



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **147230** (13) **U**
(51) МПК (2021.01)
C01G 1/00
B82Y 40/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

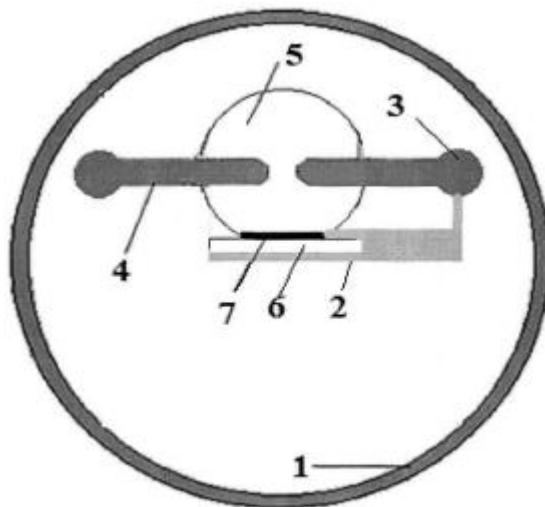
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2020 07619</p> <p>(22) Дата подання заявки: 30.11.2020</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 22.04.2021</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 21.04.2021, Бюл.№ 16</p>	<p>(72) Винахідник(и): Шуаїбов Олександр Камілович (UA), Миня Олександр Йосипович (UA), Грицак Роксолана Володимирівна (UA), Гомокі Золтан Тиберійович (UA), Малініна Антоніна Олександрівна (UA), Малінін Олександр Миколайович (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ", вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000 (UA)</p>
---	---

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ЧЕТВЕРНОГО ХАЛЬКОПІРИТУ $CuAlInSe_2$

(57) Реферат:

Спосіб синтезу тонких плівок на основі четверного халькопіриту $CuAlInSe_2$, що включає вплив біполярного джерела імпульсів високої напруги наносекундної тривалості, згідно з корисною моделлю використовують явище вибухової емісії неоднорідностей на поверхні алюмінієвого електрода та електрода на основі потрійного халькопіриту $CuInSe_2$ у сильному електричному полі, що створює потік парів алюмінію, міді, індію, селену, які конденсуються у формі тонкої плівки четверного халькопіриту на встановлений поблизу діелектричній підкладці.



Фіг. 1

UA 147230 U

Корисна модель належить до фізики низькотемпературної газорозрядної плазми та може застосовуватись в газорозрядних системах синтезу тонких наноструктурованих плівок на основі четверного халькопіриту CuAlInSe_2 , які перспективні для використання в сонячних елементах.

Відомий спосіб синтезу полікристалічних плівок на основі сполуки халькопіриту CuInSe_2 методом вакуумного термічного випаровування з відповідного полікристалічного зразка чи порошку [1]. Випаровування відбувається у вакуумній камері, відпомпованій до залишкового тиску повітря 10^{-6} мм рт. ст. Випарником служив графітовий циліндр, який міг нагріватись до температури 1350°C . Температура підкладки, яка розміщувалась над випарником на віддалі 20-40 см, складала $300-450^\circ\text{C}$. При випаровуванні протягом часу 15 хвилин та температурі випарника в межах $900-1350^\circ\text{C}$ і температурі підкладки $300-450^\circ\text{C}$ товщина плівки складала 1-1,5 мкм. Невеликі зміни температури осадження плівки (в межах 25°C) викликали помітні зміни довгохвильової границі і максимуму фотоперетворення, що вказує на важливість температурної стабілізації параметрів синтезу плівки, оскільки при цьому можуть проявлятися відхилення складу плівки від складу вихідного матеріалу, розміщеному у випарнику.

Основними недоліками такого способу є необхідність у підтримці високого вакууму при високій температурі випарника, необхідність у температурній стабілізації процесу синтезу тонких плівок, а також необхідність у підігріві підкладок.

Як найближчий аналог вибрано спосіб синтезу плівок халькопіриту з використанням процесу послідовної селенізації металевих прекурсорів, що випаровуються [2]. Таким способом були синтезовані полікристалічні $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ тонкі плівки зі структурою та орієнтацією халькопіриту. В них енергія забороненої зони збільшувалась у міру зростання відносного вмісту алюмінію в сплаві.

