

АНОДНЫЙ ОКСИД МЕДИ(I)–ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Шелованова Г. Н., Устинов В. И.,
научный руководитель канд. техн. наук Шелованова Г. Н.
Сибирский Федеральный Университет

Введение

Разработка эффективных средств преобразования солнечной энергии в электрическую энергию является актуальной проблемой сегодняшнего дня. Среди главных преимуществ солнечной энергетики можно выделить следующие: неограниченность запасов солнечной энергии; отсутствие вредных выбросов в окружающую среду; децентрализованность производства энергии, что исключает создание линий электропередач; отсутствие движущихся частей. К основным недостаткам солнечной энергетики следует отнести высокую себестоимость получаемой электроэнергии, а также локальность решаемых задач (малая энергетика, т.е. специфические области энергетики, где необходимо производство относительно небольшого количества электроэнергии).

Интерес к фотоэлектрическому методу преобразования энергии обусловлен реальной возможностью создания стабильных в эксплуатации, дешевых и высокоэффективных солнечных элементов.

Для экономической эффективности фотопреобразования в первую очередь необходимы солнечные элементы с высоким КПД, что требует применения новых перспективных фотоактивных материалов. Одним из таких материалов может явиться оксид одновалентной меди Cu_2O . Оксид меди (I) является полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 2 \text{ эВ}$, теоретическая эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую энергию для Cu_2O составляет 9-12%.

К перспективным способам получения этого полупроводника относятся термическое окисление[1], электроосаждение [2], химическое осаждение[3], анодное окисление[4].

Авторами данной работы оказано предпочтение низкотемпературному малозатратному методу анодного окисления меди и рассмотрены фотоэлектрические свойства полученного материала.

Получение экспериментальных образцов

В пользу выбора меди как исходного материала говорят следующие соображения. По сравнению с медью современные материалы для эффективного фотопреобразования (Si, GaAs) имеют более высокую стоимость. В оксиде меди с шириной запрещенной зоны $\sim 2 \text{ эВ}$ более эффективно используется весь спектр солнечного излучения. Для подавляющего большинства солнечных элементов основой служит p–n переход, для получения которого необходимы высокотемпературные и энергозатратные процессы. В нашем случае пленка Cu_2O формируется малозатратным способом анодного окисления. Полупроводниковые солнечные элементы чувствительны к повышению температуры, из-за чего снижается эффективность использования фокусирующих систем, так как при перегреве полупроводника снижается эффективность фотопреобразования. Оксид меди(I) с шириной запрещенной зоны $\sim 2 \text{ эВ}$ находится в более выгодной ситуации, так как может выдерживать более высокие температуры перегрева. Медь обладает высокой теплопроводностью, хорошо рассеивает тепло, что позволяет эксплуа-

тировать солнечные батареи без дополнительных систем охлаждения фокусирующих систем. Для метода анодного окисления практически нет ограничений по площади получаемых структур.

Известны способы электрохимического формирования оксидной пленки на основе меди в водных растворах серной кислоты, соляной кислоты, в щелочном растворе. Основной проблемой этих способов является присутствие в составе пленки двух оксидов (Cu_2O и CuO), тогда как фотоактивной составляющей пленки является именно оксид одновалентной меди.

В нашей работе в качестве электролита выбран 5%-й раствор сульфаминовой(амидосерной) кислоты $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$. [5]. Электролит такого состава ранее нигде в литературе не обсуждался. Растворы сульфаминовой кислоты не вызывают ожогов кожи и безопасны в эксперименте. В качестве подложки использовали электротехническую медную фольгу марки М1(99,94%меди). Перед анодированием поверхность фольги механически очищали от оксидов, а затем проводили катодную тренировку, целью которой является дополнительная очистка поверхности от имеющихся оксидов. Процесс контролируемого формирования оксида меди Cu_2O проводили при комнатной температуре в гальваностатическом режиме при плотностях тока $j=10 \text{ mA/cm}^2$, $j=50 \text{ mA/cm}^2$, $j=100 \text{ mA/cm}^2$ и времени $t=30 \text{ мин}$, $t=60 \text{ мин}$, $t=90 \text{ мин}$. Дальнейшее увеличение времени анодирования не приводило к ощутимому возрастанию величины фототока.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Первым тестом на присутствие в пленке Cu_2O явилось воздействие водным раствором аммиака, в котором Cu_2O растворяется, образуя бесцветный комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, который на воздухе быстро окисляется до $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ синего цвета.

