

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНТИОТРАЖАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 – SiO_2 ДЛЯ КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С. Х. Сулейманов¹, В. Ф. Гременок^{2,3*}, В. В. Хорошко³, В. А. Иванов²,
В. Г. Дыскин¹, М. У. Джанклич¹, Н. А. Кулагина¹

УДК 537.311.322;539.23

¹ Институт материаловедения научно-производственного объединения “Физика – Солнце”

АН Республики Узбекистан,

100084, Ташкент, Узбекистан; e-mail: sultan.suleimanov@gmail.com

² Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,

220072, Минск, Беларусь; e-mail: gremenok@physics.by

³ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,

220013, Минск, Беларусь

(Поступила 6 марта 2020)

Представлены результаты моделирования, получения и исследования интегрального коэффициента отражения (R_S) однослойных композиционных антиотражающих покрытий Al_2O_3 – SiO_2 для кремниевых солнечных элементов с интегральным коэффициентом отражения $R_S \leq 10$ %. Показано, что при концентрациях $Al_2O_3 = 52$ – 84 мас.% и $SiO_2 = 16$ – 48 мас.% и толщине 53 – 97 нм минимальные значения для Al_2O_3 $R_S = 73$ – 77 %, для SiO_2 $R_S = 27$ – 23 % и толщине 69 – 75 нм. Экспериментально показано, что для слоев $Al_2O_3:SiO_2 = 75:25$ % толщиной 72 нм $R_S = 3.53$ %, что примерно в два раза ниже, чем R_S для покрытия Si_3N_4 .

Ключевые слова: композиционное антиотражающее покрытие, коэффициент отражения, кремниевый солнечный элемент, эффективность солнечного элемента.

We present the results of the numerical modeling of the Al_2O_3 – SiO_2 single layer composite antireflection coating for silicon solar cells, its manufacturing and investigation of the reflection integrated coefficient $R_S \leq 10$ %. It is shown that when the concentrations of Al_2O_3 , SiO_2 are in the ranges 52 – 84 % and 16 – 48 % (weight %), respectively, and the thickness of layers is within the 53 – 97 nm area, the minimum of R_S is achieved for the $Al_2O_3 = 73$ – 77 %, $SiO_2 = 27$ – 23 % and 69 – 75 nm thickness. It is also shown that for layers of $Al_2O_3:SiO_2 = 75:25$ % with a 72 nm thickness the value of R_S is 3.53 %, which is approximately twice lower than R_S for the Si_3N_4 coating.

Keywords: composite antireflection coating, coefficient of reflection, silicon solar cell, solar cell efficiencies.

Введение. Фотоэлектрическое преобразование солнечной энергии — лучший способ производства электроэнергии без загрязнения окружающей среды [1–3]. Состояние и развитие солнечной энергетики проанализировано в обзорах [2, 3]. Представлены наиболее важные результаты достижений солнечной фотовольтаики и намечены пути повышения эффективности солнечных элементов (СЭ). Рассматриваются различные методы уменьшения отражения солнечного излучения фронталь-

OPTICAL CHARACTERISTICS OF ANTIREFLECTION COATINGS BASED ON Al_2O_3 – SiO_2 FOR SILICON SOLAR CELLS

S. X. Suleymanov¹, V. F. Gremenok^{2,3*}, V. V. Khoroshko³, V. A. Ivanov², V. G. Dyskin¹,
M. U. Djanklich¹, N. A. Kulagina¹ (¹ Materials Science Institute of SPA “Physics-Sun” of the Academy
Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, 100084, Uzbekistan; e-mail: sultan.suleimanov@gmail.com;

² State Scientific and Production Association “Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus”, Minsk, 220072, Belarus; e-mail: gremenok@physics.by; ³ Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, 220013, Belarus)

ной поверхностью СЭ, в частности, с помощью антиотражающих покрытий (АП), которые, как известно, повышают коэффициент полезного действия СЭ.

Современные методы нанесения тонких пленок позволяют сформировать пленки, состав, структура и оптические свойства которых могут отличаться от исходного материала. Однако часто возникает ситуация, когда в результате компьютерного проектирования тонкопленочная система содержит слои, оптические постоянные которых не соответствуют ни одному из известных материалов. В таких случаях в качестве пленкообразующих материалов используют искусственные материалы, например смеси.

