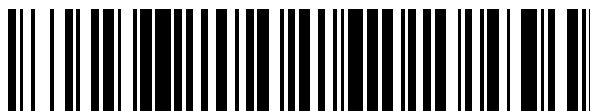


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 299**

51 Int. Cl.:

**H01L 21/368** (2006.01)

**H01L 31/032** (2006.01)

**H01L 31/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.08.2014 PCT/KR2014/007093**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015 WO15016652**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2014 E 14831504 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 3012873**

54 Título: **Composición de tinta para la fabricación de una capa de absorción de luz de célula solar y método para la fabricación de una película fina que usa la misma**

30 Prioridad:

**01.08.2013 KR 20130091762**

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

**26.02.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEE, HOSUB;  
YOON, SEOKHYUN;  
YOON, SEOKHEE y  
PARK, EUN JU**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

ES 2 656 299 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

Composición de tinta para la fabricación de una capa de absorción de luz de célula solar y método para la fabricación de una película fina que usa la misma

5

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de tinta para la fabricación de una capa de absorción de luz de células solares y a un método de fabricación de una película fina que usa la misma. Más particularmente, la presente invención se refiere a una composición de tinta para la fabricación de una capa de absorción de luz de células solares que incluye nanopartículas de estructura de núcleo-corteza; y nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas, o nanopartículas de calcogenuro de metal, y a un método de fabricación de una película fina que usa la misma.

10

15 **Técnica anterior**

Las células solares se han fabricado usando una capa de absorción de luz formada con alto coste y silicio (Si) como material semiconductor desde una fase de desarrollo inicial. Para fabricar de manera más económica células solares viables comercialmente, se han desarrollado estructuras de células solares de película fina, usando un material de absorción de luz económico tal como sulfuro(di)seleniuro de cobre, indio y galio (CIGS) o  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ . Tales células solares basadas en CIGS incluyen normalmente una capa de electrodo posterior, una parte de unión de tipo n, y una capa de absorción de luz de tipo p. Las células solares que incluyen tales capas de CIGS tienen una eficiencia de conversión de energía mayor del 19%. Sin embargo, pese al potencial de las células solares de película fina basadas en CIGS, los costes y el suministro insuficiente de In son obstáculos fundamentales para la aplicación comercial generalizada de las células solares de película fina que usan capas de absorción de luz basadas en CIGS. Así, hay una necesidad urgente de desarrollar células solares que usan elementos libres de In o universales de bajo coste.

20

25

30

Por consiguiente, como alternativa a las capas de absorción de luz basadas en CIGS, recientemente se ha prestado atención a células solares basadas en  $\text{CZTS}(\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4)$  que incluyen cobre (Cu), cinc (Zn), estaño (Sn), azufre (S) o selenio (Se), que son elementos extremadamente económicos. El CZTS tiene una banda prohibida directa de aproximadamente 1,0 eV a aproximadamente 1,5 eV y un coeficiente de absorción de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  o más, las reservas del mismo son relativamente altas y el CZTS usa Sn y Zn, que son económicos.

35

En 1996, se informó por primera vez de baterías PV de heterounión de CZTS, pero las células solares basadas en CZTS han avanzado menos que las células solares basadas en CIGS y la eficiencia fotoeléctrica de las células solares basadas en CZTS es del 10% o menos, muy inferior a la de las células solares basadas en CIGS. Las películas finas de CZTS se fabrican mediante pulverización catódica, pulverización catódica híbrida, deposición por láser pulsado, pirolisis por pulverización, electrodeposición/sulfuración térmica, procesamiento de haz de electrones, sulfuración térmica/Cu/Zn/Sn y un método de sol-gel.

40

Con respecto a los métodos de fabricación, el documento WO2007-134843 divulga un método de formación de una capa de CZTS apilando de manera simultánea o secuencial Cu, Zn y Sn a través de pulverización catódica a vacío y tratamiento térmico del material resultante bajo una atmósfera de S o Se. Algunos documentos ((Phys, Stat. Sol. C. 2006, 3, 2844. / Prog. Photovolt: Res. Appl. 2011; 19:93-96) divulgan un método de formación de una capa de CZTS depositando simultáneamente Cu, Zn, Sn, S o Se sobre una base mediante evaporación a vacío simultánea. Sin embargo, la técnica relacionada descrita anteriormente es ventajosa porque la deposición se realiza en un estado relativamente bien controlado, pero es desventajosa porque los costes de fabricación son altos debido al uso de equipos caros.

45

50

Mientras, el documento WO2011/065994 divulga la formación de una película fina a través de tratamiento térmico de tinta que incluye nanopartículas de CZTS/Se sobre una base. Con respecto a los métodos de formación de partículas precursoras de CZTS, Journal, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 11672 divulga que se forman nanopartículas de CZTS mezclando una disolución que incluye precursores de Cu, Sn y Zn y una disolución que incluye S o Se a alta temperatura a través de inyección en caliente. Además, el documento US2011-0097496 divulga un método de formación de una capa de CZTS usando un precursor para formar la capa de CZTS, preparado disolviendo sales de Cu, Zn, Sn junto con un exceso de S o Se en hidrazina, a través de tratamiento térmico y selenización en procedimientos posteriores. Sin embargo, la inyección en caliente tiene un problema en relación con la estabilidad. Además, la hidrazina que incluye un compuesto calcógeno que contiene un exceso de S o Se es un disolvente altamente tóxico, altamente reactivo, altamente explosivo y así un procedimiento de disolución que usa hidrazina conlleva alto riesgo. Además, la hidrazina es difícil de manejar y así hay dificultades en los procedimientos de fabricación.

55

60

Por tanto, hay una gran necesidad de desarrollar una tecnología para células solares de película fina que incluyan una capa de absorción de luz de alta eficiencia y que sean estables frente a la oxidación usando un método de fabricación que sea menos caro y más seguro que un método de preparación de capa de CZTS existente.

65

## Divulgación

### Problema técnico

5 Por tanto, la presente invención se ha realizado para resolver los problemas anteriores y otros problemas técnicos que todavía han de resolverse.

10 Como resultado de una variedad de estudios exhaustivos y diversos experimentos, los inventores de la presente invención confirmaron que, cuando se usan nanopartículas de estructura de núcleo-corteza que incluyen un núcleo que incluye un calcogenuro que contiene cobre (Cu) y una corteza que incluye un calcogenuro que contiene cinc (Zn) con nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas que contienen estaño (Sn), o nanopartículas de calcogenuro que contienen estaño (Sn) para fabricar una capa de absorción de luz, puede potenciarse la productividad debido a procedimientos de fabricación económicos y seguros, y puede mejorarse la eficiencia fotoeléctrica debido al crecimiento de una capa de absorción de luz para células solares basadas en CZTS que tiene alta densidad y es estable frente a la oxidación, completando así la presente invención.

### Solución técnica

20 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de tinta para la fabricación de una capa de absorción de luz de células solares que incluye nanopartículas de estructura de núcleo-corteza que incluyen un núcleo que incluye un calcogenuro que contiene cobre (Cu) y una corteza que incluye un calcogenuro que contiene cinc (Zn); y nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas que contienen estaño (Sn), o nanopartículas de calcogenuro que contiene estaño (Sn), dispersas en un disolvente.

25 En el presente documento, el término "calcogenuro" significa un material que incluye un elemento del grupo VI, por ejemplo, azufre (S) y/o selenio (Se).

30 Generalmente, cuando se forma una película fina de CZTS usando nanopartículas de tipo de cristales de CZTS, los cristales formados previamente son pequeños y como tal, es difícil aumentar los tamaños de los cristales en un procedimiento de fabricación de película fina posterior. Como resultado, cada grano es pequeño y de ese modo las superficies de contacto están aumentadas, y, por consiguiente, se produce pérdida de electrones en las superficies de contacto, dando como resultado un deterioro en la eficiencia.

35 En comparación con lo anterior, cuando se forma una película fina de CZTS con Cu, Zn y Sn, que no son un cristal de CZTS y existen de manera independiente, a través de una segunda fase, cada elemento se reordena durante un procedimiento de formación de película fina a la vez que los cristales crecen y, como tal, pueden mejorarse los tamaños de cristal y la densidad de la película.

40 Por tanto, las nanopartículas usadas en una película fina tienen que incluir Cu, Zn y Sn, y no deben ser de tipo de cristales de CZTS.

45 Por consiguiente, como resultado de estudios exhaustivos, los inventores de la presente solicitud confirmaron que, cuando se forma una película fina usando un precursor de estructura de núcleo-corteza que forma una fase estable debido al mezclado apropiado de dos tipos de calcogenuros y metal, con nanopartículas de metal o nanopartículas de calcogenuro de metal que pueden producirse a gran escala, pueden resolverse de manera apropiada los problemas anteriores.

50 En una realización específica, las nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas que pueden producirse a gran escala pueden ser  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  o  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  como nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas que contienen estaño (Sn). Las nanopartículas de calcogenuro de metal pueden ser  $\text{Sn}_z\text{S}$  ( $0,5 \leq z \leq 2,0$ ) y/o  $\text{Sn}_w\text{Se}$  ( $0,5 \leq w \leq 2,0$ ) como nanopartículas de calcogenuro que contienen estaño (Sn) y, particularmente, pueden ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en SnS, SnS<sub>2</sub>, SnSe y SnSe<sub>2</sub>.

55 En el presente documento, para ajustar la razón de composición de una película fina de CZTS, se requieren adicionalmente las nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas que contienen estaño (Sn), o nanopartículas de calcogenuro que contiene estaño (Sn) y un calcogenuro que incluye otros elementos metálicos. Sin embargo, cuando se sintetiza y se mezcla respectivamente un calcogenuro que incluye Cu o un calcogenuro que incluye Zn, la razón de composición de metal puede ser no uniforme. Por consiguiente, los inventores de la presente solicitud desarrollaron nanopartículas de estructura de núcleo-corteza que incluyen Cu y Zn, y, como tal, se resolvieron los problemas debidos a la composición no uniforme.

65 En una realización específica, el calcogenuro que contiene cobre (Cu) puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en CuS,  $\text{Cu}_x\text{S}$  ( $1,7 \leq x \leq 2,0$ ), CuSe y  $\text{Cu}_y\text{Se}$  ( $1,7 \leq y \leq 2,0$ ), particularmente, puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Cu<sub>2</sub>S, CuS, Cu<sub>2</sub>Se, y CuSe, y, más particularmente, puede ser CuS y/o CuSe.

Además, el calcogenuro que contiene cinc (Zn) puede ser ZnS y/o ZnSe.

Mientras, con respecto a la estructura, cuando el calcogenuro que contiene cinc (Zn) es un núcleo y el calcogenuro que contiene cobre (Cu) es una corteza, parte del Zn de un núcleo de calcogenuro que contiene cinc (Zn) puede ionizarse mientras que el Cu puede reducirse fácilmente durante un procedimiento de fabricación de nanopartículas de estructura de núcleo-corteza debido a las tendencias de ionización diferentes de Zn y Cu. Por tanto, el núcleo de calcogenuro que contiene cinc (Zn) y la corteza de calcogenuro que contiene cobre (Cu) no se forman claramente y puede formarse fácilmente una forma mezclada. Por consiguiente, cuando se compara con el caso en que el calcogenuro que contiene cobre (Cu) es un núcleo, la estructura no tiene ninguna ventaja especial y en cambio los iones de zinc (Zn) pueden desaparecer.

