

ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
И МАГНИТНЫХ ВЕЛИЧИН

УДК 620.91.51.74

DOI 10.21685/2307-5538-2018-4-10

*А. А. Шамин, Е. А. Печерская, К. О. Николаев, Т. О. Зинченко, А. А. Головляшкин*КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ СОЛНЕЧНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ
ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ*A. A. Shamin, E. A. Pecherskaya, K. O. Nikolaev, T. O. Zinchenko, A. A. Golovyashkin*QUALITY CONTROL OF TECHNOLOGICAL PROCESSES
OF SYNTHESIS OF FUNCTIONAL LAYERS OF SOLAR CELLS
BASED ON HYBRID ORGANIC-INORGANIC PEROVSKITES

А н н о т а ц и я. Актуальность и цели. Улучшение параметров качества солнечных элементов – одна из актуальных задач альтернативной энергетики, решение которой связано с анализом причин, влияющих на параметры качества функциональных слоев. Одним из перспективных типов солнечных элементов являются солнечные элементы нового поколения на основе гибридных органо-неорганических перовскитов (ГОНП). Целью является разработка и исследование методов управления качеством технологического процесса синтеза функциональных слоев солнечных элементов. **Материалы и методы.** Для решения поставленных задач применены методы контроля и управления качеством, такие как диаграммы Парето и Исикавы. С помощью данных методов исследованы прозрачные проводящие покрытия и слои металлооксида солнечных элементов на основе ГОНП. **Результаты.** Разработаны причинно-следственные диаграммы Исикавы и Парето, что позволило выявить следующие основные проблемы получения функциональных слоев солнечных элементов на основе гибридных органо-неорганических перовскитов: дефекты морфологии поверхности пленок, отклонения от заданной толщины, неисправности установок. На эти три категории приходится 80 % всех неисправностей, связанных с получением функциональных слоев солнечных элементов на основе ГОНП. **Выводы.** Доказано, что использование методов контроля качества позволяет улучшить параметры качества покрытий солнечных элементов ГОНП. Были выявлены основные причины дефектов. К ним относятся неверный выбор технологических режимов и методик получения, а также неправильное обращение с оборудованием и материалами. Действия, направленные на устранение данных причин дефектов, являются приоритетной задачей.

A b s t r a c t. Background. At present, the problem of obtaining clean and renewable energy is more acute than ever. It is well known that modern energy sources, such as oil, gas and coal, are not endless. At the moment, the main solution to such problems is the production of solar panels. One of the most promising types of solar cells are now solar cells of a new generation based on hybrid organic-inorganic perovskites. The purpose of the work is to develop and

research methods for managing the quality of the technological process of synthesizing functional layers of solar cells (based on Ishikawa diagrams and Pareto diagrams). **Materials and methods.** Methods of quality control, such as Pareto charts and Ishikawa, were used to solve the set tasks. Using these methods, transparent conductive coatings and metal oxide layers of solar cells based on perovskite were investigated. **Results.** Cause-effect diagrams of Ishikawa and Pareto have been developed, which made it possible to identify the following main problems of obtaining functional layers of solar cells based on hybrid organo-inorganic perovskites: defects in the morphology of the film surface, deviations from a given thickness, unit failures. These three categories account for 80 % of all faults associated with the production of functional layers of such solar cells. **Conclusions.** It is proved that the use of quality control methods allows to improve the quality parameters of coatings of solar cells. The main causes of defects were identified. These include the wrong choice of technological regimes and methods of obtaining, as well as improper handling of equipment and materials. Actions aimed at eliminating these causes of defects are a priority.

К л ю ч е в ы е с л о в а: качество, солнечный элемент, функциональные слои, диаграмма Исикавы, диаграмма Парето.

К e y w o r d s: quality, solar cell, functional layers, Ishikawa diagram, Pareto diagram.

