

Materiály pro solární energii

Ing. Petr Zitko, publicista zabývající se energetikou a ekonomikou v elektrotechnice

Výzkum solárních absorberů $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$

Vědecké výzkumy se zabývají neustálým zlepšováním materiálů, ze kterých se vyrábějí solární články (obr. 1). Pro zlepšení kvality těchto materiálů je třeba vykonávat měření. Moderní solární články jsou dnes vícevrstevné, a proto se pozornost soustřeďuje na měření jednotlivých vrstev, ze kterých se solární články vyrábějí.



Obr. 1. Pole se solárními panely (sluneční elektrárna Bušanovice)

Klasicky se používají vysoce selektivní a trvanlivé materiály pro výrobu solárního absorberu, přičemž jsou většinou vyráběny jako dvojevrstevné kompozity Ni-Al, třetí vrstvu tvoří silikonové nebo semisilikonové antireflexní vrstvy. Normální hodnota solární absorpce těchto třívrstevných článků je 0,97 a normální hodnota tepelné emise je 0,05. Ideálními hodnotami jsou 1 pro absorpci a 0 pro tepelnou emitaci.

Práce se zaměřuje na výzkum struktury jednotlivých vrstev a základních hloubek profilů, které v těchto vrstvách vznikají. Zejména je sledován profil tenkého filmu Ni-Al-Si, který tvoří těleso článku. Úkolem je zjistit, jak se mění procentový poměr Ni-Al ve skutečném filmu s tím, že půjde o různé objemové filmy skutečných článků. Toto tvoří hlavní úkol zabývající se strukturou a morfologií filmů různých tlouštěk. Dřívější optické modelování těchto absorberů bylo založeno na určité procentové struktuře vrstvy. Vymodelované struktury nyní mohou být verifikovány pomocí elektronického mikroskopu. V rámci výzkumu byla použita metoda analýzy hloubky absorberů, kterou bylo možné získat atomární hloubkové profily, a to jak kovových, tak nekovových částí. Ve studii jsou použity materiály obsahující atomy od atomové hmotnosti 1 (vodík) do atomové hmotnosti 59 (nikl). V tomto případě je použitelná např. Rutherfordova zobrazovací spektrometrie, využívající k analýze svazek iontů. Nevýho-

dou je, že nelze separovat nekovové vrstvy od kovového pozadí. Pro měření byla využita detekční analýza elasticity těžkých iontů. Pomocí ní bylo možné měřit hloubkové profily současně kovových i nekovových vrstev. Uvedená metoda je použitelná i k měření vybraných povrchů TiN_xO_y a AlCu_xFe_y .

Uvádějí se hodnoty časově proměnlivé energie křemíku v antireflexní vrstvě, přičemž měřeny jsou hodnoty ve filmech obsahujících růz-

s tím, jak se bude zvyšovat množství metyloxysilanu vzhledem k prvnímu materiálu. Pružnost semisilikonu způsobuje metylová skupina metyloxysilanu. Namísto čtyř kyslíkových atomů vázaných k atomu křemíku v první sloučenině je jeden kyslík u druhé sloučeniny nahrazen metylovou skupinou. Tato metylová skupina je na konci řetězce a s ničím dalším se neváže v křemíkové struktuře, což způsobuje pružnost krycí vrstvy a zároveň to zabraňuje praskání.

Krycí vrstva

Tvorba krycí vrstvy

Krycí vrstva KW-4A, vyrobená systémem *Chemat Technology*, umožňuje kontrolovat tloušťku filmu. Tuto tloušťku rovněž ovlivňuje koncentrace iontů ve filmu. Po nanesení se krycí vrstva tepelně vytvrzuje v dusíkaté atmosféře ve skleněné trubici o průměru 60 mm vložené do pece typu ESTF 50/14-S. Tenký film se zahřívá tak, že teplota roste rychlostí 50 °C/min, přičemž výsledná teplota je buď 400 nebo 550 °C. Podle této teploty jsou pojmenovány i materiály jako S400 nebo S550. Materiály s horní antireflexní vrstvou křemíku se zahřívají opět buď na 400 nebo 550 °C a jsou vedeny pod názvem HS400 nebo HS550.

