

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10)

**PL 441793 A1**

(12)

## Opis zgłoszeniowy wynalazku

(z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **441793**(22) Data zgłoszenia: **2022.07.20**(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.07.03 BUP 27/2023**

(51) MKP:

**H01L 31/18** (2006.01)**H01L 31/0236** (2006.01)**B22F 3/16** (2006.01)**C01G 1/12** (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,  
Kraków, PL**

(72) Twórca(-y):

**JERZY FRANCISZEK JANIK, Radziszów, PL  
KATARZYNA LEJDA, Kraków, PL  
SWITŁANA STELMACH, Warszawa, PL  
BOGDAN PAŁOSZ, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Patrycja Rosół, Kraków, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania spieków z nanoproszków półprzewodnika typu kesterytu  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$**

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania spieków z nanoproszków półprzewodnika typu kesterytu  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , przeznaczonych do produkcji warstw czynnych w cienkowarstwowych ogniwach fotowoltaicznych. Nanoproszki beztlenowego półprzewodnika typu kesterytu  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , z prekursorów metalicznych Cu, Sn, Zn i siarki S lub siarczków  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SnS}$  i siarki S, mieli się w wysokoenergetycznym młynie kulowym z dodatkiem cieczy dyspergującej w postaci ksylenu przy prędkości obrotowej młyna od 900 do 1100 obr./min., w stosunku masowym 1:1, przez okres od 4 do 20 godzin. Następnie formuje się kształtki i poddaje je spiekaniu pod ciśnieniem od 3 do 11 GPa, w temperaturze od 300 do 800°C, przez okres od 1 minuty do 10 godzin. Korzystnie, przed uformowaniem kształtek wygrzewa się przereagowaną mieszaninę prekursorów w temperaturze od 400 do 600°C w atmosferze przepływającego argonu, przez okres od 4 do 12 godzin.

## Sposób wytwarzania spieków z nanoproszków półprzewodnika typu kesterytu $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania spieków z nanoproszków półprzewodnika typu kesterytu  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , przeznaczonych do produkcji warstw czynnych w cienkowarstwowych ogniwach fotowoltaicznych.

Kesteryt ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), jest to wielometaliczny siarczek, wykazujący korzystne właściwości półprzewodnikowe dla fotowoltaiki. Jego przerwa energetyczna  $E_g=1,4-1,6$  eV znajduje się w optymalnym zakresie promieniowania widzialnego (słonecznego), co wraz z wysokim współczynnikiem adsorpcji rzędu  $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , predestynuje ten materiał do zastosowań w tanich i przyjaznych środowisku cienkowarstwowych ogniwach fotowoltaicznych. Właściwości półprzewodnikowe kesterytu znacząco zależą od ilości i rodzaju defektów w jego strukturze i w tym aspekcie jego obróbka w warunkach anaerobowych, czyli minimalizujących oddziaływanie z tlenem i wilgocią, nabiera szczególnego znaczenia. Jednym ze sposobów uchronienia otrzymanego kesterytu przed oddziaływaniem czynników atmosferycznych jest jego spiekanie, które znacząco ogranicza jego powierzchnię właściwą, obniżając tym samym jego reaktywność.

Znane są z publikacji naukowych i literatury patentowej sposoby wytwarzania spieków z kesterytu. Przykładowo, w publikacji Sun R. et al., pt.: „ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ceramic target: Determination of sintering temperature by TG-DSC”, *Ceramics International*, 2016, 42, p. 9630-9635, opisano sposób wytwarzania kesterytu na drodze mielenia w planetarnym młynie kulowym prekursorów siarczkowych:  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$  i  $\text{SnS}_2$  wraz z alkoholem jako cieczą dyspergującą. Prędkość mielenia wynosiła 400 obr./min, a czas mielenia 10 h. Uzyskane proszki spiekano w temperaturze  $750^\circ\text{C}$  pod ciśnieniem 2 MPa przez 120 minut w przepływie argonu.

