

Отже, переваги запропонованої методики полягають в тому, що звичну кількарзову кислотну екстракцію замінено на такі стадії:

- попереднє відмивання каталізатора від γ -оксиду алюмінію;
- проведення розчинення платини і паладію на поверхні керамічного носія лише «зволоженого» кислотами;
- прожарювання реакційної маси з метою видалення надлишку нітратної кислоти;
- подальше відмивання сполук МПГ з поверхні каталізатора розбавленою HCl.

Висновки: 1. Вивчено вплив попереднього відмивання каталізатора від γ -оксиду алюмінію на вихід металів платинової групи. 2. Вперше показана можливість значного зниження витрати нітратної кислоти (в 50–100 разів) при використанні стадій ощадного кислотного оброблення каталізатора та подальшого нагрівання до температури 250 °С. 3. Встановлена економічна перевага вдосконаленого методу гідрометалургійного вилучення металів платинової групи та покращення його екологічних показників.

1. Цюпко Ф.І., Срібний В.М., Ятчишин Ю.Й. Утилізація відпрацьованих автомобільних каталізаторів // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2003. – № 488: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 6–9. 2. Сенишин М.С., Цюпко Ф.І., Ларук М.М., Ятчишин Ю.Й. Вплив ступеня помолу відпрацьованих авто каталізаторів на вихід металів платинової групи // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2006. – № 553: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 31–35. 3. Цюпко Ф.І., Ларук М.М., Ятчишин Ю.Й., Сенишин М.С. Пірометалургійний метод вилучення металів платинової групи з автокаталізаторів // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2010. – № 677: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 3–6. 4. Ятчишин Ю.Й., Сенишин М.С., Цюпко Ф.І., Ларук М.М. Амперометричне визначення металів платинової групи у відпрацьованих автомобільних каталізаторах // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2009. – № 644: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 39–43.

УДК 539.232

П.Й. Шаповал¹, В.В. Кусьнеж², Ю.Й. Ятчишин¹, Г.А. Ільчук², Р.Р. Гумінілович¹
Національний університет “Львівська політехніка”,
¹кафедра аналітичної хімії,
²кафедра фізики

ТОНКІ ПЛІВКИ $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se}_2)$ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

© Шаповал П.Й., Кусьнеж В.В., Ятчишин Ю.Й., Ільчук Г.А., Гумінілович Р.Р., 2011

Методом хімічного осадження з водного розчину одержано тонкі плівки $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se}_2)$. Встановлено елементний склад, морфологію поверхні та оптичні властивості отриманих покриттів.

Ключові слова: тонкі плівки, $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se}_2)$, хімічне осадження.

The $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se}_2)$ thin films were obtained from aqueous solutions by chemical deposition. The composition, surface morphology and optical properties of obtained coatings were studied.

Key words: thin films, $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se}_2)$, chemical deposition.

Постановка проблеми. Багатокомпонентні напівпровідникові сполуки зі структурою халькопіриту $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ (A^{I} -Cu, Ag; B^{III} -Al, Ga, In; C^{VI} -S, Se, Te) привертають постійну увагу дослідників через великі потенційні можливості їх застосування як поглинаючого шару під час створення високоефективних тонкоплівкових сонячних елементів [1]. Це зумовлено кількома

причинами. По-перше, ширина забороненої зони твердих розчинів типу $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ змінюється в межах 1,0–2,4 eВ і може бути ідеально узгоджена з оптимальним значенням для фотоперетворювачів сонячної енергії (1,2–1,6 eВ). По-друге, порівняно з іншими відомим напівпровідниками, покриття $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ мають високі значення абсорбційності ($>10^5 \text{ см}^{-1}$), тому товщина їх покриття може бути в межах 3–5 мкм [2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Ефективність перетворення сонячної енергії фотоелементами на основі CuInSe_2 становить 18,8 % [3], причому першим мікроном глибини поверхні CuInSe_2 з шириною забороненої зони $\sim 1,0$ eВ поглинається 99 % світла [4]. Під час легування в процесі утворення CuInSe_2 невеликими кількостями Ga або S утворюються сплуки $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ або $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ з шириною забороненої зони від 1,04 до 1,68 eВ. Відповідно збільшується напруга холостого ходу і ефективність фотоелементів на основі $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ зростає до 19,2 % [3]. Саме зміна ширини забороненої зони є основним способом підвищення ККД таких структур.

