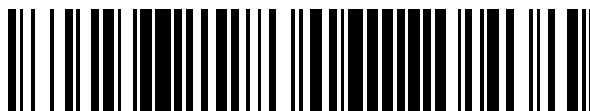


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 772 177**

51 Int. Cl.:

H01L 31/032

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.08.2014** **PCT/KR2014/007090**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015** **WO15016649**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2014** **E 14832898 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2020** **EP 3029742**

54 Título: **Nanopartículas de calcogenuro metálico para preparar una capa de absorción de luz de una célula solar, y método de preparación para esto**

30 Prioridad:

01.08.2013 KR 20130091778
01.08.2013 KR 20130091781

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 772 177 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

Nanopartículas de calcogenuro metálico para preparar una capa de absorción de luz de una célula solar, y método de preparación para esto

Campo técnico

La presente invención se refiere a nanopartículas de calcogenuro metálico para fabricar capas de absorción de luz de células solares y a un método de fabricación de las mismas.

Antecedentes de la técnica

Se han fabricado células solares usando una capa de absorción de luz formada con alto coste y silicio (Si) como material semiconductor desde una fase temprana de desarrollo. Para fabricar de manera más económica células solares comercialmente viables, se han desarrollado estructuras de células solares de película fina, usando un material de absorción de luz rentable tal como sulfo (di) seleniuro de cobre indio galio (CIGS, por sus siglas en inglés) o $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$. Tales células solares a base de 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 potencia mayor del 19%. Sin embargo, a pesar del potencial para células solares de película fina a base de CIGS, los costes y el suministro insuficiente de In son los principales obstáculos para la aplicación comercial extendida de células solares de película fina usando capas de absorción de luz a base de CIGS. Por tanto, existe la necesidad urgente de desarrollar células solares que usen elementos universales sin In o de bajo coste.

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

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

Mientras tanto, el documento PCT/US/2010-035792 que tiene un número de publicación WO 2011/065994 A2 divulga la formación de una película fina a través del tratamiento térmico de una tinta que incluye nanopartículas de CZTS/Se sobre una base. Generalmente, cuando se forma una película fina de CZTS con nanopartículas de CZTS/Se, es difícil agrandar el tamaño de los cristales en un procedimiento de formación de una película fina debido a que se forman previamente cristales pequeños. Además, cuando cada grano es pequeño, las superficies de contacto se amplían y, por tanto, se produce pérdida de electrones en las superficies de contacto, y, por consiguiente, se deteriora la eficiencia. Además, para agrandar el tamaño de grano usando nanopartículas de CZTS/Se, se requiere un periodo de tratamiento térmico extremadamente largo y, por tanto, es extremadamente ineficiente en cuanto a costes y tiempo.

Por tanto, es preferible usar nanopartículas, que se usan en películas finas, que incluyen Cu, Zn y Sn, y partículas de tipo precursor, que pueden cambiarse por CZTS/Se durante un procedimiento de película fina, en vez de cristales de CZTS/Se para el crecimiento de grano y acortamiento del tiempo del procedimiento. Como precursor, pueden usarse nanopartículas de metal o partículas de compuestos binarios que consisten en un elemento metálico y un elemento del grupo VI. Sin embargo, cuando se usa una mezcla de nanopartículas de metal o se usa el compuesto binario, las partículas o el elemento no se mezclan de manera homogénea y suficientemente en una composición de tinta y, por tanto, las nanopartículas de metal pueden oxidarse fácilmente, y, por consiguiente, es difícil obtener una película fina de CZTS/Se de calidad superior.

Por tanto, existe la gran necesidad de desarrollar una tecnología para la fabricación de células solares de película fina, que sean estables frente a la oxidación y se minimicen sus desventajas debido a una composición homogénea, que incluyen capas de absorción de luz muy eficientes.

Divulgación

Problema técnico

Por tanto, la presente invención se ha realizado para resolver los problemas anteriores y otros problemas técnicos que aún tienen que resolverse.

Como resultado de una variedad de estudios intensivos y diversos experimentos, los inventores de la presente invención desarrollaron nanopartículas de calcogenuro metálico según la reivindicación 1 o la reivindicación 3, y confirmaron que, cuando se fabricó una película fina usando las nanopartículas de calcogenuro metálico, la película fina tenía una composición completamente uniforme y son estables frente a la oxidación añadiendo S o Se a las nanopartículas. Además, los inventores confirmaron que, cuando se fabricó una película fina que incluía además nanopartículas de metal, se ampliaron los volúmenes de partícula, debido a un elemento del grupo VI, en un procedimiento de selenización y, por tanto, crecieron capas de absorción de luz que tenían alta densidad, y, por consiguiente, se aumentó la cantidad de un elemento del grupo VI en una película fina final, dando como resultado una película fina de calidad superior y completándose así la presente invención.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporcionan nanopartículas de calcogenuro metálico según la reivindicación 1 o la reivindicación 3.

El término "calcogenuro" de la presente invención significa un material que incluye un elemento del grupo VI, por ejemplo, azufre (S) y/o selenio (Se). Como una realización, el calcogenuro que contiene cobre (Cu) puede ser Cu_xS ($0,5 \leq x \leq 2,0$) y/o Cu_ySe ($0,5 \leq y \leq 2,0$), el calcogenuro que contiene zinc (Zn) puede ser ZnS y/o ZnSe , y el calcogenuro que contiene estaño (Sn) puede ser Sn_zS ($0,5 \leq z \leq 2,0$) y/o Sn_wSe ($0,5 \leq w \leq 2,0$) y puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en, por ejemplo, SnS , SnS_2 , SnSe y SnSe_2 .

Las nanopartículas de calcogenuro metálico pueden incluir dos fases o tres fases. Estas fases se distribuyen de manera uniforme en una nanopartícula de calcogenuro metálico.

En el presente documento, las nanopartículas de calcogenuro metálico según la presente invención se fabrican mediante una reacción de sustitución usando las diferencias de potencial de reducción de zinc (Zn), estaño (Sn) y cobre (Cu) y, como tal, pueden estar presentes de manera uniforme componentes metálicos para sustituir y componentes metálicos que van a sustituirse en las nanopartículas de calcogenuro metálico.

En las nanopartículas de calcogenuro metálico que incluyen la segunda fase y la tercera fase según la reivindicación 1, la razón de contenido de cobre y estaño puede controlarse de manera libre en un intervalo de $0 < \text{Cu}/\text{Sn}$ controlando la razón de equivalencias de una sal de cobre (Cu) basándose en la razón molar de calcogenuro que contiene estaño y las condiciones de reacción durante la reacción de sustitución. También puede controlarse de manera libre la razón de contenido de estaño y zinc en nanopartículas que incluyen la primera fase y la segunda fase según la reivindicación 1 en un intervalo de $0 < \text{Sn}/\text{Zn}$.

De manera similar, cuando las nanopartículas de calcogenuro metálico incluyen la primera fase, la segunda fase y la tercera fase, también puede controlarse de manera libre la razón de composición de zinc, estaño y cobre controlando las razones de equivalencias de una sal de estaño (Sn) y una sal de cobre (Cu) basándose en la razón molar inicial del calcogenuro que contiene zinc. Sin embargo, cuando se considera la formación de una película fina de CZTS/Se, la razón de composición de zinc, estaño y cobre está preferiblemente en un intervalo de $0,5 \leq \text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) \leq 1,5$ y $0,5 \leq \text{Zn}/\text{Sn} \leq 2$, más preferiblemente en un intervalo de $0,7 \leq \text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) \leq 1,2$ y $0,8 \leq \text{Zn}/\text{Sn} \leq 1,4$.

Según la invención, tal como se muestra en las figuras 1 y 2, las nanopartículas tienen dos fases distribuidas de manera uniforme en partículas completas o tres fases distribuidas de manera uniforme en partículas completas.

Las nanopartículas de calcogenuro metálico fabricadas tal como se describió anteriormente pueden incluir de 0,5 a 3 moles de un elemento del grupo VI basándose en 1 mol del elemento metálico.

Fuera del intervalo anterior, cuando se incluye demasiado del elemento metálico, es imposible un suministro suficiente de un elemento del grupo VI y, por tanto, no se forman fases estables tales como el calcogenuro metálico anterior y, por consiguiente, en los procedimientos posteriores, pueden cambiarse las fases o pueden oxidarse los metales separados. Por el contrario, cuando se incluye demasiado del elemento de calcogenuro, se evapora una fuente del grupo VI durante un procedimiento de tratamiento térmico para la fabricación de una película fina y, por tanto, la película fina final puede tener demasiados poros.

Las nanopartículas de calcogenuro metálico se fabrican según el método según la reivindicación 5.

En primer lugar, se fabrica un primer precursor que incluye zinc (Zn) o estaño (Sn), y azufre (S) o selenio (Se).

Parte del zinc (Zn) del primer precursor puede sustituirse por estaño (Sn) y/o cobre (Cu) usando la diferencia de potencial de reducción de los metales, o parte del estaño (Sn) del primer precursor puede sustituirse por cobre (Cu) usando una diferencia de potencial de reducción de los metales.

El procedimiento de fabricación del primer precursor incluye:

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

(ii) preparar una segunda disolución que incluye una sal de zinc (Zn) o una sal de estaño (Sn); y

(iii) mezclar y hacer reaccionar la primera disolución y la segunda disolución, en el que la primera disolución y la segunda disolución comprenden además un agente estabilizante (*capping agent*).

Por tanto, el primer precursor puede ser calcogenuro que contiene zinc (Zn) o calcogenuro que contiene estaño (Sn). Los procedimientos posteriores difieren dependiendo de los tipos del primer precursor.

Como una realización, cuando el primer precursor es calcogenuro que contiene zinc (Zn), tal como se describió anteriormente, parte del zinc (Zn) puede sustituirse por estaño (Sn) y/o cobre (Cu) usando la diferencia de potencial de reducción de los metales.

En el presente documento, zinc (Zn) puede sustituirse por estaño (Sn) y/o cobre (Cu) mezclando y haciendo reaccionar un producto que incluye calcogenuro que contiene zinc (Zn) con una tercera disolución que incluye una sal de estaño (Sn) o una sal de cobre (Cu). En el presente documento, el calcogenuro que contiene zinc (Zn) puede hacerse reaccionar, al mismo tiempo, con una sal de estaño (Sn) y una sal de cobre (Cu) usando una tercera disolución que incluye una sal de estaño (Sn) y una sal de cobre (Cu), o puede hacerse reaccionar de manera secuencial con una tercera disolución que incluye una sal de estaño (Sn) y una cuarta disolución que incluye una sal de cobre (Cu) en orden de estaño y cobre. Mientras tanto, cuando el primer precursor es calcogenuro que contiene estaño (Sn), debido a la diferencia de potencial de reducción de los metales, parte del estaño (Sn) puede no sustituirse por zinc (Zn) y puede sustituirse por cobre (Cu).

En el presente documento, el estaño (Sn) puede sustituirse por cobre (Cu) mezclando y haciendo reaccionar la tercera disolución que incluye una sal de cobre (Cu) con un producto que incluye calcogenuro que contiene estaño (Sn).

La reacción anterior se lleva a cabo debido a las diferencias de potencial de reducción de zinc, estaño y cobre. Concretamente, el orden de potenciales de reducción es zinc>estaño>cobre. El potencial de reducción puede ser una medición de los niveles de pérdida de electrones. Por tanto, en estado de disolución, la tendencia a la ionización del zinc es mayor que la del estaño y el cobre. Además, la tendencia a la ionización de estaño es mayor que la del cobre. Por tanto, en el calcogenuro que contiene zinc (Zn), el zinc puede sustituirse por estaño y cobre. Además, en el calcogenuro que contiene estaño (Sn), el estaño puede sustituirse por cobre. Sin embargo, no es fácil que el cobre se sustituya por estaño o zinc, o que el estaño se sustituya por zinc.

Mientras tanto, en una realización, cuando se mezclan la primera disolución y la segunda disolución, la fuente del grupo VI puede incluirse en un intervalo de 1 a 10 moles basándose en 1 mol de la sal de zinc (Zn) o la sal de estaño (Sn).