Введение

В настоящее время в мире актуальна проблема получения чистой и возобновляемой энергии. Хорошо известно, что современные энергоносители, такие как нефть, газ и уголь, не бесконечны. К тому же их переработка оказывает негативное влияние на окружающую среду. На данный момент основным решением двух этих проблем является производство солнечных панелей. Одним из самых перспективных типов солнечных элементов сейчас являются солнечные элементы нового поколения на основе гибридных органо-неорганических перовскитов (ГОНП). Это объясняется тем, что такие солнечные элементы состоят из недорогих и доступных материалов, а для получения функциональных слоев рассматриваемых элементов используются низкотемпературные и дешевые технологии мокрой химии. Экстраординарная совокупность электрофизических свойств и абсорбционных характеристик солнечных элементов на основе ГОНП открывает большие перспективы их дальнейшего развития и применения. С момента открытия в 2009 г. эффективность солнечных элементов на основе гибридных органо-неорганических перовскитов выросла с 3 до 25,3 % уже в 2017 г. [1, 2].

Солнечный элемент на основе гибридных органо-неорганических перовскитов состоит из нескольких функциональных слоев. Обычно их число равно шести. В качестве слоя фотоэлектрода применяется стеклянная подложка с нанесенным на нее прозрачным проводящим покрытием (ППП). Следующий слой – это металлоксид, задача которого состоит в том, чтобы принимать электроны непосредственно от слоя перовскита. Сам по себе слой перовскита представляет собой тонкий слой метиламмония йодида свинца или метиламмония бромид свинца, которые играют роль донора электронов. В качестве второго электрода используется серебряная или золотая пленка, нанесенная на стеклянную подложку [3].

Структура такого солнечного элемента на основе ГОНП изображена на рис. 1.

Таким образом, все основные параметры солнечных элементов на основе ГОНП, такие как ток короткого замыкания, напряжение холостого хода, коэффициент заполнения, определяются свойствами функциональных слоев и технологиями их получения [4] и, как следствие, методами контроля качества таких функциональных слоев. Именно такая постановка задачи обуславливают поиск и внедрение новых методов получения и исследования функциональных слоев солнечных элементов на основе гибридных органо-неорганических перовскитов.

Методы получения функциональных слоев солнечных элементов проанализированы, например, в работах [5, 6]. В данной же статье авторами для каждого из упомянутых функциональных слоев солнечного элемента на основе гибридных органо-неорганических перовскитов разработаны причинно-следственные диаграммы Исикавы, предназначение которых – поиск и устранение факторов, влияющих на качество получения соответствующих функциональных слоев при изготовлении солнечных элементов.

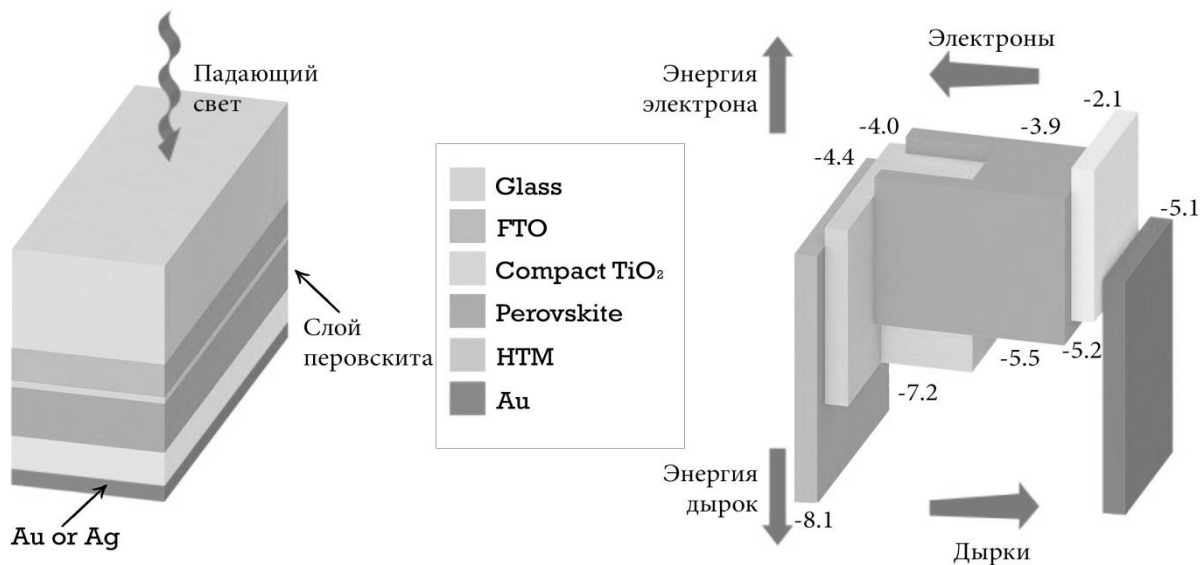


Рис. 1. Структура солнечного элемента на основе ГОНП:
Glass – стекло; FTO – прозрачное проводящее покрытие; Compact TiO₂ – диоксид титана;
Perovskite – слой перовскита; HTM – слой с дырочной проводимостью; Au – золотая пленка

