

Выводы. Универсальная формула, полученная в данной работе, является базовой для расчета прихода прямого солнечного излучения на свободно ориентированную гелиоприемную панель. Ее использование позволит расширить область анализа работы следящих гелиоприемных устройств в различных точках земного шара.

1. Даффи Д.А., Бекман У.А. Тепловые процессы с использованием солнечной энергии. – М: Мир, 1981. – 420 с.
2. Полак И.Ф. Курс общей астрономии. – М.: Государственное издание технико-теоретической литературы, 1951. – 390 с.
3. Жаров В.Е. Сферическая астрономия. – Фрязино, 2006. – 480 с.
4. Фу К., Гонсалес Р., Ли К. Робототехника: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 624 с.

УДК 544.77.052.5:539.216:661.8

С.І.Сокол, докт.техн.наук, **Н.П.Клочко**, канд.техн.наук, **Г.С.Хрипунов**, докт.техн.наук, **В.Р.Копач**, канд.техн.наук, **О.В.Момотенко**, **В.М.Любов**, **А.В.Копач**, **В.О.Нікітін** (Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків), **Н.Д.Волкова**, канд.хім.наук (Національний аерокосмічний університет ім. М.С.Жуковського "Харківський авіаційний інститут", Харків)

Електрохімічний метод виготовлення базових шарів сонячних елементів на основі діселеніду міді та індію

Для створення економічного, перспективного для промислового виробництва методу виготовлення базових шарів високоефективних сонячних елементів на основі діселеніду міді та індію проведено порівняльний аналіз структури та морфології поверхні півок міді, індію та селену, електроосаджених у стаціонарних режимах (без перемішування) та при ультразвуковому перемішуванні електролітів. Експериментально доведена можливість застосування економічно вигідного та прийняттого для широкомасштабного виробництва методу катодного електрохімічного осадження прекурсорів діселеніду міді та індію в ультразвуковому режимі перемішування електролітів для створення базових шарів сонячних елементів.

С целью создания экономичного, перспективного для промышленного производства метода изготовления базовых слоев высокоэффективных солнечных элементов на основе диселенида меди и индия проведен сравнительный анализ структуры и морфологии поверхности пленок меди, индия и селена, электроосажденных в стационарных режимах (без перемешивания) и при ультразвуковом перемешивании электролитов. Экспериментально доказана возможность использования экономично выгодного и пригодного для широкомасштабного производства метода катодного электрохимического осаждения прекурсоров диселенида меди и индия в ультразвуковом режиме перемешивания электролитов для создания базовых слоев солнечных элементов.

1. Вступ. Перспективними матеріалами для виготовлення сонячних елементів нового покоління – високоефективних тонкоплівкових фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) великої площі – визнано прямозонний халькопїритний напівпровідник CuInSe_2 (CIS) та його тверді розчини $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ (CIGS). У конструкції ФЕП на базі CIS або CIGS достатнім є використання у якості абсорбуючого шару плівок цього матеріалу товщиною всього 2 мкм. Для порівняння, кристалічні кремнієві сонячні батареї потребують у 100 разів більш товстих базових шарів через низький коефіцієнт поглинання Si. Вважається [1–3], що тонкоплівкові сонячні елементи через меншу матеріал- та енергоємність їх виготовлення, порів-

няно з кремнієвими аналогами, повинні забезпечити конкурентоспроможність ФЕП на енергетичному ринку. Створені на основі CIS і CIGS гетероструктури мають високий коефіцієнт корисної дії сонячних елементів – близько 20% [1–5]. Однак на даний час найбільш ефективні халькопїритні ФЕП отримують методом одночасного вакуумного випаровування елементів-прекурсорів із кількох окремих джерел, що призводить до підвищеної собівартості приладової структури за рахунок використання високих температур осадження та випаровування, до необхідності застосування мас-спектрометрів для контролю та управління елементними потоками з метою отримання базових шарів необхідного складу, а також