Применение смесей в качестве пленкообразующих материалов для АП — перспективное направление оптического материаловедения, поскольку оптические характеристики смеси определяются оптическими постоянными компонентов, зависят от их концентрации и технологии нанесения. Изменяя компоненты смеси, их концентрацию, технологию нанесения, можно варьировать оптические постоянные пленкообразующих материалов и наносить покрытия, удовлетворяющие как оптическим, так и эксплуатационным требованиям [4].

Напыление пленочных покрытий на основе смеси осуществляют в вакууме из нескольких испарителей или из спрессованных таблеток смеси. Компоненты смеси имеют разную температуру испарения и плавления и при нагреве испаряются неодновременно, с разными скоростями и массовыми потоками. Для получения воспроизводимых результатов необходимо подобрать режимы напыления. Если изменить технологию напыления — вместо смеси материалов использовать сплавленные на солнечной печи композиционные материалы, то количество пробных напылений значительно уменьшается, экономится пленкообразующий материал, сокращается время напыления АП [5—8].

Цель данной работы — компьютерное моделирование и анализ оптических характеристик нового класса однослойных композиционных АП на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ для кремниевых СЭ с коэффициентом отражения $\leq 10\%$ в зависимости от концентрации компонентов и толщины покрытия.

На практике просветление покрытия оценивают по интегральному коэффициенту отражения R_S солнечного излучения в интервале чувствительности кремниевых СЭ 0.4—1.1 мкм. Приемлемы для практического использования АП с $R_S \leq 10\%$. Компьютерное моделирование выполнено с помощью программы VEGA [9]. Оптические постоянные смеси рассчитаны по формуле Д. Бругемана [10], оптические постоянные компонентов смеси Al_2O_3 и SiO_2 заимствованы из [11, 12].

Результаты и их обсуждение. Для однослойных АП предложено использовать композиционные материалы, синтезированные на солнечной печи. Предварительно проведено компьютерное моделирование, синтезированы композиционные материалы для получения однослойных АП. Спектрально-оптические свойства композиционных АП определяются свойствами твердых растворов, соединений и компонентов непрореагировавших фаз, а также концентрацией второй фазы, размерами и формой. Эти параметры композитных материалов позволяют управлять оптическими свойствами в широком спектральном диапазоне.

В качестве объекта исследований выбраны оксиды Al_2O_3 и SiO_2 . Выбор их в качестве компонентов композиционных материалов обусловлен оптическими, электрическими и механическими свойствами [5—8].

Разработка однослойных АП проведена посредством экспериментально-расчетных исследований широкой области сочетаний различных концентрации оксидов Al_2O_3 и SiO_2 в шихте и толщины покрытия. Однослойные покрытия толщиной 53—97 нм содержат оксиды в соотношениях: 52—84 мас.% Al_2O_3 , 16—48 мас.% SiO_2 .

Для обеспечения воспроизводимости оптических характеристик смесь оксидов проплавлялась на солнечной печи мощностью 3 кВт при плотностях лучистого потока ≥ 800 Вт/см². Шихта для плавки готовилась мокрым смешиванием компонентов, затем высушивалась. Из шихты спрессованы таблетки весом 5 г. Плавление таблетки проводили на водоохлаждаемой подложке, которая помещалась в фокальную зону печи. После полного плавления таблетки процесс плавления продолжался в течение 2 мин, затем расплав охлаждался на подложке со скоростью ~ 100 °С/с. После охлаждения расплав переворачивали и повторяли процесс плавки. Водяное охлаждение и тонкая гарнисажная прослойка из обрабатываемого материала исключали взаимодействие подложки с расплавом и обеспечивали высокую чистоту расплава, а выбранная скорость охлаждения обеспечивала высокую степень однородности расплава. Из плавленого композиционного материала с помощью шаровой мельницы получен мелкодисперсный порошок.