Struktura vrstvy

Třívrstevný solární absorber je tvořen z 80 % niklem a z 20 % hliníkem, přičemž toto tvoří bázi; poměr 40 % niklu a 60 % hliníku tvoří střední vrstvu a konečně semisilikon tvoří antireflexní vrstvu.

Detekční analýza elasticity

Složení a průběh profilů jednotlivých vrstev se sledují elektronickým detekčním systémem Tof-E. Detektor se skládá ze dvou uhlíkových detekčních čidel, která jsou doplněna detektorem energie křemíku. Uhlíková čidla mají hmotnost 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Detektor energie je umístěn 25 μm za druhý detektor a má za úkol sledovat křemíkové částičky. Před detektorem je umístěn kolimátor o průměru 10 μm , jehož úkolem je stanovit úhel, pod kterým má být nastaven detekční systém. Samotné měření bylo vykonáváno v tandemové laboratoři na univerzitě v Uppsale. Byly použity ionty excitované na 45 MeV, jež byly získány v pelettronovém urychlovači 5 MV NEC.

Vstupní iontový paprsek a výstupní paprsky svírají úhel 67,5° s normálou povrchu vzorku. Orientované atomy byly detekovány čidlem pod úhlem $\varphi = 45^\circ$ s normálou povr-

né poměry niklu a hliníku. Zkoumané filmy se skládají z kompozic niklových nanočástic umístěných do dielektrického hliníkového lože. Pro tento účel byl jako substrát zvolen hliník. Vytvořené filmy patří k té skupině absorberů, které se nazývají kompozity kov-dielektrikum nebo také kovové tandemy, které se klasicky skládají z kovových částic vložených do dielektrického lože hliníku. Absorpční filmy byly vyrobeny nejnovějšími výrobními metodami kompozice silikonových a silikon-antireflexních filmů, chráněných gelovou vrstvou.

Příprava filmu

Nikl-hliníkové filmy

Kovové kompozice lze vytvářet z niklu a hliníku. Volbou různých proporcí těchto prvků lze vyrobit absorpční filmy $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$. Vzniklý materiál je třívrstevný, přičemž vysoce absorpční vrstva tvořící bázi je syntetizována tak, že 80 % tvoří nikl a 20 % Al_2O_3 . Nízkoabsorpční střední vrstva obsahuje 40 % niklu a 60 % hliníku.

Silikonový film

Pro výrobu silikonové a semisilikonové vrstvy byla použita gelová metoda. Jako výchozí materiály byly použity tetraoxysilan a metyloxysilan. Při použití jen první suroviny by výsledný film obsahoval 100 % křemíku. Smíšením obou materiálů vzniká semisilikonový film. Pružnost tohoto filmu poroste

chu vzorku. Iontový paprsek má oválný tvar o rozměrech $1 \times 4 \mu\text{m}$. Jeho hustota je zhruba 100 nA/cm^2 , což umožňuje tok iontů mezi 10^{13} až 10^{14} iontů/ cm^2 (v závislosti na měřené době). Tlak orientovaného paprsku byl přibližně 10^{-6} mbar.

Jednotlivé signály z měřicího zařízení pro každý odraz byly zaznamenávány a celková odrazová energie každého prvku byla konvertována do relativního hloubkového profilu. Hmotnost a kalibrace energie byly stanoveny referenčními vzorky. Při konverzi energetického spektra na jednotlivé hloubkové profily bylo použito normovaných stupnic pro útlum energie.

