



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **147623** (13) **U**
(51) МПК (2021.01)
H01L 21/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

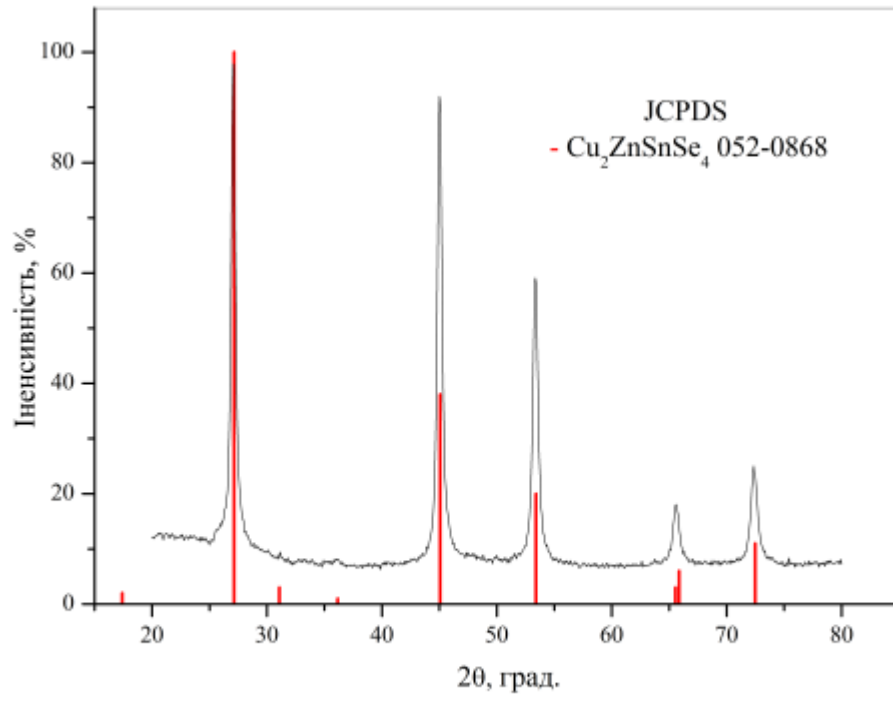
(21) Номер заявки: u 2020 08217	(72) Винахідник(и): Кахерський Станіслав Ігорович (UA), Пшеничний Роман Миколайович (UA), Опанасюк Анатолій Сергійович (UA), Доброжан Олександр Анатолійович (UA), Курбатов Денис Ігорович (UA), Ворожцов Денис Олегович (UA)
(22) Дата подання заявки: 22.12.2020	(73) Володілець (володільці): СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, буд. 2, м. Суми, 40007 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 27.05.2021	(74) Представник: ГУДКОВ СЕРГІЙ МИКОЛАЙОВИЧ
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 26.05.2021, Бюл.№ 21	

(54) СПОСІБ СТВОРЕННЯ НАНОКРИСТАЛІВ НАПІВПРОВІДНИКОВОЇ СПОЛУКИ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

(57) Реферат:

Спосіб створення нанокристалів напівпровідникової сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ полягає в тому, що суміш солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та аморфного Se у мольному співвідношенні $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}:\text{Se}=2:(1,48-1,52):1:4$ розчиняють у триетиленгліколі, нагрівають до 393 K та витримують при цій температурі в атмосфері аргону протягом 30 хвилин, далі нагрівають до температури синтезу 543-553 K та витримують протягом 100-120 хв. У процесі синтезу одержують золь нанокристалічного $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ в триетиленгліколі. Суміш охолоджують до кімнатної температури та відділяють синтезований продукт від органічної складової за допомогою центрифугування. Залишки триетиленгліколю відмивають етанолом при інтенсивному збовтуванні з наступним центрифугуванням. Відмитий продукт сушать при температурі 333 K протягом 12 год.

UA 147623 U



Фіг. 1

Корисна модель належить до області напівпровідникового матеріалознавства, зокрема до технології виготовлення матеріалів для таких напрямків електроніки, як геліоенергетика, термоелектрика.

Одним з матеріалів що знаходить використання для створення приладів електроніки є чотирикомпонентна сполука $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe), що характеризується оптимальною для перетворення сонячного випромінювання шириною забороненої зони ($E_g=1,00$ eV), високим коефіцієнтом поглинання світла ($\sim 10^5$ cm^{-1}), відносно великим часом життя неосновних носіїв заряду, а також достатньо високою їх рухливістю [1].

