

07

Нанокompозитные просветляющие покрытия в виде толстых пленок с квазиулевым показателем преломления для солнечных элементов

© *О.Н. Гадомский, И.А. Щукарев, Е.А. Перескоков*

Ульяновский государственный университет, Ульяновск
E-mail: famous_lynx@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 февраля 2016 г.

Показано, что применение синтезируемых по нашей технологии наноструктурных композитных материалов с квазиулевым показателем преломления дает возможность достигнуть 25–30% увеличения эффективности кремниевых солнечных элементов по сравнению с эффективностью таких же солнечных элементов с однослойным интерференционным просветляющим покрытием, например, из нитрида кремния.

Известны различные типы интерференционных просветляющих покрытий для кремниевых солнечных элементов [1], основанные на принципе интерференционного оптического просветления, когда для достижения минимального отражения и максимального пропускания на некоторой длине волны необходимо выполнение жестких условий по толщине и показателю преломления этого покрытия [2,3].

В [4,5] приведены результаты по совершенствованию технологии синтеза композитных материалов с наночастицами серебра, защищенные патентами [6,7]. Были проведены измерения спектров отражения и пропускания композитных пленок на стекле и кремнии, показавшие, что синтезируемые материалы действительно обладают квазиулевым показателем преломления в широком диапазоне длин волн (от 450 до 1200 nm) и малым ($\sim 10^{-3}$) поглощением. Оптические свойства слоев из этих материалов близки к теоретически предсказанным в [8], когда при точном обращении в нуль показателя преломления слоя амплитуда отражения света обращается в нуль, а амплитуда пропускания равна амплитуде внешней волны. При этом эффект идеального оптического просветления не зависит от угла падения, длины волны, толщины

слоя и оптических свойств обрамляющих сред. Была обнаружена экспериментально интерференция света в толстых композитных слоях и по расположению интерференционных минимумов были вычислены квазиулевым показатель преломления [9], усиление и фокусировка света в композитном слое [10], широкополосное оптическое просветление кремния в диапазоне длин волн от 450 до 1000 nm, когда с помощью однослойного покрытия толщиной 30 μm достигалось равномерное по всему спектру уменьшение отражательной способности кремния от 35 до 5% [11]. Была разработана теория оптических свойств композитного слоя, которая позволила правильно описывать экспериментальные спектры [12], и на основе этой теории возможно предсказывать новые эффекты. Цель данной работы — показать на основе упомянутых выше эффектов, что просветляющие покрытия из нанокomпозиционных материалов с квазиулевым показателем преломления свободны от недостатков, присущих интерференционным (штатным) просветляющим покрытиям, применяемым в настоящее время в солнечной индустрии.

Важно отметить, что в сравнении с другими материалами, к примеру [13], особенностью синтезируемых нами материалов является то, что квазиулевые значения показателя преломления достигаются в широком диапазоне длин волн, по крайней мере от 450 до 1200 nm, что объясняется расположением резонансной частоты наночастиц серебра в ультрафиолетовой области на длине волны 300 nm.

Качество покрытия определяется с помощью измерения его оптического пропускания на стекле. На рис. 1 видно, что полимерная пленка на стекле (кривая 3), как и следовало ожидать, уменьшает оптическое пропускание стекла. Композитные слои увеличивают оптическое пропускание стекла приблизительно на 5% (кривые 6, 7) в одних образцах и на 8% (кривые 4, 5) в других образцах. Наночастицы серебра с радиусом около 2.5 nm равномерно распределены в композитных слоях. В технологии синтеза нанокomпозита [6,7] предусмотрено образование стабилизирующих оболочек на поверхности наночастиц серебра. Показатель преломления стабилизирующих оболочек совпадает с показателем преломления диэлектрической матрицы. Диэлектрической матрицей в образцах на рис. 1 является полиметилметакрилат с показателем преломления 1.492.

