

Оптические поглотители для термоэлектрических преобразователей излучения Солнца на основе композитов с наночастицами металлов и полупроводников

© А.И. Сидоров^{1,2}, В.А. Санина¹, О.С. Кудаев², И.Н. Анфимова³

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия

³ Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: sidorov@oi.ifmo.ru

Поступила в редакцию 14.03.2020 г.

В окончательной редакции 14.03.2020 г.

Принята к публикации 28.07.2020 г.

Представлены спектры оптической плотности сплошных и нанопористых стекол с наночастицами серебра, а также нанопористых стекол с нанопроволоками из серебра и меди и нанопористых стекол с наночастицами сульфида серебра и оксида меди. Проведен сравнительный анализ возможности их использования в качестве поглотителей излучения Солнца в термоэлектрических преобразователях солнечной энергии.

Ключевые слова:

DOI: 10.21883/OS.2020.11.50180.103-20

Введение

Фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии, используемые в настоящее время, как правило, имеют высокую эффективность преобразования в видимой области спектра [1]. Например, для тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей на основе аморфного гидрогенизированного кремния α -Si:H эффективное преобразование происходит в спектральном интервале 400–650 нм, для преобразователей на основе микрокристаллического кремния μ c-Si:H — в спектральном интервале 600–850 нм [2]. В то же время излучение Солнца на уровне моря занимает спектральный интервал 300–1200 нм [1] (рис. 1). Проблема расширения спектрального интервала использования солнечной энергии может быть решена путем использования термоэлектрических преобразователей с идеальными поглотителями (perfect absorbers), преобразующими излучение Солнца в тепло.

Широкополосные идеальные поглотители излучения УФ, видимого и ближнего ИК спектральных диапазонов в настоящее время интенсивно исследуются [3,4], так как они имеют много перспективных применений. Идеальные поглотители используют для защиты объектов от солнечного света [5], термоэлектрического преобразования излучения Солнца [6–8], визуализации тепловых полей [9] и для измерения излучательной способности [10]. Для широкополосного поглощения излучения используют различные механизмы и эффекты. Например, в работах [10–19] показана возможность создания идеальных поглотителей путем использования

множественных резонансов, эффектов светорассеяния, согласования импедансов и мод „медленного света“. В работах [20–25] исследованы возможности создания идеальных поглотителей на основе метаматериалов, в том числе плазмонных метаматериалов. Для создания идеальных поглотителей перспективны также композитные материалы с наночастицами металлов и полупроводников.

Цель настоящей работы — синтез поглощающих композитов на основе стекол с наночастицами серебра и нанопроволоками из серебра и меди, с наночастицами из оксида меди и сульфида серебра, а также исследование их спектров поглощения с точки зрения возможности применения в термоэлектрических преобразователях излучения Солнца.

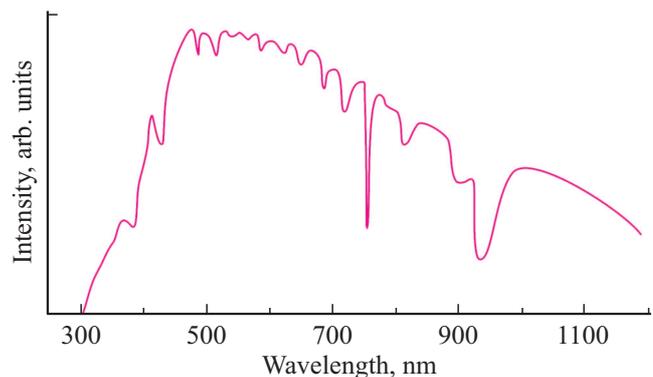


Рис. 1. Спектр излучения Солнца на уровне моря.