Диаграммы Исикавы – эффективный инструмент контроля качества функциональных слоев

С целью выявления и систематизации причин, влияющих на параметры качества солнечных элементов, для каждого из функциональных слоев в данной работе разработаны диаграммы Исикавы. На рис. 2 представлены причинно-следственные диаграммы, используемые соответственно для контроля качества при получении прозрачных проводящих покрытий, слоя металлоксида. Факторы, наиболее значимым образом влияющие на параметры качества функциональных слоев, обведены в прямоугольную рамку. Общими для всех причинно-следственных диаграмм Исикавы функциональных слоев солнечных элементов на основе ГОНП являются следующие факторы, влияющие на параметры качества:

1) окружающая среда:

- температура. Рекомендуемая температура воздуха в помещении $T = 20 - 25$ °С. Избегать перепадов;
- влажность. Допустимая влажность в производственном помещении составляет 60 %;
- пыль. Все производственные процессы получения функциональных слоев рекомендуется проводить в вытяжном шкафу во избежание попадания частичек пыли на поверхность функциональных покрытий;

2) человек:

- квалификация работника, участвующего в технологическом процессе. Работник должен обладать дипломом о высшем образовании в соответствующей области, с ним должен быть проведен инструктаж по технике безопасности;
- продолжительность смены. Согласно ст. 91 Трудового кодекса РФ продолжительность рабочего времени не может превышать 40 часов в неделю или 8 часов в сутки;
- ручные операции. Человеческий фактор, влияющий на загрязнение подложек отпечатками пальцев, а также на их прямое или косвенное уничтожение (падения, сколы и пр.);

3) материал:

- ненадлежащий уход. Все химические реагенты не должны иметь прямого взаимодействия с окружающей средой (открытые банки, забытые на столе реагенты и пр.). Кроме того, в ряде случаев должно быть полностью исключено нахождение химических реагентов на пути следования солнечных лучей;
- средства контроля. Оборудование, используемое для взвешивания используемых веществ, должно быть откалибровано;

– срок годности реактивов. Необходимо внимательно следить за сроком годности химических реактивов.

Существует также ряд причин, которые варьируются в зависимости от метода получения конкретного функционального слоя [7, 8], что рассмотрено далее.

Причинно-следственная диаграмма Исикавы проблемы, которая заключается в низкой прозрачности пленки прозрачного проводящего покрытия (ППП), высоком поверхностном сопротивлении, представлена на рис. 2,а.

При использовании золь-гель технологии на анализируемые показатели качества помимо описанных выше факторов (окружающая среда, человек, материал [9]) оказывают влияние технологические режимы, методики получения ППП, применяемое оборудование, что детально рассмотрено ниже:

1) технологические режимы и методики получения при использовании золь-гель метода:

– толщина пленки. Образцы толщиной более 500 нм следует отбраковывать. Контроль толщины производится с использованием профилометра;

– плохая адгезия может быть вызвана дефектами стеклянных подложек, наличием загрязнений, как до начала процесса, так и во время него, а также неверно взвешенными или рассчитанными концентрациями используемых веществ;

2) оборудование (с учетом оснастки и расходных технологических материалов):

– весы должны быть откалиброваны и иметь возможность взвешивания с ценой деления не менее 0,1 мг;

– ультразвуковые ванны должны быть очищены после предыдущих экспериментов;

– следует использовать только новые пробирки;

– магнитные мешалки также должны быть очищены после предыдущих экспериментов;

– олова хлорид дигидрат не должен иметь примесей;

– концентрации жидкостей должны соответствовать требуемым значениям, иначе не произойдет нужных химических реакций.

