

Н.М. Ушаков, В.Я. Подвигалкин, И.Д. Кособудский

КРЕМНИЕВЫЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ С НАНОКОМПОЗИТНЫМИ ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Аннотация

Описана перспективная конструкция фотоэлектрического преобразователя с толсто пленочным просветляющим покрытием из полимерных композитных материалов на основе серебра в матрице полиметилметакрилата. Предложен путь эффективного фотопреобразования, сущность которого заключается в использовании дополнительно полезной площади фотопреобразователя и рассеивающей тыльной границы для падающих фотонов. Показана роль размерного эффекта в увеличении КПД солнечной батареи на 8...10 % при использовании композитных покрытий с наночастицами серебра размером 25...30 нм и на 30...35 % – при использовании покрытий с микрочастицами серебра 150...200 нм.

Ключевые слова: фотоэлектрическое преобразование, фотоэлемент, композитные материалы, нанокompозитное просветляющее покрытие.

С развитием альтернативной энергетики все большее значение приобретают устройства преобразования солнечной энергии в электричество. Современные кремниевые фотоэлектрические преобразователи (ФЭП) энергии согласно исследованиям, проведенным Национальной лабораторией возобновляемых источников энергии США (NREL, USA), имеют коэффициент полезного действия (КПД) порядка 12...15 %. Наилучшим достижением по КПД для такого класса преобразователей считается уровень в 24...25 %. При этом высокий уровень КПД достигается, как правило, значительным усложнением конструкции ФЭП. Однако повысить КПД можно и за счет совершенствования и улучшения характеристик просветляющих покрытий. Одним из перспективных методов повышения КПД в настоящее время можно считать применение просветляющих покрытий на основе нанокompозитных материалов [1]-[3]. Такие покрытия позволяют повысить КПД ФЭП на несколько процентов без изменения основной его конструкции.

В настоящей статье рассмотрены основные пути совершенствования базовой конструкции ФЭП на кремнии с применением толсто пленочных полимерных просветляющих покрытий на

основе наночастиц серебра в матрице полиметилметакрилата (Ag-ПММА).

Основные конструктивные особенности построения ФЭП

В цепи работающего с внешней нагрузкой ФЭП можно отдельно определить потери энергии по току и напряжению. Токовые потери происходят в результате утечки части носителей через запирающий слой в прямом направлении. Их можно оценить величиной шунтирующего фотоэлемента сопротивления утечки или внутреннего сопротивления запирающего слоя, составляющего обычно несколько килоом. Под потерями по напряжению понимают падение напряжения на паразитных сопротивлениях, включенных последовательно с нагрузкой, а также на сопротивлениях слоев полупроводника и контактов с электродами. Полный КПД преобразователя, определяющийся как внутренними потерями, так и выбором режима работы [4],

$$\eta = \frac{I_m U_m}{P_o}, \quad (1)$$

где I_m , U_m – ток и напряжение на нагрузке; P_o – мощность падающего светового потока.

Соотношение (1) можно представить более подробно:

$$\eta = \frac{kT\lambda\beta Y}{hc} \left(\frac{I}{I_{\phi}} \right) \ln \left(1 + \frac{I_{\phi} - I}{I_s} \right), \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура (в кельвинах); h , c – постоянная Планка и скорость света; λ – длина волны света; β – коэффициент собирания пар носителей; Y – квантовый выход фотоэффекта (тем больший, чем меньше коэффициент отражения); I_{ϕ} – ток через p - n -переход избыточных неосновных носителей; I_s – ток насыщения контактного перехода.