до великих втрат матеріалу, що випаровується, і необхідності утилізації викидів в атмосферу токсичного селену. Розробка доступних технологій отримання тонкоплівкових фотоелектричних перетворювачів на базі CuInSe_2 дозволить різко здешевити виробництво та забезпечити широке застосування цього перспективного матеріалу для сонячних елементів. Серед безлічі методів виготовлення плівок CIS вимогам низької собівартості відповідає електроосадження [1–5], що має варіації щодо отримання кінцевої плівки – в одну або в декілька стадій. Одностадійний метод передбачає безпосереднє виготовлення шарів CIS або CIGS, але його використання гальмується через відмінність термодинамічних характеристик елементів, з яких побудовано ці сполуки, що обумовлює неможливість одержання на великих площах однофазних халькопіритних шарів із потрібним атомним співвідношенням без використання в електролітах органічних речовин [3, 4], в той час як згадані органічні добавки є небезпечними з погляду забруднення напівпровідникових шарів. Двостадійний метод складається зі стадії пошарового електрохімічного осадження плівок прекурсорів Cu, In, Se, Ga (або Cu_2Se і In_2Se_3 та ін.) і стадії наступного перетворення їх у CIS або CIGS шляхом термообробок. Оскільки при електроосадженні необхідно уникати використання в електроліті органічних сполук, для покращення морфології поверхні, структури і фізичних властивостей шарів рекомендовано [2, 5–7] впровадження використання ультразвукового поля у технологічний процес електроосадження (УЗ-режим). Вплив ультразвуку на кінетику електрохімічних процесів обумовлений виникненням в електроліті акустичних збурювань, які, викликаючи перемішування електроліту, сприяють вирівнюванню концентрацій іонів і дегазації електроліту в прикатодному шарі. Авторами [2, 5–7] повідомляється, що при електроосадженні металевих шарів в УЗ-полі спостерігається поліпшення кристалічної структури та покращення морфології поверхні шарів. Тому дану роботу присвячено порівняльному аналізу плівок міді, індію та селену, електроосаджених у стаціонарних режимах (без перемішування) та при ультразвуковому перемішуванні електролітів, з метою їх використання у якості преку-

рсорів для виготовлення базових шарів ефективних та економічних сонячних елементів.

2. Методика експерименту. Електрохімічне осадження плівок міді, індію та селену здійснювалося при кімнатній температурі у двоелектродних комірках у простих водних електролітах, які не містили органічних добавок. Електроліт міднення складався з 90 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та 120 г/л H_2SO_4 . Для електроосадження індію використовували розчин 230 г/л InCl_3 та 100 г/л NH_4Cl . Електрохімічне осадження селену здійснювалося з розчину 55 г/л SeO_2 . Під час нанесення мідних плівок анодом слугувала мідна пластина, а при електроосадженні індію або селену використовували графітові аноди. В якості джерела ультразвукових коливань із частотою 40 кГц була використана ультразвукова ванна Codyson PS-20. Зовнішній вигляд установки, використаної для електроосадження плівок прекурсорів в ультразвуковому режимі, наведено на рис. 1.

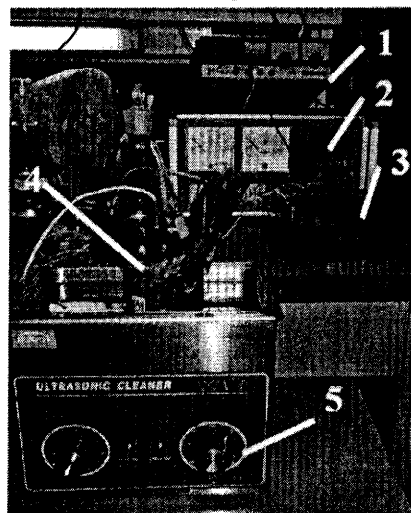


Рис. 1. Установка, що використана для реалізації електроосадження плівок в ультразвуковому режимі:

- 1 – вольтметр В7-37; 2 – джерело живлення TEC 5060-1;
- 3 – стрілочний амперметр; 4 – двоелектродна електрохімічна комірка; 5 – ультразвукова ванна Codyson PS-20.

