

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственной
университет, 2019

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ
ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА ДЛЯ
ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ**

О.В. Девицкий^{1,2}, А.А. Кравцов²

¹ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук»

344006, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

²ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

355017, Россия, Ставрополь, ул. Пушкина, 1

v2517@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.574

Аннотация: На поверхности солнечных элементов были получены пленки поливинилбутираля с наночастицами серебра. Представлены спектральные зависимости внешнего квантового выхода солнечного элемента при различных концентрациях наночастиц серебра в пленке поливинилбутираля. Наибольшее увеличение величины внешнего квантового выхода солнечного элемента (на 22,3%) в спектральном диапазоне 540–1040 нм зафиксированы при концентрации наночастиц серебра в пленкообразующем растворе 7 ммоль/л.

Ключевые слова: плазмонный резонанс, наночастицы серебра, функциональные покрытия.

1. Введение

Доля электроэнергии вырабатываемой солнечными электростанциями по всему миру растет с каждым годом. В 2017 году доля солнечной энергетике в общем объеме выработки электроэнергии составила 1,9% (402 ГВт). Такое быстрое развитие солнечной энергетике в первую очередь обеспечивается совершенствованием существующих технологий производства солнечных элементов (СЭ), снижением экономических издержек на их производство при увеличении эффективности, что должно привести к понижению себестоимости вырабатываемой электроэнергии вырабатываемой солнечными электростанциями.

В связи с этим в особую важность приобретает задача увеличения эффективности фотопреобразователей (ФЭП). Увеличение эффективности ФЭП может достигаться за счет применение новых материалов ФЭП и их качественно новых конструкций. Также не теряет актуальности проблема снижения потерь в ФЭП связанных: оптимизация последовательного и параллельного сопротивления, приводящая к снижению потерям мощности на омических контактах, уменьшение влияния эффекта термализации и отражения от поверхности ФЭП. [1-3].

К отдельному способом увеличения эффективности ФЭП можно отнести нанесение на их поверхность функциональных покрытий. Это

способ хорошо зарекомендовал себя в работах [4, 5]. Функциональные покрытия позволяют увеличить эффективность ФЭП без модификации конструкции и изменения технологии их производства. Самыми широко используемыми функциональными покрытиями являются антиотражающие покрытия на основе Si_3N_4 и SiO_2 , позволяющие уменьшить потери на отражение поверхностями ФЭП до 2–3%. Более перспективным может быть применение многофункциональных покрытий, которые одновременно сочетали бы в себе свойства антиотражающих покрытий и позволяли расширить спектральную чувствительность и повысить квантовый выход ФЭП [6]. Такие функциональные покрытия могут быть созданы на основе полимерных пленок с наночастицами серебра [7, 8]. Внедрение в пленки наночастиц серебра позволяет изменять их коэффициент преломления и таким образом использовать их в качестве просветляющих покрытий ФЭП. Одно из наиболее важных для фотовольтаики свойств наночастиц серебра, нанесенных на поверхность ФЭП проявляется в возникновении поверхностного плазмонного резонанса и образовании поверхностных плазмонов. Свойства локализованных поверхностных плазмонов сильно зависят от размера, формы наночастиц серебра [13]. Коллективное электронное возбуждение наночастиц серебра, размер которых меньше длины волны излучения создает локализованный поверхностный плазмон на поверхности СЭ. При совпадении частоты внешнего поля с частотой локализованного поверхностного плазмона возникает резонанс, приводящий к резкому усилению поля на поверхности частицы.

Цель настоящей работы – исследование влияния наночастиц серебра функциональных покрытиях поливинилбутирала на характеристики кремниевых солнечных элементов.

