

06

Нанокристаллический CuO-материал для селективных поглотителей солнечной энергии

© Ю.П. Сухоруков, Б.А. Гижевский, Е.В. Мостовщикова,
А.Е. Ермаков, С.Н. Тугушев, Е.А. Козлов

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: suhorukov@imp.uran.ru

Российский федеральный ядерный центр — ВНИИ технической физики
им. Е.И. Забабахина, Снежинск

Поступило в Редакцию 6 июля 2005 г.

В окончательной редакции 4 октября 2005 г.

Показана возможность смещения высокоэнергетического края „окна прозрачности“ в нанокристаллическом CuO по сравнению с монокристаллами от 1.45 до 0.6 eV вследствие изменения формы края фундаментального поглощения CuO без изменения величины показателя преломления. Рекомендуется использование нанокристаллического CuO в качестве селективного поглотителя солнечной энергии.

PACS: 81.07.-b

Интерес к физическим свойствам монооксида меди CuO обусловлен не только фундаментальными проблемами физики сильнокоррелированных систем — магнитных полупроводников, но и прикладными задачами. Монооксид меди является многофункциональным материалом. Большая величина ($\sim 50\%$) линейного дихроизма позволяет использовать монокристаллы CuO в качестве света в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра [1]. Обнаруженная недавно в нановолокнах CuO большая величина электронно-полевой эмиссии [2] открывает перспективу использования этого материала в автоэмиссионных дисплеях. Известно, что CuO используется в качестве катализатора при производстве спиртов, причем облучение CuO высокоэнергетическими частицами приводит к ускорению реакционно-каталитических эффектов [3]. К еще большему усилению каталитических свойств приводят размерные эффекты в нанокристаллических материалах на основе CuO [4], причем

отмечено, что скорость реакции синтеза медного фталоцианина меняется в слабом магнитном поле (~ 2 кОе) при комнатной температуре. Монооксид меди обладает высокой электрохимической активностью, которая усиливается в 2 раза в наноразмерном CuO по сравнению с поликристаллическим, что открывает перспективы использования CuO в качестве электродов в литиевых источниках тока [5].

В связи с проблемами энергосбережения большой интерес проявляется к селективным поглотителям электромагнитного излучения и к альтернативным источникам энергии, в частности, к тепловым преобразователям солнечной энергии с покрытиями на основе селективных поглотителей [6]. Селективные поглотители энергии Солнца должны отвечать определенным требованиям. Они должны иметь большой коэффициент поглощения (α) и малый коэффициент отражения (R) во всем спектральном диапазоне излучения солнца в области энергий $E > 0.5$ eV и малое излучение или большой коэффициент отражения в ИК-области спектра при $E < 0.5$ eV [6]. Другими словами, селективный монопоглотитель (поглотитель, состоящий из одного вещества) должен максимально сильно поглощать энергию источника излучения и минимально переизлучать ее обратно в атмосферу в ИК-области спектра. Этим условиям должны удовлетворять поглотители солнечной энергии с шириной оптической щели $E_g \sim 0.5$ eV и малой величиной показателя преломления (n) в ИК-области спектра. Однако в соответствии с правилом Мосса ($E_g n^4 = 95$ [7]) уменьшение энергетической щели должно сопровождаться увеличением n , а следовательно, увеличением коэффициента отражения в области энергий больше 0.5 eV.

В качестве селективных поглотителей в коллекторах солнечной энергии с $T < 500^\circ\text{C}$ предлагается использовать различные соединения на основе меди (например, [6]). Монооксид меди CuO также может быть использован в качестве монопоглотителя [8]. Негативным фактором для применения CuO в солнечных ячейках является наличие большой величины $E_g = 1.45$ eV при 300 К [9].

В настоящей работе мы показали, что при переводе CuO в нанокристаллическое состояние можно сместить высокоэнергетический край „окна прозрачности“ в область малых энергий без изменения величины показателя преломления вследствие изменения формы края фундаментального поглощения CuO.

