

## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПОРИСТЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЕК

Ш.О. ЭМИНОВ, Х.Д. ДЖАЛИЛОВА, Д.А. ГУЛИЕВ, И.С. ГАСАНОВ,  
Н.Д. ИСМАИЛОВ, А.А. РАДЖАБЛИ, Г.Х. МАМЕДОВА, И.И. ГУРБАНОВ,  
А.А. АЛИЕВ

Институт Физики НАН Азербайджана,  
AZ 1143, Пр. Г. Джавида, 131, Баку, Азербайджан  
[shikhamirem@gmail.com](mailto:shikhamirem@gmail.com)

В работе разработаны лабораторные методики применения пористой матрицы из анодного оксида алюминия для изготовления наноструктурированных солнечных батарей на основе гетероструктур CdS/CdTe и суперконденсатора для преобразования и аккумуляции солнечной энергии.

**Ключевые слова:** Солнечные элементы, суперконденсатор, анодно-окисленный пористый алюминий, электрохимическое осаждение

**PACS:** 33.20.Fb, 61.05.cp, 61.20, 81.05.Hd

Солнечная энергетика, по многим прогнозам, является одной из самых перспективных отраслей возобновляемой энергетики. Наименьшей себестоимостью вырабатываемой электрической энергии демонстрируют пленочные солнечные элементы (далее-СЭ) на основе CdS и CdTe. Кроме того, такие СЭ обладают высокой деградационной стойкостью, что расширяет спектр их использования. Эффективное использование солнечных элементов требует их интеграции с устройствами хранения энергии в виде аккумуляторов и суперконденсаторов. Это обусловлено тем, что электроэнергия на СЭ вырабатывается только днем, но использоваться должна на протяжении всего дня. Анализ литературы, посвященной СЭ и суперконденсаторам (СК) [1, 2] на основе пористой матрицы анодного оксида алюминия (АОА), позволяет прийти к заключению, что их изготовление предусматривает проведение одинаковых операций по напылению проводящей пленки InSnO (ITO) на поверхность диэлектрика с последующим вакуумным напылением алюминия и его анодным окислением для создания нанопористого АОА, электрохимическое осаждение фоточувствительного материала (для СЭ) или металлов (Ni электродов для СК) в поры, а также термический отжиг полученных структур (CdS-CdTe и Ni) на воздухе или в инертной среде при 400-500°C. Такая идентичность технологических операций стала основой для разработки конструкции наноструктурированного гибрида солнечной ячейки и суперконденсатора, а также методов изготовления его основных частей в едином технологическом цикле. Устройство (рис. 1) состоит из стеклянной прозрачной пластины (1), обе стороны которой покрыты слоем ITO (2). На ее лицевой стороне расположена солнечная ячейка, составленная из наностолбиков CdS (3) высотой 100-150 нм, выращенных в порах АОА, слоя CdTe (4) толщиной 2-5 мкм, заполняющего пространство между столбиками, и выступающего над ними, просветляющего покрытия ZnO (5), электрических контактов (6 и 7). Некоторую часть тыльной стороны

занимает СК, составленный из наностолбиков NiO (положительные электроды (8) для СК), выращенных в порах АОА, электролит (9), пористый сепаратор (10), отрицательный электрод из активированного угля (11), электролит (12) и провода (13,14) к электродам.

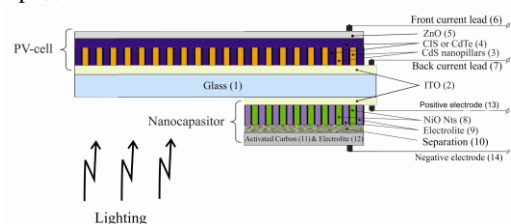


Рис. 1. Схема гибридного устройства

Изготовление устройства состоит из следующих этапов: изготовление структуры Al/ITO/стекло/ITO/Al в едином технологическом цикле магнетронным напылением, формирование нанопористого  $Al_2O_3$  одновременно на обеих сторонах структуры Al/ITO/стекло/ITO/Al в 4%-ном водном растворе щавелевой кислоты при 0-1°C в двухэлектродной электрохимической ячейке, электрохимическое осаждение (ЭО) наностолбиков CdS (из раствора на основе этиленгликоля, содержащего 0.2M  $CdCl_2$ , 0.02M  $S_8$ , 0.1M  $NH_4Cl$  при  $T=100^0C$ ) и Ni в поры, соответственно, лицевой и тыльной сторон АОА в едином технологическом цикле; осаждение p-CdTe толщиной 2-5мкм в пространство между столбиками CdS; растворение АОА из пространства между наностолбиками CdS в 5% растворе NaOH; отжиг структуры на воздухе при  $T=450^0C$  в течение 20 мин.; нанесение просветляющего покрытия ZnO магнетронным распылением; изготовление и установка составных частей СК- сепаратора (10), угольного электрода (11) и токовых проводов (6,7). Для реализации этого устройства к настоящему времени нами был проведен ряд предварительных работ по разработке методик по изготовлению слоев ITO, алюминия, АОА и электрохимического осаждения тонких слоев CdS на поверхность ITO, а также в поры АОА [3].

