



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **141172** (13) **U**
(51) МПК
B05D 5/12 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2019 09186	(72) Винахідник(и): Шамардін Артем (UA), Курбатов Денис Ігоревич (UA), Д'яченко Олексій Вікторович (UA)
(22) Дата подання заявки: 08.08.2019	(73) Власник(и): СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.03.2020	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.03.2020, Бюл.№ 6	

(54) СПОСІБ ПІДВИЩЕННЯ ЯКОСТІ ТОНКИХ ШАРІВ В ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВКАХ Cu_2ZnSnS_4 , ОТРИМАНИХ БЕЗВАКУУМНИМ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПІРОЛІЗУ

(57) Реферат:

Спосіб підвищення якості тонких шарів в полікристалічних плівках Cu_2ZnSnS_4 , отриманих безвакуумним методом спреї-піролізу, який включає виготовлення розчину прекурсору, шляхом розчинення тіомочевини та хлоридів цинку, міді, олова у дистильованій воді, імпульсне розпилення його в атмосфері на розігріту підкладку, згідно з корисною моделлю після нанесення полікристалічних плівок Cu_2ZnSnS_4 проводять лазерне опромінення тонких шарів за допомогою другої гармоніки Nd:YAG лазера ($\lambda=532$ нм) з інтенсивністю лазерного випромінювання $I=17,5$ МВт/см², швидкістю сканування поверхні зразка $1,6 \cdot 10^{-4}$ м/с, сфокусованим лазерним променем з діаметром плями $1,5 \cdot 10^{-3}$ м, часом імпульсу лазерного променя 4 нс та загальним часом сканування 5 хв.

UA 141172 U

Корисна модель належить галузі матеріалознавства, зокрема до способу після ростової обробки поверхневих шарів та створення приладів електроніки (геліоенергетики, оптоелектроніки та газоаналізаторів).

Чотирикомпонентна напівпровідникова сполука $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) зі структурою кестериту в останнє десятиліття знаходиться в активному фокусі дослідників і розглядається як альтернатива матеріалам поглинаючих шарів одноперехідних пліткових сонячних елементів (CE) на основі $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) та CdTe. Повідомляється також про успішне застосування CZTS у фото-каталітичних процесах [1], в газових сенсорах [2], та як поглинаючий шар у двоперехідних CE [3]. Сполука CZTS має пряму заборонену зону ($E_g=1,0-1,5$ eV), великий коефіцієнт оптичного поглинання ($\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$) та p - тип провідності [4]. Всі складові елементи CZTS широко розповсюджені в земній корі, дешеві і екологічно нешкідливі. Згідно з теоретичними розрахунками ефективність CE на основі CZTS можуть досягати 28-32 % [5]. В наш час максимальна ефективність пліткових CE на основі цієї сполуки не перевищує 12,6 % [6], а отриманих методом спреї-піролізу становить 8,1 % [7]. Відносно низька ефективність пояснюється тим, що полікристалічні шари CZTS, отримані без вакуумною технологією спреї-піролізу, зазвичай мають високу концентрацію власних точкових дефектів, не оптимальну стехіометрію, погані структурні характеристики та містять включення двійкових або трійкових вторинних фаз з різною шириною забороненої зони, які є ефективними рекомбінаційними центрами для генерованих світлом нерівноважних носіїв заряду [8].

Для "заліковування" структурних дефектів і покращення якості сильно неупорядкованих полікристалічних плівок традиційно використовують після ростовий високотемпературний термічний відпал отриманих зразків з процесом сульфурізації [9-11]. Однак запропоновані методи передбачають можливе додавання токсичних парів газу ($\text{N}_2+\text{H}_2\text{S}$) та порошку сірки, а сам процес високотемпературного відпалу є вартісним і порівняно довгим у часі, через повільне охолодження зразків до кімнатної температури. Окрім того, термічний відпал продукує утворення небажаних вторинних фаз на поверхні плівки. Також слід зауважити, що завжди є обмеження по максимальній температурі відпалу, що залежить від матеріалу підкладки.

Як альтернатива поліпшенню кристалічної якості вирощених тонких плівок CZTS без перегріву підкладки, є процес скануючого лазерного опромінювання. На відміну від термічного відпалу, технологія лазерного опромінювання напівпровідників може забезпечити швидкий відпал тонких плівок з подальшою рекристалізацією та покращенням їх якості.

