

В.А. АЗОВСЬКИЙ,¹ В.М. ЯЩУК,¹ Г.В. БУЛАВКО,¹ О.О. ЩЕНКО²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601; e-mail: vladimirazovskij@gmail.com)

² Інститут органічної хімії НАН України

(Вул. Мурманська, 5, Київ 02660; e-mail: al.al.ishchenko@gmail.com)

ДЕЯКІ ПРОБЛЕМИ РОЗРОБКИ ЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО ТРАНСФОРМАТОРА ДЛЯ КРЕМНІЄВИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ¹

УДК 539

Для ароматичних полімерних композитів характерне значне поглинання та збудження люмінесценції в короткохвильовій області сонячного випромінювання (починаючи з 200 нм). Це дозволяє використовувати дані речовини для підвищення спектральної чутливості напівпровідникових сонячних елементів (в тому числі кремнієвих) в короткохвильовій області. В таких композитах при поглинанні світла виникають ексцитони Френкеля, які відповідають за перенесення енергії збуджень до центрів, які випромінюють енергію в області максимальної спектральної чутливості сонячного елемента. Отримані результати демонструють можливість розробки полімерного композитного люмінесцентного перетворювача, що може підвищити значення фотоструму в кремнієвих сонячних елементах.

Ключові слова: люмінесцентний трансформатор, кремнієвий сонячний елемент, передача енергії.

1. Вступ

Спектральна чутливість монокристалічного кремнієвого сонячного елемента з 1 *p-n*-переходом зростає з довжиною хвилі світла в діапазоні 350–790 нм. Досягнувши максимуму, швидко спадає, з мінімальними значеннями при довжинах хвиль <350 нм та >110 нм [1]. Навіть при довжині хвилі в 400 нм фотовольтаїчне перетворення недостатньо ефективне. Ще гірша ситуація з фотовольтаїчними елементами на основі CZTSSe, CZTS та CdTe (рис. 1). Фотони з енергією менше ширини забороненої зони не поглинаються. А фотони з енергією більше ширини забороненої зони вносять менший внесок до фотоструму через термалізацію. Для кремнієвих сонячних елементів лише 33% сонячного випромінювання може бути використано для продукування фотоструму [3]. Для вирішення даної проблеми зазвичай використовують неорганічні наночастинки, або люмінесцентні концентратори [4].

В даній роботі для перенесення енергії з УФ до видимого діапазону пропонується використовувати

люмінесцентне покриття на основі полімерного композиту без використання концентраторів. Існує декілька вимог до такого покриття. Прозорість в області максимальної спектральної чутливості кремнію та поглинання в області <400 нм. Покриття має мінімально взаємодіяти зі світлом в області поглинання сонячного елемента, оскільки покриття розміщується зверху на сонячному елементі. Також важливо зменшити втрати випромінювання з поверхні покриття [5]. Пропонується використовувати багатокомпонентний композит на основі матриці поліепоксіпропілкарбазолу (ПЕПК).

2. Етапи перетворення з УФ до видимого діапазону

Конвертер має поглинути фотони у видимому та ближньому УФ-діапазоні. Фотони з енергією більше енергії забороненої зони (>1,12 eV) мають перетворитись на фотони з меншою енергією і бути поглинуті сонячним елементом якомога ближче до максимуму спектральної чутливості.

© В.А. АЗОВСЬКИЙ, В.М. ЯЩУК, Г.В. БУЛАВКО,
О.О. ЩЕНКО, 2020

¹ Ця стаття написана за матеріалами, що були представлені на XXIV Міжнародній Школі-семінарі імені Галини Пучковської “Спектроскопія молекул і кристалів” (25–30 серпня 2019 р., Одеса, Україна).

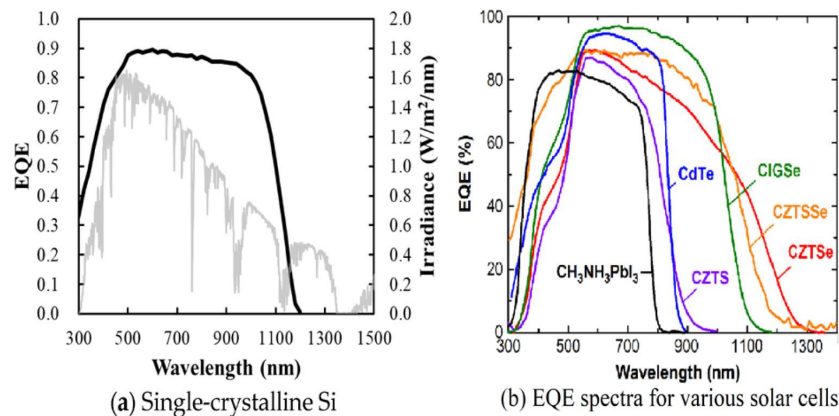


Рис. 1. Порівняння нормованого спектра Сонця з EQE спектром кремнієвого сонячного елемента (а) та EQE спектрів CZTSSe, CZTS, CdTe та інших сонячних елементів (б) [2] (з дозволу)