Эффективность солнечного элемента, согласно общепринятому определению, вычислим как отношение

$$\eta = \frac{FFV_{oc}I_{sc}}{EA_c},$$

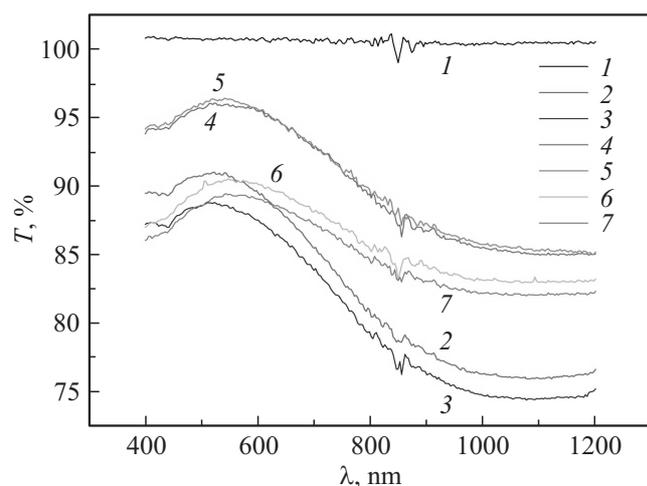


Рис. 1. Экспериментальное оптическое пропускание полимерной и композитной пленок толщиной $17\ \mu\text{m}$. 1 — показания измерительного прибора без образца, 2 — чистая стеклянная подложка, 3 — образец с полимерной пленкой, 4–6 — образцы с композитными пленками с разными типами пневматического нанесения. Толщина пленки $17\ \mu\text{m}$, весовое содержание серебра 5%.

где FF — fillfactor, определяющий отношение максимальной мощности солнечного элемента к произведению $V_{oc}I_{sc}$; V_{oc} — напряжение холостого хода (open-circuit voltage); I_{sc} — ток короткого замыкания (short-circuit current); E — иррадиация, измеряемая в W/m^2 ; A_c — поверхность солнечного элемента в m^2 .

Эффективность просветляющего покрытия солнечных элементов принято определять с помощью фототока короткого замыкания [1]. Число фотонов $N(\lambda)$ в соответствующей формуле [1] можно вычислить с помощью спектра солнечного излучения [1]. Для этого достаточно $E(\lambda)$ разделить на энергию одного фотона $\hbar\omega(\lambda)$ на соответствующей длине волны. В работе [4] дана численная оценка эффективности просветляющего интерференционного (штатного) однослойного покрытия на основе алмазоподобной углеродной пленки. Показатель преломления таких пленок около 2, показатель поглощения около 0.1, толщина пленок около 80 nm. Интенсивность излучения для AM 1.5 и AMD рассчитывалась с использованием данных относительно солнечного

спектра [1]. Предполагалось при этом, что квантовый выход $Q = 1$, т. е. каждый квант света производит электронно-дырочную пару в кремнии. Зенитный угол в этих вычислениях был равен нулю. Оптическое пропускание алмазоподобных пленок сильно зависит от длины волны в диапазоне длин волн от $\lambda_{\min} = 0.4 \mu\text{m}$ до $\lambda_{\max} = 1.11 \mu\text{m}$ и достигает максимума $T = 0.9$ на длине волны 675 nm . Ток короткого замыкания кремниевого солнечного элемента без просветляющего покрытия был равен $I_{sc} = 33.261 \text{ mA/cm}^2$ при $AM\ 1.5$ и $I_{sc} = 42.484 \text{ mA/cm}^2$ при АМО. Толщина покрытия при этом равна 96 nm .

