



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014128057/28, 10.07.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.07.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.07.2014

(45) Опубликовано: 10.11.2015 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2212080 C2, 10.09.2003.US 6660538
B2, 09.12.2003.US 5725671 A, 10.03.1998.US
5389572 A, 14.02.1995.US 2011/0207297 A1,
25.08.2011.WO 2005/106967 A1, 10.11.2005

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт
академика Семенова, 1, ИПХФ РАН, Директору
ИПХФ РАН, академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Гапанович Михаил Вячеславович (RU),
Новиков Геннадий Федорович (RU),
Бочарова Светлана Ильинична (RU),
Алдошин Сергей Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
химической физики Российской Академии
наук (ИПХФ РАН) (RU)**(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ХАЛЬКОПИРИТНЫХ ПЛЕНОК**

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии создания фоточувствительных халькопиритных пленок, которые могут найти применение при создании солнечных батарей. Способ получения фоточувствительных халькопиритных пленок включает два этапа, на первом получают

прекурсорную пленку, а на втором проводят ее отжиг. В качестве прекурсоров используют интерметаллиды Cu_2In , CuGa_2 и металлический индий. Изобретение обеспечивает получение однородных пленок с хорошей адгезией. 2 з.п. ф-лы, 9 ил.

RU
2 567 191
C1

RU
2 567 191
C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 567 191** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
H01L 31/18 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2014128057/28, 10.07.2014**

(24) Effective date for property rights:
10.07.2014

Priority:

(22) Date of filing: **10.07.2014**

(45) Date of publication: **10.11.2015** Bull. № 31

Mail address:

**142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt
akademika Semenova, 1, IPKhF RAN, Direktoru
IPKhF RAN, akademiku S.M. Aldoshinu**

(72) Inventor(s):

**Gapanovich Mikhail Vjacheslavovich (RU),
Novikov Gennadij Fedorovich (RU),
Bocharova Svetlana Il'ichna (RU),
Aldoshin Sergej Mikhajlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut problem
khimicheskoy fiziki Rossijskoj Akademii nauk
(IPKhF RAN) (RU)**

(54) **METHOD OF MAKING PHOTSENSITIVE CHALCOPYRITE FILMS**

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: method of producing photosensitive chalcopyrite films includes two steps, where a precursor film is produced at the first step and the precursor film is fired at the second step. The precursors used are

intermetallic compounds Cu_2In , CuGa_2 and indium metal.

EFFECT: invention enables to obtain homogeneous films with good adhesion.

3 cl, 9 dwg

RU 2 567 191 C 1

RU 2 567 191 C 1

Изобретение относится к технологии создания тонкопленочных экологически чистых солнечных батарей. Изобретение может найти применение при создании солнечных батарей с гетеропереходом $\text{Cu}_{1-\delta}\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2/\text{CdS}$. Более конкретно изобретение относится к созданию тонких пленок $\text{Cu}_{1-\delta}\text{In}_x\text{Ga}_x\text{Se}_2$ с градиентом галлия, применяемых в качестве поглощающих слоев в таких устройствах.

Солнечные элементы, основанные на использовании тонкопленочных (4-5 мкм) материалов, предоставляют возможность существенно увеличить соотношение удельной мощности к массе с одновременным снижением их стоимости, т.к. в силу малой толщины составляющих СЭ появляется возможность их создания на легких и гибких подложках, что значительно упрощает процесс развертывания, уменьшает вес конструкций, снижает стоимость как самих солнечных батарей так и сопутствующих систем. Вместе с тем современные наиболее перспективные для космоса виды тонкопленочных CIGS солнечных элементов пока еще далеки от совершенства, хотя и сравнимы с традиционными кремниевыми по энергоэффективности. Основными кандидатами, удовлетворяющими вышеприведенным условиям, являются такие соединения на базе халькопиритов CIGS (Cu-In-Ga-S , Cu-In-Ga-Se). История технологии Cu-In-Ga-Se началась с вовлечения в исследования корпорации EPV (Energy Photovoltaics, Inc.) в 1991 г. Это были тонкопленочные элементы CuInSe_2 (CIS) и Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS). В апреле 1998 года EPV продемонстрировала некапсулированный модуль CIGS (9,7%, 3100 см^2), который производил мощность 24 Вт. Также был создан прототип тандемного модуля a-Si/CIGS . EPV последовательно придерживалась вакуумной технологии производства CIGS. Считалось, что такие слои будут более однородны, менее дефектны, а их производство более безопасным. Эти свойства, предполагалось, снизят себестоимость изделия. В том же 1998 г. субподрядная фирма NREL продемонстрировала рекордный коэффициент преобразования 18,8% (для $0,44 \text{ см}^2$).

