

06

## Влияние тонкой пленки $\alpha\text{-SiO}_x$ : H на плазмонные свойства наночастиц золота

© Е.А. Баранов<sup>1</sup>, А.О. Замчий<sup>1</sup>, А.И. Сафонов<sup>1</sup>,  
С.В. Старинский<sup>1</sup>, С.Я. Хмель<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск  
E-mail: itpbaranov@gmail.com

Поступило в Редакцию 1 июля 2016 г.

Впервые получены данные по оптическим свойствам нанокompозитного материала, состоящего из наночастиц золота, покрытых тонкой пленкой аморфного гидrogenизированного субоксида кремния. Осаждение тонкой пленки осуществлялось методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой. Максимум плазмонного резонанса золотых наночастиц, расположенных на поверхности кварцевого стекла, при их покрытии тонкой пленкой  $\alpha\text{-SiO}_x$  : H смещается в длинноволновую область спектра. Приведенные расчеты показали хорошее согласие с экспериментом.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.05.44358.16393

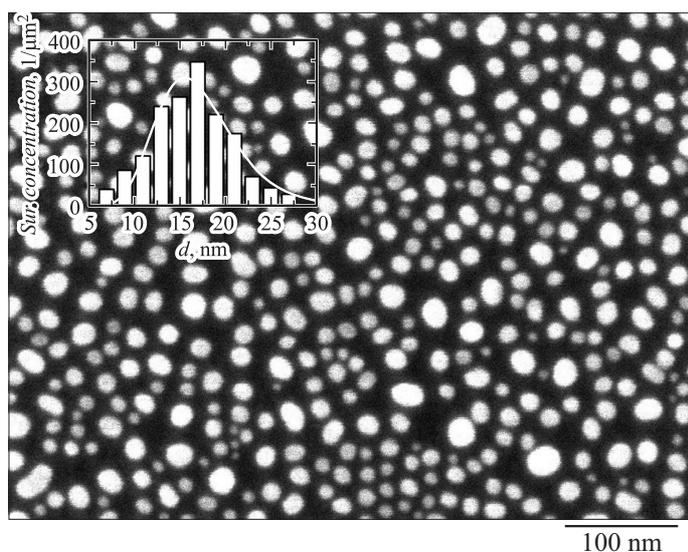
В последнее время широко исследуется возможность увеличения поглощения света в солнечных элементах с помощью увеличенного рассеяния либо на плазмонных частицах, либо в результате текстурирования поверхности подложки. Однако в отличие от текстурирования, использование плазмонных частиц позволяет сместить максимум поглощения в длинноволновую область спектра [1], которая представляет значительный интерес для создания фотоэлектрических модулей. Хорошо известными металлами с плазмонными свойствами являются золото, серебро, медь, алюминий. Локализованные поверхностные плазмоны на таких наночастицах обеспечивают рассеяние света на большие углы без увеличения площади поверхности солнечного элемента. При этом положением максимума поглощения можно управлять, изменяя параметры самих наночастиц, такие как размер, форма, концентрация, или изменяя диэлектрические свойства материала вокруг частиц [2].

Необходимо отметить, что металлические наночастицы подвержены воздействию атмосферы, и это может приводить к изменению и даже потере плазмонных свойств, а соответственно и уменьшению рассеяния света. Кроме того, со временем частицы металла как претерпевают морфологические изменения, так и могут коагулировать между собой. Поэтому особенно важно использовать дополнительное защитное покрытие для наночастиц в схеме солнечного элемента, при которой они располагаются на передней поверхности относительно светопоглощающего слоя. Дополнительное покрытие должно обеспечить хорошую адгезию и эффективную защиту металлических наночастиц, чтобы исключить паразитное воздействие во время синтеза различных слоев солнечного элемента. Такой материал должен обладать хорошими оптическими и пассивирующими свойствами [3].

Тонкие пленки аморфного гидrogenизированного субоксида кремния ( $a\text{-SiO}_x : \text{H}$ ) часто используются в кремниевых солнечных элементах, например, такие пленки применяют в качестве пассивирующего [4] и буферного [5] слоев в тонкопленочных и гетероструктурных солнечных элементах. Это обусловлено увеличенной оптической шириной щели, низким коэффициентом поглощения, высокой проводимостью и малой величиной световой деградации такой пленки. Кроме того, тонкие пленки  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$  использовались в качестве „оконного“ слоя в аморфных кремниевых солнечных элементах [6]. Вышеперечисленные свойства дают возможность использовать данный материал для покрытия плазмонных частиц при создании солнечных элементов. Стоит отметить, что изменение стехиометрического показателя субоксида позволит управлять положением максимума плазмонного резонанса.