Запишем формулу для тока короткого замыкания солнечного элемента в зависимости от времени t в течение дня, например от полудня до заката. Учитывая формулу фототока короткого замыкания [1], а также выражение для спектральной плотности солнечного излучения, используя понятие воздушной массы [1], получим следующую формулу:

$$I_{sc} = e \cdot 0.7^{(AM(\theta)^{0.678})} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{dN(\lambda)}{d\lambda} T(t, \lambda) Q(t, \lambda) d\lambda,$$

где $N_0(\lambda)$ — число фотонов в космическом солнечном излучении АМО с длиной волны λ , падающих на единицу поверхности солнечного элемента в единицу времени; $T(t, \lambda)$ — оптическое пропускание в зависимости от времени и длины волны; $Q(t, \lambda)$ — квантовый выход солнечного элемента как функция t и λ . Безразмерная величина $AM(\theta)$ в зависимости от зенитного угла θ определяется эмпирической формулой [1], при этом зенитный угол зависит от времени как

$$\cos \theta(t) = \sin \delta \sin \varphi + \cos \delta \cos \varphi \cos (\omega(t)),$$

где δ — склонение, φ — географическая широта, $\omega(t)$ — часовой угол. Для вычисления часового угла используется формула $\omega(t) = 15^\circ(t - 12)$. Пусть склонение $\delta = 7.53^\circ$, $\varphi = 56^\circ$, найдем отношение $I_{sc}(t)/I_{sc}(t_0)$, где t_0 — начальный момент времени.

Оптическое пропускание (пропускательная способность) композитного слоя с квазиуловевым показателем преломления вычислим с помощью следующей формулы для T_{123}^p [12], где индекс p соответствует учету двух p -поляризованных волн внутри и вне слоя [14]. Как показано в [10–15], показатель преломления композитного слоя является случайной величиной, функция распределения которой обладает максимумом

при некотором значении n_2 внутри указанного интервала. Отношение $S_3/S_1 > 1$, что соответствует эффекту „тюльпана“ [15]. Величина слагаемого $|t_{123}^p|_1$ из [12] определяется как

$$|t_{123}^p|_1 = 1 - \frac{i(t_{12}^p)_1(t_{23}^p)_1}{k_0 d_2 \cos \theta_T} F((r_{12}^p)_1(r_{23}^p)_1),$$

$$F(x_0) = \frac{1}{\sqrt{x_0}} \left(\operatorname{arctg} \left(\frac{\Phi_2}{\sqrt{x_0}} \right) - \operatorname{arctg} \left(\frac{1}{\sqrt{x_0}} \right) \right), \quad x_0 = (r_{12}^p)_1(r_{23}^p)_1,$$

$$\Phi_2 = \exp(ik_0 d_2 \Delta n_2 \cos \theta_{T1}), \quad k_0 = 2\pi/\lambda,$$

где d_2 — толщина слоя; θ_{T1} — угол преломления на границе 1–2 композитного слоя; $(r_{12}^p)_i, (r_{23}^p)_i, (t_{12}^p)_i, (t_{23}^p)_i$ — нефренелевские коэффициенты отражения и преломления на границах слоя [12]. Величина $|t_{123}^p|_2$ определяется аналогично. Таким же образом могут быть определены соответствующие величины и для s -поляризованных волн.

Отражательную способность композитного слоя с квазиулевым показателем преломления для p -поляризованных волн определим с помощью формулы для R_{123}^p [12], в которой величина

$$(r_{123}^p)_1 = r_{12}^{(1)} \Delta n_2 + i \frac{1 - (r_{12}^{(1)})^2}{2r_{12}^{(1)} k_0 d_2 \cos \theta_{T1}} \ln \left| \frac{1 + r_{12}^{(1)} r_{23}^{(1)} \Phi_2^2}{1 + r_{12}^{(1)} r_{23}^{(1)}} \right|$$

определена с помощью нефренелевских коэффициентов отражения [12], величина $(r_{123}^p)_2$ получается из (4) заменой $r_{12}^{(1)}, r_{23}^{(1)}$ на $r_{12}^{(2)}, r_{23}^{(2)}$.