Por otra parte, tal como se describe en la presente invención, cuando el calcogenuro que contiene cobre (Cu) es un núcleo y el calcogenuro que contiene cinc (Zn) es una corteza, puede controlarse fácilmente la razón de composición de una fina película de CZTS controlando los grosores del núcleo y la corteza, y, como tal, pueden formarse películas de CZTS que tienen una variedad de razones de composición. En una realización específica, el diámetro del núcleo puede ser de 20 nanómetros a 200 nanómetros.

Fuera de este intervalo, cuando el tamaño del núcleo que incluye un calcogenuro que contiene cobre (Cu) es demasiado grande, los tamaños de las nanopartículas de estructura de núcleo-corteza que incluyen cortezas formadas están considerablemente aumentados y, como tal, los poros entre las partículas en la película fina final que tiene un grosor de 1 micrómetro a 2 micrómetros están aumentados. Por el contrario, cuando el diámetro de un núcleo es demasiado pequeño, las partículas pueden condensarse fácilmente. Además, para proporcionar una película fina final que tiene una razón de composición apropiada, el grosor de la corteza se hace demasiado fino, y, como tal, la corteza no se forma de manera apropiada.

Mientras, el grosor de la corteza se controla por el tiempo de reacción, la temperatura de reacción y las concentraciones de los reactores cuando, tras formarse un núcleo, se forma la corteza sobre la superficie del núcleo. Por tanto, el grosor de la corteza formada controlando las condiciones de reacción puede ser preferiblemente de 1 nanómetro a 75 nanómetros.

El grosor de la corteza que incluye el calcogenuro que contiene cinc (Zn) se determina considerando la razón de composición completa de una película fina de CZTS deseada y la razón de composición con respecto al núcleo. Una razón de composición de Cu:Zn:Sn en la película fina final es de manera preferible, de aproximadamente 1,5~2,5:0,9~1,5:1. Por tanto, cuando se forma una película fina de CZTS mezclando nanopartículas de metal, la razón de composición de Cu:Zn en las nanopartículas de estructura de núcleo-corteza puede ser de 0,3~1,3:0,9~1,5. Por consiguiente, cuando el diámetro del núcleo es de 20 nanómetros a 200 nanómetros, el grosor de la corteza puede estar en el intervalo anterior.

Mientras, tal como se hizo referencia anteriormente, la razón de composición de Cu:Zn:Sn en la película fina final es de manera preferible, de aproximadamente 1,5~2,5:0,9~1,5:1. Por tanto, las nanopartículas de estructura de núcleo-corteza; y las nanopartículas de metal bimetalicas o intermetálicas que contienen estaño (Sn), o las nanopartículas de calcogenuro que contiene estaño (Sn) pueden mezclarse satisfaciendo  $0,5 < \text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Zn}) < 1,4$ .

En una realización específica, el disolvente no está limitado particularmente siempre que el disolvente sea un disolvente orgánico general y puede ser un disolvente orgánico seleccionado de 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 los mismos.

En particular, los alcoholes pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado de entre etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, heptanol, octanol, etilenglicol (EG), monoetil éter de dietilenglicol (DEGMEE), monometil éter de etilenglicol (EGMME), monoetil éter de etilenglicol (EGMEE), dimetil éter de etilenglicol (EGDME), dietil éter de etilenglicol (EGDEE), monopropil éter de etilenglicol (EGMPE), monobutil éter de etilenglicol (EGMBE), 2-metil-1-propanol, ciclopentanol, ciclohexanol, propil éter de propilenglicol (PGPE), dimetil éter de dietilenglicol (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),  $\alpha$ -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 de 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 de entre 1,2-etanoditiol, pentanotiol, hexanotiol y mercaptoetanol.

- Los alcanos pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado de entre hexano, heptano y octano.
- Los compuestos aromáticos pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado de entre tolueno, xileno, nitrobenzoceno y piridina.
- 5 Los haluros orgánicos pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado de entre cloroformo, cloruro de metileno, tetraclorometano, dicloroetano y clorobenceno.
- Los nitrilos pueden ser acetonitrilo.
- 10 Las cetonas pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado de entre acetona, ciclohexanona, ciclopentanona y acetilacetona.
- Los éteres pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado de entre etil éter, tetrahidrofurano y 1,4-dioxano.
- 15 Los sulfóxidos pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado de entre dimetilsulfóxido (DMSO) y sulfolano.
- Las amidas pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado de entre dimetilformamida (DMF) y n-metil-2-pirrolidona (NMP).
- 20 Los ésteres pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado de entre lactato de etilo,  $\gamma$ -butirolactona y acetoacetato de etilo.
- Los ácidos carboxílicos pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado de entre ácido propiónico, ácido hexanoico, ácido meso-2,3-dimercaptosuccínico, ácido tioláctico y ácido tioglicólico.
- 25 Sin embargo, los disolventes sólo se facilitan como ejemplo, y las realizaciones de la presente invención no se limitan a los mismos.
- 30 En algunos casos, la composición de tinta puede fabricarse añadiendo adicionalmente un aditivo.
- El aditivo puede ser, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un dispersante, un tensoactivo, un polímero, un aglutinante, un agente de entrecruzamiento, un agente de emulsiónamiento, un agente antiespumante, un agente de secado, un relleno, un agente de carga, un agente espesante, un agente de acondicionamiento de película, un antioxidante, un fluidizante, un agente de nivelación y un inhibidor de la corrosión. En particular, el aditivo puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona (PVP), poli(alcohol vinílico), Anti-terra 204, Anti-terra 205, etilcelulosa y DispersBYK110.
- 35 La presente invención también proporciona un método de fabricación de las nanopartículas de estructura de núcleo-corteza, incluyendo el método:
- 40 (i) preparar una primera disolución que incluye al menos una fuente del grupo VI seleccionada del grupo que consiste en compuestos que comprenden azufre (S), o selenio (Se), o azufre (S) y selenio (Se);
- 45 (ii) preparar una segunda disolución que incluye una sal de cobre (Cu) y una tercera disolución que incluye una sal de cinc (Zn);
- (iii) mezclar la primera disolución y la segunda disolución para fabricar una mezcla;
- 50 (iv) sintetizar partículas de núcleo de calcogenuro que contiene cobre (Cu) a través de la reacción de la mezcla; y
- (v) formar y luego purificar una corteza mezclando la tercera disolución con un producto que incluye las partículas de núcleo de la síntesis.
- 55 En una realización específica, los disolventes de la primera disolución, la segunda disolución y la tercera disolución pueden ser cada uno independientemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agua, metanol, etanol, disolventes de la clase del glicol, oleilamina, dimetilsulfóxido y dimetilformamida.
- Los disolventes de la clase del glicol, que no están limitados específicamente, pueden ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, NMP, monoetil éter de dietilenglicol (DEGMEE) y trietilenglicol.
- 60 En una realización específica, la fuente del grupo VI incluida en la primera disolución puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en Se, Na<sub>2</sub>Se, K<sub>2</sub>Se, Ca<sub>2</sub>Se, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se, SeO<sub>2</sub>, SeCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S, K<sub>2</sub>S, Ca<sub>2</sub>S, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, S, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H e hidratos de los mismos, o puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en tiourea, tioacetamida y selenourea como materiales orgánicas.
- 65

En una realización específica, las sales incluidas en la segunda disolución y la tercera disolución pueden ser al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en cloruro, nitrato, nitrito, sulfato, acetato, sulfito, acetilacetato y un hidróxido.

5 Mientras, cuando la primera disolución se mezcla con la segunda disolución tal como se describe en la etapa (iii), la fuente del grupo VI puede incluirse en una cantidad de 0,5 mol o más, particularmente en una cantidad deseada en un intervalo de 0,5 mol a 4 mol, basándose en 1 mol de una sal de cobre (Cu).

10 Fuera del intervalo anterior, cuando la fuente del grupo VI se incluye en una cantidad menor de 0,5 mol, es imposible el suministro suficiente del elemento del grupo VI y de ese modo no se forman fases estables tales como CuS(Se) o Cu<sub>2</sub>S(Se), y, por consiguiente, las fases pueden cambiar o los metales separados pueden oxidarse en procedimientos posteriores.

15 Además, cuando la fuente del grupo VI se incluye en una cantidad mayor de 4 mol, se aumenta la generación de un elemento del grupo VI no deseado y se evapora la fuente del grupo VI en un procedimiento con tratamiento térmico para fabricar una película fina, y, como tal, pueden generarse poros excesivamente en la película fina final.

20 En el presente documento, al agitar la mezcla a la vez que se añade lentamente la segunda disolución a la primera disolución gota a gota, pueden obtenerse partículas de núcleo de calcogenuro que contiene cobre (Cu) que tienen una composición y un tamaño de partícula uniformes.

25 Además, tal como se describe en la etapa (v), las partículas de calcogenuro que contiene cobre (Cu), como partículas de núcleo, fabricadas a través de la etapa (v), pueden mezclarse con la tercera disolución que incluye la sal de cinc (Zn) para formar cortezas sobre las superficies de las partículas de núcleo.

30 En el presente documento, en el procedimiento de mezclado, el grosor de la corteza puede determinarse por la concentración de la sal de cinc (Zn). Por consiguiente, la concentración de la sal de cinc (Zn) puede determinarse de manera apropiada por la razón de composición de la película fina final.

35 En una realización específica, en un procedimiento de mezclado de la tercera disolución, para resolver la deficiencia parcial del elemento del grupo VI en un procedimiento de formación de la capa de CZTS posterior, puede añadirse adicionalmente una fuente del grupo VI. En el presente documento, la fuente del grupo VI puede añadirse considerando la cantidad del elemento del grupo VI que permanece en un procedimiento de formación de partículas de núcleo de calcogenuro que contiene cobre (Cu) anterior.

40 Mientras, las nanopartículas de metal bimetalicas o intermetalicas que contienen estaño (Sn) pueden fabricarse usando un agente reductor. Un método de formación de las nanopartículas de metal bimetalicas de Cu-Sn incluye, por ejemplo:

- 40 (i) preparar una primera disolución que incluye un agente reductor;
- (ii) preparar una segunda disolución que incluye una sal de cobre (Cu) y una sal de estaño (Sn);
- 45 (iii) añadir la segunda disolución a la primera disolución gota a gota para fabricar una mezcla; y
- (iv) sintetizar y luego purificar uno o más tipos de nanopartículas de metal bimetalicas de Cu-Sn a través de la reacción de la mezcla.

50 En el presente documento, el agente reductor no es hidrazina tóxica y puede ser un agente reductor orgánico y/o un agente reductor inorgánico. Particularmente, el agente reductor puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en LiBH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>, KBH<sub>4</sub>, Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, LiB(Et)<sub>3</sub>H, NaBH<sub>3</sub>(CN), NaBH(OAc)<sub>3</sub>, ácido ascórbico y trietanolamina. Los tipos de disolvente y sal de la disolución son idénticos a los descritos anteriormente.

55 Cuando la segunda disolución se añade gota a gota a la primera disolución para fabricar una mezcla, la razón de mezclado del agente reductor con respecto a la cantidad total de las sales puede ser, por ejemplo, de 1:1 a 1:20, en razón molar.