Так, автори у роботі [12] використовуючи імпульсний Nd:YAG лазер з довжиною хвилі 1064 нм, зробили лазерний відпал електроосаджених шарів плівок-попередників, що містять Cu, In і Se, за час 0,3-60 с, синтезуючи таким чином шари поглиначу CuInSe_2 . Було встановлено, що час відпалу 1 с достатній для видалення градієнтів концентрації в основній частині шару і для збільшення середнього розміру кристалітів. Оптико-електронний аналіз шарів поглиначів виявив p - тип легування з поліпшеною радіаційною рекомбінацією порівняно з попередниками. Однак слід зазначити, що CE, створені на відпалених лазером шарах CuInSe_2 , не показали ефективності фотоперетворення. Це пояснюється втратою Se, що виникає при лазерному відпалі та призводить до шкідливих субстехіометричних нерівномірностей Se в поглиначі. Також ймовірна присутність товстого поверхневого шару фази CuIn_3Se_5 , яка завдає шкоди продуктивності пристрою.

Відомий також патент [13], де імпульсний Nd:YAG лазер з довжиною хвилі 1064 нм був успішно використаний для покращення кристалічної якості плівок аморфного кремнію товщиною до 10 мкм, де після лазерного опромінення спостерігалась великі кремнієві кристаліти, і було показано, що можна використовувати лазерну пляму, наприклад, щілину, щоб забезпечити бажану кристалічну орієнтацію всередині плівки. Також автори патенту стверджують, що лазерний промінь може бути використаний для досягнення конкретних властивостей плівки, таких як орієнтація кристалітів. Нагрівання може бути оптимізовано шляхом вибору частоти лазера, узгодженої з коефіцієнтом поглинання напівпровідників. На відміну від методів осадження з парової фази та нагрівання електронним променем, лазерне сканування не вимагає вакууму і, по суті, може здійснюватися в контрольованій атмосфері для запобігання окислення або в атмосфері легування. Авторами стверджується, що кристалічність напівпровідникових матеріалів може бути помітно поліпшена шляхом сканування напівпровідника сфокусованим лазерним пучком лазера високої потужності, який відповідним чином підібраний до властивостей оптичного поглинання конкретного напівпровідника. Однак, в даному патенті автори не розглянули процес поверхневої обробки та обробки на певних товщинах шляхом сканування лазерним променем в атмосфері повітря плівок CZTS, отриманих без вакуумною технологією пульсуючого спреї-піролізу.

Як найближчий аналог вибрано спосіб нанесення полікристалічних плівок CZTS методом спреї-піролізу [14], який включає приготування вихідного розчину сполуки, розпилення його на поверхні нагрітої підкладки в діапазоні температур 200-450 °С, дослідження структурних властивостей одержаних плівок на підкладці.

5 Основними недоліками даної корисної моделі є відносно низькі структурні властивості, а саме морфологія поверхні, хімічний склад та полікристалічна якість зразків CZTS, отриманих методом спреї-піролізу.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу отримання тонких шарів в полікристалічних плівках $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ з високим ступенем кристалічності, отриманих без вакуумною технологією пульсуючого спреї-піролізу, методом лазерного опромінення, шляхом створення шарів з покращеною морфологією поверхні опроміненого шару, збільшеним розміром кристалітів, оптимальним стехіометричним складом в атмосфері повітря.

10 Поставлена задача вирішується тим, що в способі підвищення якості тонких шарів в полікристалічних плівках $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, отриманих без вакуумним методом спреї-піролізу, який включає виготовлення розчину прекурсору, шляхом розчинення тіомочевини та хлоридів цинку, міді, олова у дистильованій воді та імпульсне розпилення його в атмосфері на розігріту підкладку, згідно корисної моделі, після нанесення полікристалічних плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, проводять лазерне опромінення їх тонких шарів за допомогою другої гармоніки Nd:YAG лазера ($\lambda = 532$ нм) з інтенсивністю лазерного випромінювання $I=17,5$ МВт/см², швидкістю сканування 15 поверхні зразка $1,6 \cdot 10^{-4}$ м/с, сфокусованим лазерним променем з діаметром плями $1,5 \cdot 10^{-3}$ м, часом імпульсу лазерного променя 4 нс та загальним часом сканування 5 хв.