Проблемою, що виникає при синтезі даної чотирикомпонентної сполуки, є вузька область її гомогенності. Це обумовлює утворення в реакційному середовищі при синтезі CZTSe цілого ряду домішкових фаз, які негативно впливають на електричні та оптичні характеристики одержаного матеріалу.

Відомий спосіб [2] одержання плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ у дві стадії, де спочатку методом електроосадження наносяться металічні шари Cu-Zn-Sn на скляну підкладку з підшаром молібдену і хрому, а потім проводять відпал багатшарової структури в трубчастих печах при 823 K в присутності елементарних сірки чи селену. Осадження шару Cu проводять з водного розчину CuSO_4 з додаванням Na_2SO_4 , шарів Sn та Zn - з іонних рідин на основі хлориду та етиленгліколю.

Недоліком даного способу є те, що для одержання плівки необхідне електрохімічне обладнання (джерело постійного струму), виготовлення трьох електролітів для осаження відповідних металічних шарів, підготовка струмопровідного субстрату, на якому буде здійснюватися осаження. Після осаження металічних шарів потрібно провести відпал багатшарової структури при високих температурах в середовищі сірки або селену, що унеможливує одержання плівок, наприклад, на гнучких органічних підкладках, які широко використовуються для створення так званої гнучкої електроніки. При високотемпературних відпалах складно отримати однофазну плівку з контрольованою стехіометрією, електричними і оптичними характеристиками. Процес одержання плівок є екологічно небезпечним та небезпечним для оператора.

Також відомий спосіб синтезу напівпровідникових сполук $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{X})_4$, де X-S, Se, Te, запропонований в [3]. В цьому способі як металомісткі прекурсори пропонується використовувати неорганічні солі, як середовище синтезу - іонні рідини, а джерела халькогенідів – органічні сполуки.

Найближчим до запропонованого технічного рішення є спосіб синтезу сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ з використанням неорганічних солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та порошку селену [4], який здійснюють шляхом поліольного синтезу з суміші, що відповідає у стехіометричному відношенні сполуці $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Основним недоліком даного способу синтезу є використання триоктилфосфіноксиду в суміші з олейламіном, як реакційним середовищем, які мають третій клас небезпеки для здоров'я людини за стандартом NFPA 704.

В основу корисної моделі поставлено задачу удосконалення процедури синтезу стехіометричної чотирикомпонентної сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ з мінімальною кількістю вторинних фаз, контрольованим хімічним складом та структурою в умовах, безпечних для людини, і зниження вартості процедури.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі створення нанокристалів напівпровідникової сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ шляхом поліольного синтезу з розчину солей, згідно з корисною моделлю, синтез здійснюють у середовищі триетиленгліколю у температурному інтервалі 543-553 K в атмосфері аргону із застосуванням аморфного селену, а концентрацію цинку у початковому матеріалі збільшують до 48-52 ат. %.

Використання заявленого способу з усіма істотними ознаками, включаючи відмітні, дозволяє одержати процедуру синтезу з мінімальною кількістю вторинних фаз, в результаті якого отримуємо нанокристалічні напівпровідникові сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ із контрольованим хімічним складом та структурою в умовах, безпечних для людини. Синтезовані напівпровідникові сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ можуть бути використані в подальшому для одержання колоїдних чорнил, що придатні для 2D- та 3D-друку функціональних шарів напівпровідникових приладів електроніки різного функціонального призначення на різноманітних підкладках, включаючи гнучкі.

Спосіб реалізується наступним чином:

Суміш солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та аморфного Se у мольному співвідношенні Cu:Zn:Sn:Se=2:(1,48÷1,52):1:4 розчиняють у триетиленгліколі, нагрівають до 393 K та витримують при цій температурі в атмосфері аргону протягом 30 хвилин, далі нагрівають до температури синтезу 543-553 K та витримують протягом 100-120 хв. У процесі синтезу

одержують золь нанокристалічного $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ в триетиленгліколі. Суміш охолоджують до кімнатної температури та відділяють синтезований продукт від органічної складової за допомогою центрифугування. Залишки триетиленгліколю відмивають етанолом при інтенсивному збовтуванні з наступним центрифугуванням. Відмитий продукт сушать при температурі 333 K протягом 12 год. Для визначення структурних властивостей синтезованих нанокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ використовують рентгенівський дифрактометр ДРОН 4-07. Аналіз проводять в Ni-фільтрованому α -випромінюванні мідного анода в інтервалі кутів від 20 до 80 градусів з кроком 0,05 град. та експозицією 1 сек. у кожній точці. Морфологічні властивості синтезованих нанокристалів досліджують за допомогою просвічувального електронного мікроскопа ПЕМ-125K. Елементний склад та однорідність синтезованого зразка підтверджують за допомогою сканувального електронного мікроскопа SEO-SEM Inspect S50-B, обладнаного енергодисперсійним аналізатором AZtecOne з детектором X-MaxN20.