Кращі сонячні елементи на основі $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ мають ККД на рівні 6,5 %, при оптимальному відносному вмісті алюмінію $\text{Al}/(\text{In}+\text{Al})\approx 0,2$. Порівняння цих значень з аналогічними величинами, виготовленими без алюмінію, показали значне збільшення ефективності пристрою. Ці дані підтвердили значне покращення ефективності пристрою внаслідок збільшення ширини забороненої зони поглинача в четверних сплавах типу $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$, що приводить до кращого узгодження спектра сонячного випромінювання і спектрів поглинання четверного халькопіриту.

Основним недоліком такого способу синтезу плівок четверного халькопіриту є використання високовакуумної техніки, а також необхідність в підігріві до високих температур у процесі послідовної селенізації металевих прекурсорів, що випаровуються.

В основу корисної моделі поставлена задача, яка полягає у вдосконаленні способу синтезу тонких плівок четверного халькопіриту CuAlInSe_2 , покращенні умов і здешевленні процесу синтезу за рахунок застосування перенапруженого наносекундного розряду атмосферного тиску між алюмінієвими електродами і електродом на основі потрійного халькокопіриту з ектонним механізмом їх розпорощення в азоті атмосферного тиску. Таким чином відпадає потреба у застосуванні вакуумної техніки.

Поставлена задача вирішується таким чином, що запропоновано спосіб синтезу тонких плівок на основі четверного халькопіриту CuAlInSe_2 , що включає вплив біполярного джерела імпульсів високої напруги наносекундної тривалості, у якому, згідно з корисною моделлю, використовують явище вибухової емісії неоднорідностей на поверхні алюмінієвого електрода та електрода на основі потрійного халькопіриту CuInSe_2 у сильному електричному полі, що створює потік парів алюмінію, міді, індію, селену, які конденсуються у формі тонкої плівки четверного халькопіриту на встановленій поблизу діелектричній підкладці.

У найсприятливішому прикладі реалізації способу діелектрична підкладка встановлюється на відстані 2-4 см від центра віддалі між алюмінієвими електродами.

Для збудження перенапруженого, біполярного розряду наносекундної тривалості в азоті атмосферного тиску між кінчиком сферичного електрода, виготовленого з алюмінію, і таким же електродом, виготовленим зі сполуки CuInSe_2 , застосовувався генератор біполярних наносекундних імпульсів високої напруги з резонансною перезарядкою накопичувального малоіндуктивного конденсатора ємністю 1540 пФ. Тривалість імпульсів напруги складала 50-100 нс, а їх амплітуда досягала $\pm 20-60$ кВ. Комутатором у модуляторі служив водневий імпульсний тиратрон ТГІІ-1000-25.

Спектри випромінювання розряду реєструвались із використанням монохроматора МДР-2 і фотопомножувача "ФЭУ-106". Спектрофотометр попередньо калібрувався за випромінюванням дейтерієвої і "банд" ламп, що дозволяло в спектральній області 200-650 нм реєструвати відносні інтенсивності спектральних ліній.

Схема плазмохімічного реактора з синтезу тонких плівок оксиду алюмінію наведена на Фіг. 1. Реактор складався з діелектричного корпусу розрядної камери (1), кріплення підкладки для наплення (2), системи регулювання віддалі між електродами (3), електрода з алюмінію і

електрода із потрійного халькопіриту CuInSe_2 (4), газової ділянки, в якій відбувається розпилення матеріалу електродів (5), кварцової підкладки для напилення тонких плівок четверного халькопіриту (6), тонкої плівки четверного халькопіриту CuAlInSe_2 (7). Віддаль між електродами складала 1 мм, тому сильнострумовий розряд наносекундної тривалості запалювався при значній перенарузі розрядного проміжку, коли в ньому формується пучок втікаючих електронів з енергією електронів 20-40 кВ. Під дією цього пучка і супутнього рентгенівського випромінювання розряд в газах атмосферного тиску навіть при досить неоднорідному розподілі напруженості електричного поля між електродами з радіусами заокруглення напівсферичних робочих поверхонь (~3 мм) був досить однорідним при частотах слідування імпульсів 40-1000 Гц. В сильному електричному полі між електродом з алюмінію і електродом із потрійного халькопіриту CuInSe_2 відбуваються мікрОВибухи нанОВістер на поверхні електродів, що сприяло внесенню парів алюмінію, парів потрійного халькопіриту і продуктів його розпаду (Cu, In, Se) в плазму перенапруженого наносекундного розряду і осадженню їх на діелектричній підкладці у вигляді тонкої плівки на основі четверної сполуки CuAlInSe_2 .

