

Оценка влияния примесей на достижение эффекта локального поверхностного плазмонного резонанса

Т. Ю. Могильная^а, *Б. Л. Крит^а, Н. В. Морозова^б, В. В. Кувшинов^б, В. В. Слепцов^а,
М. В. Федотикова^а, Л. Л. Пагава^а, М. Ю. Горожеев^а

^аМосковский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),

г. Москва, 125993, Россия, *e-mail: bkrit@mail.ru

^бСевастопольский государственный университет,

г. Севастополь, 299053, Россия

Поступила в редакцию 27.07.2020

После доработки 23.08.2020

Принята к публикации 23.08.2020

Предложен способ электрофоретического осаждения нанокластерных покрытий из раствора коллоидного серебра на приемную поверхность кремниевых фотоэлектрических преобразователей (ФЭП). Отмечено, что полученные покрытия обладают эффектом поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Предложена феноменологическая модель для оценки влияния неметаллических примесей, возможных при нанесении покрытия, на возникновение эффекта ППР. Расчеты в мультифизической среде COMSOL 5.5 показали, что при отсутствии примесей условие ППР выполняется в области длин волн 270–370 нм. Наличие неметаллических примесей снижает вероятность ППР и делает его невозможным при концентрациях примесей около 0,1 ат.%. Эксперимент показал полное соответствие расчетам.

Ключевые слова: нанокластерные покрытия, фотоэлектрические преобразователи, поверхностный плазмонный резонанс, неметаллические примеси

УДК 535.215.5

DOI: 10.5281/zenodo.4299833

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время преобразование солнечной энергии в электрическую является одним из самых перспективных направлений. Генерация электрической энергии осуществляется с помощью фотоэлектрических преобразователей (ФЭП), которые широко используются для энергообеспечения населения, объектов производства, космических станций. Работа ФЭП основана на фотовольтаическом эффекте, который возникает в неоднородных полупроводниковых структурах при воздействии на них солнечного излучения. При этом главной проблемой для их широкомасштабного использования является низкий мощностной КПД, невысокая плотность и непостоянство потока естественной солнечной радиации, преобразовываемой в электрическую энергию, и, как следствие, сравнительно высокая себестоимость на единицу мощности [1, 2].

Одним из перспективных путей повышения КПД является модифицирование ФЭП плазмонными наночастицами, покрытия из которых представляют собой пленки металлов с неоднородной поверхностью на нанометровом размерном уровне. Такие материалы обладают уникальными оптическими свойствами, обусловленными эффектом поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Теоретическим и практи-

ческим исследованиям эффекта ППР посвящено большое количество работ. Еще в 1998 г. Н.Р. Stuart и D.G. Hall показали, что возможно увеличение фототока до 18 раз для фотоприемника с кремнием на изоляторе толщиной 165 нм при длине волны 800 нм с использованием наночастиц серебра на поверхности [3]. Применение наночастиц золота на тонкопленочных солнечных элементах из аморфного кремния позволило достичь повышения эффективности преобразования на 8% [4]. Термическое осаждение частиц серебра на планарные солнечные элементы привело к общему увеличению фототока на 19% [5]. К.Р. Catchpole и А. Polman разработали фундаментальные принципы проектирования повышения эффективности солнечных элементов с использованием улавливания света путем рассеяния наночастицами металлов. Они показали, что цилиндрические и полусферические частицы приводят к значительно большему увеличению длины пути солнечного излучения, чем сферические частицы, вследствие улучшенной связи в ближнем поле и что увеличение длины пути для электрического точечного диполя даже выше, чем значение ламбертиана. При этом частицы серебра дают гораздо большее увеличение длины пути, чем частицы золота [6]. Применение различных функциональных покрытий приемной поверхности фотоэлектрических элементов

описано в работах [7, 8]. О повышении мощности фотоэлементов в результате формирования на приемной поверхности ФЭП покрытий, создающих эффект ППР, свидетельствуют результаты работ [9, 10].

Подобные покрытия формируют, как правило, методами PVD (физического осаждения из паровой фазы) с последующей термообработкой [5, 11], хемосорбцией шарообразных наночастиц золота из гидрозоль с последующим покрытием их оболочкой поли-2-винилпиридина [12], выращиванием регулярных решеток плазмонных наночастиц (т. н. наноантенн) [13, 14]. В работах [15, 16] описаны исследования, направленные на формирование плазмонных пленок путем ионного обмена в расплавах с последующим отжигом в атмосфере водорода и термическим полингом (электрополевой модификацией). Известно также применение атомно-слоевого осаждения [17] и фемто- и пикосекундной лазерной модификации [18].