Основні результати досліджень синтезованих нанокристалів наведені на фіг. 1-3:

на фіг. 1 показано дифрактометричні спектри від синтезованих нанокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$;

на фіг. 2 показано ПЕМ зображення синтезованих нанокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$;

на фіг. 3 показаний енергодисперсійний спектр з хімічним складом синтезованих нанокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Приклади конкретної реалізації способу

Приклад 1

Наважки солей 0,103 г (0,6 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,099 г (0,45 ммоль) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,068 г (0,3 ммоль) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 0,095 г (1,2 ммоль) розміщували у тригорлу колбу на 50 мл та додавали 12 мл триетиленгліколю. Суміш нагрівали за допомогою електричного колбонагрівача з інтенсивним перемішуванням тефлоновою мішалкою. Після досягнення температури 393 K з колби відкачували повітря вакуумним насосом та напускали інертний газ аргон (чистота - 99,998 %). Суміш витримували 30 хв при цій температурі для розчинення солей та швидко нагрівали до температури синтезу 553 K та витримували 100 хв. У процесі синтезу одержували золь нанокристалічного $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ в триетиленгліколі. У подальшому суміш охолоджували до кімнатної температури та відділяли синтезований продукт від органічної складової (триетиленгліколь) за допомогою центрифугування. Залишки триетиленгліколю відмивали етанолом при інтенсивному збовтуванні з наступним центрифугуванням. Відмитий продукт сушили при температурі 333 K протягом 12 год.

Приклад 2

Наважки солей 0,410 г (2,4 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,396 г (1,80 ммоль) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,271 г (1,2 ммоль) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 0,379 г (4,8 ммоль) розміщували у тригорлу колбу на 250 мл та додавали 48 мл триетиленгліколю. Суміш нагрівали на колбонагрівачі з інтенсивним перемішуванням тефлоновою мішалкою. Після досягнення температури 393 K з колби відкачували повітря та напускали аргон. Суміш витримували 30 хв при цій температурі та швидко нагрівали до температури синтезу 543 K та витримували 120 хв. У процесі синтезу одержували золь нанокристалічного $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ в триетиленгліколі. Далі проводили операції, аналогічні описаним у прикладі 1.

Використання запропонованого способу створення нанокристалів напівпровідникової сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ дозволяє спростити процедуру одержання напівпровідникового матеріалу за рахунок відмови від використання автоклавів, електро- чи магнетронного наплення з наступним відпалом при температурах 500-650 K в середовищі селену, знизити вартість способу одержання, використавши як джерело селену аморфний селен замість високовартісних органоселенідів та органічних розчинників, замінивши останні лише триетиленгліколем, зробити процес синтезу більш безпечним для здоров'я людини та екології, замінивши високотоксичні органічні розчинники та органоселеніди на менш токсичний три етиленгліколь та аморфний селен.

Джерела інформації:

1. W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12,6 % efficiency, 4 (2014). 1301465.

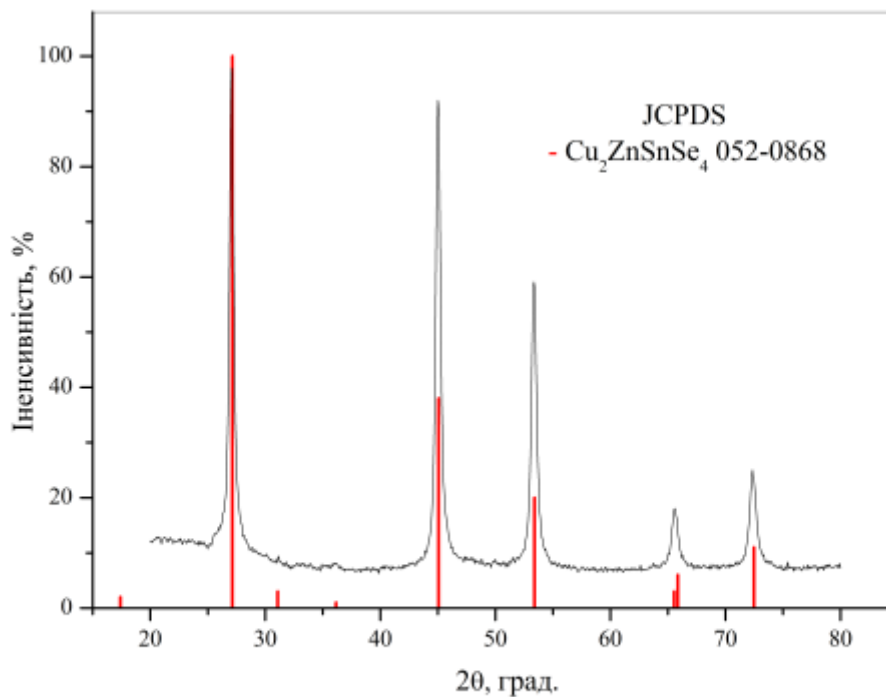
2. U.S. Patent, No 9.236,511 B2. H01L 21/00; H01L 21/302; H01L 21/461. Fabrication of ionic liquid electrodeposited Cu-Sn-Zn-S-Se thin films and method of making / R. N. Bhattacharya, Alliance for Sustainable Energy, LLC, Golden, CO (US). Jan. 12, 2016.

