



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



INSTYTUT METALURGII
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
im. Aleksandra Krupkowskiego
Polskiej Akademii Nauk

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Badanie nanostruktur plazmonicznych do zastosowań w fotowoltaice

Zbigniew Starowicz

Promotor: dr hab. Marek Lipiński, prof. PAN

Promotor pomocniczy: dr inż. Kazimierz Drabczyk

Institut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej

Polskiej Akademii Nauk

Ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

—• Interdyscyplinarne studia doktoranckie z zakresu inżynierii materiałowej z wykładowym językiem angielskim •—

Institut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk

Ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, tel. + 48 (12) 295 28 28, faks. + 48 (12) 295 28 04

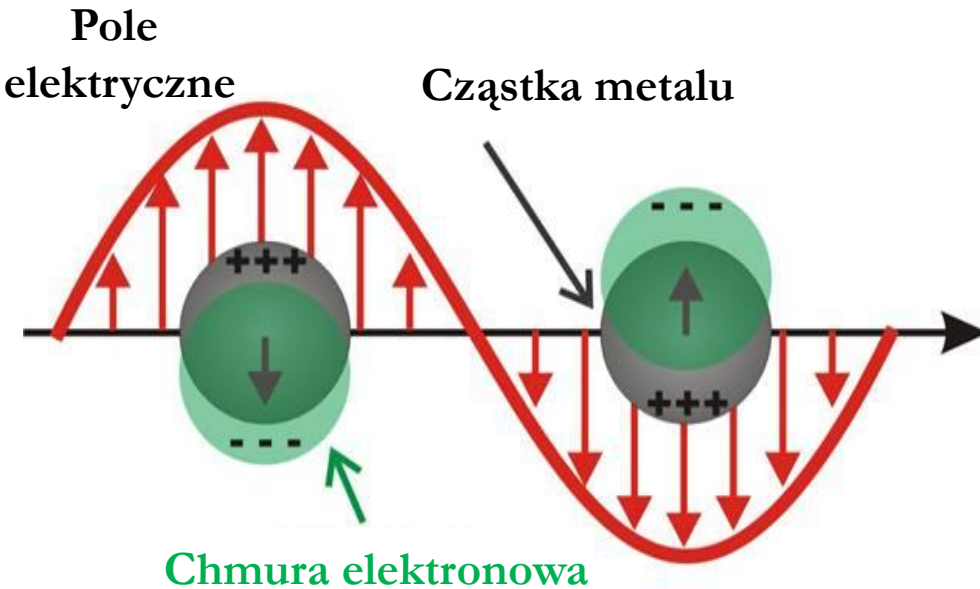
<http://www.imim-phd.edu.pl/>

Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Plan prezentacji

- I. Wprowadzenie teoretyczne
- II. Możliwości zastosowania w fotowoltaice
- III. Symulacje i próby wytworzenia nanostruktur plazmonicznych
- IV. Inne przykłady zastosowań

I. Własności nanocząstek metali



<http://willets.cm.utexas.edu/Images>

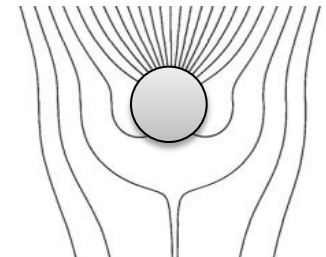
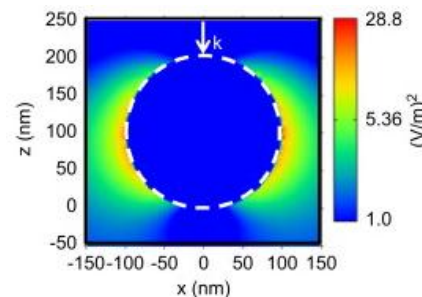
Metale, które przedstawiają najlepsze własności w zakresie światła widzialnego to:

- srebro,
- złoto,
- aluminium,
- miedź,
- pallad.

Plazmony to kolektywne oscylacje swobodnych elektronów w metalu.

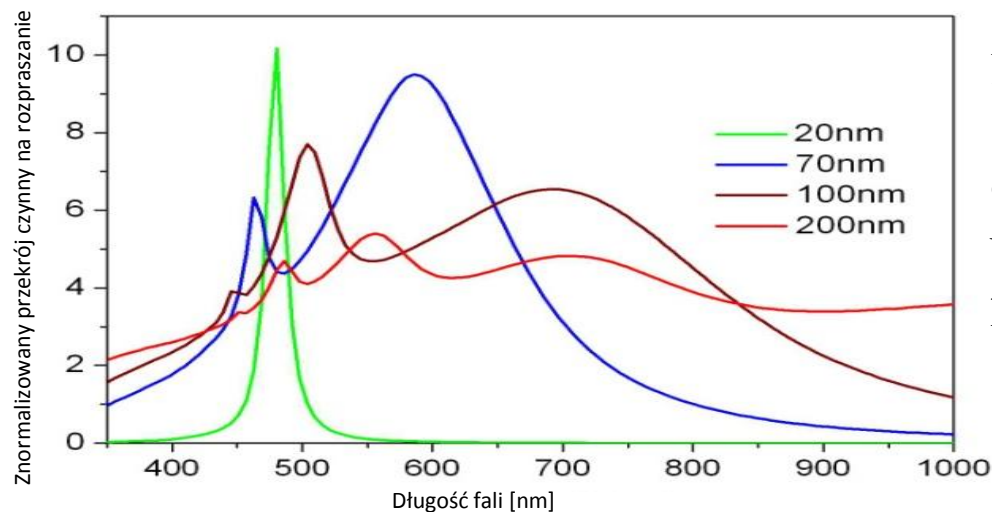
Dla pewnych częstotliwości fali wzbudzającej oscylacje te cechuje duża amplituda i występuje tzw. rezonans plazmonowy.

W przypadku oddziaływania ze światłem mamy do czynienia z dwoma efektami: wzmacnieniem bliskiego pola elektrycznego oraz **rozpraszaniem światła**.