Из формулы (2) видно, что КПД увеличивается с ростом Y – квантового выхода фотоэффекта, а также β – коэффициента собирания пар носителей, и КПД тем больше, чем меньше I_s – ток насыщения контактного перехода, т. е. чем меньше равновесная концентрация неосновных носителей в полупроводнике (чем меньше количество загрязняющих примесей, образующих неосновные уровни). Мощность, выделяющаяся на сопротивлении нагрузки, может быть представлена как площадь прямоугольника, вписанного в вольтамперную характеристику фотопреобразователя. При соответствующем подборе нагрузочного сопротивления она может достигать 70...80 % произведения $I_{кз} \cdot U_{xx}$ ($I_{кз}$ – ток короткого замыкания; U_{xx} – напряжение холостого хода элементов). Таким образом, количественно максимальная фотоэлектрическая мощность ФЭП оценивается с помощью так называемого фактора (FF).

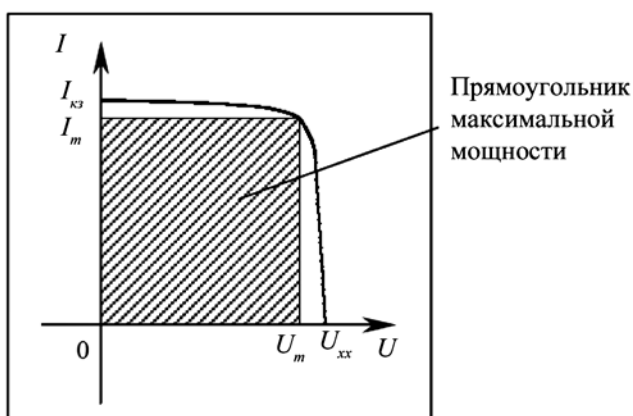


Рис. 1. Графическое изображение прямоугольника максимальной электрической мощности фотоэлектрического преобразования

На основании вышесказанного выражение (1) можно записать в общем виде как

$$\eta = FF \frac{I_{кз} U_{xx}}{P_o}. \quad (3)$$

Как уже отмечалось выше, величину КПД можно повысить за счет роста квантового выхода фотоэффекта и коэффициента собирания пар носителей. В свою очередь, обеспечение этого роста возможно за счет применения нанокompозитных просветляющих покрытий и усовершенствования базовой конструкции ФЭП.

Рассмотрим предлагаемый нами новый вариант базовой конструкции кремниевого ФЭП. Активный элемент представляет собой кремниевую плату 1 (рис. 2а) с токопроводящими топологиями 2, 3 и регулярно расположенными прозрачными областями активной поверхности фотопреобразования 4. Прозрачные области представляют собой усеченные конусы или трапецеидальные призмы, селективно растравленные анизотропно [5] в кремниевой плате фотоэлемента, как показано на рис. 2а, б. Грани 5 призматических полостей (рис. 2в) увеличивают активную поверхность фотопреобразования ФЭП. Растравленные полости заполняют просветляющей композицией 6 (рис. 2б) при нанесении ее на поверхность платы 1. После выполнения технологических операций сушки и контроля качества на обратную (тыльную) сторону платы 1 (рис. 2б) наносят нанокompозитное покрытие 7 (см. рис. 3), содержащее стеклофазу, модифицированную сферическими микрочастицами алмаза 8, покрытыми наночастицами металла (например цинка). Сферические части отражательного толсто пленочного покрытия 7 обратной стороны необходимы для эффективного отражения солнечных лучей, проникших сквозь просветляющие полости 9 (рис. 2в).

Толсто пленочные покрытия 6 и 7 фотоэлемента 1 дополнительно увеличивают квантовый выход фотоэффекта с увеличенной активной площади ФЭП и механическую прочность растравленной перфорированной платы.

