ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ И ПЛЕНОК ЗОЛОТА НА СПЕКТРЫ ПРОПУСКАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУБОКСИДА КРЕМНИЯ

Замчий А.О.¹, Старинский С.В.¹, Сафонов А.И.¹, Буйко М.А.², Баранов Е.А.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия (630090, Новосибирск, пр-т Ак. Лаврентьева, 1), e-mail: itpbaranov@gmail.com

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Новосибирск, Россия (630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2)

Плазмонные наночастицы получили широкое распространение в качестве возможного решения для повышения эффективности солнечных элементов и остаются актуальными в данное время. В настоящей работе были получены спектры пропускания образцов вида фотостекло-пленка (a-SiO_x:H)-пленка золота и кварц-наночастицы золота – пленка (a-SiO_x:H). Для синтеза тонких пленок a-SiO_x:H использовался метод газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой. Массовая толщина пленки золота, полученной методом термовакуумного напыления, составила 10 нм. Пропускание данной пленки показало сильное рассеяние света относительно пленки субоксида кремния. Средний размер наночастиц золота, полученных магнетронным распылением золота отжигом в вакууме при 600°С, составил 80 нм. Покрытие таких частиц пленкой субоксида кремния привело к смещению плазмонного резонанса с 550 нм на 700 нм.

Ключевые слова: наночастицы золота, плазмонный резонанс, тонкие пленки субоксида кремния

INFLUENCE OF PLASMON NANOPARTICLES AND FILMS OF GOLD ON THE TRANSMISSION SPECTRA OF SILICON SUBOXIDE THIN FILMS

Zamchiy A.O.¹, Starinskiy S.V.¹ Safonov A.I.¹, Buyko M.A.², Baranov E.A.¹

¹Kutateladze Institute of Thermophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia (630090, Novosibirsk, Lavrentiev ave., 1), e-mail: itpbaranov@gmail.com

²Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia (630090, Novosibirsk, str. Pirogova, 2)

Plasmonic nanoparticles are widely used as a possible solution to improve the efficiency of solar cells. In the present work were obtained transmission spectra of "photoglass-film (a-SiO_x:H)-gold film" sample and "quartz-gold nanoparticles-film (a-SiO_x: H)" sample. Gas-jet electron beam plasma chemical vapor deposition method was used for the synthesis of a-SiO_x:H thin films. The mass thickness of the gold film obtained by thermal vacuum deposition was 10 nm. The transmittance of the gold film showed a strong light scattering as compared with silicon suboxide film. The average size of the gold nanoparticles, obtained by magnetron sputtering and annealing at 600° C in vacuum, was 80 nm. Plasmon particles are coated with silicon suboxide film led to a shift of the plasmon resonance from 550 nm to 700 nm.

Keywords: gold nanoparticles, plasmon resonance, thin films of silicon suboxide

В последние десятилетия затрачено большое количество усилий для увеличения КПД фотоэлектрической ячейки, но до сих пор КПД однопереходного солнечного элемента составляет 25% для кристаллического кремния и 10,5% для аморфного кремния. В качестве возможного решения для повышения эффективности солнечных элементов находят широкое применение различные плазмонные частицы, например золото, серебро, олово, индий.

При воздействии электрического поля, связанного с падающим светом, в металлических наночастицах возникает поверхностный плазмонный резонанс. Он представляет собой коллективные колебания поверхностных электронов, причем для достижения максимального плазмонного резонанса, размер наночастицы должен быть меньше чем длина волны

падающего света. Рассеяние и поглощение света зависит от поляризуемости наночастиц, которая является функцией размера, показателя преломления, формы, плотности и окружающей среды. Эти параметры должны быть оптимизированы, чтобы максимизировать рассеяние света наночастицами, относительно поглощения (нагрева частиц) [5].

Для синтеза плазмонных наночастиц используются различные методы, например газоструйный метод [3, 4]. В данной работе, синтез осуществлялся с помощью метода термовакуумного напыления и магнетронного распыления золота.

Тонкие пленки аморфного субоксида кремния (a-SiO_x:H) часто используются в тонкопленочных кремниевых солнечных элементах, например, такие пленки применяют в качестве пассивирующего слоя в солнечных элементах на гетероструктурах a-Si/c-S. Кроме того, тонкие пленки a-SiO_x:H кандидаты на замену «оконного» слоя в аморфных кремниевых солнечных элементов, поскольку имеют большую ширину запрещенной зоны и разумную светочувствительность. Стоит отметить, что толщина слоя для описанных выше приложений составляет десятки нанометров. Более толстые слои уже могут использоваться как основной светопоглащающий слой. В работе [6] был создан прототип p-i-n солнечного элемента со слоями субоксида кремния с толщиной светопоглащающего слоя 400 нм. Подобный вариант был создан в работе [8], где слои a-SiO_x:H использования в качестве поглощающего слоя с толщиной 350 нм в однопереходном солнечном элементе.