Методики экспериментов

Для синтеза поглощающих композитов использовались следующие стекла. Силикатные стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и нанопористые силикатные стекла с сообщающимися порами, изготовленные в Институте химии силикатов РАН. Нанопористые стекла имели средний размер пор 25 нм и объемную концентрацию пор 52%. Каркас нанопористых стекол на 95% состоит из SiO_2 . Исследуемые образцы имели размеры $10 \times 10 \text{ mm}^2$ и толщину 2 мм. В силикатных стеклах наночастицы серебра формировались в процессе ионного обмена [26]. Для этого стеклянные пластины помещались в расплав NaNO_3 с добавкой 5% AgNO_3 и выдерживались в расплаве в течение 5 h при температуре 340°C . При длительном ионном обмене происходит восстановление ионов серебра в стекле, и в результате термической диффузии атомов серебра в приповерхностном слое стекла формируются серебряные наночастицы. Толщина слоя стекла, содержащего наночастицы серебра, приблизительно равна $50 \mu\text{m}$. Для синтеза наночастиц серебра в нанопористом стекле использовался фотолиз AgNO_3 с последующей термообработкой. Для этого нанопористое стекло заполнялось водным раствором AgNO_3 и после высушивания облучалось УФ излучением ртутной лампы. В результате фотолиза происходило разложение соли серебра с образованием субнаноразмерных молекулярных кластеров серебра и наночастиц оксидов серебра [27]. В ходе последующей термообработки при температуре 350°C в течение 1 h в порах стекла формировались наночастицы серебра. Нанопроволоки из серебра или меди формировались методом электролиза в нанопористом стекле. Для этого поры стекла заполнялись водным раствором AgNO_3 или CuSO_4 (25%), после чего проводился электролиз с использованием электродов из серебра или меди. Были подготовлены образцы с порами во всем объеме стекла и с порами в приповерхностном слое стекла толщиной $100 \mu\text{m}$. Наночастицы сульфида серебра синтезировались в нанопористых стеклах с использованием реакции $2\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} \downarrow + 2\text{NaNO}_3$. Для этого поры стекла заполнялись водным раствором AgNO_3 . После высушивания образцов поры заполнялись водным раствором Na_2S , в результате чего в порах формировались наночастицы сульфида серебра. После завершения реакции образцы промывались дистиллированной водой для удаления растворимых продуктов реакции. Наночастицы оксида меди синтезировались в нанопористом стекле путем термического разложения соли CuSO_4 . Для этого нанопористое стекло заполнялось водным раствором CuSO_4 и после высушивания подвергалось термообработке при температуре 300°C в течение 0.5 h.

Спектры оптической плотности образцов были измерены с помощью спектрофотометра Lambda 650 (Perkin Elmer) при комнатной температуре. SEM-изображение было получено с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 7001F (JEOL) в ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