2. Материалы и методы

Нанесение пленок поливинилбутирала (ПВБ) с наночастицами серебра осуществлялось на высокоэффективные кремниевые ФЭП производства корпорации SunPower с эффективностью преобразования солнечного излучения 22,2%. Образцы ФЭП имели размеры 125×20 мм, лицевая сторона ФЭП не имела контактной сетки [9]. Стабильные монодисперсные наночастицы серебра были получены в среде изопропилового спирта. В качестве прекурсора был использован $AgNO_3$. За основу был взят классический метод синтеза наночастиц серебра путем восстановления боргидридом натрия, использованный в работе [10]. Для получения функциональных покрытий для ФЭП использовали ПВБ марки ЛА, нитрат серебра $AgNO_3$, боргидрид натрия $NaBH_4$, изопропиловый

спирт, дистиллированную воду.

Для приготовления серебросодержащего раствора растворяли 0,1 г нитрата серебра в 15 см³ изопропилового спирта при добавлении 1 г ПВБ. Приготовление раствора восстановителя производилось растворением 0,05 г боргидрида натрия в 15 см³ изопропилового спирта. Оба раствора перемешивались до достижения гомогенности. После чего серебросодержащий раствор по каплям добавлялся в раствор восстановителя при перемешивании. Таким образом получался пленкообразующий раствор, который затем переливался в кювету пленки.

Для нанесения функциональных покрытий с наночастицами серебра применялся так называемый метод «осушения». Сущность этого метода состоит в том, что кювету для нанесения пленки на специальной оснастке помещался образец ФЭП, после чего при помощи перистальтического насоса объем кюветы заполнялся пленкообразующим раствором, причем образец ФЭП был полностью погружен в раствор. Затем производилась откачивание раствора перистальтическим насосом с оптимальной скоростью до тех пор, пока образец ФЭП не будет расположен выше уровня раствора. После чего образец ФЭП подвергался сушке на воздухе в течение 10 минут, после чего при необходимости проводилось повторное нанесение пленки. После нанесения образцы ФЭП имели равномерную толщину пленки ПВБ с наночастицами серебра 2 мкм.

Пленки ПВБ с наночастицами серебра были нанесены на ФЭП со стандартным антиотражающим слоем, так и на поверхность ФЭП с которой антиотражающий слой был смыт 5% раствором фтороводородной кислоты. Для того чтобы исключить влияние антиотражающего покрытия ФЭП, лицевая концентрация наночастиц серебра $C_m(\text{Ag})$ в пленкообразующем растворе имела следующие значения: 0,7; 5; 10 ммоль/л. Таким образом, были получены шесть образцов ФЭП с пленками ПВБ и наночастицами серебра. Для сравнения спектральных характеристик ФЭП в качестве опорных образцов были выбраны образец ФЭП без пленок ПВБ и наночастицами серебра с антиотражающим слоем и без него.

3. Обсуждение результатов

На рис. 1 представлен спектр поглощения наночастиц серебра в пленкообразующем растворе. На вставке к рис. 1 представлена гистограмма распределения гидродинамических радиусов наночастиц серебра, полученная с помощью метода фотонно-корреляционной спектроскопии на спектрофотометре Photocor Complex. Из анализа

гистограммы видно, что в растворе присутствует две фракции: основная крупная и мелкая (доля 6,2%) со средними гидродинамическими радиусами наночастиц 51,05 и 2,7 нм соответственно. Исходя из этого, можно сделать вывод, что диаметр наночастиц будет оптимально подходить для возникновения локализованного поверхностного плазмонного резонанса и эффекта рассеяния излучения на наночастицах, описанного в работе [11].

На спектре поглощения наночастиц серебра присутствуют два максимума на длинах волн 440 и 490 нм. Согласно [12] максимумы поглощения на таких длинах волн характерны для сферических и вытянутых наночастиц.

