

УКРАЇНА



ПАТЕНТ

НА ВІНАХІД

№ 127146

**СПОСІБ СИНТЕЗУ ТОНКИХ ПЛІВОК ХАЛЬКОПРИТУ В
БЕЗКИСНЕВОМУ ГАЗОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ**

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі України винаходів 17.05.2023.

Директор
Державної організації «Український
національний офіс інтелектуальної
власності та інновацій»

О.П. Орлюк





УКРАЇНА

(19) UA (11) 127146 (13) C2

(51) МПК (2023.01)

H01L 31/16 (2006.01)

C23C 14/32 (2006.01)

C01G 3/00

B82Y 40/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2019 10319</p> <p>(22) Дата подання заявки: 11.10.2019</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 18.05.2023</p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: 10.04.2020, Бюл.№ 7</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 17.05.2023, Бюл.№ 20</p>	<p>(72) Винахідник(и): Шуаїбов Олександр Камілович (UA), Миня Олександр Йосипович (UA), Гомокі Золтан Тиберійович (UA), Грицак Роксолана Володимирівна (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> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: RU 2212080 C2, 10.09.2003 WO 1994007269 A1, 31.03.1994 JP 2008078619 A, 04.03.2008 Характеристики і параметри плазми перенапруженого наносекундного розряду в повітрі з малими домішками парів перехідних металів / О. К. Шуаїбов, А. Й. Миня, М. П. Чучман та ін. // Укр. фіз. журнал. – 2018. – Т. 63, № 9. – С. 790-801 Kim K.H. Preparation and characterization of sputtered CuInSe₂ thin films using a single target composed of a mixture CuSe and InSe binary selenides powders / K.H. Kim, R.A. Wibowo // Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices. – 2008. – P. 253-256 Characteristics and parameters of nanosecond air discharge plasma between chalcopyrite electrodes / A.K. Shuaibov, G.E. Laslov, A.I. Minya et al. // Tech. Phys. Lett. – 2014. – Vol. 40. – P. 943-945 Formation of CuIn(S, Se)₂ thin film by thermal diffusion of sulfur and selenium vapors into Cu-In alloy within a closed graphite container/ F. Adurodija, J. Song, I. Asia, K. Yoon // Solar energy materials and solar cells. – 1999. – V. 50. – P. 287-297</p>
--	--

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ ТОНКИХ ПЛІВОК ХАЛЬКОПІРИТУ В БЕЗКИСНЕВОМУ ГАЗОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ

(57) Реферат:

UA 127146 C2

UA 127146 C2

Винахід належить до фізики низькотемпературної плазми й нанотехнологій.
Спосіб синтезу тонких плівок халькопіриту в безкисневому газовому середовищі, який здійснюють за допомогою біполярного джерела імпульсів високої напруги наносекундної тривалості. Для синтезу плівок використано явище вибухової емісії неоднорідностей поверхні халькопіритових електродів в сильному електричному полі, яка створює потік пари матеріалу електродів, який в подальшому конденсується в формі тонкої плівки на встановленій поблизу діелектричній підкладці.
Одержані тонкі плівки халькопіриту в безкисневих газових середовищах мають низькі показники пропускання світла.

Винахід належить до фізики низькотемпературної газорозрядної плазми та може застосовуватись в газорозрядних системах синтезу тонких плівок на основі халькопіриту (CuInSe_2), які перспективні для використання в фотовольтаїчних пристроях (сонячні батареї тощо).

5 Відомим є 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. Випаровувачем служив графітовий циліндр, який міг нагріватись до температури 1350°C . Температура підкладки, яка розміщувалась над випаровувачем на віддалі 20-40 см, складала $300-450^\circ\text{C}$. При випаровуванні протягом часу 15 хвилин і температурі випаровувача 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.

