



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **152230** (13) **U**
(51) МПК (2022.01)
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: u 2021 05482</p> <p>(22) Дата подання заявки: 28.09.2021</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 12.01.2023</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 11.01.2023, Бюл.№ 2</p>	<p>(72) Винахідник(и): Пшеничний Роман Миколайович (UA), Пономарьова Людмила Миколаївна (UA), Опанасюк Анатолій Сергійович (UA), Доброжан Олександр Анатолійович (UA), Кахерський Станіслав Ігорович (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, буд. 2, м. Суми, 40007 (UA)</p> <p>(74) Представник: ГУДКОВ СЕРГІЙ МИКОЛАЙОВИЧ</p>
--	--

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СКЛАДУ $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$

(57) Реферат:

Спосіб синтезу наночастинок твердих розчинів складу $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$, який виконують шляхом поліольного синтезу у середовищі триетиленгліколю з полівінілпіролідом у температурному інтервалі (278-283) °С в атмосфері аргону із застосуванням як джерел халькогенів елементарних сірки та селену. Синтез здійснюють при збільшеній кількості солі цинку, порівняно зі стехіометричним складом в 2,1-2,3 разу та зменшеній кількості солі купруму в 1,4-1,6 разу.

UA 152230 U

Корисна модель належить до області напівпровідникового матеріалознавства та може бути використана для створення поглинальних шарів тонкоплівкових фотоелектричних перетворювачів третього покоління, активних шарів термоперетворювачів та інших приладів електроніки методом дво- та тривимірного друку.

5 П'ятикомпонентні тверді розчини $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, де $0 < x < 1$, характеризуються прямою забороненою зоною з шириною, що відповідає оптимуму Шоклі-Квайзера, високим коефіцієнтом оптичного поглинання та високою рухливістю носіїв заряду. Ці матеріали містять лише широко поширені у земній корі елементи, які є відносно недорогими у видобутку. Однак для
10 здешевлення виробництва сонячних перетворювачів та інших приладів електроніки широкомасштабного використання необхідна розробка економічно вигідних та екологічно безпечних способів виготовлення цих напівпровідникових матеріалів у плівковій формі. Такими методами є 2D- та 3D-друк плівок напівпровідників та інших матеріалів електроніки [1], які є дешевими хімічними способами одержання електронних приладів та їх компонент, що легко масштабуються. Однак для використання цих методів потрібна розробка чорнил на основі
15 суспензій наночастинок різних металічних, напівпровідникових та діелектричних матеріалів.

Основною проблемою, що виникає при синтезі твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, є утворення багатофазної суміші різних за складом халькогенідів металів. Це пов'язано з тим, що компоненти сполуки мають істотно різні значення тиску пари та хімічних властивостей, а область її гомогенності досить вузька. Додаткові фази, що утворюються, мають різну ширину
20 забороненої зони та електричні характеристики, що негативно впливає на електричні та оптичні характеристики одержаного матеріалу, і, відповідно, приладів на його основі. Способи синтезу твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, що існують, передбачають використання високовартісних та шкідливих для організму людини реагентів, які є джерелами сульфуру та селену, а також компонентів середовища, у якому здійснюється синтез даних речовин.

Відомий спосіб [2] отримання плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, що включає здійснення спочатку електроосадження металічних шарів Cu-Zn-Sn на молібденовий підшар на склі, а потім проведенням відпалу багатошарової структури при 550°C в присутності елементарних сірки чи селену. Осадження Cu здійснюють у водному розчині CuSO_4 , Sn та Zn тобто в іонних рідинах з використанням холін хлориду та етиленгліколю.

Недоліком даного способу є те, що процес є багатостадійним. Для одержання металічних плівок необхідне електрохімічне обладнання, окремі розчини трьох електролітів для осадження відповідних металічних шарів, струмопровідна основа, на яку здійснюється осадження та, нарешті, встановлення оптимальних параметрів процесів електрохімічного осадження металів. Після одержання тришарового покриття необхідно здійснити його відпал при досить високих
35 температурах в середовищі елементарних сірки або селену у вакуумних умовах. Як результат, цим способом, складно одержати тверді розчини $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ із контрольованим хімічним складом.

Інший спосіб отримання $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ у вигляді полікристалічних плівок передбачає осадження шарів з парової фази на термостійкі підкладки з окремих джерел Cu, Zn, Sn і, щонайменше, одного із джерел S або Se за температури $(400-450)^\circ\text{C}$ та тиску $(10^{-8}-10^{-1})$ Па [3]. Після осадження шар п'ятикомпонентної сполуки піддають високотемпературному відпалу за температури $(550-600)^\circ\text{C}$ для отримання полікристалічного матеріалу з великими розмірами зерен.

