

## НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СТЕКЛА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

© 2013 г. **В. П. Афанасьев\***, доктор техн. наук, **В. Н. Васильев\*\***, доктор техн. наук; **А. И. Игнатъев\*\***; **Е. В. Колобкова\*\***, доктор хим. наук; **Н. В. Никоноров\*\***, доктор физ.-мат. наук; **А. И. Сидоров\*\***, доктор физ.-мат. наук; **В. А. Цехомский\*\***, доктор хим. наук

\* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

\*\* Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: aisidorov@qip.ru

Проведен сравнительный анализ люминесценции и поглощения стекол с молекулярными кластерами серебра, селена и нанокристаллами хлорида меди и сульфида кадмия с точки зрения спектральной даун-конверсии коротковолнового излучения Солнца в спектральный интервал максимальной эффективности фотоэлектрического преобразователя солнечного элемента. Показано, что при соответствующем подборе люминесцентных центров в стекле может быть обеспечено эффективное преобразование ультрафиолетового и фиолетового излучений в спектральную область 450–700 нм, что в перспективе позволит уменьшить количество каскадов в солнечном элементе.

**Ключевые слова:** люминесценция, стекло, молекулярный кластер, квантовая точка, солнечная энергетика.

Коды OCIS: 160 4670, 160 2540, 160 2750, 160 4236

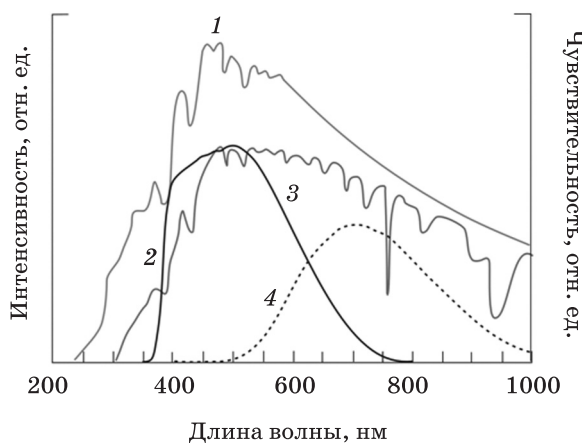
Поступила в редакцию 15.05.2013

### Введение

Солнечная энергетика в настоящее время является одной из наиболее интенсивно развивающихся отраслей электроэнергетики [1]. Большой потенциал развития этой ветви альтернативной энергетики обусловлен такими факторами, как необходимость обеспечения национальной энергобезопасности, возобновляемость источника энергии и рост стоимости ископаемых источников энергии. Солнечная энергетика имеет и другие уникальные преимущества – энергия Солнца доступна всем, практически неисчерпаема, а процесс ее преобразования в электрическую энергию не оказывает негативного влияния на окружающую среду.

В электрогенерирующих системах, где солнечная энергия преобразуется в электри-

ческую, конструкция солнечных элементов определяется требованием максимально эффективного преобразования всего солнечного спектра. Однако спектральная область эффективного преобразования света фотоэлектрическим преобразователем (ФЭП) ограничена. Одним из подходов для увеличения коэффициента полезного действия ФЭП является создание двух- и трехкаскадных солнечных элементов, преобразующих более широкий интервал солнечного спектра [2]. В качестве примера на рис. 1 приведен спектр излучения Солнца и спектральные зависимости эффективности преобразования тонкопленочных ФЭП на основе аморфного водородированного кремния  $\alpha$ -Si:H и микрокристаллического кремния  $\mu$ c-Si:H. Конструкция двухкаскадного солнечного элемента, сформированного на стеклянных подложках, схематично показана на рис.



**Рис. 1.** Спектры излучения Солнца в верхних слоях атмосферы (1) и на уровне моря (2). Спектральные зависимости эффективности преобразования ФЭП на основе  $\alpha$ -Si:H (3) и  $\mu$ -Si:H (4).

2. Из рис. 1 видно, что каждый тип ФЭП обеспечивает эффективное преобразование излучения лишь в ограниченной области спектра. Для повышения эффективности преобразования может быть использовано спектральное разделение излучения [3]. Однако в этом случае существенно усложняется конструкция солнечного элемента и увеличиваются его габариты. Альтернативным подходом является спектральное преобразование длинноволнового и коротковолнового излучений Солнца в спектральную область максимальной эффективности ФЭП.

Для преобразования инфракрасного излучения в видимую область спектра может быть использована ап-конверсия в средах с ионами редкоземельных металлов [4]. Преобразование коротковолнового излучения в видимую область спектра (даун-конверсия) может быть осуществлено с помощью люминесцентных сред. Такими средами могут быть органические красители, обладающие высоким квантовым выходом. Однако красители со временем выцветают и деградируют под действием ультрафиолетового (УФ) излучения. Более перспективными являются неорганические люминесцентные среды на основе активированных стекол, стеклокерамик и кристаллов. К достоинствам кристаллических материалов можно отнести высокий квантовый выход стоксовой и антистоксовой люминес-



**Рис. 2.** Структура двухкаскадного тонкопленочного солнечного элемента [2].

ценции, высокая механическая и термическая прочность кристаллов. Однако высокая стоимость кристаллических материалов, а также узкие полосы поглощения и возбуждения ограничивают применение этих материалов для солнечных элементов. В свою очередь, люминесцентные стекла, которые могут быть органически включены в структуру ФЭП (рис. 2), занимают более привлекательную нишу среди люминофоров для солнечных батарей. К их достоинствам можно отнести низкую стоимость по сравнению с кристаллическими материалами, высокие эксплуатационные характеристики: механическую и термическую прочность, химическую устойчивость, оптическую прочность (особенно к воздействию ионизирующих излучений, в том числе УФ). Кроме того, они высоко технологичны, включая возможность мелко- и крупнотоннажного производства. В производстве люминесцентных стекол возможно использование технологий прессования, формования и напыления, а также вытяжки волокна и проведения ионного обмена или твердотельной диффузии для создания волноводных структур. Технология этих стекол позволяет рост металлических наночастиц и нанокристаллов на поверхности или в объеме стеклообразной матрицы, а также управление размером, концентрацией, формой и анизотропией этих наночастиц и нанокристаллов. Люминесцентные

стекла обладают широкими полосами возбуждения люминесценции в коротковолновой и УФ областях спектра. Если активатор (например, ионы редкоземельных или переходных металлов) входит в кристаллическую фазу (например, в случае стеклокерамик), то спектрально-люминесцентные свойства такого материала близки к характеристикам люминесцентных кристаллов-аналогов.

