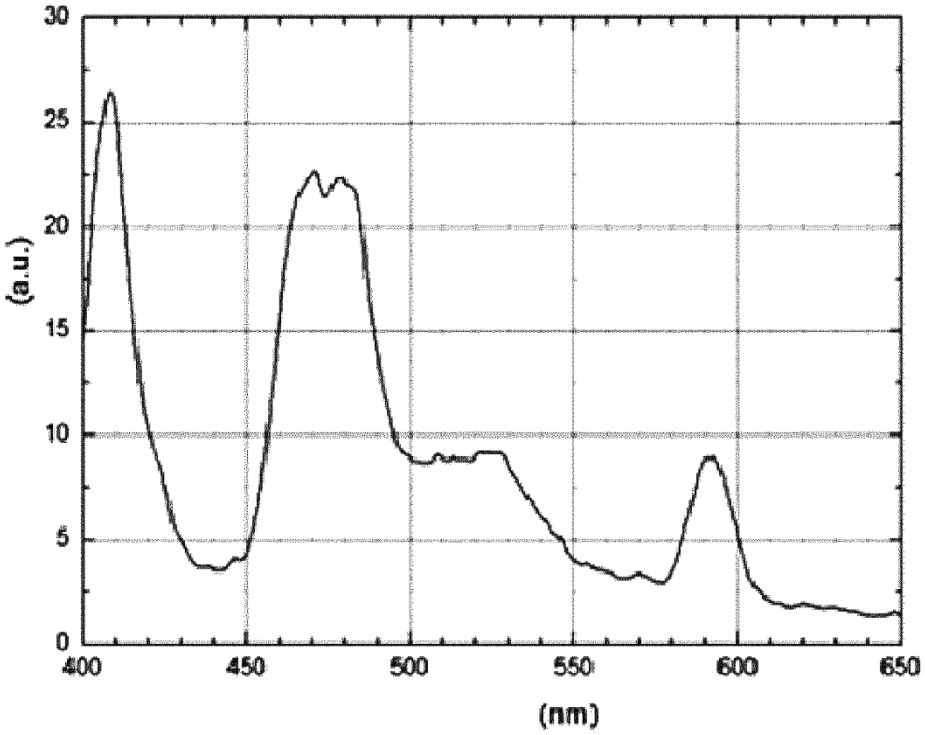

Fig.3