W publikacji Isotta E. i in., pt.: „Effect of the Order-Disorder Transition on the Seebeck Coefficient of Nanostructured Thermoelectric  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, *Nanomaterials*, 2019, 9, 762, opisano sposób wytwarzania spieków ze stechiometrycznego kesterytu wytworzonego z prekursorów metalicznych Cu, Zn i Sn oraz siarki elementarnej S, które mielono w młynie kulowym z prędkością 300 obr./min w czasie 60 min. Użyto etanolu jako cieczy dyspergującej. Następnie proszki prasowano w kształtki, które wygrzewano najpierw w temperaturze 300°C przez 60 minut, a następnie w 560°C przez 20 minut. W wyniku spiekania uzyskano kształtki z kesterytu o strukturze tetragonalnej zanieczyszczonego  $\text{Cu}_{7,2}\text{S}_4$  oraz  $\text{SnO}_2$ .

W publikacji Liu C.Q. i in., pt.: „Phase evolution and sintering behaviors of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  powders synthesized by mechanochemical proces with different milling parameters”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 708, p. 428-436, opisano sposób wytwarzania spieków z niestechiometrycznego kesterytu wytworzonego na drodze mielenia prekursorów metalicznych Cu, Zn i Sn oraz siarki elementarnej S, w młynie kulowym z prędkością 290 obr./min. i 580 obr./min. w czasie: 3, 6, 12, 18, 24 i 48 godzin. Uzyskane w ten sposób proszki były prasowane w kształtki, które następnie wygrzewano w temperaturach: 550°C, 600°C, 650°C i 700°C przez 2 godziny. Wytworzone kształtki w swoim składzie oprócz kesterytu zawierały również zanieczyszczenie w postaci ZnS.

W publikacji Isotta E. i in., pt.: „Nanostructured kesterite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) for applications in thermoelectric devices”, *Powder Diffraction*, 2019, 34 (S1), opisano sposób spiekania stechiometrycznego kesterytu, otrzymanego w wyniku mielenia w młynie kulowym prekursorów metalicznych Cu, Zn i Sn oraz siarki elementarnej S w stosunku stechiometrycznym wraz z cieczą dyspergującą – etanolem, z prędkością 300 obr./min. w czasie 60 minut. Uzyskany proszek prasowano w kształtki, które następnie wygrzewano dwuetapowo, najpierw w temperaturze 300-400°C przez 60 minut, a następnie w temperaturze 560-660°C przez 20

minut, otrzymując kształtki tetragonalnego kesterytu, dodatkowo zanieczyszczone SnO<sub>2</sub>.

W publikacji Long B. D. i in., pt.: „Thermoelectric quaternary sulfide Cu<sub>2+x</sub>Zn<sub>1-x</sub>SnS<sub>4</sub> (x = 0-0.3): Effects of Cu substitution for Zn”, Materials Science & Engineering B, 2021, 272, 115353, opisano sposób spiekania proszków niestechiometrycznych kesterytowych, powstałych z reakcji między prekursorami metalicznymi: Cu, Zn i Sn oraz siarką elementarną S. Prekursory zamknięto w próżniowej rurze kwarcowej, którą następnie nagrzewano do 900°C w ciągu 18 godzin. Temperaturę utrzymywano przez 24 godziny. Rurę chłodzono do temperatury pokojowej w ciągu 9 godzin. Otrzymany proszek spiekano następnie techniką iskrowego spiekania plazmowego SPS w próżni, w temperaturze 750°C, pod ciśnieniem 50 MPa przez 15 minut.

W zgłoszeniu patentowym CN104846342 A ujawniono sposób wytwarzania spieków z niestechiometrycznego kesterytu wytworzonego z siarczków: Cu<sub>2</sub>S, ZnS i SnS<sub>2</sub>, na drodze ich mielenia w młynie kulowym z etanolem lub wodą jako cieczą dyspergującą z prędkością z zakresu 100-600 obr./min. w czasie 0,5-30 godzin, który następnie spiekano na dwa sposoby. Pierwszy sposób polegał na prasowaniu proszku w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem z zakresu 50-300 MPa, a następnie wygrzewaniu w temperaturze z zakresu 400-800 °C. Czas trwania procesu wynosił 1-40 godzin. Drugi sposób polegał na jednoczesnym prasowaniu i wygrzewaniu uzyskanego niestechiometrycznego kesterytu. Stosowano ciśnienie z zakresu 30-300 MPa i temperaturę z zakresu 400-800 °C. Czas trwania procesu wynosił 1-40 godzin. W wyniku spiekania otrzymano zwarte spieki o gładkiej powierzchni.

