

УДК 621.38

## Кремниевые фотоэлектрические преобразователи с нанокomпозиционными толстопленочными покрытиями

© Авторы, 2016

© ЗАО «Издательство «Радиотехника», 2016

**Н.М. Ушаков** – д.ф.-м.н., зав. лабораторией субмикронной электроники, Саратовский филиал ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН; профессор, кафедра «Радиоэлектроника и телекоммуникации», Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.  
E-mail: nmu@bk.ru

**В.Я. Подвигалкин** – к.т.н., вед. инженер, лаборатория субмикронной электроники, Саратовский филиал ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН  
E-mail: podvigalkin@ya.ru

**И.Д. Кособудский** – д.х.н., вед. науч. сотрудник, лаборатория субмикронной электроники, Саратовский филиал ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН; профессор, кафедра общей химии, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.  
E-mail: ikosobudsky@gmail.com

Показана перспективная конструкция фотоэлектрического преобразователя с толстопленочным просветляющим покрытием на основе полимерных нанокomпозиционных материалов. Предложен путь эффективного фотопреобразования, сущность которого заключается в дополнительном использовании полезной площади фотоэлектрического преобразователя (ФЭП) и рассеивающей границы для падающих фотонов. Показана возможность увеличения КПД на 8...10% фотоэлектрического преобразователя в виде элемента солнечной батареи с полимерным нанокomпозитным покрытием. Установлено, что применение неоднородной полимерной толстой пленки с рассеивающими алмазными микрочастицами позволяет увеличить КПД стандартного ФЭП на 35%.

**Ключевые слова:** фотоэлектрическое преобразование, фотоэлемент, полимерное нанокomпозитное покрытие, толстая пленка, алмазная микрочастица, КПД.

A perspective structure of the photoelectric converter with a thick-film of the anti-reflective coating based on polymer nanocomposite materials is shown. A way to efficiency increasing of the photoconversion is offered. The essence of this is to use the additional usable area photoelectric converter (PEC) and scattering boundaries for the incident photons. The possibility to increase photoelectric converter efficiency by 8–10% in the form of solar cell element with the polymeric nanocomposite coatings is shown. The use of non-homogeneous polymer thick film with scattering diamond microparticles allows to increase the efficiency of standard solar cells by 35%.

**Keywords:** photoelectric conversion, solar cell, a polymer nanocomposite coating, thick film, diamond microparticle, efficiency.

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 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 нанокomпозитных материалов [1–3]. Такие покрытия позволяют повысить КПД ФЭП на десятки процентов без изменения основной его конструкции.

Цель работы – рассмотреть основные пути совершенствования базовой конструкции ФЭП на кремнии с применением толстопленочных полимерных просветляющих покрытий на основе наночастиц серебра в матрице полиметилметакрилата (Ag-PMMA).

### Основные пути повышения КПД 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, на сопротивлении слоев полупроводника и контактов с электродами. Полный КПД преобразователя будет определяться 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, К;  $h$  – постоянная Планка;  $c$  – скорость света;  $\lambda$  – длина волны света;  $\beta$  – коэффициент сбора пар носителей;  $Y$  – квантовый выход фотоэффекта (тем больше, чем меньше коэффициент отражения);  $I_\phi$  – ток через  $p$ - $n$ -переход избыточных неосновных носителей;  $I_s$  – ток насыщения контактного перехода.

Из (2) видно, что КПД тем больше, чем больше квантовый выход фотоэффекта  $Y$ , чем больше коэффициент сбора пар носителей  $\beta$ , чем меньше ток насыщения контактного перехода  $I_s$ , то есть чем меньше равновесная концентрация неосновных носителей в полупроводнике (чем меньше число загрязняющих примесей, образующих неосновные уровни). Мощность, выделяющаяся на сопротивлении нагрузки, может быть представлена как площадь прямоугольника, вписанного в вольт-амперную характеристику фотопреобразователя (рис. 1). При соответствующем подборе нагрузочного сопротивления она может достигать 70...80% произведения  $I_{K3} \cdot U_{XX}$  ( $I_{K3}$  – ток короткого замыкания,  $U_{XX}$  – напряжение холостого хода элементов). Таким образом, количественно максимальная фотоэлектрическая мощность ФЭП оценивается с помощью так называемого форм-фактора (FF). На основании вышесказанного выражение (1) можно записать в общем виде