Výsledky

Všechny vzorky byly analyzovány ve stejné vakuové komoře za stejných podmínek a stejným postupem. V rámci výzkumu bylo dosaženo mnoha hloubkových profilů různých silikongelových filmů, které podstoupily proces zahřívání na 400 nebo $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Použitá technika měření vyžaduje prostorovou hustotu v řádu 10^{15} atomů/ cm^2 . Tloušťka filmů byla 150 nm a v obou případech byl poměr kyslíku ke křemíku $2,1 : 1$.

Výsledky pokusů mohou být ovlivněny přítomností uhlovdíků. Tyto uhlovdíky mohou vznikat při ionizaci, a vznikne-li dostatečné množství uhlovdíkových par, mohou při působení iontového paprsku tyto molekuly prskat a po určitou dobu se mohou usazovat na povrchu zkoumaného vzorku. To pak může vést ke vzniku dalšího uhlíku. Přitom existuje ještě další zdroj uhlíku, který je obsažen ve výchozích materiálech.

Při srovnání profilů ve filmech tloušťky 200 nm , kde byl uplatněn tepelný účinek na křemík, je již objem vzniklého uhlíku zanedbatelný vzhledem k objemu silikongelu. Důvodem je to, že amorfní gel má nižší hustotu, a tím i index lomu $1,42$ oproti tepelně zpracovanému křemíku, který má index lomu $1,46$. Tepelně zpracovaný křemík má poměr kyslíku ke křemíku $2,0 : 1$.

Zvláště důležitá je skutečnost, že silikongelové filmy mají poréznější strukturu, což lze vidět v elektronovém mikroskopu. Díky tomu jsou susceptibilnější vzhledem k ionizovanému uhlíku z detekční analýzy.

Otevřenější struktura obsahuje hlubší pronikání uhlíku do filmu, a to úměrně tomu, jak roste intenzita iontových paprsků. Vyšší poréznost tak způsobuje nižší hustotu.

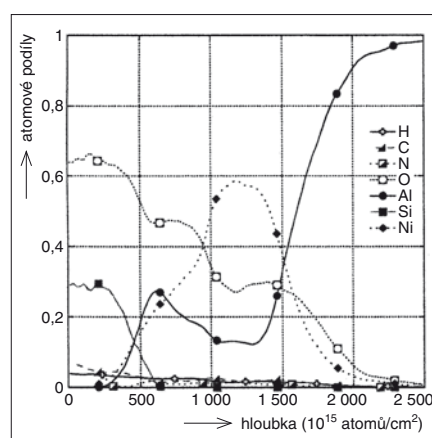
Bylo zjištěno, že obsah uhlíku a vodíku, který byl mezi hodnotami 300 až $1\,000$ (10^{15} atomů/ cm^2), se snížil u gelového filmu ohřátého na $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ve srovnání s filmem ohřátým jen na $400 \text{ }^\circ\text{C}$. K tomu pravděpodobně došlo díky tomu, že se odpařila zbytková voda a organické komponenty gelu.

Růst obsahu uhlíku a vodíku v gelových filmech ve srovnání s tepelně zpracovanými silikonovými filmy se dá vysvětlit jako kombinace dvou důvodů: poréznější struktura,

kteřá umožňuje vznik praskání ionizovaného uhlovdíku, a skutečnost, že gelové filmy obsahují inherentnější uhlovdíky, neodpařující se solventy a vodu.

Ukazuje se, že vznikající uhlík v gelových filmech S400 je funkcí času. Při pokusech byla používána i wolframová ochranná vrstva, která měla zabránit unikání ionizovaného uhlíku. Tato vrstva však s sebou přináší problém, neboť se snižuje hladina energie, což působí na hmotnost a hloubku substrátů. Měřený profil třívrstevného absorberu s hliníkovým substrátem a antireflexní vrstvou S400 je na obr. 2.

Tloušťka jednotlivých vrstev byla přibližně $60, 60$ a 90 nm . V daném měření byly zjištěny i stopy uhlíku a vodíku. Nízkoabsorpční střední vrstva obsahuje 40% niklu a 60% hliníku.