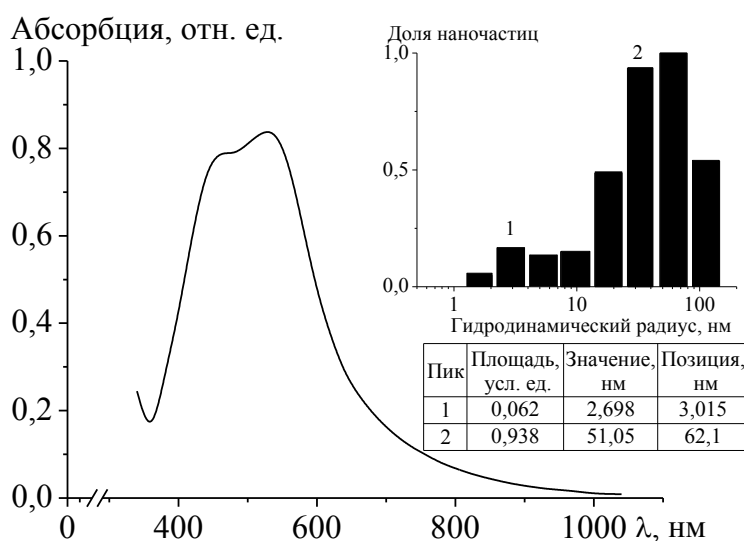


Рис. 1. Спектр поглощения наночастиц серебра в пленкообразующем растворе (на вставке изображена гистограмма распределения гидродинамических радиусов наночастиц серебра).

На рис. 2 изображены спектральные зависимости внешнего квантового выхода образцов ФЭП с пленками ПВБ и наночастицами серебра. Из рис. 2 видно, что опорный образец ФЭП без антиотражающего покрытия показывает максимум в трех спектральных диапазонах, среди которых наиболее интересен с точки зрения исследования влияния функционального покрытия находящийся на длине волны 440 нм. Проявление этого максимума характерно для такого типа ФЭП, имеющих в своей конструкции слои $\alpha-Si:H$. На рис. 3 представлены спектры внешнего квантового выхода образцов ФЭП с различной концентрации наночастиц серебра в пленке ПВБ. Для образцов ФЭП без антиотражающего покрытия на длине волны 440 нм отмечается существенное снижение значение внешнего квантового выхода по отношению к соответствующему опорному образцу. Этот факт можно

объяснить совпадением максимума поглощения света сферическими наночастицами серебра с максимумом внешнего квантового выхода для ФЭП, имеющих в своей конструкции слой α -Si:H. Для образцов ФЭП с нанесенным антиотражающим покрытием при концентрации наночастиц серебра 5 и 7 ммоль/л значения внешнего квантового выхода на длине волны 440 нм возрастают по сравнению с опорным образцом.

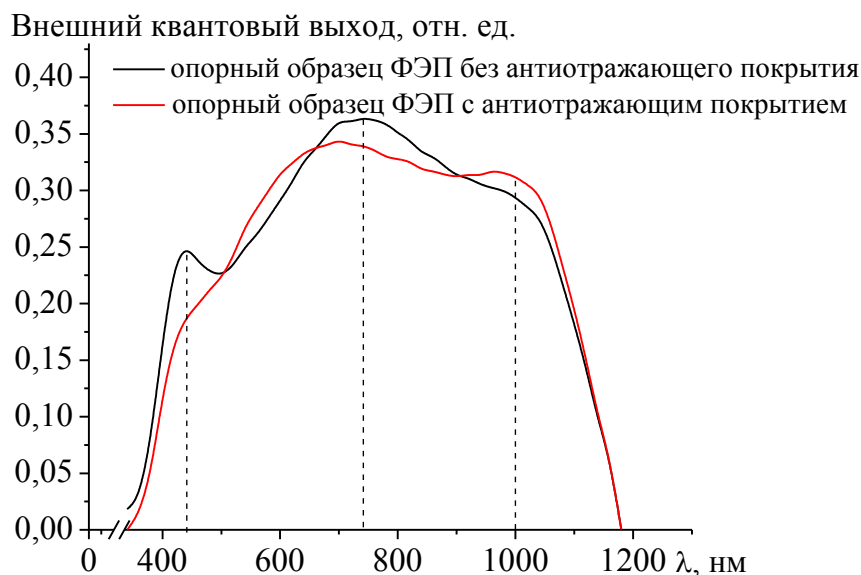


Рис. 2. Спектры внешнего квантового выхода опорных образцов ФЭП.

