

Влияние концентрации наночастиц серебра в функциональных покрытиях $\text{TiO}_2\text{—Ag}$ на характеристики фотопреобразователей GaInP/GaAs/Ge

© Л.С. Лунин^{1,3}, М.Л. Лунина¹, А.А. Кравцов², И.А. Сысоев², А.В. Блинов², А.С. Пашенко^{1,3}

¹ Южный научный центр Российской академии наук,
344006 Ростов-на-Дону, Россия

² Северо-Кавказский федеральный университет,
355000 Ставрополь, Россия

³ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
346428 Новочеркасск, Россия

E-mail: lunin_ls@mail.ru

(Получена 2 августа 2017 г. Принята к печати 20 сентября 2017 г.)

Обсуждаются результаты исследования влияния концентрации наночастиц серебра в функциональных покрытиях $\text{TiO}_2\text{—Ag}$ на характеристики фотопреобразователей GaInP/GaAs/Ge . Установлена оптимальная концентрация наночастиц серебра в покрытиях TiO_2 , улучшающая функциональные характеристики солнечных элементов.

DOI: 10.21883/FTP.2018.08.46210.8698

1. Введение

В последние годы все большее внимание уделяется развитию альтернативных экологически чистых источников электроэнергии. Это обусловлено как ухудшением экологической обстановки, так и постоянным прогрессом в области солнечной энергетики: увеличивается эффективность производимых фотопреобразователей и уменьшается стоимость их производства, в связи с чем использование солнечных элементов становится экономически более целесообразным [1–6].

Существует два основных направления развития фотопреобразователей и увеличения их эффективности:

— увеличение спектральной чувствительности солнечных элементов;

— уменьшение потерь, связанных с термализацией (передачей энергии решетке) горячих носителей заряда, возникающих при поглощении фотонов с энергией $h\nu > E_g$, рекомбинационными потерями носителей заряда, омическими потерями мощности на последовательном и шунтирующем сопротивлениях, отражением от фотоприемных поверхностей и др. [7–12].

Одним из решений, позволяющих модифицировать характеристики солнечных элементов, является использование различных функциональных покрытий. Это позволяет достигнуть увеличения эффективности фотопреобразователей без существенного изменения технологии их производства. В частности, широко используются антиотражающие покрытия, позволяющие снизить потери на отражение фотоприемными поверхностями солнечных элементов до $\sim 3\%$. Традиционные антиотражающие покрытия представляют собой пленки диэлектрического материала и выполняют также защитную функцию. В то же время более перспективным является создание многофункциональных покрытий, которые

одновременно позволили бы снизить потери на отражение, а также омические потери солнечного элемента и одновременно расширить спектральную чувствительность. Такие покрытия могут быть созданы на основе полупроводниковых оксидов, легированных металлическими наночастицами [13–15]. Тонкие пленки оксидов полупроводников, таких как оксид цинка, титана, церия, циркония, оксид индия–олова (ITO), и др., являются прозрачными в видимой области спектра и обладают значениями коэффициента преломления, позволяющими использовать их в качестве антиотражающих покрытий. Кроме того, внедрение в пленки наночастиц металлов позволяет варьировать коэффициент преломления в достаточно широких пределах. Помимо этого, легирование полупроводниковых оксидных пленок наночастицами позволяет увеличить их проводимость [16]. Еще одним важным свойством металлических наночастиц является поверхностный плазмонный резонанс.

Цель настоящей работы — изучение влияния наночастиц серебра в просветляющем покрытии TiO_2 на спектральные характеристики трехпереходных солнечных элементов GaInP/GaAs/Ge .

2. Методика эксперимента

Нанесение тонких пленок $\text{TiO}_2\text{—Ag}$ осуществлялось на каскадные солнечные элементы (СЭ) GaInP/GaAs/Ge (рис. 1). Диаметр подложки составлял 100 мм. Каждый фотоактивный элемент на подложке имел размер 80×40 мм. Конструкция гетероструктурных солнечных элементов приведена на рис. 2. Стабильные монодисперсные наночастицы серебра были получены в среде изопропилового спирта. В качестве прекурсора был использован AgNO_3 . За основу был взят классический

метод синтеза наночастиц серебра путем восстановления боргидридом натрия.