Работа велась со следующими целями:

- 1.) исследование различных способов получения CIGS,
- 2.) получение линейной характеристики,
- 3.) получение эффективности не менее 15%,
- 4.) увеличение рабочей поверхности до 4300 см^2 ,
- 5.) контроль отношения $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ и $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$,
- 6.) оптимизация заднего Мо электрода,
- 7.) использование свободного от Cd буферного слоя,
- 8.) обеспечение высокой скорости осаждения ZnO ,
- 9.) низкие потери при шаблонных операциях.

В настоящее время используются три метода получения таких слоев типа CIGS: а) соиспарение [Moharram A H, Hafiz M M, Salem A. // 2001 Applied Surface Science. 172. p. 61], б) пульверизация и селенизация [Muler J, Nowoczin J, Schmitt H. 2006 // Thin Solid Films. 496. p. 364], в) электроосаждение [Calixto M E, Sebastian P J, Bhattacharya R N, Noufi R. // 1999 Solar Energy Materials and Solar Cells. 59. p. 75.]. Пока техника соиспарения дает наилучшие результаты по эффективности преобразования солнечной энергии. Однако это очень дорогостоящая техника и к тому же при ее использовании трудно масштабировать производство тонкопленочных солнечных элементов (ТСЭ) на панели больших размеров.

Основной трудностью при создании солнечных батарей таким методом является сложность создания слоев фоточувствительных CIGS с градиентом галлия.

Отсутствие удобных и экономичных способов синтеза таких пленок является

существенным препятствием для дальнейшего повышения КПД солнечных батарей на его основе. Кроме того, в мировой литературе практически отсутствуют сведения о влиянии условий отжига на свойства таких пленок.

В заявляемом изобретении раскрывается методика синтеза тонких ($\sim 1-2$ мкм) пленок $\text{Cu}_{1-\delta}\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ ($0 < x < 1$) с градиентом галлия. Для иллюстрации приводится общая схема синтеза, а также синтез образцов состава $\text{Cu}_{0.7}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ и $\text{CuIn}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{Se}_2$.

Наиболее близкой к предложенной являются методика, описанная в [Huan-Hsin Sunga, Du-Cheng Tsiaia, Zue-Chin Chang et al. // Surface and Coating Technology, 2014, in press], где в качестве прекурсоров CIGS используются сплавы Cu-Ga и металлический индий, а также [Ingrid Repins, Miguel A. Contreras, Brian Egaas et al. // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2008. V. 16, pp. 235-239], где пленки состава $\text{Cu}_{0.7}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ получают методом испарения из четырех источников. Эти методики имеют ряд существенных недостатков. Первая из них использует в качестве прекурсоров неравновесную систему металлов Cu-In-Ga, что не позволяет получать пленки CIGS с целостной структурой и приемлемой адгезией [Гапанович М.В., Один И.Н., Новиков Г.Ф., // Неорганические материалы. 2014, в печати]. А вторая методика достаточно дорогостоящая, к тому же не позволяет получать пленки большой площади.

Отличительной особенностью предложенной нами методики является использование в качестве прекурсоров CIGS систем, близких к равновесным, при температуре селенизации, например $\text{CuGa}_2\text{-Cu}_2\text{In-In}$. Это позволяет создавать однородные пленки с приемлемой адгезией. Кроме того, использование строго фиксированной массы селена в реакторе позволят добиться воспроизводимости электрофизических свойств образцов. Предлагаемая технология является масштабируемой и потенциально более дешевой, чем предложенная в [Ingrid Repins, Miguel A. Contreras, Brian Egaas et al. // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2008. V. 16, pp. 235-239].

Общая схема синтеза представлена на фиг. 1. Значения x и δ лежат в диапазоне $0 < x < 1$, $0 < \delta < 1$.

Синтез состоит из нескольких этапов. На первом этапе методом прямого синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах получают интерметаллиды Cu_2In и CuGa_2 .

