



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **153358** (13) **U**  
(51) МПК (2023.01)  
**H01L 21/00**  
**B82Y 40/00**

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ  
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2022 04900</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>21.12.2022</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: <b>22.06.2023</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: <b>21.06.2023, Бюл.№ 25</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Пшеничний Роман Миколайович (UA), Опанасюк Анатолій Сергійович (UA), Єрмаков Максим Сергійович (UA)</b></p> <p>(73) Володілець (володільці): <b>СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007 (UA)</b></p> <p>(74) Представник: <b>ГУДКОВ СЕРГІЙ МИКОЛАЙОВИЧ</b></p>
---	--

**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ  $Cu_2Mg_xZn_{1-x}SnS_4$**

**(57) Реферат:**

Спосіб одержання плівок напівпровідникових твердих розчинів  $Cu_2Mg_xZn_{1-x}SnS_4$  ( $0 < x < 1$ ) включає приготування молекулярного багатокомпонентного розчину, складовими якого є вихідні солі цинку, міді, олова, магнію та тіосечовина, з наступним нанесенням його на скляну підкладку. При цьому для приготування молекулярного багатокомпонентного розчину використовують водні розчини вихідних солей цинку, міді, олова та магнію, і нанесення молекулярного багатокомпонентного розчину здійснюють методом спреї-піролізу пульсуючим розпиленням на нагріту до  $350\text{ }^\circ\text{C}$  підкладку, при цьому кількість циклів розпилення складає від 50 до 250, і тривалість одного циклу - від 4 до 6 с, залежно від необхідної товщини плівки.

**UA 153358 U**



Корисна модель належить до галузі напівпровідникового матеріалознавства та описує спосіб одержання поглинальних шарів тонкоплівкових сонячних елементів (СЕ) третього покоління та приладів фотоелектроніки на основі матеріалів з регульованою шириною забороненої зони методом спреї-піролізу.

5 Як поглинальні шари плівкових СЕ третього покоління у наш час запропоновані сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  з кестеритною структурою. Важливою перевагою цих матеріалів перед іншими є те, що змінюючи концентрацію сірки та селену у твердому розчині  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  можна змінювати ширину забороненої зони  $E_g$  цього матеріалу від 1,0 еВ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ) до 1,5 еВ ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) [1], точно підлаштовуючи її до максимуму теоретичної ефективности СЕ Шоклі-Квайзера ( $\eta=(30,4-33,8)\%$ ). Однак фотоелектричні прилади, створені з використанням поглинальних шарів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ , на цей час досягли ефективности лише 11,3 %.

10 Однією з проблем при одержанні твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  є утворення домішкових сполук халькогенідів металів, що присутні у реакційній суміші. Утворені фази мають різну ширину забороненої зони, що негативно впливає на структурні, електрофізичні та оптичні характеристики одержаного напівпровідникового матеріалу. Існуючі способи синтезу твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  передбачають використання токсичних та високовартісних прекурсорів, які є джерелами S та Se, а також компонентів реакційного середовища [2].

20 Твердий розчин  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$  запропонований як перспективний матеріал для створення поглинальних шарів тонкоплівкових гетероперехідних СЕ. Варіювання шириною забороненої зони сполуки шляхом заміни Zn на Mg є більш вигідним порівняно з заміною інших елементів, наприклад сірки на селен. Йони  $\text{Mg}^{2+}$  займають саме місця  $\text{Zn}^{2+}$  у ґратці матеріалу, а не сегрегують на поверхні і межах зерен, оскільки їхні радіуси дуже подібні. Крім того, введення Mg в шар  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  має унікальні переваги перед іншими замісниками, пов'язані з низькою ціною, високими запасами в земній корі і екологічністю цього елемента. Введення Mg також зменшує або виключає утворення деяких можливих домішкових фаз під час процесу синтезу твердого розчину  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ . Наприклад, бінарна фаза ZnS, що часто утворюється при синтезі кестеритної сполуки, є стабільною, але фаза MgS при цьому є нестабільною. Вказані переваги роблять заміну Zn на Mg ефективним підходом до регулювання ширини забороненої зони  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

30 Оскільки Mg зменшує ширину забороненої зони кестеритів, а оптимальною для використання у СЕ є ширина забороненої зони матеріалу  $E_g=1,34$  еВ, потрібно проводити легування сполуки  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , яка має  $E_g=1,50$  еВ. Тобто дія магнію на енергетичні параметри кестеритних сполук аналогічна дії селену, який він спроможний замінити, будучи значно дешевшим і екологічно безпечнішим.