Найближчим до запропонованого технічного рішення є спосіб синтезу сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, що проводиться шляхом поліольного синтезу у середовищі триетиленгліколю у температурному інтервалі $(278-283)^\circ\text{C}$ в атмосфері аргону із застосуванням аморфного селену та концентрацією цинку у початковій суміші прекурсорів збільшеною відносно стехіометричного складу на $(48-52)$ ат. % [4]. Основним недоліком заявленого способу є те, що ним можна отримати лише стехіометричну чотирьохкомпонентну сполуку $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

50 Задачею корисної моделі, що пропонується, є вдосконалення процедури синтезу напівпровідникових нанорозмірних кестеритових матеріалів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, де $0 < x < 1$, для отримання твердих розчинів з контрольованим вмістом сульфуру та селену і мінімальною кількістю вторинних кристалічних або аморфних фаз.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі синтезу нанокристалів твердих розчинів складу $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, шляхом поліольного синтезу у середовищі триетиленгліколю з полівінілпіролідом у температурному інтервалі $(278-283)^\circ\text{C}$ в атмосфері аргону із застосуванням як джерел халькогенів елементарних сірки та селену, згідно з корисною моделлю, синтез здійснюють при збільшеній кількості солі цинку, порівняно зі стехіометричним складом в $(2,1-2,3)$ рази та зменшеній кількості солі купруму в $(1,4-1,6)$ рази.

Заявлений спосіб синтезу з усіма істотними ознаками, включаючи відмінні, дозволяє провести процедуру синтезу нанокристалів напівпровідникових твердих розчини $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$, де $0 < x < 1$, із контрольованим вмістом сульфуру та селену, заданою шириною забороненої зони матеріалу і мінімальною кількістю вторинних фаз, з використанням дешевих та безпечних для людини вихідних реагентів.

Спосіб реалізується наступним чином:

Суміш солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для синтезу беруть в мольному співвідношенні 0,6:1:0,45 для забезпечення збільшення вмісту цинку в кінцевому продукті, елементарні S та Se у різних мольних співвідношеннях, що сумарно складає 1,8 відносно використаних солей, та триетиленгліколь (ТЕГ). Речовини поміщають в тригорлу колбу та нагрівають в електричному колбонагрівачі з інтенсивним перемішуванням тефлоновою мішалкою. Як стабілізатор утворених наночастинок кінцевої фази використовують полівінілпіролідон (ПВП).

Після досягнення температури 120°C з колби відкачують повітря та напускають інертний газ аргон. Суміш витримують 30 хв для розчинення солей та ПВП, а потім швидко нагрівають до температури синтезу. Після витримки при температурі синтезу 120 хв суміш охолоджують до кімнатної температури та відділяють синтезований продукт від ТЕГ та розчиненого ПВП за допомогою центрифугування. Залишки органічної складової відмивають етанолом при інтенсивному збовтуванні та диспергуванні в ультразвуковій ванні з наступним центрифугуванням. Відмиті наночастинок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ сушать при температурі 60°C упродовж 12 год. На основі їх суспензій створюють чорнила для друку плівок твердого розчину та друкують їх.

Дослідження структурних властивостей синтезованих нанокристалів твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ здійснювали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-07 у Ni -фільтрованому K_α -випромінюванні мідного анода в інтервалі кутів від 20 до 80 градусів з кроком $0,05$ градуса та експозицією 1 с у кожній точці. Морфологічні властивості синтезованих наночастинок досліджували за допомогою просвічувального електронного мікроскопа ПЕМ-125К. Елементний склад та однорідність отриманих матеріалів визначали 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 наведено дифрактометричні спектри від синтезованих нанокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ з різним вмістом сульфуру та селену (1 - фаза із сіркою, 2 - фаза з селеном). Фази перехідних продуктів реакції позначені *;

- на фіг. 2 наведено залежності сталих ґратки елементарних комірок синтезованих твердих розчинів від вмісту сульфуру та селену;

- на фіг. 3 представлений енергодисперсійний спектр твердого розчину з розрахунковим складом $\text{Cu}_2\text{ZnSnSSe}_3$.