Эксперимент

Для синтеза тонких пленок a-SiO_x:Н использовался метод газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой [7]. Синтез осуществлялся из смеси моносилана с аргоном на кварцевых и кремниевых подложках, а также фотостекле. Кислород подавался непосредственно в вакуумную камеру через натекатель. Струя газа активировалась электронным пучком с энергией 1600 эВ и током 55 мА, который создавался плазменным электронным источником [1]. Толщина полученных пленок, при температуре подложки 330°С составила порядка 900 нм. Кроме того, данный метод осаждения используется и для синтеза наноструктур кремния [2].

В работе были использованы два вида образцов. В первом случае, на фотостекло осаждали тонкую пленку a-SiO_x:H, а затем наносили на неё пленку золота с помощью метода термовакуумного напыления, с массовой толщиной 10 нм. Аналогично был получен образец на монокристаллическом кремнии, для получения фотографии пленки в растровом электронном микроскопе.

Во втором случае, на кварцевую подложку магнетронным распылением осаждали пленку золота 2 нм и отжигали в вакууме при 600°С в течении 20 минут, а затем покрывали её

тонкой пленкой a-SiO_x:Н. Одновременно с этим был получен образец с тонкой пленкой а-SiO_x:Н на кварцевой подложке без наночастиц золота.

Пленки характеризовались с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6700F. Спектры пропускания пленок получены с помощью спектрофотометра ДФС-452C, оснащенного фотодиодной линейкой. В качестве излучения, использовалась стабилизированная лампа с вольфрамовой спиралью.

Результаты и обсуждение

Морфология пленки золота на поверхности играет существенную роль в отражении, рассеянии и пропускании света. Поэтому были получены изображения с помощью растрового электронного микроскопа. На рис. 1а показаны фотографии пленки золота на кремниевой шайбе, нанесенном методом термовакуумного напыления. Видно, что пленка представляет собой достаточно сплошную структуру. Темные пятна на рисунке это подложка кремния. Пленка золота не наноструктурирована.



а

NONE SEI 5.0KV X50.000 100mm VD3.0mm

б

Рис. 1. Изображение растрового электронного микроскопа: (а) – структура пленки золота на шайбе кремния, (б) – структура пленки золота на поверхности тонкой пленки а-SiO_x:H.

На рис. 1б приведено изображение пленки золота, полученной в тех же условиях, но на поверхности тонкой пленки субоксида кремния, который можно наблюдать в виде темных пятен. Поскольку поверхностная морфология пленки кремния более неравномерная чем у монокристаллической шайбы, пленка золота имеет неравномерную толщину и края темных пятен менее ровные.

Предварительно, был получен спектр пропускания a-SiO_x:Н на фотостекле, которые приведены на рис. 2 (черная линия). Он представляет собой характерный спектр для такого материала - чередующиеся интерференционные минимумы и максимумы. Отсутствие пропускания в диапазоне длин волн менее 500 нм обусловлено значением ширины

запрещенной зоны a-SiO_x:Н. По данному спектру методом PUMA можно найти толщину пленки, которая составила примерно 900 нм. Спектр пропускания пленки золота на рис. 2 представлен линией синего цвета. Спектр имеет максимум в районе 530 нм с пропусканием порядка 65% и постепенно затухает при увеличении длины волны излучения.



Рис. 2. Спектральный коэффициент пропускания: --- пленка золота на шайбе кремния, --- пленка золота на поверхности тонкой пленки a-SiO_x:H, --- тонкая пленка a-SiO_x:H.

Линия выделенная красным цветом на рис. 2 представляет собой спектр пропускание образца вида фотостекло-(a-SiO_x:H)-пленка золота. Видно, что такой спектр представляет собой разницу между спектром a-SiO_x:H и золота. Интенсивность интерференционных экстремумов уменьшилась, из-за увеличенного рассеяния света пленкой золота.

Из рис. 2 можно сделать вывод, что поглощение в пленке кремния увеличилось, за счет увеличения рассеяния света пленкой золота. Надо отметить, что визуально, после нанесения пленки золота, поверхность стала более темная, то есть уменьшилось отражение в видимой области спектра.



Рис. 3. Экстинкция наночастиц золота на кварцевой подложке: --- экспериментальный спектр, --- расчетный спектр. На дополнительном графике приведено распределение частиц по размерам.