Для стабилизации наночастиц использовали поливинилпирролидон (ПВП) с молекулярной массой 8 кДа. Синтез сводился к следующим стадиям:

- 1) растворение AgNO_3 и ПВП в изопропиловом спирте;
- 2) обработка ультразвуком в течение 20 мин;
- 3) восстановление серебра раствором боргидрида натрия в изопропиловом спирте.

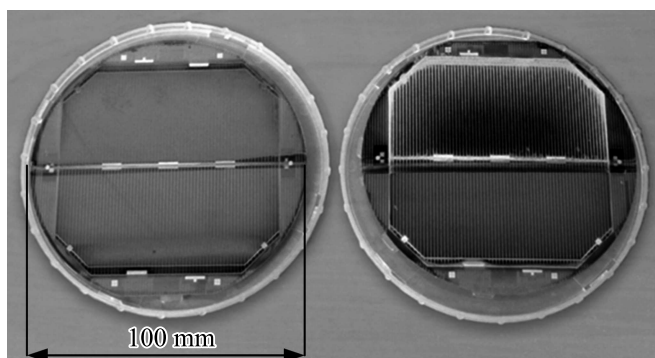


Рис. 1. Фотография экспериментальных образцов $\text{C}\delta$ GaInP/GaAs/Ge с покрытием $\text{TiO}_2\text{-Ag}$.

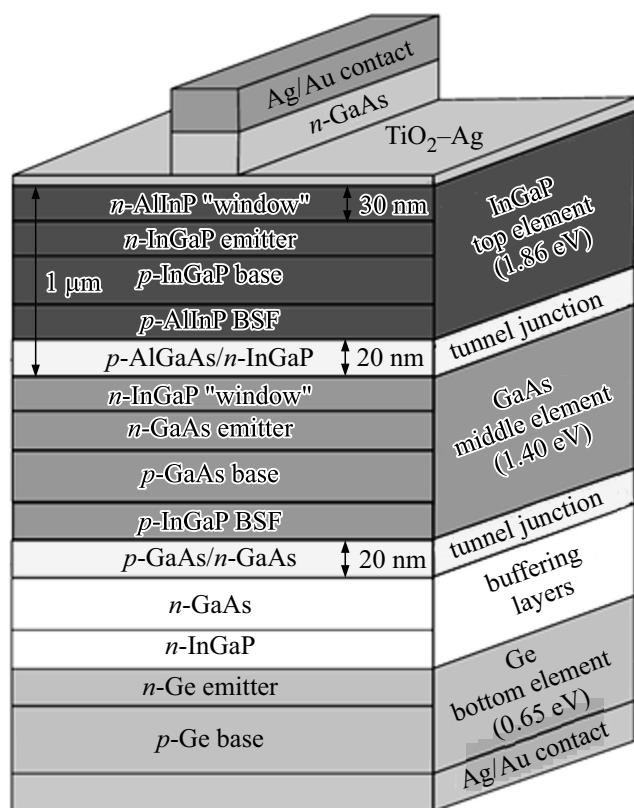


Рис. 2. Конструкция солнечного элемента с покрытием $\text{TiO}_2\text{-Ag}$.

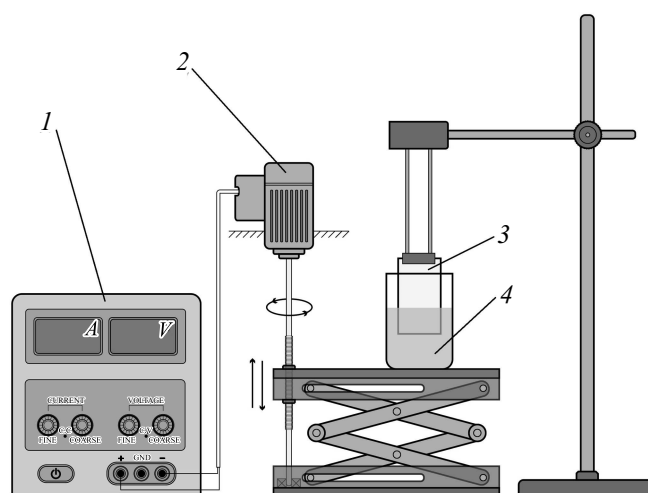


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для синтеза пленок $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ методом вытягивания из раствора; 1 — источник тока, 2 — электродвигатель с редуктором, 3 — образец, 4 — раствор тетраизопрпилата титана в изопропиловом спирте с наночастицами серебра.