Требования к стеклам применительно к использованию в солнечных элементах можно сформулировать следующим образом: они должны иметь высокую яркость люминесценции в полосе максимальной эффективности преобразования, широкую полосу возбуждения люминесценции в фиолетовой и УФ областях спектра, низкий коэффициент поглощения в видимой области спектра. Вместе с этим они должны быть устойчивы к воздействию УФ излучения, быть механически, химически и термостойкими и технологичными.

Люминесцентные свойства силикатных стекол с нанокристаллами полупроводников известны давно, но продолжают интенсивно исследоваться и в настоящее время [см., например, 5–7]. Интенсивную люминесценцию в стеклах в видимой области спектра обеспечивают нанокристаллы ZnS, ZnSe, CdS, CdSe и ряда других полупроводников. Спектральная полоса люминесценции таких квантовых точек может быть смещена по спектру при изменении их размера, а поглощение в видимой области может регулироваться как размером нанокристаллов, так и их концентрацией.

В стеклах могут быть сформированы молекулярные кластеры и нанокристаллы благородных металлов, а также молекулярные кластеры других элементов и соединений. Люминесцентные свойства стекол, содержащих молекулярные кластеры и нанокристаллы серебра и золота, изучались, например, в работах [8, 9]. Однако использование стекол с нанокристаллами благородных металлов в ФЭП невыгодно. Это связано с тем, что металлические наночастицы обладают плазмонным резонансом, приводящим к появлению плазмонной полосы поглощения в спектре поглощения стекла. Плазмонные полосы поглощения нанокристаллов серебра в стекле лежат в спектральной области 400–500 нм

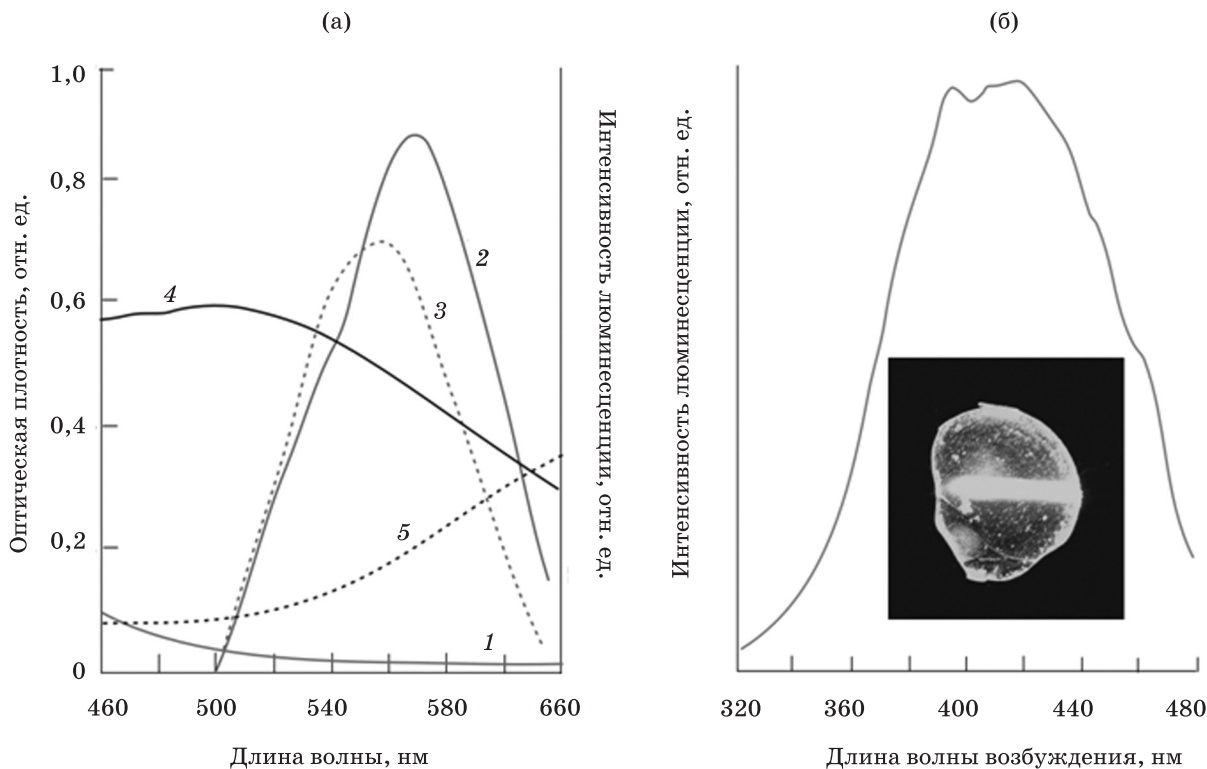
[8], золота – 500–600 нм [8]. В результате этого происходит интенсивное окрашивание стекла. Например, стекла с нанокристаллами серебра имеют окраску от желтой до темно-коричневой в зависимости от размера и концентрации нанокристаллов. Стекла с нанокристаллами золота окрашены в красный цвет. Полосы поглощения наночастиц золота и серебра перекрывают спектральную область чувствительности ФЭП и снижают эффективность его работы. Поэтому для ФЭП выгодно использовать стекла с молекулярными кластерами серебра или золота ( $Ag_n$ ,  $Au_n$ ,  $n < 10$ ), обладающими люминесценцией и слабо влияющими на поглощение стекла в видимой области спектра.

Целью настоящей работы было изучение возможности спектрального преобразования коротковолнового излучения в область максимальной эффективности ФЭП для стекол различного состава, активированных молекулярными кластерами, а также нанокристаллами полупроводников. Для этого было проведено исследование спектров люминесценции и поглощения стекол, содержащих молекулярные кластеры серебра и селена, а также нанокристаллы хлорида меди и сульфида кадмия, и сопоставление этих характеристик со спектральной зависимостью эффективности преобразования ФЭП.