Нанокристаллические n -CuO и n -Cu₂O были получены в виде нанокерамик и нанопорошков. Высокоплотная нанокерамика n -CuO

с плотностью $\sim 99\%$ от теоретической была приготовлена методом воздействия сферически сходящимися ударными волнами на поликристаллический CuO с микронным размером зерна [10]. Нанопорошки n -CuO и n -Cu₂O были приготовлены методом газовой конденсации паров меди в среде аргона, содержащей кислород [11]. По данным рентгеновской дифракции нанокерамика была однофазной. В нанопорошках n -CuO и n -Cu₂O содержались следы второй фазы, соответственно Cu₂O и CuO. Параметры моноклинной решетки нанокристаллического n -CuO несколько превышают параметры равновесного CuO. Параметры кубической решетки нанопорошка n -Cu₂O составляют 0.4270 nm, что соответствует литературным данным. Микроструктура нанокристаллических оксидов исследовалась методами рентгеновской дифракции, а также с помощью просвечивающей и сканирующей микроскопии [10]. В случае нанокерамик n -CuO использовалась также сканирующая туннельная микроскопия. Размеры кристаллитов, оцененные различными методами, были близки между собой и составляли 10–20 nm.

Спектры оптической плотности $D = \ln(I_0/I)$ измерялись в области 0.1–3 eV при $T = 295$ K, где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего через образец света соответственно. Высокая механическая прочность нанокерамики n -CuO позволила приготовить пластины толщиной 40–60 μm . Для измерений использовались также таблетки, приготовленные прессованием измельченной нанокерамики в прозрачной матрице CsI в соотношении 1/400. Результаты измерений на пластинках и таблетках хорошо согласуются между собой. Нанопорошки n -CuO и n -Cu₂O в виде тонкого слоя наносились на стеклянные подложки в процессе синтеза или непосредственно перед измерениями. Оптические данные нанокристаллических образцов сравнивались со спектрами монокристаллов толщиной 50 μm .

Известно, что при переводе немагнитных „классических“ полупроводников в нанокристаллическое состояние происходит размытие края поглощения и увеличение оптической щели, связанное с квантованием электронных и дырочных состояний при уменьшении размеров частиц (например, [12]). Именно такое поведение спектров поглощения имеет место в нанокристаллическом широкозонном полупроводнике n -Cu₂O, в котором размерные эффекты и дефектность приводят к увеличению оптической щели и размытию края поглощения (вставка на рис. 1), определяемого прямыми переходами с $E_g = 2.1$ eV [13]. Совершенно иное поведение спектров в области края фундаментального поглощения наблюдается при переводе сильнокоррелированного

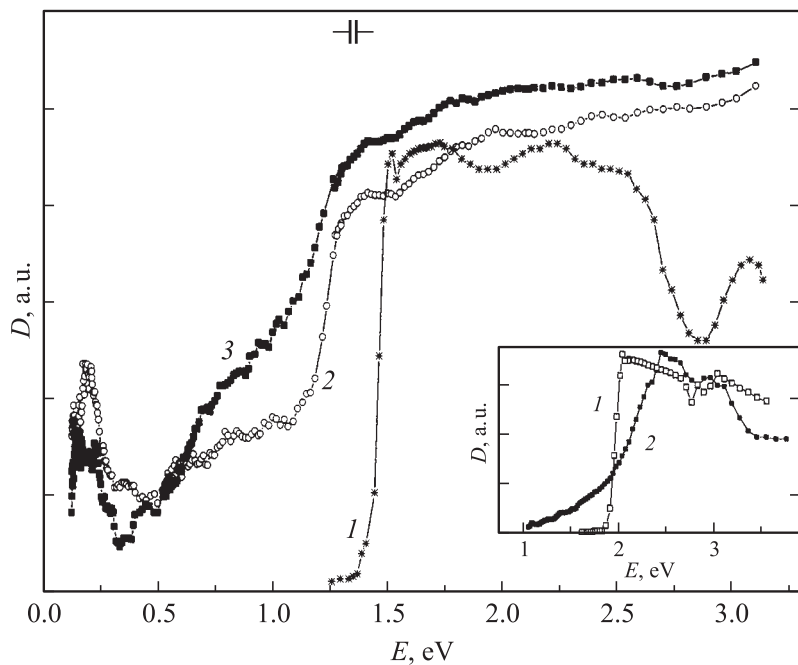


Рис. 1. Спектры оптической плотности (D) CuO при $T = 295$ К. Кривая 1 — монокристалл, 2 — нанопорошок, 3 — нанокерамика. Вставка — спектры Cu_2O при $T = 295$ К: кривая 1 — монокристалл, 2 — нанопорошок с размером кристаллитов 20 nm.