Obr. 2. Profil jednotlivých částic ve třívrstevném filmu s křemíkem ohřátým na $400 \text{ }^\circ\text{C}$ jako vrchní vrstvou tvořící antireflexní vrstvu

Byla provedena extrakce uhlíku a vodíku z wolframem pokrytého zkušebního vzorku za účelem zjištění, zda vlivem obsahu atomů uhlíku a vodíku se nevytváří derivovaný uhlovdík. Pro daný pokus byl použit vzorek obsahující hliník, křemík, nikl a kyslík (viz obr. 2).

Při srovnání dvou druhů vzorků – jeden takový, kdy je k dispozici silikonový gelový film a film ohřátý na teplotu $400 \text{ }^\circ\text{C}$, lze spatřit několik odlišností: v obou vzorcích je stejný poměr kyslíku a křemíku, a to $2,1 : 1$. Tloušťka silikonové vrstvy vzorku se dá odhadnout jen nepřímou, optickým měřením. Jsou-li použity modelové tloušťky kolem 70 nm , získá se hustota křemíku v antireflexní vrstvě kolem $2,1 \text{ g/cm}^3$, což je poněkud méně než tabulková hustota amorfního křemíku ($2,2 \text{ g/cm}^3$).

Střední vrstva obsahující 40% niklu a 60% hliníku má poměr kyslíku ke hliníku $3,4 : 2$ a ve vrstvě s 80% niklu a 20% hliníku je tento poměr $3,8 : 2$. Vyšší obsah kyslíku jak v silikonovém, tak nikl-hliníkovém filmu je zřejmě v důsledku některých reziduálních skupin H_2O a OH . Zvýšené množství kyslíku v nikl-hliníkových

vrstvách se dá vysvětlit zřejmě oxidací povrchu niklových nanočástic. Nižší hodnoty vodíku a uhlíku ve wolframovém filmu vzhledem k antireflexní vrstvě jsou přímo ovlivňovány ionizačním paprskem. Ochranná wolframová vrstva snižuje objem vodíku a uhlíku obsažených v antireflexní vrstvě, z čehož vyplývá, že další částice uhlíku a vodíku vznikají v důsledku působení ionizačního paprsku.

Kromě křemíku, niklu, hliníku a kyslíku byla ve filmu detekována ještě malá množství dusíku, uhlíku a vodíku. Materiál obsahoval asi 1% dusíku, což mohlo vzniknout při procesu zahřívání, kdy byla použita dusíková atmosféra. Vodík se pohyboval mezi 1 až 3% a uhlík mezi 2 až 4% . Všechny filmy tvořené křemíkem a nikl-hliníkem obsahovaly reziduální vody, skupiny OH a uhlík.

Když byl jako antireflexní vrstva použit materiál S, solární absorber prskal. K tomu vede vyšší teplota ohřevu, ale ještě více následné rychlé ochlazení z těchto $550 \text{ }^\circ\text{C}$ a současně málo flexibilní struktura tvořená čistým křemíkem. V rámci uskutečňovaného výzkumu nebyl používán materiál S550. Byl použit materiál třívrstevný s flexibilnější semisilikonovou nepraskavou vrstvou HS400 nebo HS550, které tvořily antireflexní vrstvu.

Rozdíl mezi oběma těmito materiály spočívá v množství obsahu uhlíku v křemíkových vrstvách, kdy u materiálu HS400 je v rozsahu 6 až 7% a u S400 2 až 4% . Vyšší obsah uhlíku v materiálu HS400 je v důsledku přidání metylové skupiny v semisilikonu. HS550 má méně uhlíku (asi 4 až 5%) než HS400, protože vyšší teplota ohřívání způsobuje vyšší stupeň odpařování. Jde o stejnou situaci jako u materiálů S400 a S550. Čím více klesá náchylnost k praskání, tím lepší jsou vlastnosti absorberů s horní vrstvou semisilikonu ve srovnání s materiály čistě silikonovými.