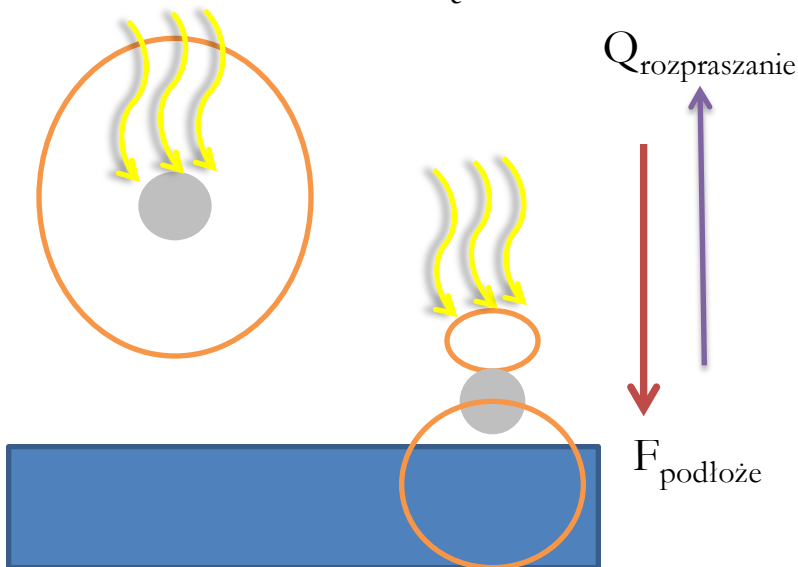
I.

Rozpraszanie światła przez nanosfery na przykładzie srebra (teoria Mie)



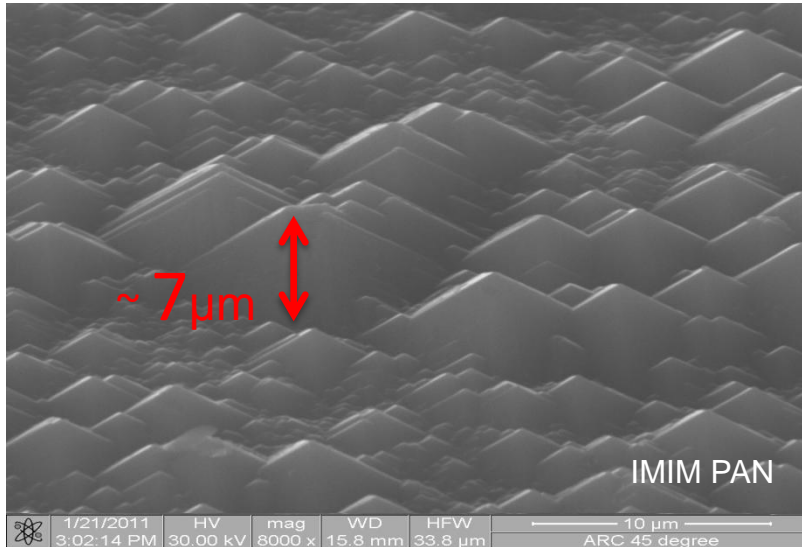
Pojedyncza cząstka jest w stanie rozproszyć światło z obszaru kilkukrotnie większego od niej samej. Poza rozpraszaniem występuje także absorpcja części promieniowania.

Ostateczne własności optyczne takiej cząstki determinuje rodzaj metalu, kształt, wielkość oraz medium otaczające (na rysunku medium o $n = 2$ np. TiO_2) – dlatego mogą być one zmieniane w szerokim zakresie częstotliwości.

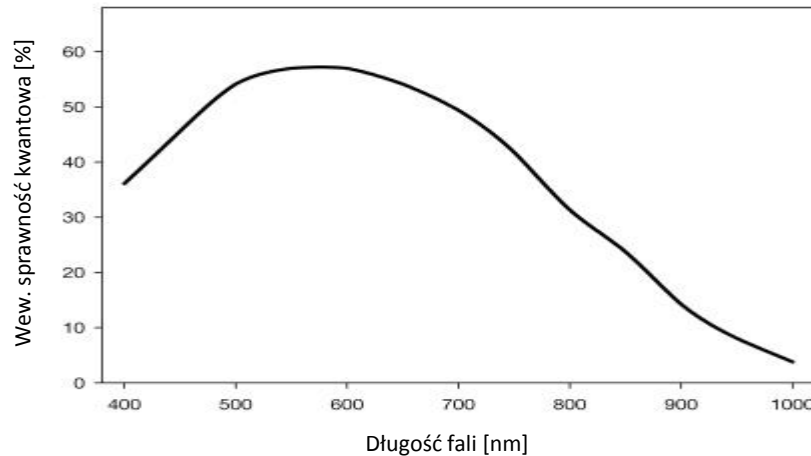


Znajdując kompromis pomiędzy wielkością przekroju czynnego a ilością światła trafiającą do podłoża, można wytworzyć skuteczną strukturę przeciw odbiciową w skali nano.

II. Wykorzystanie w fotowoltaice



Całkowita grubość cienkowarstwowego ogniwa słonecznego nie przekracza kilku mikrometrów.



