



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **99210** (13) **U**  
(51) МПК (2015.01)  
**H01L 31/00**  
**C25D 3/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

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

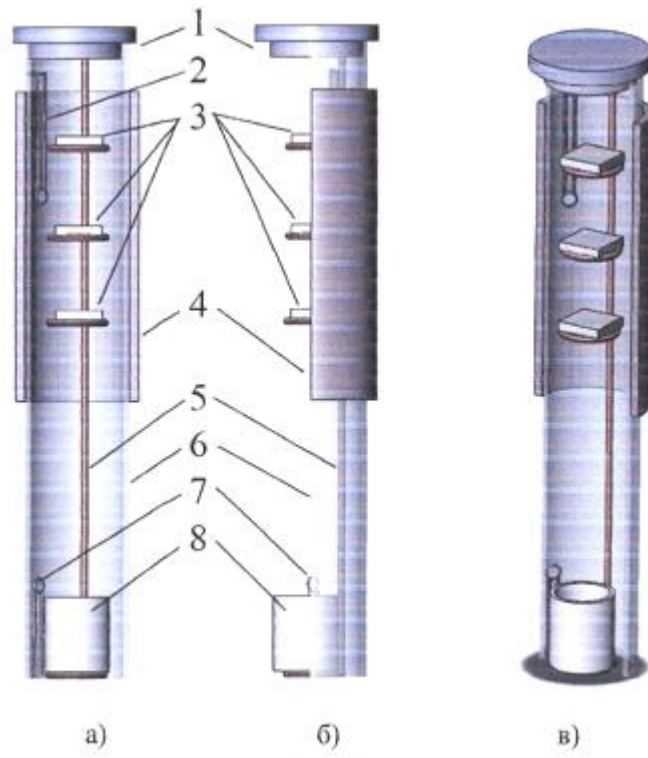
<p>(21) Номер заявки: <b>u 2014 12858</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>01.12.2014</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.05.2015</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.05.2015, Бюл.№ 10</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Момотенко Олександра Віталіївна (UA), Клочко Наталя Петрівна (UA), Любов Віктор Миколаєвич (UA), Кіріченко Михайло Валерійович (UA), Копач Володимир Романович (UA), Хрипунов Геннадій Семенович (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</b></p>
--	--

**(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ОДНОФАЗНИХ ПЛІВКОВИХ ШАРІВ КЕСТЕРИТИВ  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  В РОЗБІРНОМУ РЕАКТОРІ**

**(57) Реферат:**

Спосіб отримання однофазних плівкових шарів кестеритів  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  в розбірному реакторі шляхом пошарового електроосадження міді, олова та цинку з водних електролітів і наступним вакуумним відпалом в реакторі в парах сірки (сульфуризацією). Електроосажені металеві шари збагачують цинком і збіднюють міддю. Процес сульфурізації проводять в розбірному реакторі багаторазового використання за умов пересиченої пари сірки.

**UA 99210 U**



Фиг. 2

Корисна модель належить до технологій виготовлення високоефективних тонкоплівкових фотоелектричних перетворювачів. Корисна модель заснована на синтезі однофазних плівок кестериту  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , що використовують в якості фоточутливих базових шарів тонкоплівкових сонячних елементів (СЕ), шляхом пошарового електроосадження металевих прекурсорів з наступною сульфурізацією в розбірному реакторі, придатному для широкомасштабного виробництва.

Відомо [1-5], що сучасними найбільш розповсюдженими базовими матеріалами для тонкоплівкових сонячних елементів є телурид кадмію ( $\text{CdTe}$ ) та диселенід міді, індію і галію ( $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ ), що містять небезпечні для навколишнього середовища  $\text{Cd}$  та  $\text{Se}$ , і рідкісні та дорогі елементи  $\text{In}$ ,  $\text{Ga}$  і  $\text{Te}$ . Для конкурентоспроможності порівняно з традиційними джерелами електроенергії та можливості широкомасштабного застосування сонячні батареї повинні містити економічні, широко розповсюджені в земній корі та нетоксичні хімічні елементи. Кестерит  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  є прямозонним напівпровідником з оптимальною для перетворення сонячної енергії шириною забороненої зони і в той же час утворений доступними хімічними елементами і тому визнаний [1-10] перспективним для масового виробництва тонкоплівкових сонячних елементів. Створення такого складного напівпровідникового матеріалу з необхідними структурою та властивостями є комплексним наукоємним завданням. На сьогодні, розроблено [1-10] широкий спектр способів синтезу кестеритних шарів для СЕ на підкладках з молібдену або на поверхні плівок прозорих електропровідних оксидів.

