

Хроматическое напыление NiCoO_2 для изменения прозрачности стекла с фотоэлементом $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

С.Н. Гаврилин

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет

Аннотация: Приведён обзор теоретических и экспериментальных исследований фотоэлектрических хроматических устройств регулирования прозрачности стекла и одновременной выработки электрической энергии посредством внутреннего фотоэффекта. Подробно рассмотрены устройства на основе тонкоплёночных гетероструктур с кестеритом в качестве фотоэлемента. Кестерит – поглощающий материал, состоящий из меди, олова, цинка, серы и селена, новый перспективный материал для создания «умного» остекления с регулируемой прозрачностью. Проведено сравнение энергетических характеристик покрытий на основе кестерита с покрытиями других типов. Показана перспективность кестерита в качестве основы создания эффективных автономных фотоэлектрических окон регулируемой прозрачности.

Ключевые слова: фотоэффект, прозрачность, стекло, кестерит, перовскит, кремний, окно, энергетическая эффективность, электрохромный эффект.

Увеличение площади остекления зданий способствует увеличению комфорта пребывания в них, объединяет человека с окружающей средой и доносит до него естественный солнечный свет. Однако, через остекление может теряться до 25-40% энергии (в зависимости от региона и площади остекления) [1]. То есть, остекление, во многом, определяет уровень энергопотребления здания. По этой причине в настоящее время проводятся исследования, направленные на создание оконных систем с изменяемыми оптическими свойствами для регулирования потока теплового излучения, проходящего через них.

Изменение оптических свойств «умных окон» осуществляется приложением управляющего напряжения. Часть технологий, относящихся к созданию «умных окон», реализована на практике. Прежде всего, это технология использования площади самого стекла для выработки электроэнергии посредством внутреннего фотоэффекта. Такие устройства со встроенными фотоэлементами обеспечивают электроэнергией собственное

функционирование, снабжают питанием иные устройства, снижая тем самым потребление электроэнергии.

Окна со встроенными фотоэлементами на основе кристаллического кремния [2] предлагается к использованию в строительстве и архитектуре. Панели площадью 1.7 м^2 и весом около 20 кг выдают мощность 160-280 Вт при стандартном освещении. Такие системы не нашли пока широкого распространения ввиду недостатка знаний о них у проектировщиков и потребителей.

Перспективной схемой создания «умных окон», находящейся на стадии исследований, является создание стекла с изменяемой прозрачностью, функцией автономного электроснабжения и накопления электрической энергии.

В основе изменения прозрачности стекла с электрохромным покрытием [3] лежит электрохромный эффект – изменение спектрального состава проходящего через образец излучения, вызванное приложением постоянного электрического поля. Используя электрохромный эффект, можно добиться изменения коэффициента отражения (отношение отражённой энергии к энергии падающей) объекта в определённой части спектра, вследствие регулируемого изменения диэлектрической проницаемости материалов, из которых он состоит. Отражательная способность материала R (коэффициент отражения при нормальном падении) может быть получена из формул Френеля. Для проводящих сред R определяется комплексной диэлектрической проницаемостью среды.

Диэлектрическая проницаемость среды зависит, в общем случае, от частоты падающей волны. При возникновении механизма изменения диэлектрической проницаемости среды в разных частотных диапазонах, появляется возможность регулирования коэффициента отражения и, следовательно, спектральной плотности проходящего излучения.

Возможность управления спектральной плотностью излучения в определённых частотных интервалах даёт, в свою очередь, возможность регулирования всего потока электромагнитного излучения, проходящего через объект, путём выборочного отражения его составляющих.

Отражение части спектра приводит к визуальному окрашиванию поверхности. Задачей создания новых устройств является также поиск материалов, дающих нейтральное зрительное восприятие поверхности. Регулирование коэффициента отражения чаще всего происходит в диапазонах видимого света и ближнего ИК диапазонов.

Многие вопросы создания систем с переменной прозрачностью и автономным управлением, требуют своего разрешения. Одним из основных является вопрос выбора генерирующего материала.

Рекордные показатели для генерирующего слоя были достигнуты при создании солнечного элемента из диселенида меди, индия, галлия (copper, indium, gallium, diselenide), CIGS [4]. Рекордная эффективность составила около 20% и превысила эффективность поликристаллического кремния [5]. Существенным недостатком поликристаллического кремния и CIGS-материалов остается их высокая стоимость.

Перспективным материалом является кестерит $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ состава: медь, цинк, селен, сера. Кестерит обычно обозначается в литературе аббревиатурой CZTSSe (copper, zinc, tin, sulfide, selenium). Минерал кестерит получил свое наименование от месторождения Кёстер (бассейн реки Яны, Якутия). Кестерит был там обнаружен и описан в середине 20 века.