В процессе обработки ультразвуком происходило частичное восстановление серебра, о чем свидетельствовало появление красной окраски реакционной смеси. Для полного восстановления серебра добавляли по каплям раствор боргидрида натрия (0.1 М). Средний диаметр наночастиц серебра составил 4 нм.

На поверхность четырех солнечных элементов были нанесены пленки $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ с различным содержанием наночастиц серебра в исходном растворе для получения пленок: TiO_2 — 0 моль/л, $\text{TiO}_2\text{-Ag1}$ — $1.12 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\text{TiO}_2\text{-Ag2}$ — $2.24 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $\text{TiO}_2\text{-Ag3}$ — $3.36 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Полученные модифицированные солнечные элементы были прокалены при 400°C для улучшения адгезии покрытий.

Для получения покрытий использовали метод вытягивания из раствора. Преимуществами данного метода являются простота и возможность контролирования толщины пленки путем варьирования скорости вытягивания из раствора, количества циклов вытягивания и концентрации веществ в растворе. Для осуществления задачи синтеза тонких пленок композита $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ была использована экспериментальная установка, схематично представленная на рис. 3. Предложенная конструкция позволяет достичь равномерного варьирования скорости вытягивания в достаточно широких пределах.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 4 приведены результаты измерения спектральной зависимости коэффициента отражения экспериментальных образцов. Видно, что использование чистого TiO_2 приводит к высокому коэффициенту отражения в

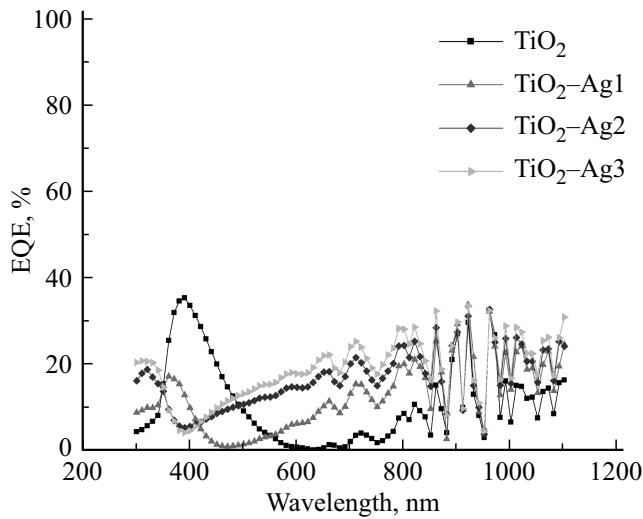


Рис. 4. Спектральная зависимость коэффициента отражения экспериментальных образцов с покрытиями $\text{TiO}_2\text{-Ag}$.

спектральном диапазоне 340–500 нм до 35.2%. В остальных диапазонах измерения он находится ниже 10%, за исключением области длин волн более 900 нм с ярко выраженными интерференционными пиками, определяемыми тонкой многослойной структурой солнечного элемента. Таким образом, видно, что покрытие TiO_2 формирует область с высоким коэффициентом отражения в коротковолновой части спектра (диапазон фоточувствительности верхнего каскада) и обеспечивает достаточно хорошее просветление для среднего и частично нижнего каскадов солнечного элемента. Наилучшие результаты по минимизации отражения в широком спектральном диапазоне достигнуты в образце с небольшой концентрацией наночастиц серебра (рис. 4, образец $\text{TiO}_2\text{-Ag1}$). В образцах СЭ с пленками $\text{TiO}_2\text{-Ag2}$ и $\text{TiO}_2\text{-Ag3}$ наблюдается увеличение коэффициента отражения в видимом диапазоне (400–800 нм), что безусловно будет снижать внешний квантовый выход среднего (GaAs) каскада солнечного элемента. Таким образом, показано, что существует оптимальная величина концентрации наночастиц серебра, которая улучшает оптические свойства функциональных покрытий TiO_2 .