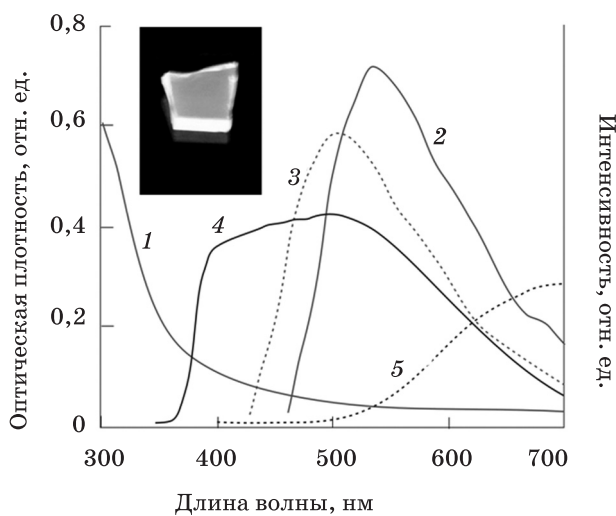
Спектральные измерения осуществлялись на волоконном спектрометре EPP2000-UVN-SR (*StellarNet*) при возбуждении люминесценции полупроводниковым лазером с длиной волны  $\lambda = 405$  нм и ртутной лампой ( $\lambda = 365$  нм), а также на спектрофлуориметре MPF-44A с возбуждением люминесценции излучением ксеноновой лампы, пропущенным через монохроматор. Спектры поглощения стекол измерялись на спектрофотометре *Carry500 (Varian)*. Измерения проводились при комнатной температуре.

#### Оксифторидные стекла с молекулярными кластерами серебра

В работе исследовались оксифторидные стекла, имеющие следующий состав:  $SiO_2$ - $AlF_3$ - $PbF_2$ - $CdF_2$ - $ZnF_2$  с добавкой  $AgNO_3$  [10]. Стекла были изготовлены на кафедре «Технологии стекла» СПб ГТИ (ТУ).



**Рис. 3.** Спектры оптической плотности (1) и люминесценции (2, 3) оксифторидного стекла с молекулярными кластерами серебра ( $2 - \lambda_{\text{exc}} = 405$  нм,  $3 - \lambda_{\text{exc}} = 365$  нм); спектральные зависимости эффективности преобразования ФЭП на основе  $\alpha$ -Si:H (4) и  $\mu$ c-Si:H (5) – а. Спектр возбуждения люминесценции на длине волны 510 нм (б). На вставке – фотография люминесценции образца стекла,  $\lambda_{\text{exc}} = 405$  нм.



**Рис. 4.** Спектральные зависимости оптической плотности (1) и интенсивности люминесценции (2, 3) ФТР стекла с молекулярными кластерами серебра ( $2 - \lambda_{\text{exc}} = 405$  нм,  $3 - \lambda_{\text{exc}} = 365$  нм). Спектральные зависимости эффективности преобразования ФЭП на основе  $\alpha$ -Si:H (4) и  $\mu$ c-Si:H (5). На вставке – фотография люминесценции образца стекла,  $\lambda_{\text{exc}} = 365$  нм.

Молекулярные кластеры серебра формировались уже при синтезе стекла и при его охлаждении. Причиной восстановления атомарных и молекулярных ионов серебра до нейтральных атомов и молекул является создание для ионов фторидной матрицы серебра слабой восстановительной среды [10]. Образцы стеклов имели слабовыраженную бледно-желтую окраску и интенсивную люминесценцию при возбуждении излучением с  $\lambda < 440$  нм.

На рис. 3 приведены спектры оптической плотности, люминесценции и возбуждения люминесценции оксифторидного стекла с молекулярными кластерами серебра. Из рисунка видно, что заметный рост поглощения начинается при  $\lambda < 420$  нм (рис. 3а, кривая 1). Стекло имеет широкую полосу люминесценции (рис. 3а, кривая 2), охватывающую спектральный интервал 420–600 нм (по уровню 20%). Оно обладает широким спектром возбуждения люминесценции (рис. 3б), который лежит в спектральном диапазоне 360–480 нм и имеет максимум в интервале 400–420 нм.



Максимум интенсивности люминесценции попадает в область чувствительности ФЭП на основе  $\alpha$ -Si:H и  $\mu$ c-Si:H. При изменении длины волны возбуждения максимум интенсивности люминесценции смещается по спектру (рис. 3а, кривые 2, 3). Поэтому при возбуждении люминесценции широкополосным излучением происходит уширение полосы люминесценции. Облучение оксифторидного стекла ртутной лампой ДРШ-240, дающей широкий спектр излучения от 300 до 1000 нм, в течение 30 мин не привело к заметному изменению спектра и интенсивности люминесценции.

Спектральный анализ показал, что вклад в люминесценцию оксифторидного стекла вносят нейтральные атомы серебра и нейтральные молекулярные кластеры  $Ag_2$ ,  $Ag_3$  и  $Ag_4$  [11]. Следует также отметить, что свой вклад могут вносить и кластеры типа  $Ag_nO$  и  $Ag_nF$ . Стабильные кластеры  $Ag_nO$  ( $n = 1-7$ ) и  $Ag_nF$  ( $n = 2-4$ ) на теоретическом уровне описаны в работах [12, 13]. Доля вклада в люминесценцию кластеров различного типа варьируется при изменении длины волны возбуждения [11].

Таким образом, оксифторидные стекла с молекулярными кластерами серебра позволяют эффективно преобразовывать широкополосное излучение из спектрального диапазона 360–480 нм в область максимума эффективности ФЭП на основе  $\alpha$ -SiC:H/ $\alpha$ -Si:H. Квантовый выход люминесценции молекулярных кластеров серебра может достигать 60% в зависимости от типа кластеров [14]. Достоинством оксифторидных стекол является возможность введения в них ионов серебра высокой концентрации (до 8 мол %). Это дает возможность повысить яркость люминесценции без существенного увеличения поглощения в видимой области спектра.