Електрохімічне осадження прекурсорів CIS відбувалося пошарово у наступній послідовності: на підкладку осаджували мідь, на неї – індій, на нього – селен. Для електроосадження прекурсорів CIS нами були використані підкладки не тільки з плівок молибдену на склі ($\text{Mo}/\text{скло}$), але також підкладки у вигляді нанесених на скляні пластини плівок легovanого фтором оксиду олова $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{скло}$ (FTO) або легovanого оловом оксиду індію $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), оскільки на даний час через

хімічну активність молібдену провідними лабораторіями Європи проводиться [8] пошук шляхів виготовлення прекурсорів базових шарів CIS із застосуванням альтернативних тильних контактів з електропровідних оксидів ІТО та FTO. Параметри електрохімічного осадження плівок у гальваностатичному режимі та їх товщини, розраховані за законом Фарадея у припущенні стовідсоткового виходу за струмом, наведено в таблиці 1. Для подальшої адаптації розробленої лабораторної методики була створена система автоматичного управління процесом електрохімічного осадження.

Рентгенодифрактометричне дослідження структури електроосаджених плівок виконувалося за допомогою дифрактометра ДРОН-4. Зйомка дифракційного спектра проводилася при безперервному 2θ -скануванні з фокусуванням по Бреггу-Брентано у випромінюванні кобальтового анода ($\lambda_{\text{CoK}\alpha}=1,78897\text{\AA}$). Для визначення параметрів одиничних максимумів, а саме – півширини та коефіцієнта асиметрії за функціями Коші та Гауса, була використана Програма New_Profile 3.4(375). Параметри решіток відповідних сингоній обчислювали, як описано в [1]. Прецизійне визначення періоду решітки електроосаджених шарів здійснювалося за методом Нельсона-Рілі [1]. Враховуючи, що систематична похибка була викликана переважним поглинанням у зразку, для визначення періоду кубічної решітки використовували прямулінійну екстраполяцію об-

числених значень періоду решітки як функцію від $\cos^2\theta(1/\sin^2\theta + 1/\theta)$. Періоди решітки для інших сингоній розраховувалися за даними для двох останніх проіндексованих ліній рентгенограм. Дослідження переважної орієнтації плівок здійснювалося шляхом аналітичної обробки дифракційних максимумів та розрахунку текстурного коефіцієнта P_i (інакше – полюсної густини, тобто імовірності, з якою нормаль до поверхні зразка співпадає з нормаллю до певної площини; іншими словами – частки зерен, у яких дана площина є паралельною до поверхні зразка):

$$P_i = \frac{(I_i/I_{0i}) \cdot N}{\sum_1^N I_i/I_{0i}}, \quad (1)$$

де I_i – інтенсивність експериментально одержаного i -го піка; I_{0i} – інтенсивність i -го піка згідно таблиці JCPDS; N – кількість експериментально виявлених дифракційних максимумів. За відсутності текстури $P_i=1$, отже, текстурний коефіцієнт обчислюється у відносних одиницях по відношенню до імовірності зазначеної орієнтації для нетекстурованого зразка. Кут φ між віссю текстури та нормалляма до відбиваючих площин по всіх відбиваннях (hkl), визначали для певної сингонії. З форми кривої залежності $P_i=f(\varphi)$ робили висновки про ступінь досконалості текстури: текстура тим досконаліша, чим швидше зменшується P_i зі збільшенням φ .

