

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 01036

(22) Data de depozit: 29.10.2010

(41) Data publicării cererii:
29.06.2012 BOPI nr. 6/2012

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU METALE
NEFEROASE ȘI RARE INCDMNR - IMNR,
B-DUL BIRUINȚEI NR.102, PANTELIMON,
IF, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIATIEI, STR. ATOMIȘTILOR NR.409,
MĂGURELE, IF, RO;
• UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,
BD. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 36-46,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL DE ȘTIINȚE SPAȚIALE, STR.
ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• SOARE VASILE, BD.THEODOR PALLADY
NR.29, BL.N3-N3A, SC.A, AP.9, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BURADĂ MARIAN, STR.STRAJA NR.3,
BL.62 BIS, SC.2, AP.26, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;

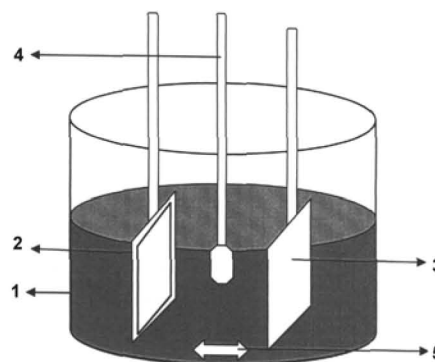
• MITRICĂ DUMITRU, BD. 1 DECEMBRIE
NR.30, BL.Z4, SC.6, PARTER, AP.66,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• CONSTANTIN IONUȚ, BD. BASARABIA
NR. 67, BL. A16, SC. A, ET. 3, AP. 10,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• ANTOHE ȘTEFAN, STR.VICINA NR.2,
BL.29, ET.1, AP.7, SECTOR 5, BUCUREȘTI,
B, RO;
• ION LUCIAN, STR.RĂUL ȘOIMULUI NR.5,
BL.27, SC.2, ET.2, AP.30, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• LUNGU PETRICĂ CRISTIAN,
CALEA MOȘILOR NR.241, BL.47, SC.3,
ET.7, AP.92, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• POROSNICU CONSTANTIN CORNELIU,
STR.GEORGE BACOVIA NR.10, SC.A,
AP.5, BACĂU, BC, RO;
• GHENESCU MARIAN, STR.RĂSĂRITULUI
NR.1, BL.118, SC.2, AP.95, ET.10, SECTOR
6, BUCUREȘTI, B, RO;
• GHENESCU VETA, STR.RĂSĂRITULUI
NR.1, BL.118, SC.2, AP.95, ET.10,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCES ELECTROCHIMIC DE OBTINERE FILME SUBȚIRI
C/S PENTRU APLICAȚII FOTOVOLTAICE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor filme subțiri din aliaje de cupru, indiu, seleniu, pentru aplicații fotovoltaice. Procedeu conform invenției se desfășoară în regim galvanostatic, într-o singură etapă, și constă în codepunerea electrochimică într-un electrolit format din soluții de sulfat de cupru, sulfat de indiu și oxid de seleniu, utilizând drept agent de complexare acidul gluconic și agenți de corectare ai pH-ului, soluții de hidroxid de sodiu și acid sulfuric, un catod din folie de kapton placată cu nichel, un anod realizat dintr-o placă de platină, și un electrod de referință, de calomel saturat, iar temperatura de lucru este de 25...40°C, tensiunea aplicată de 0,7...1 V, intensitatea curentului de 5...20 mA, timpul de depunere de 30...60 min, distanța anod-catod de 10...20 mm și raportul suprafețelor anod/ catod de 1,5...2/1.

Revendicări: 3
Figuri: 1



Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



PROCES ELECTROCHIMIC DE OBTINERE FILME SUBȚIRI CIS PENTRU APLICAȚII FOTOVOLTAICE

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unor filme subțiri din aliaje CuInSe, printr-un proces de co-depunere electrochimică pe un suport de material plastic placat cu nichel, într-o singură etapă, în regim potențiostatic, cu electrolit format din soluție de sulfat de cupru, sulfat de indiu, oxid de seleniu, utilizând agent de complexare acidul gluconic și corectori de pH soluții de hidroxid de sodiu și acid sulfuric.