Рассмотрим образцы на кварцевых подложках. Поскольку изображение наноразмерных частиц на стекле в электронном микроскопе имеет плохо разрешение, то размер частиц был получен из спектра пропускания (экстинкции). Теоретический расчет спектров экстинкции выполнен на базе полной теории Ми с учетом зависимости диэлектрической проницаемости частиц от размера. Спектр экстинкции представленный на рис. З получен путем суммирования расчетных спектров индивидуальных сферических частиц с весом, концентрации. По наилучшему совпадению пропорциональном ИХ расчетной и экспериментальной спектральной зависимости оптических свойств островковой пленки золотых наночастиц нанесенных на кварцевую подложку, восстановлено распределение частиц по размерам (вставка на Рис.3). Видно, что в распределении преобладают частицы размером от 50 до 120 нм, с максимумом 80 нм. Предположение об аддитивности оптического отклика частиц на падающее излучение, выдвинуто ввиду их малой поверхностной концентрации, а следовательно малого взаимовлияния. Концентрация частиц определена путем сравнения амплитуд экспериментальной и расчетной зависимостей.

Экспериментальный спектр пропускания, из которого была получена экстинкция на рис. 3, приведен на рисунке 4 (линия синего цвета). Наблюдается поглощение в результате плазмонного резонанса на длине волны 550 нм, где пропускание составило 60%. Спектр от

пленки a-SiO_x:Н показан кривой черного цвета. Толщина пленки рассчитанная методом PUMA из данного спектра порядка 250 нм.



Рис. 4. Спектральный коэффициент пропускания: --- наночастицы золота на кварцевой подложке, --- наночастицы золота на поверхности тонкой пленки a-SiO_x:H, --- тонкая пленка a-SiO_x:H.

Линия выделенная красным цветом на рис. 4 представляет собой спектр пропускание образца вида кварц-наночастицы золота -(a-SiO_x:H). В отличие от ситуации на рис. 2, данный спектр не представляет собой разницу между спектрами с наночастицами золота и без наночастиц. Вероятно, покрытие плазмонных частиц диэлектрической пленкой приводит к смещению плазмонного резонанса. Данный эффект ранее регистрировался исследователями. Оценка показала, что плазмонный резонанс сместился на длину волны в районе 700 нм.

Заключение

В настоящей работе были получены спектры пропускания образцов вида фотостекло-пленка (a-SiO_x:H)-пленка золота и кварц-наночастицы золота – пленка (a-SiO_x:H). Массовая толщина пленки золота составила 10 нм. Пропускание данной пленки показало сильное рассеяние света относительно пленки субоксида кремния. Средний размер наночастиц золота составил 80 нм. Покрытие таких частиц пленкой субоксида кремния привело к смещению плазмонного резонанса с 550 нм на 700 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-2361.2013.8.

Список литературы

1. Баранов Е.А., Горбань Р.А., Карстен В.М., Хмель С.Я. Плазменный электронный источник // Патент России на полезную модель RUS 123619 13.07.2012.

 Баранов Е.А. Синтез ориентированных массивов "микроканатов" из нанопроволок окиси кремния методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой / Замчий А.О., Хмель С.Я. // Письма в Журнал технической физики. — 2013. — Т. 39. № 22. — С. 88-94.

3. Ребров А.К. Синтез серебряных наночастиц газоструйным методом / Андреев М.Н., Сафонов А.И., Тимошенко Н.И. // Российские нанотехнологии. — 2011. — Т. 6. № 9-10. — С. 85-88.

4. Сафонов А.И. Осаждение наноструктур оксида цинка во фторполимерную матрицу газоструйным методом / Андреев М.Н., Шишкин А.В. // Современные проблемы науки и образования. — 2013. — № 5. — С. 21.

5. Gaspar D. Influence of the layer thickness in plasmonic gold nanoparticles produced by thermal evaporation / A. C. Pimentel, T. Mateus, J. P. Leitao, J. Soares, B. P. Falcao, A. Araujo, A. Vicente, S. A. Filonovich ,H. Aguas, R. Martins, I. Ferreira // Sci Rep. — 2013. — V. 3, N. 1469. — P. 1-5.

6. Scapellato G. G. Light absorption and conversion in solar cell based on Si:O alloy / M. Rubino,
I. Crupi, S. D. Marco, F. Simone, S. Mirabella // Journal of Applied Physics. — 2013. — V. 114. —
P. 1-5.

7. Sharafutdinov R.G. Gas-jet electron beam plasma chemical vapor deposition method for solar cell application / Khmel S.Ya., Shchukin V.G., Ponomarev M.V., Baranov E.A., Volkov A.V., Semenova O.I., Fedina L.I., Dobrovolsky P.P., Kolesov B.A. // Solar Energy Materials & Solar Cells. — 2005. — V. 89. № 2-3. — P. 99-111.

8. Sritharathikhun J. Optimization of an i-a-SiO_x:H absorber layer for thin film silicon solar cell applications / S. Inthisang, T. Krajangsang, A. Limmanee, K. Sriprapha // Thin Solid Films. — 2013. - V.546. - P.383-386.

Рецензенты:

Ребров А.К., д.ф.-м.н., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск;

Сухинин Г.И., д.ф.-м.н., главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.