Дослідження спектрів пропускання синтезованих плівок четверного халькопіриту проводилось з використанням спектрального комплексу на базі монохроматора МДР-23 при кімнатній температурі в діапазоні довжин хвиль 200-850 нм. Оптична схема комплексу приведена на Фіг. 2. Вона включала: досліджуваний зразок (8); вимірювальну камеру (9); комбіноване джерело світла (10), кварцовий конденсор (11); світлофільтри (12); монохроматор МДР-23 (13); фотоелектронний помножувач (ФЭУ-100) (14) автоматизовану систему реєстрації випромінювання (15). Комбіноване джерело світла (10) дозволяє зручно змінювати теплову лампу з нагрітим вольфрамовим електродом на газорозрядну дейтерієву лампу ДДС-30. Випромінювання ламп збиралось кварцовим конденсором (11) і фокусувалось на вхідній щілині монохроматора МДР-23 (13). Монохроматизоване випромінювання потрапляло на досліджуваний зразок із плівкою (8), який встановлювався на держаку вимірювальної камери (9). Інтенсивність пропущеного зразком випромінювання вимірювалась із використанням фотоелектронного помножувача (ФЭУ-100) (14) за допомогою автоматизованої системи реєстрації випромінювання (15).

Спосіб реалізується таким чином:

При поданні імпульсів високої напруги на електрод з алюмінію і електрод із потрійного халькопіриту CuInSe_2 в середовищі азоту атмосферного тиску запалюється дифузний, просторово однорідний розряд наносекундної тривалості. В сильному електричному полі в околі нанОВістер, які є завжди на поверхнях невідполірованих металевих чи напівпровідникових електродів, починається інтенсивна автоелектронна емісія електронів, яка закінчується мікрОВибухом вістер і вводом парів алюмінію, парів сполуки CuInSe_2 , яка при руйнуванні в плазмі служить джерелом атомів міді, індію і селену, в розрядний проміжок і навколишній простір, де розміщена кварцова підкладка, на якій і формується тонка плівка на основі четверної сполуки CuAlInSe_2 . При великій густині струму та малій густині парів алюмінію та продуктів деструкції потрійного халькопіриту (парів міді, індію і селену) плазма випромінює УФ випромінювання переважно на переходах атомів міді й алюмінію в спектральному діапазоні 200-300 нм. Це випромінювання асистує процес синтезу наноструктурованої плівки четверного халькопіриту і в початкові моменти здійснює очистку поверхні підкладки, що сприяє збільшенню адгезії плівки до діелектричної підкладки.

На Фіг. 3 наведені осцилограми імпульсів струму, напруги та імпульсної потужності перенапруженого наносекундного розряду між електродами з алюмінію і халькопіриту при тиску азоту 101,3 кПа та при міжелектродній віддалі 1 мм ($f=100$ Гц). В експерименті реєструвались осциляції напруги на розрядному проміжку з напівперіодом близьким до 7-10 нс, які зумовлені неузгодженістю вихідного опору модулятора імпульсів високої напруги з навантаженням.

Максимальна величина спаду напруги на розрядному проміжку складала 10-25 кВ, враховуючи додатну та від'ємну амплітуду напруги. Максимальна амплітуда струму досягала 300 А. Найбільша величина імпульсної потужності розряду досягала в перші 110-130 нс з моменту його запалювання та досягала 5 МВт. Зростання тиску азоту від 13,3 до 101,3 кПа приводило до збільшення максимальної імпульсної потужності з 0,8 до 5,0 МВт, а енергія окремого електричного імпульсу, при цьому, теж збільшувалась з 75,1 до 410,7 до мДж, тобто зростала в 5,5 разу.