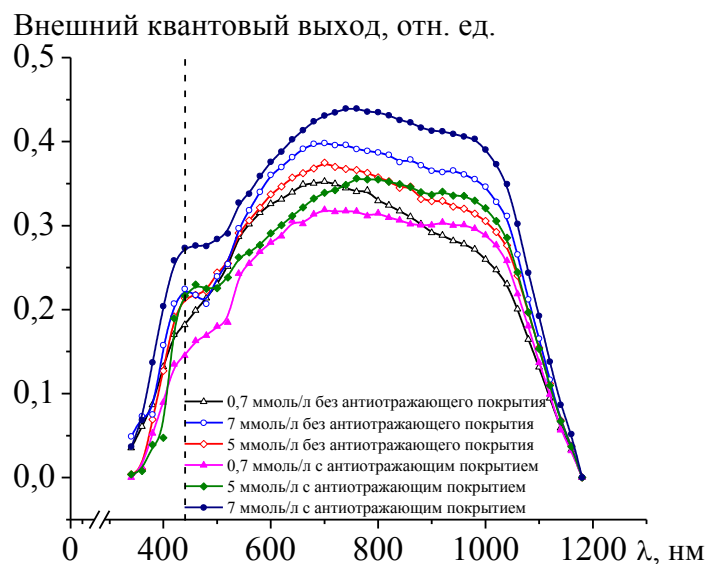


Рис. 3. Спектры внешнего квантового выхода образцов ФЭП с различной концентрации наночастиц серебра в пленке ПВБ.

Для образца ФЭП, полученного при концентрации наночастиц серебра в пленкообразующем растворе 7 ммоль/л максимальное увеличение значения внешнего квантового выхода по сравнению с

опорным образцом ФЭП с антиотражающим покрытием достигается в спектральном диапазоне 540–1040 нм и составляет 22,3%. В случае отсутствия на образцах ФЭП антиотражающего покрытия максимальное увеличение внешнего квантового выхода имеет значение значения 18,7%. Более высокое увеличение внешнего квантового выхода в первом случае обусловлено влиянием антиотражающего покрытия, которое в тандеме с функциональным покрытием суммарно дает более высокий внешний квантовый выход. При концентрации наночастиц серебра в пленкообразующем растворе 5 ммоль/л заметного прироста внешнего квантового выхода не наблюдается, а при концентрации наночастиц серебра в пленкообразующем растворе – 0,7 ммоль/л наблюдается снижение величины внешнего квантового выхода для всего спектра длин волн на 9,29%.

4. Заключение

Проведенные экспериментальные исследования показали, что пленки на основе поливинилбутираля с наночастицами серебра могут применяться в качестве функциональных покрытий для кремниевых солнечных элементов. Установлено, что введение наночастиц серебра в пленки поливинилбутираля позволяет повысить внешний квантовый выход кремниевых солнечных элементов как с антиотражающим покрытием, так и без него. Значение внешнего квантового выхода кремниевых солнечных элементов с функциональными покрытиями поливинилбутираля с наночастицами серебра зависит от размеров наночастиц и их концентрации в покрытии. При концентрации наночастиц серебра в пленкообразующем растворе 7 ммоль/л были получены наибольшие значения внешнего квантового выхода солнечного элемента в спектральном диапазоне 540–1040 нм – на 22,3% больше, чем у солнечного элемента без функционального покрытия.