60 Cuando la cantidad del agente reductor es demasiado pequeña, en comparación con la cantidad de sales, las sales metálicas no se reducen suficientemente. Por consiguiente, los tamaños o cantidades de las nanopartículas de metal bimetalicas obtenidas pueden ser demasiado pequeños, o es difícil obtener partículas que tienen una razón de elementos deseada. Además, cuando la cantidad del agente reductor es mayor de 20 veces la cantidad de la sal, los agentes reductores y los subproductos no se retiran eficazmente en una etapa de purificación.

65 Las cantidades de las sales incluidas pueden determinarse de manera apropiada considerando una cantidad deseada en el producto final.

Además, la primera disolución y/o la segunda disolución pueden incluir además un agente de ocupación de extremos o similar para impedir la oxidación de las nanopartículas de metal.

5 El método de fabricación anterior es meramente un ejemplo. Los tipos de metal de las sales metálicas pueden seleccionarse de manera diversa según las nanopartículas de metal deseadas.

Además, el método de fabricación de las nanopartículas de calcogenuro que contiene estaño (Sn) es igual que el método de fabricación de partículas de núcleo de calcogenuro que contiene cobre (Cu) excepto en que se usa una sal de estaño (Sn) en lugar de la sal de cobre (Cu).  
10

Mientras, los inventores de la presente solicitud confirmaron que las nanopartículas de estructura de núcleo-corteza fabricadas tal como se describió anteriormente son estables frente a la oxidación y tienen reactividad superior. Por consiguiente, como resultado de estudios exhaustivos, los inventores de la presente solicitud confirmaron que, cuando se fabrica una capa de absorción de luz usando las nanopartículas de estructura de núcleo-corteza; y las nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas que contienen estaño (Sn), o nanopartículas de calcogenuro que contiene estaño (Sn), se produce una película de calidad más superior.  
15

Por consiguiente, la invención también proporciona un método de fabricación de la película fina usando la composición de tinta para la fabricación de una capa de absorción de luz de células solares, incluyendo el método:  
20

(i) fabricar nanopartículas de estructura de núcleo-corteza de tinta; y nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas que contienen estaño (Sn), o nanopartículas de calcogenuro que contiene estaño (Sn) con un disolvente;  
25

(ii) recubrir con la tinta sobre una base dotada de un electrodo; y

(iii) secar y luego tratar térmicamente la tinta recubierta sobre la base dotada de un electrodo.

Un método de formación de la capa de recubrimiento de la etapa (ii) puede ser, por ejemplo, uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en recubrimiento en húmedo, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por cuchilla, impresión por contacto, impresión en negativo con alimentación superior, impresión en negativo con alimentación inferior, impresión en negativo con alimentación por boquilla, impresión en huecograbado, impresión en microhuecogravado, impresión en microhuecograbado en negativo, recubrimiento por rodillo, recubrimiento por hilera en forma de ranura, recubrimiento por capilaridad, impresión por chorro de tinta, deposición por chorro y deposición por pulverización.  
30  
35

El tratamiento térmico de la etapa (iii) puede llevarse a cabo a una temperatura de 400 a 900 °C.

Mientras, puede incluirse un procedimiento de selenización para preparar la película fina de una célula solar que tiene una densidad mucho mayor. El procedimiento de selenización puede llevarse a cabo a través de una variedad de métodos.  
40

Como primer ejemplo, los efectos obtenidos a partir del procedimiento de selenización pueden lograrse mediante la fabricación de una tinta dispersando S y/o Se para los tipos de partícula en un disolvente con nanopartículas de estructura de núcleo-corteza; y nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas que contienen estaño (Sn), o nanopartículas de calcogenuro que contiene estaño (Sn) en la etapa (i), y combinando el tratamiento térmico de la etapa (iii).  
45

Como segundo ejemplo, los efectos obtenidos a partir del procedimiento de selenización pueden lograrse a través del tratamiento térmico de la etapa (iii) en presencia de S o Se.

En particular, S o Se puede estar presente suministrando H<sub>2</sub>S o H<sub>2</sub>Se en estado gaseoso o suministrando Se o S en estado gaseoso a través de calentamiento.  
50  
55

Como tercer ejemplo, tras la etapa (ii), puede apilarse S o Se sobre la base recubierta, seguido por realizar la etapa (iii). En particular, el procedimiento de apilado puede realizarse mediante un procedimiento de disolución o un método de deposición.

La presente invención también proporciona una película fina fabricada usando el método descrito anteriormente.  
60

La película fina puede tener un grosor de 0,5 μm a 3,0 μm, más particularmente de 0,5 μm a 2,5 μm.

Cuando el grosor de la película fina es menor de 0,5 μm, la densidad y la cantidad de la capa de absorción de luz son insuficientes y así no puede obtenerse la eficiencia fotoeléctrica deseada. Por otra parte, cuando el grosor de la película fina supera los 3,0 μm, aumentan las distancias de movimiento de los portadores y, por consiguiente, hay  
65

una probabilidad de recombinación aumentada, que da como resultado una eficiencia reducida.

La presente invención también proporciona una célula solar de película fina fabricada usando la película fina.

- 5 Se conoce en la técnica un método de fabricación de una célula solar de película fina y así se omitirá la descripción detallada del mismo en el presente documento.

**Breve descripción de los dibujos**

- 10 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 conjuntamente con los dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de CuS fabricadas según el ejemplo de fabricación 1;

- 15 la figura 2 es un gráfico de difracción de rayos X (XRD) de nanopartículas de CuS fabricadas según el ejemplo de fabricación 1;

- 20 la figura 3 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de CuS fabricadas según el ejemplo de fabricación 5;

la figura 4 es un gráfico de difracción de rayos X (XRD) de nanopartículas de CuS fabricadas según el ejemplo de fabricación 5;

- 25 la figura 5 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de CuS fabricadas según el ejemplo de fabricación 8;

la figura 6 es un gráfico de difracción de rayos X (XRD) de nanopartículas de CuS fabricadas según el ejemplo de fabricación 8;

- 30 la figura 7 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de CuS fabricadas según el ejemplo de fabricación 12;

- 35 la figura 8 es un gráfico de difracción de rayos X (XRD) de nanopartículas de CuS fabricadas según el ejemplo de fabricación 12;

la figura 9 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de CuS fabricadas según el ejemplo de fabricación 13;

- 40 la figura 10 es un gráfico de difracción de rayos X (XRD) de nanopartículas de CuS fabricadas según el ejemplo de fabricación 13;

la figura 11 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de núcleo de CuS-corteza de ZnS fabricadas según el ejemplo de fabricación 17;

- 45 la figura 12 es una imagen de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de nanopartículas de núcleo de CuS-corteza de ZnS fabricadas según el ejemplo de fabricación 17;

- 50 la figura 13 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de núcleo de CuS-corteza de ZnS fabricadas según el ejemplo de fabricación 18;

la figura 14 es una imagen de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de nanopartículas de núcleo de CuS-corteza de ZnS fabricadas según el ejemplo de fabricación 18;

- 55 la figura 15 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanopartículas de núcleo de CuS-corteza de ZnS fabricadas según el ejemplo de fabricación 19;

la figura 16 es una imagen de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de nanopartículas de núcleo de CuS-corteza de ZnS fabricadas según el ejemplo de fabricación 19;

- 60 la figura 17 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de partículas de  $Cu_6Sn_5$  fabricadas según el ejemplo de fabricación 22;

la figura 18 es un gráfico de XRD de partículas de  $Cu_6Sn_5$  fabricadas según el ejemplo de fabricación 22;

- 65 la figura 19 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una película fina de CZTSSe formada



según el ejemplo 1;

la figura 20 es un gráfico de difracción de rayos X (XRD) de una película fina de CZTSSe formada según el ejemplo 1;

5 la figura 21 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una película fina de CZTSSe formada según el ejemplo 2;

10 la figura 22 es un gráfico de difracción de rayos X (XRD) de una película fina de CZTSSe formada según el ejemplo 2; y

la figura 23 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una película fina de CZTSSe formada según el ejemplo comparativo 1.

## 15 **Mejor modo**

Ahora se describirá la presente invención en más detalle haciendo referencia a los ejemplos siguientes. Estos ejemplos se facilitan únicamente para ilustración de la presente invención.

### 20 Ejemplo de fabricación 1

#### Síntesis de partículas de CuS

25 A 150 ml de una disolución acuosa que incluía 5 mmol de Na<sub>2</sub>S, se le añadieron gota a gota 100 ml de una disolución acuosa que incluía 5 mmol de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Posteriormente, se hizo reaccionar la disolución a la vez que se agitaba durante 2 horas. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación, dando como resultado nanopartículas de CuS. En las figuras 1 y 2 se ilustran imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) y un gráfico de XRD de las partículas formadas.

### 30 Ejemplo de fabricación 2

#### Síntesis de partículas de CuS

35 Se calentaron 200 ml de una disolución acuosa que incluía 5 mmol de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y 10 mmol de tioacetamida hasta 80 °C o más a la vez que se agitaba. Manteniendo la temperatura, se hizo reaccionar la disolución a la vez que se agitaba durante 3 horas. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación, dando como resultado nanopartículas de CuS.

### 40 Ejemplo de fabricación 3

#### Síntesis de partículas de CuS

45 Se calentaron 60 ml de una disolución acuosa que incluía 5 mmol de CuCl<sub>2</sub> hasta 80 °C o más. Posteriormente, se añadieron lentamente a la misma 60 ml de una disolución acuosa que incluía 10 mmol de tioacetamida y entonces se hizo reaccionar a la vez que se agitaba durante 3 horas. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación, dando como resultado nanopartículas de CuS.

### Ejemplo de fabricación 4

#### 50 Síntesis de partículas de CuS

55 Se calentaron 60 ml de una disolución de dietilenglicol (DEG) que incluía 5 mmol de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hasta 60 °C o más. Posteriormente, se añadieron gota a gota 60 ml de una disolución de DEG que incluía 10 mmol de tioacetamida y entonces se hizo reaccionar a la vez que se agitaba durante 1 hora a 60 °C. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación, dando como resultado nanopartículas de CuS.

### Ejemplo de fabricación 5

#### 60 Síntesis de partículas de CuS

65 Se calentaron 300 ml de una disolución de DEG que incluía 5 mmol de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hasta 120 °C. Posteriormente, se añadieron gota a gota 100 ml de una disolución de DEG que incluía 10 mmol de tioacetamida y entonces se hizo reaccionar a la vez que se agitaba durante 3 horas a 120 °C. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación, dando como resultado nanopartículas de CuS. En las figuras 3 y 4 se ilustran una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) y un gráfico de XRD de las partículas formadas.

## Ejemplo de fabricación 6

Síntesis de partículas de CuS

5 Se calentaron 80 ml de una disolución de etilenglicol (EG) que incluía 5 mmol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y 10 mmol de tioacetamida hasta 100 °C. Posteriormente, manteniendo la temperatura, se hizo reaccionar la disolución a la vez que se agitaba durante 3 horas. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación, dando como resultado nanopartículas de CuS.

10

## Ejemplo de fabricación 7

Síntesis de partículas de CuS

15 Se calentaron 200 ml de una disolución de DEG hasta 120 °C o más y entonces se añadieron gota a gota a 50 ml de una disolución de DEG que incluía 10 mmol de tioacetamida. Posteriormente, se añadieron gota a gota a la misma 50 ml de una disolución de DEG que incluía 5 mmol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Manteniendo la temperatura, se hizo reaccionar la disolución a la vez que se agitaba durante 3 horas. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación, dando como resultado nanopartículas de CuS.

