

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2288303

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО
ДИСЕЛЕНИДА МЕДИ И ИНДИЯ CuInSe_2**

Патентообладатель(ли): *Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет" (ГОУ СПбГПУ) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2005118244

Приоритет изобретения 14 июня 2005 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 27 ноября 2006 г.

Срок действия патента истекает 14 июня 2025 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам



Б.П. Симонов



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005118244/15, 14.06.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.06.2005

(45) Опубликовано: 27.11.2006 Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ROGACHEVA E.I. et al. Nonstoichiometry of CuInSe_2 and method of controlled atomic defects. "Journal of Physics and Chemistry of Solids", 2003, №64, p.p.1911-1915. RU 2212080 C1, 10.09.2003. JP 1152766 A, 15.06.1989. NEUMENN H. et al. Electrical properties of CuInSe_2 single crystals grown by the vertical Bridgmen technique. "Phys. (см. прод.)

Адрес для переписки:

195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая,
29, ГОУ ВПО "Санкт-Петербургский
государственный политехнический университет"

(72) Автор(ы):

Блинов Лев Николаевич (RU),
Климова Анна Михайловна (RU),
Толочко Олег Викторович (RU),
Мохаммад Ареф Хасан (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет" (ГОУ СПбГПУ)
(RU)

RU 2 288 303 C1

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ДИСЕЛЕНИДА МЕДИ И ИНДИЯ CuInSe_2

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам синтеза диселенида меди и индия CuInSe_2 и может быть использовано в электронной технике и создании солнечных элементов для преобразования солнечной энергии, обладающих низкими оптическими потерями и высоким КПД. Сущность изобретения: способ получения CuInSe_2 включает загрузку шихты в реакционную камеру, вакуумирование, герметизацию и нагревание. В качестве шихты используют CuInSe_x , где $4 \leq x \leq 8$,

ее нагрев ведут до $T_{\max} = 1000^\circ\text{C}$ до полного разложения на кристаллический CuInSe_2 и стеклообразный Se с последующим осаждением последнего в холодном конце камеры, температуру которого поддерживают при $T_{\min} < 25^\circ\text{C}$. Предложенный способ простой, дешевый и экологически чистый. Способ позволяет получить высокочистый CuInSe_2 с содержанием примесей $\leq 1 \cdot 10^{-4}$ мас.%. CuInSe_2 можно получить как в виде тонких пленок, так и порошкообразным и монокристаллическим. 1 ил.

(56) (продолжение):

status solidi", 1983, A75, №2, K199-K203. PARKES J. et al. The fabrication of p and n type single crystals of CuInSe_2 . "J. of Cryst.Growth", 1973, 20, №4, 315-318.

RU 2 288 303 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 288 303** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.

C30B 29/46 (2006.01)

C01B 19/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2005118244/15, 14.06.2005**

(24) Effective date for property rights: **14.06.2005**

(45) Date of publication: **27.11.2006 Bull. 33**

Mail address:

**195251, Sankt-Peterburg, ul.
Politekhnikeskaja, 29, GOU VPO "Sankt-
Peterburgskij gosudarstvennyj
politekhnikeskij universitet"**

(72) Inventor(s):

**Blinov Lev Nikolaevich (RU),
Klimova Anna Mikhajlovna (RU),
Tolochko Oleg Viktorovich (RU),
Mokhammad Aref Khasan (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Sankt-Peterburgskij gosudarstvennyj
politekhnikeskij universitet" (GOU SPbGPU) (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCTION OF HIGH-PURITY COPPER DISELENIDE AND INDIUM CuInSe_2**

(57) Abstract:

FIELD: methods of synthesis of copper diselenide and indium CuInSe_2 ; electronic engineering; production of solar cells for conversion of solar energy possessing low optical losses and high efficiency.

SUBSTANCE: proposed method of production of CuInSe_2 includes loading the charge into reaction chamber, evacuation, sealing and heating. Used as charge is CuInSe_x at $4 \leq x \leq 8$; heating is continued to $T_{\text{max}}=1000^\circ\text{C}$ till complete

decomposition into crystalline CuInSe_2 and vitreous Se and setting of it in cold end of chamber whose temperature is maintained at $T_{\text{min}} \leq 25^\circ\text{C}$. Proposed method makes it possible to produce high-purity CuInSe_2 at content of admixtures $\leq 1 \cdot 10^{-4}$ mass-%. CuInSe_2 may be obtained in form of thin films, powder-like and monolithic.