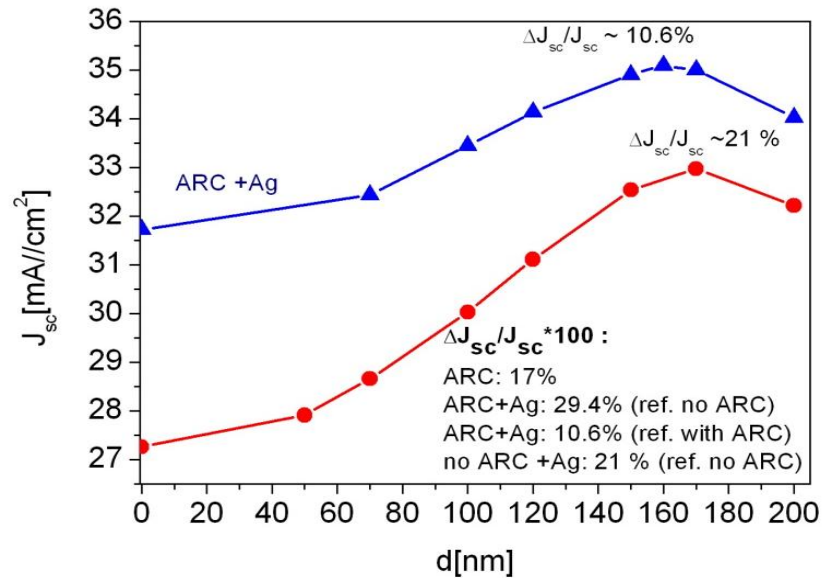
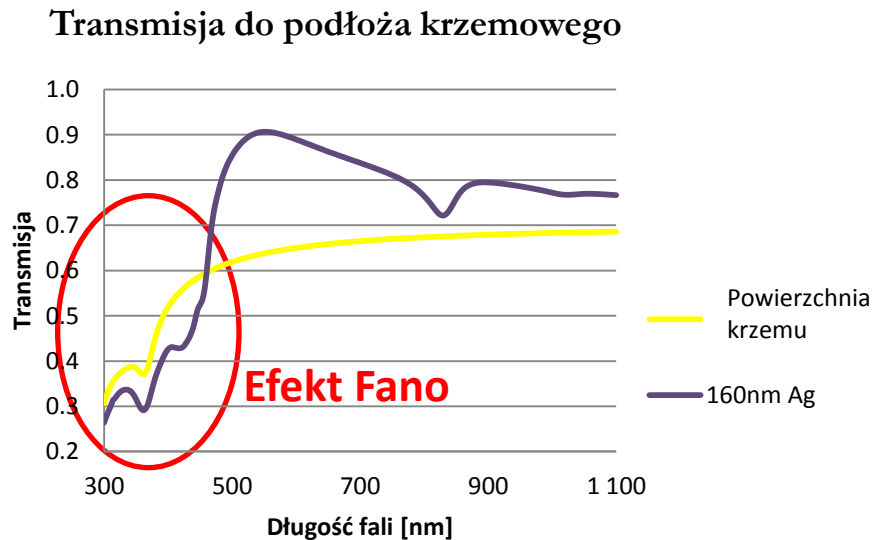
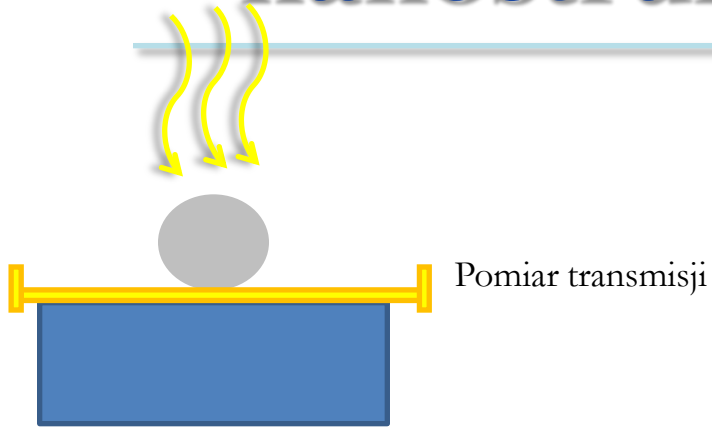
Straty na transmisji światła zwłaszcza dla promieniowania długofalowego.

Dzięki możliwościom zmian własności cząstek w szerokim zakresie możliwe jest ich wykorzystanie zarówno na przedniej, jak i tylnej powierzchni ogniwa.

Założenia pracy doktorskiej

- ❖ Wyznaczeni własności optycznych metalicznych nanocząstek plazmonicznych poprzez symulacje komputerowe,
- ❖ Wytworzenie nanostruktury plazmonicznej z wykorzystaniem różnych technik umożliwiających sterowanie jej własnościami i dalsza optymalizacja,
- ❖ Aplikacja do ogniw słonecznych.

III. Symulacje i próby wytworzenia nanostruktur plamonicznych



Aby otrzymać efekt od nanocząstek trzeba uzyskać gęstość rozmieszczenia rzędu $10^8/\text{cm}^2$ – czyli kilkanaście procent pokrycia powierzchni.

III. Podłoże dielektryczne TiO₂

Prekursorem warstwy jest substancja ciekła o składzie :

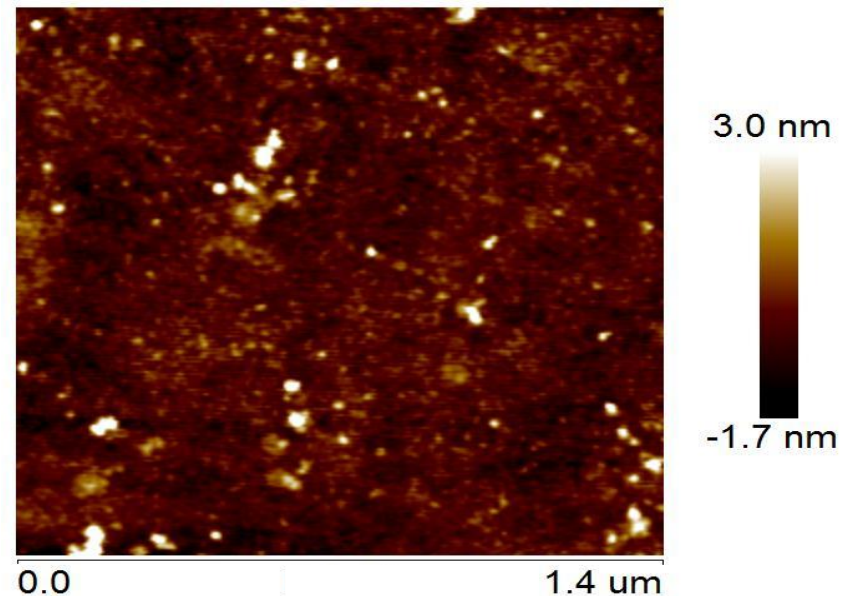
- 50ml alk. etylowy,
- 1ml of 40% kwasu solnego,

- 5ml ortotytanianu tetraetylu.

Po rozwirowaniu powstaje warstwa o grubości kilkudziesięciu nanometrów.

Warstwa następnie jest wygrzewana 200°C przez 10 minut.

Zmieniając koncentrację roztworu i szybkość rozwirowania można łatwo otrzymać warstwy o grubościach kilkadziesiąt do sto nanometrów.