$$\eta = FF \frac{I_{K3} U_{XX}}{P_o} \quad (3)$$

Как уже отмечалось выше, величину КПД можно повысить за счет роста квантового выхода фотоэффекта и коэффициента сбора пар носителей. Обеспечить этот рост возможно за счет применения нанокompозитных просветляющих покрытий и усовершенствования базовой конструкции ФЭП. Рассмотрим предлагаемый новый вариант базовой конструкции кремниевого ФЭП [5]. Активный элемент представляет собой кремниевую плату 1 (рис. 2,а) с токопроводящими топологиями 2, 3 и регулярно расположенными прозрачными областями активной поверхности фотопреобразования 4. Прозрачные области представляют собой усеченные конусы или трапециевидные призмы, селективно растравленные анизотропно [6] в кремниевой плате фотоэлемента, как показано на рис. 2,а и б. Грани 5 призматических полостей (рис. 2,в) увеличивают активную поверхность фотопреобразования ФЭП. Растравленные полости заполняют просветляющей композицией 6 (рис. 2,б) путем нанесения ее на поверхность платы 1. После выполнения технологических операций сушки и контроля качества на обратную сторону платы 1 (рис. 2,б) наносят нанокompозитное покрытие 7 (рис. 3), содержащее стеклофазу, модифицированную сферическими микрочастицами алмаза 8, покрытыми наночастицами металла (например, цинка). Сфериче-

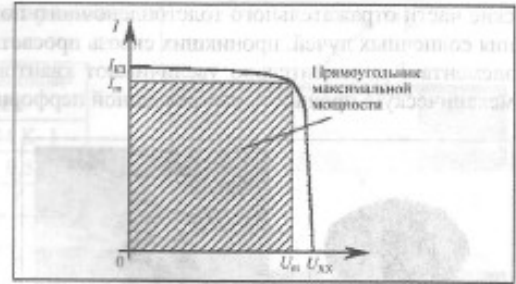


Рис. 1. Графическое представление прямоугольника максимальной электрической мощности фотоэлектрического преобразователя

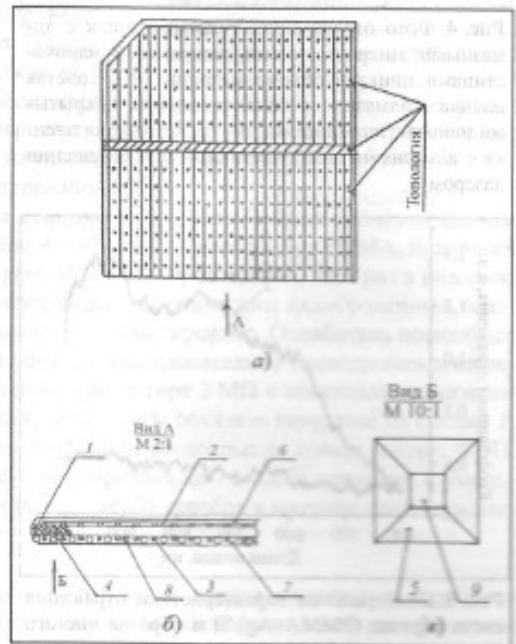


Рис. 2. Фотоэлектрический преобразователь с перфорированной рабочей поверхностью и прозрачным просветляющим покрытием: а – кремниевая плата; б – конструкция фотоэлектрического преобразователя в сборе; в – воронкообразное отверстие