Однако, какой бы метод не использовали для формирования функционального слоя, при его реализации неизбежно внесение примесей, способных оказать влияние на свойства формирующихся плазмонных точек.

Примесные атомы могут иметь металлическую и неметаллическую природу. Оптические свойства металлов определяются высокой концентрацией свободных электронов, формирующих систему квантового электронного газа, в то время как в неметаллах свободных электронов практически нет. По этой причине примеси металлов могут лишь изменять основные резонансные частоты, а вот наличие примесных атомов неметаллических элементов способно понизить вероятность возникновения ППР [19, 20].

Ранее проведенные нами исследования продемонстрировали, что формирование нанокластерных покрытий электрофоретическим осаждением на приемную поверхность кремниевых пластин дает вполне ощутимый прирост мощности, вырабатываемой модифицированными фотоэлементами [21, 22]. В предположении, что в наночастицах коллоидного серебра возможно присутствие загрязняющих элементов, в данной работе была поставлена цель теоретического и экспериментального исследования влияния примесных атомов на достижение ППР покрытиями, получаемыми электрофоретическим осаждением наночастиц металлов на приемную поверхность ФЭП.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследования были выбраны ФЭП производства компании Телеком-

СТВ (Москва), соответствующие российскому отраслевому стандарту ТУ 3487-027-33919617-2002.

Источником наночастиц служил свежеприготовленный раствор коллоидного серебра (Ag) с концентрацией 50 мг/л, полученный методом импульсно-искрового диспергирования металла [23, 24]. Измерение гранулометрического состава наночастиц проводили методом динамического светорассеяния (DLS) на устройстве Photocor Compact-Z.

В качестве метода нанесения покрытия была выбрана перспективная технология электрофореза, позволяющая осаждать частицы на подложку с последующим формированием нанокластеров [22, 23].

Визуализацию осажденного нанокластерного покрытия осуществляли с использованием сканирующего электронного микроскопа Phenom.

Расчеты вероятности возникновения ППР проводили в программном пакете COMSOL 5-5.

Функциональные характеристики ПЕС определяли в полевых условиях на открытом воздухе при естественном постоянном солнечном свете (около 950 Вт/м²). В ходе исследования был использован метод прямых измерений токовых и вольт-амперных характеристик фотопреобразователя при сопротивлении переменной нагрузки [25, 26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения показали, что распределение по размерам частиц Ag в коллоидном растворе довольно узкое, условный диаметр более 80% наночастиц находится в диапазоне 20–45 нм. Как было установлено ранее, плазмонное электрофоретическое покрытие образуется в результате двухстадийного процесса [21, 22]. Сначала коллоидные частицы Ag перемещаются в растворе под воздействием электростатического поля и первоначально адсорбируются на поверхности, теряя заряд. При этом они некоторое время остаются подвижными и коалесцируют, что приводит к образованию на втором этапе нанокластерной структуры. Параллельно процессам формирования покрытия в точках контакта с поверхностью ФЭП происходят трансграничные диффузионные процессы, приводящие к проникновению неметаллических примесей в наночастицы.

Концентрация примесей, при прочих равных условиях, зависит от коэффициента диффузии элементов в серебре и продолжительности контакта. Согласно технической документации на ФЭП, основными потенциальными неметаллическими диффузантами являются бор и

