



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **115891** (13) **U**  
(51) МПК (2017.01)  
**H01L 33/00**  
**C23C 14/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

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

(21) Номер заявки: <b>u 2016 12667</b>	(72) Винахідник(и): <b>Доброжан Олександр Анатолійович (UA), Опанасюк Анатолій Сергійович (UA), Курбатов Денис Ігоревич (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>12.12.2016</b>	(73) Власник(и): <b>СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007 (UA)</b>
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.04.2017</b>	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.04.2017, Бюл.№ 8</b>	

**(54) СПОСІБ НАНЕСЕННЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СПОЛУК  $Cu_2(M^{II})(M^{IV})(S,Se)_4$  ( $M^{II}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg;  $M^{IV}$ : Si, Ge, Sn) МЕТОДОМ ПУЛЬСУЮЧОГО СПРЕЙ-ПІРОЛІЗУ**

**(57) Реферат:**

Спосіб нанесення полікристалічних плівок багатокомпонентних сполук  $Cu_2(M^{II})(M^{IV})(S,Se)_4$  ( $M^{II}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg;  $M^{IV}$ : Si, Ge, Sn) методом пульсуючого спреї-піролізу, включає розпилення початкового прекурсору, який містить розчин хлоридів ( $M^{II,IV}_mCl_n$ ) або ацетатів ( $M^{II,IV}_m(CH_2COOH)_n$ ) металів та тіомочевини ( $SC(NH_2)_2$ ) на поверхню нагрітої підкладки з наступним формуванням відповідної плівки. Розпилення прекурсору здійснюють на нагріту до температури 673-683 К підкладку в інертній атмосфері, утвореній в частково герметизованій металевій робочій камері, яку продувають інертним газом з робочим тиском, більшим за атмосферний. Після формування плівки проводять селенізацію шляхом відпалу в парі селену в одному робочому циклі.

UA 115891 U



Корисна модель належить до матеріалознавства, зокрема до технології нанесення плівок для виготовлення приладів електроніки (геліоенергетики та оптоелектроніки), зокрема для яких функціональні приладові структури формуються на основі полікристалічних плівок багатокomпонентних сполук  $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}})(\text{M}^{\text{IV}})(\text{S}, \text{Se})_4$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg;  $\text{M}^{\text{IV}}$ : Si, Ge, Sn) із кристалічною структурою кістеріт (станіт), змінним стехіометричним складом та мінімальним вмістом вторинних фаз великої площі на різних підкладках (скло, кераміка, пластик, метал), включаючи гнучкі полімерні.

Сьогодні багатокomпонентні сполуки  $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}})(\text{M}^{\text{IV}})(\text{S}, \text{Se})_4$  розглядаються як альтернатива традиційним поглинаючим шарам високоефективних тонкопліткових сонячних елементів -  $\text{CuInSe}_2$  (CIS),  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) і  $\text{CdTe}$ . Це обумовлено близькою до оптимальної для перетворення сонячної енергії шириною забороненої зони сполуки  $E_g=(1,0-1,5)$  eV, високим коефіцієнтом поглинання світла ( $\alpha \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), p-типом електропровідності матеріалів, великим часом життя носіїв заряду, а також досить високою їх рухливістю. На відміну від інших напівпровідників, що використовуються у наш час як поглинаючі шари пліткових фотоперетворювачів, ці сполуки не містять рідкісних і екологічно небезпечних металів, а елементи, що входять до їх складу широко поширені у земній корі, та вартість їх видобутку є невисокою. Крім цього вказані сполуки є перспективними матеріалами оптоелектроніки та термоелектрики. Разом з тим, нанесення плівок багатокomпонентних сполук  $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}})(\text{M}^{\text{IV}})(\text{S}, \text{Se})_4$  пов'язане з певними складнощами, оскільки їх компоненти мають істотно різні значення тиску пари, а область гомогенності досить вузька. В результаті отримані плівки часто містять кілька фаз, включаючи оксидні, з різною шириною забороненої зони, що суттєво погіршує характеристики приладів створених на їх основі. Знижують вміст вторинних фаз у плівках, як правило, післяростовими відпалами при високих температурах в атмосфері різних газів (включаючи пару сірки або селену) [D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang, S. Guha, "The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95 (2011), 1421-1436].