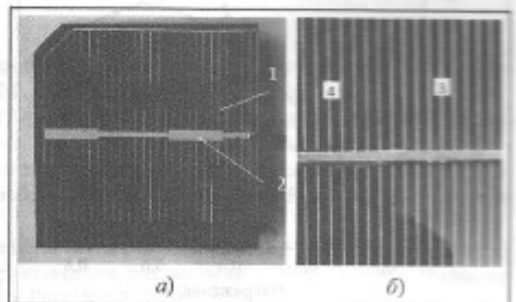


Рис. 3. Фотоэлектрический преобразователь с толстополюсным полимерным нанокompозитным покрытием Ag+PMMA: 1 и 2 – токосъемные проводники; 3 – область ФЭП со штатным покрытием; 4 – область ФЭП с просветляющим нанокompозитным покрытием Ag+PMMA

ские части отражательного толстопленочного покрытия 7 обратной стороны необходимы для эффективного отражения солнечных лучей, проникших сквозь просветляющие полости 9 (рис. 2,б). Толстопленочные покрытия 6 и 7 фотоэлемента 1 дополнительно увеличивают квантовый выход фотоэффекта с увеличенной активной площади ФЭП и механическую прочность растравленной перфорированной платы.

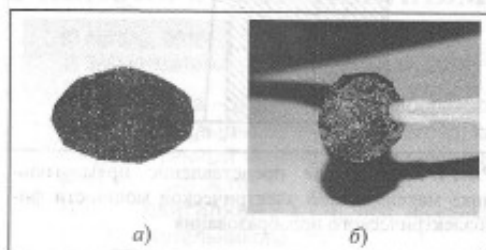


Рис. 4. Фото отражающих толстых пленок с алмазными микрочастицами, покрытыми наночастицами цинка в объеме матрицы: а – толстая пленка с алмазными микрочастицами, покрытыми наночастицами цинка; б – та же толстая пленка с алмазными микрочастицами при освещении лазером

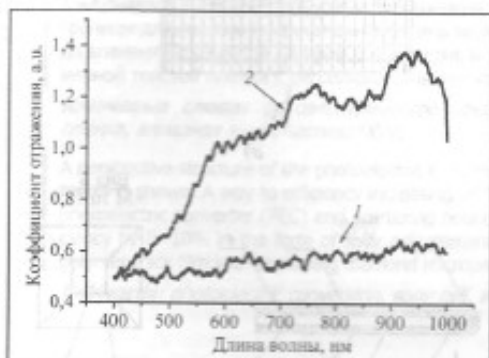


Рис. 5. Спектральные характеристики отражения света образца (PMMA+Ag)/Si и образца чистого Si: кривая 1 – образец с толстопленочным просветляющим покрытием; кривая 2 – чистая поверхность кремниевой подложки

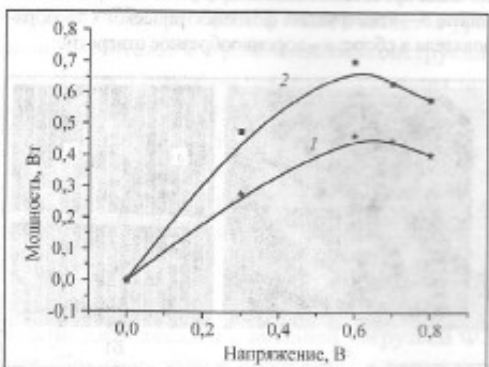


Рис. 6. Графики зависимости фотоэлектрической мощности кремниевое ФЭП от напряжения смещения с различными просветляющими покрытиями: 1 – штатное просветление (SiN); 2 – толстопленочное просветляющее покрытие (1 масс.% Ag+PMMA)

В качестве просветляющего толстопленочного нанопокртия предлагается использовать полимер – полиметилметакрилат, модифицированный наночастицами серебра с массовой концентрацией 1...3 масс.% Ag+PMMA [3]. Этот композитный материал обладает близким к нулю поглощением света и коэффициентом преломления меньше единицы (рис. 3). Методы синтеза и оптические свойства таких полимерных нанокомпозитных материалов подробно изложены в работах [7–10]. В проведенных 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 (см. рис. 3,а и б, поз. А). Штатное просветление осуществлялось тонкой пленкой SiN толщиной около 80 нм (рис. 3,б, поз. Б).

