RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **241410** (13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428878**

(22) Data zgłoszenia: **11.02.2019**

(51) Int.Cl.
***C01G 1/12 (2006.01)***
***C01G 3/12 (2006.01)***
***C01G 9/08 (2006.01)***
***C01G 19/00 (2006.01)***
***C08K 5/01 (2006.01)***
***B22F 9/04 (2006.01)***
***H01L 31/18 (2006.01)***
***H01L 31/0236 (2006.01)***

(54) **Sposób wytwarzania proszkowego kesterytu typu $Cu_2SnZnS_4$**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
**21.10.2019 BUP 22/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
**26.09.2022 WUP 39/22**

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

(72) Twórca(y) wynalazku:
**JERZY FRANCISZEK JANIK, Radziszów, PL**
**MARIUSZ DRYGAŚ, Kraków, PL**
**KATARZYNA KAPUSTA, Kraków, PL**

PL 241410 B1

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania proszkowego kesterytu typu $Cu_2SnZnS_4$, przeznaczonego do produkcji warstw czynnych w cienkowarstwowych ogniwach fotowoltaicznych.

Znane i najczęściej produkowane obecnie cienkowarstwowe ogniwa fotowoltaiczne, są zwykle oparte na chalkogenkach takich jak mieszanina miedzi, indu, galu i selenu (fotoogniwa CIGS), czy też zbudowane w oparciu o tellurek kadmu (fotoogniwa CdTe). Niedogodnością fotoogniw CIGS jest obecność drogich i deficytowych pierwiastków: indu i telluru, natomiast fotoogniwa CdTe ze względu na zawartość toksycznego kadmu muszą podlegać specjalnemu procesowi utylizacji, co powoduje, że są poszukiwane inne rozwiązania materiałowe.

Jak opisano w publikacji J. Paier i in. pt.: „$Cu_2ZnSnS_4$ as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study", Phys. Rev. B 79 (2009) 115126 prowadzone są badania nad zastąpieniem fotoogniw CIGS, ogniwami zawierającymi jako warstwę czynną kesteryty tj. materiały o właściwościach półprzewodnikowych składające się głównie z miedzi, cynku, cyny oraz siarki i/lub selenu. Kesteryty charakteryzuje się strukturą krystaliczną bardzo zbliżoną do CIGS, dużym współczynnikiem absorpcji promieniowania w szerokim zakresie światła widzialnego ($10^4 \cdot cm^{-1}$) i szerokością przerwy energetycznej odpowiednią do zastosowań fotowoltaicznych (Eg = 1,4–1,5 eV), a ponadto dobrą sprawnością konwersji energii promieniowania na energię elektryczną, stosunkowo prostym sposobem wytwarzania i, co ważne, szeroką dostępnością oraz nietoksycznością pierwiastkowych substratów (Cu, Zn, Sn, S, Se).

Znany jest ze zgłoszenia patentowego US8440497 B2 sposób wytwarzania kesterytowych ogniw fotowoltaicznych metodą termicznego naparowywania na podłoże. W pierwszym etapie procesu, w warunkach wysokiej próżni, na podłożu molibdenowym osadzana jest warstwa metali Cu, Sn, Zn metodą naparowania. Dobór czasu naparowania poszczególnych metali pozwala uzyskać warstwę o składzie stechiometrycznym, występującym w kesterycie. W kolejnym etapie w temperaturze ponad 300°C, nad warstwą metali przepuszcza się pary siarki i/lub selenu (alternatywnie $H_2S$ lub $H_2Se$), tworzące z warstwą metaliczną strukturę kesterytową o grubości 650–3000 nm. Ostatnim etapem procesu jest wygrzewanie warstwy kesterytowej w atmosferze gazu obojętnego w temperaturach 300–600°C w ciągu 5–30 minut.