Спектр випромінювання плазми і результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних ліній атома, однозарядного іона алюмінію, а також спектральних ліній і молекулярних смуг продуктів розпаду молекули CuInSe_2 в плазмі перенапруженого

наносекундного розряду між електродом з алюмінію і халькопіриту при тиску азоту, рівному 101 кПа, приведені на Фіг. 4 і в таблиці.

Таблиця

Результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних ліній атома, однозарядного іона алюмінію, спектральних ліній продуктів розпаду молекули халькопіриту (атомів і іонів Cu, In, Se) та спектральних смуг молекули азоту в перенапруженому наносекундному розряді, що запалювався при тиску азоту 101,3 кПа

№	$\lambda_{\text{табл.}}$, нм	$I_{\text{експ.}}$ відн.од.	Об'єкт	$E_{\text{нижн.}}$, еВ	$E_{\text{верх.}}$, еВ	Терм _{нижн}	Терм _{верх}
1	214,89	3,88	Cu I	1,39	7,18	4s ² 2D	5f 2F°
2	218,17	2,33	Cu I	0,00	5,68	4s 2S	4p' 2P°
3	219,56	3,41	Cu II	8,78	14,43	4p 3D°	4d 3F
4	219,95	2,32	Cu I	1,39	7,02	4s ² 2D	4p" 2D°
5	221,45	2,34	Cu I	1,39	6,98	4s ² 2D	4p" 2P°
6	225,80	2,5	Al I	0,00	5,49	3p 2P°	7s 2S
7	239,07	1,08	Al II	13,07	18,26	4p 3P°	10d 3D
8	261,83	0,92	Cu I	1,39	6,12	4s ² 2D	5p 2P°
9	284,02	1,66	Al I	4,02	8,39	3d 2D	3d 2D°
10	306,34	1,3	Cu I	1,64	5,68	4s ² 2D	4p' 2P°
11	308,21	1,59	Al I	0,00	4,02	3p 2P°	3d 2D
12	309,27	2,30	Al I	0,01	4,02	3p 2P°	3d 2D
13	313,60	0,86	N ₂	Друга додатна система C ³ Π _u ⁺ -B ³ Π _g ⁺ (2; 1)			
14	315,93	0,80	N ₂	Друга додатна система C ³ Π _u ⁺ -B ³ Π _g ⁺ (1; 0)			
15	324,75	2,6	Cu I	0	3,82	4s 2S	4p 2P°
16	327,39	2,38	Cu I	0	3,39	4s 2S	4p 2P°
17	329,05	2,03	Cu I	5,07	8,84	4p' 4F°	4d' 4F
18	337,13	1,27	N ₂	Друга додатна система C ³ Π _u ⁺ -B ³ Π _g ⁺ (0; 0)			
19	344,60	1,25	N ₂	Друга додатна система C ³ Π _u ⁺ -B ³ Π _g ⁺ (4; 5)			
20	353,67	0,73	N ₂	Друга додатна система C ³ Π _u ⁺ -B ³ Π _g ⁺ (1; 2)			
21	357,69	1,67	N ₂	Друга додатна система C ³ Π _u ⁺ -B ³ Π _g ⁺ (0; 1)			
22	371,05	0,77	N ₂	Друга додатна система C ³ Π _u ⁺ -B ³ Π _g ⁺ (2; 4)			
23	375,54	0,84	N ₂	Друга додатна система C ³ Π _u ⁺ -B ³ Π _g ⁺ (1; 3)			
24	380,49	0,71	N ₂	Друга додатна система C ³ Π _u ⁺ -B ³ Π _g ⁺ (0; 2)			
25	394,30	2,08	N ₂	Друга додатна система C ³ Π _u ⁺ -B ³ Π _g ⁺ (2; 5)			
26	394,40	2,57	Al I	0,00	3,14	3p 2P°	4s 2S
27	396,15	2,94	Al I	0,01	3,14	3p 2P°	4s 2S
28	402,26	1,95	Cu I	3,79	6,87	4p 2P°	5d 2D
29	405,67	1,78	Al II	15,47	18,52	3s4d 1D	3s1p 1P ₀
30	409,48	2,7	N ₂	Друга додатна система C ³ Π _u ⁺ -B ³ Π _g ⁺ (4; 8)			
31	410,17	1,4	In I	-	3,02	5s ² 5p 2P°	5s ² 6s 2S _{1/2}
32	420,05	1,58	N ₂	Друга додатна система C ³ Π _u ⁺ -B ³ Π _g ⁺ (2; 6)			
33	423,65	1,85	N ₂	Друга додатна система C ³ Π _u ⁺ -B ³ Π _g ⁺ (1; 2)			
34	434,36	1,27	N ₂	Друга додатна система C ³ Π _u ⁺ -B ³ Π _g ⁺ (0; 4)			
35	441,67	2,18	N ₂	Друга додатна система C ³ Π _u ⁺ -B ³ Π _g ⁺ (3; 8)			
36	451,13	3,56	In I	0,27	3,02	5s ² 5p 2P°	5s ² 6s 2S _{1/2}
37	459,97	2,76	N ₂	Друга додатна система C ³ Π _u ⁺ -B ³ Π _g ⁺ (2; 4)			
38	500,515	4,41	N II	25,50	27,97	3s 5P	3p 5P°
39	515,83	1,50	Cu I	5,69	8,09	4p' 2P°	5s' 2D
40	556,69	1,22	Se II				
41	566,66	2,9	N II	18,46	20,65	2s ² 2p 3s 3P°	2s ² 2p 3p 3D
42	618,86	2,66	Cu II	14,99	16,99	4p" 1D°	5d 3F