Відомо, що серед фізичних способів синтезу кестеритних шарів найбільш поширеними є вакуумне напылення [1] та сумісне розпилення [2] кестеритів або їх прекурсорів у вигляді плівок металів чи подвійних сульфідів, а також магнетронне розпилення [3]. Проте такі способи мають наступні загальні недоліки:

- необхідність у складному високотехнологічному устаткуванні;
- надмірні витрати розпилюваних матеріалів;
- складність нанесення рівномірних за товщиною плівок;
- неконтрольоване забруднення покриття залишковими газами в вакуумній камері;
- термічна нестабільність покриття через велику різницю температур між зонами конденсації та випаровування;
- недостатня адгезія покриття і його пористість.

Безвакуумні хімічні способи отримання шарів кестеритів представлені достатньо широко [2, 4, 5-9]. Серед них найуспішнішою є гідразинова технологія [2], яка дозволила отримати СЕ з ККД понад 11 %. Суть способу полягає в виготовленні розчину, що містить суміш аніонів сірки, катіонів металів та гідразину, для нанесення шарів прекурсорів на підкладку з наступним відпалом при температурі  $540^\circ\text{C}$ . При цьому суттєвими недоліками такої технології є використання в якості одного з реагентів вибухонебезпечного та високотоксичного гідразину, що відноситься до речовин першого класу небезпеки, та необхідність відповідного захисного устаткування для запобігання фізичного контакту людини з паром або рідиною розчинів, що використовуються для нанесення прекурсорів. Це унеможлиблює створення на базі такого лабораторного способу повноцінної промислової технології.

Перспективною є технологія електрохімічного осаження кестеритів [5-8], яка має декілька модифікацій. Перша [5, 7] модифікація являє собою безпосереднє катодне електрохімічне осаження  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  з дуже розбавлених електролітів, що містять солі міді, олова і цинку, а також тіосульфат натрію ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) як джерело сірки. Безпосередній синтез  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  обумовлює нетехнологічність цього способу, оскільки:

- склад розбавлених електролітів необхідно строго контролювати і постійно коригувати через швидке виснаження протягом усього процесу нанесення плівок;
- проведення електроосадження має відбуватися у кислому середовищі для запобігання гідролізу солей двовалентного олова, проте це сприяє розкладанню тіосульфату натрію з виділенням вільної сірки. Такі умови є взаємовиключними;
- оскільки стандартні електрохімічні потенціали міді, олова, сірки і цинку відрізняються дуже сильно, синтез стехіометричного  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  є проблематичним;
- низькі температури процесу осаження ( $25-80^\circ\text{C}$ ) не дозволяють отримувати структурно досконалі шари кестеритів, що робить необхідним додатковий відпал електроосаджених шарів.

Найближчим аналогом є інша модифікація способу електрохімічного осаження, яка полягає в виготовленні шарів кестеритів через стадію прекурсорів. Спочатку пошаровим електрохімічним осаженням виготовляється композиція з плівок окремих металів, а потім здійснюється їх сульфурізація з утворенням  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  [10]. Схема зазначеного способу наведена на фіг. 1, де: 1 - підкладка; 2 - електрохімічно нанесені шари міді, олова та цинку у різних послідовностях; 3 - синтезована плівка кестериту. Перевагою електроосадження

прекурсорів у вигляді шарової композиції металів є простота і багаторічний досвід використання добре відпрацьованої, в тому числі для широкомасштабного виробництва, технології гальванічних покриттів. Крім того, за рахунок простого регулювання швидкості (густини катодного струму  $j_c$ ) і тривалості  $\tau$  процесу електроосадження, здійснюється прецизійне керування товщиною плівки кожного окремого металу для створення композицій прекурсорів з необхідним співвідношенням компонентів. Сульфурізацію прекурсорів [10] проводили в

5

запаяних ампулах, які потрібно було розбивати і утилізувати після проведення синтезу плівок кестеритів. Очевидними недоліками такого способу сульфурізації є:

10

- нетехнологічність процесу сульфурізації і неприйнятність для масового виробництва кестеритів;
- розмір зразків лімітований розмірами ампули.