35 Подібним до корисної моделі є спосіб одержання плівок  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ , що здійснюється золь-гель методом в два етапи [3]. За цим способом спочатку готували розчини прекурсорів з різним вмістом Mg у 2-метоксіетанолі, потім рівномірно змішували його з тіосечовиною. Після повного розчинення сполук металів до нього додавали моноетаноламін як стабілізатор і продовжували перемішувати до тих пір, поки розчин не стане чистим і прозорим. Плівки  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$  були нанесені на скляні підкладки за допомогою методу спін-коатингу (обертання підкладки) при 3000 об/хв протягом 30 с з подальшим спіканням протягом 5 хв при 300 °C на повітрі.

45 Основними недоліками представленого способу одержання плівок  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$  є те, що для розчинення та стабілізації вихідних компонентів використовують досить токсичні та дорогі органічні розчинники, такі як 2-метоксіетанол та моноетаноламін. Іншим недоліком способу є сама методика нанесення виготовленого багатокомпонентного розчину на скляну підкладку за допомогою обертання підкладки, оскільки даний підхід не дозволяє наносити покриття на досить великі за площею поверхні, тобто досить складно масштабується.

50 Задачею корисної моделі є вдосконалення методики виготовлення багатокомпонентного розчину вихідних речовин для одержання плівок твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ , де  $0 < x < 1$ , та контрольованим вмістом магнію та цинку шляхом зміни складу вихідного розчину.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання плівок напівпровідникових твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$  ( $0 < x < 1$ ), що включає приготування молекулярного багатокомпонентного розчину, складовими якого є вихідні солі цинку, міді, олова, магнію та тіосечовина, з наступним нанесенням його на скляну підкладку, згідно з корисною моделлю, для приготування молекулярного багатокомпонентного розчину використовують водні розчини вихідних солей цинку, міді, олова та магнію, і нанесення молекулярного багатокомпонентного розчину здійснюють методом спреї-піролізу пульсуючим розпиленням на нагріту до 350 °C підкладку, при цьому кількість циклів розпилення складає від 50 до 250, і тривалість одного

циклу - від 4 до 6 с, залежно від необхідної товщини плівки.

Спосіб синтезу з усіма істотними ознаками, включаючи відмітні, дозволяє здійснити процедуру одержання плівок напівпровідникових твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ , з  $0 < x < 1$  та контрольованим вмістом магнію та цинку з мінімальною кількістю домішкових фаз, з

5

використанням розповсюджених, дешевих та безпечних для людини вихідних компонентів. Спосіб нанесення дозволяє як контролювати товщину і склад плівки, що утворюється на поверхні гарячої підкладки, так і досить добре масштабується у промислових масштабах. Отримані таким чином напівпровідникові плівки можуть бути використані для створення поглинальних шарів сонячних перетворювачів на різноманітних підкладках та в інших приладах сучасної електроніки.

10

Спосіб реалізується наступним чином.

На першому етапі готують водні розчини вихідних речовин, для чого використовують наступні хімічні реактиви:  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ . При одержанні розчину  $\text{SnCl}_2$  до кристалогідрату  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  додають невелику кількість концентрованої хлороводневої кислоти для запобігання виникненню процесу гідролізу. На наступному етапі отримані розчини змішують. Для цього використовують магнітну мішалку з тефлоновим стрижнем та скляний стакан. До розчину тіосечовини поступово додають розчини солей у стехіометричних кількостях  $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Mg}_{1-x}:\text{Sn}:\text{S}=2:1:1:4$ , використовуючи градуйовані піпетки. При цьому вміст магнію варіюється в межах від 0 до 1 мол. частини по відношенню до цинку. В результаті одержують прозорі молекулярні розчини з різним співвідношенням концентрацій атомів  $\text{Zn}:\text{Mg}$ .