Таблиця 1. Параметри пошарового електрохімічного осадження плівок в УЗ (*) і стаціонарному режимах та розрахунки товщини верхніх шарів

№ зразка	Етапи осадження	Густина катодного струму, j , мА/см ²	Тривалість осадження, с	Теоретична товщина плівки, d , мкм
7	Se/Mo/скло	3	600	0,77
8	Se/SnO ₂ :F/скло	1	600	0,26
9	Cu/Mo/скло	28	600	6,17
	In/Cu/Mo/скло	24	600	7,81
	Se/In/Cu/Mo/скло	3	2400	3,07
13*	Se/ In ₂ O ₃ :Sn/скло	1	120	0,05
14*	Se/ In ₂ O ₃ :Sn/скло	2	180	0,16
16*	Cu/Mo/скло	24	600	5,29
	In/Cu/Mo/скло	16	600	5,20
	Se/In/Cu/Mo/скло	5	900	1,92

Обчислення розміру кристалітів для досліджуваних плівок проводилося за допомогою формули Вільямсона-Холла, як описано в [5]. Профіль дійсного дифракційного розподілення β розраховувався при апроксимації дифракційних профілів за допомогою Програми New_Profile 3.4(375). При апроксимації за допомогою функції Коші одержували β_K :

$$\beta_K = B - b, \quad (2)$$

де B – інтегральна ширина для досліджуваного зразка; b – інтегральна ширина для еталону. При апроксимації за допомогою функції Гауса отримували β_G :

$$\beta_G = \sqrt{B^2 - b^2}. \quad (3)$$

Значення β розраховували як середнє арифметичне:

$$\beta = \frac{\beta_G + \beta_K}{2}. \quad (4)$$

Оскільки такі характеристики кристалічних зерен, як розмір областей когерентного розсіювання (у даному випадку – розмір зерен) l та мікронапруження $\Delta d/d$ впливають на дійсне розширення профілю кривих розподілення інтенсивності в дифракційному максимумі β наступним чином:

$$\beta = \frac{0,94\lambda}{t \cos \theta} + 4 \operatorname{tg} \theta \Delta d / d, \quad (5)$$

то, розв'язавши графічно рівняння (5), одержували l та $\Delta d/d$.

Морфологію поверхні електроосаджених шарів досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-100У в режимі ресстрації вторинних і відбитих електронів при прискорюючій напрузі 30 кВ.

3. Результати та їх обговорення. Порівняльний аналіз морфології поверхні та структурних параметрів шарів міді, електроосаджених у стаціонарному та в УЗ-режимі, виявив (рис. 2а, б), що в обох випадках плівки міді були щільними та безпористими, через що всі рефлекси на рентгенодифрактограмах належали фазі міді, але поверхня зразка, виготовленого в умовах ультразвукового перемішування електроліту, була набагато більш гладкою. Визначення параметрів решітки за методом Нельсона-Ріллі (рис. 3) дало значення,

дуже близькі до даних картотеки JCPDS ($a_{Cu}=3,615 \text{ \AA}$); різниці значень на рівні 0,06% для зразка №9 та 0,03% для зразка №16 свідчать, що ультразвукове перемішування електроліту сприяє утворенню більш досконалої структури. Розрахунки по Вільямсону-Холлу загалом виявили менші мікронапруження в мідній плівці у зразку №16, отриманому в УЗ-режимі (табл. 2). Для зразка міді №16 характерна наявність менших за розміром зерен (50÷200 нм) порівняно з виготовленим у стаціонарному режимі зразком №9 (сотні нанометрів). Рис. 4 демонструє, що виготовлені в УЗ-режимі мідні плівки, на відміну від отриманих у стаціонарному режимі, не були текстурованими. Таким чином, використання УЗ-поля дозволило модифікувати структурні параметри мідних плівок, зокрема, зменшити текстурованість, розмір зерен та величину мікронапружень.