Spieki kesterytowe mogą zostać wykorzystane po rozdrobnieniu do produkcji cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych, otrzymywanych w wyniku procesu rozpylania. Dotychczas produkcja ogniw fotowoltaicznych w procesie rozpylania przebiegała następująco: w pierwszym etapie prekursory metaliczne lub siarczkowe rozpylano na podłożu ogniwa, a

następnie, w drugim etapie prowadzono ich sulfuryzację tj. proces, w którym powierzchnia materiału jest wystawiona na działanie siarki o wysokim stężeniu w temperaturze przynajmniej 500°C.

Wytwarzanie ogniw fotowoltaicznych w wyniku rozpylania opisano m.in. w publikacji Zhang J. i in., pt.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared and their electrical and optical properties, *Rare Metals*, 2006, 205, 315. Ogniw fotowoltaiczne z kesterytem jako warstwą aktywną wykonano w następujący sposób: prekursorzy metaliczne Cu, Zn i Sn rozpylono na podłożu ze szkła sodowo-wapiennego w kolejności Zn/Sn/Cu w komorze próżniowej przy pomocy wiązki jonowej. Następnie tak przygotowane podłoże z metalami przeniesiono do pieca elektrycznego, gdzie przeprowadzono proces sulfuryzacji. W rurze kwarcowej w strefie największej temperatury umieszczono wyprodukowane wcześniej podłoże, natomiast w pewnym oddaleniu umieszczono łożeczkę molibdenową z siarką. W wyniku zwiększenia temperatury łożeczki molibdenowej do 180°C siarka przechodziła w stan pary i była unoszona przez przepływający azot. Proces sulfuryzacji prowadzono w temperaturze 550°C (w strefie najwyższej temperatury) przez 3 godziny. W wyniku przeprowadzonego procesu uzyskano ogniwa o warstwie aktywnej składającej się z kesterytu o różnej stechiometrii oraz niewielkich ilości  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Z powodu wysokiej i ze względów technicznych słabo kontrolowanej temperatury drugiego etapu produkcji ogniw fotowoltaicznych w procesie rozpylania (sulfuryzacji), zwykle zachodzi wyłączenie niektórych pierwiastków ze struktury kesterytu i powstawanie faz wtórnych, w postaci siarczków metali wchodzących w skład kesterytu, co jest zjawiskiem niepożądanym. Powstawanie faz wtórnych powoduje zmianę właściwości półprzewodnikowych kesterytu – rozszerza lub zwęża szerokość pasma zabronionego, czyli przedziału wartości energii pomiędzy pasmami walencyjnym i przewodnictwa, co skutkuje albo całkowitym zanikiem występowania efektu fotowoltaicznego lub efektowi temu towarzyszą niekorzystne efekty cieplne. W przypadku wąskich pasm zabronionych,

gdzie energia potrzebna do wybicia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa jest niższa od energii padającego na materiał fotonu, nadwyżka energii danego fotonu nad energię pasma zabronionego zostaje oddana do otoczenia w postaci ciepła, co powoduje spadek wydajności ogniwa. W momencie, kiedy energia pasma zabronionego jest wyższa od energii fotonu – nie pojawia się żaden efekt. Proces rozpylania substratów proszkowych nie pozwala w pełni na kontrolę stechiometrii pierwiastków wchodzących w skład kesterytu i w konsekwencji tworzą się materiały przypadkowo zdefektowane.

Problem ten rozwiązuje niniejszy wynalazek, w którym sposób wytwarzania spieków z nanoproszków półprzewodnika typu kesterytu  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  umożliwia uzyskanie produktów o znanej stechiometrii i czystości fazowej.

Istota sposobu wytwarzania spieków z nanoproszków beztlenowego półprzewodnika typu kesterytu  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , z prekursorów metalicznych Cu, Sn, Zn i siarki S lub siarczków  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SnS}$  i siarki S, które mieli się w wysokoenergetycznym młynie kulowym z dodatkiem cieczy dyspergującej w postaci ksylenu, w stosunku masowym 1:1, przez okres od 4 do 20 godzin i ewentualnie wygrzewa przereagowaną mieszaninę prekursorów, po czym formuje się kształtki i poddaje je spiekaniu pod ciśnieniem, w temperaturze od 300 do 800°C, przez okres od 1 minuty do 10 godzin, charakteryzuje się tym, że prekursory mieli się przy prędkości obrotowej młyna od 900 do 1100 obr./min., natomiast kształtki poddaje się spiekaniu pod ciśnieniem od 3 do 11 GPa.