Солнечные элементы из искусственного кестерита состава CZTSSe (медь, цинк, олово, сера и селен) демонстрируют высокую эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую - около 11% [6].

Наряду с низкой стоимостью, кестерит демонстрирует ряд дополнительных свойств, главными из которых являются возможность

настройки ширины запрещённой зоны и стабильность параметров при изменении внешних условий.

Перовскит [7] (CaTiO_3) открыт в середине 19 века в Уральских горах, назван в честь российского учёного Л. А. Перовского.

В таблице 1 приведены основные показатели материалов для создания солнечных элементов систем с изменяемой прозрачностью.

Таблица № 1

Характеристики материалов для создания солнечных элементов систем с изменяемой прозрачностью окон.

Материал	Эффективность преобразования, %	Напряжение, В.	Плотность тока, мА/см ² .
Кестерит	11	0,52	33
Кремний	20	0,57	31
Перовскит	18	1,02	24
CIGS	18	0,60	42

На основе кестерита в качестве фотоэлемента был разработан гетероструктурный тонкопленочный генерирующий фотоэлемент низкой стоимости [8].

Солнечный элемент состоит из стеклянной подложки, за ним следует слой молибдена, кестерита, слоя сульфида кадмия, слоёв оксида цинка и индия – олова. Технологически нанесение слоёв на прозрачную подложку производится путём магнетронного распыления. Вольтамперная характеристика ячейки, площадью 0.1 см² представлена на рис. 1.

Солнечный элемент на основе кестерита позволяет запитать всю систему, управляющую прозрачностью окна, реализовав, тем самым, функцию автономного управления. Второй составной частью системы является многослойное покрытие самого стекла. Плёнка переменной

прозрачности представляет собой оксид никеля и кобальта (NiCoO_2), который проявляет электрохромный эффект.

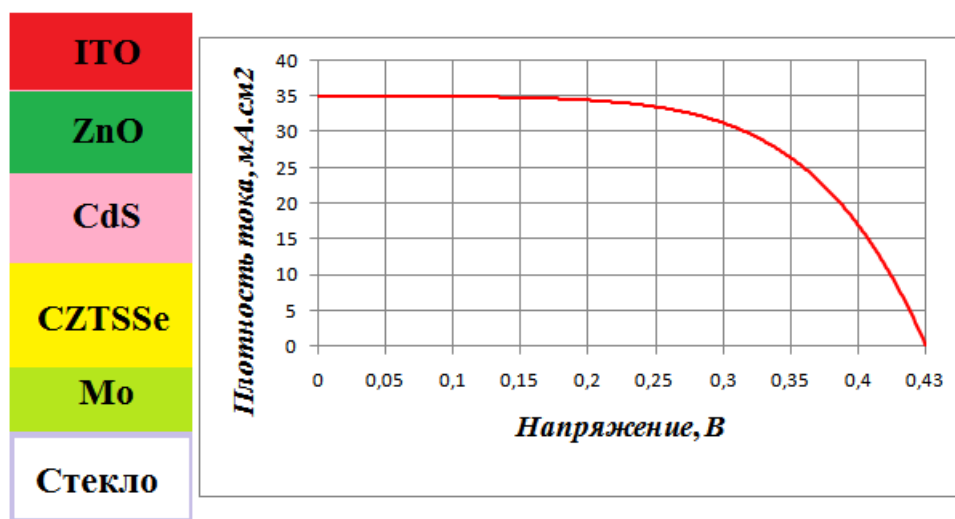


Рис.1-Устройство солнечного элемента на основе кестерита и его вольтамперная характеристика.

Нанесение такой плёнки на поверхность осуществляется методом химического осаждения. Полученное многослойное покрытие даёт нейтральную, приятную для восприятия, цветовую гамму при «затемнении».

Солнечный элемент на основе кестерита позволяет запитать всю систему, управляющую прозрачностью окна, реализовав, тем самым, функцию автономного управления.

В дневное время солнечные элементы на основе кестерита генерируют электрическую энергию, преобразуя энергию Солнца. Окно при этом меняет состояние с прозрачного на затемнённое нейтрального оттенка. Неиспользованная электрическая энергия накапливается в многослойном покрытии окна. Энергия, накопленная в течение дня, используется для питания электроприборов в ночное время.

Созданный образец продемонстрировал возможность накопления энергии около $300 \text{ мВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^2$.