20

## Ejemplo de fabricación 8

Síntesis de partículas de CuS

25 Se calentaron 250 ml de una disolución de EG que incluía 5 mmol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  hasta 170 °C o más y entonces se añadieron gota a gota a la misma 50 ml de una disolución de EG que incluía 10 mmol de tioacetamida. Posteriormente, manteniendo la temperatura, se hizo reaccionar la disolución a la vez que se agitaba durante 3 horas. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación, dando como resultado nanopartículas de CuS. En las figuras 5 y 6 se ilustran una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) y un gráfico de XRD de las partículas formadas.

30

## Ejemplo de fabricación 9

Síntesis de partículas de CuS

35 Se calentaron 250 ml de una disolución de DEG que incluía 5 mmol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  hasta 170 °C o más. Posteriormente, se añadieron gota a gota a la misma 50 ml de una disolución de DEG que incluía 10 mmol de tioacetamida. Posteriormente, manteniendo la temperatura, se hizo reaccionar la disolución a la vez que se agitaba durante 3 horas. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación, dando como resultado nanopartículas de CuS.

40

## Ejemplo de fabricación 10

Síntesis de partículas de CuS

45 Se calentaron 200 ml de una disolución de dimetilformamida (DMF) hasta 120 °C o más y entonces se añadieron gota a gota 50 ml de una disolución de DMF que incluía 10 mmol de tioacetamida. Posteriormente, se añadieron gota a gota 50 ml de una disolución de DMF que incluía 5 mmol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y entonces, manteniendo la temperatura, se hizo reaccionar la disolución a la vez que se agitaba durante 3 horas. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación, dando como resultado nanopartículas de CuS.

50

## Ejemplo de fabricación 11

Síntesis de partículas de CuS

55 Se calentaron 250 ml de una disolución acuosa que incluía 5 mmol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  hasta 170 °C o más y entonces se añadieron gota a gota 50 ml de una disolución de EG que incluía 10 mmol de tioacetamida. Posteriormente, manteniendo la temperatura, se hizo reaccionar la disolución a la vez que se agitaba durante 3 horas. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación, dando como resultado nanopartículas de CuS.

60

## Ejemplo de fabricación 12

Síntesis de partículas de CuS

65 Se calentaron 200 ml de una disolución de DEG que incluía 3 g de PVP hasta 120 °C o más y entonces se añadieron

a la misma 50 ml de una disolución de DEG que incluía 10 mmol de tioacetamida. Posteriormente, se añadieron gota a gota 50 ml de una disolución de DEG que incluía 5 mmol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y entonces, manteniendo la temperatura, se hizo reaccionar la disolución a la vez que se agitaba durante 3 horas. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación, dando como resultado nanopartículas de CuS. En las figuras 7 y 8 se ilustran una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) y un gráfico de XRD de las partículas formadas.

Ejemplo de fabricación 13

#### Síntesis de partículas de CuS

Se calentaron 200 ml de una disolución de DEG que incluía 1 g de dodecilamina hasta  $120^\circ\text{C}$  o más y entonces se añadieron a la misma 50 ml de una disolución de DEG que incluía 10 mmol de tioacetamida. Posteriormente, se añadieron gota a gota 50 ml de una disolución de DEG que incluía 5 mmol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y entonces, manteniendo la temperatura, se hizo reaccionar la disolución a la vez que se agitaba durante 3 horas. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación, dando como resultado nanopartículas de CuS. En las figuras 9 y 10 se ilustran una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) y un gráfico de difracción de rayos X (XRD) para las partículas formadas.

Ejemplo de fabricación 14

#### Síntesis de partículas de CuS

A 100 ml de una disolución acuosa que incluía 5 mmol de tiosulfato de sodio, se añadieron gota a gota 100 ml de una disolución acuosa que incluía 50 mmol de ácido cítrico y entonces se calentó hasta  $80^\circ\text{C}$  o más. Posteriormente, se añadieron gota a gota 50 ml de una disolución acuosa que incluía 5 mmol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y entonces, manteniendo la temperatura, se hizo reaccionar la disolución a la vez que se agitaba durante 3 horas. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación, dando como resultado nanopartículas de CuS.

Ejemplo de fabricación 15

#### Síntesis de partículas de CuS

A 100 ml de una disolución de EG que incluía 5 mmol de tiosulfato de sodio, se añadieron gota a gota 100 ml de una disolución de EG que incluía 50 mmol de ácido cítrico y se calentó hasta  $80^\circ\text{C}$  o más. Posteriormente, se añadieron gota a gota a la misma 50 ml de una disolución de EG que incluía 5 mmol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Posteriormente, manteniendo la temperatura, se hizo reaccionar la disolución a la vez que se agitaba durante 3 horas. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación, dando como resultado nanopartículas de CuS.

Ejemplo de fabricación 16

#### Síntesis de partículas de CuS

Se calentaron 100 ml de una disolución de EG que incluía 5 mmol de tiourea hasta  $80^\circ\text{C}$  o más y entonces se añadieron gota a gota 100 ml de una disolución de EG que incluía 5 mmol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Posteriormente, manteniendo la temperatura, se hizo reaccionar la disolución a la vez que se agitaba durante 3 horas. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación, dando como resultado nanopartículas de CuS.

Ejemplo de fabricación 17

#### Síntesis de nanopartículas de núcleo de CuS-corteza de ZnS

A 5 mmol de nanopartículas de CuS sintetizadas según el ejemplo 5, se añadieron gota a gota 100 ml de una disolución de DEG que incluía 10 mmol de tioacetamida y 8 mmol de  $\text{ZnCl}_2$  a temperatura ambiente. Se calentó la disolución resultante hasta  $80^\circ\text{C}$  o más y, manteniendo la temperatura, se agitó durante 3 horas. Posteriormente, se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación. Como resultado, se formaron cortezas de ZnS sobre las superficies de las nanopartículas de CuS. En las figuras 11 y 12 se ilustran imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) y de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de las partículas formadas.

Ejemplo de fabricación 18

#### Síntesis de nanopartículas de núcleo de CuS-corteza de ZnS

Se calentaron 100 ml de una disolución de DEG que incluía 5 mmol de nanopartículas de CuS sintetizadas según el ejemplo 12 hasta  $80^\circ\text{C}$  o más y entonces se añadieron gota a gota a la misma 50 ml de una disolución de DEG que incluía 16 mmol de tioacetamida y 50 ml de una disolución de DEG que incluía 8 mmol de  $\text{ZnCl}_2$ . Posteriormente,

manteniendo la temperatura, se agitó la mezcla resultante durante 3 horas. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación. Como resultado, se formaron cortezas de ZnS sobre las superficies de las nanopartículas de CuS. En las figuras 13 y 14 se ilustran imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) y de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de las partículas formadas.

5

Ejemplo de fabricación 19

#### Síntesis de nanopartículas de núcleo de CuS-corteza de ZnS

10 A 5 mmol de nanopartículas de CuS sintetizadas según el ejemplo 12, se añadieron gota a gota 150 ml de una disolución de DEG que incluía 16 mmol de tiourea y 8 mmol de  $Zn(OAc)_2$ . Se calentó la disolución resultante hasta 150 °C o más y, manteniendo la temperatura, se agitó durante 3 horas. Posteriormente, se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación. Como resultado, se formaron cortezas de ZnS sobre las superficies de las nanopartículas de CuS.

15

Ejemplo de fabricación 20

#### Síntesis de nanopartículas de núcleo de CuS-corteza de ZnS

20 Se añadieron 100 ml de una disolución de DEG que incluía 16 mmol de tioacetamida a 5 mmol de nanopartículas de CuS sintetizadas según el ejemplo 13 y entonces se calentó hasta 100 °C o más. Posteriormente, se añadieron gota a gota a la misma 50 ml de una disolución de DEG que incluía 8 mmol de  $ZnCl_2$ . Posteriormente, manteniendo la temperatura, se agitó la mezcla resultante durante 3 horas. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación. Como resultado, se formaron cortezas de ZnS sobre las superficies de las nanopartículas de CuS. En las figuras 15 y 16 se ilustran imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) y de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de las partículas formadas.

25

Ejemplo de fabricación 21

#### Síntesis de nanopartículas de núcleo de CuS-corteza de ZnS

30 Se añadieron 100 ml de una disolución de DEG que incluía 16 mmol de tiourea a 5 mmol de nanopartículas de CuS sintetizadas según el ejemplo 13 y entonces se calentó hasta 100 °C o más. Posteriormente, se añadieron gota a gota a la misma 50 ml de una disolución de DEG que incluía 8 mmol de  $Zn(OAc)_2$ . Posteriormente, manteniendo la temperatura, se agitó la mezcla resultante durante 3 horas. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación. Como resultado, se formaron cortezas de ZnS sobre las superficies de las nanopartículas de CuS.

35

Ejemplo de fabricación 22

#### Síntesis de partículas de $Cu_6Sn_5$

40 Bajo una atmósfera de nitrógeno, se agitaron fuertemente 200 ml de una disolución acuosa, en la que estaban disueltos 150 mmol de  $NaBH_4$ , a la vez que se añadían lentamente gota a gota 100 ml de una disolución acuosa que incluía 10 mmol de  $SnCl_2$  y 12 mmol de  $CuCl_2$ . Se hizo reaccionar la disolución resultante durante 8 horas o más. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación. Como resultado, se obtuvieron nanopartículas que tenían una composición de  $Cu_6Sn_5$ . En las figuras 17 y 18 se ilustran imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) y de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de las partículas formadas.

45

Ejemplo 1

50

#### Fabricación de película fina usando nanopartículas de núcleo de CuS-corteza de ZnS y nanopartículas de $Cu_6Sn_5$

55 Se mezclaron nanopartículas de núcleo de CuS-corteza de ZnS fabricadas según el ejemplo de fabricación 17 y partículas de  $Cu_6Sn_5$  fabricadas según el ejemplo de fabricación 22. Se dispersó la mezcla resultante en un disolvente basado en alcohol para fabricar una tinta. Posteriormente, se recubrió con la tinta un sustrato de vidrio recubierto con molibdeno (Mo). Se secó la capa recubierta y entonces se calentó con el sustrato de vidrio depositado con Se durante recocido térmico rápido (RTA) a 575 °C para proporcionar una atmósfera de Se. Como resultado, se fabricó una película fina basada en CZTSSe. En las figuras 19 y 20 se ilustran una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) y un gráfico de difracción de rayos X (XRD) de la película fina obtenida.

60

Ejemplo 2

#### Fabricación de película fina usando nanopartículas de núcleo de CuS-corteza de ZnS y nanopartículas de $Cu_6Sn_5$

65 Se mezclaron nanopartículas de núcleo de CuS-corteza de ZnS fabricadas según el ejemplo de fabricación 19 y partículas de  $Cu_6Sn_5$  fabricadas según el ejemplo de fabricación 22. Se dispersó la mezcla resultante en un

5 disolvente que consistía en un disolvente basado en alcohol para fabricar una tinta. Posteriormente, se recubrió con la tinta un sustrato de vidrio recubierto con molibdeno (Mo). Se secó la capa recubierta y entonces se calentó con el sustrato de vidrio depositado con Se durante recocido térmico rápido (RTA) a 575 °C para proporcionar una atmósfera de Se. Como resultado, se fabricó una película fina basada en CZTSSe. En las figuras 21 y 22 se ilustran una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) y un gráfico de difracción de rayos X (XRD) de la película fina obtenida.