В качестве просветляющего толсто пленочного нанопокртия предлагается использовать полимер-полиметилметакрилат, модифицированный наночастицами серебра с массовой концентрацией 1...3 % мас. (Ag-ПММА) [3]. Этот композиционный материал обладает близким к нулю поглощением света и коэффициентом преломле-

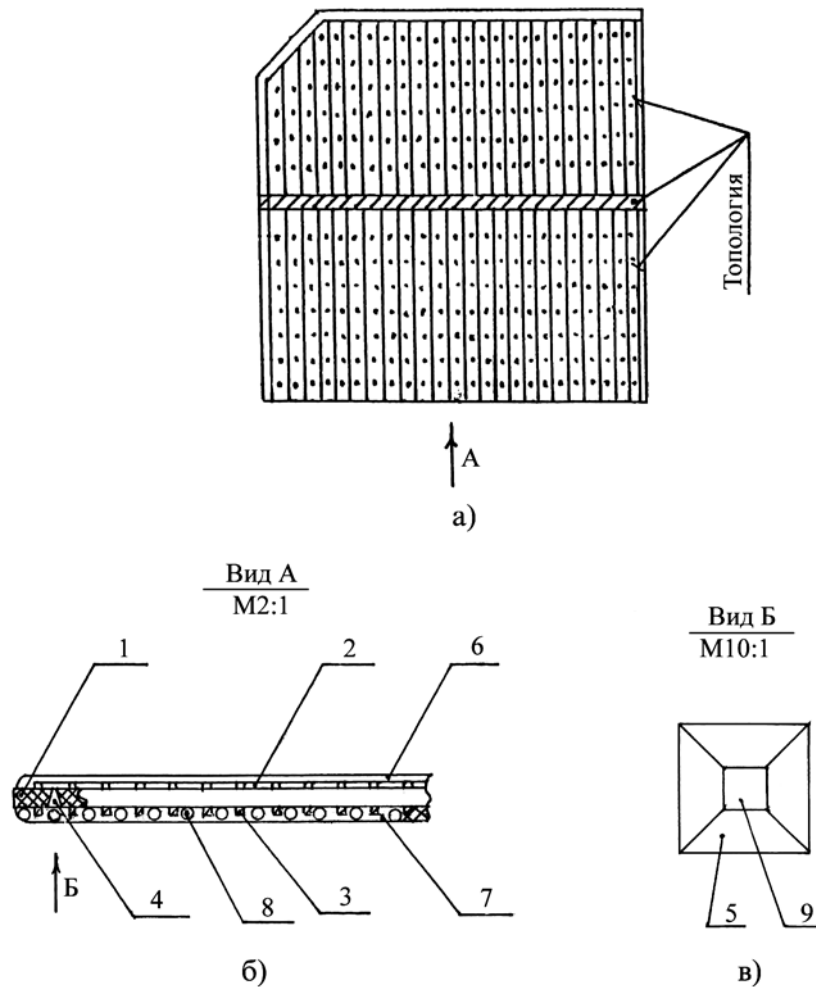


Рис. 2. Фотоэлектрический преобразователь с перфорированной рабочей поверхностью и толсто пленочным просветляющим покрытием: а) кремниевая плата; б) конструкция фотоэлектрического преобразователя в сборе; в) воронкообразное отверстие; 1 – поверхность платы; 2 и 3 – токопроводящие элементы; 4 – активная поверхность ФЭП; 5 – боковая поверхность призматических полостей; 6 – просветляющее покрытие; 7 – тыльное отражающее покрытие; 8 – микрочастицы алмаза; 9 – сквозные полости