На рис. 4 показана толстая пленка со встроенными рассеивающими свет микрочастицами алмаза. Композиционная пленка (рис. 4,а) состоит из кремниевого аппликатора (Erich Krause EK21024), модифицированного микрочастицами алмаза, покрытыми наночастицами цинка.

#### Эксперимент и обсуждение результатов

Спектральные исследования нанокомпозитных покрытий проводились на спектральном комплексе Lambda 950 (USA) в диапазоне оптических длин волн от 400 до 1000 нм. Рассмотрим результаты экспериментальных исследований просветляющих покрытий на основе полимерных нанокомпозитных материалов 3 масс.% Ag+PMMA. На рис. 5 показаны спектральные характеристики отражения света от образца (PMMA+Ag)/Si и образца чистого кремния. Толщина покрытия составляла 80 мкм. В отличие от известного традиционного подхода в создании просветляющих покрытий, основанного на тонкопленочном многослойном интерференционном методе, в новом методе толщина покрытия не несет функцию четверть-волнового трансформатора импедансов. В таких нанокомпозитных покрытиях функцию просветления обеспечивает массив нанополостей, составленный из наночастиц серебра. Химическими методами можно управлять размерами и расположением нанополостей 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 ФЭП в виде элемента солнечной батареи размером 125×125 мм или 5×5 дюймов со штатным просветлением в виде тонкой пленки SiN. На рис. 6 показаны графики зависимости фотоэлектрической мощности ФЭП от напряжения смещения для образца (Ag+PMMA)/Si с различными просветляющими покрытиями. Сводные результаты экспериментальных исследований основных характеристик ФЭП с полимерными нанокомпозитными покрытиями в сравнении со штатным просветлением приведены в таблице. Для всех образцов форм-фактор  $FF$  был равен 0,75.



Таблица. Сравнительные характеристики ФЭП с различными просветляющими покрытиями ( $FF = 0,75$ )

Параметры	№ образца со штатным просветлением			№ образца с полимерным нанокompозитным просветлением		
	34 К	38 К	44 К	34 К_1	38 К_1	44 К_1
$U_{\text{эл}}, \text{В}$	0,58	0,57	0,58	0,59	0,58	0,58
$I_{\text{эл}}, \text{А}$	1,068	0,92	0,858	1,582	1,242	1,5
КПД, %	15	13	12	23	18	22

Результаты сравнения, приведенные в таблице, показывают, что КПД элемента солнечной батареи с применением полимерных нанокompозитных покрытий увеличивается примерно на 50...80%.

Важный вклад в увеличение КПД ФЭП играет также неоднородная полимерная толстая пленка с рассеивающими микрочастицами. Были проведены эксперименты с 4-секционным ФЭП от стандартного калькулятора. Эксперименты с моделью фотоэлемента (рис. 7) показали, что его КПД можно повысить на 35% и выше. Были проведены измерения фото-ЭДС 4-секционного фотоэлемента с нанесенными пленками из композитных наноматериалов на основе серебра в матрице полиметилметакрилата. Толстая пленка из полиметилметакрилата толщиной 200 мкм имела в своем объеме агломерированные сферические частицы серебра со средним размером 150 мкм. На секцию 1 (см. рис. 7) была нанесена пленка Ag+PMMA с концентрацией наночастиц серебра 3 масс.%, на секцию 4 – пленка с 1 масс.% Ag+PMMA, поверхности секций 2 и 3 оставались свободными. Измерения фото-ЭДС на каждой секции проводились пять раз 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 фиксировано. Ослабитель помещался между световодом и фотоэлементом. Перемещением диафрагмы и образца последовательно проводились измерения фото-ЭДС каждого элемента. Напряжение измерялось на постоянном резисторе 2 МΩ с помощью прецизионного милливольтметра. Ошибка измерений не превышала 1%. Лучшие результаты показало покрытие на секции 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 масс.% приводит к уменьшению значений КПД ФЭП на 10%, поэтому массовую концентрацию в 3 масс.% серебра в матрице полиметилметакрилата следует считать оптимальной.