Ejemplo comparativo 1

10 Fabricación de película fina usando nanopartículas de CuS, ZnS y nanopartículas de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>

15 Se sintetizaron nanopartículas de CuS y nanopartículas de ZnS, respectivamente. Se mezclaron las nanopartículas de CuS y ZnS sintetizadas con partículas de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> fabricadas según el ejemplo de fabricación 22 y entonces se dispersaron en un disolvente mixto basado en alcohol para fabricar una tinta. Se recubrió con la tinta un sustrato de vidrio recubierto con molibdeno (Mo). Se secó la capa recubierta y entonces se calentó con el sustrato de vidrio depositado con Se durante recocido térmico rápido (RTA) a 575 °C para proporcionar una atmósfera de Se. Como resultado, se fabricó una película fina basada en CZTSSe. En la figura 23 se ilustra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la película fina obtenida.

20 Ejemplo experimental 1

Se analizaron las imágenes de microscopio electrónico de películas finas de los ejemplos 1 y 2 y el ejemplo comparativo 1.

25 En referencia a las figuras 19, 21 y 23, una película fina basada en CZTSSe fabricada usando la composición de tinta según la presente invención mostró una composición más uniforme y una densidad de capa mayor, cuando se comparó con una película fabricada mediante una composición de tinta en la que se fabrican por separado nanopartículas de CuS y nanopartículas de ZnS y luego se mezclan. Tales resultados se producen porque se impide la oxidación de Cu y Zn y se forman partículas que tienen un tamaño deseado, y, por consiguiente, puede realizarse  
30 fácilmente el mezclado uniforme con nanopartículas que incluyen Sn y puede realizarse una composición uniforme en un área de varios cientos de nanómetros.

**Aplicabilidad industrial**

35 Tal como se describió anteriormente, según la presente invención, mediante la fabricación de una capa de absorción de luz usando nanopartículas de estructura de núcleo-corteza que incluyen un núcleo que incluye un calcogenuro que contiene cobre (Cu) y una corteza que incluye un calcogenuro que contiene cinc (Zn) con nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas que contienen estaño (Sn), o nanopartículas de calcogenuro que contiene estaño (Sn), pueden reducirse los costes del procedimiento y son posibles procedimientos estables, y, como tal, puede  
40 aumentarse la productividad.

Además, las nanopartículas de estructura de núcleo-corteza son estables frente a la oxidación y tienen alta reactividad. Por tanto, puede hacerse crecer una capa de absorción de luz para células solares basadas en CZTS que tiene una película de calidad superior. Como resultado, se aumenta la eficiencia fotoeléctrica de una célula solar  
45 según la presente invención.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de tinta para la fabricación de una capa de absorción de luz de células solares que comprende nanopartículas de estructura de núcleo-corteza que comprenden un núcleo que comprende un calcogenuro que contiene cobre (Cu) y una corteza que comprende un calcogenuro que contiene cinc (Zn); y nanopartículas de metal bimetalicas o intermetalicas que contienen estaño (Sn), o nanopartículas de calcogenuro que contiene estaño (Sn), dispersas en un disolvente.
- 10 2. Composición de tinta según la reivindicación 1, en la que el núcleo tiene un diámetro de 20 nanómetros a 200 nanómetros.
3. Composición de tinta según la reivindicación 1, en la que la corteza tiene un grosor de 1 nanómetro a 75 nanómetros.
- 15 4. Composición de tinta según la reivindicación 1, en la que el calcogenuro que contiene cobre (Cu) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en CuS, Cu<sub>x</sub>S en el que  $1,7 \leq x \leq 2,0$ , CuSe y Cu<sub>y</sub>Se en el que  $1,7 \leq y \leq 2,0$ .
- 20 5. Composición de tinta según la reivindicación 1, en la que el calcogenuro que contiene cinc (Zn) es ZnS y/o ZnSe.
6. Composición de tinta según la reivindicación 1, en la que las nanopartículas de metal bimetalicas o intermetalicas que contienen estaño (Sn) son Cu<sub>3</sub>Sn o Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>.
- 25 7. Composición de tinta según la reivindicación 1, en la que las nanopartículas de calcogenuro que contiene estaño (Sn) son Sn<sub>z</sub>S en el que  $0,5 \leq z \leq 2,0$  y/o Sn<sub>w</sub>Se en el que  $0,5 \leq w \leq 2,0$ .
- 30 8. Composición de tinta según la reivindicación 1, en la que las nanopartículas de estructura de núcleo-corteza; y las nanopartículas de metal bimetalicas o intermetalicas que contienen estaño (Sn) o las nanopartículas de calcogenuro que contiene estaño (Sn), se mezclan satisfaciendo  $0,5 < Cu/(Sn+Zn) < 1,4$ .
- 35 9. Composición de tinta según la reivindicación 1, en la que el disolvente es al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en alcanos, alquenos, alquinos, compuestos aromáticos, cetonas, nitrilos, éteres, ésteres, haluros orgánicos, alcoholes, aminas, tioles, ácidos carboxílicos, fosfinas, fosfatos, sulfóxidos y amidas.
- 40 10. Composición de tinta según la reivindicación 1, en la que la composición de tinta comprende además un aditivo.
- 40 11. Método de síntesis de las nanopartículas de estructura de núcleo-corteza según la reivindicación 1, comprendiendo el método:
 

45 preparar una primera disolución que comprende al menos una fuente del grupo VI seleccionada del grupo que consiste en compuestos que comprenden azufre (S), o selenio (Se), o azufre (S) y selenio (Se);

preparar una segunda disolución que comprende una sal de cobre (Cu) y una tercera disolución que comprende una sal de cinc (Zn);

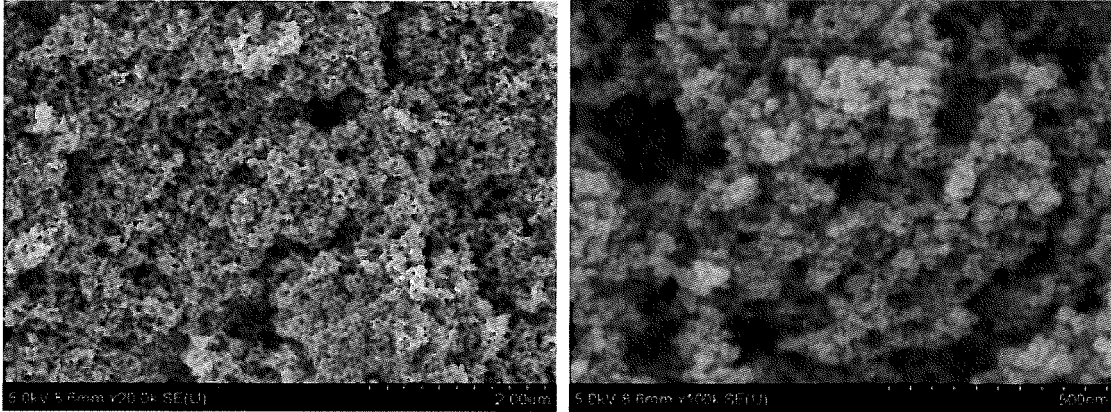
50 mezclar la primera disolución y la segunda disolución para fabricar una mezcla;

sintetizar partículas de núcleo de calcogenuro que contiene cobre (Cu) a través de la reacción de la mezcla; y

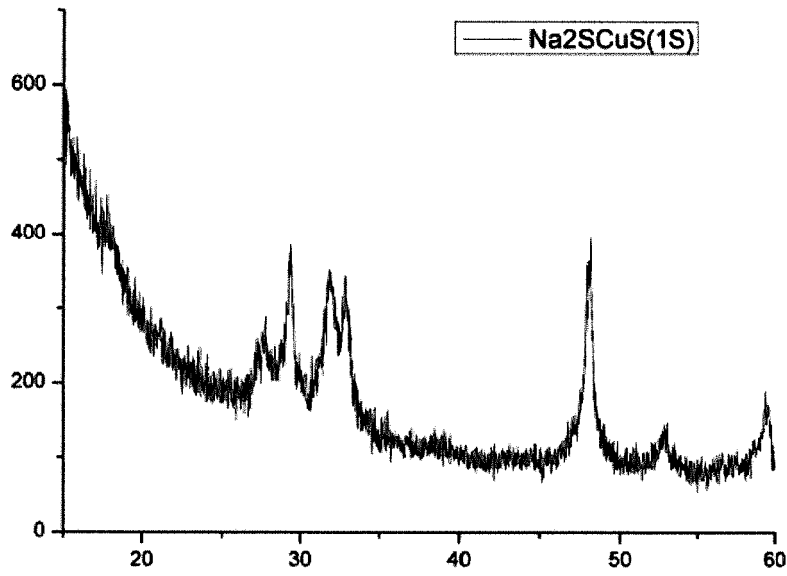
55 formar y luego purificar una corteza mezclando la tercera disolución con un producto que comprende las partículas de núcleo de la síntesis.
- 60 12. Método según la reivindicación 11, en el que la fuente del grupo VI es al menos una seleccionada del grupo que consiste en Se, Na<sub>2</sub>Se, K<sub>2</sub>Se, Ca<sub>2</sub>Se, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se, SeO<sub>2</sub>, SeCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S, K<sub>2</sub>S, Ca<sub>2</sub>S, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, S, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H e hidratos de los mismos.
- 65 13. Método según la reivindicación 11, en el que la fuente del grupo VI es al menos una seleccionada del grupo que consiste en tiourea, tioacetamida y selenourea.
14. Método según la reivindicación 11, en el que, en el mezclado de la mezcla, la fuente del grupo VI está comprendida en una cantidad de 0,5 mol a 4 mol basándose en 1 mol de la sal de cobre (Cu).

15. Método según la reivindicación 11, en el que, cuando se mezcla la tercera disolución, la fuente del grupo VI se añade adicionalmente al producto que comprende las partículas de núcleo de la síntesis.