На втором этапе проводят напыление прекурсоров на подложку методом вакуумного термического или магнетронного напыления. Необходимые количества прекурсоров рассчитываются исходя из схемы, приведенной на фиг. 1. Для создания градиента галлия в пленке CIGS прекурсоры напыляют в следующей последовательности: подложка/
 $\text{CuGa}_2/\text{Cu}_2\text{In}/\text{In}$.

На третьем этапе проводится отжиг прекурсоров в трехзонной печи (фиг. 2).

Реактор представляет собой кварцевую трубку, запаиваемую с одного конца и имеющую крышку с вакуумным краном. Отжиг проводится в вакууме.

Температуры зон I и III составляют $T_1 = 700^\circ\text{C}$, в зоне II поддерживалась температура $T_2 = 550^\circ\text{C}$. Первым проводится нагрев зон I и III. Время нагрева $t_1 = 10$ мин. Далее нагревается зона II $t_2 = 5$ мин.

Полученную на предыдущем этапе прекурсорную пленку помещают в зону II одновременно с фиксированным количеством селена и малыми (~ 5 мг) количествами металлического галлия и индия. Требуемое количество селена определяется стехиометрией конечной пленки и характеристиками реактора. Наличие металлических галлия и индия в зоне реакции необходимо для предотвращения возможных потерь данных элементов в прекурсорной пленке из-за образования летучих соединений [Wei

Liu, Jian-Guo Tian, Zu-Bin Li et al. // Semicond. Sci. Technol.. 2009. V. 24. 035019 (4 pp.).

Для используемого нами реактора с длиной $L=45$ см и объемом $V=150$ см³ при синтезе пленки состава $\text{Cu}_{0.7}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ требуемая масса селена $m(\text{Se})=30$ мг.

Для создания фоточувствительных пленок CIGS наиболее оптимальным является время отжига 25-30 мин. При больших временах отжига происходит гомогенизация пленки и исчезновение градиента галлия.

Заявляемое изобретение иллюстрируется, но никак не ограничивается следующими примерами.

Пример 1. Синтез пленки CIGS состава $\text{Cu}_{0.7}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ толщиной $d=1$ мкм

На образцах именно данного состава в мире был достигнут максимальный КПД солнечной батареи данного типа [Ingrid Repins, Miguel A. Contreras, Brian Egaas et al. // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2008. V. 16, pp. 235-239].

Общая схема синтеза приведена на фиг. 3.

Расчет массы прекурсоров:

При плотности CIGS $\rho=5,6$ г/см³ при термическом распылении из испарителя в форме ленты с расстояния $R=7$ см для получения пленки толщиной $d=1$ мкм потребовалось бы

$m=2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot R^2 d = 2 \cdot 3.1416 \cdot 5.6 \cdot 49 \cdot 10^{-4} = 0.1724$ г CIGS. Молярная масса $\text{Cu}_{0.7}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ $M_r(\text{CIGS})=303.6$ г/моль, $M_r(\text{Cu}_2\text{In})=241.8$ г/моль, $M_r(\text{CuGa}_2)=202.9$, $M_r(\text{In})=114.8$

Требуемые количества прекурсоров рассчитывают исходя из схемы на фиг. 3. При массе $m(\text{CIGS})=0.1724$ г

$$m(\text{Cu}_2\text{In}) = \frac{m(\text{CIGS})}{M_r(\text{CIGS})} \cdot \frac{11}{40} \cdot M_r(\text{Cu}_2\text{In}) = \frac{0.1724 \cdot 11 \cdot 241.8}{303.6 \cdot 40} \approx 0.0378 \text{ г}$$

$$m(\text{CuGa}_2) = \frac{m(\text{CIGS})}{M_r(\text{CIGS})} \cdot \frac{3}{20} \cdot M_r(\text{CuGa}_2) = \frac{0.1724 \cdot 3 \cdot 202.9}{303.6 \cdot 20} \approx 0.0173 \text{ г}$$

$$m(\text{In}) = \frac{m(\text{CIGS})}{M_r(\text{CIGS})} \cdot \frac{17}{40} \cdot M_r(\text{In}) = \frac{0.1724 \cdot 17 \cdot 114.8}{303.6 \cdot 40} \approx 0.0277 \text{ г}$$

