

ОТРАЖЕНИЕ И ПРОПУСКАНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ– ЧЕРНЫЙ КРЕМНИЙ–ПЕРОВСКИТ

Ф.В. ГАСПАРЯН^{1,2*}, Г.Е. АЙВАЗЯН¹

¹Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения

²Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: fgaspar@ysu.am

(Поступила в редакцию 11 января 2022 г.)

Используя метод матриц переноса исследованы коэффициент отражения и пропускания структур кристаллический кремний-черный кремний-перовскит при условии отсутствия оптических потерь. Получены аналитические выражения для коэффициентов отражения и пропускания. Получены низкие значения коэффициента пропускания и высокие значения коэффициента отражения в видимой области спектра. Обосновано перспективность применения слоев черного кремния для уменьшения пропускания излучения в двуконтактных tandemных перовскит-кремниевых солнечных элементах.

1. Введение

Перовскитные солнечные элементы (СЭ) начали активно изучать с 2009 года. За это время наметилась четкая динамика по росту эффективности преобразования солнечной энергии от 3.8% до 25.2% [1]. Перовскитные СЭ просты в производстве, имеют низкую себестоимость, обладают высокой подвижностью и большой длиной диффузии носителей заряда. Однако из-за относительно широкой запрещенной зоны ($E_g > 1.6$ эВ) они проявляют эффективное поглощение света только в коротковолновой части видимого диапазона ($\lambda < 600$ нм).

Одним из способов расширения спектрального диапазона поглощения и повышения эффективности перовскитных СЭ является их монолитное соединение с СЭ на основе кристаллического кремния (с-Si), который из-за узкой ширины запрещенной зоны ($E_g = 1.12$ эВ) эффективно преобразуют в электрическую энергию ближнюю ИК часть солнечного спектра. Tandemные двуконтактные СЭ в литературе получили обозначение 2Т (Two-Terminal) [2–6].

В 2Т перовскит-кремниевых СЭ для уменьшения потерь, связанных с отражением света, фронтальная поверхность подложек с-Si текстурируется

случайно распределенными пирамидами или канавками [7–10].

В последнее время в качестве антиотражающих поверхностей СЭ на основе c-Si большой интерес вызывает новый материал – «черный кремний» (black silicon, b-Si) или «кремниевая трава» (silicon grass). Черный Si представляет собой игольчатую поверхность, где иголки выполнены из c-Si и имеют высоту 0.3–10 мкм и диаметр 0.05–1.0 мкм [11–13]. Морфология поверхности b-Si обеспечивает градиентный показатель преломления между поверхностью c-Si подложки и воздухом, что приводит к низкой отражательной способности света и, соответственно, высокому поглощению [14–16]. По всем параметрам (технология, стоимость, характеристики) антиотражающая поверхность на основе b-Si превосходит поверхность с пирамидальной текстурой. Уникальные оптические характеристики в сочетании с технологическими преимуществами формирования делают b-Si весьма привлекательным для использования в 2Т СЭ.

Указанные выше свойства перовскита и b-Si определяют основную цель настоящей работы: теоретическое моделирование оптических характеристик (отражение и пропускание) структур перовскит/b-Si/c-Si для оценки возможности их практического применения в 2Т СЭ.

2. Теория

В настоящее время для моделирования оптических свойств слоистых структур с размерами порядка длины волны используются несколько методов: приближение эффективной среды (effective medium theory, EMT), метод конечных разностей во временной области (finite-difference time-domain, FDTD), метод конечных элементов (finite element method, FEM), метод матриц переноса (transfer matrix method, TMM) и строгий анализ связанных волн или модальный метод Фурье (rigorous coupled-wave analysis or Fourier modal method, RCWA/FMM) [17].

TMM является наиболее широко используемым методом математического моделирования передачи волн в слоистых структурах, поскольку он позволяет рассчитывать диаграммы полос, спектры отражения, пропускания и излучения, управляемые моды, а также моделировать градиенты пористости и толщины слоев. Важно отметить, что этот метод учитывает совокупные эффекты света, отраженного на каждой межслойной границы. Более подробное описание теории приведено в [18–20]. Данный метод применялся для моделирования оптических характеристик tandemных перовскит-кремниевых СЭ, в том числе с пирамидальной текстурой [10,21–23].