5 При тиску азоту 103,3 кПа всі спектральні лінії атомів і іонів, продуктів матеріалу електродів і розпаду молекул азоту в плазмі, спостерігались на фоні неперервного випромінювання, яке може бути зумовлено тепловим і рекомбінаційним випромінюванням плазми.

Атоми міді й індію найменше зв'язані в молекулі халькопіриту, тому лінійна частина спектра випромінювання плазми зумовлена, переважно, окремими спектральними лініями атомів і однозарядних іонів міді й індію. Спектр випромінювання газової складової найбільше проявлявся при атмосферному тиску азоту і складався переважно з інтенсивних смуг другої додатної системи молекули азоту в спектральному інтервалі 280-390 нм, що характерно для дифузної стадії перенапруженого наносекундного розряду, а також окремих спектральних ліній N1, N11.

Виходячи з цього, в спектрах випромінювання плазми парогазових сумішей на основі алюмінію, продуктів дисоціації молекули халькопіриту, молекули азоту і продуктів її дисоціації спектр випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду в спектральному інтервалі 200-240 нм складався з групи близько розташованих спектральних ліній атома й однозарядного іона міді, а також ліній атома й однозарядного іона алюмінію (таблиця).

Група інтенсивних спектральних ліній і смуг розташована в спектральному діапазоні 250-390 нм (таблиця). Для даної ділянки спектра найбільш характерними були спектральні лінії атомів міді й індію, а також яскраві смуги другої додатної системи молекули азоту. Наявність інтенсивних смуг молекули азоту системи $C^3P_u^+ - B^3P_g^+$ вказує на те, що на функції розподілу електронів за енергіями присутні й електрони, енергії яких знаходяться в діапазоні 9-18 еВ, і які є відповідальними за випромінювання молекули азоту в спектральному діапазоні 290-410 нм.

Випромінювання атомів індію у видимій ділянці довжин хвиль було представлено спектральними лініями 410,17; 451,13 нм In I. В спектрі випромінювання плазми проявлялась також характеристична спектральна лінія з довжиною хвилі 500,5 нм N II. Характеристичні спектральні лінії атома міді видимого діапазону спектра 510,55; 515,83; 521,04; 556,69 нм Cu I були малоінтенсивними. В червоній області спектра за інтенсивністю виділялась спектральна лінія однозарядного іона міді 618,86 нм Cu II, інтенсивність якої збільшувалась майже в два рази при збільшенні тиску азоту з 13,3 до 101,3 кПа.