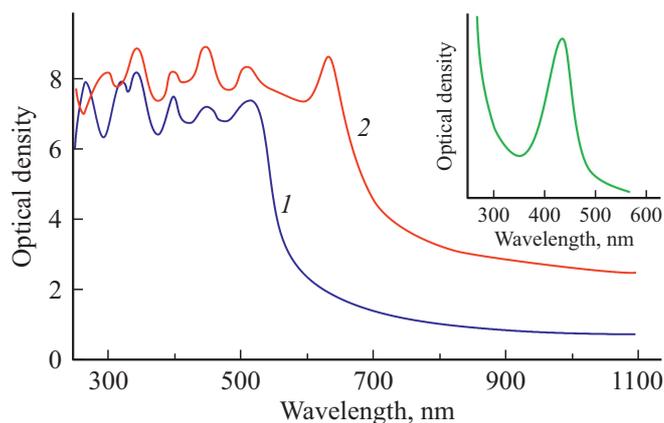


Рис. 2. Спектры оптической плотности силикатного стекла с наночастицами серебра, синтезированными методами ионного обмена (1) и нанопористого силикатного стекла с наночастицами серебра (2). На вставке — спектр оптической плотности силикатного стекла со сферическими наночастицами серебра при малой их концентрации.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Изначально стекла, использованные в экспериментах, были бесцветны и прозрачны. После формирования в них наночастиц они приобрели черный цвет. На рис. 2 показаны спектры оптической плотности силикатного стекла с наночастицами серебра, синтезированными методами ионного обмена и нанопористого силикатного стекла с наночастицами серебра. Из рисунка видно, что в стекле с наночастицами серебра появляется широкая и структурированная полоса поглощения в спектральном интервале 250–500 нм (кривая 1). При увеличении длины волны происходит резкий спад оптической плотности, и для $\lambda > 700 \text{ nm}$ оптическая плотность сохраняется на уровне 1.0–0.8. Появление у полосы поглощения структуры связано с тем, что концентрация наночастиц серебра в ионообменном слое очень высока. А при малом расстоянии между наночастицами возникает электромагнитное взаимодействие между ними. Это приводит к появлению дополнительных плазмонных резонансов и соответственно новых полос поглощения [27]. Для сравнения на вставке в рис. 2 показан спектр оптической плотности стекла с наночастицами серебра при малой их концентрации (менее 0.5%). На спектре присутствует только одна узкая полоса поглощения на $\lambda = 420 \text{ nm}$, соответствующая плазмонному резонансу сферических наночастиц серебра.

Спектр оптической плотности нанопористого стекла с наночастицами серебра (рис. 2, кривая 2) также содержит широкую структурированную полосу поглощения. Однако она имеет большую амплитуду и ширину и занимает спектральный интервал 250–650 нм. В спектральном интервале 700–1100 нм оптическая плотность равна приблизительно 3. Причиной этого является то,

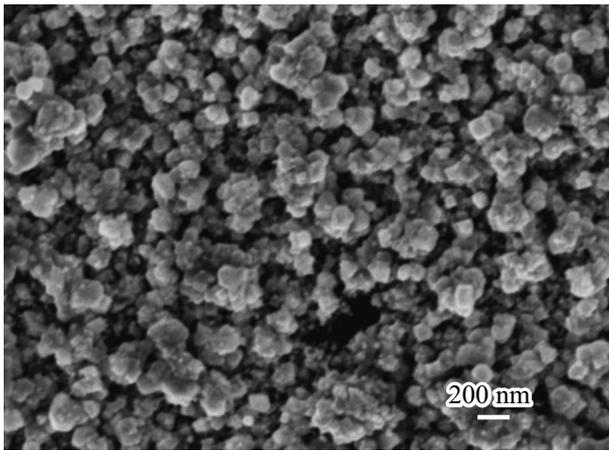


Рис. 3. SEM-изображение наночастиц серебра на поверхности нанопористого силикатного стекла.

что при длительном хранении нанопористого стекла с серебром часть серебра выходит из объема стекла на его поверхность, где могут сформироваться более крупные наночастицы [28]. Как видно из рис. 3, размер наночастиц серебра на поверхности нанопористого стекла может превышать 200 nm, они имеют неправильную форму и их концентрация высока. В данном случае дополнительные плазмонные резонансы возникают не только из-за электромагнитного взаимодействия между наночастицами, но также из-за больших размеров наночастиц и их формы [27]. Это приводит к увеличению амплитуды и спектральной ширины полосы поглощения по сравнению с ионообменным стеклом.

На рис. 4 показаны фотографии нанопористых стекол с серебром и медью, введенными в объем стекла методом электролиза. Для наглядности фотографии были сделаны на начальных стадиях электролиза, до заполнения металлом всех пор стекла. Из рисунка видно, что рост металла в нанопористом стекле происходит в виде фрактальных микродендритов. Как было показано в [29], микродендриты, в свою очередь, состоят из металлических нанопроволок, поперечный размер которых не превышает диаметра пор, т. е. 25 nm.