Диаграмма Исикавы проблемы «Дефекты морфологии поверхности пленок металлооксида» представлена на рис. 2,б. Ее анализ позволил выявить следующие факторы, влияющие на дефекты их морфологии:

1) технологические режимы и методики получения (роллерный метод):

– толщина пленки. Полученные образцы должны быть исследованы с помощью лазерного микроконтурографа – профилометра. Образцы толщиной более 1000 нм следует отбраковывать;

– плохая адгезия может быть вызвана дефектами стеклянных подложек (одна из возможных причин – невнимательный предварительный осмотр инженером-технологом), наличием загрязнений, как до начала процесса, так и во время него (например, отпечатки пальцев после нанесения слоя), а также неверно взвешенными или рассчитанными концентрациями используемых веществ. Помимо упомянутых выше причин также факторами, непосредственно влияющими на неравномерность нанесения пленок роллерным методом, могут быть отсутствие крепления при нанесении (подложка скользит по столу и пр.) и спешка при выполнении технологического процесса;

2) оборудование:

– весы должны быть откалиброваны и иметь возможность взвешивания с ценой деления 0,1 мг;

– ультразвуковые ванны должны быть очищены после предыдущих экспериментов;

– электрическая плитка должны быть исправна и проверена электриком в соответствии с правилами эксплуатации электрических приборов в лаборатории;

3) материал:

– кристаллический диоксид титана не должен иметь примесей;

– растворитель *Triton X-100* должен находиться в темном закрытом месте;

– концентрации жидкостей не должны быть меньше заявленных на упаковке.

Методики получения и исследования функциональных слоев солнечных элементов нового поколения на основе органо-неорганических перовскитов рассмотрены в работе [10]. Ниже систематизированы причины, определяющие качество морфологии слоя перовскита:

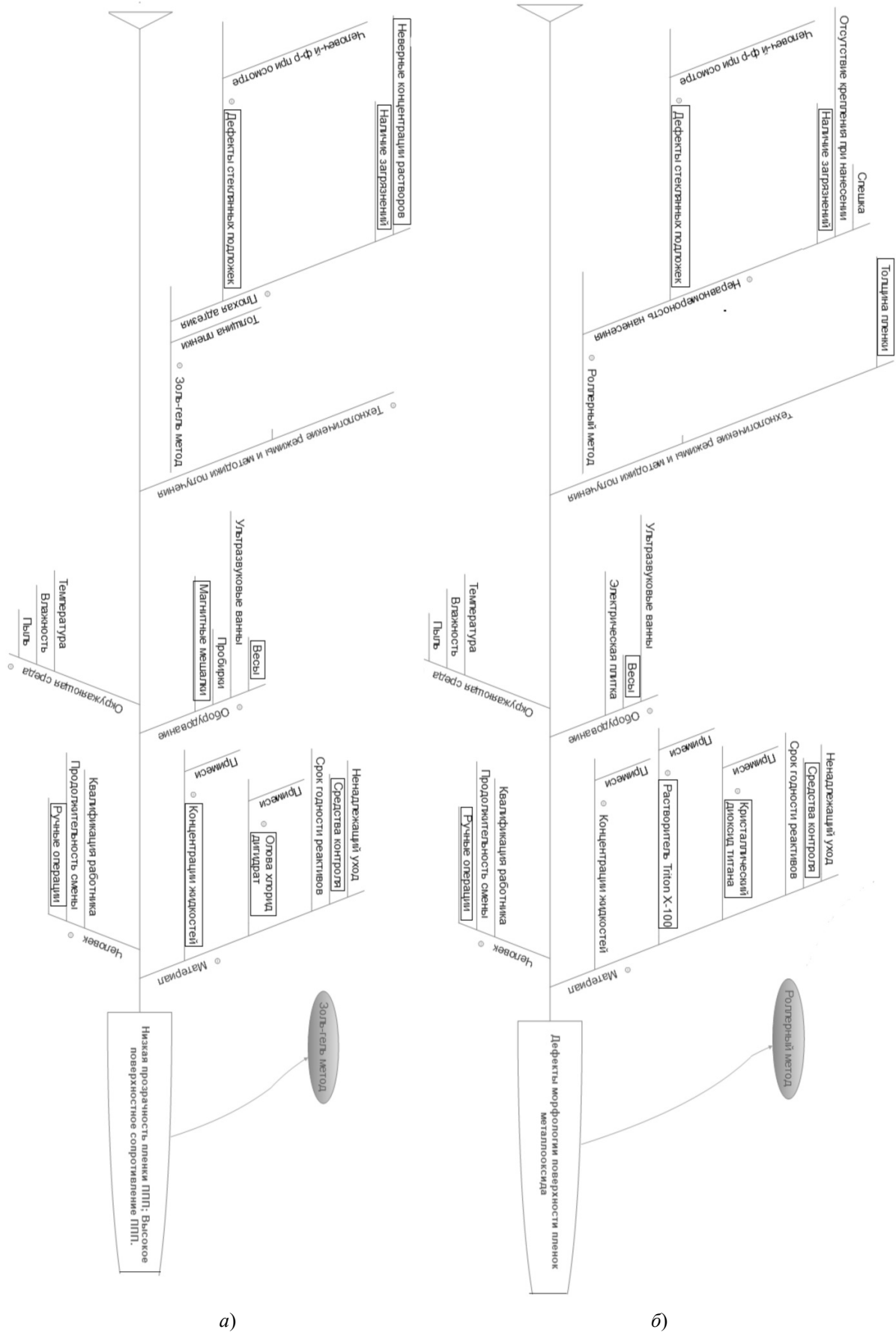


Рис. 2. Причинно-следственная диаграмма Исикавы: а – для получения прозрачных проводящих покрытий; б – для получения слоя металлооксида

1) технологические режимы и методики получения (метод центрифугирования):

– толщина пленки. Полученные образцы должны быть исследованы с помощью лазерного микроконтурографа – профилометра. Образцы толщиной более 500–1500 нм следует отбраковывать;

– плохая адгезия может быть вызвана дефектами стеклянных подложек, наличием загрязнений, неверно взвешенными или рассчитанными концентрациями используемых веществ;

– неравномерный градиент ускорения центрифуги непосредственно влияет на прилипание раствора к подложке;

– неверный выбор скорости нанесения раствора. При низких скоростях может наблюдаться накапливание раствора на одной из сторон подложки. При высоких скоростях может наблюдаться разбрызгивание раствора;

– неверный выбор метода нанесения пленок (статический, динамический) оказывает влияние на качество получаемого слоя и должен выбираться в зависимости от вязкости раствора;

– низкая растворимость диоксида свинца в диметилформамиде обуславливается неверными концентрациями реагирующих веществ;

2) оборудование:

– весы должны быть откалиброваны и иметь возможность взвешивания с ценой деления 0,1 мг;

– ультразвуковые ванны должны быть очищены после предыдущих экспериментов;

– магнитные мешалки также должны быть очищены после предыдущих экспериментов;

– следует использовать только новые пробирки;

– каждое последующее нанесение раствора на вращающуюся подложку должно осуществляться с помощью новой пипетки во избежание неверных концентраций раствора из-за остатка в полости предыдущей пипетки;

– центрифуга. Необходимо иметь дело с откалиброванной и работающей установкой.

Должен быть хорошо фиксирующий держатель подложек, а сама камера должна быть чистой;

3) материал:

– диоксид свинца и йодид калия должны иметь минимальное количество примесей;

– растворитель диметилформамид DMF должен находиться в темном закрытом месте.

Составленная диаграмма Исикавы для анализа проблемы, заключающейся в низкой прозрачности слоя с дырочной проводимостью, содержит следующие основные причины:

1) технологические режимы и методики получения (золь-гель метод):

– толщина пленки. Полученные образцы должны быть исследованы с помощью лазерного микроконтурографа-профилометра. Образцы толщиной более 15 000 нм следует отбраковывать;

– плохая адгезия может быть вызвана дефектами стеклянных подложек (невнимательный предварительный осмотр инженером), наличием загрязнений как до начала процесса, так и во время него (отпечатки пальцев после нанесения слоя), а также неверно взвешенными или рассчитанными концентрациями используемых веществ;

2) оборудование:

– весы должны быть откалиброваны и иметь возможность взвешивания с ценой деления 0,1 мг;

– ультразвуковые ванны должны быть очищены после предыдущих экспериментов;

– вытяжной шкаф должен иметь хорошую продуваемость;

3) материал:

– оксид никеля не должен иметь примесей;

– концентрация изопропилового спирта не должна быть меньше заявленной на упаковке;

– концентрация соляной кислоты не должна быть выше заявленной на упаковке. Иначе это приведет к ускорению процесса гомогенизации и раствор золь еще до начала эксперимента превратится в гель.