20 Завдяки лазерній обробці тонких шарів плівки, що проводиться в атмосфері повітря, підвищується якість пористої структури в обробленому шарі з утворенням гранул з діаметром 1-2 мкм на поверхні плівки, які "заліковують" дефекти морфології поверхні, роблячи її однорідною з нормальним розподілом утворених гранул по всій площі опромінення. При використанні другої гармоніки ($\lambda = 532$ нм) Nd:YAG лазера, при якій плівка CZTS поглинає не більше 60 % падаючих фотонів монохроматичного світла зеленого кольору та при інтенсивності лазерного випромінювання $I=17,5$ МВт/см², швидкістю сканування поверхні зразка $1,6 \cdot 10^{-4}$ м/с, сфокусованим лазерним променем з діаметром плями $1,5 \cdot 10^{-3}$ м, часом імпульсу лазерного променя 4 нс та загальним часом сканування 5 хв., проходить обробка лише приповерхневого шару плівки CZTS товщиною не більше 400 нм при загальній товщині плівки CZTS в межах 1-1,5 мкм, що покращує ступінь кристалічності та стехіометричний склад у обробленому шарі $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

25 Таким чином, спосіб підвищення якості тонких шарів в полікристалічних плівках $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, отриманих без вакуумним методом спреї-піролізу, що заявляється, у сукупності з усіма істотними ознаками, включаючи відмінні, забезпечує покращення морфології поверхні опроміненого шару та стехіометричного складу, сприяє упорядкуванню кристалічної ґратки сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ та збільшенню розмірів кристалітів.

Спосіб пояснюється фігурами, де:

40 на фіг. 1 показано електронно-мікроскопічні знімки поверхні і поперечного перерізу плівок CZTS, отриманих при різних температурах: (1) неопромінені та (2) опромінені лазером;

на фіг. 2 представлено дифрактограми від зразків CZTS до (а) та після (б) лазерного опромінення;

45 на фіг. 3 представлена залежність параметрів решітки а та с тетрагональної кристалічної ґратки CZTS від температури осадження та лазерного опромінення;

на фіг. 4 показано мікро-раманівський аналіз зразків, отриманих при різних температурах (а) та опромінені лазером (б). Збудження зеленим лазером ($\lambda = 514$ нм);

на фіг. 5 показано мікро-раманівський аналіз зразків, отриманих при різних температурах (а) та опромінені лазером (б). Збудження червоним лазером ($\lambda = 632,8$ нм).

50 Спосіб здійснюється наступним чином.

Готують вихідний розчин для осадження плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ шляхом розчинення тіомочевини та хлоридів цинку, міді, олова у дистильованій воді. Підкладки перед процесом осадження плівки очищують в ультразвуковій ванні з розчином ізопропілового спирту та дистильованої води. Осадження тонкої плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ проводиться на підкладку з натрієвого скла, попередньо підігрітої до температур в діапазоні 250-350 °С. Нанесення плівок відбувається шляхом імпульсного розпилення вихідного розчину на розігріту підкладку в атмосфері повітря з заданими параметрами (час розпилення одного циклу, пауза між циклами, загальна кількість циклів). Як газ-носіє для отриманого розчину використовують стиснене повітря.

60 В подальшому за допомогою імпульсного Nd:YAG лазера з довжиною хвилі $\lambda = 532$ нм відбувається опромінення їх тонких шарів за допомогою другої гармоніки Nd:YAG лазера ($\lambda =$

532 нм) з інтенсивністю лазерного випромінювання $I=17,5$ МВт/см², швидкістю сканування поверхні зразка $1,6 \cdot 10^{-4}$ м/с, сфокусованим лазерним променем з діаметром плями $1,5 \cdot 10^{-3}$ м, часом імпульсу лазерного променя 4 нс та загальним часом сканування 5 хв.

Приклад конкретного виконання способу.