W opisie patentowym US8366975 B2 przedstawiono metodę otrzymywania kompozycji kesterytowych z wykorzystaniem szeregu organicznych kompleksów metali. Kompleksy te tworzą zawiesinę w wysokowrzących rozpuszczalnikach w rodzaju amin i/lub rozpuszczalników heteroaromatycznych. Zawiesiną są pokrywane różne podłoża np. metaliczne, szkło, tworzywa sztuczne, po czym następuje odparowanie rozpuszczalnika i wygrzewanie powstałej warstwy w temperaturach zależnych od rodzaju podłoża i układu prekursorowego, w zakresie 80–350°C.

W opisie patentowym CN102500293 B ujawniono syntezę proszkowego kesterytu z użyciem jako substratów chlorków metali oraz pierwiastkowej siarki. Odpowiednio dobrane proporcje molowe prekursorów metali i siarki rozpuszczano w trietylenotetraminie, otrzymując po kilkuminutowym mieszaniu czerwony roztwór, który poddawano ogrzewaniu w łaźni olejowej w temperaturze 120–240°C przez czas 0,5–12 godzin. Po ochłodzeniu mieszaniny, odfiltrowaniu otrzymanego produktu i przemyciu go etanolem, wodą destylowaną i wysuszeniu, otrzymano mikrokrystaliczny kesteryt odpowiedni do produkcji warstwy czynnej w ogniwach fotowoltaicznych.

Znane metody otrzymywania kesterytu do zastosowań fotowoltaicznych, takie jak m.in. metoda termicznego naparowywania, wymagają skomplikowanej aparatury, są czasochłonne i kosztowne. Mniej skomplikowane metody np. osadzanie elektrochemiczne dają z kolei warstwy o gorszej jakości.

Celem wynalazku jest opracowanie prostego sposobu wytwarzania czystego proszkowego kesterytu typu $Cu_2SnZnS_4$, przeznaczonego do produkcji warstw czynnych w cienkowarstwowych ogniwach fotowoltaicznych który nie wymaga stosowania skomplikowanej aparatury.

Istota sposobu wytwarzania proszkowego kesterytu typu $Cu_2SnZnS_4$, charakteryzuje się tym, że odważa się proszki metali Cu, Sn i Zn w proporcji molowej Cu:Sn:Zn=2:1:1, miesza i mieli w wysokoenergetycznym młynie kulowym z dodatkiem cieczy dyspergującej w postaci wysokowrzących ciekłych węglowodorów alifatycznych lub aromatycznych wybranych z grupy obejmującej heksan, toluen i ksylen, w ilości co najmniej 50% wagowych cieczy w stosunku do masy mieszaniny proszków metali, przez okres od 30 minut do 100 godzin, przy prędkości obrotowej młyna od 200 do 1100 obr./min. Następnie do mieszaniny dodaje się siarkę elementarną w ilości od stechiometrycznej do 100% nadmiaru w sto-

sunku do ilości teoretycznej siarki występującej w kesterycie typu $Cu_2SnZnS_4$. W razie potrzeby uzupełnia się ciecz dyspergującą o ilość, która wyparowała w czasie gdy pokrywa młyna była otwarta i dalej mieli przez okres od 30 minut do 100 godzin przy prędkości obrotowej młyna kulowego od 200 do 1100 obr./min. Następnie odparowuje się ciecz dyspergującą i uzyskaną mieszaninę ogrzewa się w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze od 400 do 700°C przez okres od 0,5 do 36 godzin, uzyskując proszkowy czysty kesteryt o średniej wielkości krystalitów w zakresie od 10 do 200 nm.

Sposób wytwarzania proszkowego kesterytu typu $Cu_2SnZnS_4$, według wynalazku jest prosty, nie wymaga stosowania skomplikowanej aparatury i jest nietoksyczny dla środowiska.

Przedmiot wynalazku objaśniono poniżej w praktycznym przykładzie realizacji sposobu wytwarzania proszkowego kesterytu typu $Cu_2SnZnS_4$ i zobrazowano na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia rentgenogram proszkowego kesterytu wytworzonego jak opisano w przykładzie wykonania, a fig. 2 – wykres funkcji Tauca obrazujący szerokość przerwy energetycznej tego kesterytu.