- 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 десятки процентов.

Авторы выражают благодарность к.т.н. П.А. Музалеву и к.т.н. Д.М. Кульбацкому за большую помощь в изготовлении композиционных порошковых наноматериалов и проведении оптических измерений полученных образцов.

#### Литература

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. № 5. С. 122–126.
2. Du H., Ng S.H., Neo K.T. et al. Inorganic – Polymer Nanocomposites for Optical Applications // Proc. of Multifunctional Nanocomposites 2006. 20–22 September 2006. Honolulu, Hawaii, USA.
3. Пат. РФ № 2456710. Нанокompозитное просветляющее покрытие в виде толстой пленки и способ его получения / Гадомский О.Н., Ушаков Н.М., Подвигалкин В.Я., Музалев П.А., Кульбацкий Д.М., Кособудский И.Д. / 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. Пат. РФ № 2549686. Фотоэлектрический преобразователь с наноструктурными покрытиями / Ушаков Н.М., Подвигалкин В.Я., Кособудский И.Д. / Приоритет от 05.11.2013, опубл. 27.04.2015. Бюл. № 12.
6. Свечников Г.С. Элементы интегральной оптики. М.: Радио и связь. 1987. 104 с.
7. 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.
8. Музалев П.А., Кособудский И.Д., Ушаков Н.М., Кульбацкий Д.М. Получение нанокompозитных материалов с матрицей полигидроксиметилметакрилата (PHEMA) и частицами серебра для оптических покрытий // Известия ВУЗов. Сер. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 4. С. 97–101.

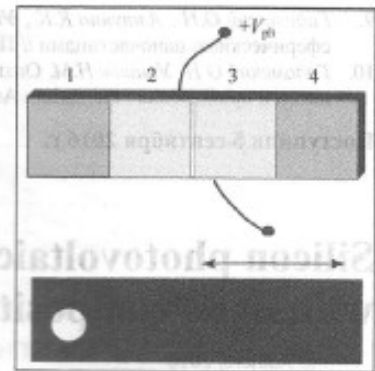


Рис. 7. Схематичный вид тест-образца модели фотоэлемента: 1 – композиционная пленка PMMA+Ag (с концентрацией Ag 3 масс.%); 4 – пленка PMMA+Ag (с концентрацией Ag 1 масс.%); 2 и 3 – свободная поверхность фотоэлемента

9. *Гадомский О.Н., Алтунин К.К., Ушаков Н.М.* Идеальное оптическое просветление композитных пленок, активированных сферическими наночастицами // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. № 4. С. 273–278.
10. *Гадомский О.Н., Ушаков Н.М.* Оптика сред с квазиулевым показателем преломления. Фундаментальные основы, нанотехнологии и приложения / Palmarium Academic Publishing, OmniScriptum GmbH&Co. KG. 2015. 437 с. ISBN: 978-3-659-60180-4.

Поступила 5 сентября 2016 г.

## Silicon photovoltaic converters with nano composite thick film coatings

© Authors, 2016  
© Radiotekhnika, 2016

**N.M. Ushakov** – Dr. Sc. (Phys.-Math.), Head of Laboratory of Submicron Electronics, Saratov branch of Kotelnikov IRE of RAS; Professor, Department «Electronics and telecommunications», Yuri Gagarin State Technical University of Saratov  
E-mail: nm@bk.ru

**V.Ya. Podvigalkin** – Ph. D. (Eng.), Leading Engineer, Laboratory of Submicron Electronics, Saratov branch of Kotelnikov IRE of RAS  
E-mail: podvigalkin@ya.ru

**I.D. Kosobudskii** – Dr. Sc. (Chem.), Leading Research Scientist, Laboratory of Submicron Electronics, Saratov branch of Kotelnikov IRE of RAS; Professor, Department of Chemistry, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov  
E-mail: ikosobudskiy@gmail.com