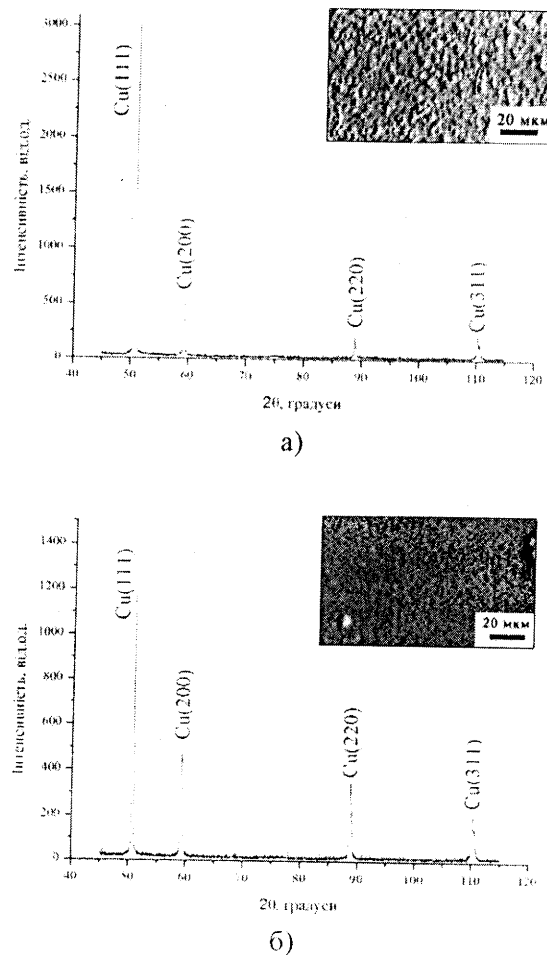
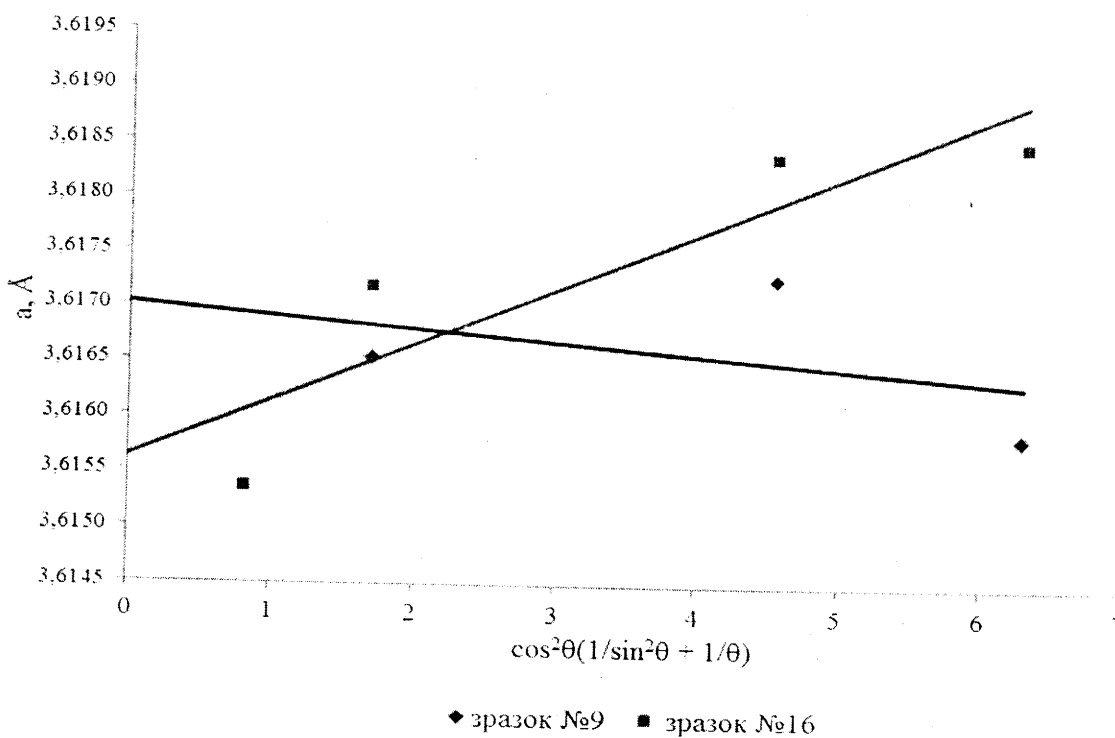


Рис. 2. Рентгенодифрактограми та РЕМ-знімки морфології поверхні (вставки) послідовностей шарів Cu/Mo для зразків №9 (а) та №16 (б), виготовлених у стаціонарному режимі та в УЗ-режимі електроосадження відповідно.