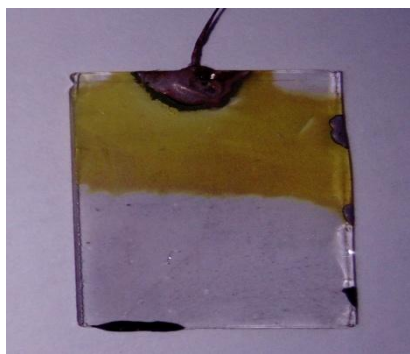


Рис. 2. Фотография структуры с наностолбиками CdS, выращенными внутри пор АОА

В настоящее время дорабатывается методика создания матриц из наностолбиков CdS, освобожденных от окружающего АОА и осаждения CdTe методом "close-space sublimation". На Рис. 2 показана фотография структуры с наностолбиками CdS, выращенными внутри пор АОА.

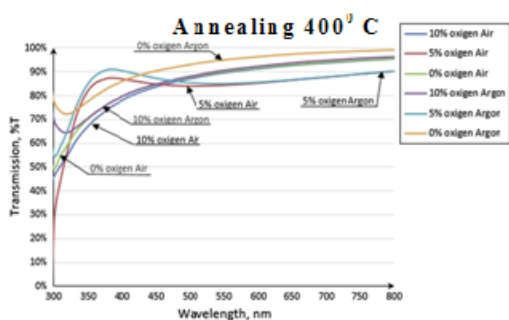
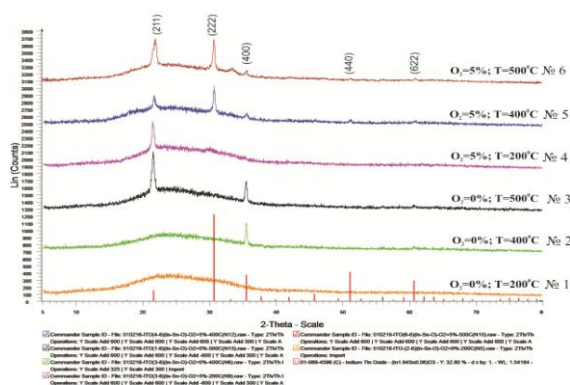


Рис. 3. Дифрактограмма (а) и оптическое пропускание (б) структур стекло-ITO, полученных при разных соотношениях газов (Ar-O<sub>2</sub>) в камере с последующим термическим отжигом в аргоне

Нами были исследованы структурные, оптические и электрические свойства структур стекло-ITO, установлена их зависимость от условий получения в камере магнетрона и последующего отжига. На рис.3 показаны дифрактограмма (а) и оптическое пропускание (б) этих структур, полученных при разных соотношениях газов (Ar-O<sub>2</sub>) в камере с последующим термическим отжигом в аргоне. Полученные пленки проявляют высокую прозрачность в видимой области спектра (80÷85%) и обладают низким поверхностным сопротивлением.

Резкие дифракционные пики (222) и (400) демонстрируют высокую степень кристаллизации пленок.

Исследовались морфология поверхности ИТО и составленного из наностолбиков CdS, выращенных внутри пор АОА. Дифрактограмма системы CdS-ИТО-стекло показана на рис. 4 с указанием параметров решеток и на которой для сравнения показана также дифрактограмма (б) системы ИТО-стекло. Результаты сравнения параметров решеток стандартных пленок гексагонального и кубического CdS, ИТО и CdO (стандарты JCPDS No.5-0640, 5-0674 и 24-652) с параметрами экспериментально полученных пленок позволили провести идентификацию этих пиков и установить их принадлежность к соответствующей кристаллографической структуре.