Так как при полном заполнении объема нанопористого стекла металлическими нанопроволоками оптическая плотность стекла превышает 9, то для получения достоверных результатов для спектральных измерений использовались образцы, в которых пористый слой был сформирован только в приповерхностном слое стекла толщиной 100 μm. Спектры оптической плотности нанопористого стекла с нанопроволоками из серебра и меди показаны на рис. 5. Спектры не имеют выраженных особенностей, и оптическая плотность в спектральном интервале 350–1100 nm изменяется мало. Для образца с серебром оптическая плотность в данном интервале примерно равна 4,2, для образца с медью — 3,5–4. Небольшой минимум на спектральной зависимости образца с медью на $\lambda = 550$ nm соответствует плазменной

длине волны металлической меди. Высокое поглощение излучения в данном случае связано с высокой эффективностью преобразования объемной падающей электромагнитной волны в поверхностную волну, которая возникает при возбуждении поверхностных плазмонов в металле. Длина пробега поверхностных плазмонов в данной области спектра чрезвычайно мала, и плазмоны быстро затухают. При этом энергия электромагнитной волны преобразуется в тепловую энергию. Незначительное увеличение оптической плотности для $\lambda > 700$ nm

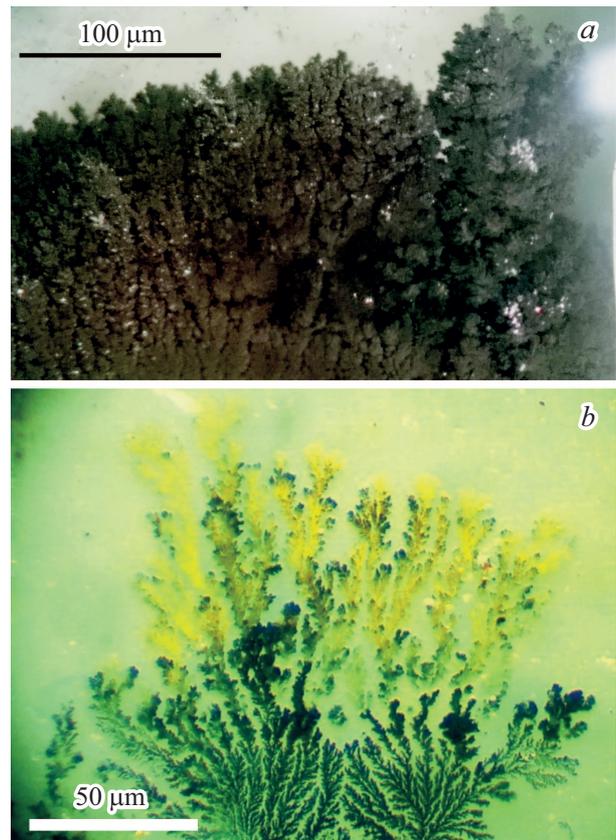


Рис. 4. Фотографии микродендритов из серебра (a) и меди (b) на начальной стадии электролиза.

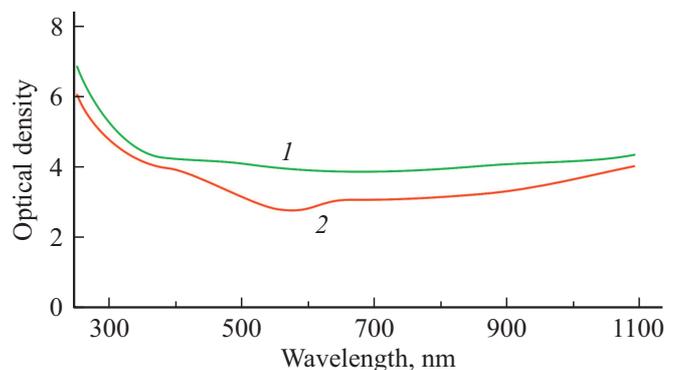


Рис. 5. Спектры оптической плотности нанопористого стекла с нанопроволоками из серебра (1) и меди (2).