В основу корисної моделі поставлена задача створення економічного та технологічного способу виготовлення однофазних плівок кестериту  $Cu_2ZnSnS_4$ , для використання в якості базових шарів тонкопліткових сонячних елементів, за рахунок проведення процесу сульфурізації в розбірному реакторі, який дозволяє проводити цей процес багаторазово для серії прекурсорів в одному й тому ж реакторі, без заміни його при кожному новому технологічному циклі.

15

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб отримання однофазних пліткових шарів кестеритів  $Cu_2ZnSnS_4$  в розбірному реакторі шляхом пошарового електроосадження міді, олова та цинку з водних електролітів і наступним вакуумним відпалом в реакторі в парах сірки (сульфурізацією), згідно з корисною моделлю, електроосажені металеві шари збагачені цинком і збіднені міддю, а процес сульфурізації проведено протягом 50-80 хвилин при температурі 590-610 °С в розбірному реакторі багаторазового використання за умов пересиченої пари сірки.

20

Сульфурізація за умов надлишку сірки дозволяє синтезувати кестеритні шари, незважаючи на витік парів сірки з негерметичного розбірного реактору, в умовах дифузії сірки з необмеженого джерела. Проведення процесу сульфурізації при високій температурі 590-610 °С дозволяє отримувати стехіометричну сполуку кестериту: якщо на прекурсорі кестеритів конденсується надлишок сірки, то він буде випаровуватися з плівки.

25

Суть корисної моделі пояснюється кресленнями:

30

На Фіг. 1 схематично показано суть двостадійного способу формування кестеритів;

на Фіг. 2 зображено конструкцію (а - вид спереду, б - вид збоку, в - аксонометрична проекція) розбірного реактору для сульфурізації прекурсорів; 1 - клапан; 2 - хромель-алюмелева термopара для контролю температури підкладок; 3 - підкладки; 4 - резистивний нагрівач; 5 - нікельований мідний тримач; 6 - кварцова трубка; 7 - хромель-алюмелева термopара для контролю температури кювети з сіркою; 8 - кювета з сіркою;

35

на Фіг. 3 зображено температурно-часову залежність для кювети з сіркою і для металевих прекурсорів в процесі їх сульфурізації: г - температура підкладки; д - температура кювети з сіркою;

40

на Фіг. 4 зображено а - експериментальну рентген-дифрактограму та б - знімок поверхні плівки однофазного кестериту, синтезованого на скляній підкладці з прозорим електропровідним шаром  $SnO_2$ , отриманого шляхом послідовного електроосадження прекурсорів з подальшою сульфурізацією у розбірному реакторі.

Приклад способу, запропонованого у корисній моделі.

45

Виготовлення однофазного шару кестериту на скляних підкладках, вкритих прозорим електропровідним шаром  $SnO_2$  (пластина FTO марки TEC 7 компанії Pilkington, USA) полягало у наступному. Електрохімічне осаження прекурсорів кестеритів у вигляді шарових композицій із плівок міді, олова і цинку з послідовністю шарів Zn/Cu/Sn виконувалося в гальваностатичному режимі при кімнатній температурі в стандартних водних електролітах. Електроліт міднення містив 90 г/л  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  і 120 г/л  $H_2SO_4$ . Для лудіння використовували пірофосфатний електроліт складу 80 г/л  $SnCl_2$ , 180 г/л  $Na_4P_2O_7$ , 50 г/л  $NH_4Cl$ . Цинкування проводили в розчині, що містив 250 г/л  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , 100 г/л  $Na_2SO_4$ , 30 г/л  $H_3BO_3$  і 1 г/л желатини. Густина катодного струму  $j_c$  в двохелектродній електрохімічній комірці процесу міднення складала 28  $mA/cm^2$ , та 13  $mA/cm^2$  для цинкування і для процесу лудіння. Атомарні співвідношення компонентів в металевих прекурсорах Cu/(Zn+Sn) та Zn/Sn дорівнювало 0,7 та 1,1, відповідно.

