



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01036**

(22) Data de depozit: **29/10/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/07/2016** BOPI nr. 7/2016

(41) Data publicării cererii:
29/06/2012 BOPI nr. 6/2012

(73) Titular:

- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR, BD.BIRUIŢEI NR.102, PANTELIMON, IF, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI, 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 - N3 A, SC.A, AP.9, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- BURADA 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.A 16, 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, ET.10, AP.95, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- C. SENE, B. NDIAYE, M. DIENG, B. MBOW AND H. NGUYEN CONG, "CuIn(SeS)² BASED PHOTOVOLTAIC CELLS FROM ONE-STEP ELECTRODEPOSITION", INTERNATIONAL JOURNAL OF PHYSICAL SCIENCES, VOL. 4(10), PP. 562-570, 2009; US 5501786; US 2006/0151331 A1

(54) PROCES ELECTROCHIMIC DE OBTINERE FILME SUBȚIRI
CIS PENTRU APLICAȚII FOTOVOLTAICE



RO 127532 B1

1 Inventția se referă la un proces de obținere electrochimică de filme subțiri din aliaje
2 CuInSe, depuse pe un substrat de Ni, pentru aplicații în celule solare fotovoltaice de tip CIS.

3 La nivel mondial, piața celulelor solare este încă dominată de instalații fotovoltaice
4 care utilizează drept semiconductori absorbantți filme de Si mono și policristalin, care prezintă
5 o serie de dezavantaje majore: Si prezintă o bandă interzisă indirectă, este cel mai slab
6 absorbant semiconductor folosit la celule solare, și necesită cea mai mare grosime pentru
7 a absorbi radiația solară. De aceea, este nevoie de cel puțin de 10 ori mai mult Si pentru
8 absorbția unei fracțiuni date de lumina solară, comparativ cu semiconductorii CuIn(Ga)Se.
9 Superioritatea acestor materiale derivă din următoarele caracteristici: prezintă o bandă
10 interzisă directă, care generează o capacitate de absorbție mărită, și necesită o grosime de
11 100 de ori mai mică decât straturile de Si, pot fi depuse pe substraturi relativ ieftine, cum ar
12 fi sticla, folii metalice și materiale plastice, sunt depuse continuu pe suprafețe mari, la
13 temperatură mult mai scăzută (200...500°C vs. \approx 1400°C pentru c-Si), pot tolera conținuturi
14 mai mari de impurități (necesitând deci purificări mai puțin costisitoare, în cazul materiei
15 prime) și sunt integrate cu ușurință într-un modul monolitic interconectat.

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

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

39 Este cunoscută, din brevetul **US 5501786**, o metodă de obținere a unui compus
40 CuInSe₂ prin depunere galvanică, prin crearea unui substrat conductiv electric, depunerea
41 pe substrat a unui prim strat de In sau Cu, apoi al doilea strat de Cu, încorporarea Se sub
42 formă de particule, și formarea CuInSe prin reacția termică.

43 De asemenea, se cunoaște, din brevetul **US 2006/0151331 A1**, o metodă de obținere
44 de filme subțiri de CuInGaSe, combinate prin electrodepunere realizată prin adăugarea de
45 sulfat de sodiu dodecil într-o baie de electroliză, pentru a se putea încorpora galiu în filmele
de CIGS.

În lucrarea C. Sene, B. Ndiaye, M. Dieng, B. Mbow and H. Nguyen Cong	1
“CuIn(SeS) ₂ based photovoltaic cells from one-step electrodeposition”, <i>International</i>	
<i>Journal of Physical Sciences</i> , Vol 4(10), pp. 562-570, October, 2009, este cunoscut faptul	3
că, pentru obținerea de filme subțiri fotovoltaice, policristaline, de CuInSe, depuse pe	
molibden, procesul de electrodepunere se realizează utilizând CuSO ₄ , In ₂ (SO ₄) ₃ și SeO ₂ cu	5
LiSO ₄ , și tratând cristalele în atmosferă de H ₂ S la 575°C.	
Problema tehnică va consta în codepunerea Cu, In și Se pentru obținerea de filme	7
subțiri, într-o singură etapă, pe un suport catodic cu consum energetic redus, utilizând, ca	
materii prime, sulfatați și oxizi în loc de metale.	9
Procedeul propus pentru obținerea de filme subțiri Cu-In-Se printr-un proces	
electrochimic desfășurat în regim galvanostatic, într-o singură etapă, constă în esență în	11
codepunerea 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	13
In și oxid de Se. Se obțin filme subțiri CuInSe cu grosimi de 2...5 μm și compoziții apropiate	
de compoziția stoechiometrică a compusului CuInSe ₂ , care sunt ulterior tratate termic, pentru	15
îmbunătățirea cristalinității și a compoziției fazice.	
Procedeul conform invenției are ca fundament procesele electrochimice de reducere	17
a speciilor active ale metalelor ce alcătuiesc filmul subțire, procese exprimate prin reacții	
caracteristice care sunt prezentate în continuare.	19
Pentru Cu: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$, cu un potențial de descărcare $\epsilon = + 0,342 \text{ V}$.	
Pentru In: $\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}$, cu un potențial de descărcare $\epsilon = - 0,338 \text{ V}$.	21
Pentru Se: $\text{HSeO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$, cu un	
potențial de descărcare $\epsilon = + 0,74 \text{ V}$.	23
Deși potențialele de descărcare ale celor trei metale sunt diferite, depunerea	
electrochimică simultană este posibilă datorită utilizării unor agenți de complexare ce	25
deplasează potențialul de depunere al Cu spre valori negative, dar și prin folosirea unor	
concentrații diferite ale cationilor metalelor în electrolit și ajustării valorii pH.	27
În cadrul procesului de electrodepunere CIS s-a utilizat o celulă de electroliză cu	
capacitatea de 500 cm ³ , cu trei electrozi. Electrocul de referință a fost constituit dintr-un	29
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 placat pe	31
o folie de kapton. Procesul de electrodepunere și monitorizare a variației tensiunii și	
curentului a fost realizat cu un potențiosat/galvanostat model Princeton Applied Research	33
263 A, 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	35
agitator magnetic.	
Parametrii principali ai procesului de electrodepunere sunt: compoziția electrolitului,	37
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	39
cu apă 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	41
electrochimic, acestea sunt tratate termic la o temperatură de 300...350°C, în atmosferă	
inertă (Ar purificat).	43
Invenția, comparativ cu metodele cunoscute de obținere a filmelor subțiri de aliaj	
CuInSe, prezintă următoarele avantaje:	45
- utilizează materii prime mai ieftine, respectiv, sulfatați și oxizi ai metalelor componente	
ale aliajului, în loc de metale pure, scumpe și deficitare;	47
- procedeul implică un număr mic de operații, cu durate reduse, cu consumuri scăzute	
de materii prime și energie;	49