Таблиця 2. Структурні параметри електроосаджених плівкових композицій Se/In/Cu на підкладках Мо/скло

Виявлені фази	Параметри решітки, Å	Розмір зерен, t , нм	Мікронапруження, $\Delta d/d \cdot 10^{-4}$	Переважна орієнтація :	
				Напрямок	P_{hkl}^{max}
Зразок №9 (Se/In/Cu/Мо/скло), стаціонарний режим					
Cu	$a = 3,6170$	>150	–	$\langle 110 \rangle$	2,24
CuIn	$a = 6,900$ $b = 14,358$ $c = 10,024$ $\beta = 131,0$	60 ± 200	10 ± 20	$\langle \bar{3}40 \rangle$	3,63
In	$a = 3,254$ $c = 4,954$	>120	<10	$\langle 001 \rangle$	1,96
In ₂ Se ₃	$a = 6,956$ $c = 19,318$	>150	–	$\langle 10 \bar{1}0 \rangle$	1,63
				$\langle 217 \rangle$	3,22
Зразок №16 (Se/In/Cu/Мо/скло), ультразвуковий режим					
Cu	$a = 3,6155$	50 ± 200	1 ± 13	$\langle 110 \rangle$	1,42
CuIn	$a = 7,0154$ $b = 14,417$ $c = 10,078$ $\beta = 133,218$	>150	–	$\langle \bar{3}65 \rangle$	2,17
In	$a = 3,252$ $c = 4,953$	>60	2 ± 4	$\langle 101 \rangle$	1,99

Рис. 3. Графіки залежності параметрів кристалічної решітки a від $\cos^2\theta(1/\sin^2\theta + 1/\theta)$ для фази Cu, електроосадженої у стаціонарному режимі (зразок №9) та в УЗ-режимі (зразок №16).