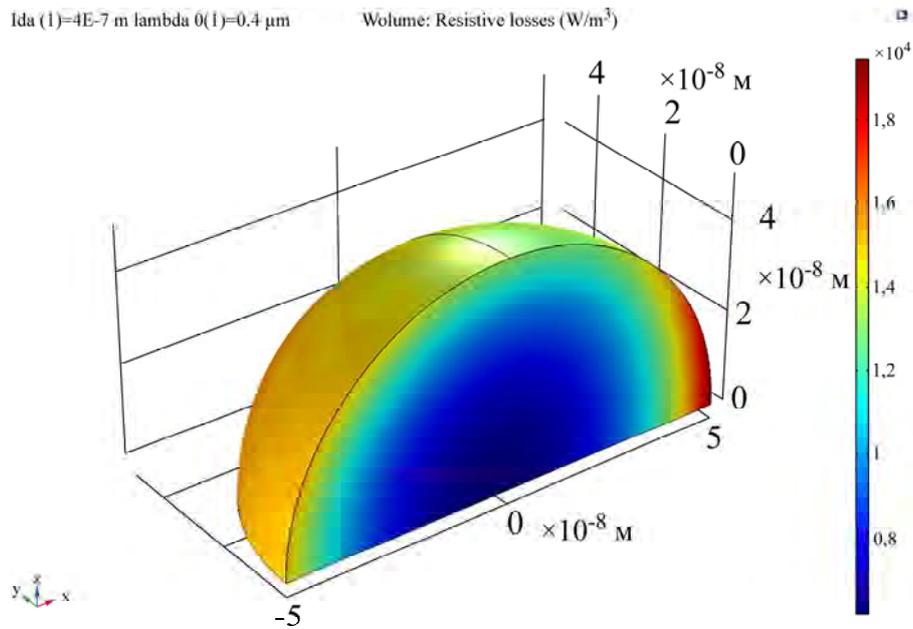


Рис. 1. Распределение интенсивности рассеянной энергии вокруг наносферы размером 30 нм из чистого серебра.

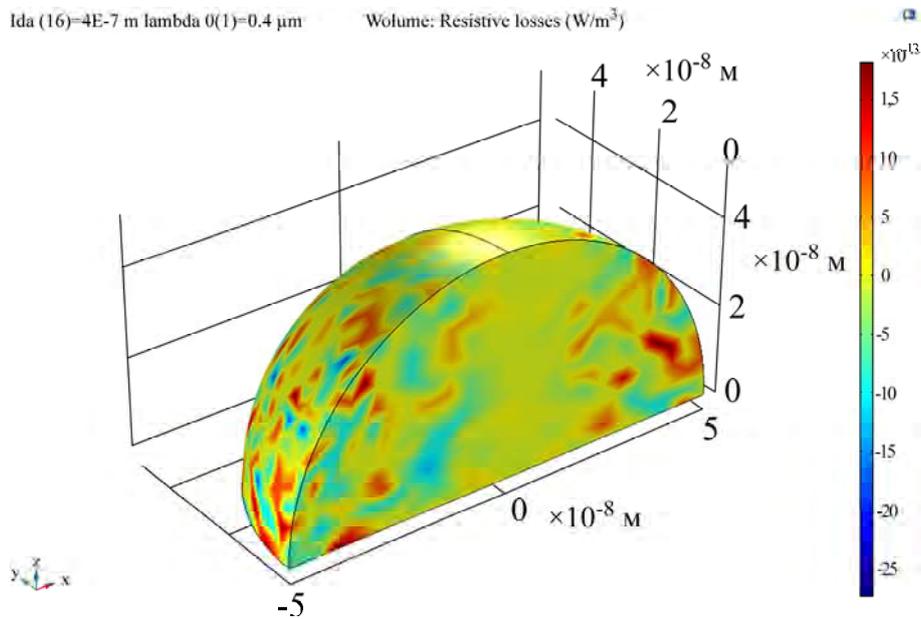


Рис. 2. Распределение интенсивности рассеянной энергии вокруг наносферы размером 30 нм из Ag с примесью 0,1 ат.% В.

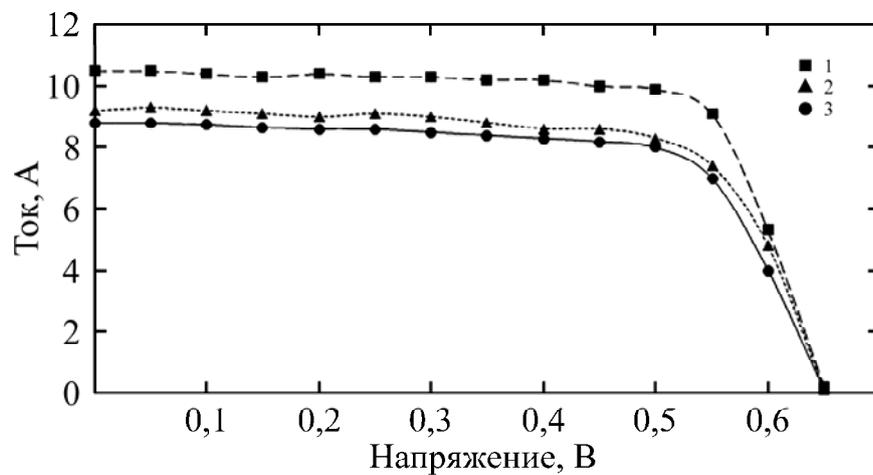


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики фотоэлементов: 1 – с нанокластерным покрытием (без экспонирования в коллоидном растворе); 2 – с нанокластерным покрытием (выдержка в коллоидном растворе в течение 48 часов); 3 – без нанопокртия.