Не зважаючи на перелічені вище переваги, промислова технологія синтезу тонких плівок $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ не розроблена. Головною проблемою залишається одержання високоякісного поглинаючого шару за допомогою простого і відтворюваного методу, який повинен задовольняти економічні та екологічні аспекти виробництва і забезпечувати високу якість матеріалу (оптимальний стехіометричний склад, структуру халькопіриту, великі розміри зерен, необхідний тип провідності, питомий опір).

Для отримання тонких плівок $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ використовують різні технології: вакуумного осадження і високочастотного розпилення [2, 5, 6], пульверизації з подальшим піролізом [7], методи селенізації [7, 11] тощо. Перелічені методи забезпечують одержання поглинаючих шарів з достатньо високим значенням ККД, але є технологічно складними і затратними.

Електроосадження [8–10] є невакуумним технологічним процесом, який позбавлений перелічених вище недоліків. Використання цього методу для отримання однорідних тонких плівок багатокомпонентних напівпровідників з високими значеннями ККД буде можливим, коли вдасться вирішити проблеми вибору електроліту, контролю його складу і осадження хімічно чистих Se та In.

Методи хімічного осадження є найпростішими в технологічному сенсі, дозволяють використовувати різноманітні комбінації вихідних речовин, а тому отримувати широкий спектр багатокомпонентних напівпровідникових сполук при температурах < 100 °С. Ці методи успішно використовуються для одержання тонкоплівкових сонячних елементів n-CdS/p-CdTe [12], але отримані хімічним осадженням покриття CuInSe_2 і $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ [13–15] мали незадовільні структурні параметри.

Метою роботи було одержати методом хімічного осадження альтернативні $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ тонкі плівки $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ для створення ефективного фотоперетворювального гетеропереходу CdS/CuIn(S,Se₂).

Експериментальна частина. Осадження $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ проводили на підкладки 16×20 мм з оптично однорідного скла, які попередньо обробляли у 30 % розчині фторидної кислоти або підкладки ІТО/скло. Безпосередньо перед осадженням підкладку обезжирювали чотирихлористим вуглецем.

Вихідними компонентами були свіжоприготовані розчини індій хлориду, купрум хлориду, натрій селеносульфїту та лимонної кислоти.

Натрію селеносульфїт готувався шляхом розчинення елементарного селену у водному розчині сульфїту натрію при температурі 60 °С і $\text{pH} > 9$. Після розчинення розчин охолоджували і фільтрували.

У термостатованому стакані з магнітною мішалкою змішували розчини InCl_3 , лимонної кислоти, CuCl_2 та Na_2SeSO_3 . Після інтенсивного перемішування протягом 15 хв у готовий робочий розчин занурювали скляну підкладку. Осадження проводили від 30 до 60 хв при температурах від 30 до 60 °С. Після закінчення осадження утворене покриття промивали дистильованою водою і

висушували на повітрі. Для підвищення адгезії отримані зразки відпалювали у квазізамкнутому об'ємі в умовах слабого вакууму ($P=1,33$ Па, $T=573$ К) протягом 60 хв.

Морфологія поверхні та елементний склад одержаних плівок досліджено за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И («Селмі», м.Суми). Виміряно спектри пропускання в діапазоні довжин хвиль 300–1500 нм (крок 0,2 нм, при щілині 2,0 нм) з використанням спектрофотометра Shimadzu UV-3600 (Японія). Джерелом світла була галогенна лампа.

Результати досліджень та їх аналіз. У результаті проведених досліджень встановлено, що для отримання рівномірних покриттів з вибраної композиції вихідних речовин осадження краще проводити при температурі 60 °С протягом 60 хв.

Дослідження морфології поверхні отриманих плівок (рис. 1) показують, що одержані плівки суцільні та повністю покривають підкладку. Результати проведеного локального та інтегрального мікроаналізу складу поверхні плівок до та після відпалу за допомогою Х-променевого аналізатора показали, що у всіх випадках одержано плівки із різною концентрацією Cu, In, Se та S.