Для моделирования оптических характеристик, структуру перовскит/b-Si/c-Si представим в виде толстой подложки с наноразмерными плотноупакованными конусами, которые покрыты сплошной пленкой перовскита. Двумерное и одномерное схематическое изображения такой конструкции представлены на рис.1а и рис.1б, соответственно.

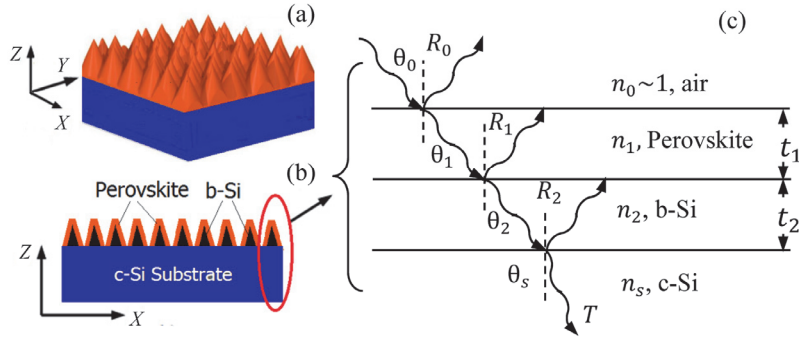


Рис.1. Двухмерное (а), одномерное (b) схематическое изображение и исследуемая трехслойная структура c-Si/b-Si/перовскит (с).

В процессе моделирования наноразмерные плотноупакованные конусы можно принимать как однородную оптическую среду с некоторым эффективным показателем преломления [13]. Тогда исследуемая конструкция можно представить в виде трехслойной структуры со ступенчатыми значениями показателя преломления и толщины (рис.1с). Подложка (c-Si) характеризуется показателем преломления n_s , слой конусов (b-Si) показателем преломления n_2 , пленка перовскита показателем преломления n_1 , а среда, граничащая с этой пленкой (воздух), показателем преломления n_0 , который в дальнейшем полагается равным единице. Плоскость падения внешнего светового излучения на конструкцию совпадает с плоскостью XY, угол падения равен θ_0 , а коэффициент отражения от поверхности R_0 . Внутри трехслойной структуры будут происходить многократные отражения. Углы падения на соответствующих межслойных границах обозначены через θ_1 , θ_2 и θ_s , а коэффициенты отражения через R_0 , R_1 и R_2 . Через T обозначен коэффициент пропускания.

На основе представленной геометрической конструкции с использованием ТММ могут быть определены коэффициенты отражения и пропускания светового излучения через структуру перовскит/b-Si/c-Si при задании параметров всех входящих в нее слоев. Для расчета поглощения необходимо учитывать потери излучения в слоях структуры. Для этого необходимо в расчетах учитывать также мнимая часть показателей преломления. Это задача будет рассмотрена отдельно.

Как известно, оптические характеристики многослойной структуры могут быть представлены матрицей 2×2 [18]:

$$M_j = \begin{pmatrix} \cos \delta_j & i \sin \delta_j / \gamma_j \\ i \gamma_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где фазовый угол

$$\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} (n_j t_j \cos \theta_j). \quad (2)$$

Поскольку

$$\det M_j = \cos^2 \delta_j + \sin^2 \delta_j = 1 \neq 0, \quad (3)$$

можно утверждать, что M_j не является сингулярной матрицей.

Величина $n_j t_j \cos \theta_j$ называется «эффективной оптической толщиной» слоя для угла преломления θ_j , t_j – толщина соответствующего j -ого слоя, а γ_j эффективный показатель преломления, который в зависимости от того, поляризовано падающее излучение параллельно или перпендикулярно плоскости падения, определяется выражением

$$\gamma_j = \begin{cases} n_j / \cos \theta_j & \text{параллельный,} \\ n_j \cos \theta_j & \text{перпендикулярный.} \end{cases}$$

В дальнейших расчетах мы принимаем перпендикулярно поляризованное падающее излучение к поверхности конструкции.