La nivel mondial, piața celulelor solare este încă dominată de instalații fotovoltaice care utilizează drept semiconductori absorbanți filme de Si mono și policristalin, care prezintă o serie de dezavantaje majore: Si prezintă o bandă interzisă indirectă, este cel mai slab absorbant semiconductor folosit la celule solare și necesită cea mai mare grosime pentru a absorbi radiația solară. De aceea, este nevoie de cel puțin de 10 ori mai mult Si pentru absorbția unei fracțiuni date de lumină solară comparativ cu semiconductorii Cu(InGa)Se. Superioritatea acestor materiale derivă din următoarele caracteristici: prezintă o bandă interzisă directă, care generează o capacitate de absorbție mărită și necesită o grosime de 100 de ori mai mică decât straturile de Si, pot fi depuse pe substraturi relativ ieftine cum ar fi sticla, folii metalice, și materiale plastice, sunt depuse continuu pe suprafețe mari la temperatură mult mai scăzută (200 la 500°C vs ≈1400°C pentru c-Si), pot tolera conținuturi mai mari de impurități (necesitând deci purificări mai puțin costisitoare în cazul materiei prime) și sunt integrate cu ușurință într-un modul monolitic interconectat.

Procedeele cunoscute pentru obținerea materialelor semiconductoare CuInSe sunt: depunere epitaxială cu fascicul molecular (MBE), depunere chimică din vapori (CVD), depunere chimică din baie, evaporare, depunere în plasmă. Dintre aceste procedee, unele au fost experimentate numai la nivel laborator, însă numai două dintre ele au fost dezvoltate comercial: co-evaporarea, care permite formarea aliajului prin evaporarea simultană a Cu, In și Se din sursă, pe un substrat încălzit și procesul denumit *selenizare*, în care straturile de Cu, In, sunt depuse prin diverse metode pe un substrat, fiind încălzite apoi în prezența Se dintr-un gaz cum ar fi H₂Se sau a Se în stare de vapori, adăugând astfel cel de-al treilea constituent al aliajului. Temperaturile substratului ating de obicei valori de la 500 până la 600°C în timpul unor etape ale creșterii. De obicei sunt utilizate substraturi de sticlă acoperită cu Mo, dar sunt investigate și foițe de metal sau plastic.

Procedeele actuale de obținere a CuInSe și a altor materiale semiconductoare (CuInGaSe, CdTe) prezintă o serie de dificultăți și dezavantaje, între care: numărul mare de etape tehnologice, procesarea la temperaturi relativ înalte, condiții speciale de vid înaintat sau presiune, utilaje și echipamente complexe, (cuptoare cu flux de electroni, plasmă, etc.), controlul dificil al compoziției aliajului, prețuri de cost ridicate. În stadiu experimental, de cercetare, se află diverse procedee electrochimice de obținere filme subțiri binare (CuIn, CdTe) și ternare (CuInSe) printr-un proces de electrodepunere simultană, într-o singură etapă, sau în mai multe etape, cu depunerea ulterioară, prin alte metode fizice, a celui deal treilea element (Se, Ga, etc.). În cele mai multe cazuri, electrodepunerea simultană de straturi CIS a fost efectuată în regim potențiostatic simplu, în celule cu doi sau trei electrozi. Electroliții utilizați au fost amestecuri de sulfați, cloruri, oxizi de Se.

29-10-2010

Procedeul propus pentru obținerea de filme subțiri CuInSe printr-un proces electrochimic desfășurat în regim galvanostatic, într-o singură etapă, constă în esență în co-depunerea Cu, In și Se pe un suport catodic format dintr-un strat de Ni depus pe o folie de material plastic, utilizând drept electrolit un amestec de soluții de sulfat de Cu, sulfat de In și oxid de Se. Se obțin filme subțiri CuInSe cu grosimi de 2-5 microni și compoziții apropiate de compoziția stoechiometrică a compusului CuInSe₂, care sunt ulterior tratate termic pentru îmbunătățirea cristalinității și a compoziției fazice.

De exemplu, pentru obținerea unui film subțire CuInSe cu compoziția chimică 21% at. Cu, 26% at. In și 53% at. Se, a fost utilizat un electrolit cu o concentrație egală de sulfat de Cu și oxid de Se, sulfat de In cu o concentrație dublă, agent de complexare acidul gluconic iar filmele subțiri au fost tratate termic pentru obținerea structurii fizico-chimice finale.

Procedeul conform invenției are ca fundament procesele electrochimice de reducere a speciilor active ale metalelor ce alcătuiesc filmul subțire, procese exprimate prin reacții caracteristice care sunt prezentate în continuare.