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

15 Найбільш близьким за технічною суттю та ефектом, який досягається, є спосіб синтезу плівок халькопіриту з використанням лазерної плазми [2]. Як мішень використано кристали твердих розчинів $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, які були синтезовані і піддані направленій кристалізації в вертикальній однозонній печі. Для лазерного випаровування мішені було використано промисловий лазер ГОС-1001, що працював в режимі вільної генерації (довжина хвилі генерації - 1,06 мкм, тривалість імпульсу генерації - 0,001 с). Частота слідування лазерних імпульсів складала 300 Гц при енергії в імпульсі 150-180 мДж. Синтез тонких плівок проводився у вакуумній камері при залишковому тиску повітря 2×10^{-5} Па, швидкість конденсації речовини складала $(2-4) \times 10^4$ нм/с. Температура підкладки з скла Corning 7059 підтримувалась постійною в діапазоні $790-810$ К. Товщина осаджених плівок халькопіриту складала 0,6-1,5 мкм.

20 Основним недоліком такого способу синтезу плівок халькопіриту є використання високовакуумної техніки і вартісне лазерне обладнання, а також необхідність в підігріві підкладки зі скла.

25 Задача винаходу полягає у вдосконаленні способу синтезу тонких плівок халькопіриту і здешевлення цього процесу за рахунок застосування перенапруженого наносекундного розряду атмосферного тиску між напівпровідниковими електродами з ектонним механізмом їх розпорощення в безкисневому середовищі. Пристрій потребує відкачування лише форвакуумною помпою до залишкового тиску повітря 5-10 Па і використання маловартісних газів типу Азоту або Аргону.

30 Поставлена задача вирішується таким чином, що запропоновано спосіб синтезу тонких плівок халькопіриту в безкисневому газовому середовищі, що включає біполярне джерело імпульсів високої напруги наносекундної тривалості, який відрізняється тим, що для синтезу плівок використовують явище вибухової емісії неоднорідностей поверхні халькопіритових електродів у сильному електричному полі, що створює потік пари матеріалу електродів, який конденсується в формі тонкої плівки на встановленій поблизу діелектричній підкладці.

35 У найсприятливішому прикладі реалізації способу діелектрична підкладка встановлюється на відстані 2-4 сантиметри від центра віддалі між електродами розряду.

40 Для збудження перенапруженого, біполярного розряду наносекундної тривалості в Азоті чи Аргоні атмосферного тиску між кінчиками сферичних електродів, виготовлених із 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 в модуляторі служив водневий імпульсний тиратрон ТГІІ-1000-25.

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

50 Схема реактора з синтезу тонких плівок халькопіриту наведена Фіг. 1. Реактор складався з герметичного корпусу розрядної камери (1), кріплення підкладки для наплення (2), системи регулювання віддалі між електродами (3), електродів з халькопіриту (4), газової ділянки, в якій відбувається розпилення матеріалу електродів (5), скляної підкладки для наплення тонких плівок халькопіриту (6), тонкої плівки халькопіриту (7). Віддаль між електродами складала 1 мм,

тому сильноточковий 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 прямування імпульсів 40-1000 Гц. В сильному електричному полі між електродами з халькопіриту відбуваються мікробухи нановістрь на поверхні електродів, що сприяло внесенню парів халькопіриту в плазму розряду і осадженню їх на діелектричній підкладці.

Дослідження спектрів пропускання плівок 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 (1); вимірювальну камеру (2); комбіноване джерело світла (3), кварцовий конденсор (4); світлофільтри (5); монохроматор МДР-23 (6); фотоелектронний помножувач (7) автоматизовану систему реєстрації випромінювання (8). Комбіноване джерело світла (3) дозволяє зручно змінювати теплову лампу з нагрітим вольфрамовим електродом на газорозрядну дейтерієву лампу ДДС-30. Випромінювання ламп збиралось кварцовим конденсором (4) і фокусувалось на вхідній щілині монохроматора МДР-23 (6). Монохроматизоване випромінювання потрапляло на зразок із плівкою (1), який встановлювався на держак вимірювальної камери (2). Інтенсивність пропущеного зразком випромінювання вимірювалась з використанням фотопомножувача (ФЭУ-100) (7) за допомогою автоматизованої системи реєстрації випромінювання (8).

Спосіб реалізується таким чином.