антиферромагнитного полупроводника CuO в нанокристаллическое состояние.

В области фундаментального поглощения в спектрах монокристаллов CuO проявляются особенности, связанные с оптическими переходами с переносом заряда. Край фундаментального поглощения в CuO формируется непрямыми разрешенными переходами с переносом заряда в кластерах CuO_4^{6-} из основного $\text{Cu}3d\text{--O}2p$ -гибридного состояния в чисто кислородные состояния $e_u(\pi)$ и при 300 К составляет $E_g = 1.446$ eV (кривая 1 на рис. 1) [9]. Различные дефекты в CuO приводят к образованию дырочных CuO_4^{5-} и электронных CuO_4^{7-} псевдо

ян-теллеровских полярных центров, которым отвечают соответственно переходы при энергиях ~ 0.2 и ~ 0.7 eV [1,14].

В отличие от многих дефектных полупроводников, в частности, монокристаллов CuO, облученных электронами [15], край поглощения нанокристаллических *n*-CuO не удается описать даже экспоненциальным законом Урбаха. В нанопорошках *n*-CuO происходит размытие и смещение края поглощения в область низких энергий на ~ 0.15 eV по отношению к E_g монокристаллов (кривая 2 на рис. 1). Край определялся по началу длинноволнового спада оптической плотности в области порога фундаментального поглощения. Отметим, что „красное смещение“ края поглощения наблюдалось ранее для нанокристаллического ферримагнитного Fe₂O₃ [16].

В низкоэнергетической части края имеет место сильный рост оптической плотности в виде плеча, центрированного при ~ 0.8 eV. Минимум поглощения приходится на энергию ~ 0.6 eV. Интенсивность полосы при 0.22 eV достигает половины интенсивности края поглощения. Ее величина существенно превышает коэффициент поглощения полосы при 0.22 eV в монокристаллах CuO [1].

Более значительные изменения формы края фундаментального поглощения произошли в нанокерамике *n*-CuO (кривая 3 на рис. 1). Величина оптической плотности полосы при 0.22 eV нанокерамики меньше интенсивности полосы в нанопорошках. Минимум поглощения в „окне прозрачности“ сместился в область низких энергий до ~ 0.35 eV и имеет меньшую оптическую плотность по сравнению с положением и величиной минимума оптической плотности нанопорошков *n*-CuO. Увеличение интенсивности полосы при ~ 0.8 eV привело к еще большему размытию края поглощения. Фактически, в нанокерамике имеет место смещение высокоэнергетического края „окна прозрачности“ в область малых энергий до эффективной величины $E_g^* \sim 0.6$ eV вследствие изменения спектра в области края фундаментального поглощения *n*-CuO. Отжиг нанокерамики на воздухе при 900°C приводит к рекристаллизации CuO до микронных размеров, и спектр поглощения крупнозернистой плотной керамики практически совпадает со спектрами монокристаллов и имеет $E_g = 1.43$ eV. При отжиге не происходило изменения химического состава CuO.

Причина столь сильного изменения спектров нанопорошков и нанокерамик *n*-CuO в области края фундаментального поглощения связана с высоким уровнем концентрации дефектов и микродеформациями, а