50

55

Виготовлені металеві прекурсорі піддавалися процесу сульфурізації - відпалу у парах сірки в розбірному реакторі. Процес сульфурізації прекурсорів проводили за допомогою вакуумного універсального поста ВУП-4 при тиску залишкових газів не більше  $2 \cdot 10^{-2}$  Па. Як джерело сірки використовували порошок S (ГОСТ 1274-93). Співвідношення маси сірки в об'ємі реактора (завантаженої в кювету) та сумарної маси металу в тришарових прекурсорах становив 60:1.

60

Реактор для сульфуризації (фіг. 2), розташований в вакуумній камері, був виготовлений з кварцу та обладнаний зовнішнім резистивним нагрівачем, кюветою для сірки, трьома утримувачами підкладок і, термopарами для контролю температури сірки і прекурсорів та клапаном, що запобігав витоку сірки та інших можливих летючих компонентів, що утворюються в процесі сульфуризації. Підкладки з нанесеними металевими шарами розміщувались тильною стороною до кювети з сіркою для запобігання небажаного осадження на поверхні прекурсорів в процесі їх сульфуризації надлишку сірки або легколетючих домішок. За допомогою резистивного нагрівача температуру підкладок доводили до 600 °С, а нагрів кювети з сіркою до температури 110-230 °С відбувався за рахунок теплопередачі відповідно до температурно-часових залежностей, наведених на фіг. 3. Досягнення температури сірки в кюветі 110 °С відповідало початку її випаровування, після чого процес сульфуризації прекурсорів тривав 1 годину. Для захисту сульфуризованих плівок від окислення, зниження їх температури до кімнатної температури здійснювалося по мірі пасивного охолодження всієї вакуумної системи. Сульфуризовані шари були однорідними і мали високу адгезію до шарів FTO.

Експериментально, отримання однофазного шару кестериту було підтверджено рентген-дифрактометричними дослідженнями (фіг. 4а). Синтезований зразок містив, окрім фази підкладки SnO<sub>2</sub>F, тільки фазу кестериту з тетрагональною структурою, згідно картотеки JCPDS № 260575, Отриманий нетекстурований кестеритний шар мав однорідну та безпористу поверхню (фіг. 4б). Як показав аналіз структурних параметрів, постійні кристалічної решітки досліджуваного зразка відрізнялись від еталону (JCPDS № 260575) на порядок величин 10<sup>-3</sup>, та дорівнювали a=5,42 Å та c=10,84 Å.

Таким чином, використання способу виготовлення однофазних плівок кестериту шляхом послідовного електроосадження прекурсорів у вигляді шарової композиції металів з наступною сульфуризацією в розбірному реакторі, дозволяє отримувати якісний кестеритний матеріал для застосування в якості базових шарів тонкоплівкових СЕ.

Джерела інформації:

1. Repins I. Co-evaporated Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> films and devices / I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W.-C. Hsu, A. Goodrich, R. Noufi // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. - 2012. - V. 101. - P. 154-159.

2. Mitzi D.B. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell / D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, S. Guha // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. - 2011. - V. 95. - No. 6. - P. 1421-1436.

3. Chalapathy R.B.V. Fabrication of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films by sulfurization of Cu/ZnSn/Cu precursor layers in sulfur atmosphere for solar cells / R.B.V. Chalapathy, G.S. Jung, B.T. Ahn // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. - 2011. - V. 95. - No. 12. - P. 3216-3221.

4. Todorov T. Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films deposited by a soft-chemistry method / T. Todorov, M. Kita, J. Carda, P. Escrignano // *Thin Solid Films*. - 2009. - V. 517. - No. 7. - P. 2541-2544.

5. Cui Y. Synthesis and characterization of co-electroplated Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films as potential photovoltaic material / Y. Cui, S. Zuo, J. Jiang, S. Yuan, J. Chu // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. - 2011. - V. 95. - No. 8. - P. 2136-2140.