Przedstawionego przykładu nie należy uważać za ograniczający istotę lub zawężający zakres ochrony, gdyż stanowi on jedynie ilustrację wynalazku.

P r z y k ł a d

Odważono proszki metali Cu, Sn i Zn, w takiej ilości, aby uzyskać zawartości teoretyczne pojedynczych metali Cu, Zn i Sn występujących w kesterycie, w stosunku molowym Cu:Sn:Zn=2:1:1, a mianowicie 2,013 g Cu, 1,881 g Sn i 1,036 g Zn. Odważone proszki zmieszano i zmielono w wysokoenergetycznym planetarnym młynie kulowym Pulverisette 7 firmy Fritsch, dodając ksylenu jako cieczy dyspergującej, w ilości 7 $cm^3$ (6 g). Misa i mielniki były wykonane z węglika wolframu. Prędkość obrotowa młyna kulowego wynosiła 900 obr./min., a czas mielenia 4 godziny.

Następnie otwarto pokrywę misy mielącej i do mieszaniny dodano siarkę elementarną w nadmiarze 2% molowych w stosunku do ilości teoretycznej siarki występującej w kesterycie typu $Cu_2SnZnS_4$ tj. 2,067 g, uzupełniono ciecz dyspergującą o 1 $cm^3$ ilość, tj. o ilość, która wyparowała w czasie gdy pokrywa młyna była otwarta i dalej mielono składniki przez 10 godzin przy niezmienionej prędkości obrotowej młyna kulowego.

Po zakończeniu procesu otwarto pokrywę misy mielącej, odparowano ciecz dyspergującą i oddzielono mielniki od mieszaniny, którą następnie umieszczono w łódeczce kwarcowej i poddano ogrzewaniu w ceramicznym piecu rurowym w atmosferze czystego argonu, w temperaturze 550°C przez 6 godzin. Otrzymano czysty proszek kesterytu typu $Cu_2SnZnS_4$ o strukturze tetragonalnej i średniej wielkości krystalitów 190 nm, którego rentgenogram przedstawiono na fig. 1.

Badania spektroskopowe przeprowadzone techniką UV-Vis potwierdziły cechy półprzewodnikowe wytworzonego kesterytu. Wykorzystując transformację Kubelka-Munka i funkcję Tauca, na podstawie danych UV-Vis wyznaczono szerokość przerwy energetycznej badanego proszku Eg = 1,45 eV (fig. 2) charakterystyczną dla czystego kesterytu typu $Cu_2SnZnS_4$ i odpowiednią do zastosowań fotowoltaicznych.

## Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania proszkowego kesterytu typu $Cu_2SnZnS_4$, **znamienny tym**, że odważa się proszki metali Cu, Sn i Zn w proporcji molowej Cu:Sn:Zn=2:1:1, miesza i mieli w wysokoenergetycznym młynie kulowym z dodatkiem cieczy dyspergującej w postaci wysokowrzących ciekłych węglowodorów alifatycznych lub aromatycznych, wybranych z grupy obejmującej heksan, toluen i ksylen, w ilości co najmniej 50% wagowych cieczy w stosunku do masy mieszaniny proszków metali, przez okres od 30 minut do 100 godzin, przy prędkości obrotowej młyna od 200 do 1100 obr./min., po czym do mieszaniny dodaje się siarkę elementarną w ilości od stechiometrycznej do 100% nadmiaru w stosunku do ilości teoretycznej siarki występującej w kesterycie typu $Cu_2SnZnS_4$, w razie potrzeby uzupełnia ciecz dyspergującą o ilość, która wyparowała w czasie gdy pokrywa młyna była otwarta i dalej mieli przez okres od 30 minut do 100 godzin, przy prędkości obrotowej młyna kulowego od 200 do 1100 obr./min., a następnie odparowuje się ciecz dyspergującą i uzyskaną mieszaninę ogrzewa się w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze od 400 do 700°C przez okres od 0,5 do 36 godzin, uzyskując proszkowy czysty kesteryt o średniej wielkości krystalitów w zakresie od 10 do 200 nm.