Отже, необхідно поглинути високоенергетичні фотони і перенести енергію збудження до центрів, які випромінюють світло в області максимальної спектральної чутливості кремнію. Перетворене випромінювання поглинеться сонячним елементом і спричиняє фотострум.

Пропоноване покриття має бути оптично інертним і не зменшувати ефективність сонячного елемента. З цією метою розроблено багатокомпонентну систему, в рамках якої відбувається поглинання, перенесення енергії та випромінювання в задану спектральну область.

3. Проблеми створення однокомпонентної системи

Використання багатокомпонентної системи забезпечує більшу прозорість покриття в області максимальної спектральної чутливості кремнію при одночасному поглинанні в короткохвильовій області. Для цього необхідно забезпечити досить широкий Стоксів зсув. Для більшості речовин важко досягти великого Стоксового зсуву (порядка 100 нм). Проте для порфіринів (в тому числі хлорофілу) характерний аномально великий зсув між так званою смугою поглинання *Soret* та спектром флюоресценції (>100 нм). Хоча поглинання і флюоресценцію з рівня *S1* розділяє всього порядка 20 нм.

Хлорофіл має у видимій області два збуджених синглетних стани (*S1,2*). Тому в спектрі поглинання він має два максимуми: перший пов'язаний

з переходом електронів на більш високий рівень електронної системи (*S1*), другий (*S2*) – збудження неспарених електронів атомів кисню і нітрогену в порфіриовому ядрі [6]. Якщо спіні електрона не змінюється – реалізуються синглетні рівні *S1, S2* (смуга *Soret*). При зміні спіну формуються триплетні. Другий збуджений стан має більшу енергію і не стабільний. Впродовж 10–12 с відбувається безвипромінювальний перехід на перший збуджений стан з втратою енергії порядка 100 кДж/моль. З перших синглетних і триплетних збуджених станів можливі випромінювальні переходи в основний стан (флюоресценція/фосфоресценція) так і безвипромінювальні: з виділенням тепла, передача енергії до іншої молекули, передача електрона іншій речовині.

Крім того, при фотосинтезі задіяні декілька типів хлорофіл-містких і каратиноїд-вмістких пігментів. Енергетичні рівні яких утворюють своєрідний каскад. За рахунок перенесення енергії електронного збудження вздовж такого каскаду забезпечується ще більший зсув між спектрами поглинання і флюоресценції даної системи [7].

В рамках даної роботи було побудовано схожу систему з декількома центрами поглинання, оптично прозорою в області максимальної спектральної чутливості кремнію. Декілька барвників було депоновано в матриці ПЕПК у вигляді домішки з концентрацією 1–2 масових відсотка. Барвники використано у ролі центрів захоплення збудження (пасток), які потім випромінюють в необхідному діапазоні.

4. Використані методи та речовини

Інтенсивності у спектрах флюоресценції вимірювалися у відносних одиницях. Отримані значення пропорційні кількості фотонів, що потрапляє на 1 cm^2 за секунду. Всі вимірювання проводилися при кімнатній температурі та звичайній атмосфері. Для отримання спектрів флюоресценції використовувався флюориметр Varian fluorimeter Cary Eclipse.

Плівки виготовлялися методом поливу на кварцеві підкладки. Використано такі речовини для депонування в матриці ПЕПК:

- PZ₁ (5-(4-бромофеніл)-3-(4-етилфеніл)-1-феніл-4,5-дигідро-1H-піразол) (рис. 2);
- № 1BF₄ (2Z)-1,3,3-триметил-2-[(E)-3-(1,3,3-триметиліндол-1-ім-2-іл)проп-2-енілден]індол; тетрафторборат (рис. 3);
- DCM 4-(діціанометил)-2-метил-6-(4-диметиламиностирил)-4H-піран. Альтернативна назва: 2-(2-(4-(диметиламино)стирил)-6-метил-4H-піран-4-ілден)малонітрил (рис. 4).