#### Фототерморелаксационные стекла с молекулярными кластерами серебра

Для проведения исследований были синтезированы фототерморелаксационные (ФТР) стекла системы  $Na_2O-Al_2O_3-ZnO-SiO_2-NaF-NaCl$ , содержащие  $Ag_2O$ , фотосенсибилизатор –  $CeO_2$  и восстановитель –  $Sb_2O_3$  [см. например, 15]. Стекла были изготовлены на кафедре «Оптоинформационных техно-

логий и материалов» СПб НИУ ИТМО. Непосредственно после синтеза серебро в стекле находится в ионном состоянии ( $Ag^+$ ,  $Ag_n^{m+}$ ). Такое стекло не имеет выраженных полос поглощения в видимой области спектра, бесцветно и обладает очень слабой люминесценцией в видимой области. Для перевода ионов в нейтральное состояние стекло облучают УФ излучением в полосе поглощения ионов  $Ce$  ( $\lambda = 309$  нм). При этом в нем появляются свободные электроны, которые могут быть захвачены атомарными и молекулярными ионами серебра [16]. После этого стекло приобретает слабовыраженную бледно-желтую окраску и интенсивную люминесценцию при возбуждении излучением с  $\lambda < 420$  нм [17].

На рис. 4 представлены спектры оптической плотности, люминесценции и возбуждения люминесценции ФТР стекла с молекулярными кластерами серебра. Из рисунка видно, что заметный рост поглощения начинается при  $\lambda < 400$  нм (рис. 4а, кривая 1). Полоса люминесценции (рис. 4а, кривая 2) охватывает спектральный интервал 500–650 нм и ее максимум попадает в область максимальной чувствительности ФЭП на основе  $\alpha$ -Si:H и  $\mu$ c-Si:H. Стекло обладает широким спектром возбуждения люминесценции, который, как и у оксифторидного стекла, лежит в спектральном диапазоне 360–480 нм и имеет максимум в интервале 400–420 нм (рис. 3б). При изменении длины волны возбуждения максимум интенсивности люминесценции смещается по спектру (рис. 4а, кривые 2, 3). Облучение ФТР стекла ртутной лампой ДРШ-240 в течение 30 мин не привело к заметному изменению спектра и уменьшению интенсивности люминесценции. В данном случае УФ облучение является полезным фактором, так как приводит к появлению новых нейтральных атомов и молекул серебра. Вклад в люминесценцию ФТР стекла вносят нейтральные атомы серебра и нейтральные молекулярные кластеры  $Ag_2$ ,  $Ag_3$  и  $Ag_4$  [17]. Как и в оксифторидном стекле вклад в люминесценцию ФТР стекла могут вносить и кластеры типа  $Ag_nO$ ,  $Ag_nF$  и  $Ag_nCl$ . Стабильные кластеры  $Ag_nCl$  ( $n = 2-7$ ) описаны в работе [18].

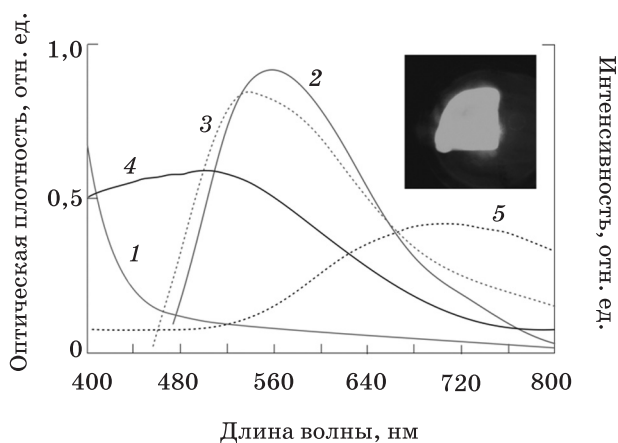
Таким образом, ФТР стекла с молекулярными кластерами серебра позволяют эффективно преобразовывать широкополосное излучение из спектрального интервала

360–420 нм в область максимума эффективности ФЭП. Ширина полосы возбуждения и яркость люминесценции, в данном случае, несколько меньше, чем у оксифторидных стекол. Это связано с меньшей концентрацией серебра в стекле. Однако ФТР стекла более технологичны по сравнению с оксифторидными, не склонны к кристаллизации, химически стойкие и могут быть синтезированы в больших объемах. К сожалению, в ФТР стекло невозможно ввести высокую концентрацию ионов серебра (не более 0,2 мол %  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) при традиционном синтезе, так как при более высокой концентрации  $\text{Ag}_2\text{O}$  повышается вероятность возникновения нанокристаллов серебра уже в процессе синтеза стекла. Это приводит к уменьшению яркости люминесценции и существенному увеличению поглощения в видимой области спектра. В то же время, молекулярные кластеры серебра в ФТР стекле можно создавать УФ излучением локально как на поверхности, так и в объеме материала и таким образом управлять распределением люминесцентных центров в стекле. Концентрация серебра в данном типе стекол может быть многократно увеличена методом низкотемпературного ионного обмена [19]. Дополнительным достоинством ФТР стекол, в которые серебро введено методом ионного обмена, явля-