Для подтверждения полупроводниковых свойств Cu_2O были проведены исследования типа проводимости полученных пленок методом термоэд.с. и зависимости электропроводности от температуры. Все пленки оказались с проводимостью p-типа, что находится в согласии с приводимыми в литературе данными для этого материала, полученного анодным окислением. Исследование электрических свойств полученного материала показало, что с увеличением температуры от 0°C до 100°C электропроводность Cu_2O возрастает по экспоненциальному закону, что объясняется ростом концентрации носителей заряда вследствие тепловой генерации. Рассчитанное из этих измерений значение ширины запрещенной зоны Cu_2O составило 2.04 эВ.

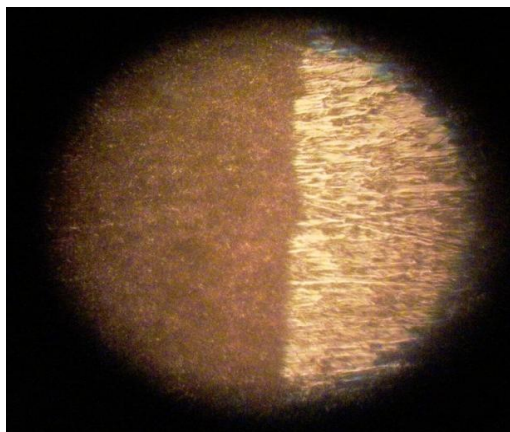


Рисунок – 1 Поверхность образца со слоем Cu_2O

Структурные свойства пленок Cu_2O исследовали с помощью микроскопа МИИ-4, методом рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопией. На рисунке 1 представлен вид поверхности экспериментального образца с увеличением в 260 раз (интерферометр Линника МИИ-4). Левая часть фотографии – пленка Cu_2O , правая часть – исходная поверхность медной фольги. На рисунке 2 представлен скол образца. Хорошо виден слой оксида, составляющий значительную часть толщины фольги.