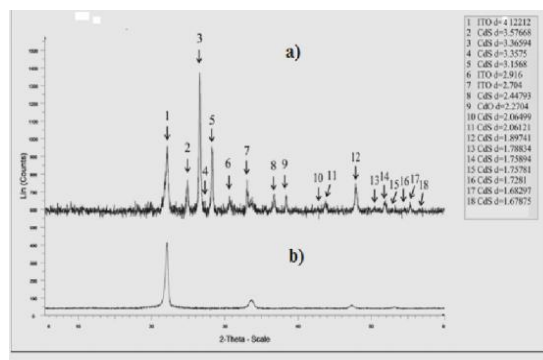


Рис.4 Дифрактограмма системы CdS-ИТО-стекло



Рис.5 Спектр рамановского рассеяния пленок CdS

На рис.5 представлен спектр рамановского рассеяния пленок. На нем при ~300см<sup>-1</sup> отчетливо проявляется пик, отвечающий оптической фононной моде (1LO) первого порядка, присущий гексагональной (вюрцит) модификации CdS, а также пик при 605см<sup>-1</sup>, отвечающий оптической фононной моде CdS (2LO) второго порядка и соответствующей кубической (сфалерит) модификации CdS. Наличие этих пиков подтверждают данные, полученные на основе дифрактограммы. Спектры фотolumинесценции изучали посредством конфокальной лазерной спектроскопии (модель "Tokyo Instruments"). В качестве источника возбуждения использовался лазер Nd: YAG(λ=532nm) с максимальной мощностью 10мВт. Спектральное

разрешение было не хуже  $0.5\text{см}^{-1}$ . На рис.6 приведены спектры фотолюминесценции пленок CdS с пиком при 760нм, характерные нанокристаллитам CdS, указывают на пригодность состава выбранного раствора и режимов осаждения для дальнейшей разработки методики изготовления солнечных элементов на основе наностолбиков CdS, выращенных внутри нанопористой матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и являющейся составной частью структуры CdTe/CdS/ITO/стекло в целом и в частности, для практической реализации конструкции наноструктурированного гибрида солнечного преобразователя с суперконденсатором, разработанного нами.

Предполагается, что наблюдаемая широкая полоса люминесценции в области спектра с максимумом 760нм, обусловлена образованием дефектов при росте пленок, имеющих глубокие энергетические уровни. Такими дефектами являются (наиболее вероятно) междоузельные атомы кадмия [4]. Наличие высокоэнергетической полосы люминесценции 2,4 эВ в области края поглощения, обусловленная переходами зона-зона, нами не регистрировалась, поскольку длина волны излучения лазера составляла 532 нм.

Таким образом, представлены описание конструкции и метод реализации нового гибридного устройства, совмещающего фотовольтаическую солнечную ячейку на основе наноструктурированного гетероперехода CdS/CdTe и суперконденсатора на

основе NiO, расположенных на противоположных поверхностях общей прозрачной стеклянной подложки, покрытой ITO. Проведен ряд предварительных работ по разработке методик изготовления слоев ITO, алюминия, АОА, а также электрохимического осаждения тонких слоев CdS, как на

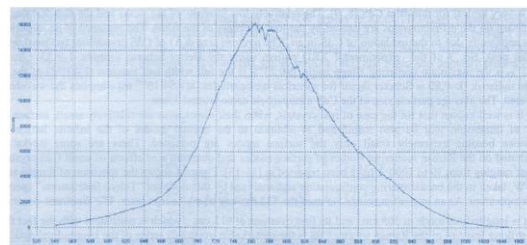


Рис. 6. Спектры люминесценции наноразмерных пленок CdS.

поверхности ITO, так и вовнутрь пор АОА. Разработана методика изготовления наноструктуры CdS/CdTe внутри матрицы пористого анодного оксида алюминия (АОА), в которой синтезированы наностолбики CdS, а пространство между ними заполнено CdTe методом "close-spaced sublimation". Исследованы также оптические и структурные характеристики полученных структур. С использованием методов оптической спектроскопии оценено структурное совершенство наноразмерных пленок сульфида кадмия.

- 
- [1] Liu Piao Heterojunctions and Schottky Diodes on Semiconductor Nanowires for Solar Cell Applications (2010) /University of Kentucky Doctoral Dissert. pp.170
- [2] F. Dar, K. Moonoswamy, M. Es-Souni, Morphology and property control of NiO nanostructures for supercapacitor applications//Nanoscale Research Letters, (2013) 8(1):363
- [3] Sh.O. Eminov, E.K. Huseynov, Kh.D. Jalilova et al. The features of electrochemically deposited CdS thin films // Azerbaijan Journal of Physics, (2014) v.XX, no.4, pp.43-47
- [4] E. Anke Abken, D.P. Halliday, Ken Durose Photoluminescence of polycrystalline photovoltaic CdS thin film layers grown by close-spaced sublimation and chemical bath deposition // Journ. of Appl.Phys. (2009) 105, 064515