**【FIG. 1】**

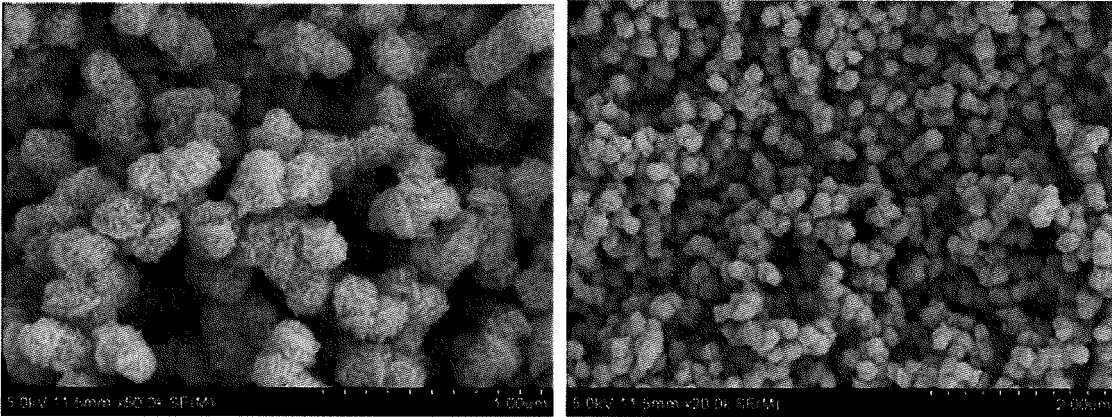


**【FIG. 2】**

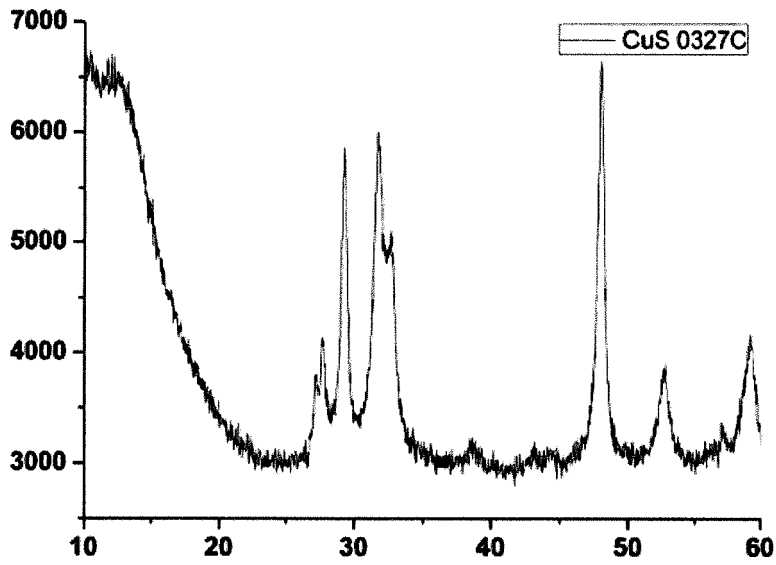




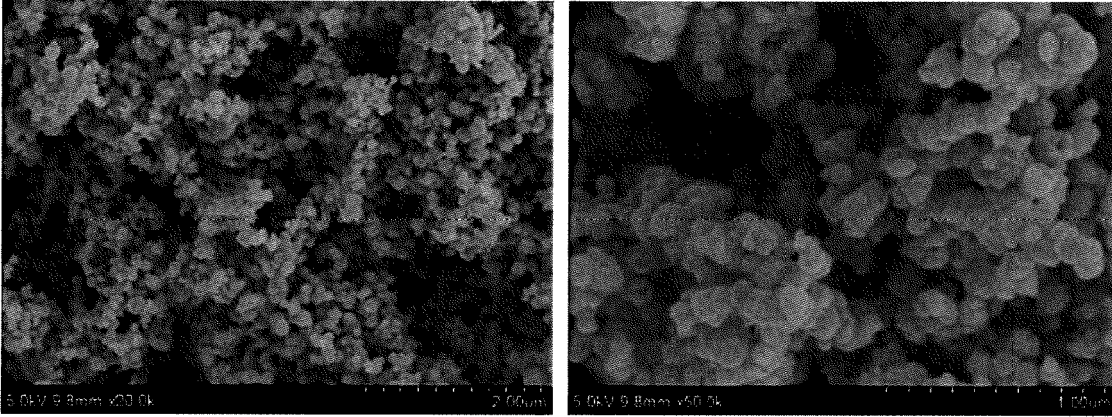
【FIG. 3】



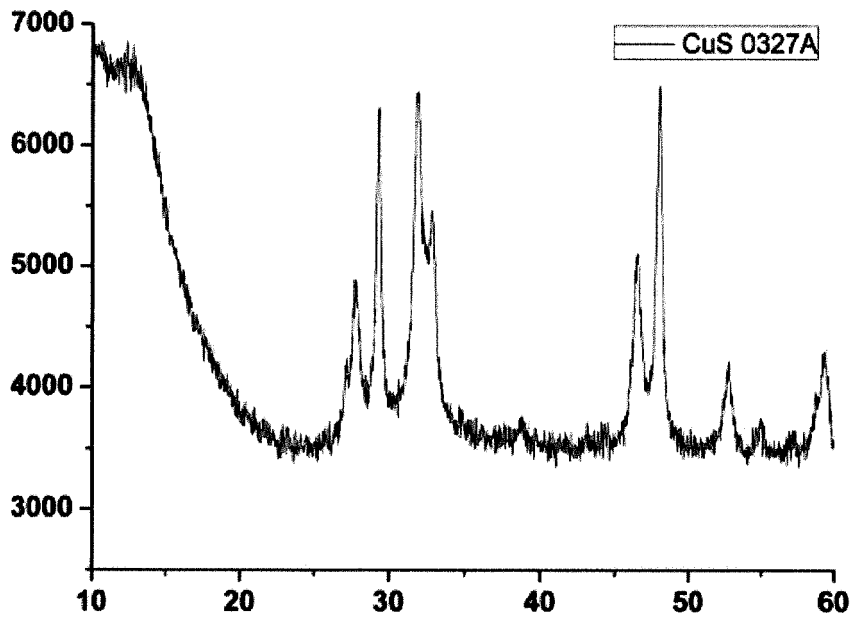
【FIG. 4】



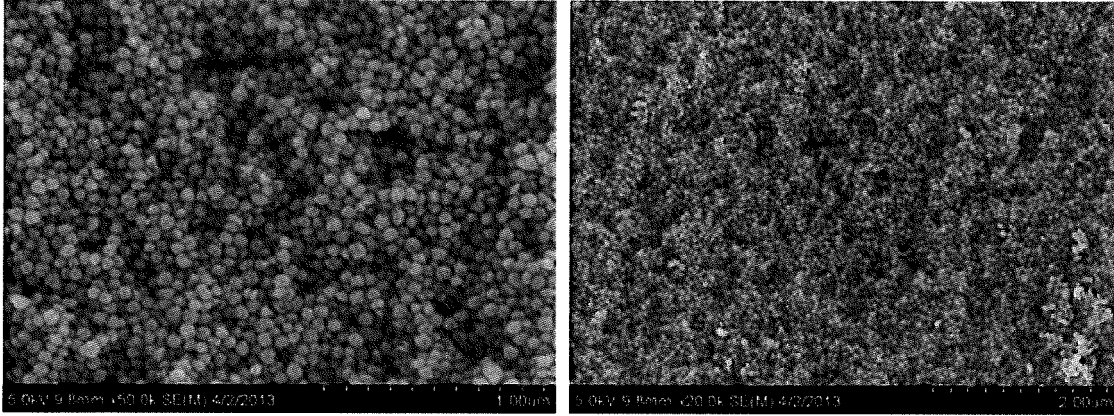
【FIG. 5】



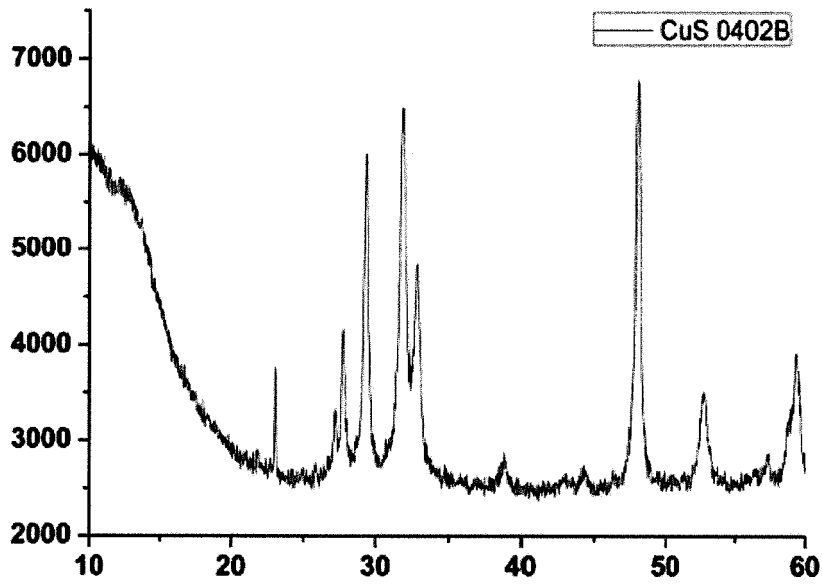
【FIG. 6】



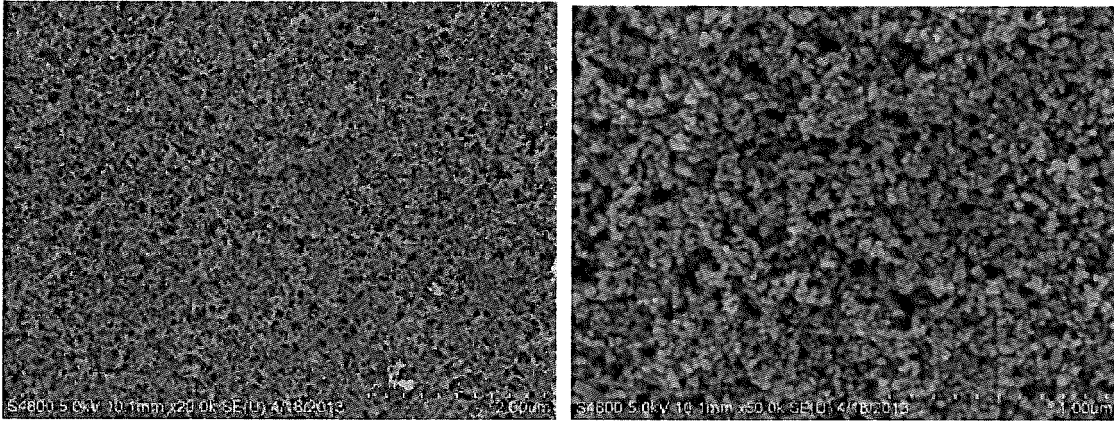
【FIG. 7】