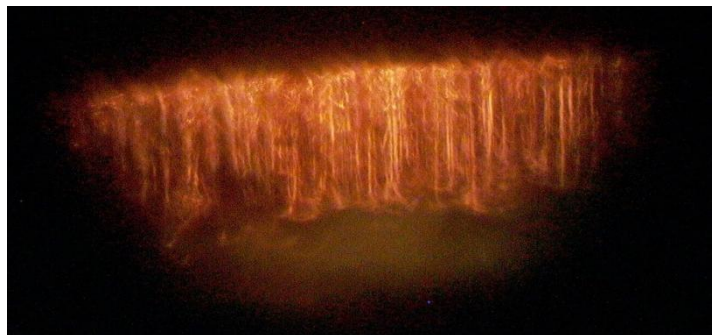


Рисунок – 2 Скол медной фольги со слоем Cu_2O

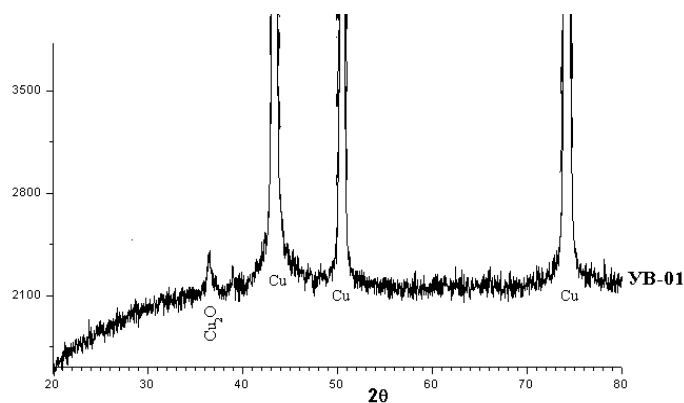


Рисунок – 3 Рентгенограмма пленки Cu_2O

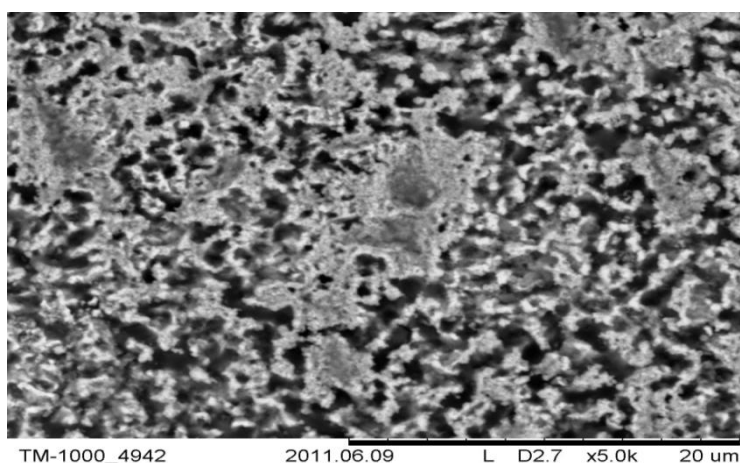


Рисунок – 4 Электронная микроскопия пленки Cu_2O

Фотоэлектрические свойства пленок Cu_2O исследовали с помощью гальванометра методом регистрации светового тока в режиме короткого замыкания. Установле-

но, что оптимальным по значениям фотоответа является режим анодирования при плотности тока $j=10 \text{ mA/cm}^2$ и времени анодного процесса 90 мин. При превышении плотности тока в процессе анодного окисления реакция переходила в стадию полировки, из-за чего параметры фотоответа резко ухудшались (рисунок 5).

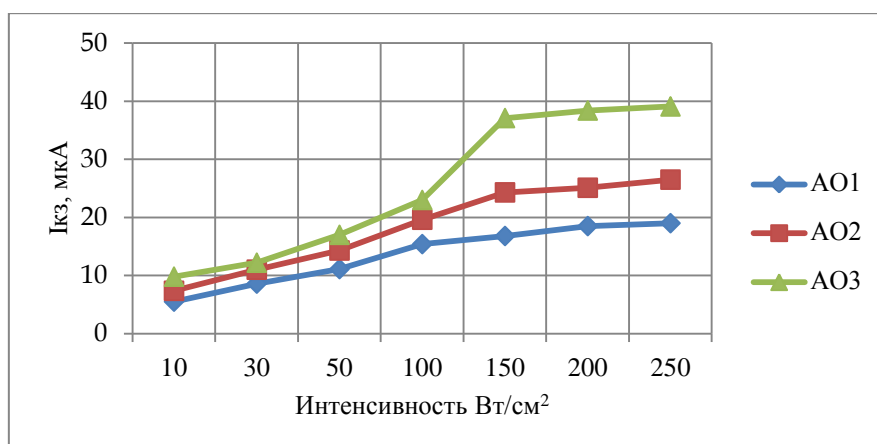


Рисунок 4 – графики зависимости светового тока короткого замыкания от интенсивности света для образцов, полученных анодным окислением: 30 мин; 60 мин; 90 мин соответственно ($j=10 \text{ mA/cm}^2$)

Выводы

Анализируя литературные и экспериментальные данные, можно констатировать, что пленки Cu_2O , полученные низкотемпературным, малозатратным методом анодного окисления из доступного, недорогого сырья (электротехническая медь) могут стать основой для создания солнечных батарей для нужд малой энергетики. Повышение эффективности фотопреобразования может быть достигнуто за счет совершенствования технологии (оптимизация параметров анодного процесса, подбор материалов и способов создания собирающих контактов ит.д.).

Список литературы

1. Jayatissa, AH; Guo, K. & Jayasuriya, AC (2009). Fabrication of Cuprous and Cupric Oxide Thin Films by Heat Treatment. *Applied Surface Science*, Vol.255, No.23, (September 2009), pp. 9474-9479, ISSN 0169-4332
2. Golden, TD; Shumsky, MG; Zhou, Y.; Vander Werf, RA; Van Leeuwen, RA & Switzer, JA (1996). Electrochemical Deposition of Copper (I) Oxide Films. *Chemistry of Materials*, Vol. 8, No.10, (October 1996), pp. 2499–2504, ISSN 0897-4756
3. Nair, MTS; Guerrero, L.; Arenas, OL & Nair, PK (1999). Chemically Deposited Copper Oxide Thin Films: Structural, Optical and Electrical Characteristics. *Applied Surface Science*, Vol.150, No.1-4, (August 1999), pp. 143-151, ISSN 0169-4332
4. Fortin, E. & Masson, D. (1982). Photovoltaic Effects in Cu_2O -Cu Solar Cells Grown by Anodic Oxidation. *Solid-State Electronics*, Vol.25, No.4, (April 1982), pp. 281-283, ISSN 0038-1101
5. Устинов, В.И., С.А. Подорожняк, Г.Н. Шелованова. Исследование анодного оксида меди / В.И. Устинов // Материалы 50-й юбилейной международной научной студенческой конференции, секция: Химия // НГУ – г. Новосибирск 2012. –С 190-191.