15

20

Для одержання плівок твердих розчинів отримані молекулярні розчини розпилюють на очищені скляні підкладки. Розпилення проводять за допомогою аерографа з діаметром сопла 0,3 мм при робочому тиску 0,2 МПа. Відстань між аерографом і підкладкою складає 20 см. При цьому використовують аргон як газ-носіє реакційного спрею та захисне середовище халькогенідної фази від окиснення в атмосфері повітря. Скляні підкладки розміщують на столі з підігрівом та температурою поверхні 350 °С. Для утворення якісної плівки розпилення проводили циклічно з використанням автоматичного дозатора. Кількість проведених циклів розпилення для нанесення плівки складала 100, що відповідає товщині ~6 мкм. Тривалість одного циклу 6 с, де 2 с - тривалість розпилення та 4 с - пауза.

25

30

Морфологічні властивості синтезованих плівок досліджені за допомогою сканувального електронного мікроскопу Hitachi S-4800. Напруга в колоні мікроскопа становила ~20 кВ. Товщина зразків визначалася шляхом фотографування сколу плівок.

Для дослідження хімічного складу отриманих зразків використовують енергодисперсійний спектрометр AZtecOne з детектором X-MaxN20 (виробник Oxford Instruments plc) сканувального електронного мікроскопу SEO-SEM Inspect S50-B та мікроаналізатор мікроскопу Bruker. Хімічний аналіз матеріалу проводять не менш, ніж у трьох точках на поверхні зразка, після чого результати вимірювань усереднюють.

35

Для дослідження структурних характеристик зразків використовують Ni-фільтроване  $K_\alpha$  випромінювання мідного анода рентгенівського дифрактометра ДРОН 4-07 з встановленим режимом роботи рентгенівської трубки:  $U=30$  кВ;  $I=20$  мА. Діапазон зйомки дифрактограм  $2\theta$  склав  $20^\circ$ - $80^\circ$ , де  $2\theta$  - брегівський кут. Фокусування рентгенівського випромінювання проводять за методом Брега-Брентано. При фазовому аналізі було проведено співставлення відносної інтенсивності та міжплощинних відстаней досліджених зразків і еталону (JCPDS № 01-075-4122).

40

45

Основні результати досліджень одержаних плівок наведені на фіг. 1-3:

- на фіг. 1 наведено дифрактометричні спектри від синтезованих твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$  з різним вмістом магнію та цинку;

- на фіг. 2 наведено мікрофотографії поверхні та перерізи одержаних плівок складу  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{SnS}_4$ ;

50

- на фіг. 3 представлений енергодисперсійний спектр твердого розчину зі складом  $\text{Cu}_2\text{Mg}_{0,48}\text{Zn}_{0,52}\text{SnS}_4$ .

Приклади конкретної реалізації способу.

Приклад 1.

Наважки солей 3,420 г (0,02 моль)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2,190 г (0,01 моль)  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2,030 г (0,01 моль)  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 4,512 г (0,02 моль)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 1,522 г (0,02 ммоль)  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  розчиняють в мірних колбах на 50 мл. В результаті одержали розчини з концентрацією 0,4 (для  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  та  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ) та 0,2 моль/л (для  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  та  $\text{MgCl}_2$ ). Потім на магнітній мішалці в стакані на 50 мл готують суміш всіх компонентів, відміряючи необхідний об'єм мірними піпетками. Спочатку вносять до стакану 4 мл розчину тіосечовини, потім додають 2 мл розчину

55

60

купрум хлориду, при цьому інтенсивно перемішують утворений осад до повного розчинення. Далі додають 1 мл розчину стануму хлориду, 0,8 мл магнію хлориду та 1,2 мл цинку ацетату. Взяті об'єми розчинів відповідають твердому розчину  $\text{Cu}_2\text{Mg}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{SnS}_4$ . Далі проводять розпилення одержаного прозорого розчину на нагріту скляну підкладку.

5        Приклад 2.

Вносять в стакан 4 мл 0,4 М розчину тіосечовини, потім додають 2 мл 0,2 М розчину купрум хлориду, інтенсивно перемішують утворений осад на магнітній мішалці до повного розчинення. Потім додають 1 мл 0,4 М розчину стануму хлориду, 1,2 мл 0,2 М магнію хлориду та 0,8 мл 0,2 М цинку ацетату. Взяті об'єми розчинів відповідають твердому розчину  $\text{Cu}_2\text{Mg}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{SnS}_4$ . Потім розпилюють одержаний розчин на нагріту скляну підкладку.