У жовто-червоній ділянці в спектрі випромінювання плазми зареєстровано континуум, інтенсивність якого зростала при збільшенні довжини хвилі в діапазоні 550-665 нм, на фоні якого спостерігались окремі спектральні лінії малої інтенсивності та молекулярні смуги, що можуть бути віднесені до випромінювання молекул селену і продуктів їх дисоціації в плазмі.

Характерні спектри пропускання чистої підкладки (0), чистого кварцового скла (1) і тонких халькопіритових плівок на основі сполуки $CuAlInSe_2$ (2,3), які були синтезовані в розряді при тисках азоту, відповідно, при тисках азоту 13,3 і 101,3 кПа протягом 3 год. (при частоті слідування імпульсів напруги 40 Гц), приведені на Фіг. 5.

Синтезована плівка характеризувалась низьким пропусканням випромінювання у діапазоні довжин хвиль 200-500 нм. Пропускання синтезованих зі складових плазми алюмінію і продуктів розпаду молекули потрійного халькопіриту тонких плівок, в порівнянні з пропусканням підкладки, зменшувалось до 3-4 разів і для плівки, яка була синтезована із використанням перенапруженого наносекундного розряду в азоті було мінімальним при атмосферному тиску. Форми спектрів пропускання плівок, синтезованих при тисках азоту 13,3 і 101,3 кПа, були близькими. Зменшення пропускання тонкої плівки, яка була синтезованою при атмосферному тиску азоту в порівнянні з пропусканням плівки, синтезованої при тиску азоту 13,3 кПа, може бути зумовлено меншою товщиною плівки, що була синтезована при низькому тиску газу, оскільки енергетичний внесок в плазму при атмосферному тиску азоту переважав у 5,5 разу відповідний внесок при тиску азоту 13,3 кПа тому кількість розпиленої речовини матеріалу електродів була більшою при атмосферному тиску азоту.

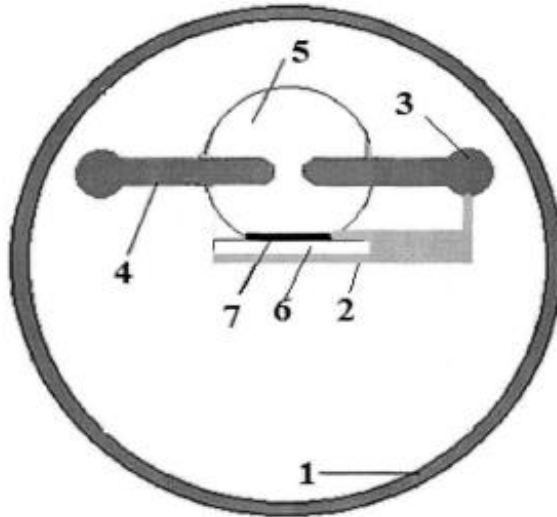
Джерела інформації:

1. Рудь В.Ю. Рудь Ю.В. Фотопровідність плінок $CuInSe_2$ //Физика и техника полупроводников. - 1997. Т. 31, № 11. - С. 1336-1339. - Аналог.

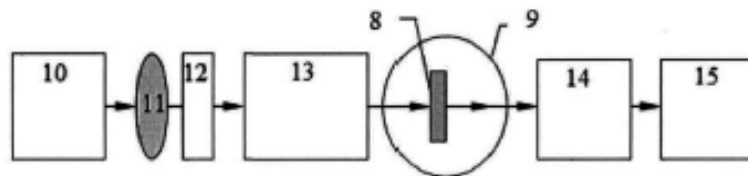
2. J. Lopez-Garcia, M. Placidi, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, M. Espindola et all $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$ thin film solar cells with depth gradient compositions prepared by selenization of evaporated metallic precursors //Solar Energy Materials & Solar Cells. 2015. Vol. evaporated 132. P. 245-251. - Найближчий аналог.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