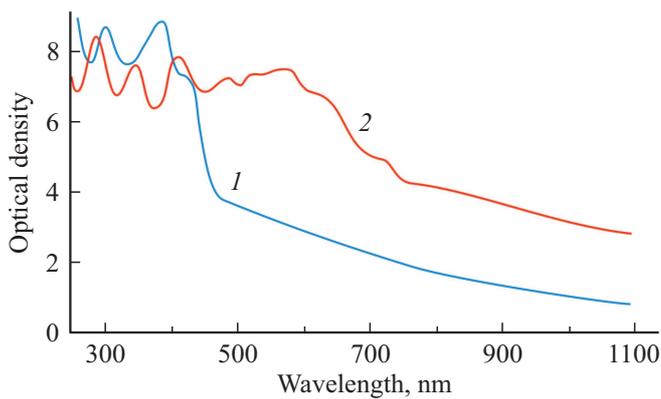


Рис. 6. Спектры оптической плотности нанопористых силикатных стекол с наночастицами оксида меди (1) и сульфида серебра (2).

Коэффициенты поглощения исследованных композитов на разных длинах волн

| Материал | Коэффициент поглощения, cm^{-1} | | | | |
|---------------|--|------|------|------|------|
| | Длина волны, nm | | | | |
| | 300 | 500 | 600 | 800 | 1100 |
| НЧ Ag в ИОС | 1610 | 1610 | 460 | 230 | 184 |
| НЧ Ag в НПС | 1840 | 1840 | 1840 | 690 | 570 |
| НП Ag в НПС | 3200 | 1890 | 1840 | 1890 | 1890 |
| НП Cu в НПС | 2070 | 1380 | 1380 | 1470 | 1840 |
| НЧ CuOx в НПС | 180 | 80 | 57 | 46 | 18 |
| НЧ CuOx в НПС | 184 | 168 | 161 | 92 | 69 |

Примечание. НЧ — наночастица, НП — нанопроволока, ИОС — ионообменное стекло, НПС — нанопористое стекло.

связано с поглощением излучения свободными электронами металла.

Спектры оптической плотности нанопористых силикатных стекол с наночастицами оксида меди и сульфида серебра показаны на рис. 6. Нанопористое стекло с наночастицами оксида меди (кривая 1) имеет широкую полосу поглощения с оптической плотностью на уровне 8 в УФ области спектра. При увеличении длины волны происходит резкий спад поглощения, и для $\lambda > 450$ nm наблюдается плавное уменьшение оптической плотности от 3.5 до 0.8. Характер спектральной зависимости указывает на то, что оксид меди в порах стекла по стехиометрии близок к Cu_2O . Причиной этого является затрудненность доступа кислорода в поры стекла при термообработке. Нанопористое стекло с наночастицами сульфида серебра (кривая 2) имеет более широкую полосу поглощения с оптической плотностью на уровне 7 и занимающую спектральный интервал 250–650 nm. Для $\lambda > 650$ nm наблюдается плавное уменьшение оптической плотности до 3. На обеих зависимостях максимумы в УФ и фиолетовой областях спектра могут быть связаны с экситонными полосами поглощения, сдвинутыми

в коротковолновую область спектра за счет квантово-размерных эффектов.

В таблице приведены коэффициенты поглощения исследованных композитов на разных длинах волн. Из таблицы видно, что наилучшими характеристиками, с точки зрения использования в качестве широкополосных поглотителей, обладают композиты на основе нанопористых стекол с нанопроволоками из серебра и меди. Нанопористые стекла с наночастицами серебра и сульфида серебра также имеют достаточно высокие характеристики. В то же время стабильность нанопористых стекол с металлическими нанопроволоками существенно выше, чем с наночастицами.

Заключение

Представленные результаты показывают, что для использования в термоэлектрических преобразователях солнечного излучения в качестве широкополосных поглотителей могут быть использованы композиты на основе нанопористых стекол с нанопроволоками из серебра и меди, а также нанопористые стекла с наночастицами серебра и сульфида серебра. Такие композиты имеют высокое поглощение от УФ области спектра до ближнего ИК диапазона. Достоинствами являются также простота технологии их изготовления и их дешевизна.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 16.1651.2017/4.6).