В результате исследования фазового состава плавящихся композиционных материалов методом рентгенофазового анализа показано, что наибольший интерес представляют материалы составов $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = \text{моль:моль}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 75:25 \text{ мас.}\%$. Основной кристаллической фазой материалов является муллит, в материале $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = \text{моль:моль}$ также присутствуют небольшое количество $\alpha\text{-SiO}_2$ и следы твердого раствора $n\text{Al}_2\text{O}_3 m\text{SiO}_2$ [4, 5].

Расчет R_S для обширного массива покрытий позволяет подробно определить концентрации и толщины, при которых $R_S \leq 10\%$. Установленная зависимость R_S от множества концентраций компонентов и толщин облегчает практическое изготовление покрытий с заданными $R_S \pm \Delta R_S$. Смягчаются технологические условия на операциях приготовления распыляемого материала. При этом проще обеспечить исходные параметры в расширенной области значений, чем их строго точечное попадание. Упрощение изготовления способствует доступности практического использования предложенного АП в солнечной фотоэлектрической энергетике.

На рис. 1 представлена диаграмма значений R_S в зависимости от концентрации компонентов исходной шихты для композиционных материалов и толщины покрытия. Для концентраций и толщин, принадлежащих области между кривыми B и A , $8 < R_S < 10\%$. Для концентраций и толщин, принадлежащих области между кривыми C и B , $7.5 < R_S < 8.0\%$. Кривая C выделяет области концентраций и толщин, при которых реализуются минимальные значения $R_S = 7.4\text{—}7.5\%$. Эта область R_S ограничена интервалами концентраций Al_2O_3 73—77 мас.%, SiO_2 27—23 мас.% и интервалом толщины покрытий 69—75 нм.

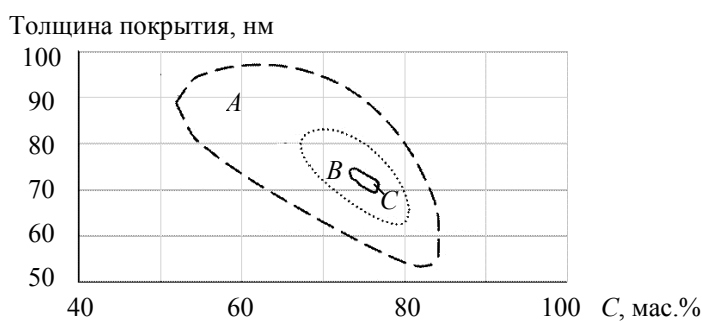


Рис. 1. Диаграмма значений R_S в зависимости от концентрации компонентов и толщин АП

Предлагаемое однослойное АП обеспечено параметрической диаграммой значений R_S в зависимости от концентраций компонентов Al_2O_3 , SiO_2 и толщины покрытия (рис. 1). Этим реализованы прогнозируемость и управляемость R_S на стадиях изготовления покрытия. Руководствуясь параметрической диаграммой, выбирают концентрацию и толщину, при которых у напыленного покрытия $R_S = 7.4\text{—}10\%$.

Указанные характеристики предлагаемого однослойного АП — прогнозируемость и управляемость — особенно востребованы при массовом напылении покрытий. В условиях промышленного производства технологически сложно соблюсти высокие точности в процедурах приготовления шихты и напыления слоев заданной толщины. Расширение области режимных концентраций и толщин для получения покрытий с $R_S < 10\%$ упрощает их изготовление.

На рис. 2 для однослойного АП на основе композиционного материала состава $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 75:25 \text{ мас.}\%$ показано смещение спектра отражения в зависимости от толщины покрытия. Уменьшение толщины АП приводит к смещению минимума отражения в коротковолновую область, а увеличение толщины АП — в длинноволновую область. При этих толщинах однослойное АП удовлетворяет условию $R_S \leq 10\%$; R_S изменяется в зависимости от толщины однослойного АП: при $\lambda = 400\text{—}1100 \text{ нм}$ и толщинах покрытия 58, 65, 72, 80 и 89 нм $R_S = 10.127, 8.093, 7.47, 8.092$ и 10.162% соответственно. Однослойное АП данного состава толщиной 72 нм относится к области C (рис. 1) и соответствует минимальному отражению солнечного спектра с $R_S = 7.47\%$ в области максимальной чувствительности СЭ, поэтому является оптимальным для предлагаемого АП.