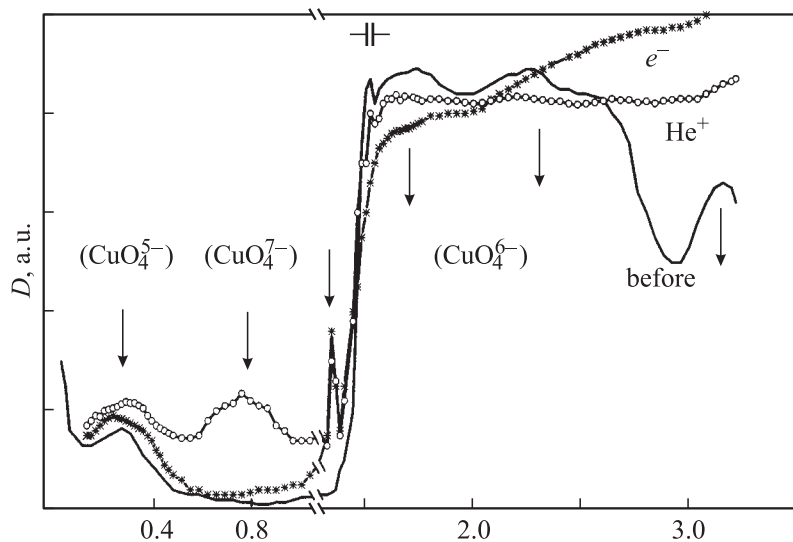


Рис. 2. Вид спектров поглощения монокристаллов CuO при комнатной температуре до облучения высокоэнергетическими частицами и после облучения электронами (e^-) и ионами (He^+). Стрелками показано положение полос поглощения.

также с особенностями поведения сильнокоррелированных материалов в нанокристаллическом состоянии. Заметные, но более слабые изменения спектров наблюдались нами также при создании радиационных дефектов в процессе облучения монокристаллов CuO высокоэнергетическими электронами и ионами (рис. 2). Облучение приводит к усилению полосы при 0.22 eV, обусловленной переходом ($^1A_{ig} \rightarrow ^1E_u$) в дырочных полярных центрах CuO_4^{5-} [14]. При облучении ионами He^+ появляется полоса при 0.8 eV, связанная с разрешением запрещенных оптических переходов в электронных центрах CuO_4^{7-} [1]. При облучении электронами появляется интенсивная резонансоподобная полоса при ~ 1.3 eV [15], такая же полоса обнаружена и в нанокерамике зернистостью ~ 60 nm и связывалась с проявлением поверхностных плазмонных (Ми)-резонансов на металлоподобных каплях в изолирующей матрице [17]. Микродеформации также приводят к размытию края поглощения. Все эти процессы усиливаются в нанокерамике

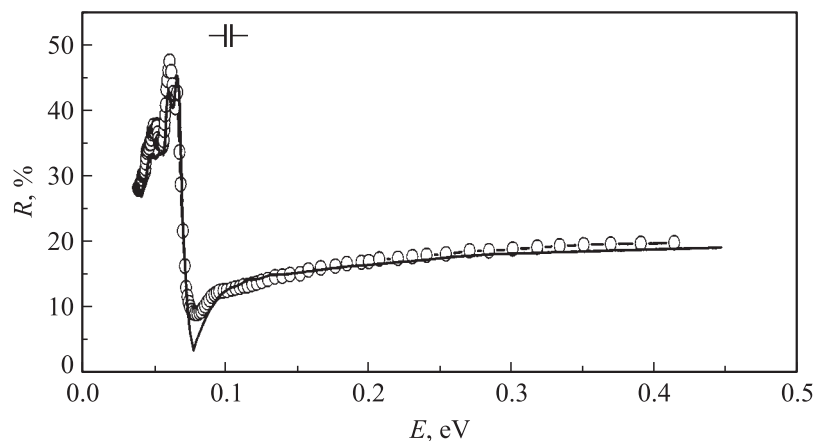


Рис. 3. Спектры отражения монокристалла (сплошная линия) и высокоплотной нанокерамики CuO (символы) при $T = 295$ К.

n -CuO, в результате чего происходит значительное уменьшение энергии высокоэнергетического края „окна прозрачности“.

