## 06;11;12

## Просветляющие покрытия на основе фторидных композиций для органических солнечных элементов

© С.Х. Сулейманов<sup>1</sup>, Р. Berger<sup>2</sup>, В.Г. Дыскин<sup>1</sup>, М.У. Джанклич<sup>1</sup>, А.Г. Бугаков<sup>1</sup>, О.А. Дудко<sup>1</sup>, Н.А. Кулагина<sup>1</sup>, М. Кіт<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт материаловедения Научно-производственного объединения "Физика–Солнце" Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан

E-mail: dyskin@uzsci.net

<sup>2</sup> The OhioStateUniversity 2015 Neil Avenue, Columbus, Ohio43210, USA E-mail: pberger@ieee.org

Поступило в Редакцию 24 ноября 2015 г.

В солнечной печи мощностью 3 kW получен сплав смеси фторидов  $MgF_2$  и  $AlF_3$  с  $CaF_2$ . Предполагалось, что малая добавка  $CaF_2$  компенсирует растягивающие напряжения, возникающие в тонких пленках  $MgF_2$ ,  $AlF_3$ , и тем самым будут достигнуты улучшенные механические свойства. Результаты рентгенофазового анализа показали, что в сплаве присутствуют обе компоненты смеси и только в сплаве  $AlF_3$ :  $CaF_2 = 95:5$  (wt%) идентифицирован сложный оксид  $CaAl_4O_7$ , образование которого объясняется плавлением на воздухе. Увеличение коэффициента пропускания стекла и полиэтилентерефталата после нанесения на их поверхность тонкой пленки из синтезированного материала обусловлено оптическими свойствами  $AlF_3$ ,  $MgF_2$ .

Экологически чистый способ производства электрической энергии — это преобразование солнечной энергии с помощью солнечных батарей. Солнечные батареи требуют минимального обслуживания, мобильны и поэтому наиболее востребованы автономными потребителями.

В настоящее время благодаря низкой стоимости и простой технологии производства органические солнечные элементы (ОСЭ) могут стать реальной альтернативой как планарным, так и каскадным солнечным элементам на основе кремния и других полупроводниковых материалов [1–4]. Однако полимеры и ОСЭ на их основе подвержены деструктивному воздействию окружающей среды, имеют

47

низкое значение коэффициента полезного действия (КПД). Поэтому для успешной коммерциализации ОСЭ необходимо увеличить КПД и время их эксплуатации.

Общим конструкционным элементом (механической основой) фотоэлектрических батарей различного типа, и ОСЭ в том числе, является стекло, оптические свойства и толщина которого сильно влияют на величину генерируемого электрического тока. Увеличить поток солнечного излучения через стекло и тем самым повысить КПД фотоэлектрических батарей можно нанесением антиотражающего покрытия (АП).

Проблема просветления стекла имеет давнюю историю, и каждый раз она решается применительно к поставленной задаче. В нашей работе эта задача решается применительно к солнечной энергетике.

Чтобы уменьшить отражение света от стекла, нужно нанести на его поверхность прозрачную пленку с показателем преломления  $n_a = \sqrt{n}$  (n — показатель преломления стекла) и оптической толщиной 0.25 $\lambda$  ( $\lambda$  — длина волны). Показатель преломления стекол  $n \sim 1.5$ , и для их просветления необходимо АП с показателем преломления  $n_a \sim 1.22$ . Как легко убедиться, веществ с таким показателем преломления нет [5,6]. Нанесение же многослойных покрытий для уменьшения коэффициента отражения стекла в наземной солнечной энергетике нерентабельно. Технология EISA (evaporation-inducedself-assembly) позволяет наносить на стекло однослойные прозрачные покрытия с низким показателем преломления [7,8]. Золь-гель процесс, лежащий в основе этой технологии, в будущем может быть использован для производства фотоэлектрических батарей в промышленных масштабах [8]. Однако пока речь идет о лабораторных образцах, а сама технология нанесения таких покрытий находится в начальной стадии.

Известно, что фториды имеют низкие показатели преломления и хорошую адгезию к стеклу, прозрачны в области спектра  $0.2-12 \,\mu$ m. При переходе в жидкое или газообразное состояние фториды не разлагаются [9,10], поэтому они являются наиболее подходящими материалами для просветления стекол. Механические, оптические и химические свойства тонких пленок фторидов зависят от технологии нанесения: температуры подложки, скорости испарения, вакуума и т.д. [9].

Для синтеза на солнечной печи были выбраны смеси фторидов. В качестве основного материала (матрицы) были выбраны MgF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>, а добавки (наполнителя) — GaF<sub>2</sub>. Предполагалось, что малая добавка CaF<sub>2</sub> компенсирует растягивающие напряжения, возникающие



**Рис.** 1. Дифрактограммы синтезированных материалов покрытий:  $a - AlF_3 : CaF_2 = 95 : 5(wt \%), b - CaF_2 : MgF_2 = mol : 2 mol. x - AlF_3;$ o - CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>; \* — не идентифицированный твердый раствор; v - CaF<sub>2</sub>; w - MgF<sub>2</sub>; • — твердый раствор  $nCaF_2 : mMgF_2$ .