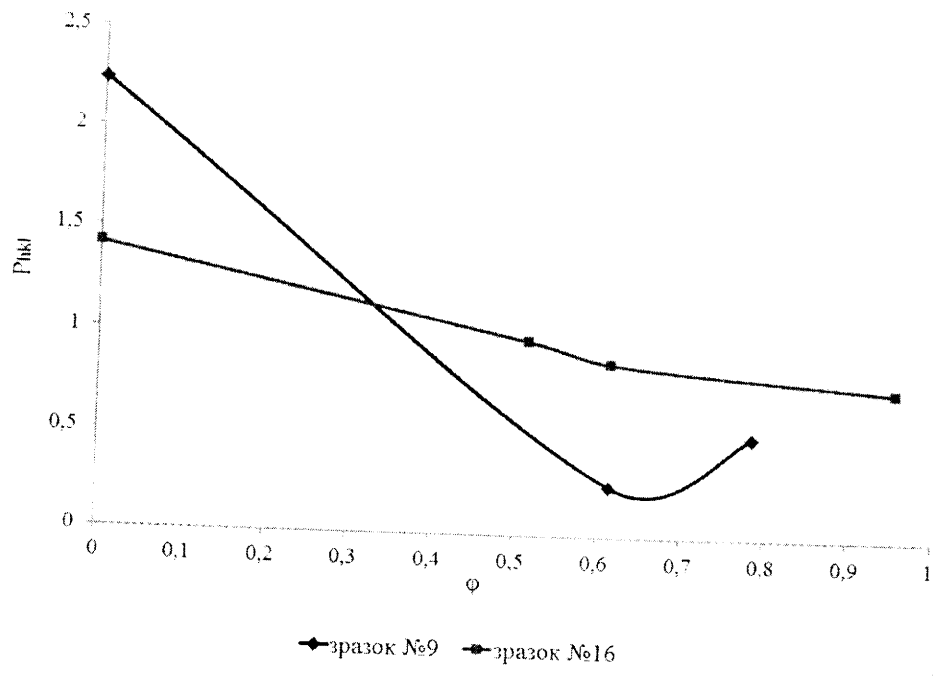


Рис. 4. Графіки повної густини P_{hkl} для фази Cu, електроосадженої у стаціонарному режимі (зразок №9) та в УЗ-режимі (зразок №16).

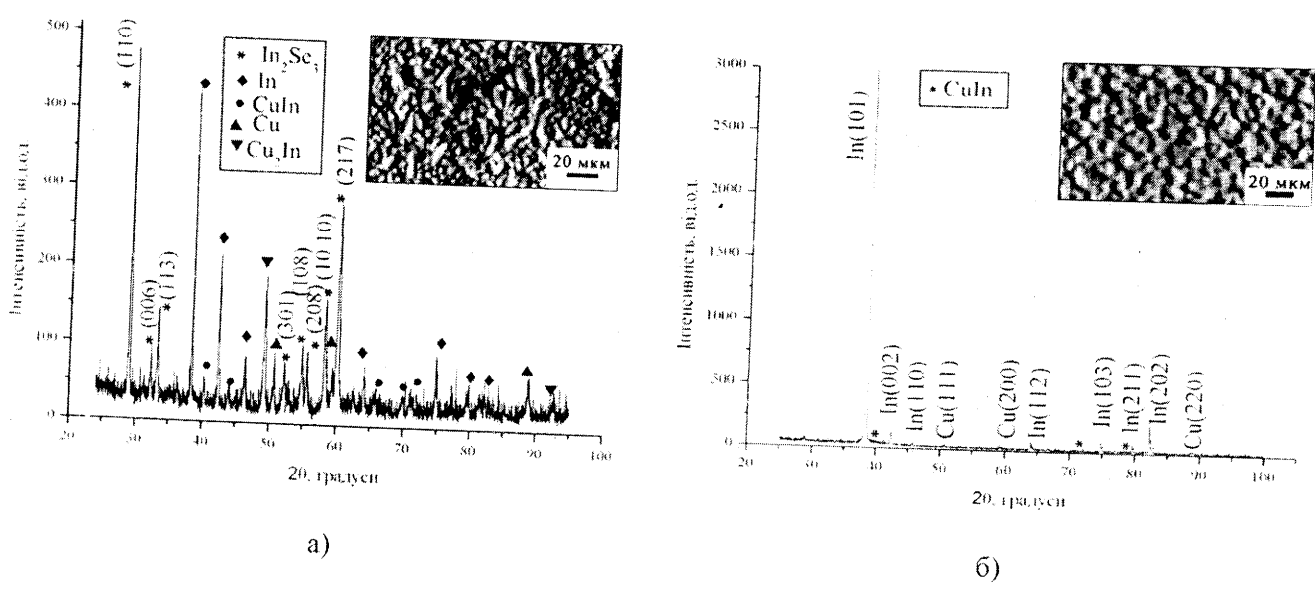


Рис. 5. Рентгенодифрактограми та РЕМ-знімки морфології поверхні (вставки) послідовностей шарів Se/In/Cu/Mo для зразків №9 (а) та №16 (б), виготовлених у стаціонарному режимі та в УЗ-режимі електроосадження відповідно.