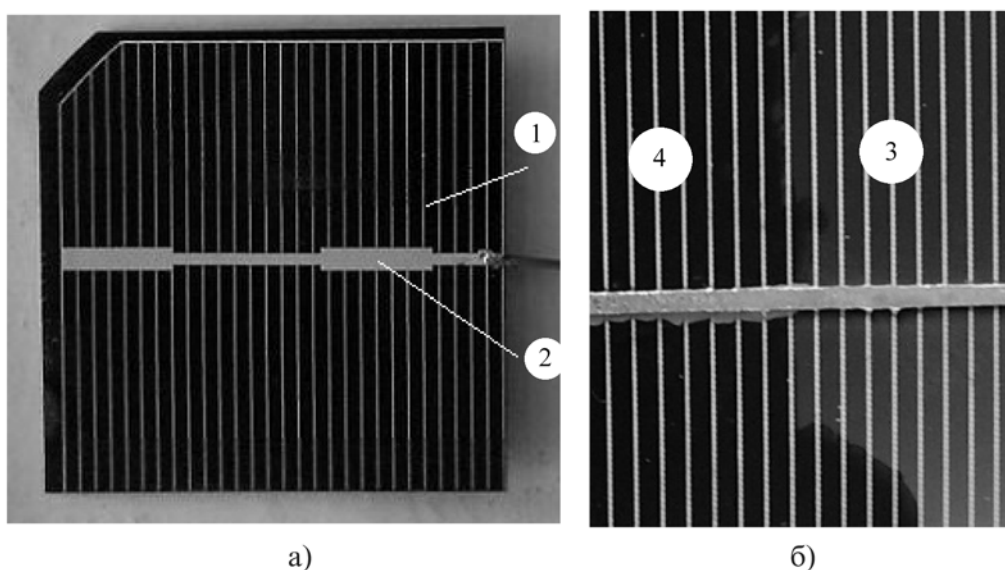


Рис. 3. Фотоэлектрический преобразователь с толсто пленочным полимерным нанокомпозитным покрытием Ag-PMMA: 1 и 2 – токосъемные проводники; 3 – область ФЭП со штатным покрытием; 4 – область ФЭП с просветляющим нанопокрывтием Ag-PMMA

ния меньше единицы (см. *рис. 3*). Методы синтеза и оптические свойства таких полимерных нанокомпозитных материалов подробно изложены в работах [6]-[8]. В наших экспериментах средние размеры наночастиц серебра в матрице полиметилметакрилата составляли 25...30 нм. Следует заметить, что в силу полного пропускания широкого спектра оптического излучения в подложку кремния такие покрытия выглядят как абсолютно черное тело, как показано на *рис. 3а* и *б* (поз. 4). Штатное просветление осуществлялось тонкой пленкой SiN толщиной около 80 нм (*рис. 3б*, поз. 3).

На *рис. 4* показана толстая пленка со встроенными рассеивающими свет микрочастицами алмаза. Композиционная пленка (*рис. 4а*) состоит из стеклофазы кремниевого аппликатора (Erich Krause EK21024), модифицированной микрочастицами алмаза, поверхность которых покрыта наночастицами цинка. Отражающая пленка наносится на тыльную по отношению к падающему свету сторону ФЭП.

Экспериментальные результаты

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований просветляющих покрытий на основе полимерных нанокомпозитных материалов 3 % мас. Ag-ПММА.

На *рис. 5* и *б* представлены спектральные характеристики отражения света от образца ПММА+Ag/Si и образца чистого Si. Толщина покрытия составляла 80 мкм. В отличие от известного традиционного подхода в создании просветляющих покрытий, основанного на тонко-

пленочном многослойном интерференционном методе, в новом методе толщина покрытия не несет функцию четвертьволнового трансформатора импедансов. В таких нанокомпозитных покрытиях функцию просветления обеспечивает массив нанопленок, составленный из наночастиц серебра. Химическими методами можно управлять, изменяя размеры и расположение нанопленок в объеме матрицы из полиметилметакрилата, обеспечивая тем самым разные условия просветления. Рассмотрим теперь результаты улучшения характеристик ФЭП с использованием полимерных нанокомпозитных покрытий. В качестве исходного экспериментального образца был выбран солнечный элемент размером 125 x 125 мм или 5 x 5 дюймов со штатным просветлением в виде тонкой пленки SiN. На *рис. 7* показаны зависимости фотоэлектрической мощности ФЭП от напряжения смещения для образца Ag+ПММА/Si с различными просветляющими покрытиями.

Сводные результаты экспериментальных исследований основных характеристик ФЭП с полимерными нанокомпозитными покрытиями и сравнение их со штатным просветлением приведены в *табл. 1*. Для всех образцов форм-фактор (FF) был равен 0,75.