При поданні імпульсів високої напруги на електроди з халькопіриту в середовищі Азоту чи Аргону атмосферного тиску запалюється однорідний сильноточковий розряд наносекундної тривалості. В сильному електричному полі в околі нановістрь, які є завжди на невідполірованих металевих електродах, починається інтенсивна автоелектронна емісія електронів, яка закінчується мікробухом вістрь і вводом парів халькопіриту в розрядний проміжок і навколишній простір, де розміщена діелектрична підкладка, на якій і формується плівка халькопіриту. При великій густині струму і малій густині парів халькопіриту плазма випромінює жорстке УФ випромінювання в спектральному інтервалі 200-250 нм переважно на переходах атома та однозарядного іона міді. Це випромінювання асистує процес синтезу плівки і в початкові моменти здійснює очистку поверхні підкладки, що сприяє збільшенню адгезії плівки до діелектричної підкладки.

На Фіг. 3. наведена осцилограма імпульсу напруги між електродами на основі сполуки CuInSe_2 при тиску Азоту в розрядній камері 5,3 кПа ($f=100$ Гц). В експерименті реєструвались осциляції напруги на розрядному проміжку з напівперіодом, близьким до 10 нс, які зумовлені неузгодженістю вихідного опору модулятора імпульсів високої напруги з навантаженням. При збільшенні тиску Азоту до 101 кПа амплітуда імпульсів напруги додатної і від'ємної полярності зменшувалась до 40 кВ. Імпульси струму розряду мали вигляд затухаючих в часі коливань амплітудою до 150 А.

На Фіг. 4. приведена імпульсна потужність розряду при: $p(\text{Ar})=101$ (1), $p(\text{Ar})=202$ (2) та $p(\text{N}_2)=202$ (3) кПа. Основна частина електричної імпульсної потужності вносились в плазму розряду в перші 150 нс. Максимальна імпульсна електрична потужність розряду в парогазовій суміші "Аргон - пари CuInSe_2 " досягала при $p(\text{Ar})=202$ кПа і складала 10,5 МВт, а при атмосферному тиску Аргону вона зменшувалась приблизно в два рази. Найбільша імпульсна потужність в газових сумішах на основі Азоту досягала при $p(\text{N}_2)=202$ кПа і складала 9 МВт, а при $p(\text{N}_2)=101$ кПа вона зменшувалась до 7 МВт. Графічне інтегрування імпульсної потужності за часом дозволило визначити енергію одного розрядного імпульсу, яка вносились в плазму. Так, енергетичний внесок в плазму для розряду в парогазових сумішах на основі Азоту знаходився в діапазоні 350-375 мДж. Енергетичний внесок в плазму за імпульс в парогазових сумішах на основі Аргону при $p(\text{Ar})=101$ кПа був рівним 400 мДж, а при $p(\text{Ar})=202$ кПа він збільшувався до 440 мДж.

На Фіг. 5. приведено спектр випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродами з сполуки CuInSe_2 при тиску Азоту 101 кПа, а на фіг.6 відповідний спектр при тиску Аргону 101 кПа.

Спектральні лінії атомів та іонів спостерігались на фоні неперервного випромінювання плазми, яке може бути зумовлено тепловим випромінюванням плазми або рекомбінаційним її випромінюванням. Атоми Міді й Індію найменше зв'язані в молекулі халькопіриту, яка є складовою масивних електродів. Тому лінійна частина спектра випромінювання плазми

зумовлена переважно окремими спектральними лініями атомів і однозарядних іонів Міді та Індію, як і для лазерної плазми, яка формувалась на поверхні мішені з цієї сполуки в умовах вакууму.

5 Спектр випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду на основі Азоту в спектральному інтервалі 200-230 нм складався з групи близько розташованих інтенсивних спектральних ліній атома та однозарядного іона міді і ряду менш інтенсивних ліній однозарядного іона індію (спектральні лінії 1-13; Фіг. 5.). Друга інтенсивна група спектральних ліній та смуг була розміщена в спектральному діапазоні 290-410 нм (лінії і смуги 14-35). Для цієї частини спектра найбільш характерними були спектральні лінії атома міді (лінії 16, 19-24, 26, 10 33), а також інтенсивні смуги другої додатної системи молекули Азоту (смуги 14, 18, 25, 27-32, 34, 35). Наявність інтенсивних смуг молекули Азоту системи $C^3P_u^+ - V^3P_q^+$ і спектральної лінії 15 427.99 нм $Cu II$ вказує, що крім втікаючих електронів, основна частина низькоенергетична частина функції розподілу електронів за енергіями містить і електрони, енергії яких знаходяться в діапазоні 9-18 еВ і які є відповідальними за випромінювання молекули Азоту в спектральному

діапазоні 290-410 нм. Випромінювання ж атомів і однозарядних іонів індію у видимій ділянці спектра було представлено малоінтенсивними спектральними лініями 410,17; 451,13 нм $In I$ і 462,07; 609 нм $In II$.