Pentru Cu: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Cu}$, cu un potențial de descărcare $\varepsilon = +0,342 \text{ V}$

Pentru In: $\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \Leftrightarrow \text{In}$, cu un potențial de descărcare $\varepsilon = -0,338 \text{ V}$

Pentru Se: $\text{HSeO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$, cu un potențial de descărcare $\varepsilon = +0,74 \text{ V}$

Deși potențialele de descărcare ale celor trei metale sunt diferite, depunerea electrochimică simultană este posibilă datorită utilizării unor agenți de complexare care deplasează potențialul de depunere al Cu spre valori mai negative, dar și prin folosirea unor concentrații diferite ale cationilor metalelor în electrolit și a ajustărilor pH-ului.

Procedeul conform invenției, înlătură unele din dezavantajele procedeelor cunoscute de obținere filme subțiri CIS prin aceea că: este necesar un număr mic de operații până la obținerea directă a materialului semiconductor, cu consumuri energetice și de manoperă reduse; utilizează ca materii prime sulfați și oxizi în loc de metale; utilizează echipamente și instalații obișnuite, iar condițiile de operare sunt normale.

Materiile prime principale sunt formate din sulfat de cupru, sulfat de indiu, oxid de seleniu, compuși ai elementelor constituente ale filmelor CIS. Alte materiale utilizate au fost: acid gluconic, soluții corectoare de pH (soluții de hidroxid de sodiu și de acid sulfuric), alcool etilic și argon. Toate materiile prime și materialele au avut purități de min. 99%.

În cadrul procesului de electrodepunere CIS s-a utilizat o celulă de electroliză cu capacitatea de 500 cm³, cu trei electrozi. Electrocul de referință a fost constituit dintr-un electrod de calomel saturat (ECS), iar drept contraelectrod (anodul) a fost utilizată o plăcuță din platină. Electrocul de lucru (catodul) este reprezentat de un strat subțire de Ni plăcat pe o folie de kapton. Procesul de electrodepunere și monitorizare a variației tensiunii și curentului a fost realizat cu un potentiostat/galvanostat model Princeton Applied Research 263A, cu interfață PC. Celula de electroliză a fost încălzită electric pentru a menține temperatura de lucru la valorile dorite. Agitarea electrolitului s-a realizat cu ajutorul unui agitator magnetic. Parametrii principali ai procesului de electrodepunere sunt: compoziția electrolitului, tensiunea aplicată (0,7-1,0 V), intensitatea curentului (5-20 mA), timpul de depunere (15-60 min.). După procesul electrochimic, foliile depuse cu stratul subțire CIS sunt spălate cu apa bidistilată pentru îndepărtarea urmelor de electrolit și uscate în curent de Ar. Pentru îmbunătățirea cristalinității și a compoziției chimice și structurale a

filmelor CIS depuse electrochimic, acestea sunt tratate termic, la o temperatură de 300-350 °C, sub atmosferă inertă (Ar purificat).

Celula de electroliză pentru obținerea de filme subțiri CIS prin reducere electrochimică are cuva de capacitate 500cm³, confecționată din sticlă (1), catodul (2) este constituit dintr-o folie de kapton placată cu Ni pe o suprafață de 11x35, care a fost atașată mecanic de o suprafață rigidă și plană, din material izolator. Contactul electric dintre stratul de Ni și sursa de curent s-a realizat prin intermediul unei cleme metalice. Anodul(3) a fost realizat dintr-o placă din platină cu dimensiuni de 30x30x0,5 mm, iar electrodul de referință (4) a fost constituit dintr-un electrod de calomel saturat (ECS). Distanța dintre anod și catod poate fi variată funcție de necesitățile tehnologice. Pentru agitarea electrolitului în timpul procesului s-a folosit un agitator magnetic cu turație variabilă(5), cu agitator încastat în teflon.

Schița celulei de electroliză este prezentată în figura 1.

Invenția prezintă următoarele avantaje: se utilizează materii prime mai ieftine (sulfazi și oxizi metalici, în loc de metale scumpe și deficitare); procedeul implică un număr mic de operații, cu durate reduse, cu consumuri scăzute de materii prime și energie; procedeul permite obținerea de materiale semiconductoare CIS într-o singură etapă, fără a necesita depunerea ulterioară a celui de-al treilea metal-Se, printr-un procedeu dificil; filmele subțiri au o cristalinitate bună și o compoziție stoechiometrică foarte apropiată de a compusului CuInSe₂; filmele depuse electrochimic sunt omogene, compacte, au o aderență ridicată pe stratul de Ni și o grosime uniformă de 2-3 micrometri.