Приклади конкретної реалізації способу:

Приклад 1

Наважки солей 0,103 г (0,6 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,231 г (1,05 ммоль) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,102 г (0,45 ммоль) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,014 г (0,45 ммоль) елементарної сірки, 0,107 г елементарного селену (1,35 ммоль) та 0,150 г ПВП поміщали у тригорлу колбу на 50 мл та додавали 18 мл ТЕГ. Суміш нагрівали на електричному колбонагрівачі з інтенсивним перемішуванням тефлоновою мішалкою. Після досягнення температури 120°C з колби спочатку відкачували повітря з парою води вакуумним насосом протягом 10 хв, а потім напускали інертний газ аргон (чистота - 99,998 %). Суміш витримували 30 хв при даній температурі для розчинення солей та ПВП, а потім швидко нагрівали до температури синтезу 282°C та витримували 120 хв. У процесі синтезу одержували наночастинок твердого розчину в ТЕГ з розрахунковим складом $\text{Cu}_2\text{ZnSnSSe}_3$ ($x=0,25$). Потім суміш охолоджували та відділяли синтезований продукт від органічної складової центрифугуванням. Залишки ТЕГ в одержаному осаді відмивали етанолом з використанням ультразвукової ванни та наступним центрифугуванням. Відмитий продукт сушили на повітрі в сушильній шафі при температурі 60°C протягом 12 год. Потім виготовляли чорнила для 2D- та 3D-друку шарів шляхом створення суспензії синтезованих наночастинок в екологічно безпечних розчинниках і друкували плівки.

Приклад 2

Наважки солей 0,103 г (0,6 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,231 г (1,05 ммоль) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,102 г (0,45 ммоль) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,043 г (1,35 ммоль) елементарної сірки, 0,036 г елементарного селену (0,45 ммоль) та 0,150 г ПВП завантажували у тригорлу колбу на 50 мл та додавали 18 мл ТЕГ. Суміш нагрівали на електричному колбонагрівачі з інтенсивним перемішуванням

тефлоновою мішалкою. Після досягнення температури 120 °C з колби відкачували повітря та напускали аргон. Суміш витримували 30 хв при даній температурі, а потім нагрівали до температури синтезу 280 °C та витримували 120 хв. Далі проводили операції описані в прикладі 1. У процесі синтезу одержували наночастинки твердого розчину в ТЕГ з розрахунковим складом Cu_2ZnSnS_3Se ($x=0,75$).

Запропонований спосіб синтезу наночастинок твердих розчинів $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$, де $0 < x < 1$, та нанесення плівок дозволяє одержати практично однофазний напівпровідниковий матеріал (див. фіг. 1) з контрольованим вмістом сульфуру та селену (див. фіг. 2-3), що дозволяє покращити його електрофізичні та оптичні характеристики. Він дає можливість спростити процес нанесення шарів за рахунок відмови від використання електроосадження чи вакуумного нанесення з наступним відпалом плівок при температурах (550-600) °C в середовищі селену, зменшити собівартість способу синтезу, використавши як джерела халькогенів елементарні сірку і селен замість високовартісних органоселенідів та органічних розчинників, а як середовище синтезу лише ТЕГ з додаванням ПВП для стабілізації наночастинок. Крім цього метод дозволяє проводити синтез з більш безпечними для здоров'я людини та екології ТЕГ, сіркою та селеном, не використовуючи при цьому високотоксичні органічні розчинники, органосульфідів та органоселенідів.

Джерела інформації:

1. 1/1 Kesterite Solar Cells: Insights into Current Strategies and

2. Challenges

3. Mingrui He, Chang Yan, Jianjun Li, * Mahesh P. Suryawanshi, Jinhyeok Kim, *

4. Martin A. Green, and Xiaojing Hao

5. Kesterite Solar Cells: Insights into Current Strategies and

6. Challenges

7. Mingrui He, Chang Yan, Jianjun Li, * Mahesh P. Suryawanshi, Jinhyeok Kim, *

8. Martin A. Green, and Xiaojing Hao

9. Kesterite Solar Cells: Insights into Current Strategies and

10. Challenges

11. Mingrui He, Chang Yan, Jianjun Li, * Mahesh P. Suryawanshi, Jinhyeok Kim, *

12. Martin A. Green, and Xiaojing Hao

13. Kesterite Solar Cells: Insights into Current Strategies and

14. Challenges

15. Mingrui He, Chang Yan, Jianjun Li, * Mahesh P. Suryawanshi, Jinhyeok Kim, *

16. Martin A. Green, and Xiaojing Hao

1. Mingrui He, Chang Yan, Jianjun Li, Mahesh P. Suryawanshi, Jinhyeok Kim, Martin A. Green, Xiaojing Hao, Kesterite Solar Cells: Insights into Current Strategies and Challenges, Adv. sci., 8 (2021). 2004313.