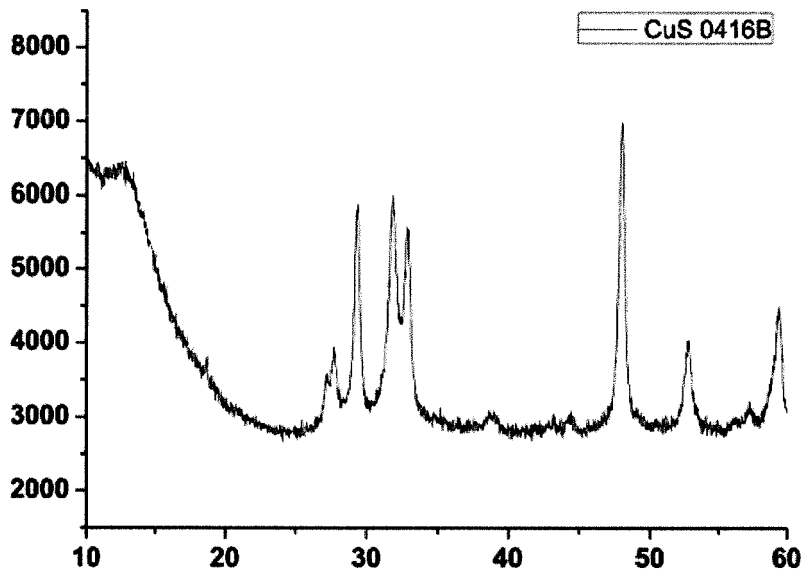
【FIG. 8】



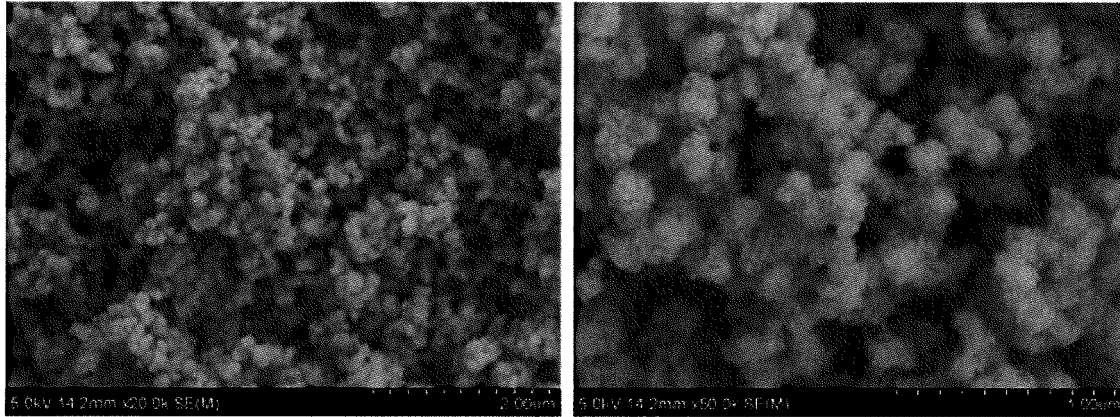
【FIG. 9】



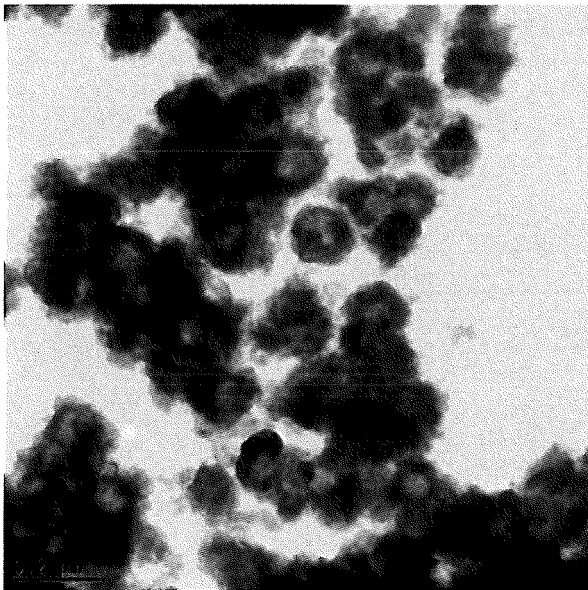
【FIG. 10】



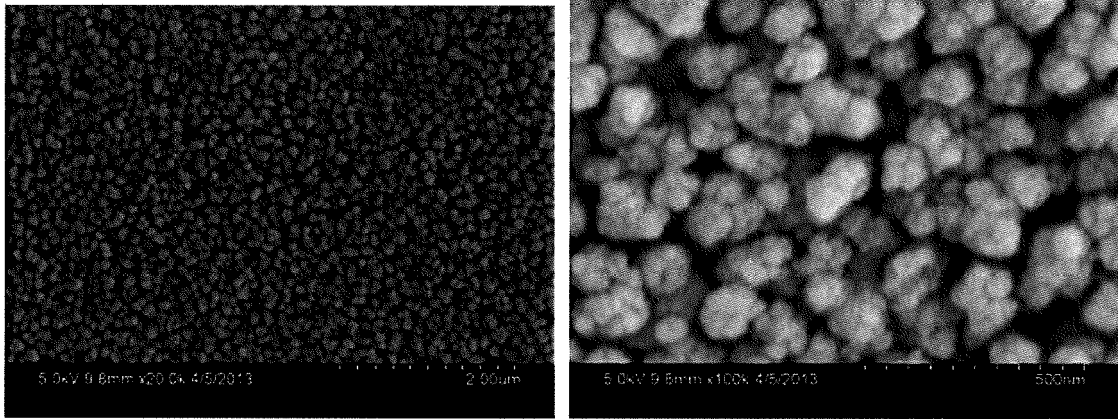
**【FIG. 11】**



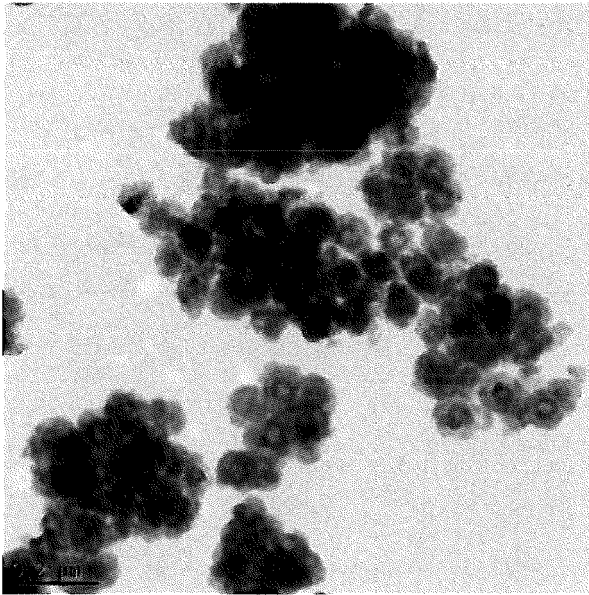
**【FIG. 12】**



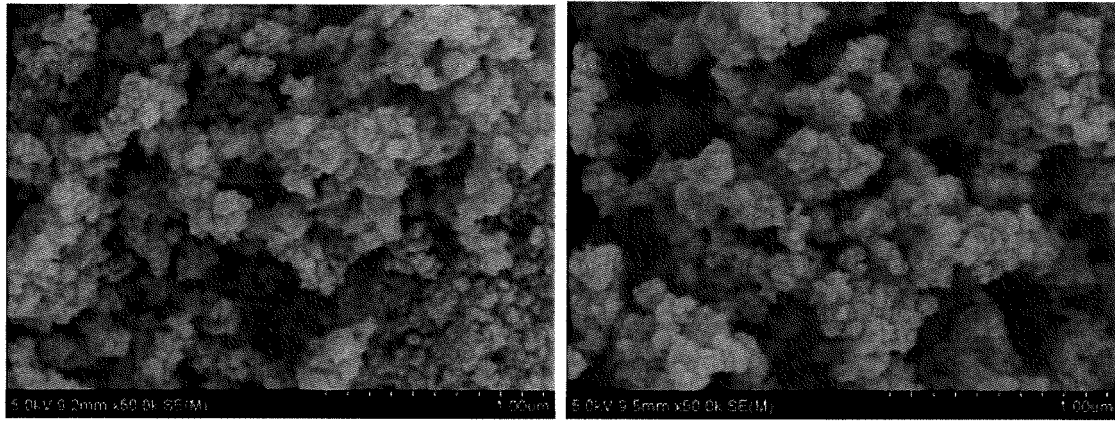
**【FIG. 13】**



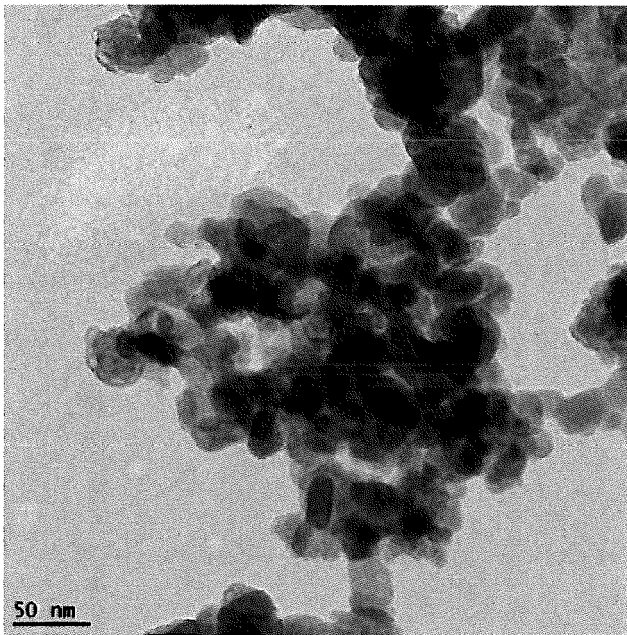