фосфор. Оценки соответствующих коэффициентов диффузии [19, 27–30] дают основания предполагать, что основным и наиболее вероятным примесным элементом следует считать бор (В), диффузионная подвижность которого на два порядка превышает таковую для фосфора. Концентрация В в виде диффузионной примеси в наночастицах Ag будет минимальной сразу после осаждения и станет расти по мере выдержки в коллоидном растворе. Имеющиеся экспериментальные данные подтверждают это предположение: метод электронной микроскопии показал наличие бора в структуре наносеребра, а присутствие бора в наночастицах серебра в концентрации менее 10 ppm способствует уменьшению размера нанозерен и росту коэффициентов диффузии, особенно в присутствии меди [28].

Кремний практически не диффундирует в серебро из-за разности параметров решеток, что, согласно модели полиэдрических зерен, не дает ему возможности встраиваться в приповерхностный слой [29].

Ниже представлены оценочные 3D диаграммы рассеяния света, рассчитанные в мультифизической среде COMSOL для видимого диапазона (в области длин волн 270–370 нм) от наносферы размером 30 нм из чистого Ag (рис. 1) и серебра, содержащего 0,1 ат.% бора (рис. 2), при температуре 295°K и нормальном давлении на воздухе. Видно явное нарушение регулярности интенсивности энергии, рассеиваемой наночастицами, что неизбежно должно привести к устранению условий для ППР.

Известно, что возникновение ППР – результат взаимодействия электромагнитного излучения оптического и ближнего инфракрасного диапазона, падающего на поверхность наночастицы, с электронами проводимости металла в приповерхностной области (скин-слое). Под действием электромагнитного поля падающего излучения происходит смещение электронов проводимости, превращающее наночастицу в диполь, колеблющийся с частотой возбуждающего электрического поля [31].

Появление в скин-слое диэлектрической примеси с переменной концентрацией приводит к повышению электросопротивления серебра, увеличивая мнимую часть в выражении для его диэлектрической проницаемости и снижая максимумы спектров экстинкции [32]. Электроны проводимости в поверхностном слое при этом приобретают спиралевидное движение и снижают свою подвижность, их колебания становятся различными, что нарушает величину и частоту колебаний индуцированного диполя,

сдвигая полосу ППР в длинноволновую область. Локализованный диполь, индуцированный в «загрязненной» наночастице, взаимодействует с полями колеблющихся диполей других наночастиц и превращается в своеобразную «бегущую волну». При условии постоянства диэлектрической проницаемости окружающей среды, размера и формы наночастицы это приводит к фрагментации поля и диссипации энергии вокруг наночастицы, содержащей неметаллические включения. Резонно предположить, что эффективность выработки энергии ФЭП должна при этом снижаться.

Для экспериментального выявления влияния примесей на возможность ППР были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) покрытых ФЭП. Электрофоретическое осаждение проводили при комнатной температуре со скоростью прокачки коллоидного раствора 2,7 л/мин и переменном напряжении 20 В. ВАХ части пластин регистрировали сразу после осаждения покрытия, другую часть пластин выдерживали в коллоидном растворе при температуре 90°С в течение двух дней для реализации возможности диффузионных процессов. Результаты измерений представлены на рис. 3.