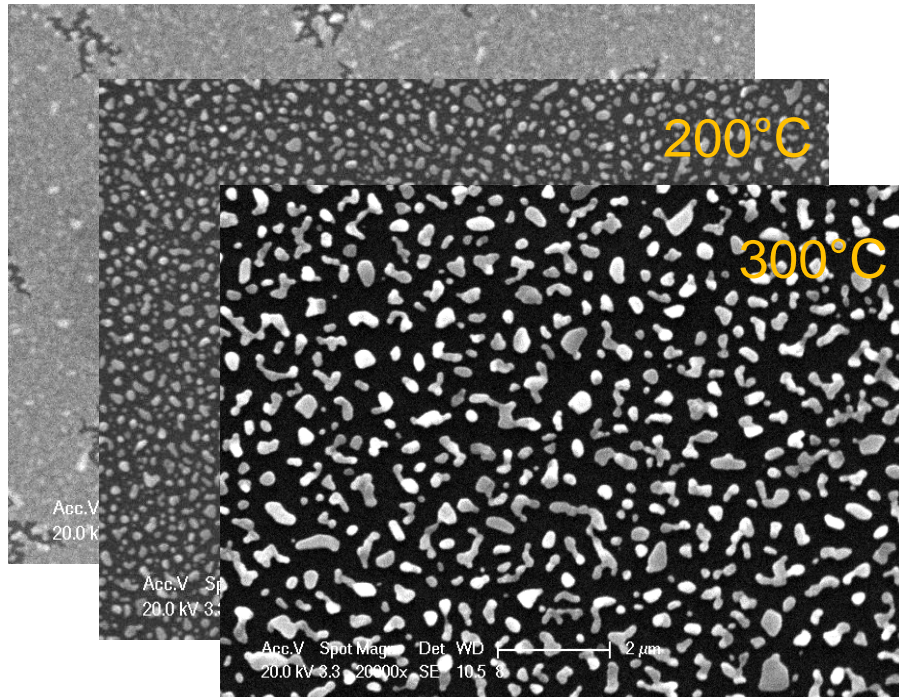


- ❖ Warstwa często zawiera mikro defekty o znikomym znaczeniu,
- ❖ Powierzchnia takiej warstwy TiO₂ jest słabo zwilżalna.

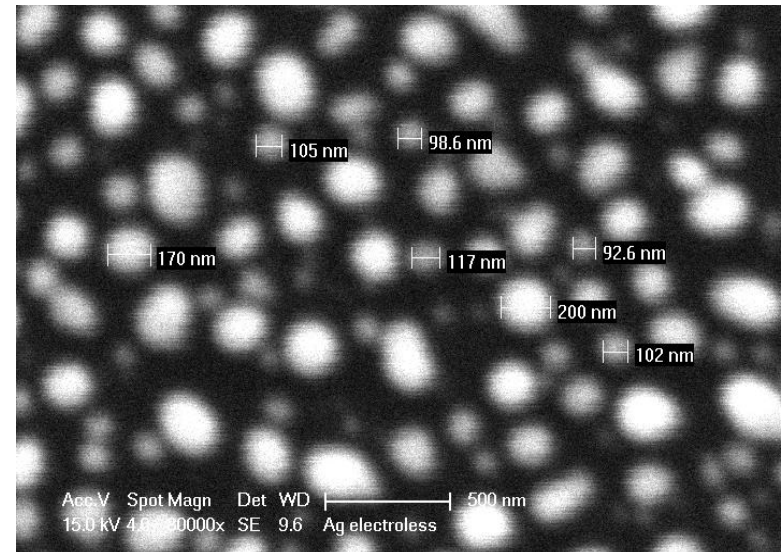
III.

Metoda pękających cienkich warstw

Naparowana warstwa srebra o grubości $\sim 11 - 20$ nm wygrzewana w ochronnej atmosferze.



Bezprądowe osadzanie srebra:

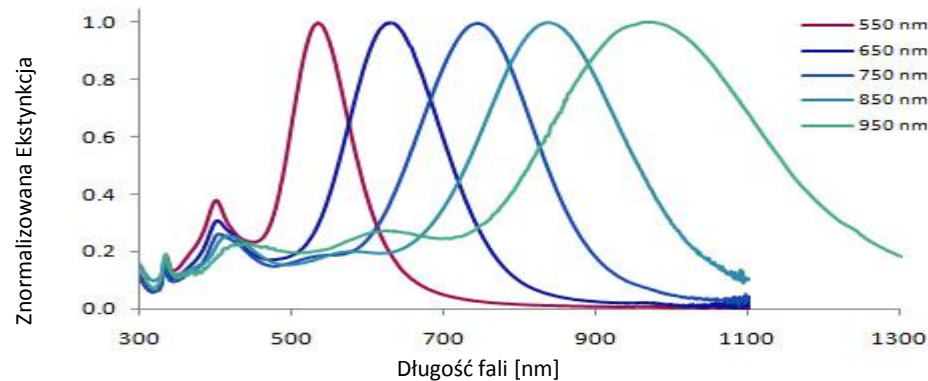
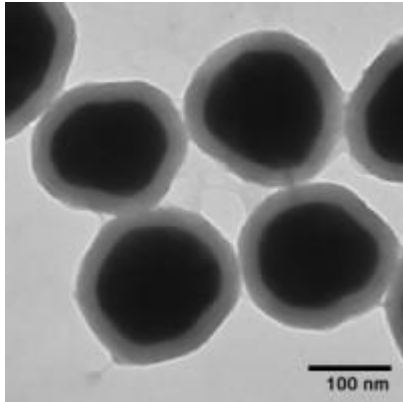


- ✚ Po zapewnieniu jednakowych warunków grzewczych, prosta metoda
- ✚ Zapewnia dużą gęstość cząstek
- ✚ Półsferyczny kształt cząstek.
- ✚ Reakcja srebrzenia powszechnie stosowana w przemyśle

- Rozrzut wielkości cząstek i uśredniony efekt
- Ograniczone możliwości kontroli
- Możliwe interakcje między cząstkami.
- Niejednorodne zarodkowanie przy metodzie bezprądowej i brak precyzyjnej kontroli grubości.

III.