20 Випромінювання в спектральному діапазоні 550-630 нм мало вигляд молекулярних смуг, на фоні яких реєструвались і окремі малоінтенсивні спектральні лінії атомів чи іонів. Точна ідентифікація цієї ділянки спектра вимагає використання спектрофотометра з більш високим спектральним розділенням.

25 Спектр випромінювання плазми розряду на основі аргонової пароговатої суміші в спектральному інтервалі 200-250 включав такі ж спектральні лінії, що і в плазмі Азоту. Це переважно лінії атома і однозарядного іона індію. Збільшення тиску Аргону з 101 до 202 кПа приводило до значного зменшення інтенсивності випромінювання спектральних ліній 218.17; 219.95 нм атома Міді, що може бути зумовлено зростанням поглинання УФ-випромінювання і збільшенням парціального тиску парів халькопіриту та продуктів його деструкції в розряді, оскільки при цих умовах зростає імпульсний енергетичний внесок у плазму розряду. Зокрема 30 для спектральної лінії 218.17 нм $Cu I$ нижній енергетичний рівень є основним для атома Міді, тому для неї характерним є проявлення самопоглинання. Інтенсивності ж іонних спектральних ліній Індію при збільшенні парціального тиску Аргону і енергетичного внеску в плазму переважно зростали.

35 Друга група спектральних ліній (лінії 6-15) спостерігалась на фоні неперервного випромінювання низької інтенсивності, яка слабо зростала з збільшенням довжини хвилі (Фіг. 6.). Інтенсивності цих спектральних ліній атомів Міді і Індію, а також однозарядних іонів Аргону збільшувались з збільшенням тиску Аргону, імпульсного енергетичного внеску в плазму, а значить і густини парів халькопіриту і продуктів його розпаду в розряді.

40 Для діагностики процесу напилення тонких плівок халькопіриту на тверді підкладки з скла або кварцу в режимі реального часу можливо використати наступні інтенсивні спектральні лінії атомів Міді і Індію в спектральному діапазоні 300-460 нм: 307.38 $Cu I$, 329.05 $Cu I$, 410.17 $In I$ і 451.13 нм $In I$.

45 Характерні спектри пропускання випромінювання тонкими плівками на основі сполуки $CuInSe_2$ в спектральній області 200-800 нм при різних тисках безкисневого газового середовища приведені на Фіг. 7 і 8. Пропускання тонких плівок халькопіриту, в порівнянні з пропусканням підкладки, зменшувалось близько в 2-2,5 рази і для плівки, яка була синтезована із використанням розряду в Азоті, було мінімальним при $p(N_2)=101$ кПа. Форми спектрів пропускання для плівок халькопіриту при тисках Азоту 13,3 і 101 кПа були близькими. 50 Зменшення пропускання плівки, яка була синтезованою при $p(N_2)=101$ кПа в порівнянні з пропусканням плівки, синтезованої при $p(N_2)=5,5$ кПа може бути зумовлено меншою товщиною плівки, що була синтезована при низькому тиску Азоту. Найменше пропускання світла плівками халькопіриту, яке було на порядок меншим за пропускання чистої підкладки, одержано для зразків, синтезованих у повітрі атмосферного тиску. Проте наявність Кисню в такій плазмі може 55 приводити до впровадження його в плівку, що може впливати на її характеристики.

Сильне поглинання випромінювання дейтерієвої лампи плівками халькопіриту в спектральній області (200-500) нм пов'язано з тим, що при напорошенні тонких плівок халькопіриту газорозрядним способом і використанням електродів на основі сполуки $CuInSe_2$, вони повторюють стехіометрію матеріалу електродів. Це має важливе значення при використанні синтезованих плівок у фотовольтаїчних пристроях.