Korzystnie przed uformowaniem kształtek, wygrzewa się przereagowaną mieszaninę prekursorów w temperaturze od 400 do 600°C w atmosferze przepływającego argonu, przez okres od 4 do 12 godzin.

Korzystnie kształtki poddaje się spiekaniu w temperaturze od 450 do 550°C, przez co najmniej 4 godziny.

Korzystnie kształtki poddaje się spiekaniu pod ciśnieniem od 7 do 8 GPa.

Sposób, według wynalazku pozwala na uzyskanie zwięzłych mechanicznie materiałów kesterytowych typu  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  o ściśle określonej budowie regularnej bądź tetragonalnej, w formie kształtek o twardości zapobiegającej przypadkowym odkształceniom, ale wystarczająco miękkich, żeby zastosować je w praktyce do rozpylania. Trwałości i powstawaniu odmiany regularnego kesterytu sprzyjają wysokie prędkości mielenia: 900 – 1100 obr./min. Uzyskany w ten sposób materiał ma bardziej homogeniczny charakter, dlatego podczas spiekania powstaje produkt o minimalnym stopniu zdefektowania, które jest związane z tworzeniem się tlenku cyny  $\text{SnO}_2$ . Wysokie prędkości mielenia pozwalają na lepsze związanie cyny w komórce elementarnej kesterytu, niż ma to miejsce w opisanym stanie techniki. Równoczesne działanie podczas spiekania bardzo wysokich ciśnień rzędu 3 - 11 GPa oraz temperatur rzędu kilkuset stopni Celsjusza (są to temperatury bardzo wysokie z punktu widzenia trwałości termicznej nanoproszków kesterytowych), zapewniło uzyskanie w krótkim czasie spieków o względnie wysokiej twardości w porównaniu do twardości pojedynczego kryształu kesterytu, określanej metodą Vickers'a. Dodatkowo zastosowanie bardzo wysokich ciśnień przyspiesza spiekanie oraz zapobiega rozrostowi kryształitów, mimo stosowania temperatur, w których w warunkach normalnych następuje rozrost ziaren. Dzięki temu materiał po spieczeniu zachowuje swoje właściwości, a zwłaszcza wielkość przerwy energetycznej w zakresie  $E_g=1,4-1,6$  eV, której nadmierne rozszerzenie mogłoby spowodować brak występowania efektu fotowoltaicznego, natomiast zbyt wąska przerwa energetyczna mogłoby powodować, że obok efektu fotowoltaicznego zachodzić będą niepożądane efekty cieplne. Przyspieszenie spiekania powoduje również, że zachowana zostaje wyjściowa struktura krystaliczna spiekane go materiału. Szczególnie ważne jest to w przypadku regularnego kesterytu, który w normalnych warunkach w temperaturach powyżej 450-500 °C transformuje do odmiany tetragonalnej.

Stosowanie spieków według wynalazku, pozwala uniknąć prowadzenia wysokotemperaturowej obróbki podczas wytwarzania warstwy bezpośrednio na ogniwie, co znacznie upraszcza ten proces. Dodatkowo zastosowanie proszku otrzymanego po rozdrobnieniu kształtek kesterytowych zamiast proszków z prekursorów lub gotowego kesterytu minimalizuje negatywny wpływ czynników zewnętrznych, np. wilgoci czy tlenu, poprzez obniżoną reaktywności rozpylanego materiału.

Przedmiot wynalazku objaśniono poniżej w praktycznych przykładach realizacji sposobu wytwarzania spieków z nanoproszków beztlenowego półprzewodnika typu kesterytu  $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$ . Na fig. 1 pokazano dyfraktogram XRD spieku z regularnego kesterytu opisanego w przykładzie 1, a na fig. 2 - dyfraktogram XRD spieku z tetragonalnego kesterytu opisanego w przykładzie 2. Przedstawionych przykładów nie należy uważać za ograniczających istotę lub zawężający zakres ochrony, gdyż stanowią one jedynie ilustrację wynalazku.