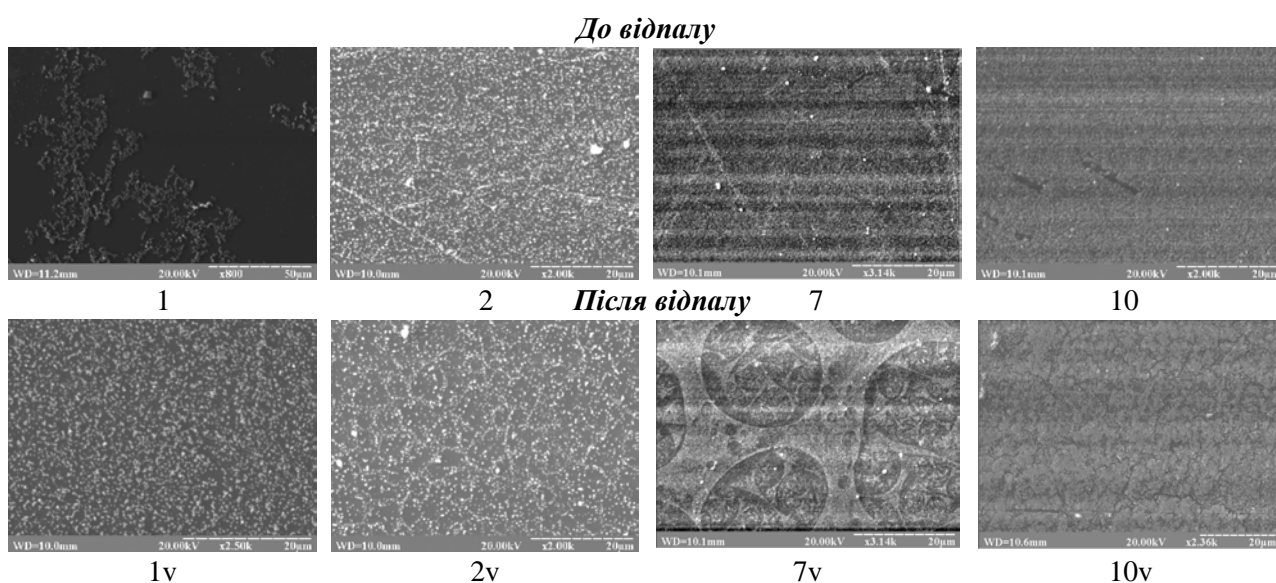


Рис. 1. Морфологія поверхні плівок $CuInS_{2x}Se_{2(1-x)}$ до та після відпалу.
РЕМ-106И, $U=20$ кВ

Для ідентифікації утворених сполук проведено аналіз спектрів оптичного пропускання плівок. Враховано, що ділянка існування сполуки $CuInS_2$ дуже вузька та обмежується для $Cu_{1-x}In_{1+x}S_2$ інтервалом складів $0 < x < 0,05$ [16]. Для твердого розчину $CuInS_{2x}Se_{2(1-x)}$, існує неперервний ряд сполук, а ширина їх забороненої зони E_g змінюється лінійно від складу в межах 1,03 еВ ($x=0$) ... 1,43 еВ ($x=1$) [17].

За результатами проведених фізичних досліджень відпалених плівок встановлено, що структура поверхні плівок змінюється, залежно від умов осадження:

- поверхні плівок, отриманих при об'ємному співвідношенні вихідних речовин $Cu:In:Se=1:1:3$, при $t=60$ °С змінюються із покритої дендритами у щільно упаковану кристалітами $CuIn(S, Se)_2$ діаметром 0,3–0,8 мкм, $E_g \approx 1,50$ еВ (зразок 1, 1v); а отримані при $t < 60$ °С змінюються із упакованої кристалітами у покриті круглими ділянками $CuIn(S, Se)_2$ (зразок 2, 2v, 7, 7v), при цьому E_g для різних зразків змінюються від 1,48 до 2,33 еВ (рис. 2);
- поверхня плівок, одержаної при об'ємному співвідношенні вихідних речовин $Cu:In:Se=1:1:1,5$ та при $t=60$ °С змінюється із упакованої кристалітами у покриті блоками (зразок 10, 10v), $E_g=1,53$ еВ; при $t < 60$ °С змінюється із рідко покритої кристалітами у рідко покриті дендритами.