Важным условием при создании материала для селективных поглотителей солнечной энергии является наличие малой величины R в области спектра выше 0.5 eV и большой величины R в ИК-области спектра. Рис. 3 демонстрирует близость коэффициентов отражения монокристалла и высокоплотной нанокерамики CuO. Минимум коэффициента отражения света ($\sim 9\%$) нанокерамики имеет место при 0.08 eV. При увеличении энергии величина отражения постепенно растет до 20% , что согласуется с ранее полученными нами данными на монокристаллах CuO, в которых отражение не превышало 25% при 1.5 eV [18]. Показатель преломления является практически одинаковым для нанокерамики и монокристалла CuO. Он меняется от $n = 2.7$ при 0.5 eV до $n = 2.85$ при 1.1 eV. Недостатком является небольшая величина отражения $\sim 40\%$ в области взаимодействия света с кристаллической решеткой при $E > 0.07$ eV. Однако, как показано в [8], коэффициент отражения при $E < 0.5$ eV можно увеличить до $\sim 90\%$ путем нанесения слоя CuO толщиной $0.8 \mu\text{m}$ на медь, вследствие чего выполняется условие получения большой величины отражения в ИК-области спектра. Таким образом, по сравнению с монокристаллами в нанокерамике n -CuO

высокоэнергетический край „окна прозрачности“ может быть уменьшен в три раза при неизменном показателе преломления в области энергий выше 0.5 eV и при сохранении отражательной способности монооксида меди, а нанесение нанокристаллического *n*-CuO в виде тонкого слоя на металлические поверхности позволяет использовать этот материал в качестве поглотителя солнечной энергии.

В заключение еще раз отметим, что путем создания наноматериалов на основе известных соединений можно модифицировать их спектральные характеристики в целях более эффективного использования в практике.

Авторы выражают благодарность С.В. Наумову, М.А. Уймину и А.А. Мысику за помощь в приготовлении и аттестации образцов.

Работа частично поддержана Программой ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ и грантом 04–03–034971.

Список литературы

- [1] Лошкарева Н.Н., Сухоруков Ю.П., Гижевский Б.А. и др. // ФТТ. 1998. Т. 40. В. 3. С. 419–424.
- [2] Hung-Hsiao Lin, Chin-Yuan Wang, Han C. Shih et al. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. N 10. P. 5889–5895.
- [3] Бару В.Г., Волкентейн Ф.Ф. // Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников. М.: Наука, 1978. 288 с.
- [4] Yermakov A.Ye., Feduschak T.A., Sedai V.S. et al. // JMMM. 2004. V. 272–276. P. 2445–2447.
- [5] Julifn Morales, Luis Sanchez, Francisco Martin et al. // Electrochimica Acta. 2004. V. 49. P. 4589–4597.
- [6] Agnihorti O.P., Crupba B.K. // Solar Selective Surfases. N.Y.: Wiley, 1981. 555 p.
- [7] Moss N.S. // Optical Properties of Semiconductors. London: Butterwarth. 1959.
- [8] Karlsson B., Ribbing C.G., Roos A. et al. // Phys. Scripta. 1982. V. 25. P. 826–831.
- [9] Сухоруков Ю.П., Лошкарева Н.Н., Москвин А.С. и др. // ЖЭТФ. 1995. Т. 108. В. 5(11). С. 1821–1830.
- [10] Гижевский Б.А., Козлов Е.А., Ермаков А.Е. и др. // ФММ. 2001. Т. 92. С. 52–57.
- [11] Шабанов И.Н., Ермаков А.Е., Трапезников В.А. и др. // ФММ. 1974. Т. 38. С. 38–42.
- [12] Екимов А.И., Онущенко А.А. // ФТТ. 1982. Т. 16. С. 1215–1224.
- [13] Reimann K., Syassen K. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 11113–11119.

- [14] Лошкарева Н.Н., Сухоруков Ю.П., Гижевский Б.А. и др. // ФТТ. 1995. Т. 37. № 2. С. 376–381.
- [15] Сухоруков Ю.П., Лошкарева Н.Н., Москвин А.С. и др. // ПЖТФ. 1998. Т. 24. В. 4. С. 7–12.
- [16] *Vassiliou John K., Mehrotra Vivek, W. Russell Michael et al.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. P. 5109–5116.
- [17] *Gizhevskii B.A., Sukhorukov Yu.P., Loshkareva N.N. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 499–507.
- [18] Самохвалов А.А., Лошкарева Н.Н., Сухоруков Ю.П. и др. // ПЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 8. С. 456–459.