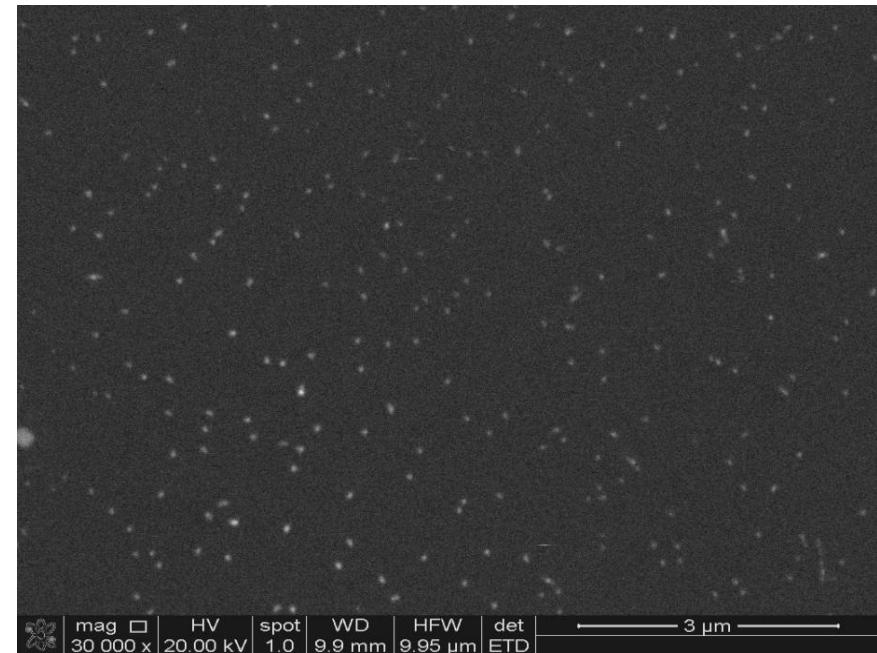
Roztwory kolidalne



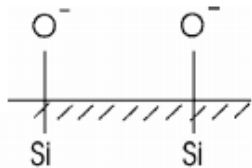
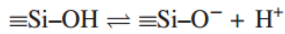
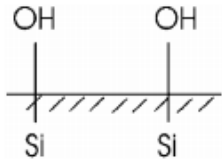
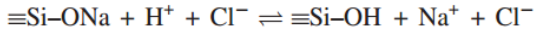
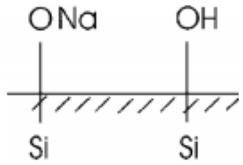
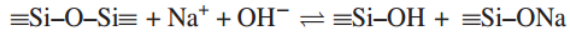
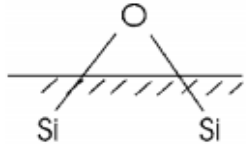
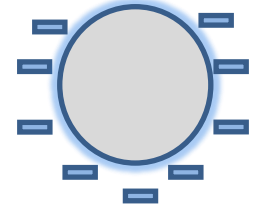
nonocomposix.com

Spin coating – rozwirowanie roztworu na próbce.
Po kilkukrotnym wstrzykiwaniu roztworu na wirującą płytkę udało się osiągnąć następującą nanostrukturę

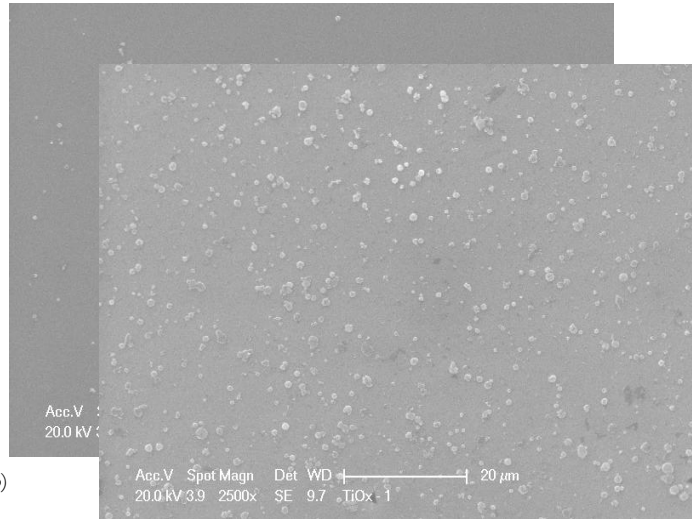
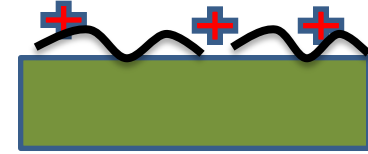
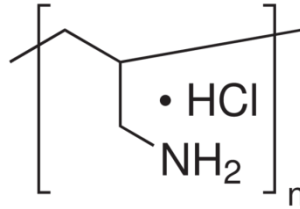
- + Roztwory koloidalne pozwalają na znacznie lepszą kontrolę własności cząstek
- Trudność w otrzymaniu dużej gęstości cząstek
- Materialy, na których osadza się cząstki są często hydrofobowe



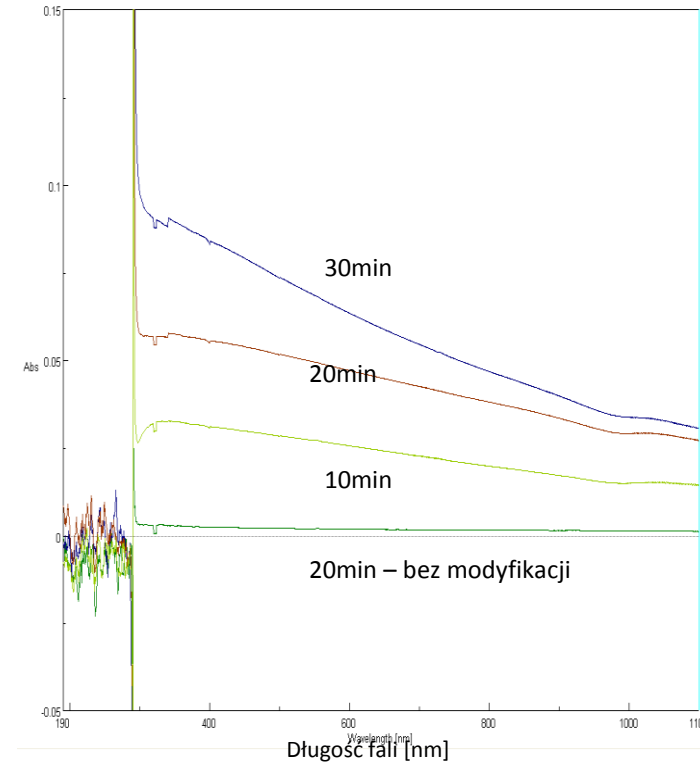
III. Modyfikacja ładunku powierzchniowego