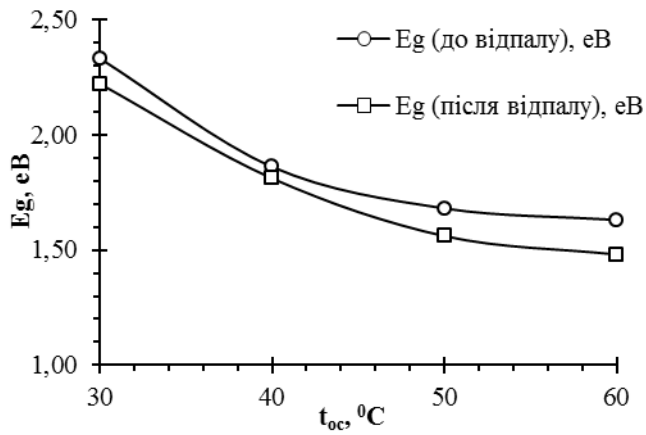


Рис. 2. Залежність ширини забороненої зони (E_g , eV) від температури осадження ($t_{ос}$, $^\circ C$) плівок (співвідношення вихідних речовин $Cu:In:Se=1:1:3$)

Із характеру спектрів пропускання видно, що плівки були суцільними та однорідними по площі зразків до та після відпалу. Це дозволяє зробити висновок, що умови термічного відпалу були вибрані вдало. Для всіх одержаних спектральних кривих характерна селективність пропускання у діапазоні 350–650 нм. Край фундаментального поглинання є розмитим та розтягнутим, що характерно для полікристалічних плівок. У результаті відпалу у всіх зразках відбувається незначний (0,05–0,15 eV) гіпсохромний зсув краю поглинання при одночасному збільшенні крутизни краю та значний ріст оптичного пропускання (5–25 %) у області >800 нм.

Для обробки спектральних даних для всіх зразків були побудовані графіки залежності $(\alpha \cdot hn)^2 = f(hn)$. Вони мали лінійний характер у області фундаментального поглинання, що вказує на формування краю фундаментального поглинання прямими міжзонними оптичними переходами.

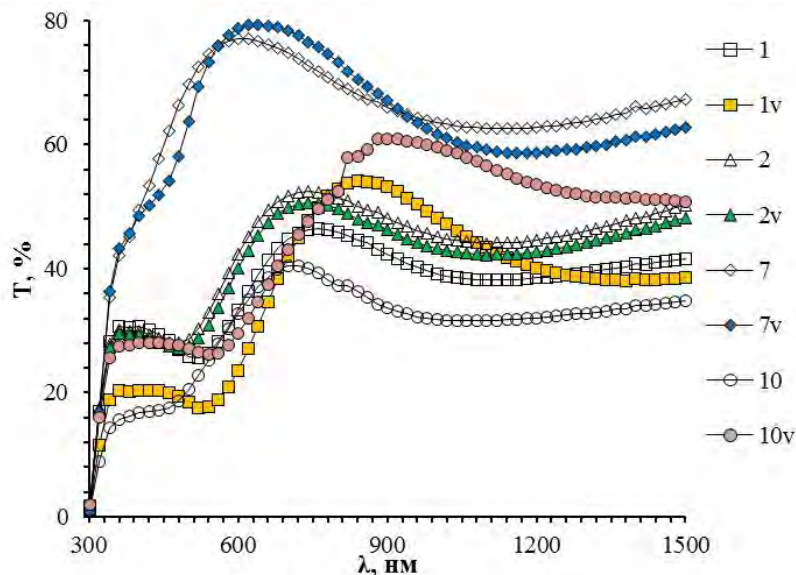


Рис. 3. Спектральні залежності пропускання до (1, 2, 7, 10) та після відпалу (1v, 2v, 7v, 10v) плівок $CuInS_{2x}Se_{2(1-x)}$

Визначена оптична ширина забороненої зони E_g плівок до та після відпалу, яка для найкращих зразків після відпалу становила 1,48 (зразок 1v); 1,53 (зразок 10v) eV.

Отже, у результаті відпалу одержано плівки двох типів морфології поверхні, що відповідають вимогам поглинаючого шару високоєфективних сонячних елементів (рис. 1, 1v, 10v). Для плівок, що складаються з кристалітів (зразки 1, 1v), встановлено, що весь селен після відпалу локалізований у них. Простір між кристалітами заповнений індієм, а сірка розподілена рівномірно по площі зразків.

Враховуючи відомі фазові співвідношення утворення твердих розчинів у системі $Cu-In-S-Se$ [13, 16, 17], можливий такий склад кристалітів: $CuInS_{0,24}Se_{1,76}+CuSe$.

Спектральні залежності оптичного пропускання плівок $CuInSe_2$ у видимій та ближній червоній області спектра наведені на рис. 3.

На основі оброблення наявних літературних даних для залежності ширини забороненої зони від вмісту селену у монокристалічному твердому розчині $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$ [13, 16, 17] виведено емпіричну залежність:

$$E_g(\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}) = 1,55 - 0,52 \cdot x$$

де x – атомарна концентрація селену.