Оптическое пропускание T_{123}^p можно аппроксимировать приближенной формулой

$$T_{123}^p = 2 \frac{n_3 S_0 \cos \theta_{T3}}{S_1} (\Delta n_2)^2,$$

учитывая, что $t_{123}^{(1)}$ и $t_{123}^{(2)}$ приблизительно равны 1, а площадь сечения $S_3 = S_0 \cos \theta_1$. Отношение (S_0/S_1) определяется из условия нормировки $T_{123}^p + R_{123}^p = 1$. Эта формула объясняет практически не зависящее от длины волны оптическое пропускание композитного слоя, наблюдаемое в экспериментальных спектрах. На рис. 2 представлена зависимость оптического пропускания T_{123}^p от угла падения и длины волны в случае действительных углов преломления в композитном слое, удовлетворяющих следующим соотношениям:

$$\gamma_2 = \sin \theta_{T1}, \quad \cos \varphi_2 = \sqrt{1 - n_2^2 \gamma_2^2}, \quad \cos \theta_{T1} = \sqrt{1 - \gamma_2^2}.$$

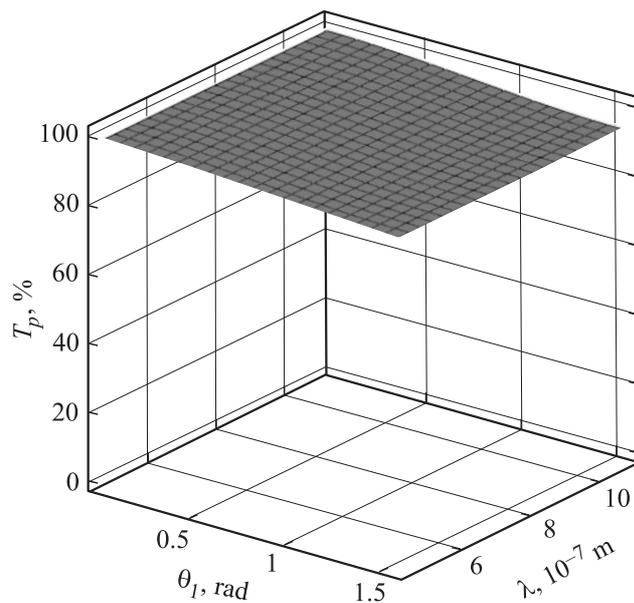


Рис. 2. Пропускательная способность слоя с квазиулевым показателем преломления. Углы падения θ_1 изменяются от 1 до 89° , длина волны λ изменяется от 450 до 1000 nm, $n_3 = 3.4$ (кремний), толщина композитного слоя $d_2 = 30 \mu\text{m}$, $\Delta n_2 = 0.36$, $\gamma_2 = 0.78$, $n_2 = 0.29$, $(S_0/S_1) = 1.1236$, $\cos \theta_{T3} = \sqrt{1 - (\sin \theta_1/n_3)^2}$.

На рис. 3 заштрихованная область показывает тот резерв увеличения фототока, который достигается за счет применения этих просветляющих покрытий, обусловленный слабой зависимостью оптического пропускания композитного слоя от длины волны и угла падения солнечного излучения. Вычисления проведены для естественного света, когда оптическое пропускание является средним арифметическим оптического пропускания s - и p -поляризованных волн. Как видно из рис. 3, резерв увеличения фототока за счет использования просветляющих покрытий с квазиулевым показателем преломления составляет 25–30% по сравнению с фототоком, достигаемым с помощью интерференционных просветляющих покрытий.

Таким образом, показано, что благодаря значительному увеличению продолжительности эффективной генерации электрической энергии в