#### Przykład 1

Spiek kesterytu  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  o strukturze regularnej wytworzono w następujący sposób. Do misy mielącej wykonanej z węgliku wolframu WC odważono w molowych stosunkach stechiometrycznych 1:1:1:1 prekursorów siarczkowe: siarczek miedzi (I)  $\text{Cu}_2\text{S}$ , siarczek cynku  $\text{ZnS}$  i siarczek cyny (II)  $\text{SnS}$  oraz siarkę pierwiastkową  $\text{S}$ . Następnie do 7 g mieszaniny dodano 8 ml ksylenu i 80 kulek mielących o średnicy 5 mm, wykonanych z węgliku wolframu. Misę zamknięto i umieszczono w planetarnym młynie kulowym, gdzie mieszaninę mielono przez 20 godzin z prędkością 900 obr./min. Takie wysokoenergetyczne mielenie spowodowało zajście mechanochemicznych reakcji w układzie, w wyniku których otrzymano kesteryt o regularnej budowie krystalicznej. Otrzymany materiał poddano dalej wysokociśnieniowemu i wysokotemperaturowemu spiekaniu. W tym celu proszek umieszczono w formie (wysokociśnieniowe kowadełko) i spiekano



w temperaturze 500°C pod ciśnieniem 7,7 GPa przez 3 minuty. Otrzymano czarne walcowe kształtki o średnicy 5 mm i grubości 3 mm. Badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD (fig. 1) potwierdzają, że spiek składa się z fazy kesterytu o strukturze regularnej oraz zawierał śladowej ilości tlenku cyny  $\text{SnO}_2$ , powstałego w wyniku ograniczonego kontaktu z tlenem z powietrza podczas spiekania. Refleksy oznaczone na fig.1 numerem 1 świadczą o obecności fazy regularnego kesterytu, natomiast refleksy oznaczone numerem 2 – o obecności niewielkich ilości fazy tlenku cyny  $\text{SnO}_2$ . Średni rozmiar krystalitów regularnej formy kesterytu po spiekaniu wynosił 9 nm. Gęstość helowa kesterytu wynosiła 3,93 g/cm<sup>3</sup>. Wytrzymałość mechaniczną kształtki określono metodą Vickersa, otrzymując wartość wskaźnika  $H_v = 1,5$  GPa.

## Przykład 2

Spieki kesterytu o strukturze regularnej i kesterytu o strukturze tetragonalnej wytworzono w następujący sposób. Do misy mielącej wykonanej z węgliku wolframu WC odważono w molowych stosunkach stechiometrycznych 2:1:1:4 prekursorów metalicznych: miedź Cu, cynk Zn i cynę Sn oraz siarkę pierwiastkową S. Następnie do 7 g mieszaniny dodano 8 ml ksylenu i 80 kulek mielących o średnicy 5 mm wykonanych z węgliku wolframu. Misę zamknięto i umieszczono w planetarnym młynie kulowym, gdzie mieszaninę mielono przez 16 godzin z prędkością 1000 obr./min. Takie wysokoenergetyczne mielenie spowodowało zajście mechanochemicznych reakcji w układzie, w wyniku których otrzymano kesteryt  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  o regularnej budowie krystalicznej.

Połowę otrzymanego proszku kesterytu poddano dodatkowo 6-godzinnemu wygrzewaniu w temperaturze 500°C w atmosferze przepływającego argonu celem konwersji do kesterytu o tetragonalnej strukturze krystalicznej.

Następnie obydwie proszki (wygrzewany i bez wygrzewania) umieszczono w osobnych formach urządzenia ciśnieniowego (wysokociśnieniowe

kowadełka) i poddano spiekaniu w temperaturze 500°C pod ciśnieniem 7,7 GPa przez 3 minuty. Otrzymano walcowe kształtki o średnicy 5 mm i grubości około 3 mm.

Badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD dowiodły, że spiek z proszku nie poddanego dodatkowemu wygrzewaniu składał się z fazy o strukturze regularnej oraz zawierał śladowe ilości tlenku cyny SnO<sub>2</sub>, powstałego w wyniku ograniczonego kontaktu z tlenem z powietrza podczas spiekania. Średni rozmiar krystalitów regularnej formy kesterytu po spiekaniu wynosił 6 nm. Gęstość helowa kesterytu wynosiła 3,88 g/cm<sup>3</sup>. Twardość kształtki, badana metodą Vickersa, miała wartości  $H_v = 2,5$  GPa.