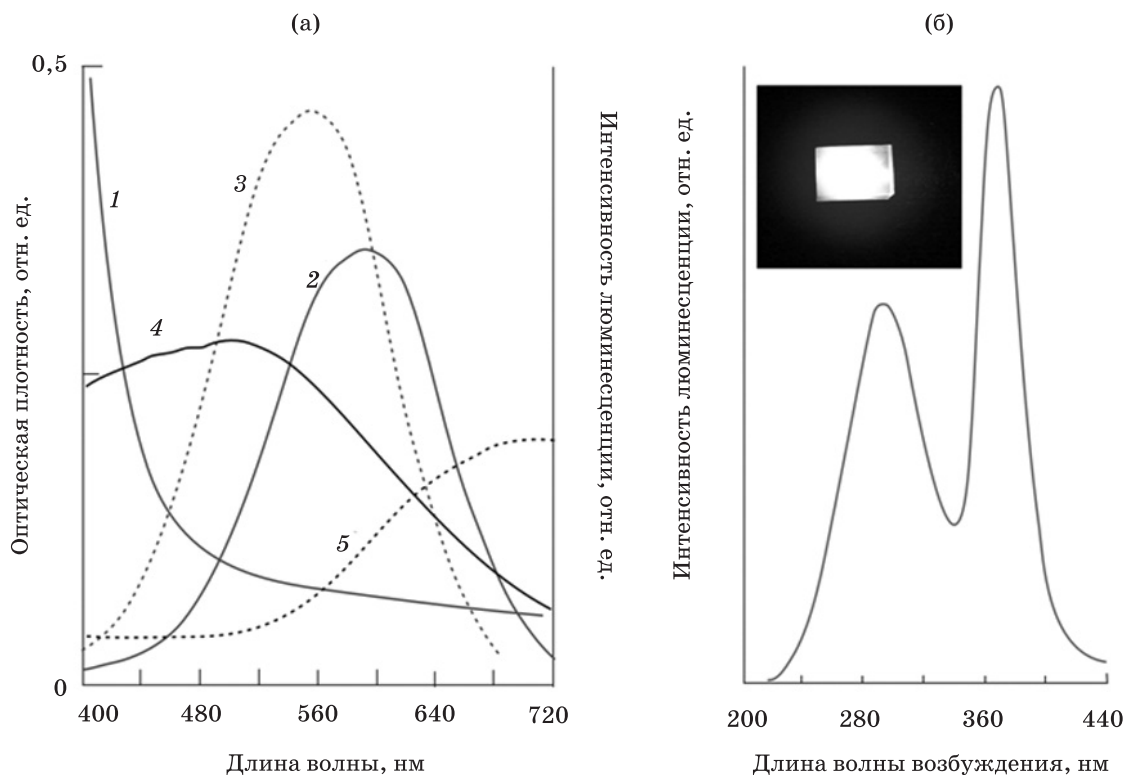
ется формирование в этом случае планарного оптического волновода, обладающего люминесцентными свойствами, в приповерхностном слое стекла. Тогда это стекло может быть использовано в солнечных элементах на основе люминесцентных волноводных концентраторов излучения [20].

#### Фторфосфатные стекла с молекулярными кластерами селена

Фторфосфатные стекла относятся к классу слабо кристаллизующихся легкоплавких стекол с температурой синтеза 950–1100 °С. Они могут быть изготовлены в виде пластин со стороной до 200 мм и толщиной до 10 мм. Плотность подобных стекол – 3,5 г/см<sup>3</sup>. Фторфосфатные стекла используются как матрицы для выращивания нанокристаллов  $\text{CdS}(\text{Se})$  и  $\text{PbS}(\text{Se})$  методом термоиндуцированной кристаллизации. Эксперименты, проведенные в настоящей работе, показали, что до термообработки и на ранних ее стадиях такие стекла, содержащие ионы селена, обладают интенсивной люминесценцией в видимой области спектра. В работах [21–23] исследованы подобные стекла методом XAFS и сделано предположение о существовании в исходном стекле халькогенидных нанокластеров, являющихся зародышами для роста нанокристаллов  $\text{MeS}(\text{Se})$ . Если проводить аналогию с фторфосфатными стеклами, активированными селенидом свинца, то можно предположить, что до термообработки и на ранних ее стадиях также происходит формирование связей  $\text{Se-Se}$  и образование молекулярных кластеров  $\text{Se}_n$ , а также молекулярных кластеров  $(\text{PbSe})_n$  ( $n < 5$ ). Их присутствие в стекле и определяет возникновение интенсивной люминесценции. Следует отметить, что концентрация селена или серы во фторфосфатных стеклах предложенного авторами настоящей статьи состава значительно выше, чем в разработанных ранее стеклах силикатных систем. Это подтверждается увеличением поглощения в максимуме первого экситонного перехода от 3–5 см<sup>-1</sup> у силикатных стекол до 6–15 см<sup>-1</sup> во фторфосфатных стеклах разработанного состава. Стекла были изготовлены на кафедре «Технологии стекла»



**Рис. 5.** Спектральные зависимости оптической плотности (1) и интенсивности люминесценции (2, 3) фторфосфатного стекла с молекулярными кластерами селена (2 –  $\lambda_{\text{exc}} = 405$  нм, 3 –  $\lambda_{\text{exc}} = 365$  нм). Спектральные зависимости эффективности преобразования ФЭП на основе  $\alpha\text{-Si:H}$  (4) и  $\mu\text{-Si:H}$  (5). На вставке – фотография люминесценции образца стекла,  $\lambda_{\text{exc}} = 405$  нм.



**Рис. 6.** Спектры поглощения (1) и люминесценции (2, 3) калиевоалюмоборатного стекла с молекулярными кластерами и нанокристаллами хлорида меди ( $2 - \lambda_{\text{exc}} = 405$  нм,  $3 - \lambda_{\text{exc}} = 365$  нм); спектральные зависимости эффективности преобразования ФЭП на основе  $\alpha$ -Si:H (4) и  $\mu$ c-Si:H (5) – а. Спектр возбуждения люминесценции на длине волны 500 нм (б). На вставке – фотография люминесценции образца стекла,  $\lambda_{\text{exc}} = 405$  нм.

СПб ГТИ (ТУ) и имели следующий состав:  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{ZnF}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{PbF}_2-\text{AlF}_3-\text{NaF}$  с добавкой  $\text{PbSe}$ . Термообработка стекла не проводилась.

На рис. 5 приведены спектры оптической плотности и люминесценции фторфосфатного стекла с молекулярными кластерами селена. Из рисунка видно, что заметный рост поглощения начинается при  $\lambda < 440$  нм (рис. 5а, кривая 1). Полоса люминесценции (рис. 5а, кривая 2) при возбуждении излучением с длиной волны  $\lambda_{\text{exc}} = 405$  нм охватывает спектральный диапазон 480–700 нм и ее максимум попадает в область чувствительности ФЭП на основе  $\alpha$ -Si:H и  $\mu$ c-Si:H. Коротковолновая часть полосы люминесценции расположена в области чувствительности ФЭП на основе  $\alpha$ -Si:H, а длинноволновая – в области чувствительности ФЭП на основе  $\mu$ c-Si:H. При возбуждении люминесценции излучением с  $\lambda_{\text{exc}} = 365$  нм максимум люминесценции незначительно смеща-

ется в коротковолновую область (рис. 5а, кривая 3).