3. U.S. Patent, No 8414,862 B2. C01B 17/00; C01B 19/00; C01G 1/00; C01G 99/00. Preparation of czts and its analogs in ionic liquids / A.S. Ionkin, E I du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE (US), Apr. 9, 2013.

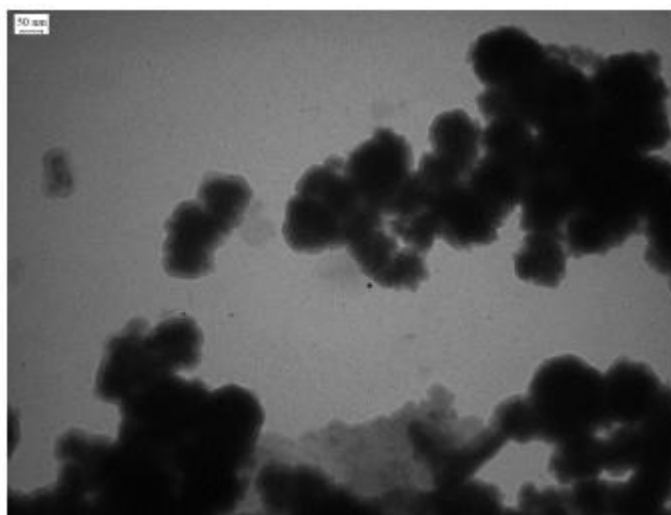
4. Kush P., Deka S. Anisotropic kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ colloidal nanoparticles: Photoelectrical and photocatalytic properties // Materials Chemistry and Physics (2015) 1-9.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

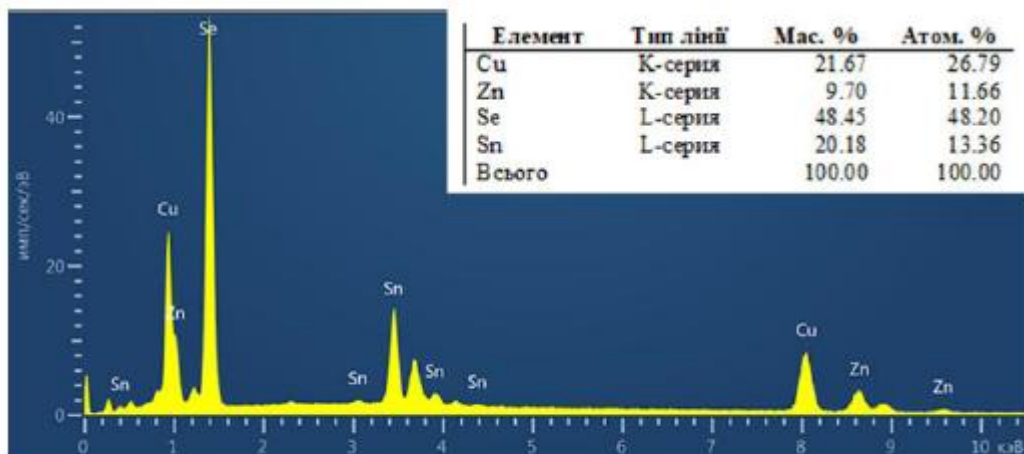
- 5 Спосіб створення нанокристалів напівпровідникової сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ шляхом поліольного синтезу з розчину солей, який **відрізняється** тим, що синтез здійснюють у середовищі триетиленгліколю при температурі 543-553 К в атмосфері аргону із застосуванням аморфного селену, а концентрацію цинку у початковій суміші прекурсорів збільшують до 48-52 ат. %.



Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3