**【FIG. 14】**



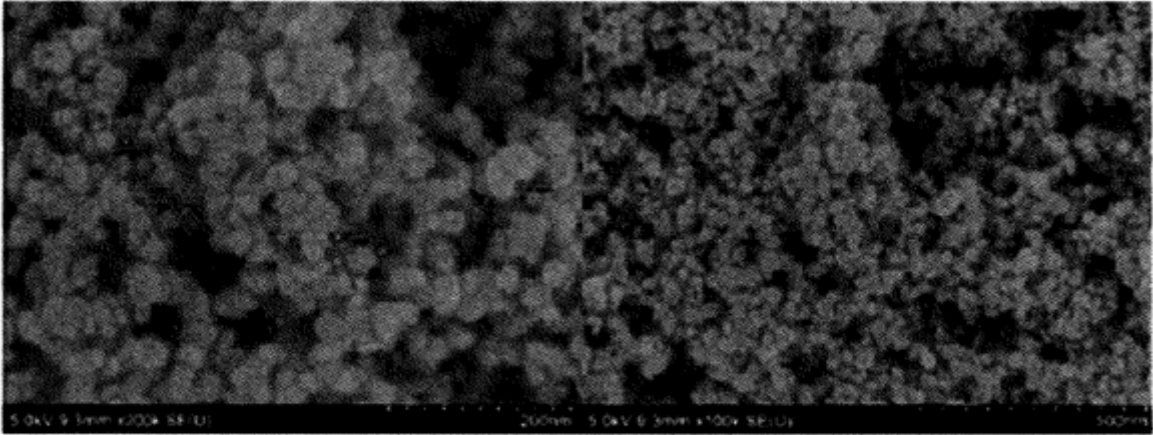
**【FIG. 15】**



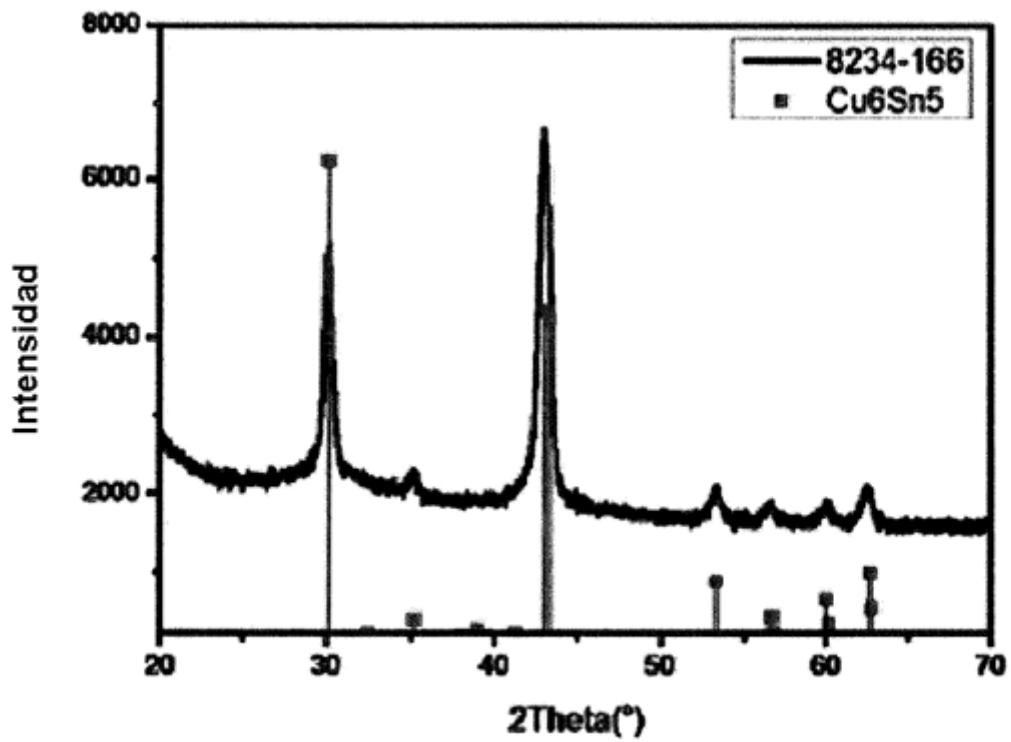
**【FIG. 16】**



【FIG. 17】

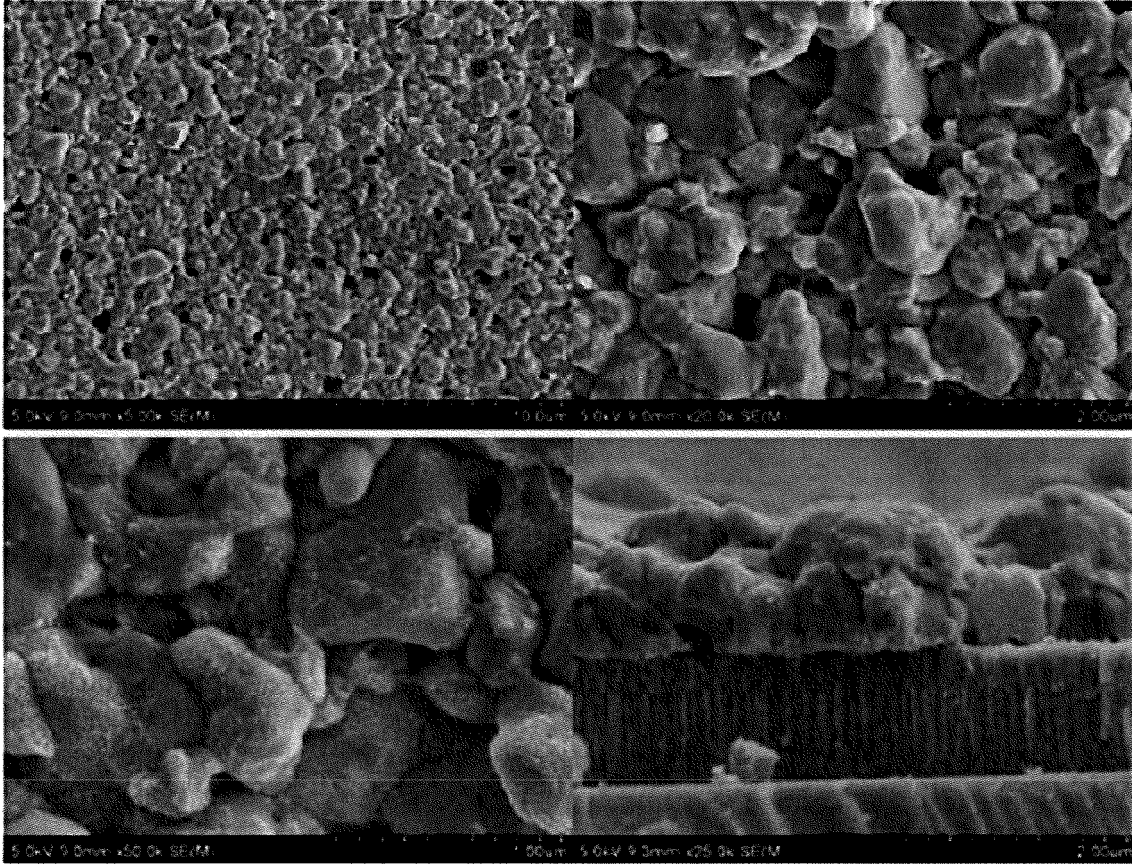


【FIG. 18】

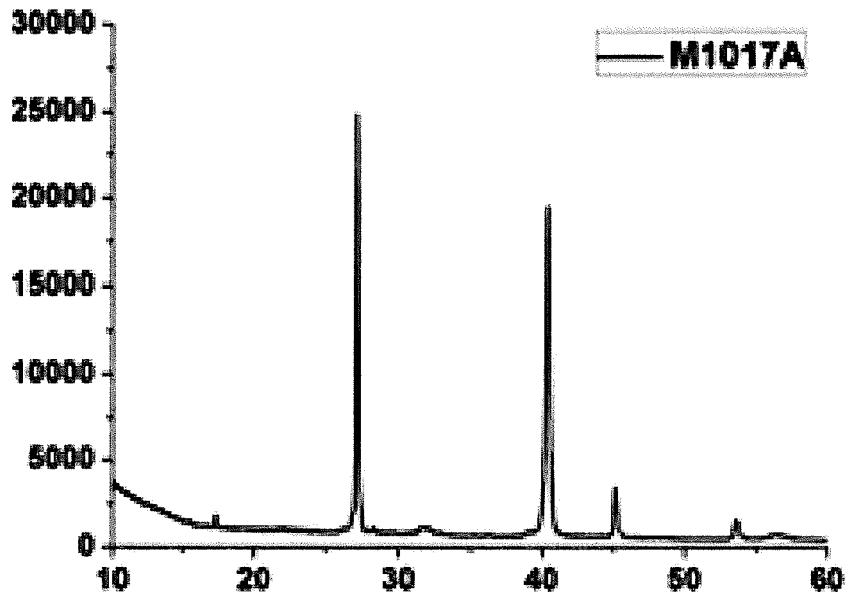




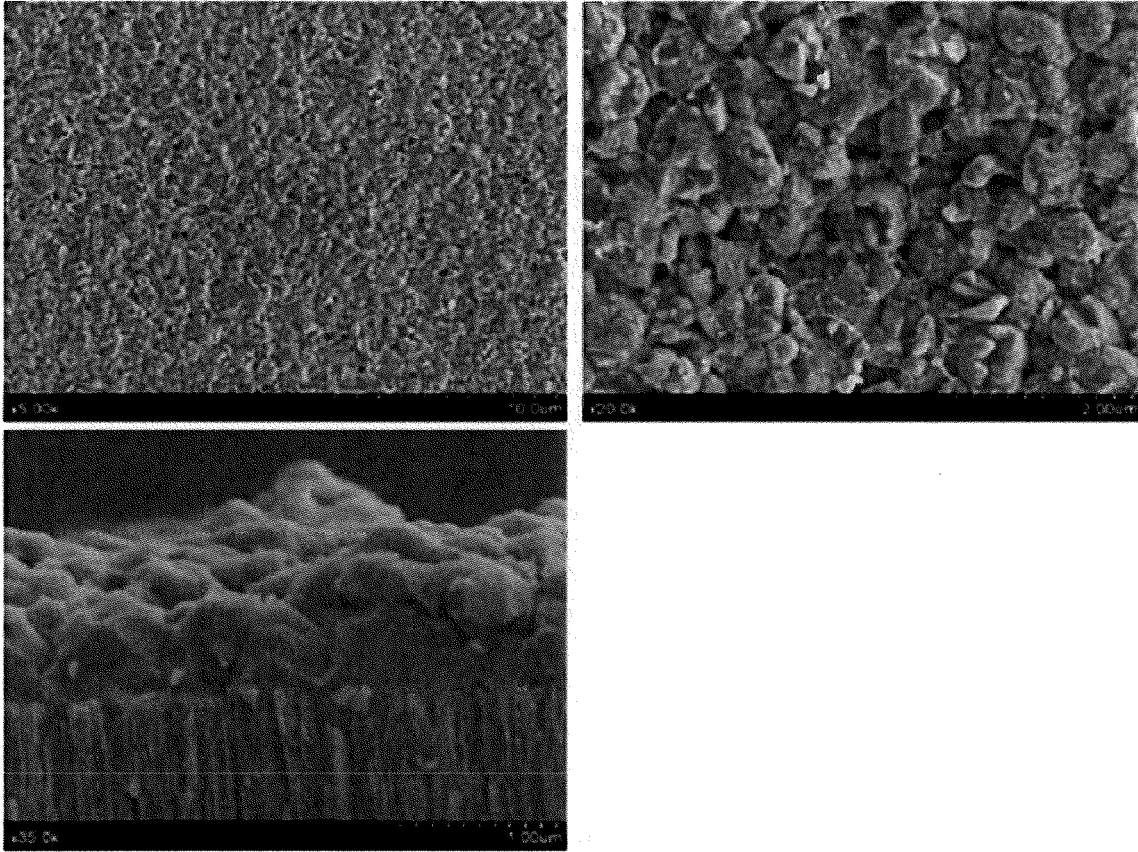
【FIG. 19】



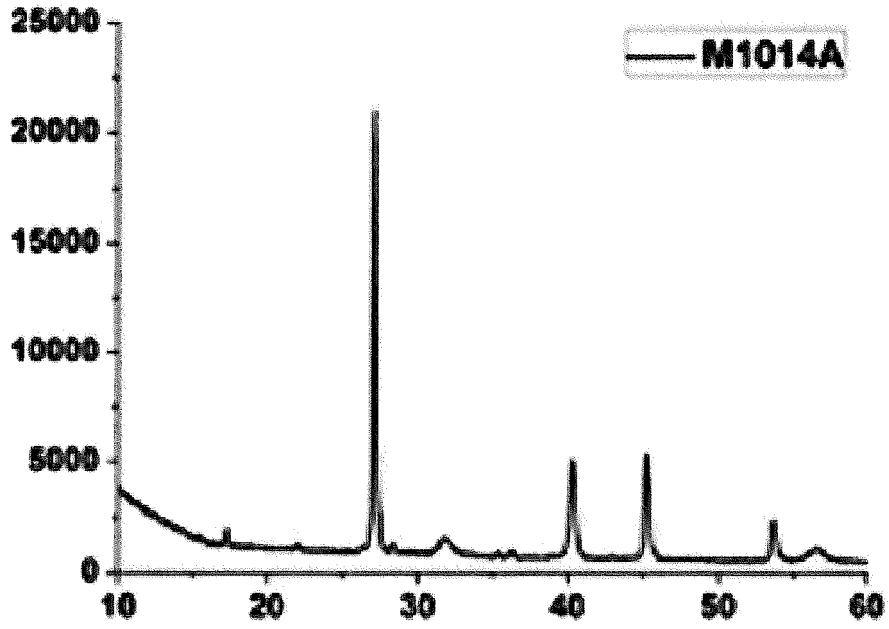
【FIG. 20】



【FIG. 21】



【FIG. 22】



【FIG. 23】