Таким образом, фторфосфатные стекла с молекулярными кластерами селена позволяют эффективно преобразовывать широкополосное излучение из спектрального интервала 360–410 нм в область максимума эффективности ФЭП.

#### Калиевоалюмоборатные стекла с молекулярными кластерами и нанокристаллами хлорида меди (I)

Калиевоалюмоборатные стекла с  $\text{CuCl}$  были изготовлены на кафедре «Оптоинформационных технологий и материалов» СПб НИУ ИТМО и имели следующий исходный состав:  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Cu}_2\text{O}-\text{NaCl}$  [24, 25]. Стекла содержали малые добавки восстановителей  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . В зависимости от концентрации восстановителей окраска

стекло варьировалась от бледно-зеленой до бесцветной. Стекла подвергались термообработке при температуре 300–380 °С в течение 5–10 ч. При этом формируются как молекулярные кластеры  $\text{Cu}_n\text{X}_m$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{Cl}$ ), так и нанокристаллы  $\text{CuCl}$ . В отличие от фотохромных стекол с нанокристаллами  $\text{CuCl}$ , в которых происходит обратимый рост поглощения под действием света [26], калиевоалюмооборатные стекла не обладают фотохромным эффектом [25]. В то же время, как показали наши эксперименты, подобные стекла имеют интенсивную люминесценцию в видимой области спектра. Поэтому они представляют интерес для спектрального преобразования излучения в солнечных элементах.

На рис. 6 приведены спектры оптической плотности, люминесценции и возбуждения люминесценции калиевоалюмооборатного стекла с нанокристаллами  $\text{CuCl}$ . Из рисунка видно, что заметный рост поглощения начинается при  $\lambda < 450$  нм (рис. 6а, кривая 1). Полоса люминесценции при  $\lambda_{\text{exc}} = 365$  нм (рис. 6а, кривая 2) охватывает спектральный диапазон 440–640 нм. Коротковолновая часть полосы люминесценции попадает в область чувствительности ФЭП на основе  $\alpha\text{-Si:H}$ , а длинноволновая – в область чувствительности ФЭП на основе  $\mu\text{-Si:H}$ . При  $\lambda_{\text{exc}} = 405$  нм люминесценция происходит в полосе 500–680 нм с максимумом, соответствующим  $\lambda = 600$  нм. Спектр возбуждения люминесценции (рис. 6б) состоит из двух полос с максимумами, соответствующими  $\lambda = 280$  нм и 370 нм. Широкополосная люминесценция в видимой области калиевоалюмооборатных стекол с хлоридом меди (I) обусловлена наличием в матрице стекла люминесцентных центров в виде молекулярных кластеров  $\text{Cu}_n\text{Cl}_m$  и  $\text{Cu}_n\text{O}_m$  ( $n, m = 2\text{--}10$ ) [27]. Возможность существования подобных кластеров подтверждается также теоретическими работами, в которых получены стабильные конфигурации кластеров  $\text{Ag}_n\text{O}$  ( $n = 1\text{--}7$ ) [12],  $\text{Ag}_n\text{Cl}$  ( $n = 2\text{--}7$ ) [15] и  $\text{Cu}_n\text{CO}$  ( $n = 1\text{--}9$ ) [28]. При изменении длины волны возбуждения максимум интенсивности люминесценции смещается по спектру (рис. 6а, кривые 2, 3). Облучение калиевоалюмооборатного стекла с нанокристаллами  $\text{CuCl}$  ртутной лампой ДРШ-240 в течение 30 мин не привело к заметному из-

менению спектра и интенсивности люминесценции.

Таким образом, калиевоалюмооборатные стекла с молекулярными кластерами и нанокристаллами  $\text{CuCl}$  позволяют эффективно преобразовывать широкополосное излучение из спектрального интервала 260–410 нм в область максимума эффективности ФЭП. К недостаткам подобных стекол относятся их относительно низкая химическая стойкость и необходимость защиты от воздействия влажной атмосферы. Поэтому они представляют интерес для малогабаритных ФЭП с защитой от атмосферного воздействия.

### Оксифторидные и силикатные стекла с нанокристаллами сульфида кадмия

Стекла с нанокристаллами сульфида кадмия представляют значительный интерес для солнечной энергетики. Это вызвано высоким квантовым выходом нанокристаллов сульфидов и селенидов кадмия и цинка, который может превышать 70% [7], что приближает их по эффективности спектрального преобразования к органическим красителям. В зависимости от размера нанокристаллов сульфида кадмия и их концентрации окраска стекол может изменяться от бледно-желтой до ярко-оранжевой. Так при уменьшении размера нанокристалла  $\text{CdS}$  от 3 до 1,5 нм край фундаментальной полосы поглощения смещается с  $\lambda = 430$  нм на 390 нм [29]. При уменьшении размера нанокристаллов полоса люминесценции также смещается в коротковолновую область спектра. Это дает возможность совмещать полосу люминесценции с областью максимальной эффективности ФЭП различных типов. Так в работе [30] показано, что использование в солнечном элементе на основе  $\text{GaAs}$  полимерной пленки с квантовыми точками  $\text{CdS}$  эффективность может быть увеличена до 18,9%. Уменьшение размеров нанокристаллов сульфида кадмия возможно путем уменьшения температуры и времени термообработки стекол, а также при снижении концентрации кадмия и серы в исходном стекле.

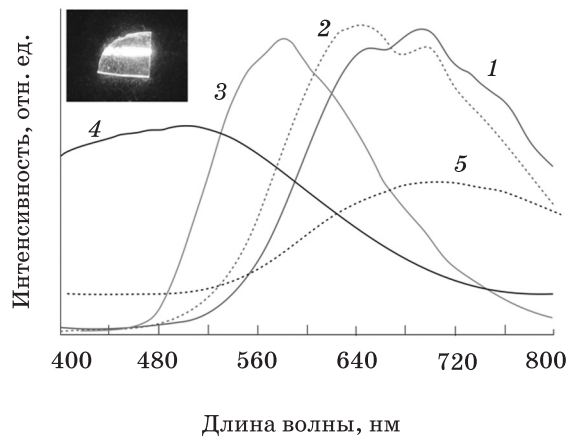
В данном разделе, в качестве примера, описаны люминесцентные свойства оксифторидных и силикатных стекол с нанокри-



сталлами сульфида кадмия. Оксифторидные и силикатные стекла с добавкой CdS были синтезированы на кафедре «Технологии стекла» СПб ГТИ (ТУ). Для формирования в них кристаллической фазы (нанокристаллов CdS) проводилась их термообработка. Изменение температуры и времени термообработки позволяло управлять размером нанокристаллов в конечном продукте – стекле.