Библиографический список

1. **Agrawal, M.** Rigorous optical modeling and optimization of thin-film photovoltaic cells with textured transparent conductive oxides / M. Agrawal, M. Frei // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2012. – V. 20. – I. 4. – P. 442-451.
2. **Haase, C.** Optical properties of thin-film silicon solar cells with grating couplers / C. Haase, H. Stiebig // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2006. – V. 14. – I. 7. – P. 629-641.
3. **Rumyantsev, V.D.** Evaluation of the PV cell operation temperature in the process of fast switching to open-circuit mode / V.D. Rumyantsev, N.Yu. Davidyuk, A.V. Chekalin, et al. // IEEE Journal of Photovoltaics. – 2005. – V. 5. – I. 6. – P. 1715-1721.
4. **Mühschlegel, P.** Resonant optical antennas / P. Mühschlegel, H.-J. Eisler, O.J.F. Martin,

- et al. // Science. – 2005. – V. 308. – I. 5728. – P. 1607-1609
5. **Atwater, H.** Plasmonics for improved photovoltaic devices / H. Atwater, A. Polman // Nature Materials. – 2010. – V. 9. – I. 3. – P. 205-213.
6. **Ditlbacher, H.** Two-dimensional optics with surface plasmon polaritons / H. Ditlbacher, J.R. Krenn, G. Schider, et al. // Applied Physics Letters. – 2002. – V. 81. – I. 10. – P. 1762-1764.
7. **Wang, P.H.** Light trapping in a $a-Si:H$ thin film solar cells using silver nanostructures / P.H. Wang, M. Theuring, M. Vehse, et al. // AIP Advances. – 2017. – V. 7. – I. 1. – P. 015019-1-015019-8.
8. **Wang, P.H.** Cost-effective nanostructured thin-film solar cell with enhanced absorption / P.H. Wang, R.E. Nowak, S. Geißendörfer, et al. // Applied Physics Letters. – 2014. – V. 105. – I. 18. – P. 183106-1-183106-5.
9. **Franklin, E.** Design, fabrication and characterisation of a 24,4% efficient interdigitated back contact solar cell / E. Franklin, K. Fong, K. McIntosh, et al. // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2016. – V. 24. – I. 4. – P. 411-427.
10. **Лунин, Л.С.** Влияние концентрации наночастиц серебра в функциональных покрытиях TiO_2-Ag на характеристики фотопреобразователей $GaInP/GaAs/Ge$ / Л.С. Лунин, М.Л. Лунина, А.А. Кравцов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2018. – Т. 52. – Вып 8. – С. 860-864.
11. **Becker, J.** Light-scattering and -absorption of nanoparticles. Chapter in: Plasmons as Sensors. Springer Theses (Recognizing Outstanding Ph.D. Research). – Heidelberg New York Dordrecht London: Springer, 2012. – P. 5-38.
12. **Skillman, D.C.** Effect of particle shape on the spectral absorption of colloidal silver in gelatin / D.C. Skillman, C.R. Berry // The Journal of Chemical Physics. – 1968. – V. 48. – I. 7. – P. 3297-3304.

References

1. **Agrawal, M.** Rigorous optical modeling and optimization of thin-film photovoltaic cells with textured transparent conductive oxides / M. Agrawal, M. Frei // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2012. – V. 20. – I. 4. – P. 442-451.
2. **Haase, C.** Optical properties of thin-film silicon solar cells with grating couplers / C. Haase, H. Stiebig // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2006. – V. 14. – I. 7. – P. 629-641.
3. **Rumyantsev, V.D.** Evaluation of the PV cell operation temperature in the process of fast switching to open-circuit mode / V.D. Rumyantsev, N.Yu. Davidyuk, A.V. Chekalin, et al. // IEEE Journal of Photovoltaics. – 2005. – V. 5. – I. 6. – P. 1715-1721.
4. **Mühlschlegel, P.** Resonant optical antennas / P. Mühlschlegel, H.-J. Eisler, O.J.F. Martin, et al. // Science. – 2005. – V. 308. – I. 5728. – P. 1607-1609
5. **Atwater, H.** Plasmonics for improved photovoltaic devices / H. Atwater, A. Polman // Nature Materials. – 2010. – V. 9. – I. 3. – P. 205-213.
6. **Ditlbacher, H.** Two-dimensional optics with surface plasmon polaritons / H. Ditlbacher, J.R. Krenn, G. Schider, et al. // Applied Physics Letters. – 2002. – V. 81. – I. 10. – P. 1762-1764.
7. **Wang, P.H.** Light trapping in a $a-Si:H$ thin film solar cells using silver nanostructures / P.H. Wang, M. Theuring, M. Vehse, et al. // AIP Advances. – 2017. – V. 7. – I. 1. – P. 015019-1-015019-8.