На рис. 3 для однослойного АП толщиной 72 нм приведены спектры отражения при различной концентрации исходных компонентов. При толщине покрытия 72 нм ($\lambda = 400\text{—}1100 \text{ нм}$): при кон-

центрациях компонентов 61:39, 70:30, 75:25, 79:21 и 82:18 $R_S = 10.16, 8.0763, 7.475, 8.026$ и 9.573 % соответственно. Из рис. 3 видно, что однослойное АП на основе композиционного материала состава $Al_2O_3:SiO_2 = 75:25$ мас.% оптимально, минимальное значение $R_S = 7.47$ % относится к области *C* (рис. 1). Для других концентраций исходных компонентов в областях *A* и *B* (рис. 1) АП при толщине 72 нм удовлетворяет условию $R_S \leq 10$ %.

На рис. 4 представлены экспериментальные значения отражения солнечного спектра от кремниевых подложек с однослойными композиционными АП на основе муллита при концентрациях $Al_2O_3:SiO_2 =$ моль:моль и $Al_2O_3:SiO_2 = 75:25$ мас.%. Для однослойного композиционного покрытия $Al_2O_3:SiO_2 = 75:25$ мас.% на кремниевой подложке минимальный интегральный коэффициент отражения $R = 3.532$ % почти в два раза ниже интегрального коэффициента отражения от покрытия на основе Si_3N_4 . Использование таких однослойных композиционных АП позволит повысить эффективность СЭ.

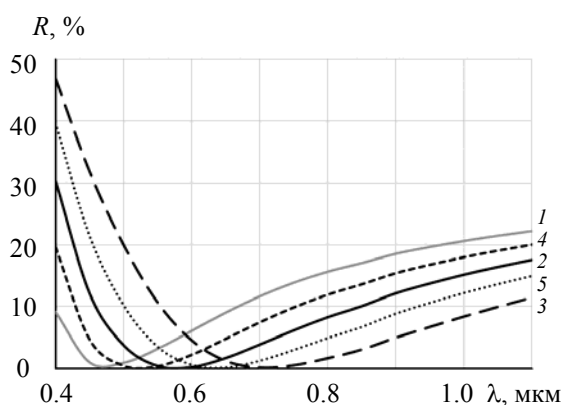


Рис. 2. Спектры отражения АП для фиксированного состава $Al_2O_3:SiO_2 = 75:25$ мас.% при разной толщине: 58 (1), 72 (2), 89 (3), 65 (4) и 80 нм (5)

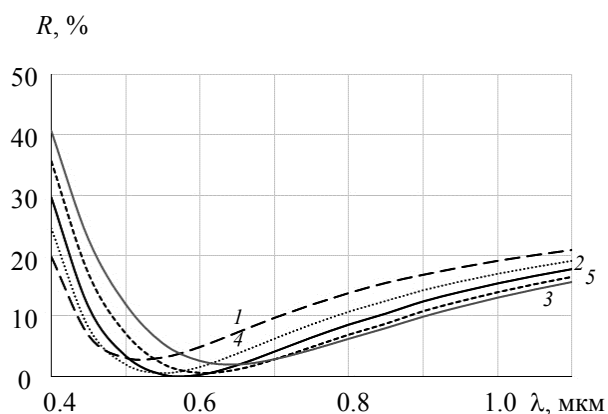


Рис. 3. Спектры отражения однослойного АП толщиной 72 нм при разной концентрации Al_2O_3 и SiO_2 в исходной шихте: 61:39 (1), 75:25 (2), 82:18 (3), 70:30 (4) и 79:21 мас.% (5)