На рис. 7 приведены спектры люминесценции оксифторидного (кривые 1, 2) и силикатного (кривая 3) стекол с нанокристаллами сульфида кадмия. Различие в спектральном положении полос люминесценции вызвано меньшим размером нанокристаллов CdS в силикатном стекле. Нанокристаллам CdS, имеющим диаметр около 4 нм (боровский радиус экситона CdS равен 3 нм), соответствуют кривые 1 и 2. Коротковолновая часть полосы люминесценции силикатного стекла попадает в область чувствительности ФЭП на основе  $\alpha$ -Si:H, а длинноволновая – ФЭП на основе  $\mu$ c-Si:H. Оксифторидное стекло имеет чрезвычайно широкую полосу люминесценции – более 250 нм. Ее максимум при  $\lambda_{\text{exc}} = 405$  и 365 нм попадает в область чувствительности ФЭП на основе  $\mu$ c-Si:H. В перспективе это дает возможность уменьшить количество каскадов преобразования в солнечном элементе. У силикатного стекла спектральная ширина полосы люминесценции меньше, а максимум люминесценции соответствует  $\lambda = 570$  нм. При уменьшении длины волны возбуждения полосы люминесценции смещаются в область более коротких длин волн. Большая ширина полос люминесценции стекол с нанокристаллами CdS обусловлена переходами с глубоких ловушечных уровней, возникающих за счет дефектной структуры переходного слоя стекло–квантовая точка. Исходные стекла, не прошедшие термообработку и не содержащие нанокристаллов CdS(Se), также обладают люминесценцией в желтой области спектра, которая связана с присутствием в стекле халькогенидных молекулярных кластеров.

Перспективность стекол с нанокристаллами сульфида кадмия определяется появлением возможности управления спектральным положением полосы люминесценции и ее совмещения с областью максимальной эффективности ФЭП различных типов.



**Рис. 7.** Спектральные зависимости интенсивности люминесценции оксифторидного стекла с нанокристаллами сульфида кадмия – 1, 2 ( $1 - \lambda_{\text{exc}} = 405$  нм,  $2 - \lambda_{\text{exc}} = 365$  нм), силикатного стекла с нанокристаллами сульфида кадмия – 3 ( $\lambda_{\text{exc}} = 405$  нм); спектральные зависимости эффективности преобразования ФЭП на основе  $\alpha$ -Si:H (4) и  $\mu$ c-Si:H (5). На вставке – фотография люминесценции образца оксифторидного стекла,  $\lambda_{\text{exc}} = 405$  нм.

## Выводы

Рассмотрены перспективы использования в солнечной энергетике новых люминесцентных стекол с молекулярными кластерами и нанокристаллами металлов и полупроводников для преобразования коротковолнового излучения Солнца в видимую область спектра. Показано, что оксифторидные и силикатные фототерморефрактивные стекла с молекулярными кластерами серебра позволяют эффективно преобразовывать широкополосное излучение из спектрального интервала 360–405 нм в область чувствительности ФЭП на основе  $\alpha$ -Si:H и  $\mu$ c-Si:H. Особое внимание заслуживают фототерморефрактивные стекла, поскольку молекулярные кластеры серебра можно создавать УФ излучением в материале локально и таким образом управлять пространственным распределением люминесцентных центров. Достоинством стекол с молекулярными кластерами селена является высокая интенсивность люминесценции в широкой спектральной полосе. Калиевоалюмоборатные стекла с нанокристаллами хлорида меди (I),

обладающие широкополосной люминесценцией, перспективны для малогабаритных солнечных элементов. Основными достоинствами стекол с нанокристаллами сульфида кадмия являются широкополосная и интенсивная люминесценция, широкая полоса возбуждения люминесценции и возможность управления спектральным положением максимума люминесценции с помощью изменения размера нанокристаллов. Важной особенностью всех рассмотренных стекол является возможность введения в них ионов редкоземельных металлов (например, ионов эрбия). Это позволит обеспечить в одном материале как даун-конверсию, т. е. преобразование УФ излучения в видимую область спектра, так и ап-конверсию, т. е. преобразование инфракрасного излучения в видимое.

Таким образом, можно сделать вывод, что применение новых люминесцентных стекол в тонкопленочной солнечной энергетике в перспективе может повысить эффективность фотоэлектрического преобразования солнечной энергии в электрическую, а также позволит уменьшить количество каскадов фотоэлектрического преобразования.

Авторы выражают благодарность Т.А. Шахвердову и А.М. Клыкковой за участие в проведении экспериментов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 г. (контракт П412 12.05.2010, Минобрнауки РФ) и государственного контракта 16.526.12.6017 Минобрнауки РФ и СПб НИУ ИТМО (тема № 411403).