Проведенные эксперименты показали соответствие выполненным расчетам. Свежеосажденные частицы, содержащие минимальное количество загрязняющих веществ, обеспечивают увеличение выработки энергии, характерное для плазмонных покрытий. Старение при выдержке в коллоидном растворе для реализации диффузии примесей в наночастицы Ag снижает эффективность ФЭП почти до начального уровня солнечных элементов без покрытия. Наиболее вероятная причина этого – нивелирование роли ППР из-за загрязнения локальных зон неметаллическими примесями. Кроме того, учитывая тенденцию наночастиц к слипанию на примесях, возможно агломерирование наночастиц в более крупные кластеры со сложной конфигурацией [33], что также осложняет возникновение ППР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена феноменологическая модель и проведены расчеты в среде COMSOL 5.5 для определения вероятности возникновения поверхностного плазмонного резонанса при осаждении на рабочую поверхность фотоэлектрических преобразователей наночастиц как чистого серебра, так и серебра, содержащего неметаллические примеси. Показано, что при отсутствии неметаллических примесей в области длин волн 270–370 нм условие ППР выпол-

няется. Наличие неметаллических включений снижает вероятность ППР и делает его практически невозможным при концентрациях около 0,1 ат.%. Экспериментальная проверка выявила полное соответствие выполненным расчетам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сибикин, Ю.Д., Сибикин, М.Ю., *Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии*, М.: КНОРУС, 2010. 232 с.
2. Кувшинов, В.В., Морозова, Н.В., *Возможности повышения мощностных характеристик солнечных установок для использования в энергетике Крыма*, М.: Спутник+, 2017. 175 с.
3. Stuart, H.R., Hall, D.G., Island size effects in nanoparticle-enhanced photodetectors, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, vol. 73, p. 3815.
4. Derkacs, D., Lim, S.H., Matheu, P., Mar, W., et al., Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 89, p. 093103.
5. Pillai, S., Catchpole, K.R., Trupke, T., Green, M.A., Surface plasmon enhanced silicon solar cells, *J. Appl. Phys.*, 2007, vol. 101, p. 093105.
6. Catchpole, K.R., Polman, A., Design principles for particle plasmon enhanced solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 93, p. 191113.
7. Mandal, P., Sharma, S., Progress in plasmonic solar cell efficiency improvement: A status review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2016, vol. 65, p. 537. doi: 10.1016/j.rser.2016.07.031.
8. Ortiz-Gonzalez, J., Santbergen, R., Tan, H., Schmidt, Ott A. et al., Plasmonic nanoparticle films for solar cell applications fabricated by size-selective aerosol deposition, *Energy Procedia*, 2014, vol. 60, no. C, p. 3.
9. Wang, Y., Sun, T., Paudel, T., et al., Metamaterial-Plasmonic Absorber Structure for High Efficiency Amorphous Silicon Solar Cells, *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, p. 440.
10. Atwater, H.A., Polman, A., Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nat. Mater.*, 2010, vol. 9, p. 205.
11. Voroshilov, P.M., Simovski, C.R., Belov, P.A., Shalin, A.S., Light-trapping and antireflective coatings for amorphous Si-based thin film solar cells, *J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 117, p. 203101.
12. Samojlov, V.N., *Heteroelectric photo cell*, Пат. РФ 2331140 (H01L 31/04), опубл. 2008 Бюл. № 22.
13. Spinelli, P.A., Ferry, V.E., van de Groep, J., et al. Plasmonic light trapping in thin-film Si solar cells, *J. Optics*, 2012, vol. 14, p. 024002.
14. Bochenkov, V.E., Sutherland, D.S., From Rings to Crescents: A Novel Fabrication Technique Uncovers the Transition Details, *Nano Lett.*, 2013, vol. 13, p. 1216.
15. Chervinskii, S., Sevriuk, V., Reduto, I., Lipovskii, A., Formation and 2D-patterning of silver nanoisland film using thermal poling and out-diffusion from glass, *J. Appl. Phys.*, 2013, vol. 114, no. 22, p. 224301.
16. Chervinskii, S., Reduto, I., Kamenskii, A., Mukhin, I.S., et al., 2D-patterning of self-assembled silver nanoisland films. *Faraday Discuss.*, 2016, vol. 186, p. 107.
17. Johnson, R.W., Hultqvist, A., Bent, S.F., A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications, *Mater. Today*, 2014, vol. 17, no. 5, p. 236.
18. Tyrk, M.A., Gillespie, W.A., Seifert, G., Abdolvand, A., Picosecond pulsed laser induced optical dichroism in glass with embedded metallic nanoparticles, *Opt. Express*, 2013, vol. 21, no. 19, p. 21823.
19. Сотников, Д.В., Жердев, А.В., Дзантиев, Б.Б., Детекция межмолекулярных взаимодействий, основанная на регистрации поверхностного плазмонного резонанса, *Успехи биологической химии*, 2015, т. 55, с. 391.
20. Лиопо, В.А., Овчинников, Е.В., Влияние наноразмерности частиц на их электронные свойства. *Прогрессивные технологии и системы машиностроения*, 2016, т. 55, № 1, с. 3.
21. Krit, B.L., Fedotikova, M.V., Sleptsov, V.V., Kukushkin, D.Yu. et al., Change of photoelectric elements power characteristics by silver nanoclusters modification of receiving surface, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2019, vol. 1396, p. 012024. doi:10.1088/1742-6596/1396/1/012024.
22. Krit, B.L., Kuvshinov, V.V., Kukushkin, D.Yu., Morozova, N.V., et al., The Application of Nanocluster Coatings for Modification of Receiving Surface of Thermal-Photoelectric Energy Converters. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2020, vol. 56, no. 1, p. 100. doi: 10.3103/S106837552001010X.
23. Васильев, А.М., Кукушкин, Д.Ю., Трофимов, В.В., Осаждение нанокластеров металлов из коллоидных растворов на поверхность пористых рулонных материалов методом электрофореза, *Известия РАН. Серия физическая*, 2019, т. 83, № 12, с. 1670.
24. Слепцов, В.В., Тягинский, А.Ю., Остроухов, Н.Н., Церулев, М.В., Электроимпульсная технология получения, диагностика и биологическое применение гидрозолей металлов, *Физика и химия обработки материалов*, 2013, № 1, с. 77.
25. *Фотоэлектрические приборы из кристаллического кремния. Методика коррекции результатов измерения вольт-амперной характеристики (МЭК 891-87), ГОСТ 28976-91*, М.: Издательство стандартов, 2004. 42 с.
26. Гуртов, В.А., *Твердотельная электроника*, М.: Техносфера, 2008. 512 с.
27. Дивинский, С., Захаров, С., Шматко, О., Зернограничная диффузия и сегрегация в спеченных нано-кристаллических материалах с иерархической структурой, *Успехи физики металлов*, 2006, № 7, с. 1.