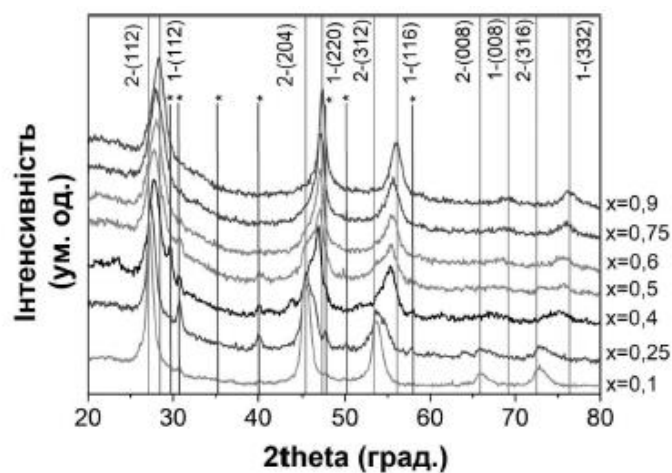
2. U.S. Patent, No 9,236,511 B2. H01L 21/00; H01L 21/302; H01L 21/461. Fabrication of ionic liquid electrodeposited Cu-Sn-Zn-S-Se thin films and method of making / R. N. Bhattacharya, Alliance for Sustainable Energy, LLC, Golden, CO (US). Jan. 12, 2016.

3. U.S. Patent, No 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 Machines Corporation, Armonk, NY (US). Dec. 27, 2016.

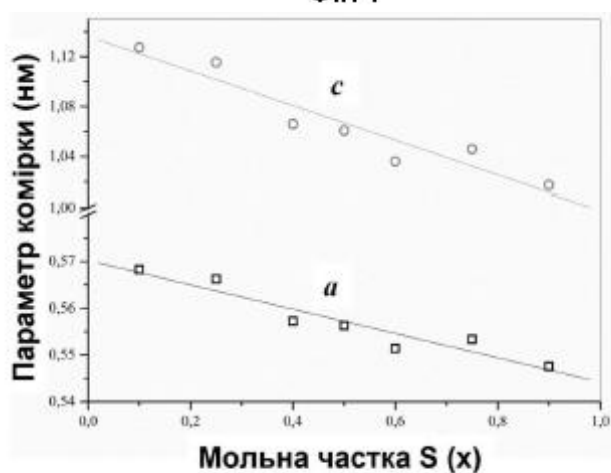
4. Пат. на корисну модель, 147623, МПК (2021.01), H01L 21/00. Спосіб створення нанокристалів напівпровідникової сполуки $Cu_2ZnSnSe_4$ / С.І. Кахерський, Р.М. Пшеничний, А.С. Опанасюк та ін., власник Сумський державний університет; заявл.: 22.12.2020 р.; опубл.: 26.05.2021, Бюл. № 21.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

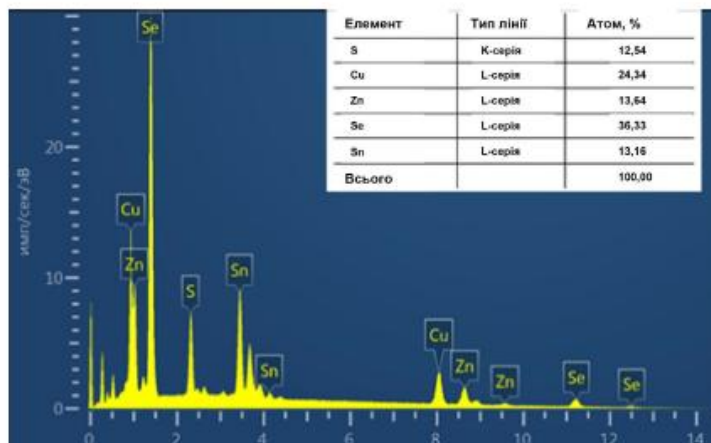
Спосіб синтезу наночастинок твердих розчинів складу $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$, який виконують шляхом поліольного синтезу у середовищі триетиленгліколю з полівінілпіролідом у температурному інтервалі (278-283) °C в атмосфері аргону із застосуванням як джерел халькогенів елементарних сірки та селену, який **відрізняється** тим, що синтез здійснюють при збільшеній кількості солі цинку, порівняно зі стехіометричним складом в 2,1-2,3 рази та зменшеній кількості солі купруму в 1,4-1,6 рази.



Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3