\* \* \* \* \*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Де Роза А. Возобновляемые источники энергии. Физико-технические основы. М.: Издательский дом МЭИ, 2010. 704 с.
2. Thin-film silicon solar cells / Ed. by Shah A. Lausanne: EPFL Press, 2010. 430 p.
3. Хвостиков В.П., Власов А.С., Сорокина С.В., Потапович Н.С., Тимошина Н.Х., Шварц М.З., Андреев В.М. Высокоэффективный ( $\eta = 39,6\%$ , AM 1,5D) каскад фотопреобразователей в системе со спектральным расщеплением солнечного излучения // ФТП. 2011. Т. 45. В. 6. С. 810–815.
4. Zhang J.J., Dai S.X., Wang G.N. Investigation of upconversion luminescence in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped tellurite glasses and fibers // Phys. Lett. A. 2005. V. 345. № 4–6. P. 409–414.
5. Nirmal M., Dabbousi B.O., Bawendi M.B., Macklin J.J., Trautman J.K., Harris T.D., Brus L.E. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals // Nature. 1996. V. 383. P. 802–804.
6. Tittel J., Gohde W., Koberling F., Basche T., Kornowski A., Weller H., Eychmuller A. Fluorescence spectroscopy of single CdS nanocrystals // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 3013–3019.
7. Олейников В.А., Суханова А.В., Набиев И.Р. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине // Рос. нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 160–173.
8. Eichelbaum M., Rademann K., Hoell A., Tatchev D.M., Weigel W., Stoßer R., Pacchioni G. Photoluminescence of atomic gold and silver particles in soda-lime silicate glasses // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 135701-1–135701-6.
9. Karthikeyan B. Fluorescent glass embedded silver nanoclusters: An optical study // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 114313-1–114313-5.
10. Колобкова Е.В., Мелехин В.Г., Пенюгин А.Н. Оптическая стеклокерамика на основе фторсодержащих силикатных стекол, активированных редкоземельными ионами // Физ. и хим. стекла. 2008. Т. 33. № 1. С. 12–19.
11. Колобкова Е.В., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Шахвердов Т.А. Люминесценция молекулярных кластеров серебра в оксифторидных стеклах // Опт. и спектр. 2013. Т. 114. № 2. С. 260–264.
12. Zhou J.Z.-H., Wang W.-N., Fan K.-N. Density functional study of the interaction of molecular oxygen with small neutral and charged silver clusters // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 421. P. 448–451.
13. Cuong N.T., Tikhomirov V.K., Chibotaru L.F., Stesmans A., Rodríguez V.D., Nguyen M.T., Moshchalkov V.V. Experiment and theoretical modeling of the luminescence of silver nanoclusters dispersed in oxyfluoride glass // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. P. 174108-1–174108-7.
14. Sharma J., Yeh H.-C., Yoo H., Werner J.H., Martinez J.S. A complementary palette of fluorescent silver nanoclusters // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 3280–3282.

15. *Игнатьев А.И., Нащекин А.В., Неведомский В.М., Подсвилов О.А., Сидоров А.И., Соловьев А.П., Усов О.А.* Особенности формирования наночастиц серебра в фототерморефрактивных стеклах при электронном облучении // *ЖТФ*. 2011. Т. 81. В. 5. С. 75–80.
16. *Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Tsekhomskii V.A.* Silver nanoparticles in oxide glasses: technologies and properties // В кн. “Silver nanoparticles” / Ed. by Perez D.P. Vukovar, Croatia: In-Tech, 2010. 334 p. (P. 177–201).
17. *Игнатьев А.И., Никонов Н.В., Сидоров А.И., Шахвердов Т.А.* Влияние ультрафиолетового облучения и термообработки на люминесценцию молекулярных кластеров серебра в фото-термо-рефрактивных стеклах // *Опт. и спектр.* 2013. Т. 114. № 5. С. 838–844.
18. *Zhao S., Li Z.-H., Wang W.-N., Fan K.-N.* Density functional study of the interaction of chlorine atom with small neutral and charged silver clusters // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. P. 144701-1–144701-5.
19. *Tervonen A., West B.R., Honkanen S.* Ion-exchanged glass waveguide technology: a review // *Opt. Eng.* 2011. V. 50. P. 071107-1–071107-15.
20. *de Boer D.K.G., Broer D.J., Debije M. G., Keur W., Meijerink A., Ronda C.R., Verbunt P.P.C.* Progress in phosphors and filters for luminescent solar concentrators // *Opt. Exp.* 2012. V. 20. P. 395–405.
21. *Hayes T.M., Lurio L.B., Olson P.J., Persens P.D.* XAS study of CdS nanocrystals formed in glass // *Phys. B.* 1995. V. 208–209. P. 585–586.
22. *Demourges A., Greaves G.N., Bilsborrow R., Baker G., Sery A., Speit B.* XAFS study of CdSe quantum dots in silicate glass // *Nuclear Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* 1997. V. 97. № 1–4. P. 166–168.
23. *Alves M.C.M., Alves O.L., Barbosa L.S., Craievich A.F., Ramos A., Traverse A.* XAFS study of CdTe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> semiconductor glass composites // *J. De Phys. IV.* 1997. V. 7. № C2. P. 2. P. 1251–1252.
24. *Ким А.А., Никонов Н.В., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Ширишев П.С.* Нелинейно-оптические эффекты в стеклах с нанокристаллами хлорида меди // *Письма в ЖТФ*. 2011. Т. 37. № 9. С. 22–28.
25. *Голубков В.Н., Ким А.А., Никонов Н.В., Цехомский В.А., Ширишев П.С.* Выделение наноразмерных кристаллов CuBr и CuCl в калиевоалюмооборатных стеклах // *Физ. и хим. стекла*. 2012. Т. 38. С. 303–307.
26. *Dotsenko A.V., Glebov L.B., Tsekhomsky V.A.* Physics and chemistry of photochromic glasses. N.-Y.: CRC Press LLC, 1998. 190 p.
27. *Никонов Н.В., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Шахвердов Т.А.* Широкополосная люминесценция меди в калиево-алюмо-боратных стеклах // *Опт. и спектр.* 2013. Т. 114. № 3. С. 417–421.
28. *Poater A., Duran M., Jaque P., Toro-Labbe A., Sola M.* Molecular structure and bonding of copper cluster monocarbonyls Cu<sub>n</sub>CO (*n* = 1–9) // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 6526–6531.
29. *Wang Y., Herron N., Mahler W., Suna A.* Linear- and nonlinear optical properties of semiconductor clusters // *J. Opt. Soc. Am. B.* 1989. V. 6. № 4. P. 808–813.
30. *Lin C.-C., Chen H.-C., Tsai Y. L., Han H.-V., Shih H.-S., Chang Y.-A., Kuo H.-C., Yu P.* Highly efficient CdS-quantum-dot-sensitized GaAs solar cells // *Opt. Exp.* 2012. V. 20. № S2. P. A319–A326.