10        Спосіб одержання плівок напівпровідникових твердих розчинів складу  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ , де  $0 < x < 1$ , дозволяє одержати однофазний матеріал (див. фіг. 1) з контрольованим вмістом магнію та цинку (див. фіг. 2-3), що дає можливість покращити його електрофізичні та оптичні характеристики, контролюючи при цьому ширину забороненої зони утвореної плівки. Згідно з корисною моделлю приготування реакційного розчину передбачає використання води як розчинника, що зменшує собівартість процесу та дозволяє проводити синтез з безпечним для здоров'я людини та навколишнього середовища розчинником. Також спосіб дає можливість одержання покриття на будь-яких за розміром та формою плоских поверхнях, використовуючи технологію спреї-піролізу.

20        Джерела інформації:

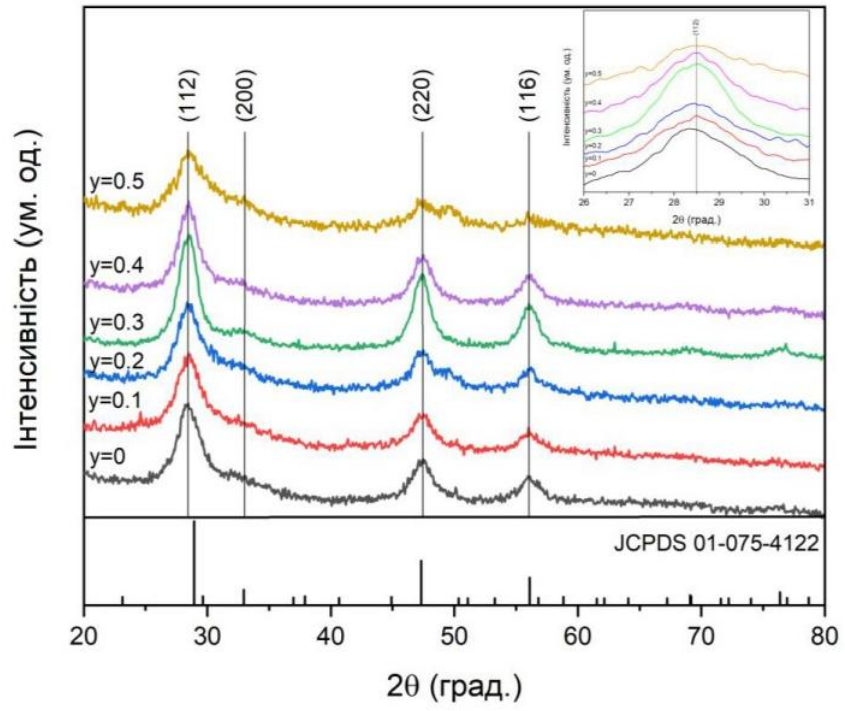
1. K. F. Tai et al., "Fill Factor Losses in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  Solar Cells: Insights from Physical and Electrical Characterization of Devices and Exfoliated Films", *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 3, Feb. 2016, doi: 10.1002/aenm.201501609.

2. U.S. Patent, No 9,530,908 B2. H01L 31/0326; H01L 31/022466; H01L 31/0749; H01L 31/1864. Hybrid vapor phase-solution phase growth techniques for improved CZT(S, Se) photovoltaic device performance / L-Y. Chang, et al., International Business Mashines Corporation, Armonk, NY (US). Dec. 27, 2016.