Для цілого ряду застосувань (перш всього в геліоенергетиці) потрібні плівки багатокomпонентних сполук  $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}})(\text{M}^{\text{IV}})(\text{S}, \text{Se})_4$ , які можуть бути нанесені на підкладки великої площі, включаючи гнучкі. Це досягається використанням хімічного методу спреї-піролізу, за яким відбувається розпилення початкового прекурсору на нагріті до встановленої температури підкладки, на поверхні якої відбувається піролітична реакція розкладання прекурсору з подальшим формуванням плівки. Цей метод має низку переваг перед іншими відомими методами нанесення багатокomпонентних сполук, які полягають у наступному [P. S. Patil, "Versatility of chemical spray pyrolysis technique", *Materials Chemistry and Physics*, 59 (1999), 185-198]:

він не вимагає наявності вакууму, високоякісних мішеней або підкладок, процес розпилення проводиться в звичайній атмосфері;

метод може бути використаний для нанесення пліткових покриттів на підкладки великої площі з різного матеріалу (скла, полімерних матеріалів, кераміки, тощо) в діапазоні помірних температур 373-773 °K, тобто є енергозощадним;

гнучкість у виборі початкових параметрів нанесення дозволяє контролювати швидкість нанесення та товщину плівок, їх стехіометрію та рівень легування.

Саме тому цей метод нанесення плівок знаходить використання і для багатокomпонентних сполук  $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}})(\text{M}^{\text{IV}})(\text{S}, \text{Se})_4$ . Так в роботі [N. Kamoun et al., "Fabrication and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by spray pyrolysis technique", *Thin Solid Films*, 515 (2007), 5949-5952] представлені результати досліджень вибору технологічних умов нанесення та вивчення структурних і оптичних властивостей тонких плівок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS), які входять до складу багатокomпонентних сполук  $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}})(\text{M}^{\text{IV}})(\text{S}, \text{Se})_4$ , з товщиною  $\sim 2$  мкм, отриманих з водного розчину хлоридів міді ( $\text{CuCl}$ ), цинку ( $\text{ZnCl}_2$ ), олова ( $\text{SnCl}_4$ ) та тіомочевини ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) на скляних підкладках при температурах 553-633 °K та тривалості розпилення 30 та 60 хв. Кристалічна структура плівок відповідала кістерітному типу, а найвищу кристалічну якість мали зразки, нанесені при температурі підкладки 613 °K та тривалості розпилення 60 хв. Слід відзначити, що плівки містили вторинні фази  $\text{CuS}$  та  $\text{Cu}_2\text{S}$  у всьому температурному діапазоні отримання. Розміри зерен для плівок, нанесених при температурі підкладки 613 °K, знаходились в діапазоні 1-3 мкм. Після осадження, плівки відпалювались при температурі 823 °K протягом 120 хв в азотній атмосфері. Оптична ширина забороненої зони відпалених конденсатів складала  $E_g=1,5$  eV.

Авторами роботи [M. Patel et al., "Structural, optical and electrical properties of spray-deposited CZTS thin films under a non-equilibrium growth condition", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45 (2012), 445103(10pp)] були нанесені плівки CZTS товщиною 1-5 мкм на кальцієво-натрієві скляні підкладки при температурі 593 °K використовуючи водний розчин хлориду міді ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),

цинку ( $ZnCl_2$ ), олова ( $SnCl_4$ ) та тіомочевини. Швидкість розпилення прекурсору складала 1 мл/хв, а час - 30 хв. Як газ-носієм було використано очищене повітря під тиском  $3 \text{ кг/см}^2$ ; відстань між соплом та підкладкою становила 20 см. Дослідження структурних особливостей показали, що плівки кристалізувалися в тетрагональній фазі CZTS та мали ряд вторинних фаз, таких як

5  $CuS$ ,  $ZnS$ ,  $SnS_2$ ,  $ZnSO_4$ ,  $CuSO_4$ . Слід відмітити, що дослідження хімічних зв'язків у плівках, з використанням FTIR спектроскопії, показало присутність також оксидних сполук. Ширина забороненої зони матеріалу плівок знаходилась в діапазоні 1,12-1,75 eV і залежала від стехіометрії.