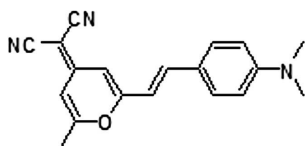


Рис. 2. Структурна формула DCM

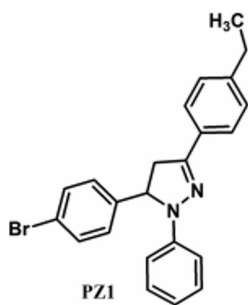


Рис. 3. Структурна формула PZ₁

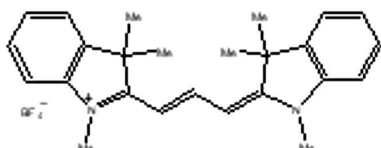


Рис. 4. Структурна формула № 1BF₄

5. Спектри флюоресценції молекул та композитів, використані для створення люмінесцентного трансформатора

Експериментально визначені перші синглетні збуджені стани (S₁) вибраних речовин: ПЕПК (матриця) (3,60 eV), PZ₁ (3,04 eV), № 1BF₄ (2,42 eV), DCM (2,22 eV). Отримані результати дозволяють організувати каскадну систему передачі енергії від поглинутих високо-енергетичних фотонів з випромінюванням в області максимальної спектральної чутливості кремнієвого сонячного елемента. Використання такої системи може підвищити вихід фотоструму з сонячного елемента.

Спектри люмінесценції твердих композитних плівок барвників у матриці ПЕПК наведено на рис. 5, рис. 6 та рис. 7. Розроблено схожу до хло-

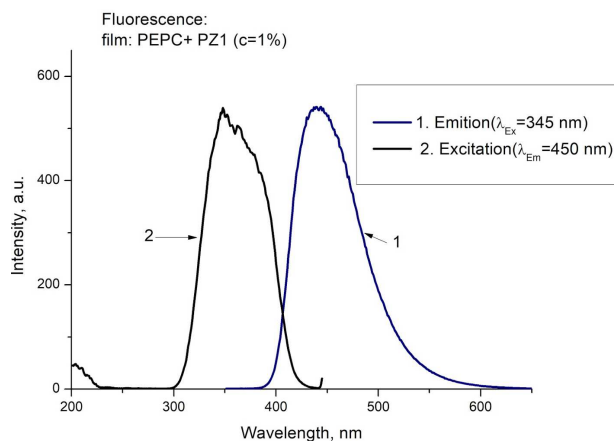


Рис. 5. Спектр флюоресценції плівки ПЕПК з PZ₁ ($c = 1$ масовий відсоток)

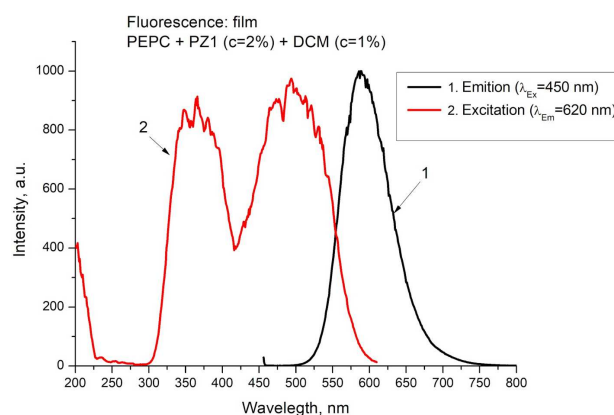


Рис. 6. Спектр флюоресценції плівки ПЕПК з PZ₁ ($c = 2$ масових відсоток) та DCM ($c = 1$ масовий відсоток)

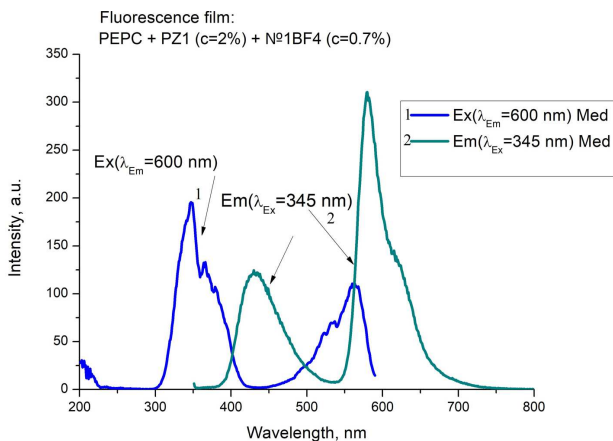


Рис. 7. Спектр флюоресценції ПЕПК з PZ₁ ($c = 2$ масові відсотки) та №1BF₄ ($c = 0,7$ масові відсотки)

ропласту структуру з декількома поглинальними центрами та випромінюванням в області максимальної спектральної чутливості кремнію.