Соответственно толщины слоев

$$d(\text{Cu}_2\text{In}) = \frac{m(\text{Cu}_2\text{In})}{2 \cdot \pi \cdot \rho(\text{Cu}_2\text{In}) \cdot R^2} = \frac{0.0378}{2 \cdot 3.1416 \cdot 8.66 \cdot 49} \approx 1.42 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 142 \text{ нм}$$

$$d(\text{CuGa}_2) = \frac{m(\text{CuGa}_2)}{2 \cdot \pi \cdot \rho(\text{CuGa}_2) \cdot R^2} = \frac{0.0173}{2 \cdot 3.1416 \cdot 7.2 \cdot 49} \approx 7.8 \cdot 10^{-6} \text{ см} = 78 \text{ нм}$$

$$d(\text{In}) = \frac{m(\text{In})}{2 \cdot \pi \cdot \rho(\text{In}) \cdot R^2} = \frac{0.0277}{2 \cdot 3.1416 \cdot 7.31 \cdot 49} \approx 1.23 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 123 \text{ нм}$$

Напыление проводилось последовательно на подложки стекло и стекло/молибден (5×5 см) из вольфамовых тиглей при $T \sim 1500^\circ\text{C}$ в вакууме при остаточном давлении $8 \cdot 10^{-7}$ мм рт.ст. Для равномерного напыления использовалось вращение подложки.

Структура полученных прекурсорных пленок была следующей: стекло/Mo/ $\text{CuGa}_2/\text{Cu}_2\text{In}/\text{In}$.

Из полученных образцов вырезались куски размером 2×2 см, далее проводился их отжиг в трехзонной печи. Время отжига варьировалось от 15 до 90 мин. Масса селена в реакторе - от 10 до 100 мг.

Образование пленки CIGS подтверждено методом РФА. Фоточувствительность образцов исследована методом фотоэлектрохимических ячеек (ПЕЯ) [J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 2008. V. 245. No 9. P. 1772-1778.]. Освещение образцов проводилось ртутной лампой ДРШ-250 при $P=100$ мВт/см². Для уменьшения свечения в ИК- и УФ-областях применялись светофильтры. В качестве активного электролита использовали 0.1 М водный раствор $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$.

Из фиг. 4 (1-15 мин, 2-30 мин, 3-60 мин, 4-90 мин, 5-120 мин.) и фиг. 5 (1-15 мин, 2-30 мин, 3-90 мин) видно, что при увеличении времен отжига фазовый состав пленок не меняется (сингония тетрагональная (I-42d), параметры решетки. $a=5.760$ (4), $c=11.59$ (3)), однако амплитуда фототока при освещении меняется нелинейно. Максимум наблюдается при временах отжига 15-30 мин. При более длительном отжиге наблюдается уменьшение фоточувствительности. Наблюдаемое явление можно связать с равномерным распределением галлия по толщине пленки.

На фиг. 6 приведены данные ПЕЯ в зависимости от массы селена в реакторе. Время отжига 30 мин.

Из фиг. 6 видно, что амплитуда фототока максимальна для образцов, полученных при массе селена в реакторе $m(\text{Se})=30$ мг. На фиг. 7 приведены результаты ПЕЯ для образцов, полученных при аналогичных условиях (1 и 2), а также данные для образца CIGS полученного в Chung Gang University, Тайвань, методом испарения из четырех источников (КПД солнечного элемента на основе данного образца $\eta \sim 10\%$). Из фиг. 7 видно, что возрастание амплитуды фототока для данных образцов сопоставимо.

Данный пример иллюстрирует возможность синтеза высококачественных пленок CIGS состава $\text{Cu}_{0.7}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ более простым методом, чем описанные в литературе, метод испарения из четырех источников.

Пример 2. Синтез пленки CIGS состава $\text{CuIn}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{Se}_2$ толщиной $d=1$ мкм

Общая схема синтеза приведена на фиг. 8.