W przypadku spieku z proszku poddanego dodatkowemu wygrzewaniu, badania dyfrakcyjne pokazały, że składał się on z fazy o strukturze tetragonalnej (fig. 2). Refleksy oznaczone na fig. 2 numerem 1 świadczą o obecności fazy tetragonalnego kesterytu, natomiast refleksy oznaczone numerem 2 – o obecności niewielkich ilości fazy tlenku cyny SnO<sub>2</sub>. Po spiekaniu średni rozmiar krystalitów fazy tetragonalnej wynosił 18 nm. Gęstość helowa była równa 4,28 g/cm<sup>3</sup>, czyli nieco niższa niż teoretyczna gęstość tetragonalnego kesterytu 4,56 g/cm<sup>3</sup>. Twardość kształtki, określona metodą Vickersa, miała wartości  $H_v = 3,1$  GPa.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania spieków z nanoproszków beztlenowego półprzewodnika typu kesterytu  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , z prekursorów metalicznych Cu, Sn, Zn i siarki S lub siarczków  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SnS}$  i siarki S, które mieli się w wysokoenergetycznym młynie kulowym z dodatkiem cieczy dyspergującej w postaci ksylenu, w stosunku masowym 1:1, przez okres od 4 do 20 godzin i ewentualnie wygrzewa przereagowaną mieszaninę prekursorów, po czym formuje się kształtki i poddaje je spiekaniu pod ciśnieniem, w temperaturze od 300 do 800°C, przez okres od 1 minuty do 10 godzin, znamienny tym, że prekursory mieli się przy prędkości obrotowej młyna od 900 do 1100 obr./min., natomiast kształtki poddaje się spiekaniu pod ciśnieniem od 3 do 11 GPa.
2. Sposób, według zastrz. 1, znamienny tym, że przed uformowaniem kształtek wygrzewa się przereagowaną mieszaninę prekursorów w temperaturze od 400 do 600°C w atmosferze przepływającego argonu, przez okres od 4 do 12 godzin.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że kształtki poddaje się spiekaniu w temperaturze od 450 do 550°C, przez co najmniej 4 godziny.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że kształtki poddaje się spiekaniu pod ciśnieniem od 7 do 8 GPa.