При заміні газорозрядної дейтерієвої лампи на теплову, спектри пропускання цих же плівок халькопіриту були досліджені в спектральному діапазоні 400-800 нм. Проте, і в цьому випадку, основні особливості спектрів пропускання плівок халькопіриту при різних тисках Азоту і Аргону, а також при атмосферному тиску повітря корелювались із результатами, які були приведені на Фіг. 6 і 7.

Порівняння одержаних спектрів пропускання при врахуванні спектрів зонduючого випромінювання і спектрів пропускання підкладки з ходом залежності коефіцієнта поглинання від довжини хвилі зонduючого випромінювання якісно корелюються між собою, що вказує на близькість складу плівок до стехіометричного складу матеріалу електродів.

Джерела інформації:

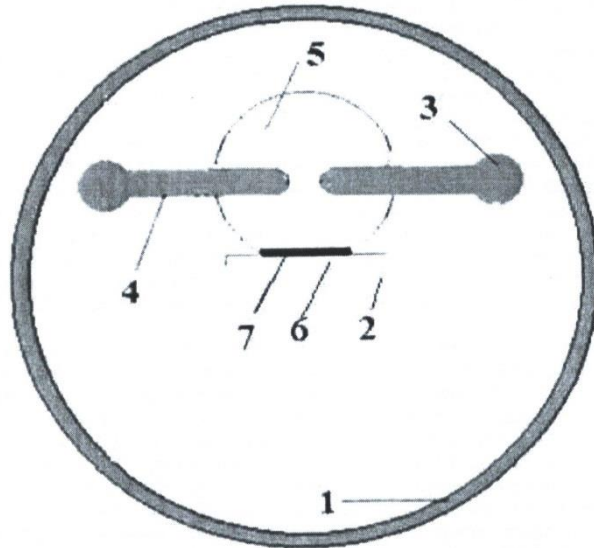
1. В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь Фотопровідність плінок CuInSe_2 // Физика и техника полупроводников. - 1997. Т. 31, № 11. - С. 1336-1339. - Аналог.

2. В.Ф. Гременок, И.В. Бондарь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Н.В. Schok Солнечные элементы на основе плінок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, полученных импульсным лазерным испарением// Физика и техника полупроводников. - 2002. Т. 36, вип. 3. - С. 360-363. – Найближчий аналог.

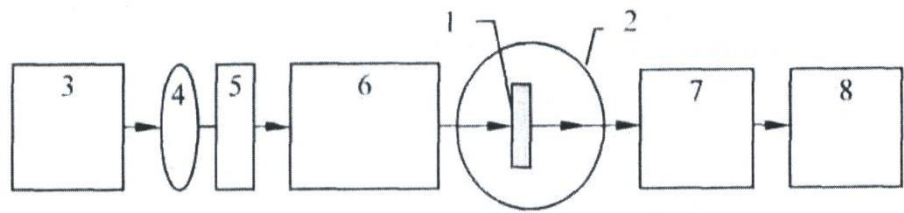
ФОРМУЛА ВНАХОДУ

1. Спосіб синтезу тонких плівок халькопіриту в безкисневому газовому середовищі, який здійснюють за допомогою біполярного джерела імпульсів високої напруги наносекундної тривалості, який відрізняється тим, що для синтезу плівок використовують явище вибухової емісії неоднорідностей поверхні халькопіритових електродів у сильному електричному полі, що створює потік пари матеріалу електродів, що конденсують в формі тонкої плівки на встановленій поблизу діелектричній підкладці.