Se dă în continuare un exemplu de aplicare a procedurii.

Pentru obținerea unor filme subțiri CuInSe₂, cu o grosime de 2 micrometri și o compoziție corespunzătoare compusului CuInSe₂, conform invenției, se efectuează operațiile descrise în continuare. Se pregătește o cantitate de 500 cm³ de electrolit cu următoarea concentrație: CuSO₄ *5H₂O -5mM; In₂(SO₄)₃-10mM; SeO₂ -10mM. Valoarea pH-ului soluției de electrolit după preparare este de 1,8 și se corectează la valoarea de 2,5 cu soluție de NaOH (20%). Se adaugă o cantitate de 0,5 cm³ de alcool etilic, cu rolul de a diminua activitatea apei în timpul procesului de electroliză, respectiv a ionilor de hidrogen. În timpul procesului electrochimic, se elimină tendința de creștere a pH-ului prin adăugarea de H₂SO₄.

Folia de kapton placată cu Ni prin depunere din plasmă prin metoda arcului termoionic în vid este tăiată în bandă cu dimensiunile: 11 x 35 mm și înainte de a fi fixată în dispozitivul de prindere al celulei de electroliză, este degresată cu acetonă, spălată cu apă bi-distilată și uscată în curent de aer cald. După alimentarea electrolitului în cuva de electroliză se pornește procesul electrochimic, în regim potențiostatic, cu următorii parametri: tensiunea: 1V; intensitatea curentului: 10mA; temperatura de lucru: 40°C; timp de electroliză: 30min; distanța anod-catod: 20 mm. La finalul procesului, folia depusă cu stratul subțire CIS este spălată cu apă bidistilată pentru îndepărtarea urmelor de electrolit și uscată în curent de argon purificat. Ulterior, filmul de CuInSe este tratat termic, în vederea îmbunătățirii cristalinității, a aderenței pe substratul de Ni și pentru eliminarea fazelor parazite. Operația de tratament termic constă în menținerea filmului CIS la o temperatură de 350°C timp de 45 minute, în atmosferă de Ar purificat. Pentru a împiedica evaporarea Se și a In, folia de CIS este fixată într-un dispozitiv tip „sandwich” între 2 plăcuțe de sticlă strânse cu ajutorul unor cleme de oțel. În final a fost obținut un film subțire CuInSe₂ cu caracteristici chimico-structurale și electrono-optice corespunzătoare pentru utilizarea acestui material în aplicații fotovoltaice.

REVENDICĂRI

PROCES ELECTROCHIMIC DE OBȚINERE FILME SUBȚIRI CIS PENTRU APLICAȚII FOTOVOLTAICE , caracterizat prin aceea că :

1. Procedeu de obținere a unor filme subțiri CuInSe printr-un proces de codepunere electrochimică în electrolit format din soluții de sulfat de calciu, sulfat de indiu, oxid de seleniu, utilizând drept catod un strat de nichel depus pe folie de kapton , anod realizat dintr-o placă de platină și electrod de referință electrodul de calomel saturat, caracterizat prin aceea că, temperatura de lucru este 25 ± 40 °C, tensiunea aplicată $0,7 \div 1,0$ V, intensitatea curentului $5 \div 20$ mA, distanța anod-catod $10 \div 20$ mm, și raportul suprafețelor anod / catod $1,5 \div 2 / 1$, pH-ul soluției de electrolit $2 \div 2,5$, timpul de depunere $30 \div 60$ minute.

2. Un procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, în electrolit, concentrațiile speciilor active sunt : $5 \div 10$ mM $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $10 \div 30$ mM $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, $5 \div 10$ mM SeO_2 , agentul de complexare este acidul gluconic, agentul de reducere al activității apei este alcoolul etilic, iar corectorii de pH sunt soluții de NaOH și H_2SO_4 .

3. Un proces conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, pentru îmbunătățirea compoziției filmului CuInSe, a cristalinității și a aderenței pe substratul de Ni se realizează un tratament termic, sub atmosferă de Ar, la temperaturi de 350 °C, timp de 45 minute, prin introducerea filmului subțire CIS într-un dispozitiv tip „sandwich”, pentru a împiedica evaporarea Se și a In.

Figura 1. Schița celulei de electroliză