Диаграмма Исикавы, дающая представление о причинах дефектов морфологии поверхности золотых покрытий, характеризуется следующими факторами:

- 1) технологические режимы и методики получения (метод вакуумного напыления):
 - толщина пленки. Полученные образцы должны быть исследованы с помощью лазерного микроконтурографа-профилометра. Образцы толщиной менее 10 нм и более 100 нм следует отбраковывать;
 - плохая адгезия, как и при нанесении других слоев может быть вызвана дефектами стеклянных подложек, наличием загрязнений (как до начала процесса, так и во время его осуществления), неверно взвешенными или рассчитанными концентрациями используемых веществ;
 - наличие пыли от предыдущих экспериментов в камере вакуумной установки может привести к неравномерному осаждению при новом испарении металла;
 - от скорости вращения держателя подложек зависит равномерность распределения вещества по стеклянным подложкам;
- 2) оборудование:
 - ультразвуковые ванны должны быть очищены после предыдущих экспериментов;
 - установка вакуумного напыления должна быть откалибрована и проверена инженером-технологом, который также должен проверить работоспособность установки в режимах низкого и сверхвысокого вакуума. Помимо этого, перед началом работы необходимо убедиться в работоспособности обоих насосов. Отсутствие оператора на рабочем месте может привести к тому, что скорость испарения будет далека от оптимальной, что приведет к браку большей части партии.

Контроль качества функциональных покрытий на основе диаграммы Парето

Для контроля причин дефектов функциональных слоев солнечных элементов на основе ГОНП по статистическим данным применен метод диаграмм Парето. Контрольный лист дефектов функциональных слоев солнечных элементов на основе ГОНП представлен в табл. 1.

Таблица 1

Типы дефектов и их частота

Тип дефекта	Воздействие (количество дефектных образцов)	Суммарное воздействие (накопленная сумма дефектов)	ABC-анализ
Морфология пленок	40	40	A
Отклонения от заданной толщины	25	65	A
Неисправности установок	16	81	B
Загрязнения	9	90	C
Трещины, сколы	8	98	C
Прочее (человеческий фактор)	2	100	C

Данные табл. 1 использованы при построении графика зависимости частоты возникновения тех или иных дефектов от общего числа дефектов (рис. 3).

Из диаграммы видно, что 80 % всех дефектов приходится на дефекты морфологии пленок, отклонения от заданной толщины, а также частично на неисправности установок (неверный выбор режима нанесения или ошибки оператора).

С целью выявления основных проблем, решение которых приведет к заметному уменьшению числа отбракованных образцов, был применен ABC-анализ. Все типы дефектов были поделены на три группы:

- группа А – типы дефектов с высоким уровнем удельного веса;
- группа В – дефекты со средним уровнем удельного веса;
- группа С – дефекты с незначительной величиной удельного веса.

Таким образом, применение инструментов контроля качества позволяет сделать вывод о том, что устранение дефектов из группы А является приоритетной задачей, а связанные с этим мероприятия будут высокоэффективны.



Рис. 3. Диаграмма Парето для функциональных слоев солнечных элементов

Заключение

Диаграммы Исикавы используются как аналитический инструмент для анализа действия влияющих факторов и выявления наиболее существенных причин, действие которых порождает конкретные дефекты в технологическом процессе и поддается управлению. В данной работе диаграммы использованы для анализа факторов, влияющих на параметры качества при изготовлении функциональных слоев СЭ, что позволило разработать методические рекомендации по минимизации влияния тех факторов, влияние которых негативным образом сказывается на качестве покрытий.

Установлено, что в технологических процессах изготовления функциональных слоев основной представляется выработка корректирующих мероприятий, направленных на улучшение морфологии функциональных слоев, контроль толщины и равномерности покрытий.