Расчет массы прекурсоров:

При плотности CIGS $\rho=5,6$ г/см³ при термическом распылении из испарителя в форме ленты с расстояния $R=7$ см для получения пленки толщиной $d=1$ мкм потребовалось бы

$m=2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot R^2 d = 2 \cdot 3.1416 \cdot 5.6 \cdot 49 \cdot 10^{-4} = 0.1724$ г CIGS. Молярная масса $\text{CuIn}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{Se}_2$ M_r (CIGS)=306.3 г/моль, $M_r(\text{Cu}_2\text{In})=241.8$ г/моль, $M_r(\text{CuGa}_2)=202.9$, $M_r(\text{In})=114.8$

Требуемые количества прекурсоров рассчитываются исходя из схемы на фиг. 8. При массе $m(\text{CIGS})=0.1724$ г

$$m(\text{Cu}_2\text{In}) = \frac{m(\text{CIGS})}{M_r(\text{CIGS})} \cdot \frac{1}{3} \cdot M_r(\text{Cu}_2\text{In}) = \frac{0.1724 \cdot 1 \cdot 241.8}{306.3 \cdot 3} \approx 0.0454 \text{ г}$$

$$m(\text{CuGa}_2) = \frac{m(\text{CIGS})}{M_r(\text{CIGS})} \cdot \frac{1}{3} \cdot M_r(\text{CuGa}_2) = \frac{0.1724 \cdot 1 \cdot 202.9}{306.3 \cdot 3} \approx 0.0381 \text{ г}$$

Соответственно толщины слоев

$$d(\text{Cu}_2\text{In}) = \frac{m(\text{Cu}_2\text{In})}{2 \cdot \pi \cdot \rho(\text{Cu}_2\text{In}) \cdot R^2} = \frac{0.0454}{2 \cdot 3.1416 \cdot 8.66 \cdot 49} \approx 1.70 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 170 \text{ нм}$$

$$d(\text{CuGa}_2) = \frac{m(\text{CuGa}_2)}{2 \cdot \pi \cdot \rho(\text{CuGa}_2) \cdot R^2} = \frac{0.0381}{2 \cdot 3.1416 \cdot 7.2 \cdot 49} \approx 1.72 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 172 \text{ нм}$$

Напыление проводилось последовательно на подложки стекло и стекло/ молибден (5×5 см) из вольфамовых тиглей при T~1500°C в вакууме при остаточном давлении 8·10⁻⁷ мм рт.ст. Для равномерного напыления использовалось вращение подложки.

Структура полученных прекурсорных пленок была следующей: стекло/Mo/CuGa₂/Cu₂In.

Из полученных образцов вырезались куски размером 2×2 см, далее проводился их отжиг в трехзонной печи. Время отжига 30 мин. Масса селена в реакторе - 30 мг.

Образование пленки CIGS подтверждено методом РФА (фиг. 9).

Сингония тетрагональная (I-42d), параметры кристаллической решетки a=5.659 (5), c=11.19(3), a/c=1.98.

Данный пример иллюстрирует возможность синтеза однофазных пленок других составов.

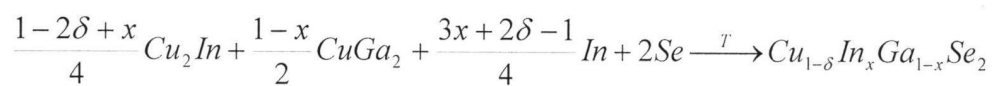
Таким образом, в заявляемом изобретении раскрывается методика синтеза высококачественных фоточувствительных пленок CIGS с градиентом галлия. Данная методика может быть полезной при создании высокоэффективных экологически чистых тонкопленочных солнечных батарей нового поколения.