EFFECT: facilitated procedure; low cost; enhanced ecological safety.

1 dwg

RU 2 288 303 C1

RU 2 288 303 C1

Изобретение относится к области препаративной химии и может быть использовано в электронной технике и при создании солнечных элементов для преобразования солнечной энергии.

Известен способ получения CuInSe_2 , заключающийся в выращивании кристаллов CuInSe_2 путем селенизации сплава CuIn под контролем давления насыщенных паров селена от 5 до 25 Torr (Hiroaki Matsushita, Yukio Tojo, Takeo Takizawa. Schottky properties of CuInSe_2 single crystals grown by the horizontal Bridgman method with controlling Se vapor pressure // Journal of Physics and Chemistry of Solids, том 64, 2003 г., с.1825-1829).

Этот способ получения CuInSe_2 многоступенчатый, трудоемкий, дорогостоящий и малопроизводительный.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения CuInSe_2 , включающий прямое сплавление высокоочищенных компонентов в кварцевых ампулах, вакуумированных до $\sim 10^{-3}$ Па при температуре 1380 ± 10 К с последующим гомогенизационным отжигом при 920 ± 10 К в течение 200 часов (E.I.Rogacheva, T.V.Tavrina. Nonstoichiometry of CuInSe_2 and method of controlled atomic defects // Journal of Physics and Chemistry of Solids, том 64, 2003 г., с.1911-1915).

В этом способе используют дорогостоящие высокочистые химические реактивы, однако, способ не позволяет избавиться от примесей соединений водорода и кислорода, являющихся одним из основных источников примесной электропроводности и оптических потерь.

Задачей изобретения является получение высокочистого CuInSe_2 , обладающего низкими оптическими потерями и оптимальными электрическими свойствами.

Предложен способ получения высокочистого диселенида меди и индия CuInSe_2 , включающий загрузку шихты в реакционную камеру, вакуумирование, герметизацию и нагревание, в котором в качестве шихты используют CuInSe_x , где $4 \leq x \leq 8$, ее нагрев ведут до $T_{\max} = 1000^\circ\text{C}$ до полного разложения на кристаллический CuInSe_2 и стеклообразный Se с последующим осаждением последнего в холодном конце камеры, температуру которого поддерживают при $T_{\min} \leq 25^\circ\text{C}$.

Нагревание CuInSe_x , где $4 \leq x \leq 8$, до 1000°C обеспечивает полное разложение CuInSe_x на кристаллический CuInSe_2 и стеклообразный Se. Стеклообразующий селен поглощает все примеси. В стеклообразующем селене имеется достаточное число оборванных связей для насыщения химических связей примесей. Поэтому примесям, независимо от их химической природы, энергетически выгоднее находиться в стеклообразующем селене, чем в кристаллическом CuInSe_2 . В результате кристаллический CuInSe_2 получается высокочистым. За счет удаления примесей полученное соединение обладает вышеуказанными свойствами.

Нагревание выше температуры 1000°C нецелесообразно, так как уже при этой температуре полностью протекает реакция разложения CuInSe_x , где $4 \leq x \leq 8$, на кристаллический высокочистый CuInSe_2 и стеклообразный селен с примесями. Нагревание ниже температуры 1000°C не обеспечивает полного разложения CuInSe_x на CuInSe_2 и Se. Поддержание конца камеры при температуре $T_{\min} \leq 25^\circ\text{C}$ обеспечивает отделение легколетучих примесей вместе с селеном.

Примеры:

Для получения CuInSe_2 в качестве шихты использовали 10 г CuInSe_4 , шихту нагревали до температуры $T_{\max} = 1005^\circ\text{C}$. Температуру конца камеры поддерживали $T_{\min} = 20^\circ\text{C}$. При этом получали CuInSe_2 чистотой 99,986 мас.%. Выход CuInSe_2 составил 95%.

Для получения CuInSe_2 в качестве шихты использовали 10 г CuInSe_6 , шихту нагревали до температуры $T_{\max} = 1000^\circ\text{C}$. Температуру конца камеры поддерживали $T_{\min} = 15^\circ\text{C}$. При этом получали CuInSe_2 чистотой 99,999 мас.%. Выход CuInSe_2 составил 96%.