10 В роботі [N. M. Shinde et al., "Properties of spray deposited  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS) thin films", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100 (2013), 12-16] авторами були отримані тонкі полікристалічні плівки CZTS товщиною 0,2-0,7 мкм на підкладках із скла, нагрітого до температури 623 К. Авторами були вибрані наступні технологічні параметри одержання зразків: як початковий прекурсор використовувався водний розчин ацетатів міді ( $Cu(CH_2COOH)_2$ ), цинку ( $Zn(CH_2COOH)_2$ ), хлориду олова ( $SnCl_2$ ) та тіомочевини; швидкість розпилення становила 5

15 мл/хв; час розпилення - 30 с; об'єм диспергованого початкового прекурсору змінювався в діапазоні 40-120 мл. Утворені плівки були відпалені при температурі 723 °К. Структурні особливості плівок залежали від їх товщини, а саме зразки з найменшими значеннями товщини ~0,2 мкм кристалізувалися в аморфній фазі, а зразки з більшою товщиною містили кістерітну фазу CZTS. Авторами не виключена присутність вторинних фаз в матеріалі, таких як  $ZnS$  та

20  $SnS_2$ . Вивчення оптичних властивостей плівок показало, що оптична ширина забороненої зони складала  $E_g=1,60-1,67 \text{ eV}$  та прямопропорційно залежала від їх товщини.

Представлені способи нанесення плівок багатокомпонентної сполуки CZTS дозволяють одержувати шари, які є аморфними або містять значну кількість вторинних фаз, їх склад контролювати складно. Крім цього спостерігається "забруднення" плівок атомами кисню, що

25 призводить до утворення оксидних фаз в плівках матеріалу. Це чинить негативний вплив на основні функціональні властивості приладових структур на основі напівпровідникового матеріалу. Необхідність відпалу свіжо-сконденсованих плівок при високих температурах для видалення небажаних вторинних фазових, що утворюються в плівках, призводить до додаткових енергетичних та часових затрат, а також складності контролю стехіометрії

30 матеріалу.

Найбільш близьким до запропонованого технічного рішення, є спосіб нанесення полікристалічних плівок багатокомпонентних сполук CZTS методом спреї-піролізу, описаний в наступній роботі [Y. B. Kishore Kumar et al., "Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin films by spray pyrolysis", *Physica Status Solidi A*, 207, 1 (2010), 149-

35 156], який включає розпилення початкового водного прекурсору хлориду міді ( $CuCl$ ), ацетату цинку ( $Zn(CH_2COOH)_2$ ), хлориду олова ( $SnCl_2$ ) та тіомочевини на скляні підкладки при температурі 643 °К, використовуючи форсунку з пневматичним механізмом диспергування.

Основними недоліками такого рішення є те, що нанесені полікристалічні плівки CZTS із кістерітною структурою містили аморфні та кристалічні вторинні фази ( $Cu_2SnS_3$ ,  $Cu_xS$ ,  $ZnS$ ,  $SnS_2$ ), що було підтверджене за допомогою методу рентгеноструктурного аналізу та вивченням оптичних властивостей плівок CZTS. Крім цього елементний склад CZTS не є стехіометричним та містить надлишки цинку, олова і дефіцит сірки. Такі результати обумовлені експериментальними особливостями, при яких температура підкладки складала  $643 \pm 5 \text{ °K}$ , а розпилення початкового прекурсору виконувалось у звичайній атмосфері.

40

45 В основу корисної моделі поставлена задача оптимізації способу нанесення полікристалічних плівок багатокомпонентних сполук  $Cu_2(M^{II})(M^{IV})(S, Se)_4$  методом пульсуючого спреї-піролізу, у якому точний вибір складових початкового прекурсору, контроль процесу розпилення та вибір атмосфери робочого об'єму дає можливість отримати плівки з мінімальним вмістом вторинних фаз, високою кристалічною якістю, змінною стехіометрією та заданими оптичними властивостями.