Při měření za vyšších teplot bylo zjištěno, že testované vzorky obsahovaly méně niklu a více kyslíku, což naznačovalo, že došlo k oxidaci niklu. Absorbéry s vrchní vrstvou ze semisilikonu byly k této reakci méně náchylné než ty, které měly čistě silikonový film.

Nikl-hliník

Zajímavá je skutečnost, jak se mění podíl atomů nejsledovanějších prvků jako funkce obsahu hliníku. Jednotlivé filmové vrstvy nikl-hliník nanesené na skleněný podklad při různých poměrech niklu a hliníku v rámci zkoumání ukázaly, jak se měnil objem kyslíku. Během pokusů se podíl niklu zvyšoval ze 20% na 80% .

Nadměrné množství kyslíku v nikl-hliníkových vrstvách lze vysvětlit tím, že oxiduje povrch niklových nanočástic. Podle tohoto předpokladu pak zřejmě vždy při zvyšujícím se obsahu niklu se bude také zvyšovat poměr kyslíku k hliníku. Výzkumy ukázaly, že poměr niklu k přírůstkům kyslíku je při-

blíže 6,5 : 1, což znamená, že kolem 15 % niklu ve filmu je v podobě NiO. Vyšší obsah kyslíku v hliníkové vrstvě může být zřejmě také v důsledku existence skupin H₂O a OH. Tyto skupiny však asi nejsou významné, protože v rámci infračerveného spektra nedošlo v podstatě k žádné absorpci infračervených paprsků.

Podle procentuálních podílů lze pouze u niklu a hliníku vidět, jak se mění procentový podíl ve vrstvě filmu. Při nízkém podílu niklu dochází jen k malým změnám, při vysokých podílech se naměřilo až o 3 % více. V rámci pokusů došlo ještě k dalším úpravám materiálů: filmy obsahující poměr 80 % niklu a 20 % hliníku byly ještě třikrát ohřáty, filmy s obsahem 40 % niklu a 60 % hliníku byly ohřáty dvakrát. Po nanesení těchto filmů buď

na hliníkový nebo skleněný podklad byly oba druhy dále zkoumány.

Závěr

Jako velmi účinný detekční systém malých částic se jeví měření typu ToF-E. Dají se jím sledovat hloubky sloučenin chemicky derivovaných látek pro solární články. Během studia různých materiálů se ukázalo, že vlivem různé pórovitosti vznikalo v každém z nich jiné množství ionizovaného uhlíku. Byl zkoumán vliv ještě další wolframové vrstvy, která byla postupně nanášena na jednotlivé filmy. Přidaný wolfram ovlivňoval energii, hmotnost a hloubku vrstev částic ve filmu.

Během výzkumu byl rovněž zjištěn různý podíl uhlíku v semisilikonových a silikonových

filmoch. Je to zřejmě důsledek přídání metylové skupiny do semisilikonu. Dále se ukázalo, že v nikl-hliníkových vrstvách se vyskytoval přebytek kyslíku, což je zčásti vysvětlitelné tím, že došlo k oxidaci povrchu nanočástic niklu. Jak se měnila koncentrace niklu a hliníku v jednotlivých filmech, měnily se i objemové podíly dalších prvků. Bylo také zjištěno, že asi 15 % niklu bylo ve filmech obsaženo v podobě sloučeniny NiO.

Výsledky měření dále prokázaly možnost opticky modelovat procentové objemy struktur v jednotlivých vrstvách filmů.