Формула изобретения

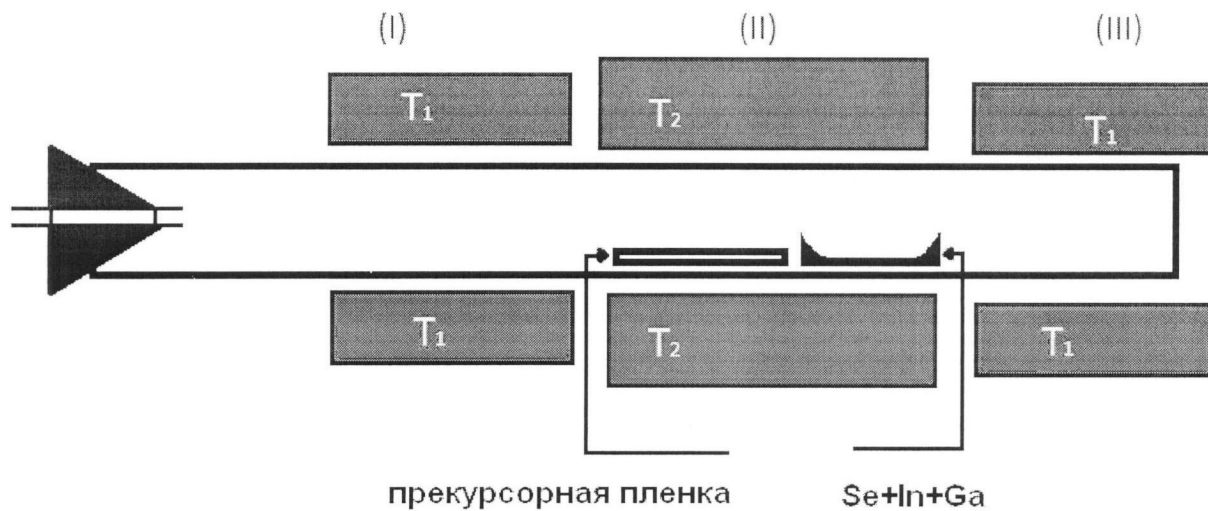
1. Способ получения фоточувствительных халькопиритных пленок, включающий два этапа, при этом на первом этапе получают прекурсорную пленку, а на втором проводят ее отжиг, отличающийся тем, что на первом этапе в качестве прекурсоров используют интерметаллиды CuGa₂, Cu₂In и металлический индий.

2. Способ получения по п. 1, отличающийся тем, что процесс проводится в парах селена.

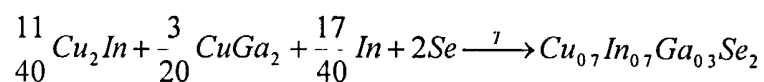
3. Способ получения по п. 1, отличающийся тем, что отжиг проводят в трехзонной печи.