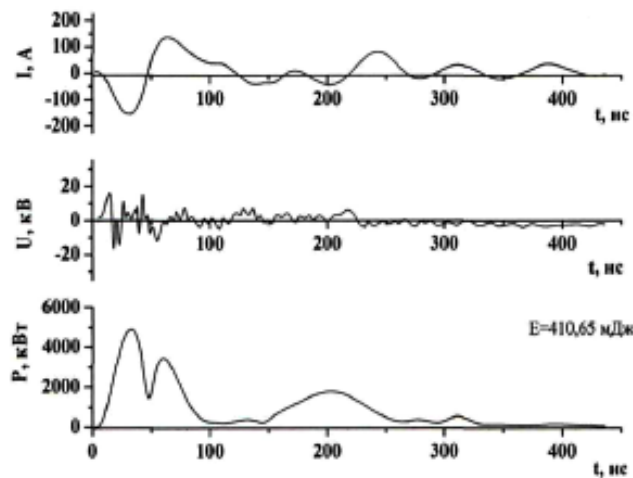
1. Спосіб синтезу тонких плівок на основі четверного халькопїриту CuAlInSe_2 , що включає вплив біполярного джерела імпульсів високої напруги наносекундної тривалості, який **відрізняється** тим, використовують явище вибухової емісії неоднорідностей на поверхні алюмінієвого електрода та електрода на основі потрійного халькопїриту CuInSe_2 у сильному електричному полі, що створює потік парів алюмінію, міді, індію, селену, які конденсуються у формі тонкої плівки четверного халькопїриту на встановленій поблизу діелектричній підкладці.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що діелектрична підкладка встановлюється на відстані 2-4 см від центра віддалі між алюмінієвим і халькопїритовим CuInSe_2 електродами.



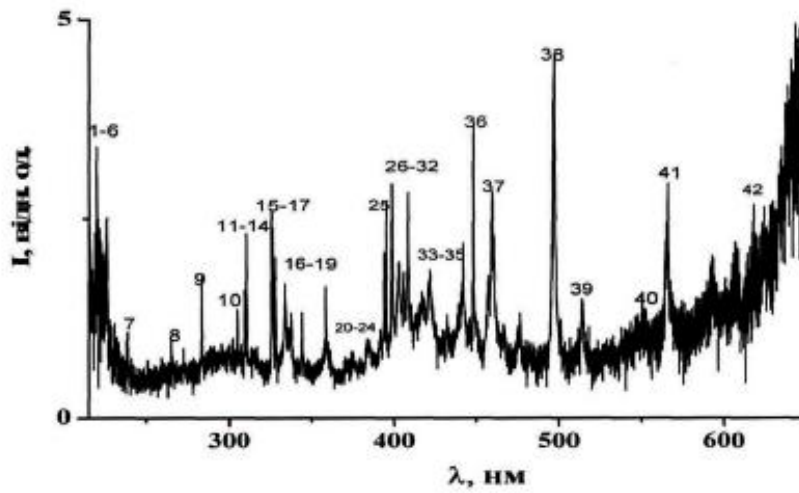
Фіг. 1



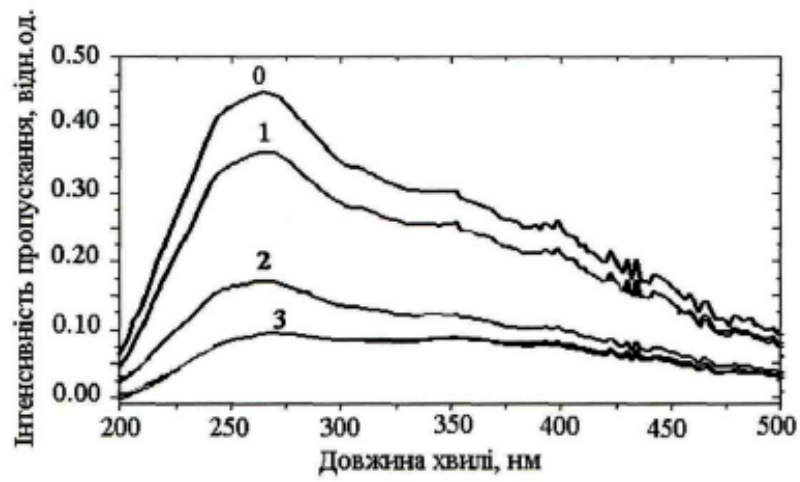
Фіг. 2



Фіг. 3



Фіг. 4



Фіг. 5