Библиографический список

1. *Andrade, L.* Dye-sensitized solar cells: an overview / L. Andrade, H. A. Ribeiro, A. Mendes // Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry. – 2010. – P. 1–20.
2. Characterization of nanocrystalline and thin film TiO₂ solar cells with poly (3-undecyl-2,2-bi-thiophene) as a sensitizer and hole conductor / C. D. Grant, A. M. Schwartzberg, G. P. Smestad, J. Kowalik, L. M. Tolbert, J. Z. Zhang // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2002. – Vol. 522. – P. 40–48.
3. *Gratzel, M.* Review Dye-sensitized solar cells / M. Gratzel // Journal of Photochemistry and Photobiology: Photochemistry Reviews. – 2003. – Vol. 4. – P. 145–153.
4. Сенсibilизированные красителем солнечные элементы: современное состояние и перспективы развития / Р. М. Печерская, В. А. Соловьев, С. В. Ракша, К. О. Николаев, В. И. Кондрашин // Нано- и микросистемная техника. – 2016. – Т. 18, № 2. – С. 109–119.
5. *Шамин, А. А.* Методики получения и исследование функциональных слоев солнечных элементов / А. А. Шамин, К. О. Николаев, Е. А. Печерская, А. Н. Купцов // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. – 2017. – № 2 (22). – С. 279–286.

6. *Nikolaev, K. O.* Influence of technological parameters on the energy efficiency of oxide solar cells / К. О. Николаев, Е. А. Печерская, А. А. Шамин // 19th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices, EDM. – 2018. – P. 19–21.
7. *Зинченко, Т. О.* Анализ методов получения прозрачных проводящих покрытий / Т. О. Зинченко, Е. А. Печерская // Информационные технологии в науке и образовании. Проблемы и перспективы : сб. науч. ст. Всерос. межвуз. науч.-практ. конф. / под ред. Л. Р. Фионовой. – Пенза, 2018. – С. 258–260.
8. *Кондрашин, В. И.* Исследование влияния концентрации примеси на поверхностное сопротивление в ППП (полученных методом спрей-пиролиза) на основе диоксида олова / В. И. Кондрашин, Е. А. Печерская // Актуальные проблемы физической и функциональной электроники : материалы 19-й Всерос. молодежной научной школы-семинара. – Пенза, 2016. – С. 175–176.
9. *Зинченко, Т. О.* Анализ материалов, используемых для производства прозрачных проводящих покрытий / Т. О. Зинченко, Е. А. Печерская // Информационные технологии в науке и образовании. Проблемы и перспективы : сб. науч. ст. Всерос. межвуз. науч.-практ. конф. / под ред. Л. Р. Фионовой. – Пенза, 2018. – С. 256–258.
10. *Шамин, А. А.* Получение и исследование функциональных слоев солнечных элементов нового поколения на основе органо-неорганических перовскитов / А. А. Шамин, К. О. Николаев, Е. А. Печерская // Информационные технологии в науке и образовании. Проблемы и перспективы : сб. науч. статей IV ежегодной межвуз. науч.-практ. конф. – Пенза, 2017. – С. 313–316.

Шамин Алексей Алексеевич

аспирант,
Пензенский государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)
E-mail: iit@pnzgu.ru

Shamin Alexey Alekseevich

postgraduate student,
Penza State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

Печерская Екатерина Анатольевна

доктор технических наук, доцент,
заведующий кафедрой информационно-измерительной техники и метрологии,
Пензенский государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)
E-mail: peal@list.ru

Pecherskaya Ekaterina Anatolevna

doctor of technical sciences, associate professor,
head of sub-department of information and measuring equipment and metrology,
Penza State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

Николаев Кирилл Олегович

магистрант,
Пензенский государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)
E-mail: nikolaev_kirill10@mail.ru

Nikolaev Kirill Olegovich

master's degree student,
Penza State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

Зинченко Тимур Олегович

аспирант,
Пензенский государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)
E-mail: scar0243@gmail.com

Zinchenko Timur Olegovich

postgraduate student,
Penza State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

Головяшкин Алексей Алексеевич

аспирант,
Пензенский государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)
E-mail: aleiika92@mail.ru

Golovyashkin Aleksey Alekseevich

postgraduate student,
Penza State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

УДК 620.91.51.74

Контроль качества технологических процессов синтеза функциональных слоев солнечных элементов на основе гибридных органо-неорганических перовскитов / А. А. Шамин, Е. А. Печерская, К. О. Николаев, Т. О. Зинченко, А. А. Головяшкин // Измерение. Мониторинг. Управление. Контроль. – 2018. – № 4 (26). – С. 66–75. – DOI 10.21685/2307-5538-2018-4-10.