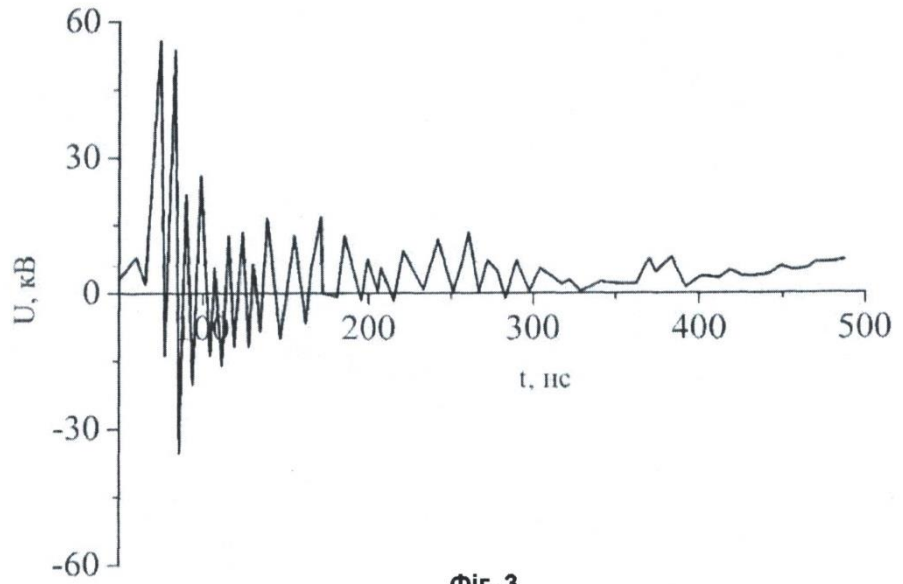
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що діелектрична підкладка встановлюється на відстані 2-4 сантиметри від центра віддалі між електродами розряду.



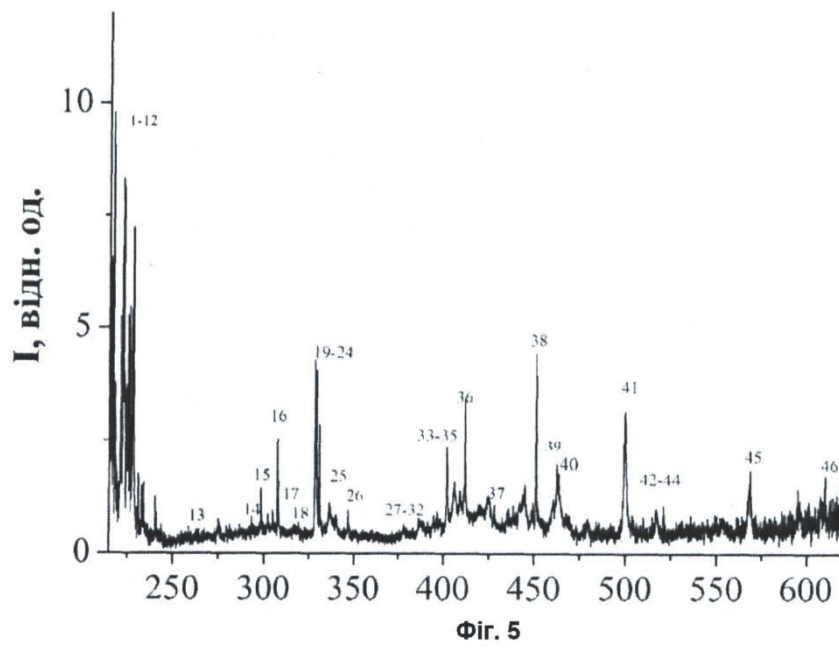
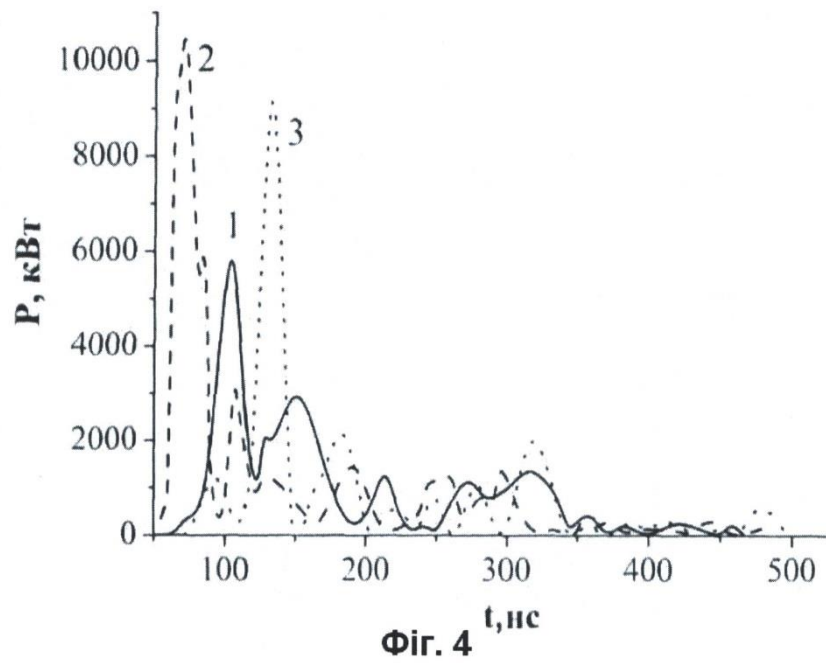
Фіг. 1