Результаты сравнения, приведенные в *табл. 1*, показывают, что КПД ФЭП с применением полимерных нанокомпозитных покрытий увеличивается примерно на 8...10 %.

Важный вклад в увеличение КПД ФЭП вносит также неоднородная полимерная толстая пленка с рассеивающими микрочастицами. Были

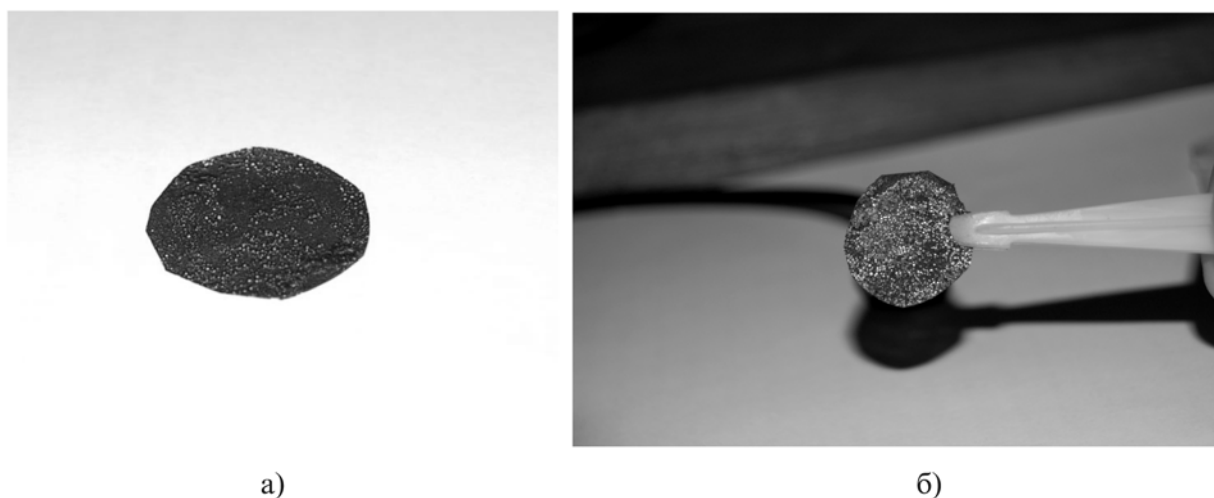


Рис. 4. Отражающая толстая пленка с алмазными микрочастицами, покрытыми наночастицами цинка в стеклофазе матрицы: а) толстая пленка с алмазными микрочастицами, покрытыми наночастицами цинка в стеклофазе матрицы; б) та же толстая пленка с алмазными микрочастицами при освещении лазером

Сравнительные характеристики ФЭП с различными просветляющими покрытиями

FF = 0,75	Штатное просветление			Полимерное нанокompозитное просветление		
	34 К	38 К	44 К	34 К 1	38 К 1	44 К 1
Номер образца	34 К	38 К	44 К	34 К 1	38 К 1	44 К 1
$U_{\text{кк}}, \text{В}$	0,58	0,57	0,58	0,59	0,58	0,58
$I_{\text{кз}}, \text{А}$	1,068	0,92	0,858	1,582	1,242	1,5
КПД, %	15	13	12	23	18	22

проведены эксперименты с 4-секционным ФЭП от стандартного калькулятора. Эксперименты с моделью фотоэлемента (рис. 8 и 9) показали, что его КПД можно повысить на 35% и больше. Были проведены измерения фотоЭДС 4-секционного фотоэлемента с нанесенными пленками из композитных наноматериалов на основе серебра в матрице полиметилметакрилата. Толстая плен-

ка из полиметилметакрилата толщиной 200 мкм имела в своем объеме агломерированные сферические частицы серебра со средним размером 150 мкм. На секцию 1 была нанесена пленка Ag+ПММА с концентрацией наночастиц серебра 3% мас., на секцию 4 – пленка с 1% мас. Ag+ПММА. Поверхности секций 2 и 3 оставались свободными. Измерения фотоЭДС на каж-