Углы преломления связаны с углом падения излучения θ_0 по закону Снеллиуса:

$$n_0 \sin \theta_0 = n_1 \sin \theta_1, \quad n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2, \quad n_2 \sin \theta_2 = n_s \sin \theta_s. \quad (4)$$

Полное оптическое поведение многослойной структуры (рис.1с) представляется матрицей произведений M

$$M = M_1 M_2 M_s = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Из уравнений (1) и (5) имеем:

$$\begin{pmatrix} \cos \delta_1 & i \sin \delta_1 / \gamma_1 \\ i \gamma_1 \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \delta_2 & i \sin \delta_2 / \gamma_2 \\ i \gamma_2 \sin \delta_2 & \cos \delta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \delta_s & i \sin \delta_s / \gamma_s \\ i \gamma_s \sin \delta_s & \cos \delta_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix},$$

или

$$\begin{pmatrix} \cos \delta_1 \cos \delta_2 + i \gamma_2 \sin \delta_2 i \sin \delta_1 / \gamma_1 & \cos \delta_1 i \sin \delta_2 / \gamma_2 + i \cos \delta_2 \sin \delta_1 / \gamma_1 \\ i \gamma_1 \sin \delta_1 \cos \delta_2 + i \gamma_2 \sin \delta_2 \cos \delta_1 & i \gamma_1 \sin \delta_1 i \sin \delta_2 / \gamma_2 + \cos \delta_1 \cos \delta_2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \cos \delta_s & i \sin \delta_s / \gamma_s \\ i \gamma_s \sin \delta_s & \cos \delta_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}.$$

Следовательно:

$$\begin{aligned} m_{11} &= m'_{11} + i m''_{11}, \quad m''_{11} = 0; \\ m'_{11} &= (\cos \delta_1 \cos \delta_2 - \gamma_2 \sin \delta_1 \sin \delta_2 / \gamma_1) \cos \delta_s \\ &\quad - (\cos \delta_1 \sin \delta_2 / \gamma_2 + \cos \delta_2 \sin \delta_1 / \gamma_1) \gamma_s \sin \delta_s; \\ m_{12} &= m'_{12} + i m''_{12}, \quad m'_{12} = 0; \\ m''_{12} &= \cos \delta_1 \cos \delta_2 \sin \delta_s / \gamma_s + (\cos \delta_1 \sin \delta_2 / \gamma_2 + \cos \delta_2 \sin \delta_1 / \gamma_1) \cos \delta_s \\ &\quad - \gamma_2 \sin \delta_1 \sin \delta_2 \sin \delta_s / \gamma_1 \gamma_s; \\ m_{21} &= m'_{21} + i m''_{21}, \quad m'_{21} = 0; \\ m''_{21} &= (\gamma_1 \sin \delta_1 \cos \delta_2 + \gamma_2 \cos \delta_1 \sin \delta_2) \cos \delta_s \\ &\quad + (-\gamma_1 \sin \delta_1 \sin \delta_2 / \gamma_2 + \cos \delta_1 \cos \delta_2) \gamma_s \sin \delta_s; \\ m_{22} &= m'_{22} + i m''_{22}, \quad m''_{22} = 0; \\ m'_{22} &= -(\gamma_1 \sin \delta_1 \cos \delta_s + \gamma_2 \sin \delta_2 \cos \delta_1) \sin \delta_s / \gamma_s \\ &\quad + (-\gamma_1 \sin \delta_1 \sin \delta_2 / \gamma_2 + \cos \delta_1 \cos \delta_2) \cos \delta_s; \end{aligned}$$

$$\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda}(n_j t_j \cos \theta_j); \quad \gamma_j = n_j \cos \theta_j; \quad j = 0, 1, 2, s.$$