Відносна ефективність передачі енергії від матриці ПЕПК до депонованих компонентів визначалась експериментально. Порівнювались інтегральні інтенсивності флюоресценції при збудженні матриці та барвників.

Для системи PEPC + PZ₁ + DCM відносна передача енергії становила 63,7%, для PEPC + PZ₁ + No. 1BF₄ – 75,6%, відповідно.

6. Висновки

В даній роботі досліджувались оптичні властивості твердих композитних плівок (ПЕПК + органічні барвники). Створено схожу на хлоропласт систему з декількома поглинаючими центрами та оптичною прозорістю в області максимальної спектральної інтенсивності кремнію. Така система може бути розміщена зверху сонячного елемента для збільшення значення фотоструму. Аналіз отриманих спектрів підтверджує факт перенесення енергії збуджень від матриці ПЕПК до барвників, які випромінюють в область максимальної спектральної чутливості кремнієвого сонячного елемента. Отримані результати підтверджують можливість створення люмінесцентного трансформатора для короткохвильової ділянки кривої спектральної чутливості кремнієвого сонячного елемента.

Нагрівання сонячних елементів – потенційна проблема для стабільності роботи органічного люмінесцентного трансформатора. Для протидії термічному руйнуванню, покриття може не наноси-

тись безпосередньо на поверхню сонячного елемента для уникнення термічного чи механічного контакту. Через це термостабільність композитів не вивчалася в рамках даної роботи.

З іншого боку, ще більша ефективність використання подібного органічного люмінесцентного трансформатора можлива для пліткових сонячних елементів, для яких характерні значні втрати на відбиванні в короткохвильовій області (н-д, CIGS, CdTe).

1. S. Chander, A. Purohit, A. Nehra, S.P. Nehra, M.S. Dhaka. A study on spectral response and external quantum efficiency of mono-crystalline silicon solar cell. *Int. J. Renew. Energ. Res.* **5**, 41 (2015).
2. N. Akihiro, T. Hitoshi, T. Masato, F. Shohei *et al.* Quantitative determination of optical and recombination losses in thin-film photovoltaic devices based on external quantum efficiency analysis. *J. Appl. Phys.* **120**. 064505 (2016).
3. N. Muddassar. *Exploring Possibilities to Enhance Silicon Solar Cell Efficiency by Downconversion of Sunlight* (University of Adelaide, 2015).
4. M.R. Kulish, V.P. Kostylyov, A.V. Sachenko, I.O. Sokolovskiy, D.V. Khomenko, A.I. Shkrebtii. Luminescent converter of solar light into electrical energy. Review. *Semicond. Phys. Quant. Electr. Optoelectr.* **19**, 229 (2016).
5. B.S. Richards, A. Ivaturi, S.K.W. MacDougall, J. Marques-Hueso. Up- and down-conversion materials for photovoltaic devices. *Proc. SPIE* **8438**, 843802 (2012).
6. A.A. Krasnovsky, Jr., O.B. Belyaeva, Yu.V. Kovalev, N.V. Ignatov, F.F. Litvin. Phosphorescence of intermediates of the terminal stage of chlorophyll biosynthesis in plants. *Biokhimiya* **64**, 587 (1999) (in Russian).
7. V.M. Yashchuk. *Photonics of Polymers* (Kyiv National University, 2004) (in Ukrainian).

Одержано 29.10.19

V.A. Azovskiy, V.M. Yashchuk,
G.V. Bulavko, A.A. Ishchenko

SOME PROBLEMS
IN DESIGNING A LUMINESCENCE
CONVERTER FOR Si SOLAR CELLS

S u m m a r y

Aromatic polymer composites are characterized by the high absorption and luminescence excitation in the short-wave interval of the solar radiation spectrum from about 200 nm. Therefore, they can be used to enhance the spectral sensitivity of semiconductor solar cells, including silicon-based ones, at short waves. When such a composite absorbs light, there arise Frenkel excitons in it, which are responsible for the transfer of the excitation energy to molecular traps. The latter emit light in the spectral region of maximum solar cell sensitivity. The results obtained demonstrate a possibility to develop a luminescence converter on the basis of a polymeric composite, thus increasing the photocurrent generated by Si-based solar cells.