50

Поставлена задача вирішується наступним чином. Нанесення плівок багатокомпонентних сполук  $Cu_2(M^{II})(M^{IV})(S, Se)_4$  ( $M^{II}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg;  $M^{IV}$ : Si, Ge, Sn) проводиться за допомогою методу пульсуючого спреї-піролізу, що включає розпилення початкового прекурсору, який містить розчин хлоридів ( $M^{II,IV}_mCl_n$ ) або ацетатів ( $M^{II,IV}_m(CH_2COOH)_n$ ) металів та тіомочевини на поверхню нагрітої підкладки з наступним формуванням відповідної плівки, згідно з корисною моделлю, розпилення прекурсору здійснюють на нагріту до температури 673-683 °К підкладку в інертній атмосфері, утвореній в частково герметизованій металевій робочій камері, яка продувається інертним газом (азотом, аргоном, тощо) з робочим тиском, більшим за атмосферний, що дозволяє мінімізувати вміст кисню в експериментальному середовищі,

60 причому далі проводять селенізацію плівок шляхом відпалу в парі селену в одному робочому

циклі, що дозволяє уникнути контакту з повітряною атмосферою, що виключає можливість окиснення матеріалу.

Використання способу нанесення полікристалічних плівок багатокомпонентних сполук  $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}})(\text{M}^{\text{IV}})(\text{S}, \text{Se})_4$  за допомогою методу пульсуючого спреї-піролізу у сукупності з усіма суттєвими ознаками, включаючи відмінні, дозволяє наносити суцільні та однорідні за площею плівки з малим вмістом вторинних фаз, контрольованим елементним складом та добрими оптичними властивостями, завдяки оптимізованим параметрам нанесення, мінімізації вмісту кисню в експериментальному середовищі розпилення, селенізації в одному робочому циклі нанесення плівок.

Якщо підкладка нагріта до температури менше  $673\text{ }^\circ\text{K}$ , то в плівках багатокомпонентних сполук  $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}})(\text{M}^{\text{IV}})(\text{S}, \text{Se})_4$  відбувається утворення вторинних фаз, а якщо більше  $683\text{ }^\circ\text{K}$ , то спостерігаються процеси випаровування хімічних елементів з матеріалу.

Спосіб пояснюється фігурами, де:

на фіг. 1 показано дифрактограми від плівок CZTS, нанесених на скляні підкладки при температурі  $T_s=673\text{-}683\text{ }^\circ\text{K}$  та об'ємі розпиленого розчину, V, мл: 2 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4). Вертикальні лінії вказують положення піків у рентгенівських спектрах за даними JCPDS (номер картки 00-026-0575);

на фіг. 2 представлено раманівські спектри від плівок CZTS, нанесених на скляні підкладки при температурі  $T_s=673\text{-}683\text{ }^\circ\text{K}$  та об'ємі розпиленого розчину, V, мл: 2 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4). Як джерело збудження використано зелений,  $514,5\text{ нм}$  (а), червоний,  $632,8\text{ нм}$  (б) та ультрафіолетовий,  $325\text{ нм}$  (в) лазери;

на фіг. 3 показано мікрознімки поверхні плівок CZTS, нанесених на скляні підкладки при температурі  $T_s=673\text{-}683\text{ }^\circ\text{K}$  та об'ємі розпиленого розчину, V, мл: 2 (а), 3 (б), 4 (в), 5 (г). Шкала масштабу відповідає  $2\text{ мкм}$ .

на фіг. 4 подано спектральні залежності коефіцієнта поглинання плівок CZTS, нанесених на скляні підкладки при температурі  $T_s=673\text{-}683\text{ K}$  та об'ємі розпиленого розчину, V, мл: 2 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4). На вставці представлено розрахунок ширини забороненої зони матеріалу,  $E_g$ .