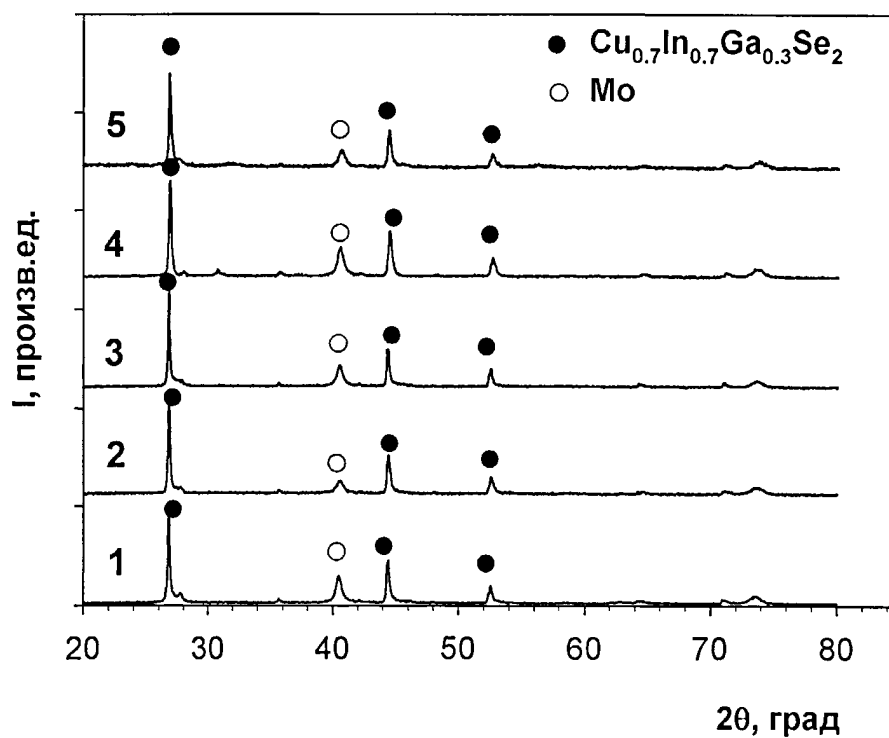
Фиг.1



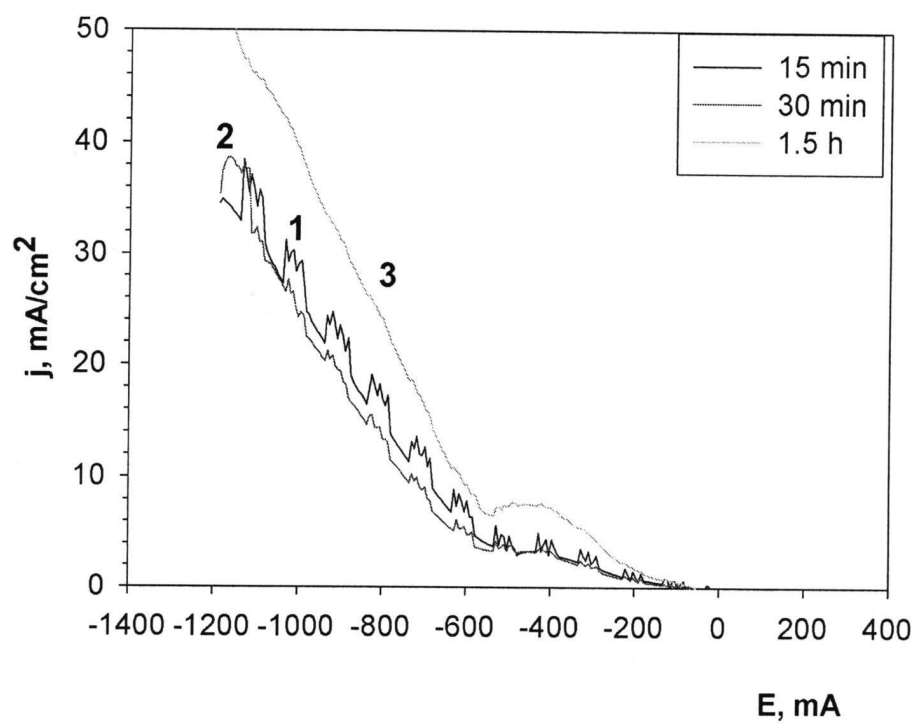
Фиг.2



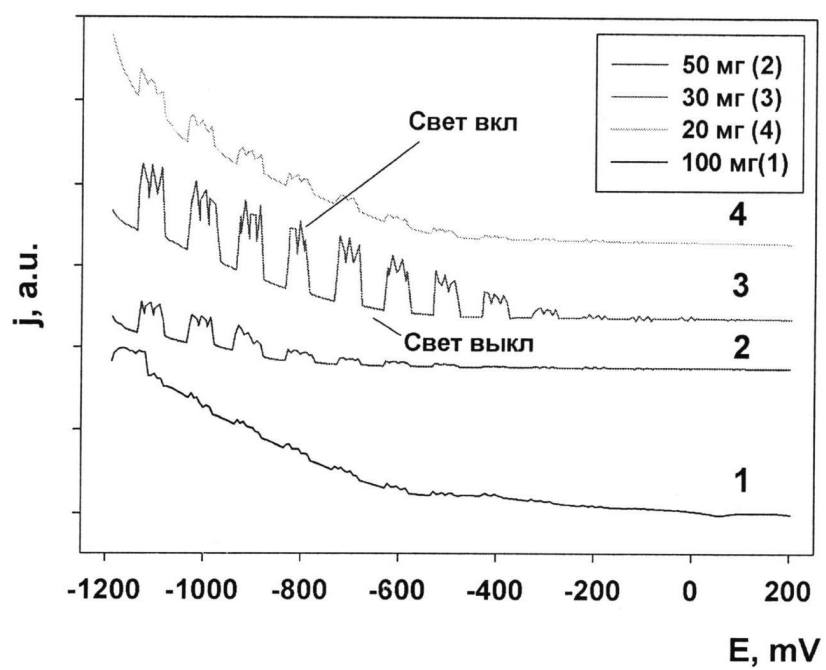
Фиг.3