Для более полного понимания влияния наночастиц серебра в TiO_2 на характеристики фотоэлектрических преобразователей GaInP/GaAs/Ge нами были исследованы спектральные зависимости внешнего квантового выхода верхнего (GaInP) и среднего (GaAs) каскадов солнечных элементов. Результаты измерения спектральной зависимости внешнего квантового выхода фронтального каскада GaInP приведены на рис. 5.

Измерения показывают, что для всех образцов с просветляющими пленками $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ в диапазоне 300–450 нм происходит увеличение внешнего квантового выхода на 20% по сравнению с солнечным элементом с покрытием TiO_2 . Однако при увеличении концентрации серебра в образцах ($\text{TiO}_2\text{-Ag2}$ и $\text{TiO}_2\text{-Ag3}$) в части

спектра 500–660 нм внешний квантовый выход уменьшается по отношению к образцам с пленками TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-Ag1}$.

На рис. 6 приведены спектры фототовета среднего каскада (GaAs) солнечного элемента с покрытиями из TiO_2 с различной концентрацией наночастиц серебра. Показано, что введение наночастиц серебра в пленку TiO_2 приводит к уменьшению внешнего квантового выхода среднего каскада GaAs на 15% в спектральном диапазоне 650–900 нм. Причиной этого эффекта является увеличение коэффициента отражения в данном спектральном диапазоне с увеличением концентрации серебра в пленках TiO_2 (рис. 4).

Рассмотрим причины, обуславливающие влияние серебра на свойства пленок TiO_2 . Выполненные нами ранее исследования морфологии [16], а также сторонними

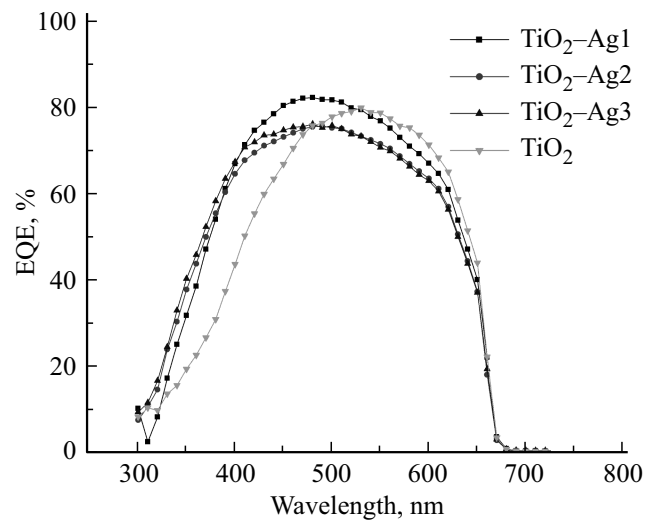


Рис. 5. Влияние концентрации Ag на спектральную зависимость внешнего квантового выхода верхнего каскада GaInP .

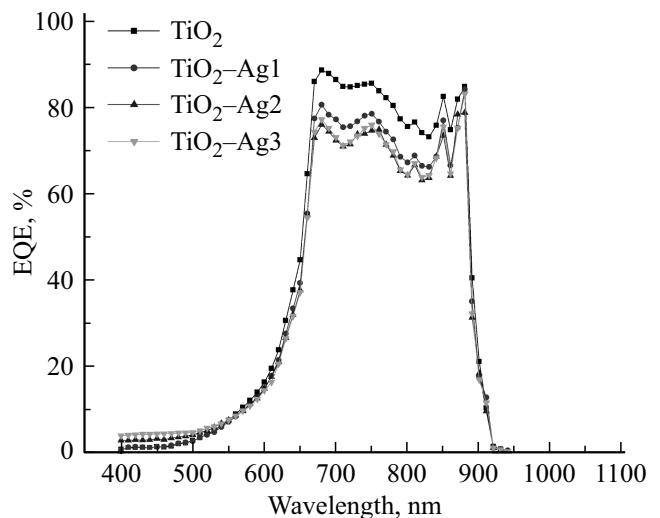


Рис. 6. Влияние концентрации Ag на спектральную зависимость внешнего квантового выхода среднего каскада GaAs .