Як свідчать рис. 5 і таблиця 2, незалежно від режиму електроосадження, кристалічної фази селену при структурних дослідженнях композицій Se/In/Cu/Mo, одержаних послідовним електрохімічним нанесенням на молібденову підкладку шарів міді, індію та селену, виявлено не було. Рентгенодифрактометричний аналіз плівок селену, електроосаджених на молібденові підкладки, а також на підкладки SnO₂/F/скло та In₂O₃/Sn/скло (зразки №№ 7, 8, 13 і 14 відповідно), підтвердив,

що вони є аморфними. Рентгенодифрактометричне дослідження структури шарових композицій Se/In/Cu/Mo продемонструвало набагато більш багатофазну структуру і дещо неоднорідну поверхню композиції, виготовленої у стаціонарних режимах електролізу (рис. 5, таблиця 2). Оскільки шляхом термообробки вищевказаних шарових композицій передбачається створення структурно однофазних базових шарів фотоелектричних перетворювачів CuInSe₂ модифікації халькопірит.

цілком імовірно, що УЗ-режим має переваги. До того ж, як свідчить таблиця 2, виготовлені в умовах ультразвукового перемішування шари є нанозернистими, менш напруженими, з менш вираженими переважними орієнтаціями та з більш наближеними до даних картотеки JCPDS параметрами кристалічних решіток порівняно з аналогами, електроосадженими у стаціонарних режимах. Наприклад, відхилення від табличних значень параметрів решітки для фази інтерметалічної сполуки InCu дорівнює близько 4% для зразка №9 і лише 2,5% для зразка №16.

4. Висновки. 1. Електроосаджені в ультразвуковому режимі перемішування електроліту плівки міді та індію виявилися нанокристалічними, гладкими і менш напруженими, порівняно з виготовленими у стаціонарному режимі електроосадження.

2. Електроосаджені плівки селену були аморфними незалежно від матеріалу підкладки та наявності ультразвукового перемішування електролітів.

3. Використання ультразвукового поля при електроосадженні плівок прекурсорів діселеніду міді та індію зменшує дефектність, багатофазність і текстурованість електроосаджених шарів.

4. Експериментально доведено можливість застосування економічно вигідного та прийнятно-го для широкомасштабного виробництва методу катодного електрохімічного осадження прекурсор-

рів діселеніду міді та індію в ультразвуковому режимі перемішування електролітів для створення базових шарів сонячних елементів.

1. *Klochko N.P., Khrypunov G.S., Volkova N.D., Kopach V.R., Lyubov V.M., Momotenko O.V., Kopach A.V.* Electrodeposition of Cu-In-Se precursors for chalcopyrite solar cells // *Functional Materials*. – 2011. – V. 18. – N.3. – P. 328–334.

2. *Wang Y., Nie H., Guo S.* Preparation of CuInSe_2 films by ultrasonic electrodeposition-selenization and the improvement of their surface morphology // *Rare Metals*. – 2010. – V. 29. – N.5. – P. 519–523.

3. *Huang C.J., Meen T.H., Lai M.Y., Chen W.R.* Formation of CuInSe_2 thin films on flexible substrates by electrodeposition (ED) technique // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2004. – V. 82. – P. 553–565.

4. *Chraïbi F., Fahoûme M., Ennaoui A., Delplancke J.L.* One step electrodeposition of CuInSe_2 thin films // *M.J. Condensed Matter*. – 2004. – V. 5. – No.1. – P. 88–96.

5. *Mallik A., Ray B.C.* Morphological study of electrodeposited copper under the influence of ultrasound and low temperature // *Thin Solid Films*. – 2009. – N. 517. – P. 6612–6616.

6. *Tian Y., Liu C., Hutt D.* Electrodeposition of indium for bump bonding / *IEEE Electronic Components and Technology Conference*. 2008. – P. 2096–2100.

7. *Wu H., Zhao G., Mu J., Li X., He Y.* Effects of ultrasonic dispersion on structure of electrodeposited Ni coating on AZ91D magnesium alloy // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2010. – V. 20. – P. 703–707.

8. *Brémaud D.J.L.* Investigation and development of CIGS solar cells on flexible substrates and with alternative electrical back contacts/ dissertation for the degree of doctor of Science, DISS. ETH No. 18194, Zurich (2009).