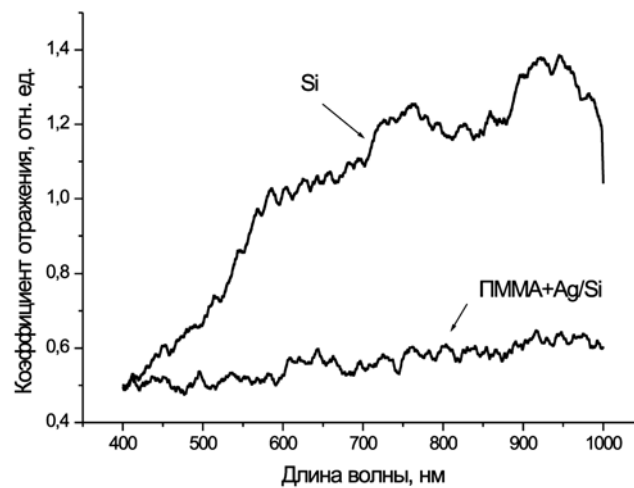


Рис. 5. Спектральные характеристики отражения света от образца ПММА+Ag/Si и образца чистого Si

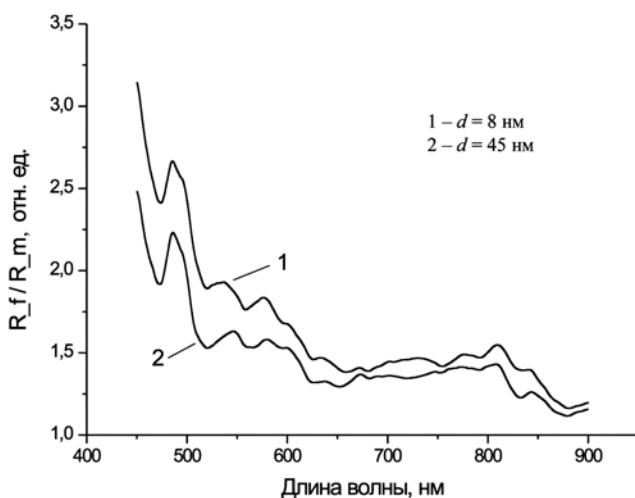


Рис. 6. Спектральные характеристики относительного отражения света от образца ПММА+Ag/Si при различных размерах наночастиц серебра

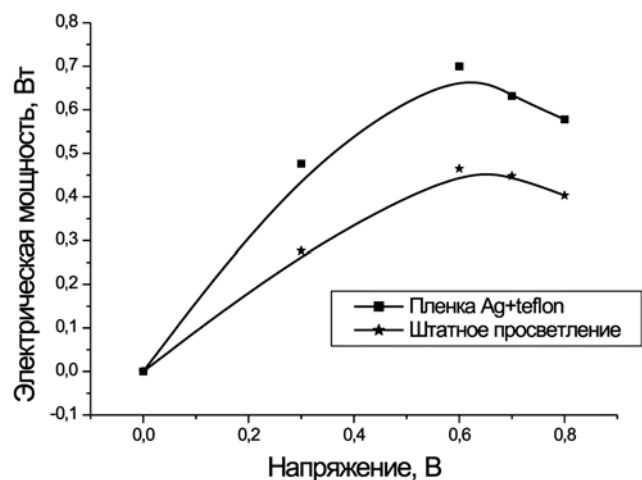


Рис. 7. Зависимости фотоэлектрической мощности ФЭП от напряжения смещения для образца ПММА+Ag/Si с различными просветляющими покрытиями

дой секции проводились 5 раз. Измерения проводились в видимом диапазоне от одного источника белого света типа ОВС-1 с гибким световодом и оптическим калиброванным ослабителем потока. Расстояние от торца световода до измеряемого объекта было фиксированным. Ослабитель помещался между световодом и фотоэлементом. Перемещением диафрагмы и образца последовательно проводились измерения фото-ЭДС каждого элемента. Напряжение измерялось на постоянном резисторе 2 МОм при помощи прецизионного милливольтметра. Ошибка измерений не превышала 1 %.