8. **Wang, P.H.** Cost-effective nanostructured thin-film solar cell with enhanced absorption / P.H. Wang, R.E. Nowak, S. Geißendörfer, et al. // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V. 105. – I. 18. – P. 183106-1-183106-5.
9. **Franklin, E.** Design, fabrication and characterisation of a 24,4 % efficient interdigitated back contact solar cell / E. Franklin, K. Fong, K. McIntosh, et al. // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. – 2016. – V. 24. – I. 4. – P. 411-427.
10. **Lunin, L.S.** Effect of the Ag nanoparticle concentration in TiO_2 – Ag functional coatings on the characteristics of *GaInP/GaAs/Ge* photoconverters / L.S. Lunin, M.L. Lunina, A.A. Kravtsov, et al. // *Semiconductors*. – 2018. – V. 52. – I. 8. – P. 993-996.
11. **Becker, J.** Light-scattering and -absorption of nanoparticles. Chapter in: *Plasmons as Sensors*. Springer Theses (Recognizing Outstanding Ph.D. Research). – Heidelberg New York Dordrecht London: Springer, 2012. – P. 5-38.
12. **Skillman, D.C.** Effect of particle shape on the spectral absorption of colloidal silver in gelatin / D.C. Skillman, C.R. Berry // *The Journal of Chemical Physics*. – 1968. – V. 48. – I. 7. – P. 3297-3304.

Original paper

**STUDY OF FUNCTIONAL COATINGS OF POLYVINYL BUTYRAL WITH SILVER
NANOPARTICLES FOR PHOTOVOLTAIC CONVERTERS**

O.V. Devitsky^{1,2}, A.A. Kravtsov²

*Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of The Russian Academy of Sciences,
Rostov-on-Don, Russia*

North Caucasus Federal University, Stavropol, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.574

Abstract: Films of polyvinyl butyral with silver nanoparticles were obtained on the surface of solar cells. Spectral dependences of the external quantum yield of a solar cell at various concentrations of silver nanoparticles in a polyvinyl butyral film are presented. The largest increase in the external quantum yield of the solar cell (by 22,3%) in the spectral range 540–1040 nm was recorded at a concentration of silver nanoparticles in a film-forming solution of 7 mmol/L.

Keywords: *plasmon resonance, silver nanoparticles, functional coatings.*

Девицкий Олег Васильевич – к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории физики и технологии полупроводниковых наногетероструктур для СВЧ-электроники и фотоники ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук»

Кравцов Александр Александрович – к.т.н., научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории керамики и технохимии научно-лабораторного комплекса чистых зон ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Oleg V. Devitsky – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Physics and Technology of Semiconductor Nanoheterostructures for Microwave Electronics and Photonics, Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of The Russian Academy of Sciences

Alexander A. Kravtsov – Ph. D., Researcher, Research Laboratory of Ceramics and Technochemistry of the Scientific and Laboratory Complex of Clean Areas, North Caucasus Federal University

Поступила в редакцию/received: 14.08.2019; после рецензирования/ revised: 27.09.2019; принята/accepted 15.10.2019.