6. Juškėnas R. A two-step approach for electrochemical deposition of Cu-Zn-Sn and Se precursors for CZTSe solar cells / R. Juškėnas, S. Kanapeckaitė, V. Karpavičėnė, Z. Mockus, V. Pakštis, A. Selskienė, R. Giraitis, G. Niaura // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. - 2012. - V. 101. - P. 277-282.

7. Ракитин В.В. Влияние условий синтеза на состав и свойства тонких пленок Cu-Zn-Sn-S, полученных методом одностадийного электроосаждения / В.В. Ракитин, М.В. Гапанович, П.А. Михайлов, И.А. Домашнев, А.М. Колесникова, Г.Ф. Новиков // *Конденсированные среды и межфазные границы*. - 2013. - Т. 15. - № 3. - С. 312-316.

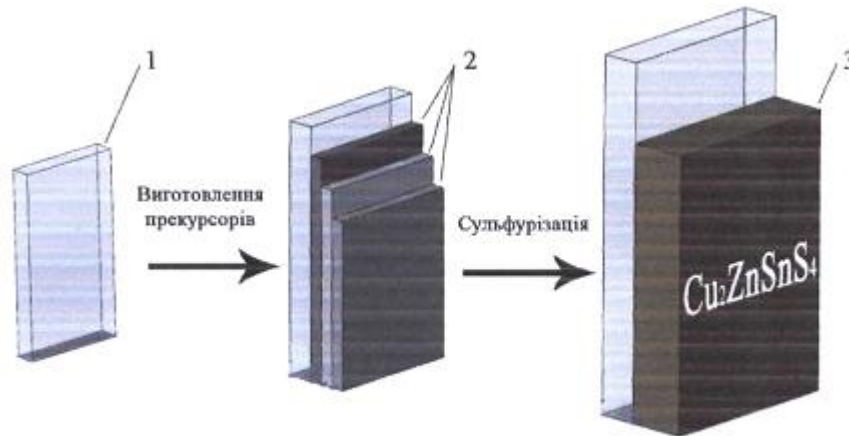
8. Scragg J.J. Towards sustainable materials for solar energy conversion: Preparation and photoelectrochemical characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> / J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter // *Electrochemistry Communications*. - 2008. - V. 10. - No. 4. - P. 639-642.

9. Araki H. Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by sulfurizing electroplated precursors / H. Araki, Y. Kubo, A. Mikaduki, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, A. Takeuchi // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. - 2009. - V. 93. - No. 6-7. - P. 996-999.

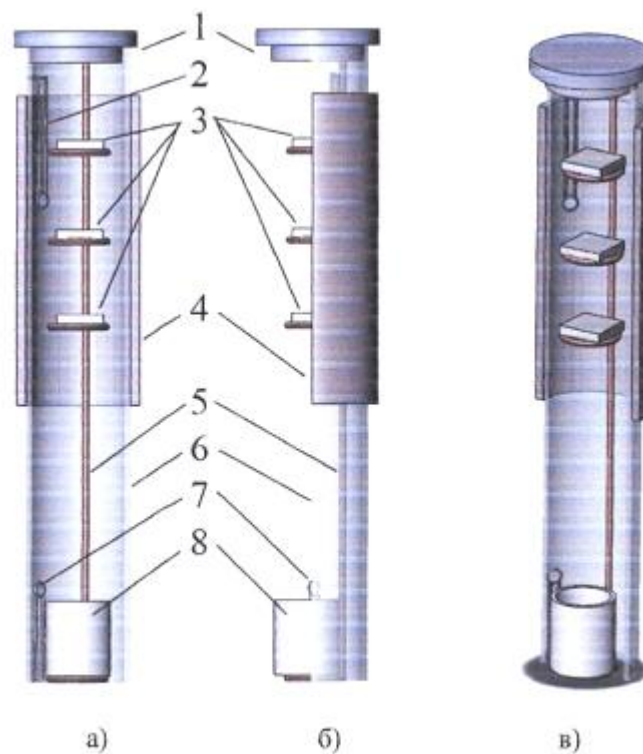
10. Septina W. Studies on electrochemical syntheses of semiconductor thin films for photovoltaic applications: a dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in Engineering. - Japan: Osaka University, 2013. - 129 p.

## ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

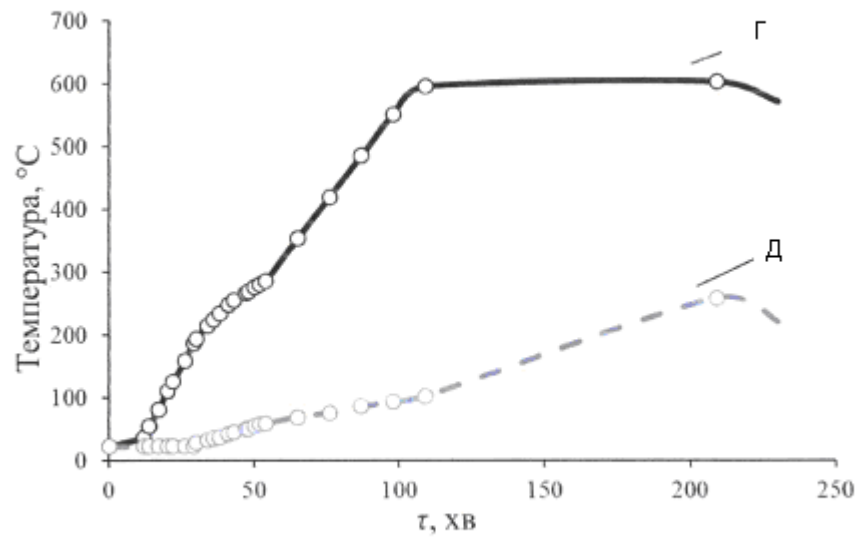
5 Спосіб отримання однофазних плівкових шарів кестеритів  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  в розбірному реакторі шляхом пошарового електроосадження міді, олова та цинку з водних електролітів і наступним вакуумним відпалом в реакторі в парах сірки (сульфуризацією), який **відрізняється** тим, що електроосаджені металеві шари збагачують цинком і збіднюють міддю, а процес сульфурізації проводять протягом 50-80 хвилин при температурі 590-610 °С в розбірному реакторі багаторазового використання за умов пересиченої пари сірки.



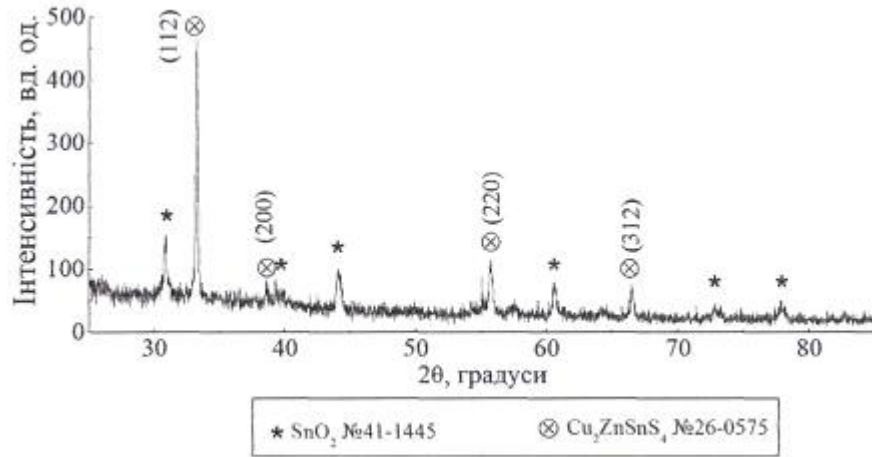
Фіг. 1



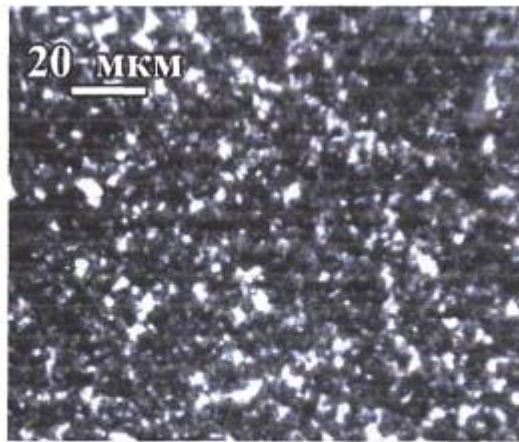
Фіг. 2



Фиг. 3



a)



b)

Fig. 4