Fuera del intervalo, cuando la fuente del grupo VI se incluye en una concentración de menos de 1 mol, es imposible el suministro suficiente del elemento del grupo VI y, por tanto, no se obtiene una fase estable tal como calcogenuro metálico en una tasa de rendimiento grande, y, por consiguiente, puede cambiarse la fase o pueden oxidarse los metales separados en un procedimiento posterior. Por el contrario, cuando se incluye la fuente del grupo VI en una concentración que excede de 10 moles, la fuente del grupo VI permanece en exceso como una impureza después de la reacción y, por tanto, puede producirse desigualdad de las partículas. Por tanto, cuando se fabrica una película fina con tales partículas desiguales, la fuente del grupo VI se evapora durante un procedimiento de tratamiento térmico de la película fina, y, como tal, pueden formarse en exceso poros en la película fina final.

En el presente documento, si la segunda disolución mezclada con la primera disolución se hace reaccionar a una temperatura adecuada, pueden obtenerse nanopartículas de calcogenuro que contiene zinc (Zn) o calcogenuro que contiene estaño (Sn) que tienen composición y tamaño de partícula uniforme.

En una realización específica, los disolventes para de la primera disolución a la cuarta disolución pueden ser al menos uno seleccionada del grupo que consiste en agua, alcoholes, dietilenglicol (DEG), oleilamina, etilenglicol, trietilenglicol, dimetilsulfóxido, dimetilformamida y N-metil-2-pirrolidona (NMP). En particular, los disolventes de alcohol pueden ser metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol y octanol que tienen de 1 a 8 carbonos.

En una realización específica, la sal puede ser al menos una sal seleccionada del grupo que consiste en un cloruro, un bromuro, un yoduro, un nitrato, un nitrito, un sulfato, un acetato, un sulfito, un acetilacetato y un hidróxido. Como sal de estaño (Sn), puede usarse una sal divalente o tetravalente, pero las realizaciones de la presente invención no se limitan a lo mismo.

En una realización específica, la fuente del grupo VI puede ser al menos una sal seleccionada del grupo que consiste en Se, Na₂Se, K₂Se, CaSe, (CH₃)₂Se, SeO₂, SeCl₄, H₂SeO₃, H₂SeO₄, Na₂S, K₂S, CaS, (CH₃)₂S, H₂SO₄, S, Na₂S₂O₃ y NH₂SO₃H, e hidratos de las mismas, tiourea, tioacetamida y selenourea.

Mientras tanto, de la primera disolución a la cuarta disolución pueden comprender además un agente estabilizante.

El agente estabilizante se incluye durante el procedimiento de disolución y, como tal, pueden controlarse los tamaños y fases de partícula de las nanopartículas de calcogenuro metálico sintetizadas.

Además, debido a que el agente estabilizante impide la condensación de nanopartículas de calcogenuro metálico sintetizadas, la tercera disolución o la cuarta disolución pueden mezclarse cuando las partículas sintetizadas están en un estado distribuido de manera uniforme, y, como tal, los metales pueden sustituirse de manera uniforme en las partículas totales.

El agente estabilizante no está particularmente limitado y puede ser, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, L-tartrato de sodio dibásico deshidratado, tartrato de potasio y sodio, acrilato de sodio, poli(sal de sodio de ácido acrílico), poli(vinilpirrolidona), citrato de sodio, citrato de trisodio, citrato de disodio, gluconato de sodio, ascorbato de sodio, sorbitol, fosfato de trietilo, etilendiamina, propilendiamina, 1,2-etanoditiol y etanotiol.

La presente invención también proporciona una composición de tinta según la reivindicación 8 para fabricar capas de absorción de luz.

Además, la composición de tinta puede incluir además nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas que incluyen dos o más metales seleccionados del grupo que consiste en cobre (Cu), zinc (Zn) y estaño (Sn). Concretamente, la composición de tinta puede incluir una mezcla de nanopartículas de calcogenuro metálico que incluye dos o más fases y nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas.

Las nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas pueden ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en, por ejemplo, nanopartículas de metal bimetálicas de Cu-Sn, nanopartículas de metal bimetálicas de Cu-Zn, nanopartículas de metal bimetálicas de Sn-Zn y nanopartículas de metal intermetálicas de Cu-Sn-Zn.

Los inventores de la presente invención confirmaron que las nanopartículas de metal de los compuestos bimetálicos o intermetálicos son estables frente a la oxidación, cuando se compararon con nanopartículas de metal generales, y pueden formar una película de alta densidad debido a un aumento en el volumen que se produce por la adición de un elemento del grupo VI, en un procedimiento de selenización a través de tratamiento térmico. Por tanto, usando una composición de tinta fabricada mezclando las nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas con las nanopartículas de calcogenuro metálico, se mejora la densidad de la película y se aumenta la cantidad de un elemento del grupo VI en una película final debido a un elemento del grupo VI incluido en una composición de tinta, dando como resultado la formación de una película fina de CZTS/Se de calidad excelente.

Un método de fabricación de las nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas, que no está limitado específicamente, puede incluir un procedimiento de disolución usando, en particular, un agente reductor orgánico y/o un agente reductor inorgánico. El agente reductor puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en, por ejemplo, LiBH₄, NaBH₄, KBH₄, Ca(BH₄)₂, Mg(BH₄)₂, LiB(Et)₃H, NaBH₃(CN), NaBH(OAc)₃, hidrazina, ácido ascórbico y trietanolamina.

En el presente documento, el agente reductor puede ser de 1 a 20 veces, en una razón molar, con respecto a una cantidad total de las sales de metales incluidas en un procedimiento de disolución.

Cuando la cantidad del agente reductor en las sales de metales es demasiado pequeña, la reducción de las sales de metales se produce de manera insuficiente y, por tanto, puede obtenerse un tamaño excesivamente pequeño o una cantidad pequeña de nanopartículas de metal intermetálicas o bimetálicas o es difícil obtener partículas que tengan una razón de elementos deseada. Además, cuando la cantidad del agente reductor excede 20 veces de la de las sales de metales, no es fácil retirar el agente reductor y los subproductos durante el procedimiento de purificación.

El tamaño de las nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas fabricadas según el procedimiento anterior puede ser, en particular, de aproximadamente 1 a 500 nanómetros.

En una realización específica, cuando se dispersan juntas las nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas y las nanopartículas de calcogenuro metálico para fabricar una composición de tinta tal como se describió anteriormente, las nanopartículas de metal y nanopartículas de calcogenuro metálico se mezclan de manera que todo el Cu, Zn y Sn se incluyen en la composición de tinta para ajustar una razón de composición en un procedimiento posterior. En el presente documento, las nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas y las nanopartículas de calcogenuro metálico no están limitadas específicamente siempre que cada uno de Cu, Zn y Sn

se incluyan en al menos una partícula de las nanopartículas de metal y las nanopartículas de calcogenuro metálico. En particular, las nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas pueden ser nanopartículas de metal bimetálicas de Cu-Sn y las nanopartículas de calcogenuro metálico pueden ser las nanopartículas de calcogenuro que contiene zinc (Zn)-calcogenuro que contiene cobre (Cu) que incluyen la primera fase y la tercera fase. Además, las nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas pueden ser nanopartículas de metal bimetálicas de Cu-Zn y las nanopartículas de calcogenuro metálico pueden ser nanopartículas de calcogenuro metálico que incluyen dos fases de la segunda fase y la tercera fase. En algunos casos, pueden mezclarse nanopartículas de metal intermetálicas de Cu-Zn-Sn con nanopartículas de calcogenuro metálico que incluyen la primera fase, la segunda fase y la tercera fase.

En el presente documento, las nanopartículas bimetálicas de Cu-Sn pueden ser más particularmente partículas de Cu-Sn enriquecidas con cobre o CuSn tales como Cu_3Sn , $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, $\text{Cu}_{6,26}\text{Sn}_5$, $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$, Cu_6Sn_5 o similar, pero la presente invención no se limita a las mismas.

Las nanopartículas bimetálicas de Cu-Zn pueden ser, por ejemplo, Cu_5Zn_8 o CuZn .

Por supuesto, cuando se considera sólo la razón de composición de la película fina de CZTS, sólo las nanopartículas de calcogenuro que contiene zinc (Zn) o las nanopartículas de calcogenuro que contiene estaño (Sn) pueden mezclarse con las nanopartículas de metal, las nanopartículas de calcogenuro que contiene zinc (Zn) y las nanopartículas de calcogenuro que contiene cobre (Cu) se sintetizan cada una independientemente y luego se mezclan entre sí, o las nanopartículas de calcogenuro que contiene estaño (Sn) y las nanopartículas de calcogenuro que contiene cobre (Cu) se sintetizan cada una independientemente y luego se mezclan entre sí. Sin embargo, cuando no se lleva a cabo un mezclado suficiente durante el procedimiento de fabricación de películas finas, las partículas en algunas áreas se separan respectivamente y, por tanto, puede producirse la heterogeneidad de una composición. Un problema de este tipo puede resolverse usando las nanopartículas de calcogenuro metálico según la presente invención que incluyen dos elementos en una partícula tal como, por ejemplo, Cu y Zn, Cu y Sn o similar.

En este caso, las nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas pueden mezclarse con las nanopartículas de calcogenuro metálico de manera que la composición de metal en una tinta es de $0,5 \leq \text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) \leq 1,5$ y $0,5 \leq \text{Zn}/\text{Sn} \leq 2$, preferiblemente $0,7 \leq \text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) \leq 1,2$ y $8 \leq \text{Zn}/\text{Sn} \leq 1,4$ para proporcionar una película fina final de CZTS que tiene eficiencia máxima.

Se describe un método de fabricación de película fina usando la composición de tinta.

Un método de fabricación de la película fina incluye:

(i) preparar una tinta (a) dispersando al menos un tipo de nanopartículas de calcogenuro metálico que incluyen dos o más fases seleccionadas de la primera fase que incluye el calcogenuro que contiene zinc (Zn), la segunda fase que incluye el calcogenuro que contiene estaño (Sn) y la tercera fase que incluye el calcogenuro que contiene cobre (Cu), en un disolvente, o (b) dispersando nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas y nanopartículas de calcogenuro metálico que incluyen dos o más fases seleccionadas de la primera fase que incluye calcogenuro que contiene zinc (Zn), la segunda fase que incluye el calcogenuro que contiene estaño (Sn) y la tercera fase que incluye el calcogenuro que contiene cobre (Cu), en un disolvente;

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

(iii) secar y luego someter a tratamiento térmico la tinta recubierta sobre la base proporcionada con un electrodo.

En lo anterior, la expresión "que incluye al menos un tipo de nanopartículas de calcogenuro metálico" significa que incluye al menos uno seleccionado de todos los tipos de nanopartículas de calcogenuro metálico, en particular, incluyendo todas las posibles combinaciones seleccionadas de partículas de calcogenuro que contiene zinc (Zn)-calcogenuro que contiene estaño (Sn) que incluyen la primera fase y la segunda fase, partículas de calcogenuro que contiene estaño (Sn)-calcogenuro que contiene cobre (Cu) que incluyen la segunda fase y la tercera fase, partículas de calcogenuro que contiene zinc (Zn)-calcogenuro que contiene cobre (Cu) que incluyen la primera fase y la tercera fase, y partículas de calcogenuro que contiene zinc (Zn)-calcogenuro que contiene estaño (Sn)-calcogenuro que contiene cobre (Cu) que incluyen la primera fase, la segunda fase y la tercera fase.

Además, las realizaciones y las razones de mezcla de las nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas y las nanopartículas de calcogenuro metálico que incluyen dos o más fases seleccionadas de la primera fase que incluye el calcogenuro que contiene zinc (Zn), la segunda fase que incluye el calcogenuro que contiene estaño (Sn) y la tercera fase que incluye el calcogenuro que contiene cobre (Cu) que incluyen son idénticas a las descritas anteriormente.

En una realización específica, el disolvente de la etapa (i) no está particularmente siempre que el disolvente sea un disolvente orgánico general y puede ser un disolvente orgánico seleccionado de 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 a partir de los mismos.

En particular, los alcoholes pueden ser al menos un disolvente mixto seleccionado de 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), α -terpineol, dietilenglicol (DEG), glicerol, 2-(etilamino)etanol, 2-(metilamino)etanol y 2-amino-2-metil-1-propanol.

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

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

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

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

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

Los nitrilos pueden ser acetonitrilo.