исследователями [17–20] показали, что серебро входит в поры на поверхности пленки TiO_2 . Очевидно, что при совпадении размеров поры и частицы Ag, последняя может занять вакантное место. Исходя из этого существует конечная концентрация частиц серебра, которые могут образовать связи с TiO_2 . Она ограничена количеством пор на поверхности пленки TiO_2 . Кроме того, вероятно, не все частицы Ag, которые встроились в поры, при отжиге электрически активируются. Эти обстоятельства объясняют тот случай, когда увеличение мольной доли серебра в растворе не приводит к улучшению функциональных характеристик пленок $\text{TiO}_2\text{-Ag}$. Известно, что свойства локализованных плазмонов критически зависят от формы наночастиц, что позволяет настраивать систему их резонансов на эффективное взаимодействие со светом или элементарными квантовыми системами. В данном случае коллективное электронное возбуждение металлических наночастиц, размер которых меньше длины волны электромагнитного излучения, в окружающей среде создает локализованный поверхностный плазмон. При совпадении частоты внешнего поля с частотой локализованного поверхностного плазмона возникает резонанс, приводящий к резкому усилению поля на поверхности частицы. Кроме того, частицы металлов в матрице полупроводниковой оксидной пленки являются источниками дополнительных свободных носителей заряда, в данном случае акцепторов. Они локализуют вокруг себя электромагнитное поле при поглощении света с длиной волны, соответствующей плазмонному резонансу для наночастиц Ag, в результате чего возникают плазмон-поляритоны, присутствие которых увеличивает поглощение света в коротковолновой области 300–450 нм.

4. Заключение

По результатам исследований можно заключить, что легирование пленок TiO_2 наночастицами Ag приводит к снижению коэффициента отражения в коротковолновой области 300–450 нм на 20–25%, при одновременном увеличении отражения в области спектра 500–1100 нм на 10–30%. На данном этапе исследований наночастицы серебра в пленках TiO_2 оказывают наибольший эффект просветления на характеристики верхнего каскада GaInP. Установлено, что в диапазоне 300–450 нм внешний квантовый выход каскада GaInP повышается на 20%. Для среднего каскада GaAs наблюдается некоторое снижение квантового выхода при увеличении доли серебра в пленке TiO_2 . Полученные результаты показывают возможность использования пленок TiO_2 , легированных наночастицами серебра в качестве функциональных покрытий в фотоэлектрических преобразователях коротковолнового (300–450 нм) излучения. Для улучшения характеристик фотопреобразователей необходим тщательный подбор параметров пленок: режима синтеза пленок TiO_2 , размера и концентрации наночастиц Ag,

режимов термического отжига. Пленки $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ могут найти свое применение в оптоэлектронных приборах, работающих в УФ-диапазоне спектра.

Авторы выражают благодарность за выполненные измерения спектральных характеристик экспериментальных образцов и обсуждение результатов М.З. Шварцу и Н.Х. Тимошиной (лаборатория фотоэлектрических преобразователей ФТИ им. А.Ф. Иоффе).

Работа выполнена в рамках государственного задания № 16.4757.2017/(8.9), а также при финансовой поддержке РФФИ (в рамках научного проекта № 17-08-01206).