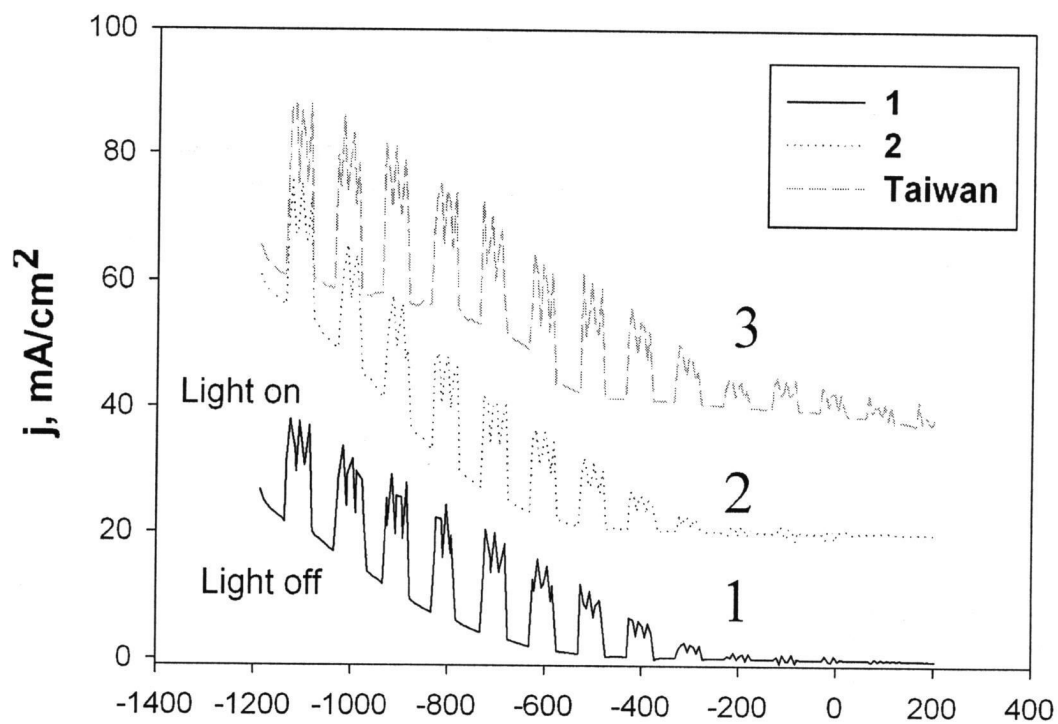
Фиг.4



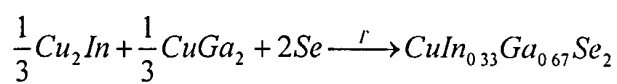
Фиг.5



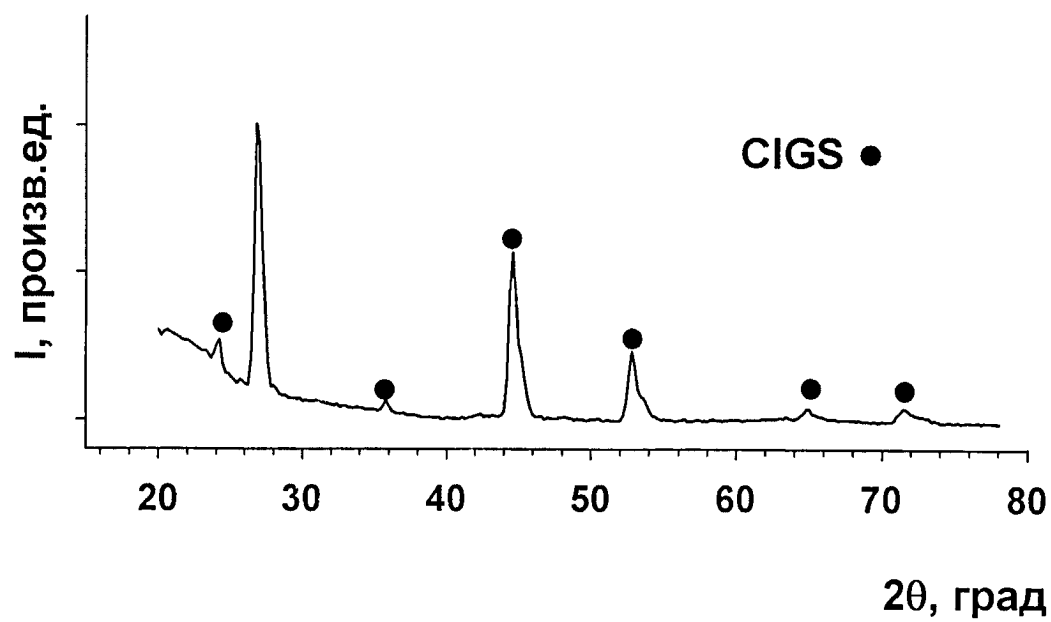
Фиг.6



Фиг.7



Фиг.8



Фиг.9