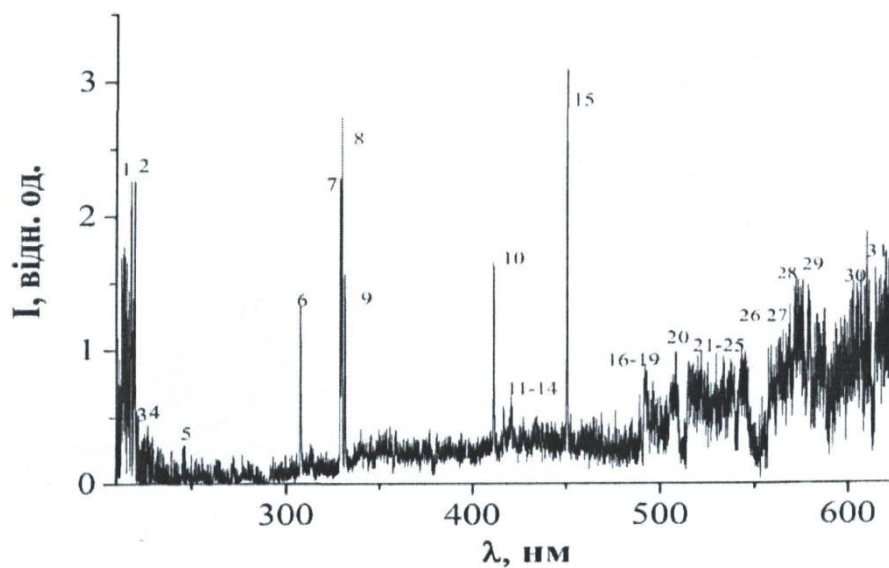


Фиг. 2

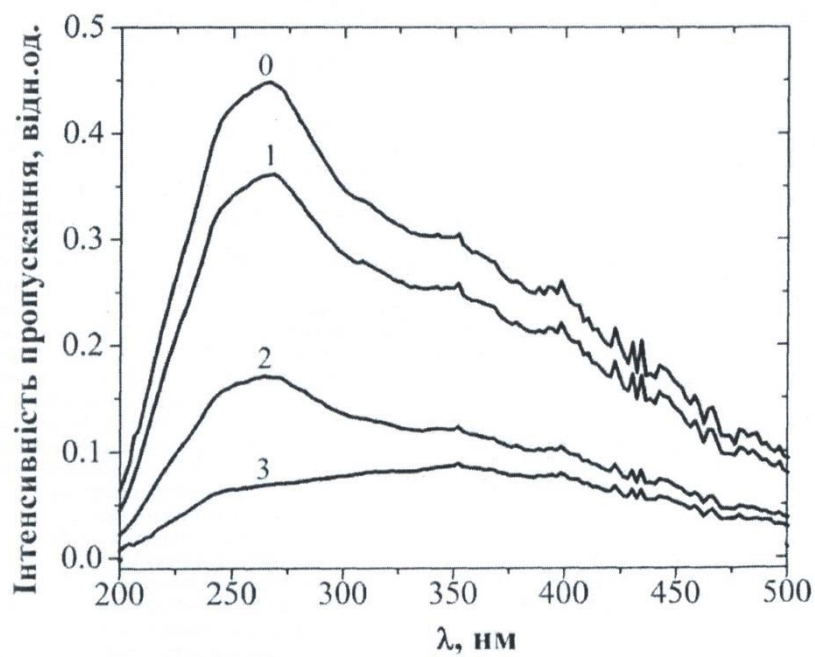


Фиг. 3





Фиг. 6



Фиг. 7