28. Siriwan, Sakultanchareonchai, Natthaphol, Chomsaeng, Meechai, Thepnarat et al. The Role of Boron on Grain Refinement in Sterling Silver Alloy, *Chiang Mai J. Sci.*, 2012, vol. 39, no. 2, p. 264.
29. *Химическая энциклопедия*, В 5 т. Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энцикл. Т. 2, 1990. С. 508–671.
30. Ershov, V.G., Metal nanoparticles in aqueous solutions: electronic, optical and catalytic properties, *Russ. Chem. J.*, 2001, vol. XLV, no. 3, p. 20.
31. Крутяков, Ю.А., Кудринский, А.А., Оленин, А.Ю., Лисичкин, Г.В., Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы, *Успехи химии*, 2008, т. 77, № 3, с. 242.
32. Бонч-Бруевич, А.М., Вартамян, Т.А., Пржибельский С.Г., Оптические резонансные свойства металлических наночастиц. В кн.: *Оптика наноструктур*. Под ред. А.В. Федорова. СПб.: Недра, 2005. С. 271–317.
33. Кувшинов, В.В., Крит, Б.Л., Морозова, Н.В., Кукушкин, Д.Ю. и др., Возможности повышения мощности фотоэлектрических преобразователей модификацией их поверхностей нанокластерами серебра, *Вектор науки ТГУ*, 2018, т. 43, № 1, с. 36.

Summary

The method for electrophoretic deposition of nanocluster coatings on receiving surface of silicon photoelectric converters (PEC) from a colloidal silver solution is proposed. It is noted that the resulting coatings have a surface plasmon resonance (SPR) effect. A relevant phenomenological model for assessing the effect of non-metallic impurities likely incorporated during coating application on the occurrence of the SPR is proposed. Calculations in the multy-physical COMSOL 5.5 medium shows that the plasmon resonance condition is performed in the wavelength region of 270–370 nm when impurities are absent. The presence of non-metallic impurities reduces the probability of SPR and makes it impossible at admixtures concentrations of about 0.1 at.%. The experiment showed full compliance with the calculations.

Keywords: nanocluster coatings, photovoltaic converters, surface plasmon resonance, non-metallic impurities