Приклад. Спосіб здійснюється таким чином. Нанесення плівок,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS), які входять до складу багатокомпонентних сполук  $(\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}})(\text{M}^{\text{IV}})(\text{S}, \text{Se})_4$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg;  $\text{M}^{\text{IV}}$ : Si, Ge, Sn), проводять за допомогою методу спреї-піролізу, за яким готують початковий прекурсор, який містить розчинені хлорид міді ( $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $20\text{ ммоль}$ ), хлорид цинку ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $10\text{ ммоль}$ ), хлорид олова ( $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $15\text{ ммоль}$ ) та тіомочевину ( $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ ,  $100\text{ ммоль}$ ) у  $20\text{ мл}$  деіонізованої води. Очищають скляні підкладки з розмірами  $2,5\times 1,5\times 1\text{ см}^3$  в ультразвуковій ванні з використанням етилового, ізопропілового спиртів, ацетону та деіонізованої води протягом  $10\text{ хв}$  в кожній. Далі, об'єми прекурсор (2-5 мл;  $\Delta=1\text{ мл}$ ) заливають до резервуара форсунки, а підкладку встановлюють на поверхні системи нагріву. Робочу камеру продувають інертним газом (азот) з тиском більшим за атмосферний (1,2-1,3 бар). Основні параметри осадження шарів наступні: температура підкладки -  $673\text{ }^\circ\text{K}$ ; відстань між поверхнею підкладки та соплом -  $20\text{ см}$ ; газ-носіє, який поступає до форсунки під тиском  $2\text{ бар}$  - азот; швидкість пульверизації -  $3\text{ мл/хв}$ ; час розпилення -  $1\text{ с}$ ; пауза між циклами -  $10\text{ с}$ .

Дослідження отриманих плівок CZTS було проведене методами рентгенівської дифрактометрії, скануючої електронної мікроскопії, раманівської та оптичної спектроскопії та свідчить, що:

плівки мали тетрагональну кістерітну кристалічну структуру з мінімальним вмістом вторинної фази ZnO (інші фази не виявляються), при цьому це досягалося без використання додаткового післяростового відпалу (фіг. 1,2);

плівки були суцільними, однорідними та вільними від дефектів типу дірок та тріщин незалежно від об'єму початкового розчину прекурсор (фіг. 3);

елементний склад плівок, отриманих при різних об'ємах прекурсор, може змінюватися у широкому інтервалі значень, включаючи значення необхідні для отримання сонячних елементів з максимально відомим ККД. (табл.);

оптична ширина забороненої зони матеріалу знаходилась в діапазоні  $E_g=1,06\text{-}1,30\text{ eV}$ , що відповідає максимуму ефективності фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії (оптимуму Шоклі-Квайсера) (фіг. 4).

55

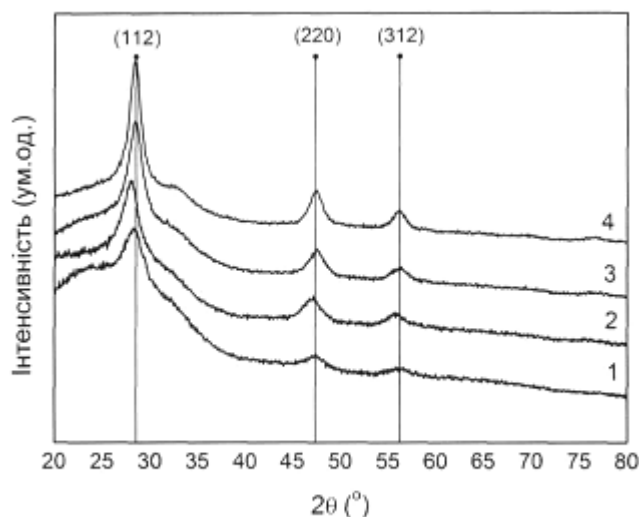
Елементний склад плівок CZTS, отриманих при використанні різного об'єму (V) розпиленого початкового прекурсору

Хім. елемент	ат. %			
	V=2 мл	V=3 мл	V=4 мл	V=5 мл
Cu	28,56	27,16	27,70	26,43
Zn	21,36	17,34	16,30	15,18
Sn	14,33	14,71	15,14	15,39
S	35,75	40,79	40,86	43,00
$C_{Cu}/C_{(Zn+Sn)}$	0,80	0,84	0,88	0,86
$C_{Zn}/C_{Sn}$	1,49	1,17	1,07	0,98
$C_{Cu}/C_S$	0,79	0,66	0,67	0,61