mer PAH



Absorbancja w szkle

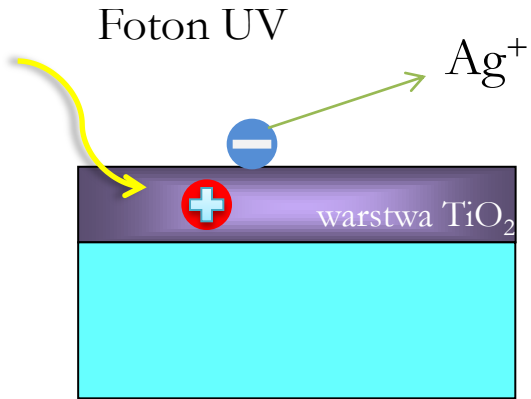


+ Dobra kontrola adsorpcji w zależności od czasu jej trwania

Metoda dosyć czasochłonna

III.

Osadzanie fotochemiczne

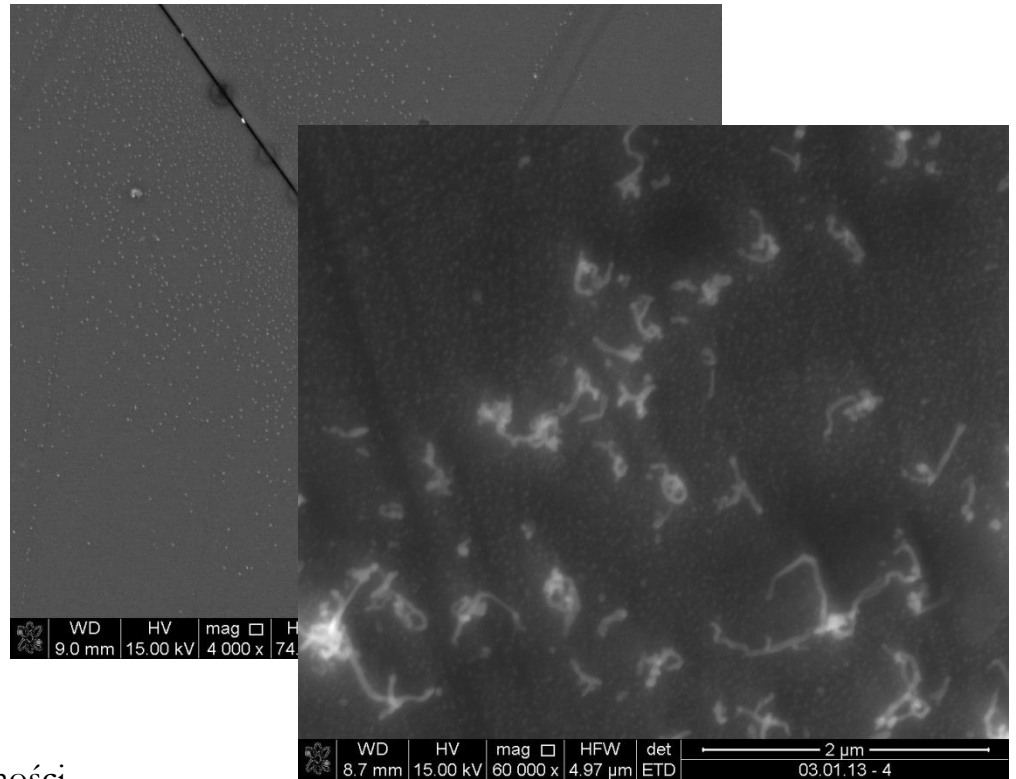


Kationy srebra dostarczane są przez zanurzenie płytki w roztworze wodnym AgNO_3 o stężeniu zaledwie **0,1 – 5 mM**

Parametry wpływające na mikrostrukturę to czas i natężenie naświetlania oraz stężenie roztworu

- + Małe zużycie materiału
- + Łatwe przystosowanie do produkcji

- Jak na razie proces nie skontrolowany
- Konieczne wyeliminowanie mikro niejednorodności.



III.

Dalsze plany badawcze

1. Dopracowanie metod osadzania :

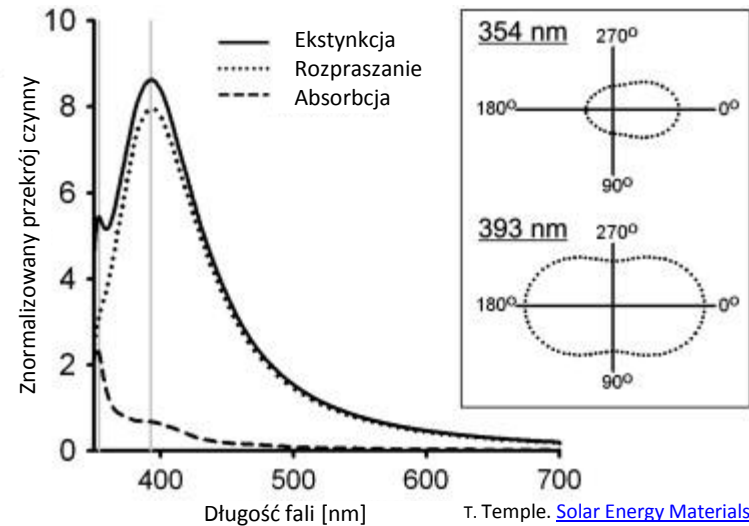
- powtarzalny sposób wygrzewania cienkich warstw i dalsza charakteryzacja,
- osadzanie mniejszych cząstek na zmodyfikowanej powierzchni,
- przebadanie otrzymanych próbek i zamiana lasera na lampę UV.