## Rysunki

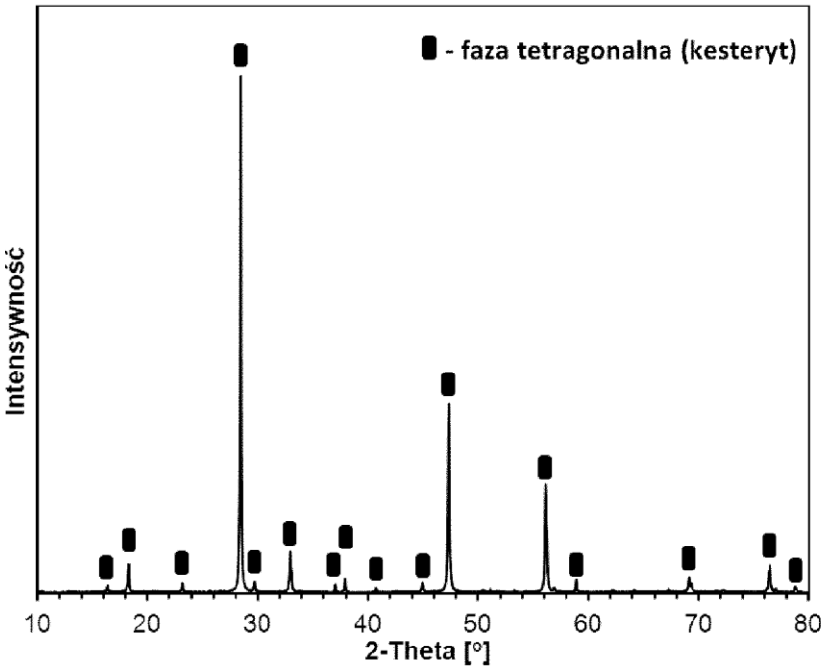


Fig. 1

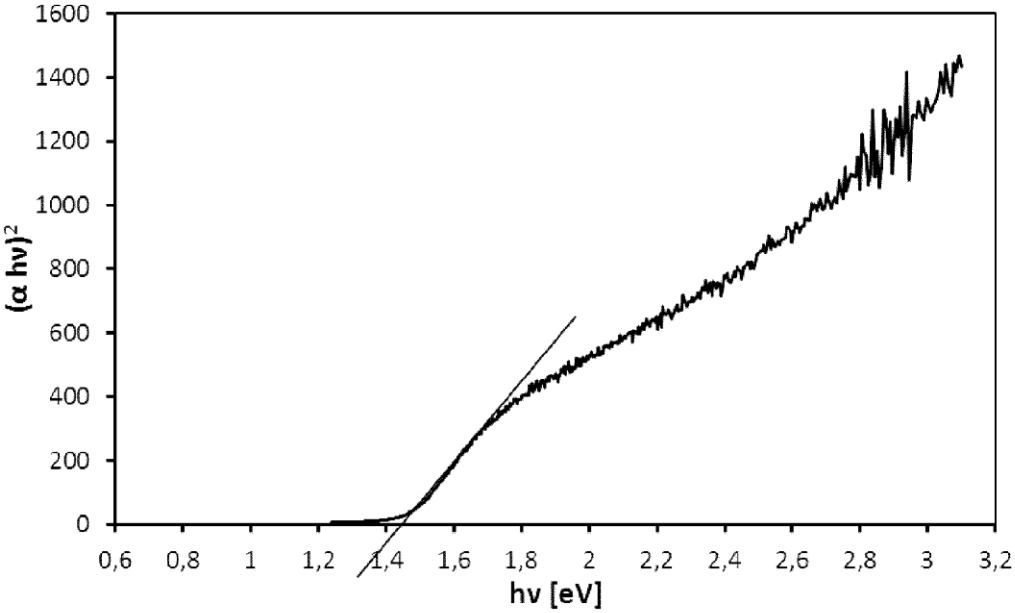


Fig. 2