☒

Zájem o jaderné elektrárny ve světě roste

Ing. Václav Vaněk

V současné době se zvýšená pozornost věnuje jaderné energetice a stále více nových zemí se zajímá o výstavbu jaderných elektráren (JE). K 31. 12. 2007 bylo ve světě v 31 zemích v provozu 439 jaderných energetických reaktorů o hrubém výkonu 392 000 MWe a čistém výkonu 373 000 MWe. Po brzkém dokončení iránské JE v Búšehru to bude 32 zemí a je pravděpodobné, že do roku 2020 budou nové reaktory uváděny do provozu převážně v těchto zemích. Po roce 2020 je ale téměř jisté, že do klubu provozovatelů jaderných elektráren vstoupí i další země. Zájem nových zemí o jaderné elektrárny je dán řadou faktorů, které se ale příliš neliší od starších zemí provozujících jaderné elektrárny. Zlepšují se např. provozní a bezpečnostní ukazatele jaderných elektráren, zlepšuje se i jejich ekonomika a přispívá k tomu i diskuse o nutnosti snižovat emise skleníkových plynů a diskuse o energetické bezpečnosti. Díky tomu se mění i vztah veřejnosti k jaderné energii, který je dnes příznivější, než tomu bylo v minulosti.

I když je pro jednotlivou zemi snadné prohlásit, že má vážný zájem o jadernou elektrárnu, obtížnější je tento záměr realizovat. Vlády musí vytvořit odpovídající podmínky pro investice a legislativní rámec, včetně problematiky radioaktivních odpadů a likvidace jaderných zařízení po skončení životnosti atd. Je rovněž nutné vyhovět mezinárodním požadavkům nešíření jaderných zbraní a pojištění jaderných elektráren. Jsou to všechno opatření, která jsou

vážnou výzvou pro země začínající budovat jaderné elektrárny.

Mezi země, které jsou vážnými kandidáty pro výstavbu nových jaderných elektráren, patří např. evropské a východoasijské země. Itálie je dnes jedinou zemí v rámci G 8, která nemá vlastní jaderné elektrárny a která patří mezi největší dovozce elektřiny na světě. V důsledku vysoké závislosti na dovozu

dílet se i na projektování, výstavbě a provozu jaderných elektráren v zahraničí. V roce 2005 např. uzavřela italská společnost ENEL s francouzskou firmou EDF smlouvu o spolupráci, podle níž bude moci využívat výkon z francouzských JE ve výši 1 200 MWe. ENEL rovněž má podíl ve výši 66 % ve společnosti Slovenské elektrárny, která provozuje šest jaderných reaktorů. To přispívá ke zvýšení

energetické bezpečnosti a ekonomiky Itálie a pomůže při dalším rozvoji jaderné energetiky. Polsko mělo v 80. letech ve výstavbě čtyři reaktory, ale v roce 1990 byla jejich výstavba zastavena a veškeré komponenty prodány. Protože 97 % elektřiny se vyrábí v uhelných elektrárnách, rozhodla vláda v roce 2005 o rozvoji jaderné energetiky z důvodu diverzifikace energetických zdrojů a snižování emisí SO₂ a CO₂. První reaktor by měl být uveden do provozu brzy po roce 2020. Realistickým cílem je mít v roce 2030 v provozu JE o výkonu 4 500 MWe. Rovněž tři baltské země, včetně Polska, plánují vybudovat novou velkou JE v Litvě, která by nahradila existující jaderné reaktory v Ignalinské



Obr. 1. Jaderná elektrárna Temelín

ropy a zemního plynu je zde cena elektřiny o 45 % vyšší, než je průměrná cena elektřiny v EU. Přitom v období 1963 až 1990 patřila Itálie mezi průkopníky jaderné energetiky. Po dobu následujících patnácti let se však neangažovala v oblasti jaderné energetiky. Zákon z roku 2004 tuto situaci změnil a umožnil italským firmám uzavírat společné podniky se zahraničními společnostmi a po-

jaderné elektrárně, jejichž uzavření vyžaduje EU. Bude se pravděpodobně jednat o evropský tlakovodní reaktor EPR o výkonu 1 700 MWe za 2,5 až 4 miliardy eur. Měl by být uveden do provozu v roce 2015. Mezi zeměmi bývalého Sovětského svazu se o možnost výstavby JE zajímá Bělorusko, Gruzie a Kazachstán. Bělorusko a Gruzie si tím chtějí snížit svou energetickou závislost na Rusku.