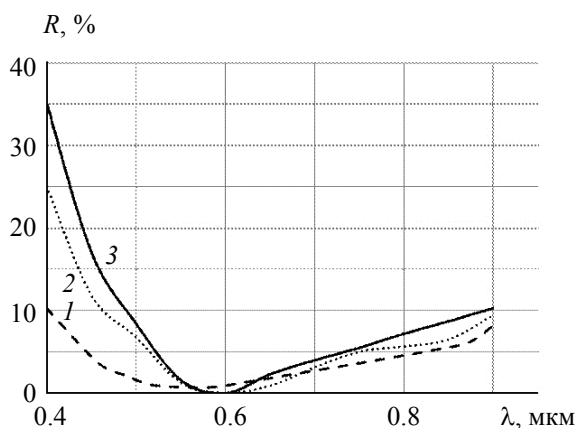


Рис. 4. Спектры отражения для различных однослойных композиционных покрытий; 1 — $Al_2O_3:SiO_2 = 75:25$ мас.%, $R_S = 3.532$ %, 2 — $Al_2O_3:SiO_2 =$ моль:моль, $R_S = 5.309$ %, 3 — Si_3N_4 , $R_S = 7.176$ %

Заключение. Проведен анализ однослойного просветляющего покрытия $Al_2O_3-SiO_2$ для кремниевых солнечных элементов с целью определения оптимального диапазона концентраций исходных компонентов и толщин. Данные для широкого диапазона условий получения покрытия позволяют детализировать концентрации и толщины для $R_S \leq 10$ %. Показано, что для концентрации $Al_2O_3:SiO_2 =$

= 75:25 мас.% и толщины 72 нм $R_S = 3.53\%$ примерно в ~ 2 раза меньше, чем R_S для покрытия на основе Si_3N_4 , традиционно используемого в промышленности. Полученные результаты являются основой для применения предлагаемого однослойного просветляющего покрытия в кремниевых и многокомпонентных солнечных элементах.

Работа выполнена при поддержке Белорусско-Узбекского проекта № МРБ-АН-2019-17, финансируемого из бюджета Министерства инновационного развития Республики Узбекистан, Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Т19УЗБГ-002) и ГПНИ “Физическое материаловедение, новые материалы и технологии”.

- [1] **F. C. Krebs.** *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **93**, N 4 (2009) 394—412
- [2] **В. А. Миличко, С. А. Шалин, И. С. Мухин, А. Э. Ковров, А. А. Красилин, А. И. Виноградов, П. А. Белов, К. Р. Симовский.** *Успехи физ. наук*, **186**, № 8 (2016) 801—852
- [3] **Г. Ф. Новиков, М. В. Гапанович.** *Успехи физ. наук*, **187**, № 2 (2017) 173—191
- [4] **V. G. Dyskin, U. Gaziev.** *Appl. Solar Energy*, **29**, N 4 (1993) 70—74
- [5] **S. Kh. Suleimanov, M. U. Dzhanklych, V. G. Dyskin, Z. S. Settarova, N. A. Kulagina.** *Appl. Solar Energy*, **45**, N 4 (2009) 295—297
- [6] **С. Х. Сулейманов, В. Г. Дыскин, М. У. Джанклич, О. А. Дудко, Н. А. Кулагина, А. Г. Бугаков.** Просветляющее однослойное покрытие для кремниевых солнечных фото-преобразователей, патент РУз № IAP 05563 (2018)
- [7] **S. Suleimanov, N. Kulagina.** *Abstr. Int. Partnership Forum “Green Venture”*, June 13—15 2012, Potsdam, Germany (2012) 188
- [8] **С. Х. Сулейманов, В. Г. Дыскин, М. У. Джанклич, О. А. Дудко, Н. А. Кулагина.** *ЖТФ*, **88**, № 1 (2018) 63—68
- [9] **В. Г. Дыскин.** Моделирование и расчет оптических свойств селективных композитных покрытий для гелиотехнических устройств, автореф. дис... канд. тех. наук, Ташкент (1995)
- [10] **D. A. Bruggeman.** *Ann. Phys.*, **24**, N 7 (1935) 636—676
- [11] *Handbook of Optical Constants of Solids*, Ed. E. D. Palik, USA, Academic Press. Inc. (1991) 653—682, 719—760
- [12] *Handbook of Optical Materials*, Ed. M. J. Weber, USA, CRC Press LLC (2003) 75, 85