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

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

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

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

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

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

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

En algunos casos, en la preparación de la tinta, la tinta puede prepararse añadiendo adicionalmente un aditivo.

El aditivo puede ser, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un dispersante, un tensioactivo, un polímero, un aglutinante, un agente de reticulación, un agente de emulsificación, un agente antiespumante, un agente de secado, un material de relleno, un agente de carga, un agente espesante, un agente de acondicionamiento de película, un antioxidante, un fluidizador, 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.

Un método de formación de una capa de recubrimiento recubriendo la tinta puede ser, por ejemplo, uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en recubrimiento en húmedo, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por rasqueta, impresión por contacto, impresión inversa con alimentación superior, impresión inversa con alimentación inferior, impresión inversa con alimentación por boquilla, impresión en huecogrado, impresión en microhuecogrado, impresión en microhuecogrado inversa, recubrimiento por rodillo, recubrimiento por boquilla de ranura, recubrimiento por capilaridad, impresión por chorro de tinta, deposición por chorro y deposición por pulverización.

El tratamiento térmico de la etapa (iii) puede llevarse a cabo a una temperatura de 300 a 800°C.

Mientras tanto, 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.

Como un primer ejemplo, los efectos obtenidos a partir del procedimiento de selenización pueden alcanzarse fabricando una tinta dispersando S y/o Se en tipos de partículas en un disolvente con al menos un tipo de nanopartículas de calcogenuro metálico o nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas y nanopartículas de calcogenuro metálico en la etapa (i), y combinando el tratamiento térmico de la etapa (iii).

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

En particular, puede estar presente S o Se suministrando H_2S o H_2Se en un estado gaseoso o suministrando Se o S en un estado gaseoso a través de calentamiento.

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

Se divulga una película fina fabricada usando el método descrito anteriormente.

La película fina puede tener un grosor de $0,5\ \mu m$ a $3,0\ \mu m$, más particularmente de $0,5\ \mu m$ a $2,5\ \mu m$.

Cuando el grosor de la película fina es de menos de $0,5\ \mu m$, la densidad y cantidad de la capa de absorción de luz son insuficientes y, por tanto, no puede obtenerse la eficiencia fotoeléctrica deseada. Por otro lado, cuando el grosor de la película fina excede de $3,0\ \mu m$, aumentan las distancias de movimiento de los portadores y, por consiguiente, existe una probabilidad aumentada de recombinación, lo que da como resultado una eficiencia reducida.

Una célula solar de película fina puede fabricarse usando la película fina.

Un método de fabricación de una célula solar de película fina se conoce en la técnica y, por tanto, se omitirá una descripción detallada del mismo en el presente documento.

Breve descripción de los dibujos

Lo anterior y otros objetos, características y otras ventajas de la presente invención se entenderán de manera más clara a partir de la siguiente descripción detallada tomada junto con los dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1 es una imagen que ilustra un resultado de mapeo EDS (por sus siglas en inglés) de nanopartículas de ZnS-CuS que muestra composiciones uniformes de metales sustituidas con partículas sintetizadas mediante diferencia de potencial de reducción y sustitución de metales según un ejemplo comparativo;

la figura 2 es una imagen que ilustra un resultado de barrido de líneas de nanopartículas de ZnS-CuS que muestra composiciones uniformes de metales sustituidas con partículas sintetizadas mediante diferencia de potencial de reducción y sustitución de metales según un ejemplo comparativo;

la figura 3 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de nanopartículas según el ejemplo 1;

la figura 4 es un gráfico de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) de nanopartículas según el ejemplo 1;

la figura 5 es una imagen de SEM de nanopartículas según el ejemplo 2;

la figura 6 es una imagen que ilustra análisis de EDX (por sus siglas en inglés) de nanopartículas según el ejemplo 2;

la figura 7 es un gráfico de XRD de nanopartículas según el ejemplo 2;

la figura 8 es una imagen de SEM de nanopartículas según el ejemplo 3;

la figura 9 es una imagen de SEM de nanopartículas según el ejemplo 4;

la figura 10 es una imagen que ilustra un resultado de XRD de nanopartículas según el ejemplo 4;

la figura 11 es una imagen de SEM de nanopartículas según el ejemplo 5;

la figura 12 es una imagen de SEM de nanopartículas según el ejemplo 8;

5 la figura 13 es una imagen de SEM de nanopartículas según el ejemplo 10;

la figura 14 es un gráfico de XRD de nanopartículas según el ejemplo 10;

10 la figura 15 es una imagen de SEM de una sección de una película fina según el ejemplo 12;

la figura 16 es un gráfico de XRD de una sección de una película fina según el ejemplo 12;

la figura 17 es una imagen de SEM de una sección de una película fina según el ejemplo 13; y

15 la figura 18 es un gráfico de IV de una célula solar que usa una película fina del ejemplo 12 según el ejemplo experimental 1.

Mejor modo

20 Ahora, la presente invención se describirá en más detalle con referencia a los siguientes ejemplos. El ejemplo 1, el ejemplo 2, el ejemplo 6, el ejemplo 10, el ejemplo 11, el ejemplo 12 y el ejemplo 15 son ejemplos comparativos, que no forman parte de la invención.

<Ejemplo 1>

25

Síntesis de partículas de ZnS-CuS

Se disolvieron respectivamente 5 mmol de cloruro de zinc y 10 mmol de Na_2S en 50 ml de agua destilada 50 ml. Se mezclaron las disoluciones disueltas y luego se hicieron reaccionar durante 2 horas a temperatura ambiente para fabricar nanopartículas de ZnS.

30

Se dispersaron 3 mmol de nanopartículas de ZnS en 30 ml de etilenglicol (EG) 30 ml y luego se añadieron lentamente gota a gota a 0,6 mmol de disolución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disuelta en 30 ml de EG con agitación. Después de agitar durante 4 horas, se obtuvieron partículas de ZnS-CuS en las que se sustituye el Cu purificando a través de centrifugación con etanol. Una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) y un gráfico de XRD de las partículas formadas se muestran en las figuras 3 y 4.

35

Se confirmó que las partículas eran partículas de calcogenuro que tenían Zn y Cu distribuidos de manera uniforme a través de mapeo de EDS y barrido de líneas, tal como se muestra en las figuras 1 y 2.

40

<Ejemplo 2>

Síntesis de partículas de ZnS-CuS

Se disolvieron 10 mmol de cloruro de zinc, 20 mmol de tioacetamida, 2 mmol de polivinilpirrolidona en 200 ml de etilenglicol y luego se hicieron reaccionar a 180°C durante 3 horas. Posteriormente, se purificó el producto reaccionado a través de centrifugación, dando como resultado partículas de ZnS. Se secaron a vacío las partículas de ZnS y luego se dispersaron en 100 ml de etilenglicol. Posteriormente, se añadieron gota a gota 2,5 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 50 ml de etilenglicol al producto dispersado. Después de la reacción durante 3 horas, se purificó la disolución a través de centrifugación, dando como resultado partículas de ZnS-CuS. Una imagen de SEM, un resultado de EDX y un gráfico de XRD para las partículas formadas se muestran en las figuras 5 a 7.

50

<Ejemplo 3>

Síntesis de partículas de ZnS-SnS

Se dispersaron 10 mmol de ZnS obtenido de la misma manera que en el ejemplo 2 en 200 ml de etanol y luego se añadieron gota a gota a la misma 2,5 mmol de SnCl_4 disueltos en 50 ml de etanol. Se agitó la disolución de mezcla durante 5 horas a 80°C y luego se purificó, dando como resultado partículas de ZnS-SnS. Una imagen de SEM de las partículas formadas se muestra en la figura 8.

60

<Ejemplo 4>

Síntesis de partículas de SnS-CuS

65

Se disolvieron 5 mmol de SnCl_2 , 5 mmol de tioacetamida y 1 mmol de polivinilpirrolidona en 100 ml de etilenglicol y

luego se hicieron reaccionar a 108°C durante 3 horas. Se purificó el producto reaccionado a través de centrifugación, dando como resultado partículas de SnS. Se dispersaron las partículas de SnS en 100 ml de etilenglicol 100 ml y luego se añadieron gota a gota a la misma 4 mmol de una disolución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Posteriormente, se agitó la disolución a 50°C durante 3 horas, dando como resultado partículas de SnS-CuS. Una imagen de SEM y un gráfico de XRD de las partículas formadas se muestran en las figuras 9 y 10.

<Ejemplo 5>

Síntesis de partículas de ZnS-SnS-CuS

Se dispersaron partículas de ZnS-SnS sintetizadas de la misma manera que en el ejemplo 3 en 100 ml de etilenglicol 100 ml y luego se añadieron gota a gota a la misma 4,5 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 50 ml de etilenglicol. Posteriormente, se agitó la disolución durante 3 horas. Como resultado, se obtuvieron nanopartículas de ZnS-SnS-CuS que tenían una razón de Cu:Zn:Sn=4,5:3:2,5. Una imagen de SEM para las partículas formadas se muestra en la figura 11.

<Ejemplo 6>

Síntesis de partículas de ZnSe-CuSe

Se disolvieron 20 mmol de NaBH_4 en 50 ml de agua destilada y luego se añadieron gota a gota a la misma 10 mmol de H_2SeO_3 disueltos en 50 ml de agua destilada. Después de agitar durante 20 minutos, se añadieron lentamente a la misma 10 mmol de ZnCl_2 disueltos en 50 ml de agua destilada. Se agitó la disolución resultante durante 5 horas y luego se purificó a través de centrifugación, dando como resultado partículas de ZnSe. Se dispersaron las partículas obtenidas en 100 ml de etanol y luego se añadieron gota a gota a la misma 2,5 mmol de acetato de cobre disuelto en 50 ml de etanol, dando como resultado partículas de ZnSe-CuSe. Tal como se determinó mediante un resultado del análisis de plasma acoplado por inducción (ICP, por sus siglas en inglés) de las partículas formadas, la razón de Cu/Zn era de 0,37.

<Ejemplo 7>

Síntesis de partículas de ZnSe-SnSe

Se sintetizó ZnSe de la misma manera que en el ejemplo 6. Posteriormente, se dispersaron las partículas obtenidas en 100 ml de etanol y luego se añadió gota a gota a la misma 5 mmol de disolución de cloruro de estaño disueltos en 50 ml de etanol. Posteriormente, se agitó la disolución resultante a 50°C durante 3 horas y luego se purificó a través de centrifugación, dando como resultado partículas de ZnSe-SnSe.

<Ejemplo 8>

Síntesis de partículas de SnSe-CuSe

Se disolvieron 20 mmol de NaBH_4 en 50 ml de agua destilada y luego se añadieron a la misma 10 mmol de H_2SeO_3 disueltos en 25 ml de agua destilada. Después de agitar durante 20 minutos, se añadieron a la misma 10 mmol de ZnCl_2 disueltos en 25 ml de agua destilada. Se hizo reaccionar la disolución resultante durante 3 horas y luego se purificó, dando como resultado partículas de SnSe. Se dispersaron las partículas obtenidas en 100 ml de etanol y luego se añadieron gota a gota a la misma 2,5 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 50 ml de etanol. Se agitó esta disolución a 50°C durante 3 horas y luego se purificó, dando como resultado partículas de SnSe-CuSe. Una imagen de SEM de las partículas formadas se muestra en la figura 12.

<Ejemplo 9>

Síntesis de partículas de ZnSe-SnSe-CuSe

Se dispersaron partículas de ZnSe-SnSe sintetizadas de la misma manera que en el ejemplo 7 en 100 ml de etilenglicol 100 ml y luego se añadieron gota a gota a la misma 3 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 50 ml de etilenglicol. Posteriormente, se agitó la disolución durante 3,5 horas y luego se purificó a través de centrifugación. Como resultado, se obtuvieron partículas de ZnSe-SnSe-CuSe que tenían una razón de Cu:Zn:Sn=4,5:3:2,4.

<Ejemplo 10>

Síntesis de partículas de Cu-Sn

Se añadió una disolución acuosa mixta que incluía 12 mmol de CuCl_2 , 10 mmol de SnCl_2 y 50 mmol de citrato de trisodio a lo largo del transcurso de 1 hora a una disolución acuosa que incluía 60 mmol de NaBH_4 y luego se hizo reaccionar con agitación durante 24 horas. Se purificaron las partículas formadas a través de centrifugación, dando

como resultado nanopartículas bimetalicas de Cu_6Sn_5 . Una imagen de SEM y un gráfico de XRD de las partículas formadas se muestran en las figuras 13 y 14.

<Ejemplo comparativo 1>

Síntesis de partículas de CuS, ZnS, SnS

Se sintetizaron cada uno de ZnS y SnS de la misma manera que en los ejemplos 2 y 4. Para fabricar CuS, se disolvieron respectivamente 10 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y 10 mmol de tioacetamida y se mezclaron en dos disoluciones de etilenglicol separadas de 50 ml. Se hicieron reaccionar respectivamente las dos mezclas resultantes a 150°C durante 3 horas, dando como resultado partículas de CuS.

<Ejemplo 11>

Fabricación de película fina

Se mezclaron las partículas de ZnS-CuS según el ejemplo 1 y las partículas de metal bimetalicas de Cu-Sn según el ejemplo 10 cumpliendo las siguientes condiciones: $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0,9$, $\text{Zn}/\text{Sn}=1,24$. Posteriormente, se añadió esta mezcla a un disolvente mixto que incluía etanol, monometil éter de etilenglicol, acetilacetona, propil éter de propilenglicol, ciclohexanona y propanol, y luego se dispersó a una concentración del 18%, de manera que se fabricó una tinta. Se recubrió la tinta obtenida sobre una película fina de Mo recubierta sobre vidrio y luego se secó hasta 200°C. Se sometió a tratamiento térmico la película fina recubierta a 550°C en presencia de Se, dando como resultado una película fina de CZTS.

<Ejemplo 12>

Fabricación de película fina

Se mezclaron las partículas de ZnS-CuS según el ejemplo 2 y las partículas de metal bimetalicas de Cu-Sn según el ejemplo 10 cumpliendo las siguientes condiciones: $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0,85$, $\text{Zn}/\text{Sn}=1,26$. Posteriormente, se añadió esta mezcla a un disolvente mixto que incluía etanol, monometil éter de etilenglicol, acetilacetona, propil éter de propilenglicol, ciclohexanona y propanol, y luego se dispersaron a una concentración del 18%, de manera que se fabricó una tinta. Se recubrió la tinta obtenida sobre una película fina de Mo recubierta sobre vidrio y luego se secó hasta 200°C. Se sometió a tratamiento térmico la película fina recubierta a 575°C en presencia de Se, dando como resultado una película fina de CZTS. Una sección y una fase de XRD de la película fina obtenida se muestran en las figuras 15 y 16.

<Ejemplo 13>

Fabricación de película fina

Se mezclaron las partículas de ZnS-CuS según el ejemplo 2 y las partículas de SnS-CuS según el ejemplo 4 cumpliendo las siguientes condiciones: $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0,92$, $\text{Zn}/\text{Sn}=1,15$. Posteriormente, se añadió esta mezcla a un disolvente mixto que incluía etanol, monometil éter de etilenglicol, acetilacetona, propil éter de propilenglicol, ciclohexanona y propanol, y luego se dispersaron a una concentración del 16%, de manera que se fabricó una tinta. Se recubrió la tinta obtenida sobre una película fina de Mo recubierta sobre vidrio y luego se secó hasta 200°C. Se sometió a tratamiento térmico la película fina recubierta a 575°C en presencia de Se, dando como resultado una película fina de CZTS. Una sección de la película fina obtenida se muestra en la figura 17.

<Ejemplo 14>

Fabricación de película fina

Se añadieron las partículas de ZnS-SnS-CuS según el ejemplo 5 a un disolvente mixto que incluía etanol, monometil éter de etilenglicol, acetilacetona, propil éter de propilenglicol, ciclohexanona y propanol, y luego se dispersaron a una concentración del 16%, de manera que se fabricó una tinta. Se recubrió la tinta obtenida sobre una película fina de Mo recubierta sobre vidrio y luego se secó hasta 200°C. Se sometió a tratamiento térmico la película fina recubierta a 575°C en presencia de Se, dando como resultado una película fina de CZTS.

<Ejemplo 15>

Fabricación de película fina

Se fabricó una película fina de CZTS de la misma manera que en el ejemplo 12 excepto que las partículas de ZnSe-CuSe fabricadas según el ejemplo 6 se mezclaron con las partículas de metal bimetalicas de Cu-Sn fabricadas según el ejemplo 10, de manera que se fabricó una tinta.

<Ejemplo 16>

Fabricación de película fina

Se fabricó una película fina de CZTS de la misma manera que en el ejemplo 14 excepto que las partículas de ZnSe-SnSe-CuSe fabricadas según el ejemplo 9 se usaron para fabricar una tinta.

<Ejemplo 17>

Fabricación de película fina

Se fabricó una película fina de CZTS de la misma manera que en el ejemplo 13 excepto que las partículas de ZnSe-CuSe fabricadas según el ejemplo 6 se mezclaron con las partículas de SnSe-CuSe fabricadas según el ejemplo 8, de manera que se fabricó una tinta.

<Ejemplo 18>

Fabricación de película fina

Se fabricó una película fina de CZTS de la misma manera que en el ejemplo 13 excepto que las partículas de ZnS-CuS fabricadas según el ejemplo 2 se mezclaron con las partículas de SnSe-CuSe fabricadas según el ejemplo 8, de manera que se fabricó una tinta.

<Ejemplo comparativo 2>

Fabricación de película fina

Se fabricó una película fina de CZTS de la misma manera que en el ejemplo 13 excepto que las partículas de CuS, las partículas de ZnS, las partículas de SnS fabricadas según el ejemplo comparativo 1 se mezclaron de manera que se fabricó una tinta.

<Ejemplo experimental 1>

Se formaron capas de amortiguamiento de CdS mediante CBD (*chemical bath deposition*, deposición por baño químico) y luego se apilaron secuencialmente ZnO y Al:ZnO mediante pulverización catódica sobre las películas finas de CZTS fabricadas según los ejemplos 11 a 18 y el ejemplo comparativo 2. Posteriormente, se dispusieron electrodos de Al sobre las películas finas mediante haz de electrones, completando la fabricación de las células. Las características de las células se resumen en la tabla 1 a continuación y en la figura 18.

[Tabla 1]

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	Eficiencia fotoeléctrica (%)
Ejemplo 11	34,0	0,40	44,5	6,04
Ejemplo 12	30,24	0,41	54,7	6,8
Ejemplo 13	33,9	0,36	40,4	4,93
Ejemplo 14	32,2	0,37	38,5	4,57
Ejemplo 15	29,34	0,38	50,5	5,63
Ejemplo 16	29,34	0,37	38,47	4,57
Ejemplo 17	25,14	0,38	25,72	2,45
Ejemplo 18	24,2	0,37	25,7	2,30
Ejemplo comparativo 2	10,0	0,32	23,8	0,75

En la tabla 1, J_{sc} , que es una variable que determina la eficiencia de cada célula solar, representa la densidad de corriente, V_{oc} indica un voltaje a circuito abierto medido a una corriente de salida de cero, la eficiencia fotoeléctrica significa una tasa de salida de la célula según la radiación luz incidente sobre una placa de célula solar, y el factor de forma (FF) representa un valor obtenido dividiendo un valor obtenido por la multiplicación de la densidad de corriente y los valores de voltaje en el punto de potencia máxima entre un valor obtenido por la multiplicación de V_{oc} por J_{sc} .

Con referencia a la tabla 1 y la figura 18, las películas finas de CZTS fabricadas usando las nanopartículas de calcogenuro metálico según la presente invención mostraron una mejora en la intensidad de corriente, el voltaje a circuito abierto y la eficiencia fotoeléctrica, cuando se comparan con las nanopartículas fabricadas mezclando nanopartículas que incluyen el único elemento metálico anterior. Especialmente, la intensidad de corriente y el voltaje a circuito abierto de las películas finas de CZTS fabricadas usando las nanopartículas de calcogenuro metálico según la presente invención eran extremadamente superiores.

Aplicabilidad industrial

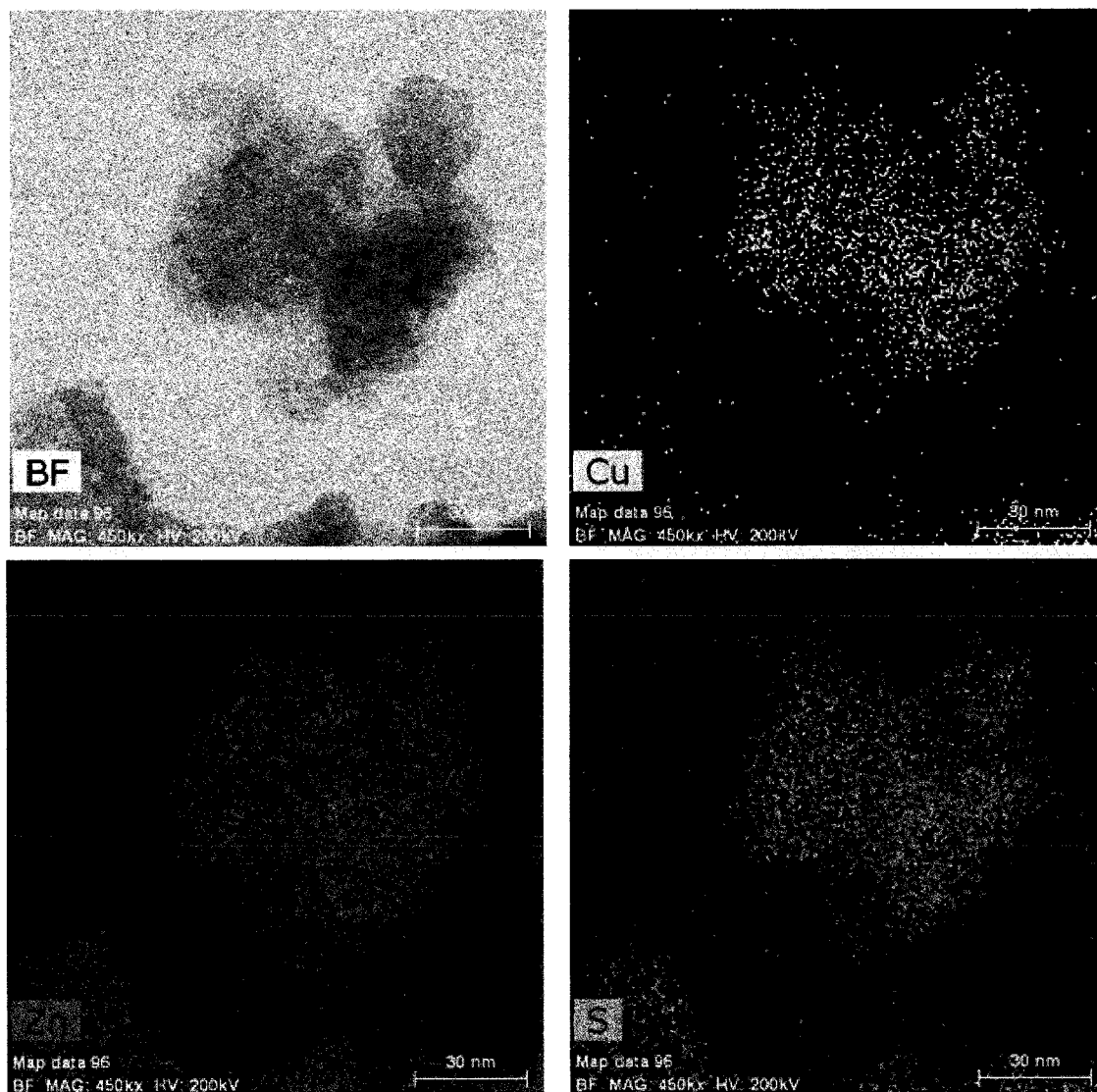
Tal como se describió anteriormente, las nanopartículas de calcogenuro metálico según la presente invención incluyen dos o más fases seleccionadas de una primera fase que incluye un calcogenuro que contiene zinc (Zn), una segunda fase que incluye un calcogenuro que contiene estaño (Sn) y una tercera fase que incluye un calcogenuro que contiene cobre (Cu) en una partícula. Cuando se fabrica una película fina usando las nanopartículas de calcogenuro metálico, una partícula incluye dos o más metales y, como tal, la composición de la película fina es completamente uniforme. Además, debido a que las nanopartículas incluyen S o Se, las nanopartículas son estables frente a la oxidación. Además, cuando se fabrica una película fina que incluye además nanopartículas de metal, los volúmenes de las partículas se amplían en un procedimiento de selenización debido a la adición de un elemento del grupo VI y, por tanto, pueden crecer capas de absorción de luz que tienen alta densidad, y, por consiguiente, se aumenta la cantidad del elemento del grupo VI en una película fina final, dando como resultado una película fina de calidad superior.

REIVINDICACIONES

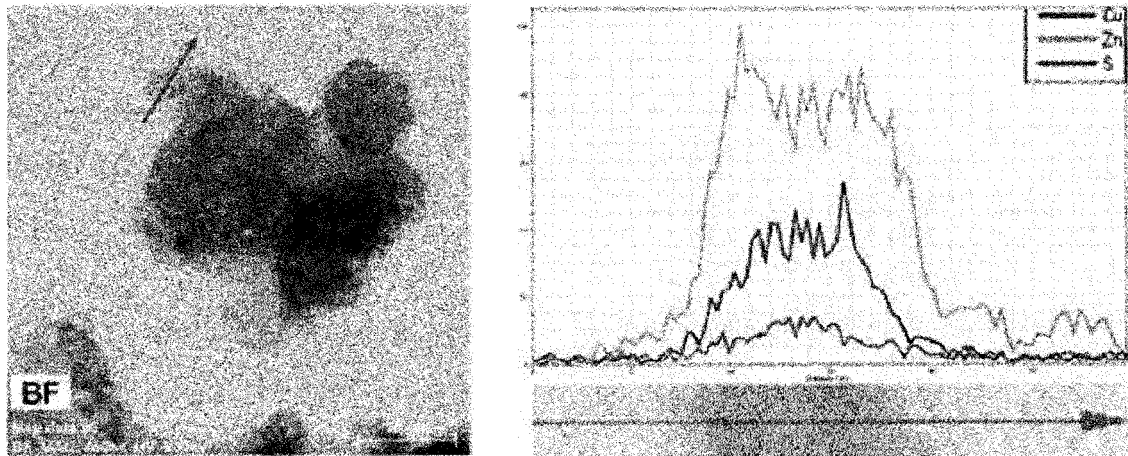
1. Nanopartículas de calcogenuro metálico usadas para formar capas de absorción de luz de células solares que comprenden dos fases seleccionadas de una primera fase que comprende un calcogenuro que contiene zinc (Zn), una segunda fase que comprende un calcogenuro que contiene estaño (Sn) y una tercera fase que comprende un calcogenuro que contiene cobre (Cu),
 5 en las que las dos fases comprenden la primera fase y la segunda fase, o
 10 las dos fases comprenden la segunda fase y la tercera fase; y
 las dos fases se distribuyen de manera uniforme en una nanopartícula de calcogenuro metálico.
2. Nanopartículas de calcogenuro metálico según la reivindicación 1, en las que el calcogenuro que contiene cobre (Cu) es Cu_xS en el que $0,5 \leq x \leq 2,0$, y/o Cu_ySe en el que $0,5 \leq y \leq 2,0$,
 15 en las que el calcogenuro que contiene zinc (Zn) es ZnS y/o $ZnSe$, y en las que el calcogenuro que contiene estaño (Sn) es Sn_zS en el que $0,5 \leq z \leq 2,0$ y/o Sn_wSe en el que $0,5 \leq w \leq 2,0$.
3. Nanopartículas de calcogenuro metálico usadas para formar capas de absorción de luz de células solares que comprenden tres fases de una primera fase que comprende un calcogenuro que contiene zinc (Zn), una segunda fase que comprende un calcogenuro que contiene estaño (Sn) y una tercera fase que comprende el calcogenuro que contiene cobre (Cu), en las que las tres fases se distribuyen de manera uniforme en una nanopartícula de calcogenuro metálico.
 20 25
4. Nanopartículas de calcogenuro metálico según la reivindicación 3, en las que la razón de composición de zinc, estaño y cobre comprendida en las tres fases cumple las siguientes condiciones:
 30 $0,5 \leq Cu/(Zn+Sn) \leq 1,5$ y $0,5 \leq Zn/Sn \leq 2$.
5. Método de síntesis de las nanopartículas de calcogenuro metálico según la reivindicación 1 ó 3, comprendiendo el método:
 35 fabricar un primer precursor que comprende zinc (Zn), y azufre (S) o selenio (Se), y luego se sustituye parte del zinc (Zn) del primer precursor por el estaño (Sn) por diferencias de potencial de reducción de los metales, o
 40 fabricar un primer precursor que comprende estaño (Sn), y azufre (S) o selenio (Se), y luego se sustituye parte del estaño (Sn) del primer precursor por el cobre (Cu) por diferencias de potencial de reducción de los metales, o
 45 fabricar un primer precursor que comprende zinc (Zn), y azufre (S) o selenio (Se), y luego se sustituye parte del zinc (Zn) del primer precursor por el estaño (Sn) y el cobre (Cu) por diferencias de potencial de reducción de los metales,
 en el que el primer precursor se fabrica mediante el método que comprende:
 50 (i) 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);
 (ii) preparar una segunda disolución que comprende la sal de zinc (Zn) o la sal de estaño (Sn); y
 (iii) mezclar y hacer reaccionar la primera disolución y la segunda disolución, y
 55 en el que la primera disolución y la segunda disolución comprenden además un agente estabilizante.
6. Método según la reivindicación 5, en el que, para sustituir usando las diferencias de potencial de reducción de los metales, se mezcla un producto que comprende el primer precursor y se hace reaccionar con una tercera disolución que comprende la sal de estaño (Sn) y/o la sal de cobre (Cu).
 60
7. Método según la reivindicación 5, en el que, para sustituir parte del zinc (Zn) del primer precursor por el estaño (Sn) y el cobre (Cu) usando diferencias de potencial de reducción de los metales, se mezcla secuencialmente un producto que comprende el primer precursor y se hace reaccionar con una tercera disolución que comprende la sal de estaño (Sn) y una cuarta disolución que comprende la sal de cobre (Cu).
 65

8. Composición de tinta para fabricar capas de absorción de luz, en la que la composición de tinta comprende al menos un tipo de las nanopartículas de calcogenuro metálico según la reivindicación 1 ó 3.
- 5 9. Composición de tinta según la reivindicación 8, que comprende además nanopartículas de metal bimetálicas o intermetálicas que comprenden dos o más metales seleccionados del grupo que consiste en cobre (Cu), zinc (Zn) y estaño (Sn).

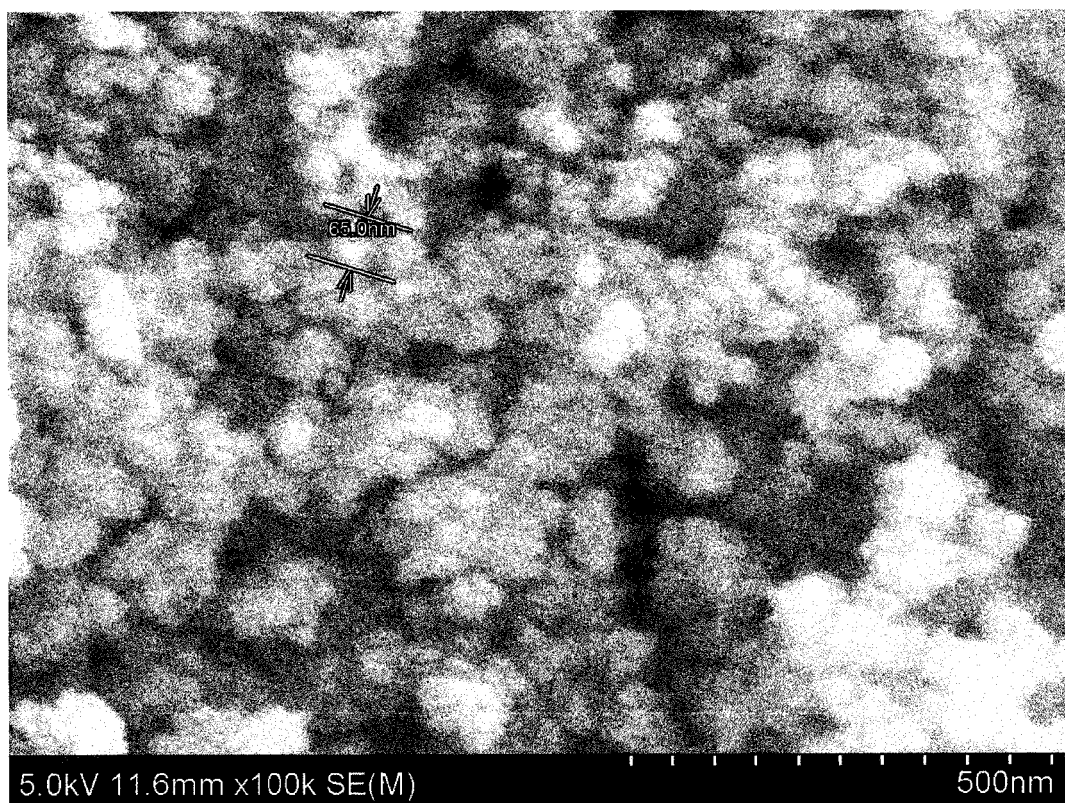
【FIG. 1】



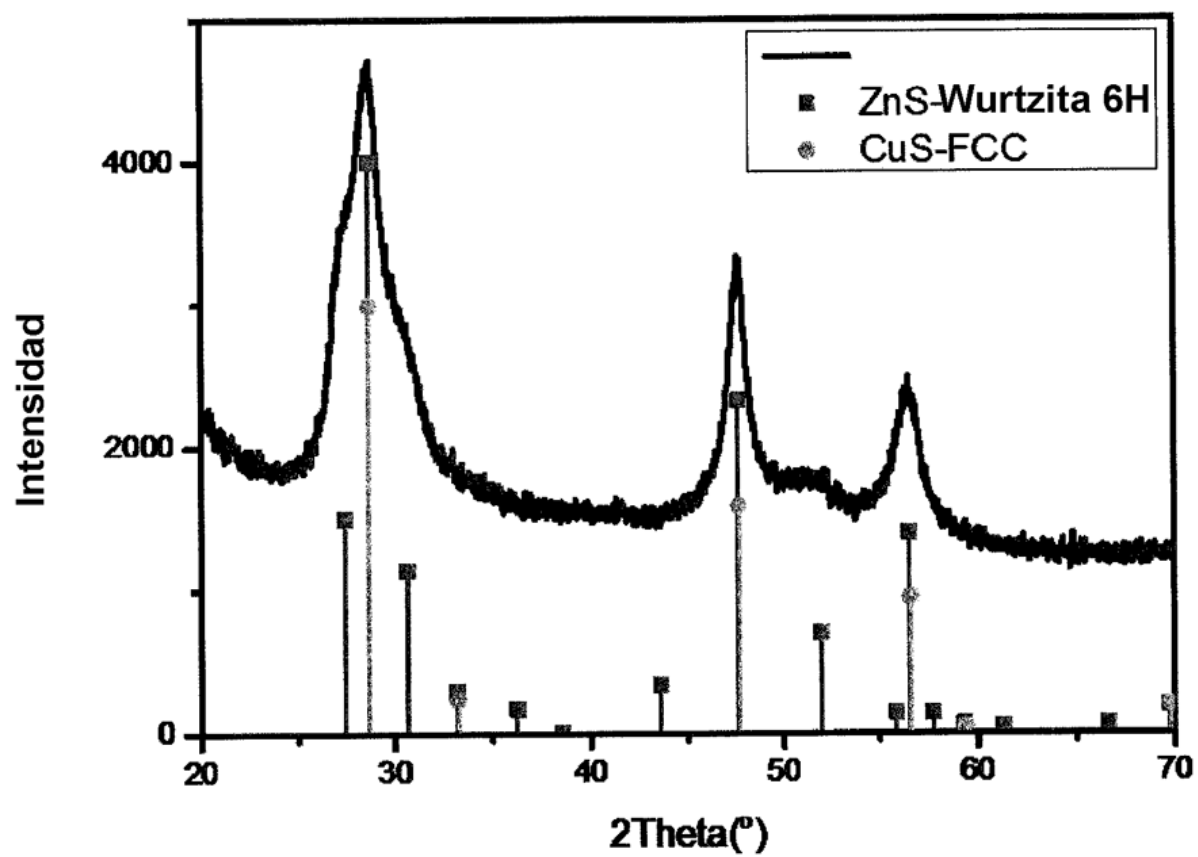
【FIG. 2】



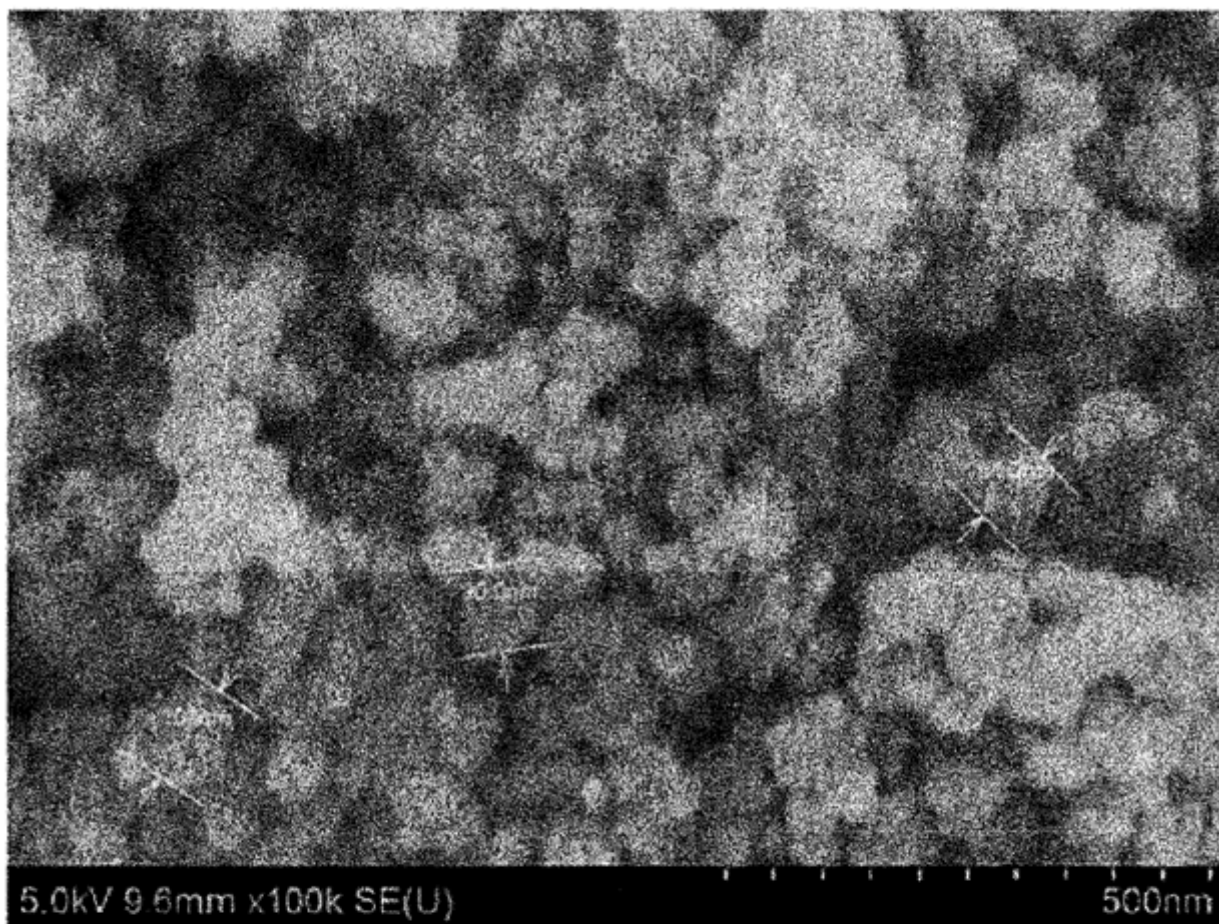
【FIG. 3】



【FIG. 4】



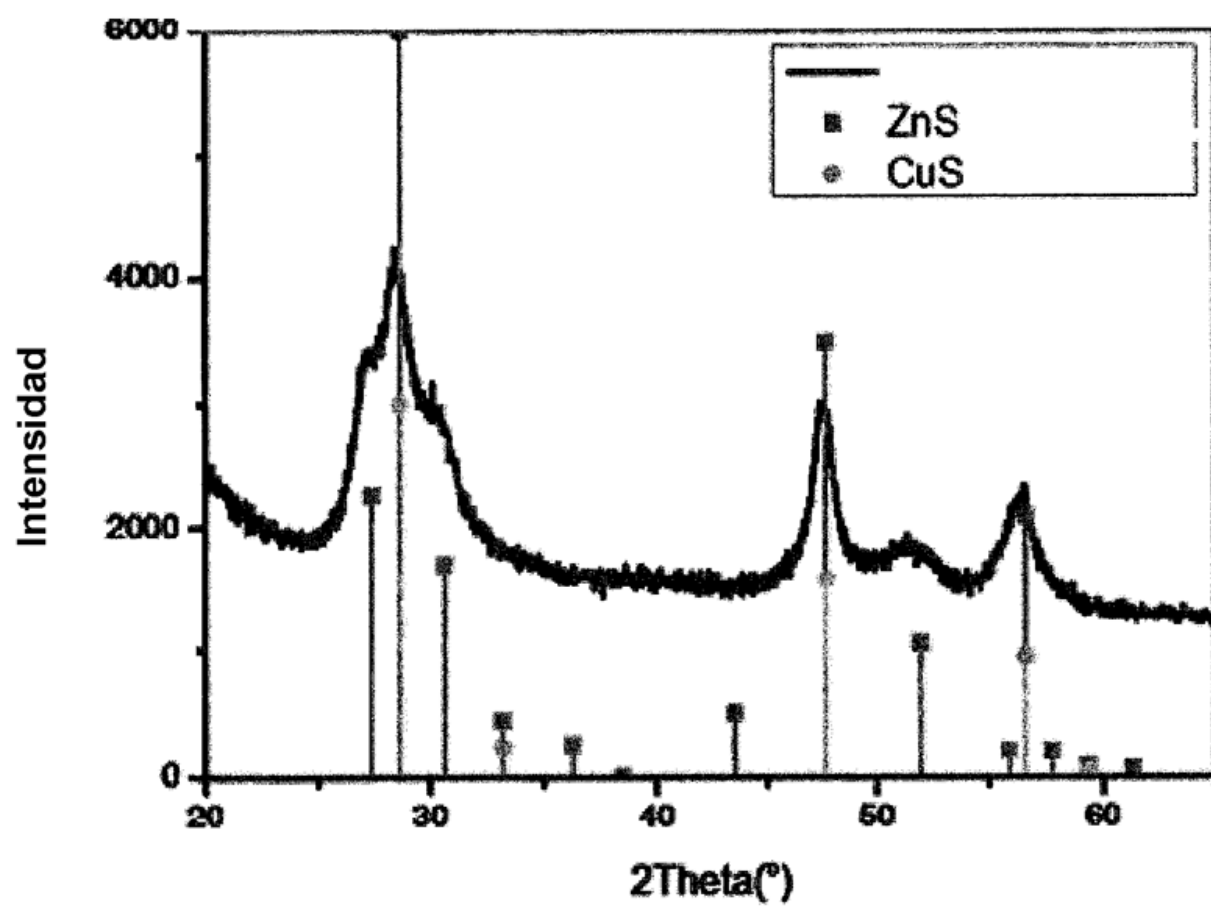
【FIG. 5】



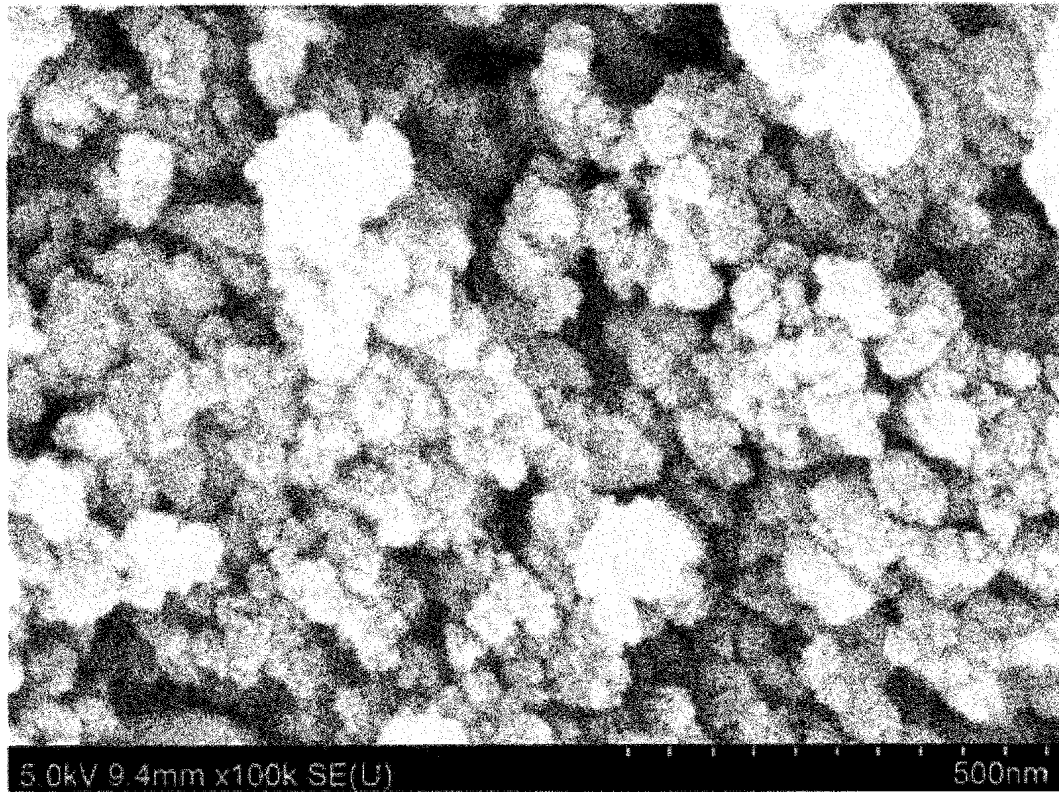
【FIG. 6】

	% atómico	% atómico	% atómico	% atómico	% atómico
Cu K	13.05	12.91	13.85	13.22	13.81
Zn K	34.17	32.39	32.97	32.01	32.48
S K	52.78	54.7	53.17	54.76	53.7
Totales					

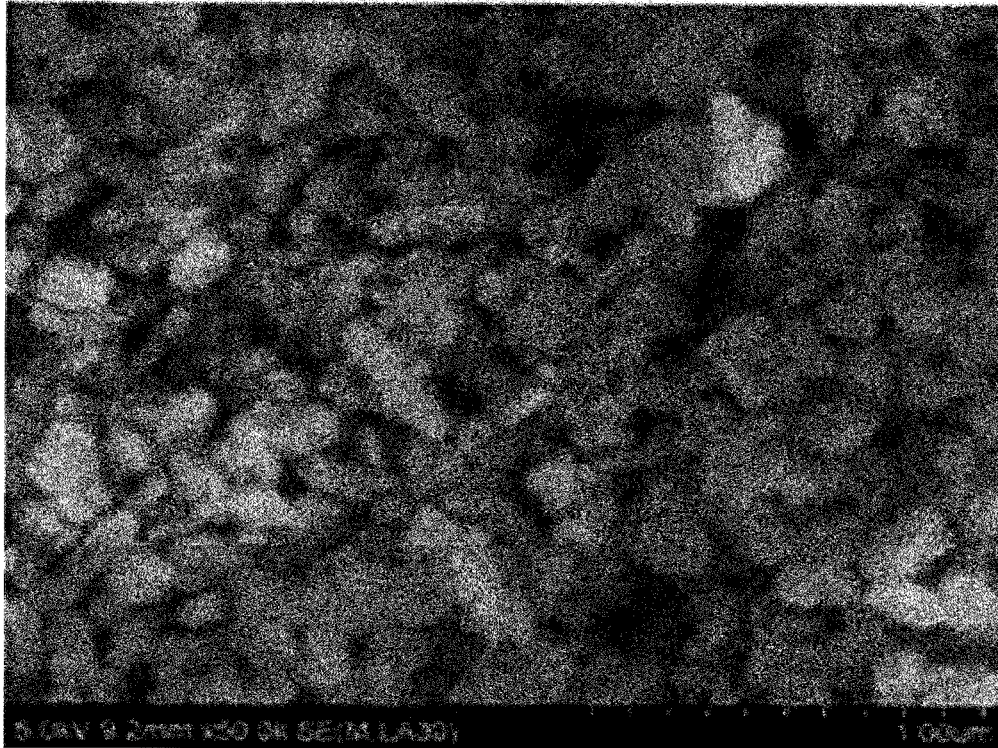
【FIG. 7】



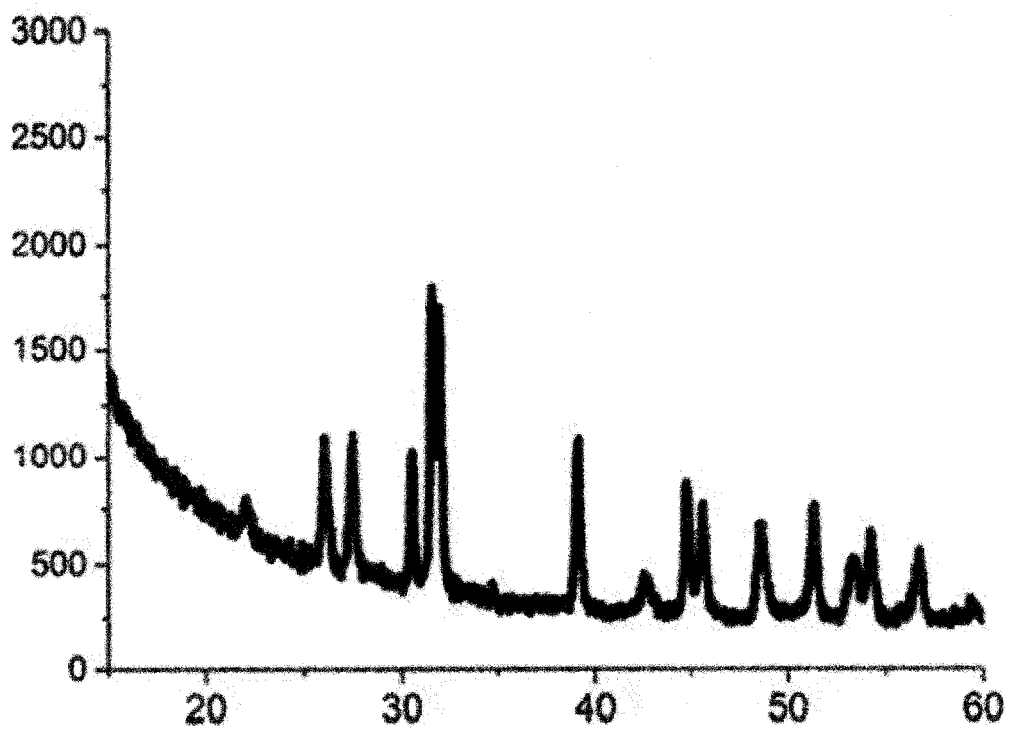
【FIG. 8】



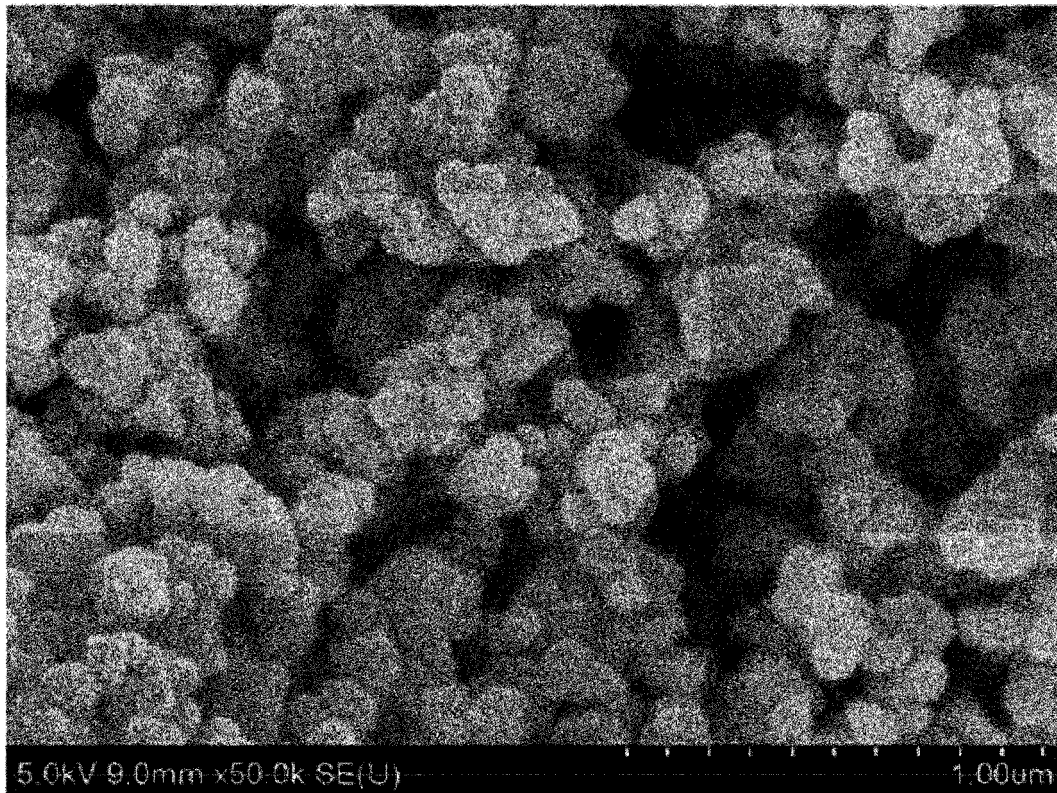
【FIG. 9】



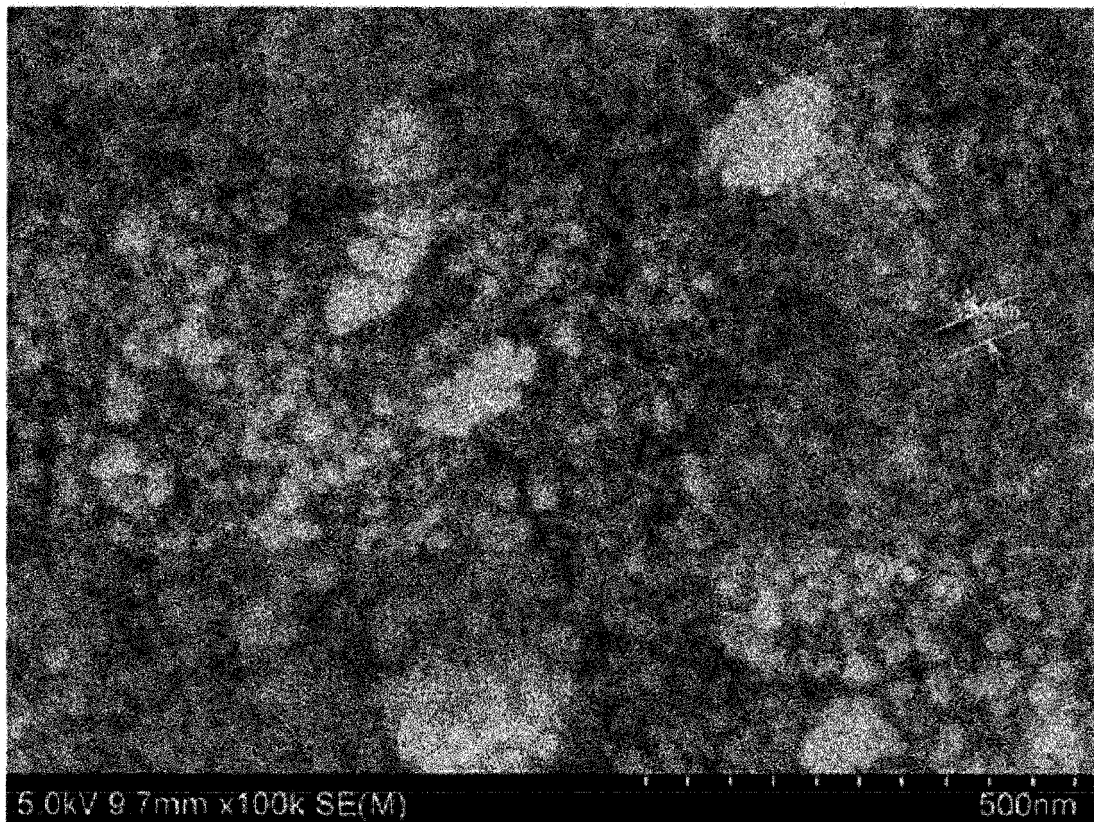
【FIG. 10】



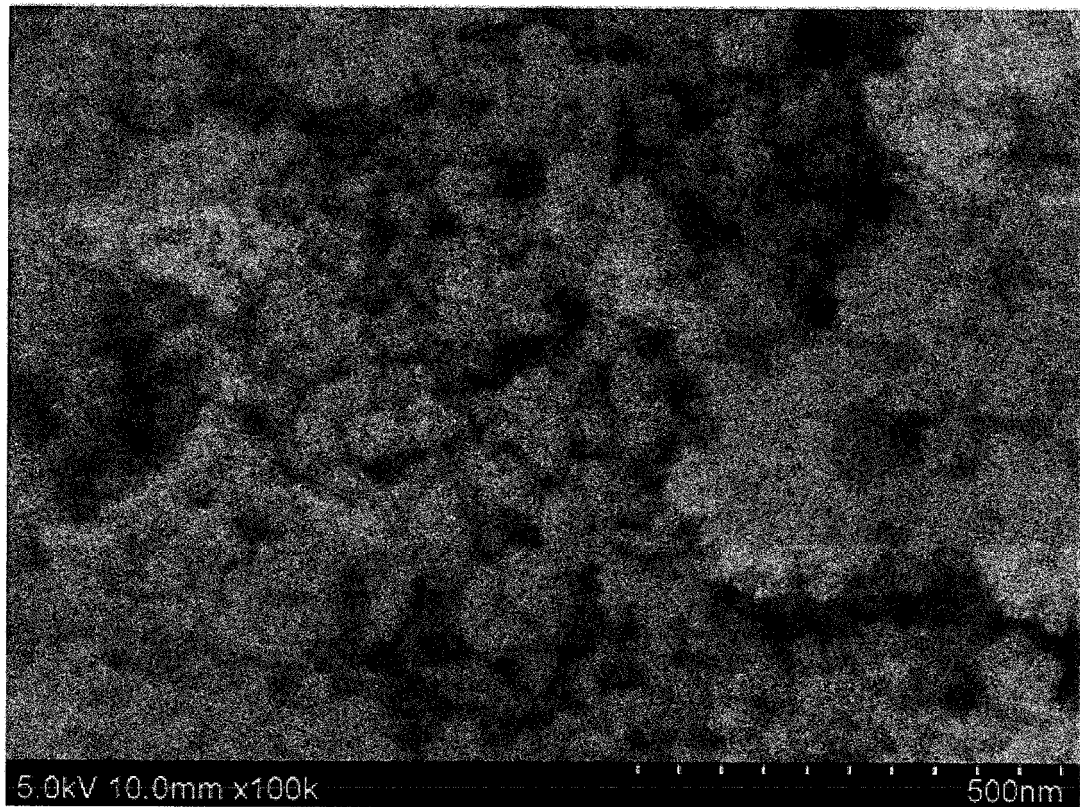