The paper presents a new design of the photoelectric converter with the polymer nanocomposite coatings and the results of the experimental study of it. It is shown that the efficiency increasing of the photoelectric conversion is possible through the use of anti-reflective nanocomposite coatings and development of the solar cell basic design. In order to increase the active surface photoconversion, it is suggested to create in the active element PEC transparent areas in form of a truncated cone or trapezoidal prism selectively and anisotropically etched in the semiconductor (silicon) solar cell board. Etched cavity have to filled with illuminating nanocomposite of (1...3 wt.%) Ag-PMMA. A composite coating in a form of the glass phase comprising diamond modified spherical microparticles covered by the metal nanoparticles (e.g., zinc) is applied to the reverse side of the board PEC. Thick-film coatings further increases as the quantum yield of the photoelectric effect with an enlarged active area of solar cells, as the mechanical strength etched perforated board. The possibility of increasing the efficiency of the photoelectric converter in the form of solar cell element with the polymeric nanocomposite coatings by 8–10% is shown. The use of non-homogeneous polymer thick film with scattering diamond microparticles allows to increase the efficiency of standard solar cells by 35%.

### References

1. *Kiyuj N.I., Litovchenko V.G., Luk'yanov A.N.* i dr. Vliyanie usloviy osazhdeniya na prosvetlyayushhie svoystvaalmazopodobnyx uglerodnyx plenok dlya solnechny'x elementov na osnove kremniya // ZhTF. 2006. T. 76. № 5. S. 122–126.
2. *Du H., Ng S.H., Neo K.T.* et al. Inorganic – Polymer Nanocomposites for Optical Applications // Proc. of Multifunctional Nanocomposites 2006. 20–22 September 2006. Honolulu. Hawaii. USA.
3. Pat. RF № 2456710. Nanokompozitsionnoe prosvetlyayushhee pokrytie v vide tolstoj plenk i sposob ego polucheniya / *Gadomskij O.N., Ushakov N.M., Podvigalkin V.Ya., Muzalov P.A., Kul'baczkij D.M., Kosobudskij I.D.* / Prioritet ot 18.01.2011; opubl. 20.07.2012 g. Byul. № 20.
4. *Soboleva N.A., Berkovskij A.G., Chechik N.O.* i dr. Fotoelektronny'e pribory' / Pod red. D.V. Zemova. M.: Nauka. 1965. 592 s.
5. Pat. RF № 2549686. Fotoelektricheskij preobrazovatel' s nanostrukturny'mi pokry'tiyami / *Ushakov N.M., Podvigalkin V.Ya., Kosobudskij I.D.* / Prioritet ot 05.11.2013, opubl. 27.04.2015. Byul. № 12.
6. *Svechnikov G.S.* E'lementy' integral'noj optiki. M.: Radio i svyaz'. 1987. 104 s.
7. *Muzalov P.A., Kosobudskij I.D., Kul'baczkij D.M., Ushakov N.M.* Polimernye kompozitsionnye materialy' na osnove polimetilmetakrilata s nanochasticzami serebra, sintez i opticheskie svoystva // Materialovedenie. 2011. № 5. S. 18–21.
8. *Muzalov P.A., Kosobudskij I.D., Ushakov N.M., Kul'baczkij D.M.* Poluchenie nanokompozitsionny'x materialov s matriczej poligidrok-sie'bilmetakrilata (PHEMA) i chasticzami serebra dlya opticheskix pokry'tij // Izvestiya VUZov. Ser. Ximiya i ximicheskaya tekhnologiya. 2011. T. 54. № 4. S. 97–101.
9. *Gadomskij O.N., Altunin K.K., Ushakov N.M.* Ideal'noe opticheskoe prosvetlenie kompozitny'x plenok, aktivirovanny'x sfericheskimi nanochasticzami // Pis'ma v ZhETF. 2009. T. 90. № 4. S. 273–278.
10. *Gadomskij O.N., Ushakov N.M.* Optika sred s kvaziulevy'm pokazatelem prelomleniya. Fundamental'nye osnovy', nanotexnologii i prilozheniya / Palmarium Academic Publishing, OmniScriptum GmbH&Co. KG. 2015. 437 s. ISBN: 978-3-659-60180-4.