С точки зрения элементов матрицы произведения, амплитудные коэффициенты отражения r и пропускания t задаются выражениями:

$$r = \frac{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_s m_{12} - m_{21} - \gamma_s m_{22}}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_s m_{12} + m_{21} + \gamma_s m_{22}} = \frac{(\gamma_0 m'_{11} - \gamma_s m'_{22}) + i(\gamma_0 \gamma_s m''_{12} - m''_{21})}{(\gamma_0 m'_{11} + \gamma_s m'_{22}) + i(\gamma_0 \gamma_s m''_{12} + m''_{21})}, \quad (7)$$

$$t = \frac{2\gamma_0}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_s m_{12} + m_{21} + \gamma_s m_{22}} = \frac{2\gamma_0}{(\gamma_0 m'_{11} + \gamma_s m'_{22}) + i(\gamma_0 \gamma_s m''_{12} + m''_{21})}. \quad (8)$$

Здесь γ_0 и γ_s – коэффициенты γ для воздуха и c-Si (подложки), соответственно.

Коэффициенты отражения и пропускания по интенсивности равны

$$R = |r|^2, \quad (9)$$

$$T = \frac{\gamma_s}{\gamma_0} |t|^2. \quad (10)$$

Из (7)–(10) получаем для коэффициентов отражения и пропускания следующие конечные аналитические выражения:

$$R = \frac{(\gamma_0 m'_{11} - \gamma_s m'_{22})^2 + (\gamma_0 \gamma_s m''_{12} - m''_{21})^2}{(\gamma_0 m'_{11} + \gamma_s m'_{22})^2 + (\gamma_0 \gamma_s m''_{12} + m''_{21})^2}, \quad (11)$$

$$T = \frac{4\gamma_0 \gamma_s}{(\gamma_0 m'_{11} + \gamma_s m'_{22})^2 + (\gamma_0 \gamma_s m''_{12} + m''_{21})^2}. \quad (12)$$

Из условия (3) следует также, что $\det M_1 M_2 M_s = 1$, т.е.

$$m'_{11} m'_{22} + m''_{12} m''_{21} = 1,$$

и, следовательно, $R + T = 1$. Ясно, что при учете мнимых частей коэффициентов преломления n_1 , n_2 и n_s должно выполняться условие $R + T + A = 1$, где через A обозначен коэффициент поглощения.

3. Результаты моделирования и обсуждение

Численное моделирование оптических характеристик было выполнено с помощью соотношений (11)–(12) для следующих типичных значений истинных частей показателей преломления: $n_0 \equiv n_{\text{air}} = 1$, $n_s = n_{\text{Si}} = 3.8$, [2–6]. Поскольку ширина запрещенной зоны для широко применяемого галогенидного перовскита $E_g = 1.62$ эВ [24], то согласно [25] для истинной части показателя преломления перовскита имеем $n_1 = \sqrt{1 + 8.32/E_g} = 2.45$. Для показателя преломления b-Si были использованы данные, полученные приближением эффективной среды [13]. В рамках этого приближения свет распространяется через b-Si так, как если бы он распространялся через слой с непрерывно меняющейся эффективной диэлектрической проницаемостью. Согласно оценкам разных авторов, эффективный показатель преломления b-Si намного меньше показателя преломления c-Si и лежит в диапазоне 1.1–1.35 [13, 26, 27]. В процессе моделирования принималось $n_2 = n_{b\text{-Si}} \approx 1.1$. Расчеты проведены при угле падения $\theta_0 = 60^\circ$, и при типичных толщинах слоев $t_1 = 0.4$ мкм, $t_2 = 0.2$ мкм, $t_s = 300$ мкм [11, 14–16].

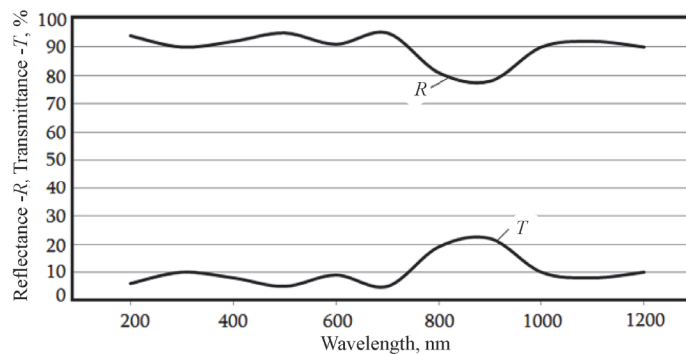


Рис.2. Спектральные зависимости отражения R и пропускания T моделируемой трехслойной структуры c-Si/b-Si/перовскит.