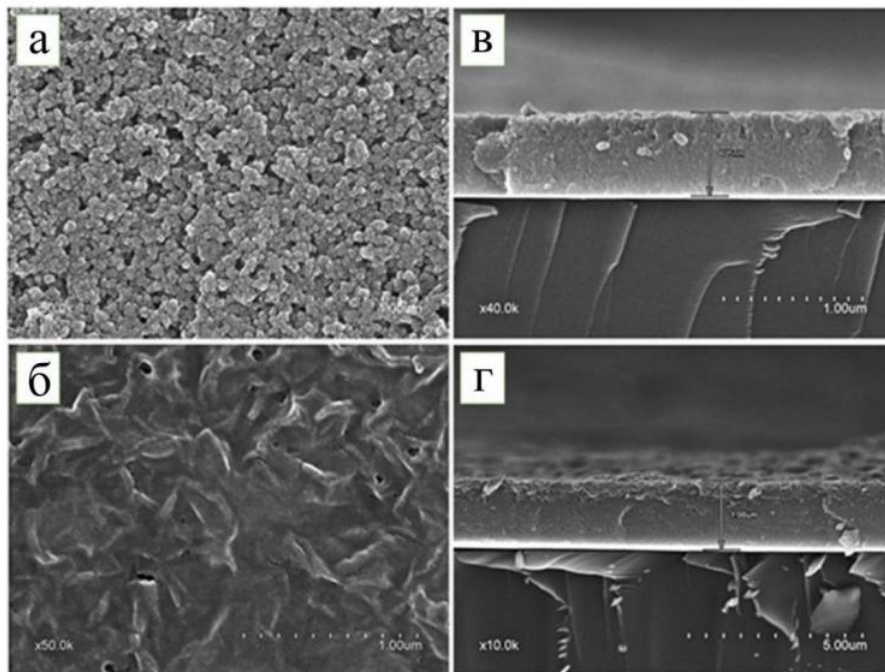
3. Sui, Y.; Zhang, Y.; Jiang, D.; He, W.; Wang, Z.; Wang, F.; Yao, B.; Yang, L. Investigation of Optimum Mg Doping Content and Annealing Parameters of  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$  Thin Films for Solar Cells. *Nanomaterials* 2019, 9, 955. <https://doi.org/10.3390/nano9070955>.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

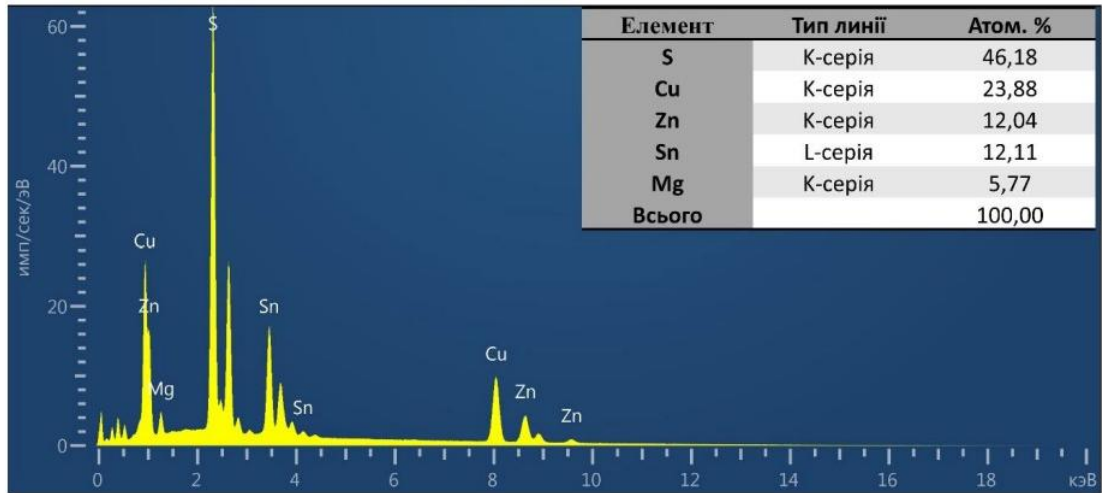
35        Спосіб одержання плівок напівпровідникових твердих розчинів  $\text{Cu}_2\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$  ( $0 < x < 1$ ), що включає приготування молекулярного багатокомпонентного розчину, складовими якого є вихідні солі цинку, міді, олова, магнію та тіосечовина, з наступним нанесенням його на скляну підкладку, який **відрізняється** тим, що для приготування молекулярного багатокомпонентного розчину використовують водні розчини вихідних солей цинку, міді, олова та магнію, і нанесення молекулярного багатокомпонентного розчину здійснюють методом спреї-піролізу пульсуючим розпиленням на нагріту до 350 °C підкладку, при цьому кількість циклів розпилення складає від 40        50 до 250, і тривалість одного циклу - від 4 до 6 с, залежно від необхідної товщини плівки.



Фіг. 1.



Фіг. 2.



Фиг. 3.