Таким образом, кроме осуществления функции автономного питания затемнения окна, система генерирует электрическую энергию и накапливает её в течение светового дня для питания электроприборов в ночное время.

Применение новых технологий повышения энергосбережения в строительстве является актуальной и важной задачей [9]. Исследование особенностей процессов теплопередачи [10] и новых материалов является необходимым условием создания высокоэффективных энергосберегающих устройств. Устройство на основе кестерита обладает низкой себестоимостью ввиду распространённости составляющих его материалов и высокими показателями эффективности. Эти качества дают возможность создания новых недорогих энергосберегающих устройств – автономных «умных» окон с функцией производства и накопления электрической энергии.

Литература

1. Ghosh A., Norton B. Advances in switchable and highly insulating autonomous (self-powered) glazing systems for adaptive low energy buildings// Renewable Energy. 2018. V. 126, pp. 1003–1031.
2. Henning H. M., Bett A., Mohr S., Lotz C. Annual Report 2022 / 23 Fraunhofer ICE. Freiburg, Germany, 2023. 92 p.
3. Bechinger C., Ferrere S., Zaban A., Sprague J., Gregg B.A. Photoelectrochromic windows and displays//Nature. 1996. V.383. pp. 608–610.
4. Krause M., Yang S.C., Moser S., Nishiwaki S., Tiwari A.N., Carrot R. Silver-Alloyed Low-Bandgap CuInSe₂ Solar Cells for Tandem Applications//Solar RRL. 2023. V. 7(9). P. 2201122.
5. Xie R., Ishijima, N., Sugime, H., Noda S. Enhancing the photovoltaic performance of hybrid heterojunction solar cells by passivation of silicon surface via a simple 1-min annealing process// Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 12051.

6. Zhou Y., Xiang C., Dai Q., Xiang S., Li R., Gong Y., Zhu Y., Yan W., Huang W., Xin H. 11.4% Efficiency Kesterite Solar Cells on Transparent Electrode // *Advanced Energy Materials*. 2023. V.13 (19). P. 2300253.

7. Liu Y., Wang J., Wang F., Cheng Z., Fang Y., Chang Q., Zhu J., Wang L., Wang J., Huang W., Qin T. Full-frame and high-contrast smart windows from halide-exchanged perovskites // *Nat. Commun*. 2021. V. 12. P. 3360.

8. Kou Z., Wang J., Tong X., Lei P., Gao Y., Zhang S., Cui X., Wu S., Cai G. Multi-functional electrochromic energy storage smart window powered by CZTSSe solar cell for intelligent managing solar radiation building // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2023. V.254. P. 112273.

9. Попов Е.Г., Мазанов Н.В., Тихоненко В.М., Токарев О.Д. Комплексное применение технологий энергосбережения в строительной отрасли на современном этапе. // *Инженерный вестник Дона*. 2023. №6. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n6y2023/8456.

10. Гаврилин С.Н. Радиационно-температурная зависимость на миллиметровых длинах волн. // *Инженерный вестник Дона*. 2023. №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2023/8145.

References

1. Ghosh A., Norton B. *Renewable Energy*. 2018. V. 126, pp. 1003–1031
2. Henning H. M., Bett A., Mohr S., Lotz C. *Annual Report 2022 / 23 Fraunhofer ICE*. Freiburg, Germany, 2023. 92 p.
3. Bechinger C., Ferrere S., Zaban A., Sprague J., Gregg B.A. *Nature*. 1996. V.383. pp. 608–610.
4. Krause M., Yang S.C., Moser S., Nishiwaki S., Tiwari A.N., Carrot R. *Solar RRL*. 2023. V. 7(9). P. 2201122.
5. Xie R., Ishijima, N., Sugime, H., Noda S. *Sci. Rep*. 2019. V. 9. P. 12051.
6. Zhou Y., Xiang C., Dai Q., Xiang S., Li R., Gong Y., Zhu Y., Yan W., Huang W., Xin H. *Advanced Energy Materials*. 2023. V.13 (19). P. 2300253.



7. Liu Y., Wang J., Wang F., Cheng Z., Fang Y., Chang Q., Zhu J., Wang L., Wang J., Huang W., Qin T. Nat. Commun. 2021. V. 12. P. 3360.
8. Kou Z., Wang J., Tong X., Lei P., Gao Y., Zhang S., Cui X., Wu S., Cai G. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2023. V. 254. P. 112273.
9. Popov E.G., Mazanov N.V., Tikhonenko V.M., Tokarev O.D. Inzhenernyj vestnik Dona. 2023. №6. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n6y2023/8456.
10. Gavrilin S.N. Inzhenernyj vestnik Dona. 2023. №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2023/8145.