в тонких пленках MgF<sub>3</sub>, AlF3, и тем самым будут достигнуты улучшенные механические свойства. Синтез нанокомпозитного материала проводился в два этапа: подготовка шихты и ее плавление в солнечной печи, плотность лучистого потока которой составляла  $800 \text{ W/cm}^2$ . Технология подготовки шихты и особенности плавления изложены в [11,12]. Для экспериментов были выбраны следующие концентрации компонентов: Al<sub>3</sub> : CaF<sub>2</sub> = 95.5(wt%), MgF<sub>2</sub> : CaF<sub>2</sub> = 95 : 5(wt%), MgF<sub>2</sub> : CaF<sub>2</sub> = 2 mol : mol. Покрытия на стеклянные пластинки размером  $60 \times 40 \times 1.5 \text{ mm}$  и пленку полиэтилентерефталата (ПЭТФ) наносились вакуумным термическим испарением на установке УВН-71П-3. Рентгенофазовый анализ сплава смеси выполнен на дифрактометре ДРОН-УМ1. Спектры пропускания для области 0.3–1.1 $\mu$ m измерены



**Рис. 2.** Спектры пропускания стекла (3) и полимерной пленки ПЭТФ (6) без покрытия и с антиотражающим покрытием из композиционного материала составов MgF<sub>2</sub>: CaF<sub>2</sub> = 95 : 5(wt %): 1 — на стекле, 5 — на ПЭТФ; MgF<sub>2</sub> : CaF<sub>2</sub> = 2 mol : mol: 2 — на стекле, 4 — на ПЭТФ.

с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda EZ 150. Часть результатов измерений представлена на рис. 1, 2.

Полученные композиционные материалы (рис. 1) имеют двухфазную и трехфазную кристаллическую структуру, присутствуют элементы оксидных композиций и не идентифицированные фазы твердых растворов. Образование оксидных фаз объясняется плавлением на воздухе. Результаты рентгенофазового анализа показали, что в сплаве присутствуют обе компоненты смеси и только в сплаве AlF<sub>3</sub> : CaF<sub>2</sub> идентифицирован сложный оксид CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. На рис. 2 приведены спектры пропускания стеклянных пластинок и ПЭТФ без АП и с АП. Эффект просветления (увеличение коэффициента пропускания) стекла и ПЭТФ после нанесения АП в спектральной области  $0.4-1.1 \, \mu$ m имеется для всех синтезированных материалов и обусловлен оптическими свой-

Приращение КПД за счет нанесения АП

Покрытие	$\Delta\eta,\%$	
$MgF_2$ : $CaF_2$	Стекло	ПЭТФ
95:5	2.2	4.7
2 mol: mol	3.1	5.8

ствами AlF<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub>, показатель преломления которых  $\sim 1.38$ . Влияние на величину коэффициента пропускания оксида CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и твердого раствора *n*CaF<sub>2</sub> : mMgF<sub>2</sub> требует дальнейших исследований.

Поскольку коэффициент пропускания стекла и ПЭТФ увеличился только за счет нанесения АП, то, используя измеренные значения коэффициентов пропускания, оценим величину возможного приращения КПД  $\Delta \eta$  [13]

$$\Delta \eta = \frac{T_a - T_0}{T_0},\tag{1}$$

 $T_0$  — среднее значение коэффициента пропускания стекла или ПЭТФ без АП,  $T_a$  — среднее значение коэффициента пропускания стекла или ПЭТФ с АП. Результаты вычисления занесены в таблицу, из которой видно, что и для стеклянной подложки, и для пленки ПЭТФ  $\Delta \eta$  увеличилась.

Таким образом, антиотражающее покрытие на основе фторидов уменьшает отражение солнечного излучения механической основы (стекло или полимер) солнечных батарей и тем самым повышает КПД фотоэлектрической батареи.

Работа выполнена при поддержке американского фонда CRDFGlobal в рамках проекта № M/CRDF-37/2013.

## Список литературы

- [1] Krebs F.C. // Solar Energy Mater. Sol. Cells. 2009. V. 93. P. 394-412.
- [2] Трошин П.А., Любовская Р.Н., Разумов В.Ф. // Российские нанотехнологии. Обзоры. 2008. Т. 3. № 5-6. С. 56-77.
- [3] Hoppe H., Sariciftci N.S., Meissner D. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2002. V. 385.
  P. 113–119.

- [4] Yoon W.J., Berger P.R. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 01 306.
- [5] Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984. 215 с.
- [6] Handbook of optical constants of solids / Ed. by E. Palik. Academic Press, 1985. 687 c.
- [7] Wan Y., Zhao D. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 2821-2860.
- [8] Троицкий Б.Б., Лопатин М.А., Мамаев Ю.А., Хохлова Л.В., Бабин А.А., Денисова В.Н., Новикова М.А. Способ получения тонких просветляющих покрытий на основе мезопористого диоксида кремния золь-гель методом в присутствии органических кислот, функциональных производных органических кислот, сложных эфиров органических кислот. Патент RU 2371399.
- [9] Риттер Э. // Физика тонких пленок / Под ред. Г. Хасса, М. Франкомбра, Р. Гофмана. Т. 8. М.: Мир, 1978. С. 7–60.
- [10] Минакова Т.С., Екимова И.А. Фториды и оксиды щелочноземельных металлов и магния. Поверхностные свойства. Томск: Изд. дом Томского гос. ун-та, 2014. 148 с.
- [11] Suleimanov S.Kh., Dzhanklych M.U., Dyskin V.G., Settarova Z.S., Kulagina N.A., Tursunov M.N. // Appl. Sol. Energy. 2010. V. 46. Iss. 4. P. 296–297.
- [12] Suleimanov S.Kh., Dyskin V.G., Dzhanklych M.U., Kulagina N.A. // Tech. Phys. Lett. 2013. V. 39. Iss. 3. P. 306–308.
- [13] Tursunov M.N., Dyskin V.G., Yuldashev I.A., Sobirov Kh., Hwoanv P.J. // Appl. Sol. Energy. 2015. V. 51. Iss. 2. P. 163–164.