В работе было изучено влияние тонкой пленки  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$ , полученной методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой, на плазмонные свойства наночастиц золота. Предполагается, что подобный нанокompозитный материал найдет применение в солнечных элементах. Для изучения влияния размера наночастиц и тонкой пленки субоксида кремния на максимум плазмонного резонанса проведено моделирование, базирующееся на теории Ми.

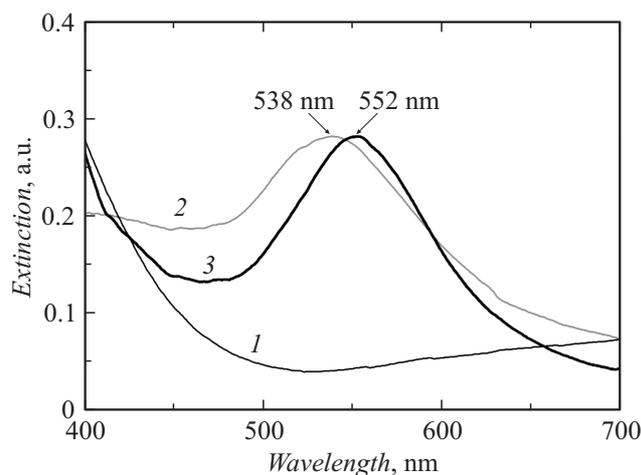
Пленки золота толщиной порядка 4 nm наносили на кремниевые шайбы (для измерений размера частиц на электронном сканирующем микроскопе) и кварцевые стекла (для измерения спектров пропускания) методом магнетронного напыления на постоянном токе. Затем образцы



**Рис. 1.** СЭМ-изображение наночастиц золота на кремниевой подложке. На вставке приведена гистограмма распределения наночастиц по размерам.

отжигали в вакуумной камере при температуре  $400^{\circ}\text{C}$  в течение 1 h для формирования наночастиц золота [7]. На рис. 1 приведено СЭМ-изображение наночастиц золота на кремниевой подложке, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6700F. На вставке приведена гистограмма распределения наночастиц по размерам. Частицы имеют близкую к сферической форму, средний размер составляет 16 nm и плотность заполнения наночастиц на поверхности невысокая.

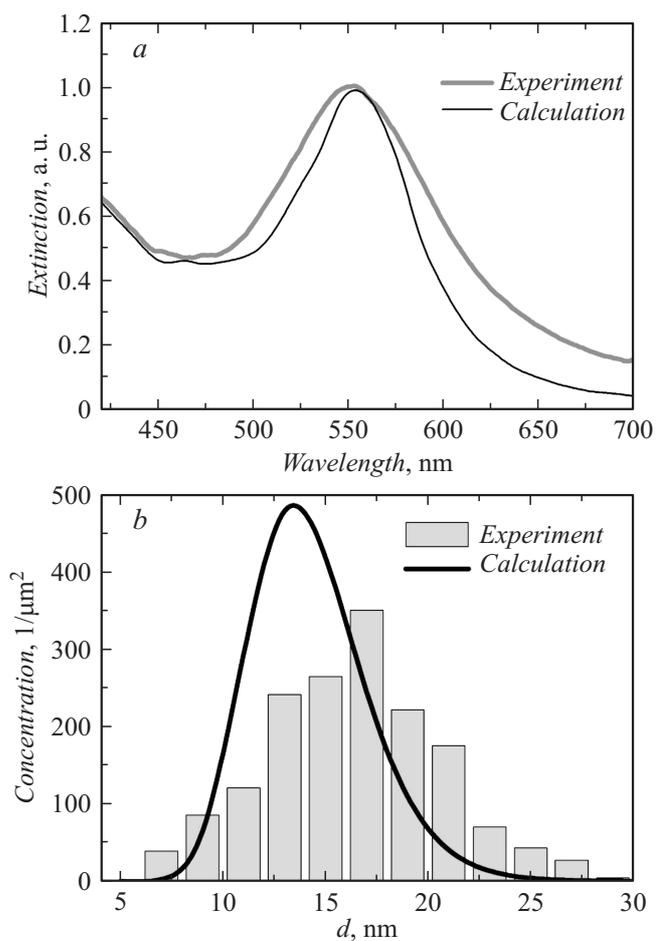
Для синтеза тонких пленок аморфного гидрогенизированного субоксида кремния был использован метод газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой [8]. Также данный метод применяют для осаждения тонких пленок аморфного гидрогенизированного кремния [9] и синтеза нанопроволок окиси кремния [10]. Осаждение пленки на кварцевую подложку с наночастицами золота проходило в вакуумной камере при давлении 16 Pa. Температура подложки была  $260^{\circ}\text{C}$ , а время синтеза 150 s.