RO 127532 B1

1 - procedeul permite obținerea de materiale semiconductoare film subțire CIS într-o
singură etapă, fără a necesita depunerea ulterioară a celui de-al treilea metal - Se, printr-un
3 procedeu dificil;

- filmele subțiri au o cristalinitate bună și o compoziție stoechiometrică foarte
5 apropiată de a compusului CuInSe_2 ;

- filmele depuse electrochimic sunt omogene, compacte, au o aderență ridicată pe
7 stratul de Ni și o grosime uniformă de 2...3 μm .

Celula de electroliză, pentru obținerea de filme subțiri CIS prin codepunere
9 electrochimică, constă dintr-o cuvă de capacitate 500 cm^3 , confecționată din sticlă 1, catodul
2 este constituit dintr-o folie de kapton placată cu Ni pe o suprafață de 11 x 35, care a fost
11 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
13 fost realizat dintr-o placă din platină cu dimensiuni de 30 x 30 x 0,5 mm, iar drept electrod
de referință 4 a fost utilizat un electrod de calomel saturat (ECS). Distanța dintre anod și
15 catod poate fi variată, în funcție de necesitățile tehnologice. Pentru încălzirea și agitarea
electrolitului, în timpul procesului s-a folosit un încălzitor-agitator magnetic cu turație
17 variabilă, cu agitator metalic încastrat în teflon 5.

Schița celulei de electroliză este prezentată în figură.

19 Pentru obținerea unor filme subțiri din aliaj CuInSe , cu o grosime de 2 μm și o
compoziție corespunzătoare compusului CuInSe_2 , conform invenției, se efectuează operațiile
21 descrise în continuare:

Se pregătește o cantitate de 500 cm^3 de electrolit cu următoarea concentrație: CuSO_4
23 $\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 5 mM; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ - 10 mM; SeO_2 - 10 mM. 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
25 adaugă o cantitate de 0,5 cm^3 alcool etilic, cu rolul de a diminua activitatea apei în timpul
procesului de electroliză, respectiv, a ionilor de hidrogen. În timpul procesului electrochimic,
27 se elimină tendința de creștere a pH-ului prin adăugarea de H_2SO_4 .

Folia de kapton placată cu Ni prin depunere din plasmă, prin metoda arcului
29 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
31 bidistilată și uscată în curent de aer cald. După alimentarea electrolitului în cuva de
electroliză, se pornește procesul electrochimic, în regim galvanostatic, cu următorii
33 parametri: tensiunea: 1 V; intensitatea curentului: 10 mA; temperatura de lucru: 40°C; timp
de electroliză: 30 min; distanța anod-catod: 20 mm. La finalul procesului, folia cu stratul
35 subțire CIS depus este spălată cu apă bidistilată, pentru îndepărtarea urmelor de electrolit,
și uscată în curent de argon purificat.

37 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
39 termic va consta în menținerea filmului CIS la o temperatură de 350°C, timp de 45 min, în
atmosfera de Ar purificat. Pentru a împiedica evaporarea Se și a In, folia de CIS este fixată
41 într-un dispozitiv tip sandviș, între 2 plăci de sticlă strânse cu ajutorul unor cleme de oțel.

În final a fost obținut un film subțire CuInSe_2 , cu caracteristici chimico-structurale și
43 electrono-optice corespunzătoare pentru utilizarea acestui material în aplicații fotovoltaice.

RO 127532 B1

Revendicări

1. Procedeu de obținere a unor filme subțiri de CuInSe prin codepunere electrolitică în soluții de sulfat de cupru, sulfat de indiu și oxid de seleniu, utilizând drept catod un strat de nichel depus pe o folie de kapton, anodul fiind realizat dintr-o placă de platină și un electrod de calomel saturat, **caracterizat prin aceea că** respectiva codepunere electrochimică are loc într-o soluție uzuală de electrolit, la care se adaugă un agent de reducere a activității apei și un agent de complexare, la o temperatură de 25...40°C, o tensiune aplicată 0,7...1 V, o intensitate a curentului de 5...20 mA, o distanță anod-catod de 10...20 mm și un raport al suprafețelor anod/catod de 1,5...2/1, codepunerea fiind urmată de un tratament termic sub atmosferă de argon, la o temperatură de 350°C, timp de 45 min.
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în soluția de electrolit, concentrațiile speciilor active sunt: 5...10 mM $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 10...30 mM $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 5...10 Mm SeO_2 , agentul de reducere al activității apei este alcoolul etilic, iar agentul de complexare este acidul gluconic.

(51) Int.Cl.

B01J 19/08 (2006.01),

C01B 19/00 (2006.01),

H01L 21/20 (2006.01)