【FIG. 11】



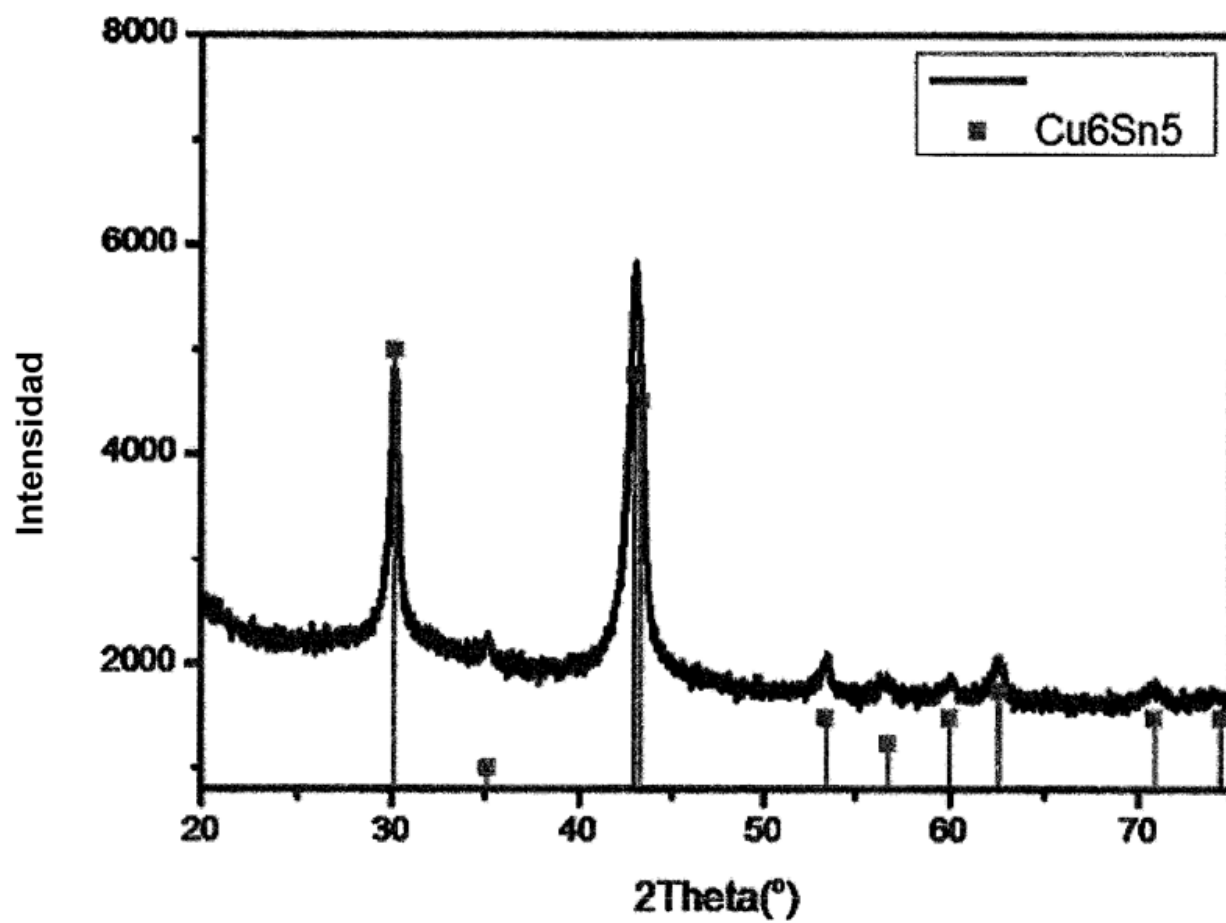
【FIG. 12】



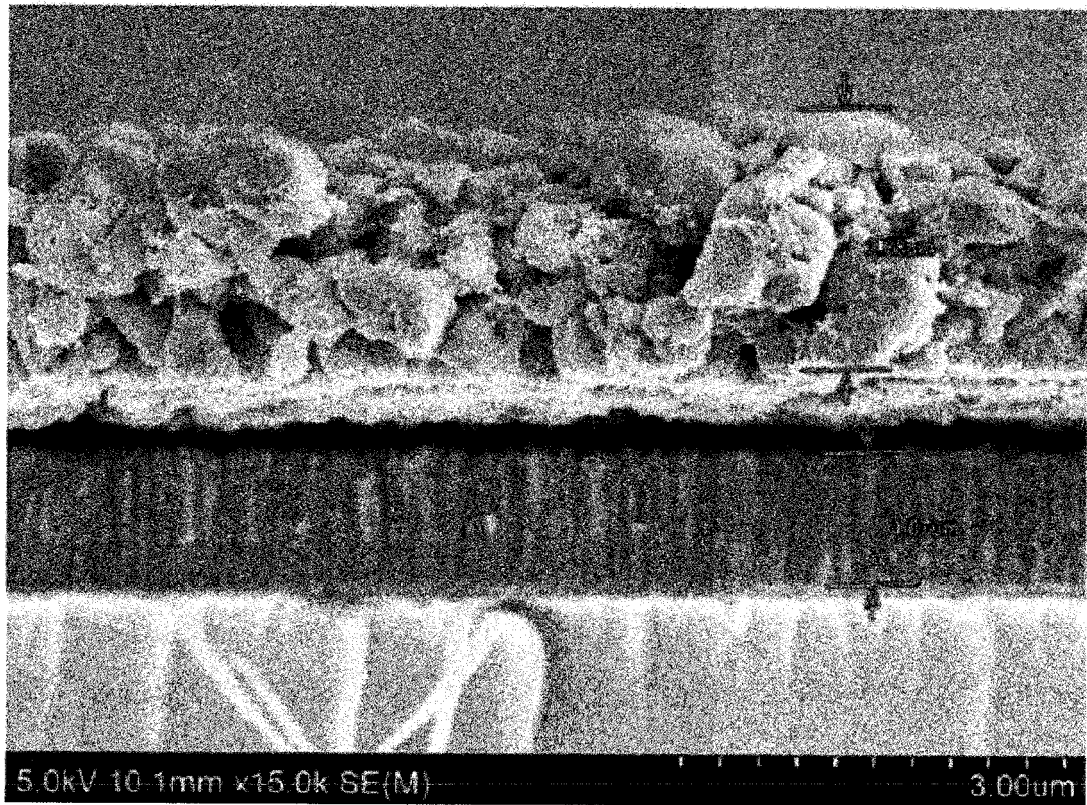
【FIG. 13】



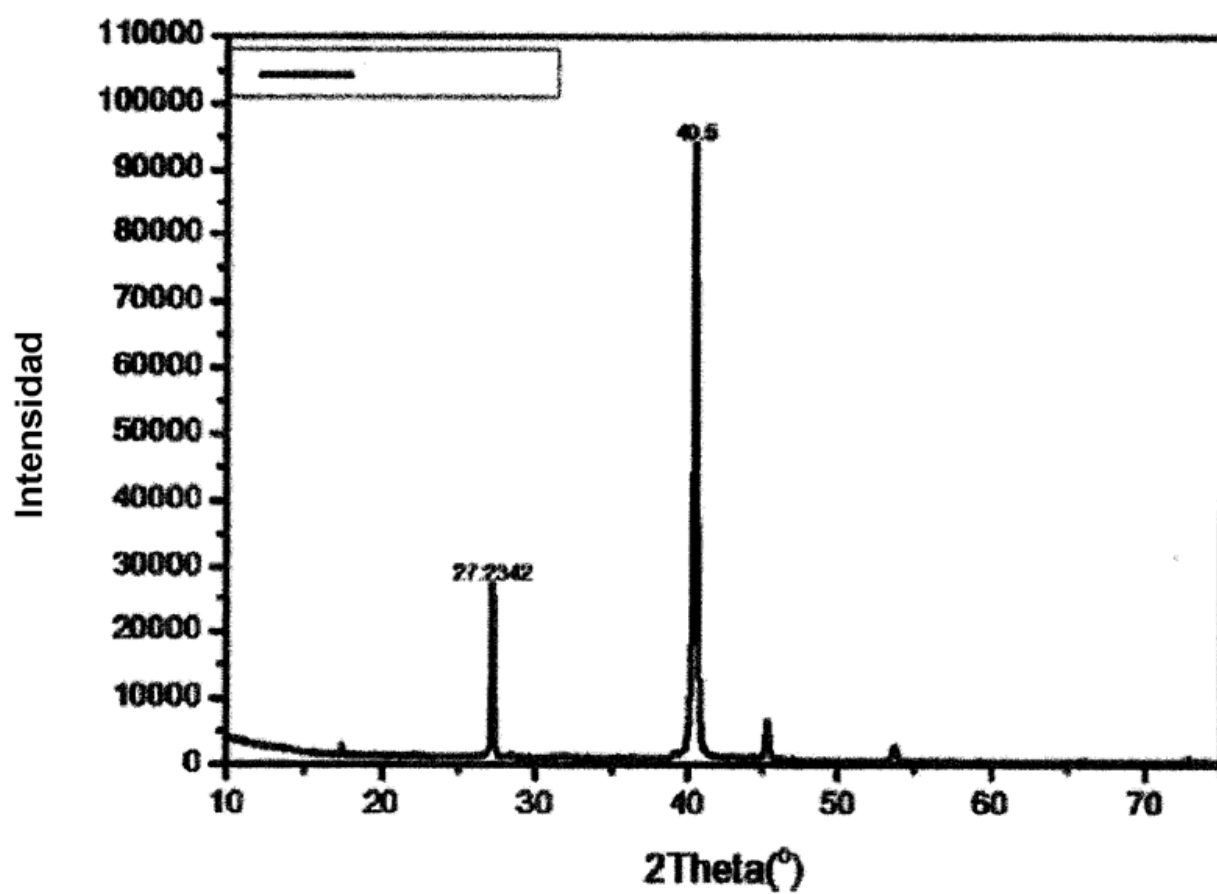
【FIG. 14】



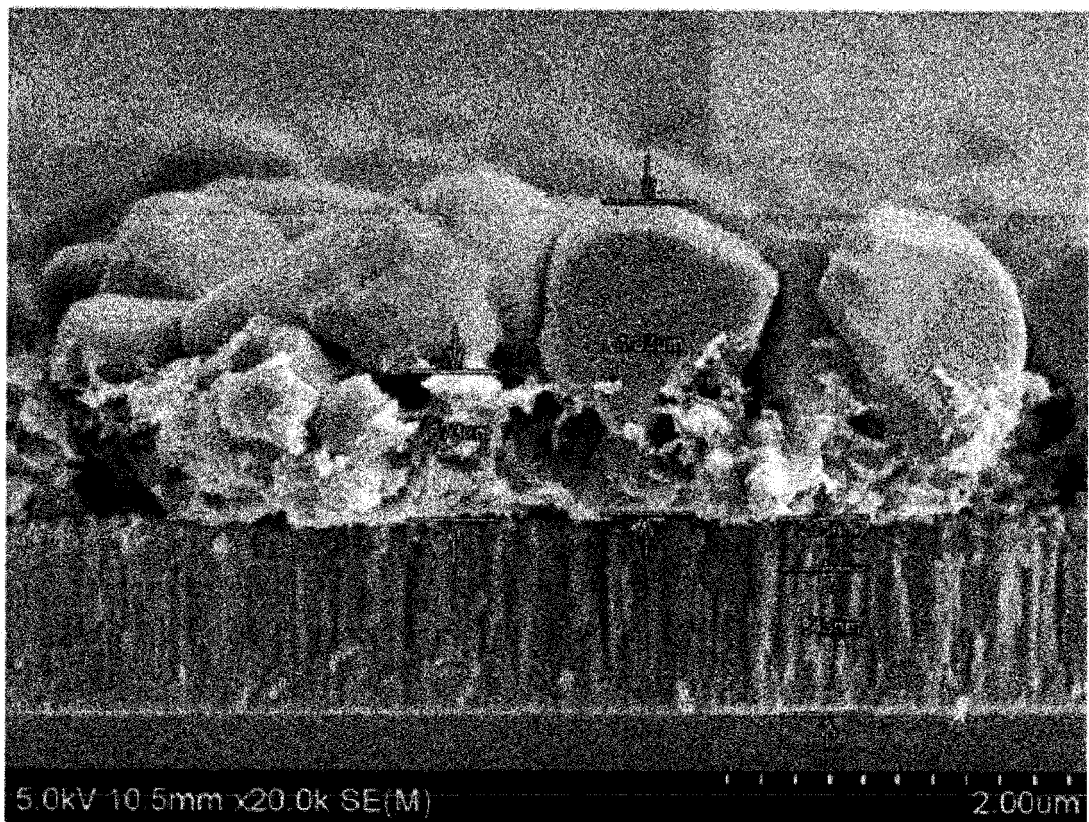
【FIG. 15】



【FIG. 16】



【FIG. 17】



【FIG. 18】