**Рис. 2.** Экспериментальные спектры экстинкции: 1 — тонкой пленки  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$ ; 2 — наночастиц золота; 3 — наночастиц золота, покрытых тонкой пленкой  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$ .

На рис. 2 приведены спектры экстинкции, полученные из спектров пропускания. Спектр 1 представляет собой характерный спектр для тонкой (менее 100 nm) пленки субоксида кремния. Увеличение поглощения для длин волн меньше 500 nm связано с оптической шириной запрещенной зоны в данном материале. Концентрация кислорода в пленке, найденная по FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) измерениям, составила 44 at.%, а концентрация водорода порядка 1 at.%. Спектр 2 получен для наночастиц золота на подложке из кварцевого стекла. Максимум пика плазмонного резонанса находится на длине волны 538 nm. Предполагаем, что размеры, концентрация и форма наночастиц на стекле аналогичны тем, которые получены на кремниевой подложке (рис. 1). После покрытия наночастиц золота тонкой пленкой  $a\text{-SiO}_x : \text{H}$ , в спектре 3 появилось поглощение в фиолетовой части и максимум плазмонного резонанса сместился на 552 nm, что связано с изменением диэлектрической проницаемости вокруг наночастицы.

Для анализа этого эффекта было проведено моделирование спектра экстинкции исследуемого материала. Расчет базировался на теории Ми



**Рис. 3.** *a* — расчет спектров экстинкции золотых частиц после нанесения субоксида кремния. *b* — сравнение расчетного и экспериментального распределения частиц золота по размерам.

для случая частиц в оболочке (core-shell) [11] с учетом зависимости диэлектрической проницаемости металла от размера частицы [12]. Оптические свойства металлов взяты из [13]. Оптические свойства субок-

сида кремния определялись из дополнительных расчетов, проведенных с помощью программного пакета PUMA [9]. Для полученного материала диэлектрическая проницаемость монотонно уменьшалась с 4.5 до 2.2 в исследуемом диапазоне длин волн. При моделировании учитывалось, что размер частиц подчиняется логнормальному распределению.

Параметры распределения определялись путем сопоставления экспериментального и расчетного спектров экстинкции материалов (рис. 3). Наилучшее согласие расчетных и экспериментальных данных достигается для функции распределения, представленной на рис. 3, *b*. Хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных свидетельствует о полной инкапсуляции наночастиц в матрицу субоксида; при этом расхождение в ширине пика, по всей видимости, объясняется небольшими отклонениями от сферичности частиц [14]. Невысокая поверхностная концентрация позволяет исключить в расчетах взаимную поляризацию частиц, которая может приводить к смещению и уширению плазмонного пика [15].

Таким образом, показано, что в данном материале параметры диэлектрической матрицы определяют положения пика экстинкции. Следовательно, изменяя концентрацию кислорода в тонкой пленке субоксида кремния, а соответственно изменяя ее диэлектрическую проницаемость, можно эффективно управлять оптическими свойствами синтезируемого материала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-10506).

## Список литературы

- [1] *Moulin E., Luo P., Pieters B. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. P. 033505–033505-3.
- [2] *Lance K., Coronado E., Zhao L., Schatz G.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 668–677.
- [3] *Yang Y., Pillai S., Mehrvarz H., Green M.A.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2014. V. 122. P. 208–216.
- [4] *Seif J., Descoedres A., Filipic M. et al.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 024502 (1–8).
- [5] *Fang J., Chen Z., Hou G. et al.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2015. V. 136. P. 172–176.
- [6] *Park J., Dao V., Shin C. et al.* // Thin Solid Films. 2013. V. 546. P. 331–336.

- [7] *Safonov A., Sulyaeva V., Timoshenko N., Starinskiy S.* // Thin Solid Films. 2016. V. 603. P. 313–316.
- [8] *Baranov E., Zamchiy A., Khmel S.* // Tech. Phys. Lett. 2015. V. 41. P. 1013–1015.
- [9] *Baranov E., Khmel S., Zamchiy A.* et al. // Can. J. Phys. 2014. V. 92. P. 723–727.
- [10] *Baranov E., Zamchiy A., Khmel S.* // Tech. Phys. Lett. 2013. V. 39. P. 88–94.
- [11] *Bohren C., Huffman D.* Absorption and scattering of light by small particles. Wiley-VCH, 1986.
- [12] *Kreibig U., Volmer M.* Optical properties of metal clusters. Berlin, Heidelberg: Springer, 1995. V. 25.
- [13] *Johnson P.B., Christy R.W.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. P. 4370.
- [14] *Jain P.K., Lee K.S., El-Sayed I.H., El-Sayed M.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 7238–7248.
- [15] *Martin J., Proust J., Gérard D.* et al. // Proc. SPIE. Int. Soc. Opt. Eng. 2011. V. 7911. P. 79110T–79110T-6.