5 Вихідний розчин $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ створюють на основі дистильованої води з показником рН = 3, який включає у себе CuCl_2 , ZnCl_2 , $\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ у молярному співвідношенні 2:1:1.5:8, відповідно. Готується підкладка з натрієвого скла, яку очищують в ультразвуковій ванні з розчином ізопропілового спирту та дистильованої води протягом 10 хв. Відбувається осадження тонкої плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ за допомогою технології пульсуючого спреї-піролізу на підкладку з
10 натрієвого скла, попередньо підігрітої до температури 250 °С. Нанесення плівок відбувається шляхом імпульсного розпилення отриманого вихідного розчину на розігріту підкладку в атмосфері повітря. Відстань від розпилювача до сопла складає 20 см. Як газ-носії для отриманого розчину використовують стиснене повітря під тиском 2 бар. Час розпилення одного циклу складає 1 с з паузою між циклами 10 с. Загальна кількість циклів для отримання однієї
15 плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ складає 100 од.

Далі зразки CZTS розташовують на автоматизованому столику, який здатний змінювати своє положення стосовно осей X та Y. Лазерне опромінення тонких шарів плівок CZTS проводиться в атмосфері повітря за допомогою другої гармоніки Nd:YAG лазера ($\lambda = 532$ нм) з інтенсивністю лазерного випромінювання $I=17,5$ МВт/см². Сканування поверхні зразка
20 проводиться при постійній швидкості $1,6 \cdot 10^{-4}$ м/с, яка задається автоматизованому столику. Лазерний промінь фокусується лінзами для того, щоб отримати діаметр плями розміром $1,5 \cdot 10^{-3}$ м. Час імпульсу лазерного променя складає 4 нс. Загальний час сканування - 5 хв.

Дослідження морфології поверхні, хімічного складу та структурно-фазових властивостей опромінених та не опромінених лазером зразків свідчить про те, що:

25 опромінення зразків лазерним випромінюванням приводить до значної модифікації поверхні. Опромінені лазером зразки мають пористу структуру з утворенням на поверхні витягнутих зерен округлої форми. Новоутворені зерна збільшують значення шорсткості, але покращують симетрію, чим роблять поверхню плівки більш однорідною (фіг. 1);

30 опромінення зразків призводить до заліковування тріщин на поверхні плівки (фіг. 1); результати рентгеноструктурного аналізу підтвердили, що всі зразки до та після лазерного опромінення мали однофазну структуру CZTS типу кестерит (фіг. 2 а, б);

після лазерного опромінення надлишки сірки в плівках випаровуються, що покращує стехіометричний склад опроміненої області;

35 опромінення зразків CZTS призводить до збільшення розмірів зерен в плівках та зменшення кількості структурних дефектів (фіг. 2 б);

після лазерного опромінення параметри елементарної тетрагональної кристалічної ґратки а і с суттєво змінюються і стають максимально близькими до довідникових значень (фіг. 3);

дані структурного аналізу підтверджуються результатами раманівської спектроскопії при збудженні фононного коливання зеленим (фіг. 4) та червоним (фіг. 5) лазерами;

40 лазерне опромінення сприяє утворенню однорідної структури CZTS в обробленому лазером об'ємі.

Таким чином, розроблений спосіб дозволяє методом лазерного опромінення тонких шарів плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, отриманих без вакуумною технологією пульсуючого спреї-піролізу, в обробленому об'ємі матеріалу покращити морфологію поверхні, стехіометричний склад,
45 структурні властивості та кристалічну якість.

Джерела інформації:

1. A. Apostolopoulou, S. Mahajan, R. Sharma, E. Stathatos, Novel development of nanocrystalline kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film with high photocatalytic activity under visible light illumination, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 112 (2018) 37-42. doi: 10.1016/j.jpcs. 2017.09.005.

50 2. K. V. Gurav, S. W. Shin, U. M. Patil, P. R. Deshmukh, M. P. Suryawanshi, G. L. Agawane, S. M. Pawar, P. S. Patil, J. Y. Lee, C. D. Lokhande, J. H. Kim, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)-based room temperature liquefied petroleum gas (LPG) sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 190 (2014) 408-413. doi:10.1016/j.snb. 2013.08.064.

3. P. Dai, G. Zhang, Y. Chen, H. Jiang, Z. Feng, Z. Lin, J. Zhan, Porous copper zinc tin sulfide thin film as photocathode for double junction photoelectrochemical solar cells, *Chemical Communications*, 48 (2012) 3006-3008. doi:10.1039/c2cc 17652a.

4. H. Katagiri, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells, *Thin Solid Films*, 480 (2005) 426-432. doi:10.1016/j.tsf. 2004.11.024.