В приложении на чертеже (а), б) приведены рентгенограммы сплава CuInSe_6 и соединения CuInSe_2 . Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-2 с $\text{Cu}_{K\alpha}$ -

излучением. Рентгенограммы представляют зависимость распределения интенсивности рассеяния образцом излучения (дифракционные максимумы) от угла дифракции. По наличию дифракционных максимумов на определенных углах дифракции проводили идентификацию фазового состава. На чертеже а) представлена рентгенограмма для

5 CuInSe_6 . В сплаве идентифицированы две фазы: Se и CuInSe_2 .

После нагрева шихты до 1000°C избыточный Se осаждается в холодном конце камеры, забирая в себя все примеси. Рентгенограмма полученного высокочистого кристаллического CuInSe_2 представлена на чертеже б).

10 Для получения CuInSe_2 в качестве шихты использовали 10 г CuInSe_8 , шихту нагревали до температуры $T_{\text{max}}=1010^\circ\text{C}$. Температуру конца камеры поддерживали $T_{\text{min}}=25^\circ\text{C}$. При этом получали CuInSe_2 чистотой 99,999 мас.%. Выход CuInSe_2 составил 92%.

Способ позволяет получить высокочистый CuInSe_2 с содержанием примесей $\leq 1 \cdot 10^{-4}$ мас.%.
15

Предложенный способ простой, дешевый и экологически чистый. CuInSe_2 можно получить как в виде тонких пленок, так и порошкообразным и монокристаллическим.

Тонкие пленки на базе CuInSe_2 находят широкое применение для изготовления солнечных батарей, обладающих низкими оптическими потерями и высоким КПД.

Формула изобретения

20 Способ получения диселенида меди и индия CuInSe_2 , включающий загрузку шихты в реакционную камеру, вакуумирование, герметизацию и нагревание, отличающийся тем, что в качестве шихты используют CuInSe_x , где $4 \leq x \leq 8$, ее нагрев ведут до $T_{\text{max}}=1000^\circ\text{C}$ до полного разложения на кристаллический CuInSe_2 и стеклообразный Se с последующим
25 осаждением последнего в холодном конце камеры, температуру которого поддерживают при $T_{\text{min}} \leq 25^\circ\text{C}$.

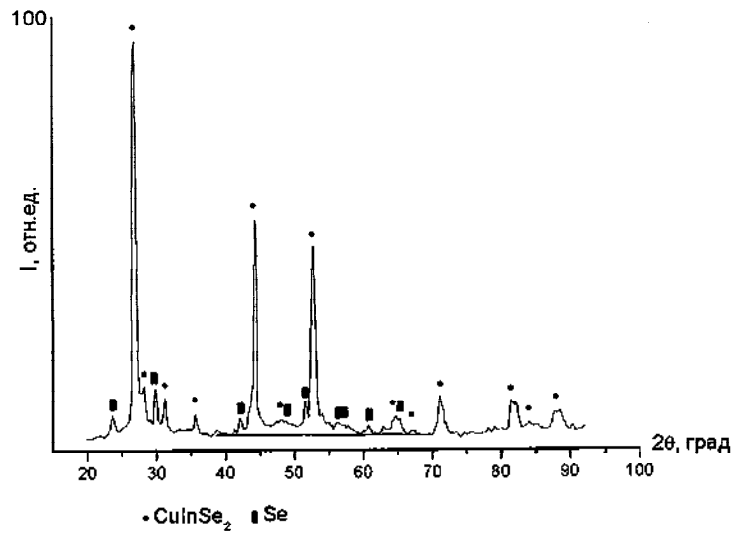
30

35

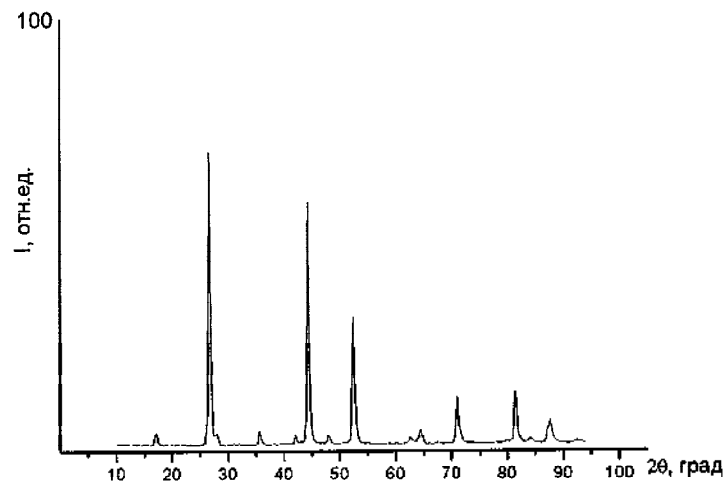
40

45

50



а)



б)