Висновки. У роботі розвинуто фізико-хімічні основи технології одержання тонких плівок напівпровідникової сполуки $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$, альтернативної до $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. Встановлено вплив технологічних умов осадження та термічного відпалу на структуру поверхні тонких суцільних напівпровідникових плівок твердого розчину $\text{CuInS}_{0,24}\text{Se}_{1,76}$ із $E_g \approx 1,50$ еВ. Проведені комплексні дослідження властивостей плівок $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ показали можливість їх використання у гетеропереході із одержаними раніше плівками CdS [18] у якості поглинаючого шару тонкоплівкового сонячного елемента.

1. CIS-based thin-film photovoltaic modules: potential and prospects / B. Dimmler [et al] // *Prog. Photovolt.: Res. and Appl.* – 2002. – Vol. 10. – P. 149–157. 2. Rau, U. *Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells* / U. Rau, H.W. Schock // *Series on Photo-conversion of Solar Energy.* – 2001. – Vol. 1. – P. 277–345. 3. Contreras, Miguel A. Romero, Manuel J. Noufi, R. 2005 *Thin Solid Films*. 480. – P. 2. 4. Dharmadasa I.M., Burton B.P., M. Simmonds. *Solar Energy Mater. Solar Cell*. 90, 15, 2191 (2006). 5. Adurodija F., Song J., I. Asia, Yoon K. *Formation of CuIn(Se, S)₂ thin films by thermal diffusion of sulfur and selenium vapours into Cu-In alloy within closed graphite container*, *Solar Energy Materials and Solar Cell*. 58 (1999). – P. 287–297. 6. *Flash evaporation of chalcogenide thin films* / J.M. Merino [et al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361–362. – P. 22–27. 7. Basol, B.M. *Low cost techniques for the preparation of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ absorber layers* / B.M. Basol // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361–362. – P. 514–519. 8. Fei Long et al. *CIS(CIGS) thin films prepared for solar cells by one-step electrodeposition in alcohol solution* // *Journal of Physics: Conference Series* 152 (2009) 012074. 9. Kois J., Volobujeva O. *Microstructural Studies of CuInSe₂ Electrodeposited Thin Films* / IMC16, Sapporo, 2006. – P. 1368. 10. Chraïbi F. et al. *One step electrodeposition of CuInSe₂ thin films* / M.J. *Condensed matter*. – 2000. – Vol. 5, N 1. – P. 88–96. 11. Gordillo G. et al. *Optical and structural characterization of CuInSe₂ (CIS) thin films grown by means of process in two stages* / *Superficies y Vacío*. – 2003. – 16(2). – P. 12–15. 12. Ильчук Г.А., Кусьнеж В.В., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Шаповал П.Й., Петрусь Р.Ю. *Фоточувствительность гетеропереходов n-CdS/p-CdTe, полученных химическим поверхностным осаждением CdS* // *Физика и техника полупроводников*. – 2010. – Т. 44, вып. 3. – С. 335–337. 13. Vidyadharan P.K., Pillai K.P. Vijayakumar. *Room temperature deposition of CuInSe₂ thin films by a chemical method* // *Journal of materials science letters*. – 1994. – Vol. 13. – P. 1725–1726. 14. *Novel approach to the chemical bath deposition of chalcogenide semiconductors* / D.S. Boyele et al. // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361–362. – P. 150–154. 15. Bari R.H., Patil L.A.. *Structural and Optical Properties of Chemical Bath Deposited CuIn(S,Se)₂ Thin Films* // *Sensors & Transducers Journal*. – 2006. – Vol. 72, Issue 10. – P. 786–792. 16. Verheijen A.W. *The region of existence of CuInS₂* / A.W. Verheijen, L.J. Giling // *Materials Research Bulletin*. – 1979. – Vol. 14, N. 2. – P. 237–240. 17. Зарецкая Е.П. *Получение кристаллов и пленок CuInS_{2x}Se_{2(1-x)} и исследование их свойств* / Е.П. Зарецкая, И.А. Викторов, В.Ф. Гременок, А.В. Мудрый // *Письма в ЖТФ*. – 2001. – Т. 27, вып. 2. – С. 17–23. 18. Шаповал П.Й., Цюпко Ф.І., Кусьнеж В.В., Ильчук Г.А. *Властивості тонких плівок CdS, отриманих способом хімічного поверхневого осадження* // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*. – 2009. – № 644: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 28–33.