Лучшие результаты показало покрытие, нанесенное на секцию 1. Для этой секции КПД ФЭП увеличилось на 35 % по сравнению со свободной от покрытия поверхностью ФЭП. Уменьшение массовой концентрации наночастиц серебра в полиметилметакрилате до 1 % мас. приводит к уменьшению значений КПД ФЭП на 10 %. Поэтому массовую концентрацию в 3 % мас. серебра в матрице полиметилметакрилата следует считать оптимальной.

Таким образом, разработанные полимерные нанокompозитные просветляющие покрытия на основе наночастиц серебра в матрице полиметилметакрилата в ходе экспериментальных исследований показали свою высокую эффективность для кремниевых ФЭП разного типа. Такие покрытия

способны увеличить КПД ФЭП на 8...10 %, а при использовании крупных микрочастиц серебра – и до 35 %.

Список литературы:

1. Клюй Н.И., Литовченко В.Г., Лукьянов А.Н. и др. Влияние условий осаждения на просветляющие свойства алмазоподобных углеродных пленок для солнечных элементов на основе кремния // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 5. С. 122-126.
2. Du H., Ng S.H., Neo K.T. et al. Inorganic-Polymer Nanocomposites for Optical Applications // Proc. of 2006. Multifunctional Nanocomposites 2006. September 20-22 2006, Honolulu, Hawaii, USA.
3. Гадомский О.Н., Ушаков Н.М., Подвигалкин В.Я., Музалев П.А., Кульбацкий Д.М., Кособудский И.Д. Нанокompозиционное просветляющее покрытие в виде толстой пленки и способ его получения / Патент РФ № 2456710, приоритет от 18.01.2011; опубл. 20.07.2012 г. Бюл. № 20.
4. Соболева Н.А., Берковский А.Г., Чечик Н.О. и др. Фотоэлектронные приборы / Под ред. Д.В. Зернова. – М.: Наука, 1965. 592 с.
5. Свечников Г.С. Элементы интегральной оптики. – М.: Радио и связь, 1987. 104 с.
6. Музалев П.А., Кособудский И.Д., Кульбацкий Д.М., Ушаков Н.М. Полимерные композиционные материалы на основе полиметилметакрилата с наночастицами серебра, синтез и оптические свойства // Материаловедение. 2011. № 5. С. 18-21.
7. Музалев П.А., Кособудский И.Д., Ушаков Н.М., Кульбацкий Д.М. Получение нанокompозиционных материалов с матрицей полигидроксиэтилметак-

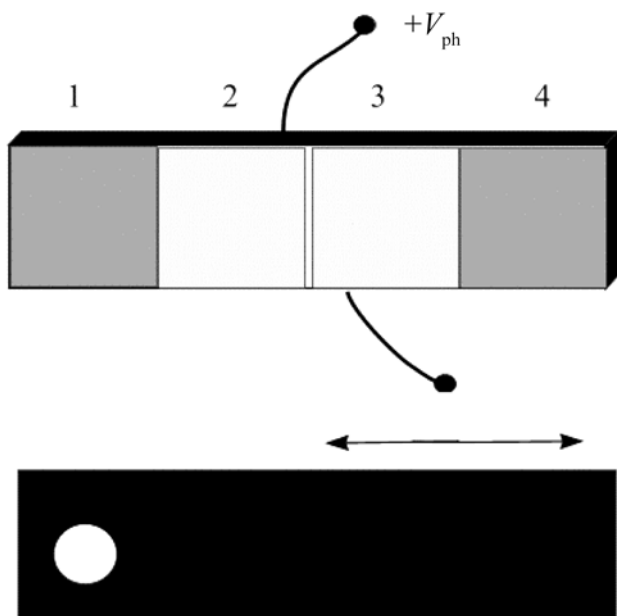


Рис. 8. Тест-образец модели фотоэлемента: 1 – композиционная пленка ПММА+Ag (с 3 % мас. концентрацией Ag); 4 – пленка ПММА+Ag (с концентрацией Ag 1 % мас.); 2 и 3 – свободная поверхность фотоэлемента