На рис. 2 представлены спектральные зависимости отражения и пропускания моделируемой трехслойной структуры для диапазона длины волн излучения $\lambda = 200\text{--}1200$ нм.

Рассчитанные спектры пропускания в основном находятся в качественном согласии с литературными теоретическими и экспериментальными данными для 2Т СЭ с пирамидальной текстурой [7,8,21,22]. Отметим, что для рассмотренного случая значения коэффициента пропускания в видимой области спектра (кроме $\lambda \sim 900$ нм) сравнительно ниже (с учетом поправок на наклонное падение излучения). Высокое отражение можно объяснить отсутствием оптических потерь (поглощения), а также высоким коэффициентом отражения c-Si в этой области спектра. Предполагается, что при учете мнимых частей коэффициентов преломления основная часть отражения перейдет в поглощение.

Следует отметить, что ТММ позволяет наглядно интерпретировать оптические характеристик слоистых структур без учета регулярной/нерегулярной поверхностной шероховатости. Разумеется, что с этой точки зрения для реальных структур перовскит/b-Si/c-Si полученные низкие расчетные значения коэффициента пропускания не является предельными. Более того, они могут быть дополнительно уменьшены путем оптимизации шероховатости варьируя высоту, диаметр и параметр заполнения иголок b-Si.

Полученные результаты и проведенный анализ в целом указывают на возможность применения слоев b-Si в перовскит-кремниевых СЭ и целесообразность дальнейших экспериментальных исследований в этом направлении.

4. Заключение

Метод матрицы переноса можно рекомендовать для расчета и оптимизации оптических характеристик (отражение, пропускание) структур перовскит/b-Si/c-Si в виде трехслойной конструкции со ступенчатыми значениями показателя преломления и толщины отдельных слоев. Полученные результаты и проведенный

анализ свидетельствуют о перспективности применения слоев b-Si в 2Т перовскит-кремниевых СЭ в качестве фронтальной поверхности. Показано, что в этом случае в видимой области спектра обеспечиваются более низкие пропускание в сравнении с пирамидальной текстурой.

Авторы признательны профессору В.М. Гаспаряну из Калифорнийского государственного университета (California State University, Bakersfield, USA) за полезные советы и обсуждение результатов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта №21AG-2B011.