Список литературы

- [1] Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, V.D. Romyantsev. *Semiconductors*, **38** (8), 899 (2004).
- [2] Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, V.D. Romyantsev. *Springer Ser. Opt. Sci.*, **130**, 25 (2007).
- [3] V.M. Andreev, V.A. Grilikhes, V.D. Romyantsev. *Photoelectric Conversion of Concentrated Solar Radiation*, ed. by Zh.I. Alferov (Nauka, Moscow, 1989).
- [4] V.M. Andreev, E.A. Grebenshchikova, P.A. Dmitriev, N.D. Ilinskaya, V.S. Kalinovsky, E.V. Kontrosh, A.V. Malevskaya, A.A. Usikova. *Semiconductors*, **48** (9), 1217 (2014).
- [5] L.S. Lunin, A.S. Pashchenko. *Techn. Phys.*, **56** (9), 1291 (2011).
- [6] N. Jain, M.K. Hudait. *Energy Harvesting Syst.*, **1**, 121 (2014).
- [7] F. Schättiger, D. Bauer, J. Demsar, T. Dekorsy, J. Kleinbauer, D.H. Sutter, J. Puustinen, M. Guina. *Appl. Phys. B*, **106** (3), 605 (2012).
- [8] V.D. Romyantsev, N.Yu. Davidyuk, A.V. Chekalin, D.A. Malevskiy, A.N. Pan'chak, N.A. Sadchikov, V.M. Andreev, A. Luque. *IEEE J. Photovolt.*, **5** (6), 1715 (2015).
- [9] A. Luque, A. Panchak, I. Ramiro, P.G. Linares, A. Mellor, E. Antolin, A. Vlasov, V. Andreev, A. Marti. *IEEE J. Photovolt.*, **5** (4), 1074 (2015).
- [10] M.A. Mintairov, N.A. Kalyuzhnyy, V.V. Evstropov, V.M. Lantratov, S.A. Mintairov, M.Z. Shvarts, V.M. Andreev, A. Luque. *IEEE J. Photovolt.*, **5** (4), 1229 (2015).
- [11] R.V. Levin, A.E. Marichev, E.P. Marukhina, M.Z. Shvarts, B.V. Pushnyi, V.P. Khvostikov, M.N. Mizerov, V.M. Andreev. *Semiconductors*, **49** (5), 700 (2015).
- [12] M.A. Mintairov, N.A. Kalyuzhnyy, V.V. Evstropov, V.M. Lantratov, S.A. Mintairov, M.Z. Shvarts, V.M. Andreev, A. Luque. *IEEE J. Photovolt.*, **5** (4), 1229 (2015).
- [13] Р.Ш. Ихсанов, И.Е. Проценко, А.В. Усков. *Письма в ЖТФ*, **39** (10), 1 (2013).
- [14] V.I. Belotelov, L.E. Kreilkamp, I.A. Akimov, A.N. Kalish, D.A. Bykov, S. Kasture, V.J. Yallapragada, A. Venu Gopal, A.M. Grishin, S.I. Khartsev, M. Nur-E-Alam, M. Vasiliev, L.L. Doskolovich, D.R. Yakovlev, K. Alameh, A.K. Zvezdin, M. Bayer. *Nature Commun.*, **4**, 2128 (2013).
- [15] V.I. Belotelov, A.N. Kalish, A.K. Zvezdin, A. Venu Gopal, A.S. Vengurlekar. *J. Opt. Soc. Am. B*, **29** (3), 294 (2012).
- [16] L.S. Lunin, M.L. Lunina, A.A. Kravtsov, I.A. Sysoev, A.V. Blinov. *Semiconductors*, **50** (9), 1253 (2016).
- [17] S. Mohammadnejad, A. Bazmara, M.H. Hajigholam. *Adv. Mater. Res.*, **463–464**, 1450 (2012).

- [18] P.N. Prashanth kumar, H.S. Bhojya Naik, K.N. Harish, R. Vishwanath. Eur. J. Appl. Eng. Sci. Res., **2** (2), 1 (2013).
- [19] Y. Liu, C.-Y. Liu, Q.-H. Rong, Z. Zhang. Appl. Surf. Sci., **220**, 7 (2003).
- [20] A.F.R. Silva, D.S. Mohallem Nelcy, M. Viana Marcelo. Adv. Mater. Lett., **8** (4), 444 (2017).

Редактор Г.А. Оганесян

Effect of the Ag nanoparticles concentration in TiO₂–Ag functional coatings on the characteristics GaInP/GaAs/Ge photoconverters

L.S. Lunin^{1,3}, M.L. Lunina¹, A.A. Kravtsov², I.A. Sysoev², A.V. Blinov², A.S. Pashchenko^{1,3}

¹ Southern Scientific Center
of Russian Academy of Sciences,
344006 Rostov-on-don, Russia

² North-Caucasus Federal University,
355000 Stavropol, Russia

³ Platov South-Russian State Polytechnic University
(NPI),
346428 Novocherkassk, Russia

Abstract The results of a study the influence of the silver nanoparticles concentration in functional TiO₂–Ag coatings on the characteristics of GaInP/GaAs/Ge photoconverters are discussed. The optimum concentration of silver nanoparticles in TiO₂ coatings is established, which improves the functional characteristics of solar cells.