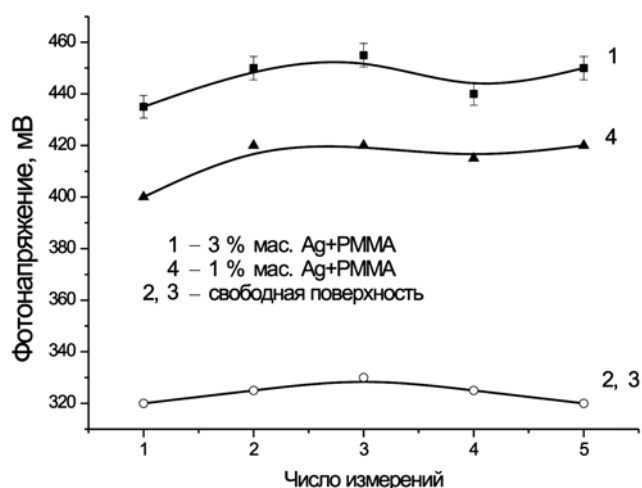


Рис. 9. Фотонапряжение на отдельных секциях 4-секционного ФЭП с разными просветляющими покрытиями: 1 – пленка (3 % мас.) Ag+ПММА; 4 – пленка (1 % мас.) Ag+ПММА; 2, 3 – свободная поверхность

рилата (РНЕМА) и частицами серебра для оптических покрытий // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 4. С. 97-101.

8. *Гадомский О.Н., Алтунин К.К., Ушаков Н.М.* Идеальное оптическое просветление композитных пленок, активированных сферическими наночастицами // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. Вып. 4. С. 273-278.

Николай Михайлович Ушаков,
д-р физ.-мат. наук, профессор,
кафедра радиоэлектроники и телекоммуникаций,
Саратовский государственный технический
университет им. Гагарина Ю.А.,
зав. лабораторией субмикронной электроники,
Саратовский филиал ИРЭ
им. В.А. Котельникова РАН,

Виталий Яковлевич Подвигалкин,
канд. техн. наук, ведущий инженер,
лаборатория субмикронной электроники,
СФ ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН,
Игорь Донатович Кособудский,
д-р хим. наук, профессор,
кафедра общей химии,
Саратовский государственный технический
университет им. Гагарина Ю.А.,
ведущий научный сотрудник,
лаборатория субмикронной электроники,
Саратовский филиал ИРЭ
им. В.А. Котельникова РАН,
г. Саратов,
e-mail: ntu@bk.ru

Поздравляем!

Поздравляем заместителя главного редактора нашего журнала, доктора технических наук, профессора **Владимира Степановича КОНДРАТЕНКО** с награждением золотой медалью и Дипломом № 3 «Лучший в мире изобретатель».

Такая награда является подтверждением международного признания В.С. Кондратенко, она присуждается один раз в год одному ученому Международной организацией по защите интеллектуальной собственности (World Intellectual Property Organization, WIPO).

Профессор В.С. Кондратенко – известный специалист в области прецизионной лазерной и алмазной обработки деталей приборостроения, микро- и оптоэлектроники, создатель научного направления и школы по методам прецизионной обработки многофункциональных материалов, включая метод химико-механического шлифования широкого класса материалов с помощью новых типов связанного алмазно-абразивного инструмента.



Международное научно-техническое общество приборостроителей и метрологов, редакционная коллегия журнала «Приборы» поздравляют Владимира Степановича Кондратенко с высокой наградой.