2. Badania optyczne – wyznaczenie współ. transmisji, odbicia i absorpcji

3. Symulacje komputerowe:

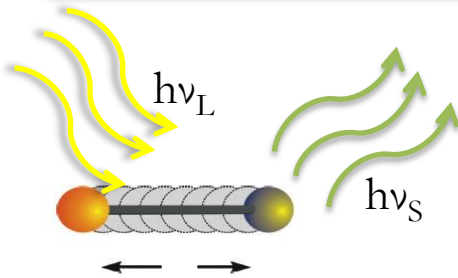
- Szczegółowe badania własności cząstek
- Optymalizacja grubości podłoża dielektrycznego
- Modelowanie otrzymanych struktur

4. Aplikacja do ogniw słonecznych



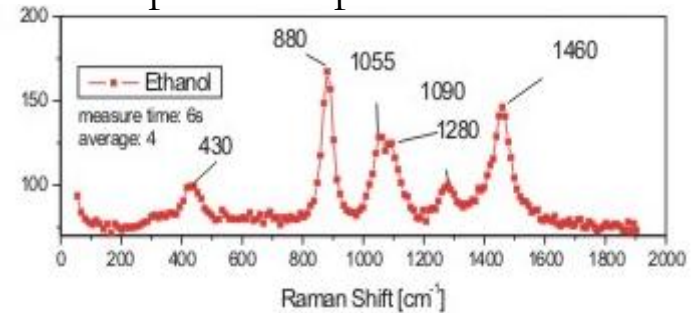
IV.

Inne zastosowania



$$h\nu_S = h\nu_L + /- h\nu_M$$

Spektroskopia Ramana



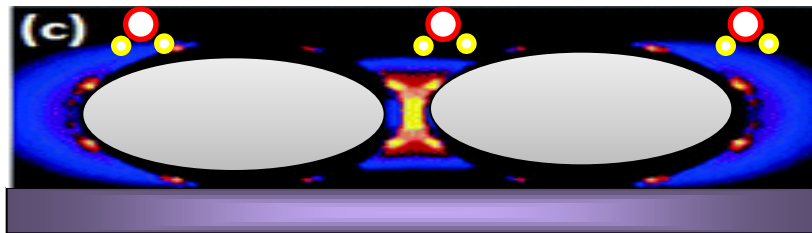
- To niezwykle nieprawdopodobny proces

Moc nieelastycznego rozpraszania

$$P_S(\nu_S) = N\sigma_{RS} I(\nu_L)$$

SERS efekt – Powierzchniowo wzmocniona Spektroskopia Ramana

Wzmocnione bliskie pole

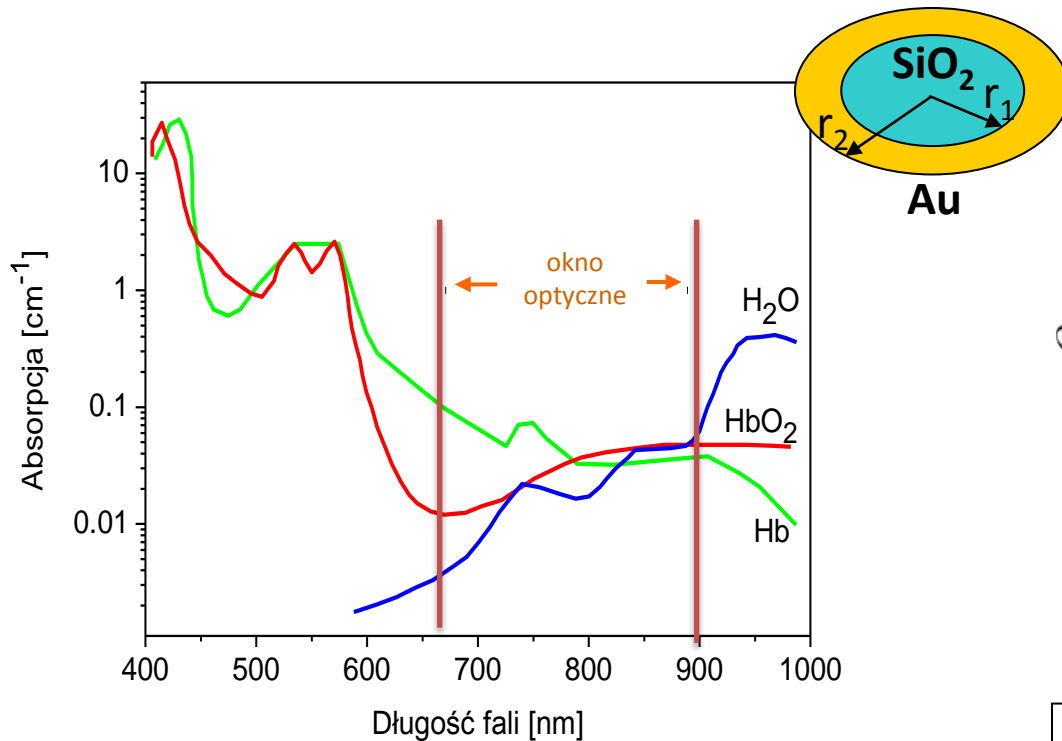


Dzięki zastosowaniu podobnych nanostruktur możliwe było osiągnięcie wzmocnienia sygnału rozproszonego o 10 rzędów wielkości.