Благодарности

Авторы выражают благодарность А.В. Нащекину (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) за получение SEM-изображения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *De Rosa A.* Возобновляемые источники энергии. Физико-технические основы. М.: Изд. дом МЭИ, 2010.
- [2] *Thin-film silicon solar cells / Ed. by A. Shah.* EPFL Press, 2010.
- [3] *Cui Y., He Y., Jin Y., Ding F., Yang L., Ye Y., Zhong S., Lin Y., He S.* // *Laser Photon. Rev.* 2014. V. 8. P. 495.
- [4] *Watts C.M., Liu X., Padilla W.J.* // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. P. OP98.
- [5] *Teperik T.V., Garcia de Abajo F.J., Borisov A.G., Abdelsalam M., Bartlett P.N., Sugawara Y., Baumberg J.J.* // *Nat. Photonics.* 2008. V. 2. P. 299.
- [6] *Molesky S., Dewalt C.J., Jacob Z.* // *Opt. Express.* 2013. V. 21. P. A96.

- [7] Wu C., Neuner III B., John J., Milder A., Zollars B., Savoy S., Shvets G. // *J. Opt.* 2012. V. 14. P. 024005.
- [8] Deng H., Wang T., Gao J., Yang X. // *J. Opt.* 2014. V. 16. P. 035102.
- [9] Landy N.I., Bingham C.M., Tyler T., Jokerst N., Smith D.R., Padilla W.J. // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. P. 125104.
- [10] Liu X., Tyler T., Starr T., Starr A.F., Jokerst N.M., Padilla W.J. // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107. P. 045901.
- [11] Lee B.J., Zhang Z.M. // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. P. 063529.
- [12] Aydin K., Ferry V.E., Briggs R.M., Atwater H.A. // *Nat. Commun.* 2011. V. 2. P. 517.
- [13] Ye Y.Q., Jin Y., He S. // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2010. V. 27. P. 498.
- [14] Wang W., Cui Y., He Y., Hao Y., Lin Y., Tian X., Ji T., He S. // *Opt. Lett.* 2014. V. 39. P. 331.
- [15] Yu J., Shen Y., Liu X., Fu R., Zi J., Zhu Z. // *J. Phys.* 2004. V. 16. P. L51.
- [16] Mattiucci N., Bloemer M.J., Akozbek N., D'Aguanno G. // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. P. 3203.
- [17] Cui Y., Fung K.H., Xu J., Ma H., Jin Y., He S., Fang N.X. // *Nano Lett.* 2012. V. 12. P. 1443.
- [18] Zhou J., Kaplan A.F., Chen L., Guo L.J. // *ACS Photonics.* 2014. V. 1. P. 618.
- [19] Ji D., Song H., Zeng X., Hu H., Liu K., Zhang N., Gan Q. // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. P. 4498.
- [20] Landy N.I., Sajuyigbe S., Mock J.J., Smith D.R., Padilla W.J. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. P. 207402.
- [21] Landy N.I., Sajuyigbe S., Mock J.J., Smith D.R., Padilla W.J. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. P. 207402.
- [22] Sun J., Liu L., Dong G., Zhou J. // *Opt. Express.* 2011. V. 19. P. 21155.
- [23] Hao J., Wang J., Liu X., Padilla W.J., Zhou L. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. P. 251104.
- [24] Hedayati M.K., Javaherirahim M., Mozooni B., Abdelaziz R., Tavassolizdeh A. // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. P. 5410.
- [25] Sadreddin S., Mirshafieyan M., Guo J. // *Opt. Express.* 2014. V. 22. P. 31545.
- [26] Tervonen A., West B.R., Honkanen S. // *Opt. Eng.* 2011. V. 50. P. 071107.
- [27] Kreibig U., Vollmer U. *Optical Properties of Metal Clusters*, Berlin: Springer, 1995.
- [28] Pshenova A.S., Klyukin D.A., Nashchekin A.V., Sidorov A.I. // *Appl. Opt.* 2017. V. 56. P. 2821.
- [29] Pshenova A.S., Sidorov A.I., Antropova T.V., Nashchekin A.V. // *Plasmonics.* 2019. V. 14. P. 125.