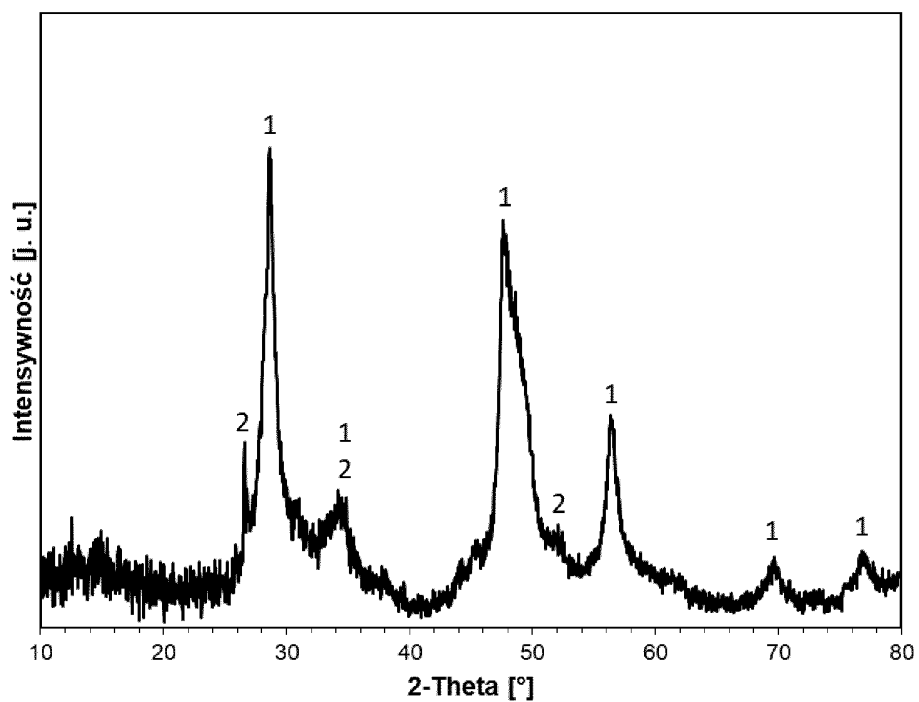


Fig. 1

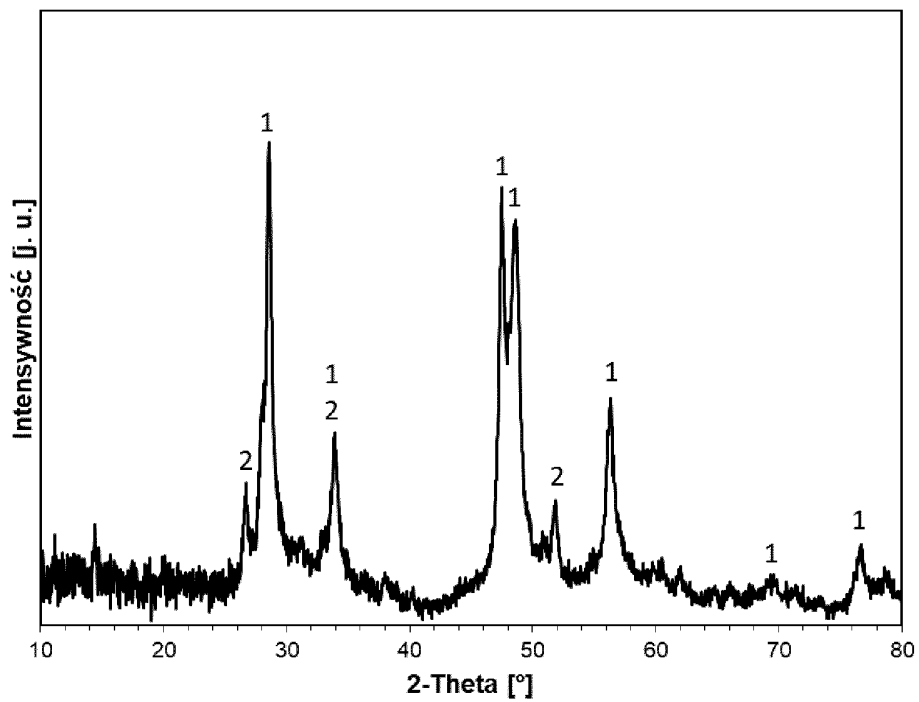


Fig. 2



## SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI DO ZGŁOSZENIA NR P.441793

Klasyfikacja zgłoszenia: H01L 31/18, H01L 31/0236, B22F 3/16, C01G 1/12		
Podklasy w których prowadzono poszukiwania: H01L, B22F, C01G		
Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: EPODOC WPI bazy UPRP Internet		
Kategoria dokumentu	Dokumenty - z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
X	Yi-Ming Li et al., High-Pressure Preparation of High-Density $Cu_2ZnSnS_4$ Materials, Chinese Physics Letters, Volume 33, Number 7, DOI 10.1088/0256-307X/33/7/076101, cały dokument	1-4
Y	Katarzyna Lejda et al., Magnetism of Kesterite $Cu_2ZnSnS_4$ Semiconductor Nanopowders Prepared by Mechanochemically Assisted Synthesis Method, Materials 2020, 13, 3487; doi:10.3390/ma13163487, str. 3 rozdział 2. Experimental	1-4
Y	PL428878 A1 (AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE) 21-10-2019	1-4
Y	PL428877 A1 (AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE) 21-10-2019	1-4
A	Chao-Qian Liu et al., Phase evolution and sintering behaviors of $Cu_2ZnSnS_4$ powders synthesized by mechanochemical process with different milling parameters, ", Journal of Alloys and Compounds Volume 708, 25 June 2017, Pages 428-436	1-4
<input type="checkbox"/> Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
<p>A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie,          E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia,          L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu,          O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób,          P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa,          T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku,          X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie,          Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy,          &amp; – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.</p>		

Sprawozdanie wykonał/-a:

 Jolanta Frydlewicz-Stryczek  
 Ekspert

Data:

17.03.2023

Podpis:

 /podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/  
 Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

## Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o zastrz. z dnia 20.07.2022 r.