ЛИТЕРАТУРА

1. E.J. Juarez-Perez, M. Haro. *Science*, **368**(6497), 1309 (2020).
2. A. Bett, P. Schulze, K. Winkler, et al. *Progress in PV*, **28**(2), 99 (2020).
3. M. Haider, J.-L. Yang. *Rare Metals*, **39**, 745 (2020).
4. Y. Hu, L. Song, Y. Chen, W. Huan. *Solar RRL*, **3**(7), 1900080 (2019).
5. Y. Kuang, Y. Ma, D. Zhang, et al. *Nanoscale Res. Lett.*, **15**, art. n. 213 (2020).
6. A.Al-Ashouri, E. Köhnen, B. Li, et al. *Science*, **370**(6522), 1300 (2020).
7. N. Lal, Y. Dkhissi, Li Wei, H. Qicheng. *Adv. Energy Mat.*, **7**(18), 1602761 (2017).
8. T. Leijtens, K.A. Bush, R. Prasanna, et al. *Nat. Energy*, **3**, 828 (2018).
9. Y. Hou, E. Aydin, N. De Bastiani, et al., *Science*, **367**(6482), 1135 (2020).
10. Tucher N., Höhn O., Narasimha M., et al. *Optics Express*, **27**(20), A1419 (2019).
11. G.Y. Ayvazyan. *Crystalline, Porous and Black Silicon: Research and Application*, 240 (2020).
12. M.M. Plakhotnyuk, M. Gaudig, et al. *J. Appl. Phys.*, **122**, 143101 (2017).
13. A.A. Elsayed, Y.M. Sabry, F. Marty. *Optics Express*, **26**(10), 13443 (2018).
14. M. Otto, M. Algasinger, H. Branz, et al. *Adv. Optical Mater.*, **3**(2), 147 (2015).
15. J. Lv, T. Zhang, P. Zhang, et al. *Nanoscale Res. Letters*, **13**, 1 (2018).
16. G.Y. Ayvazyan, R.N. Barseghyan, S.A. Minasyan. *Green Energy and Smart Grids*, **69**, 01008 (2018).
17. K. Han, C.-H. Chang. *Nanomaterials*, **4**, 87 (2014).
18. M.L. Kuo, D.J. Poxson, Y.S. Kim, et al. *Opt. Lett.*, **33**, 2527 (2008).
19. P. Yeh, A. Yariv, C.-S. Hong. *J. Opt. Soc. Am.*, **67**(4), 423 (1977).
20. C. C Katsidis, D. I Siapka. *Appl. Optics*, **41**(19), 3978 (2002).
21. J. Werner, G. Nogay, F. Sahli. *ACS Energy Lett.*, **3**, 742 (2018).
22. Y. Jiang, I. Almansouri, S. Huang, et al. *J. of Materials Chemistry C*, **4**(24), 5679 (2016).
23. S. Manzoor, J. Häusele, K. Bush. *Optics Express*, **26**(21), 27441 (2018).
24. Zh. Gevorkian., L. Matevosyan, K. Avjyan, et al. *Materials Research Express*, **7**(1), 016408 (2020).
25. A. Lamichhane, N.M. Ravindra. *Materials*, **13**(8), 1917 (2020).
26. H. Mei, C. Wang, J. Yao, et al. *Optic. Commun.*, **284**, 1072 (2011).
27. M.S. Rajyalaxmi, S. Suramya, R. Nuggehalli. *Minerals, Metals & Mat. Soc.*, **67**(9), 2245 (2015).

ՀԱՌԱԳԱՅԹՆԵՐԻ ԱՆԴՐԱԴԱՐՁՈՒՄՆ Ու ՓՈԽԱՆՑՈՒՄԸ ԲՅՈՒՐՆԵՂԱՅԻՆ
ՍԻԼԻՑԻՈՒՄ-ՍԵՎ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄ-ՊԵՐՈՎՍԿԻՏ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՈՒՄ

Ֆ.Վ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ Գ.Ե. ԱՅՎԱԶՅԱՆ

Մատրիցային փոխանցման մեթոդով ուսումնասիրվել են բյուրեղային սիլիցիում-սև սիլիցիում-պերովսկիտ կառուցվածքի անդրադարձումը և փոխանցումը օպտիկական կորուստների բացակայության դեպքում: Ստացվել են անդրադարձման՝ և փոխանցման գործակիցների անալիտիկ արտահայտությունները: Սպեկտրի տեսանելի տիրությունում ստացվել են փոխանցման ցածր, իսկ անդրադարձման բարձր արժեքներ: Հիմնավորվել է սև սիլիցիումային շերտերի կիրառման հեռանկարայնությունը սիլիցիում-պերովսկիտ երկհավակային տանդեմային արևային էլեմենտներում ճառագայթման փոխանցումը նվազեցնելու համար:

REFLECTION AND TRANSMISSION OF RADIATION OF THE STRUCTURE
CRYSTALLINE SILICON-BLACK SILICON-PEROVSKITE

F.V. GASPARYAN, G.Y. AYVAZIAN

The reflection and transmission of crystalline silicon-black silicon-perovskite structures in the absence of optical losses have been investigated by the matrix transfer method. Analytical expressions for the reflection and transmission coefficients are obtained. Low values of transmittance and high values of reflection in the visible region of the spectrum are obtained. It is shown that the use of black silicon layers for the decreasing of the transmission for two-terminal tandem silicon-perovskite solar cells is promising.