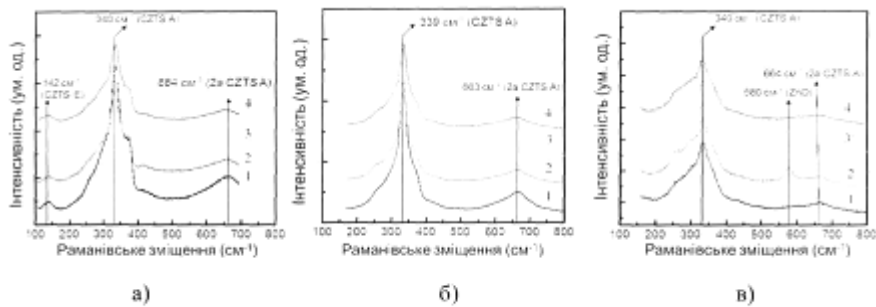
Таким чином, розроблений спосіб дозволяє отримувати однофазні, суцільні та однорідні за площею плівки з малим вмістом вторинних фаз, високою кристалічною якістю, змінною стехіометрією та добрими оптичними властивостями.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

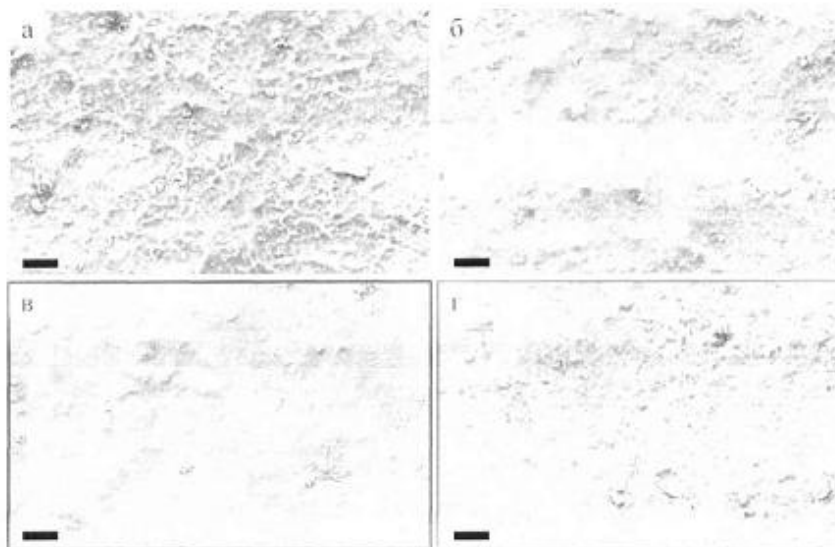
Спосіб нанесення полікристалічних плівок багатокомпонентних сполук  $Cu_2(M^{II})(M^{IV})(S,Se)_4$  ( $M^{II}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg;  $M^{IV}$ : Si, Ge, Sn) методом пульсуючого спреї-піролізу, що включає розпилення початкового прекурсору, який містить розчин хлоридів ( $M^{II,IV}_mCl_n$ ) або ацетатів ( $M^{II,IV}_m(CH_2COOH)_n$ ) металів та тіомочевини ( $SC(NH_2)_2$ ) на поверхню нагрітої підкладки з наступним формуванням відповідної плівки, який **відрізняється** тим, що розпилення прекурсору здійснюють на нагріту до температури 673-683 К підкладку в інертній атмосфері, утвореній в частково герметизованій металевій робочій камері, яку продувають інертним газом з робочим тиском більшим за атмосферний, причому після формування плівки проводять селенізацію шляхом відпалу в парі селену в одному робочому циклі.



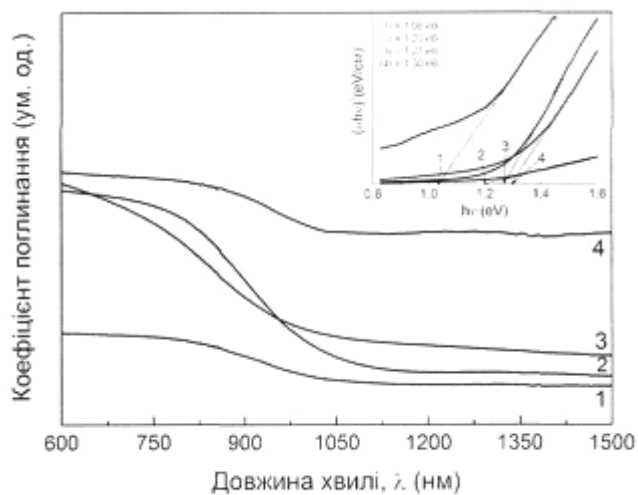
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

Комп'ютерна верстка Т. Вахричева

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

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