60 5. W. Shockley, H. J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *Journal of Applied Physics*, 32 (1961) 510-519.

doi: 10.1063/1.1736034.

6. 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, *Advanced Energy Materials*, 4 (2014) 1-5. doi:10.1002/aenm.201301465.

5 7. T. H. Nguyen, S. Fujikawa, T. Harada, J. Chantana, Impact of precursor compositions on the structural and photovoltaic properties of spray-deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, *Thin Films*, (2016) 1-8. doi:10.1002/cssc.201600641.

8. N. M. Shinde, R. J. Deokate, C. D. Lokhande, Properties of spray deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100 (2013) 12-16. doi:10.1016/j.jaap.2012.10.018.

9. M. G. Sousa, A. F. Da Cunha, P. A. Fernandes, J. P. Teixeira, R. A. Sousa, J. P. Leitão, Effect of rapid thermal processing conditions on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and solar cell performance, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 126 (2014) 101-106. doi:10.1016/j.solmat.2014.03.043.

10 10. M. A. Olgar, J. Klaer, R. Mainz, L. Ozyuzer, T. Unold, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin films and solar cells by rapid thermal annealing processing, *Thin Solid Films*, 628 (2017) 1-6. doi: 10.1016/j.tsf.2017.03.008.

11. R. Chen, J. Fan, H. Li, C Liu, Y. Mai, Efficiency enhancement of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells via surface treatment engineering, *Royal Society Open Science*, 5 (2018) 171163. doi: 10.1098/rsos.171163.

12. H. J. Meadows, A. Bhatia, V. Depredurand, J. Guillot, D. Regesch, A. Mal'yeyev, D. Colombara, M. A. Scarpulla, S. Siebentritt, P. J. Dale, Single second laser annealed CuInSe_2 semiconductors from electrodeposited precursors as absorber layers for solar cells, *Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 1451-1460. doi:10.1021/jp409804s.

13. Патент US 4059461 Int. Cl. H01L 21/26, публ. 22.11.1977.

14. S. K. Swami, N. Chaturvedi, A. Kumar, V. Dutta. Effect of deposition temperature on the structural and electrical properties of spray deposited kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) films, *Solar Energy*, 122 (2015), 508-516.

doi: 10.1016/j.solener. 2015.09.027.

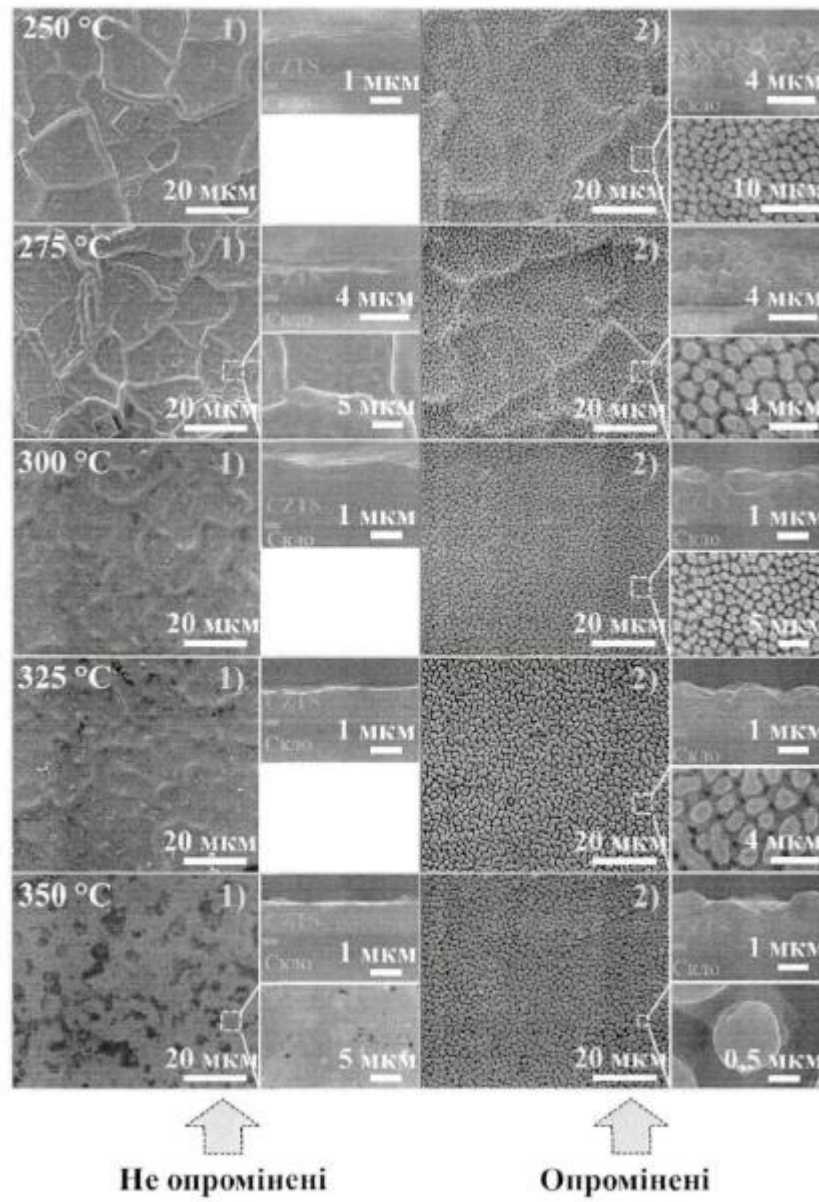
30

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

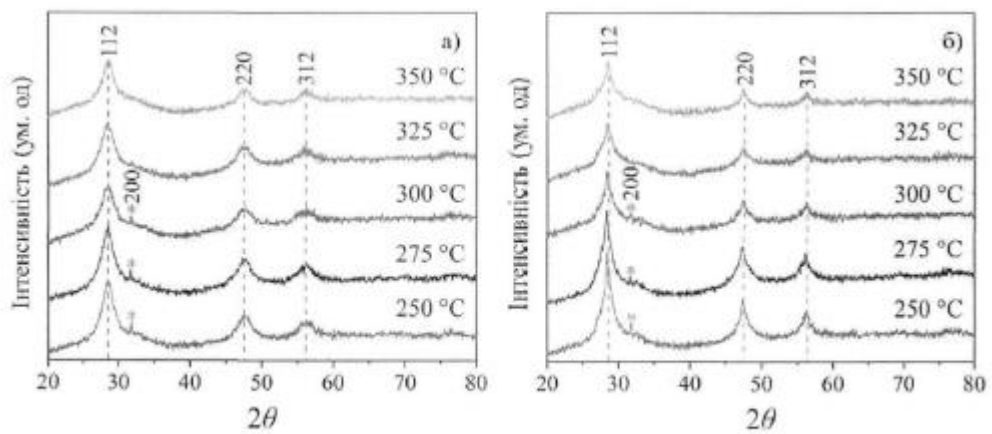
Спосіб підвищення якості тонких шарів в полікристалічних плівках $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, отриманих безвакуумним методом спреї-піролізу, який включає виготовлення розчину прекурсорів, шляхом розчинення тіомочевини та хлоридів цинку, міді, олова у дистильованій воді, імпульсне розпилення його в атмосфері на розігріту підкладку, який **відрізняється** тим, що після нанесення полікристалічних плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ проводять лазерне опромінення тонких шарів за допомогою другої гармоніки Nd:YAG лазера ($\lambda=532$ нм) з інтенсивністю лазерного випромінювання $I=17,5$ МВт/см², швидкістю сканування поверхні зразка $1,6 \cdot 10^{-4}$ м/с, сфокусованим лазерним променем з діаметром плями $1,5 \cdot 10^{-3}$ м, часом імпульсу лазерного променя 4 нс та загальним часом сканування 5 хв.

35

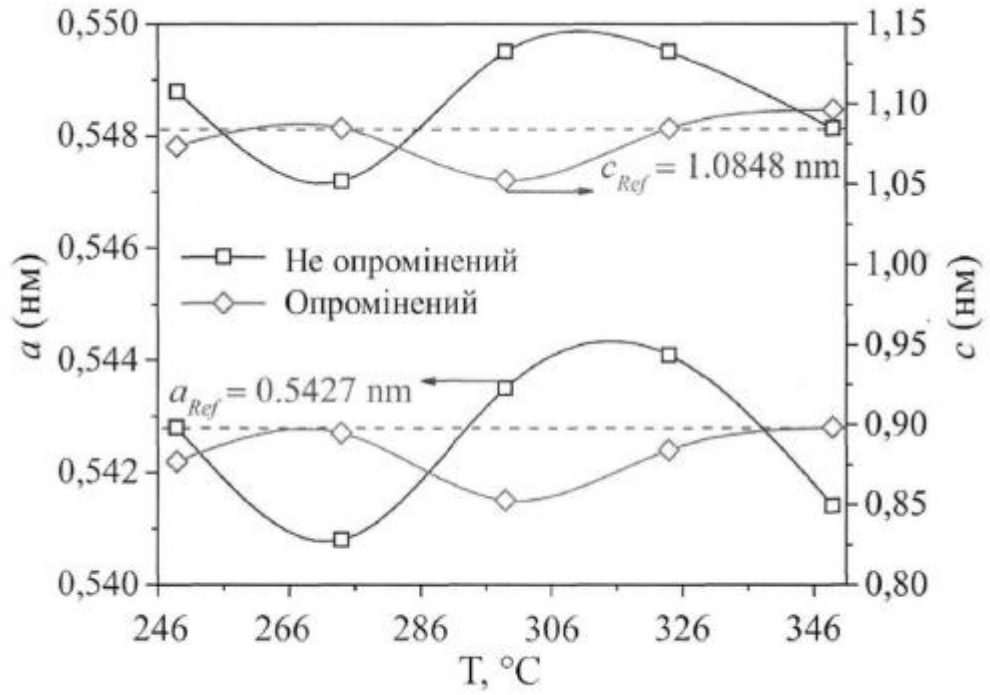
40



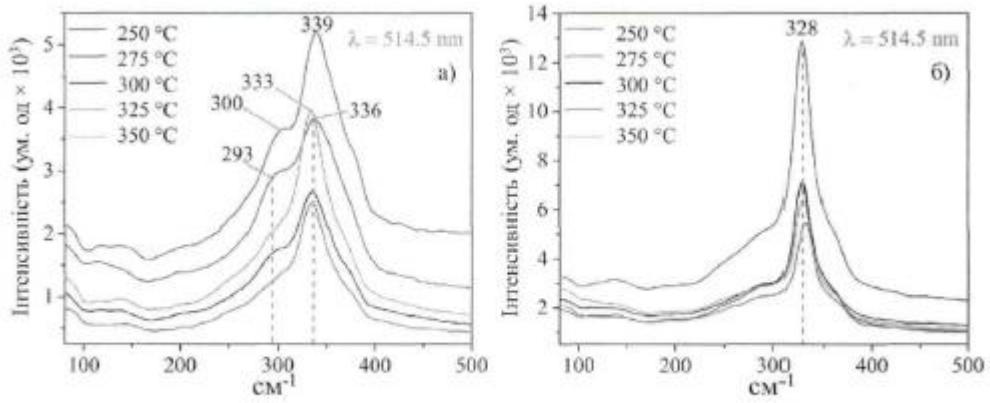
Фіг. 1



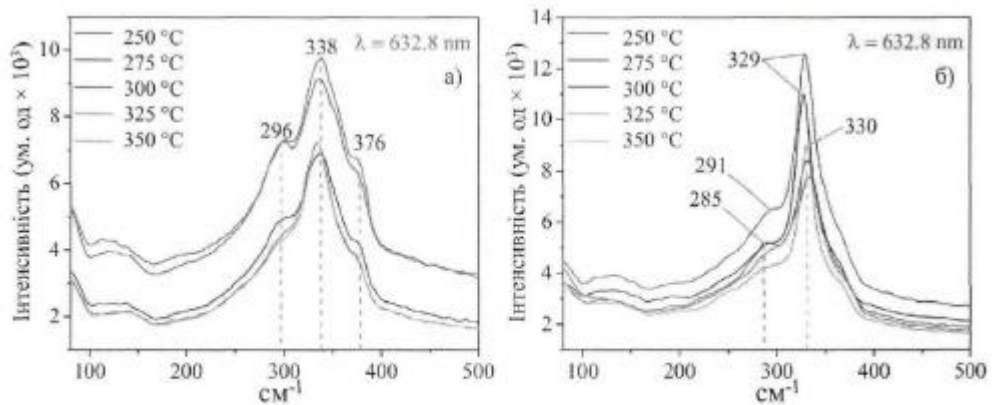
Фіг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фіг. 5

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601