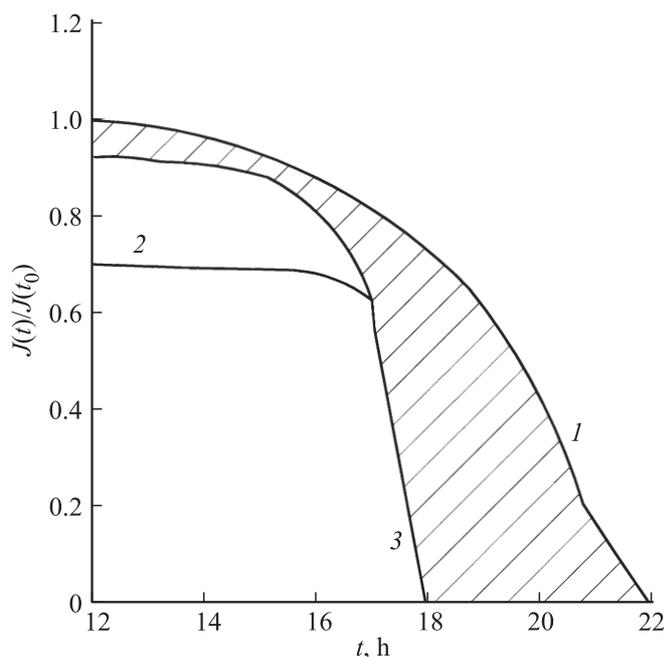


Рис. 3. Зависимость фототока кремниевого солнечного элемента от времени дня. Кривая 1 — кремниевый солнечный элемент с высокоэффективным просветляющим покрытием, кривая 2 — чистый кремний без покрытия, кривая 3 — кремниевый солнечный элемент с интерференционным просветляющим покрытием из нитрида кремния с показателем преломления, равным 2.02.

солнечном элементе достигается увеличение на 25–30% генерации электрической энергии в течение светового дня по сравнению с генерацией электрической энергии с интерференционным просветляющим покрытием и приблизительно на 40% по сравнению с солнечным элементом без просветляющего покрытия, что равносильно применению установок слежения за Солнцем [1] совместно с применением черного кремния (black silicon). Следует обратить внимание также на еще одно очень важное свойство композитных слоев с квазиуловым показателем преломления, а именно на то, что их оптические свойства слабо зависят от оптических свойств подстилающей среды. Это означает, что для

25%-го повышения эффективности серийно выпускаемых солнечных элементов достаточно нанести на поверхность этих солнечных элементов, уже содержащих интерференционные просветляющие покрытия различных конструкций, один слой из синтезируемых нами композитных материалов.

Список литературы

- [1] Колтун М.М. Оптика и метрология солнечных элементов. М.: Наука, 1985.
- [2] Розенберг Г.В. Оптика тонкослойных покрытий. М.: Физматгиз, 1958.
- [3] Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973.
- [4] Гадомский О.Н., Алтунин К.К., Ушаков Н.М., Подвигалкин В.Я. // ЖТФ. 2010. Т. 80. В. 7. С. 83.
- [5] Gadomsky O.N., Altunin K.K. // JETPL. 2011. V. 93. P. 353.
- [6] Гадомский О.Н., Ушаков Н.М. Нанокompозитное просветляющее покрытие в виде толстой пленки и способ его получения. Патент РФ № 2456710 от 20.07.2012.
- [7] Катнов В.Е., Гадомский О.Н., Степин С.Н. Способ получения просветляющего покрытия для солнечной энергетики. Патент РФ № 2554608 от 27.06.2015.
- [8] Гадомский О.Н. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. В. 4. С. 273.
- [9] Гадомский О.Н., Степин С.Н., Катнов В.Е. // Журн. прикл. спектр. 2013. Т. 80. С. 738.
- [10] Gadomsky O.N., Stepin S.N., Ushakov N.M., Gadomskaya I.V., Pereskokov E.A. // Opt. Commun. 2014. V. 330. P. 99.
- [11] Гадомский О.Н., Гадомская И.В. // ЖЭТФ. 2015. Т. 147. В. 2. С. 195.
- [12] Gadomsky O.N., Schukarev I.A. // Opt. Commun. 2015. V. 348. P. 38.
- [13] Li Yang, Kita S., Munoz P. et al. // Nature Photon. 2015. V. 9. P. 738.
- [14] Гадомский О.Н., Гадомская И.В. // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 98. В. 1. С. 7.
- [15] Gadomsky O.N., Altunin K.K., Stepin S.N., Katnov V.E., Pereskokov E.A. // Opt. Commun. 2014. V. 315. P. 286.