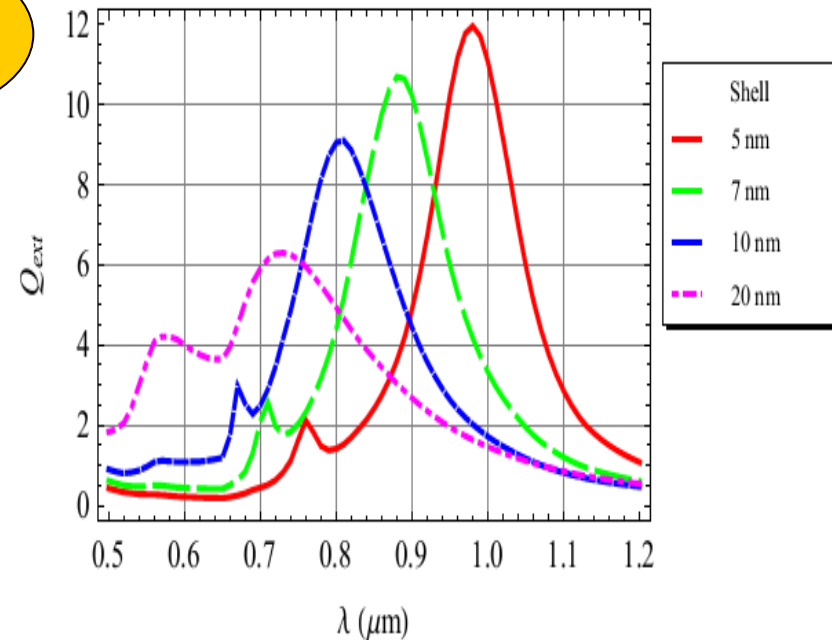
IV.

Bezlekowa terapia przeciwrakowa

Rezonansowemu wzmocnieniu bliskiego pola towarzyszy wzrost temperatury, który powoduje zabicie komórek rakowych



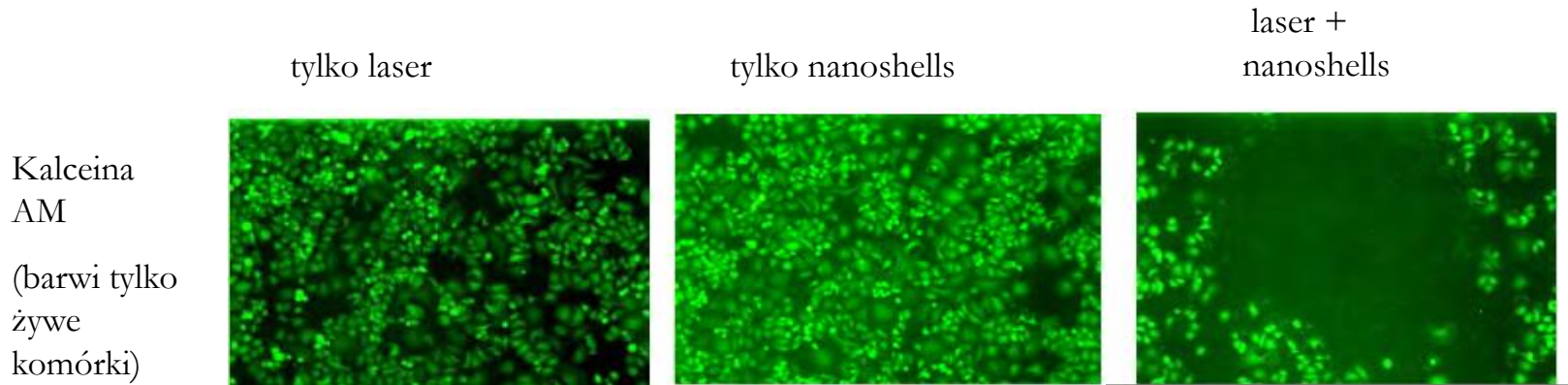
N.J. Halas, *Nanomedicine and light: Towards drug free cancer therapy*, 2009



Sarid D. and Challengier W., *Modern Introduction to Surface Plasmons*, Cambridge Univ.Press, 2010

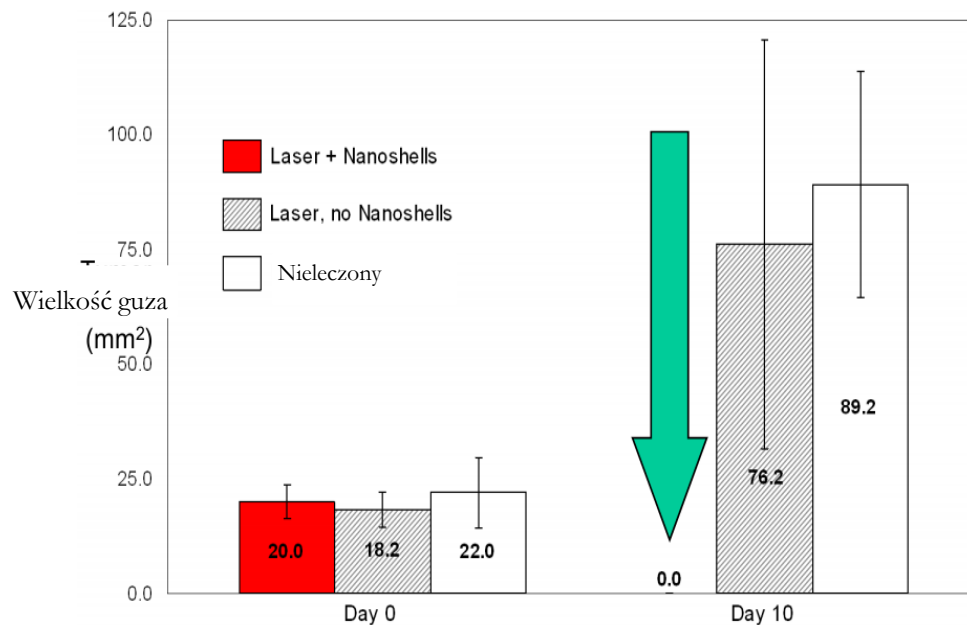
Nanocząstki złota można przyłączyć do przeciwciał i przetransportować w okolice nowotworu.

IV.



Hirsh L.R. et al.. Proc. Nat. Acad. Sci. 100 (2003) 13549

Testy na myszach



N.J. Halas, *Nanomedicine and light: Towards drug free cancer therapy*, 2009

Średnia przeżywalność :

- nieleczone 10 dni,
- naświetlane tylko laserem 12,5 dnia,
- **Nanoshell + laser - 100% osobników dożywa końca eksperymentu (60 dni).**



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



INSTYTUT METALURGII
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
im. Aleksandra Krupkowskiego
Polskiej Akademii Nauk

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ

- Interdyscyplinarne studia doktoranckie z zakresu inżynierii materiałowej z wykładowym językiem angielskim •—

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk

Ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, tel. + 48 (12) 295 28 28, faks. + 48 (12) 295 28 04

<http://www.imim-phd.edu.pl/>

Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego