

功能光学纳米 Ag 薄膜的制备及其光学特性研究^{*}

黄茜[†] 张晓丹 王 烁 曹丽冉 孙 建 耿卫东 熊绍珍 赵 颖

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 光电信息技术科学教育部重点实验室, 光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 天津 300071)

(2008 年 9 月 28 日收到, 2008 年 10 月 18 日收到修改稿)

对以热蒸发法制备的超薄 Ag 薄膜, 扫描电子显微镜结果显示其呈纳米尺度的颗粒状, 由透射谱测量发现其具有表面等离子体激元特征. 检测到不同条件制备纳米 Ag 薄膜的表面等离子体共振吸收峰的位移规律, 且纳米 Ag 材料具有选择性的透过、反射特性. 通过不同的制备条件, 得到了在长波范围内透过率超过 90%、在表面等离子体共振峰值位置处反射率接近 50% 且峰位可调的光学薄膜材料. 这种薄膜材料有望成为应用在薄膜太阳能电池中间层中具有潜在性光管理功能的光学薄膜材料.

关键词: 热蒸发, 纳米 Ag 薄膜, 表面等离子体激元, 光管理

PACC: 7320M, 3320K, 5225P, 8630J

1. 引 言

薄膜光伏太阳能电池的研究已经逐步推向产业化, 但是影响产业化进程的因素之一是如何进一步提高电池的光电转换效率. 这一领域的研究除了要关注光伏材料本身的特性改善之外, 重要的一点是如何利用更多的光. 这方面的研究就涉及到太阳能电池所关注的光管理工程, 比如涉及到窄带隙材料、上转换材料以及关于表面等离子体激元的利用等. 关于表面等离子体激元在太阳能电池中的应用研究, 国际上也刚开始关注^[1-4].

纳米金属材料的表面等离子体激元(SPP)由于其独特的光学特性, 已成为具有光管理功能的新颖功能光学薄膜材料.

金属表面存在着大量的价电子, 它们自由地运动在费米面内, 由于库仑作用的长程性, 导致电子系统存在着集体激发, 其密度起伏相对于原子核的正电荷背景而言形成一个正负离子的集体振荡, 称为表面等离子体激元, 如图 1 所示. 当金属材料与电介质材料接触时, 入射到导体表面的光子与导体中的自由电子相互作用而被表面俘获, 从而使自由电子与光波产生持续的共振振荡, 激发出表面等离子

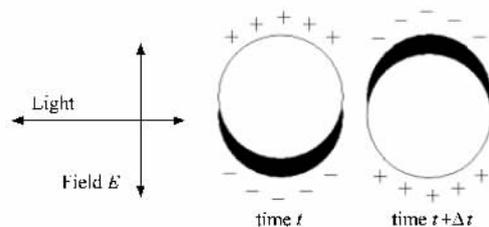


图 1 入射光激发金属纳米球形颗粒的表面等离子体激元

体激元, 在金属表面处形成高能电场. 因此, 被激发的表面等离子体激元会在纳米材料附近形成比激发电场强度倍甚至数十倍的电场, 具有局域场强效应. 其振动频率可表示为^[5]

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_m}} = \left[\frac{Ne^2}{\epsilon(\omega)m_e(1 + 2\epsilon_m)} \right]^{1/2} \quad (1)$$

其中 ω_p 为体等离子体激元的频率, ϵ_m 为周围材料的介电常数, N 为价电子浓度, e 为电子电量, m_e 为电子有效质量, $\epsilon(\omega)$ 为金属材料的介电常数.

2. 实 验

纳米 Ag 材料由于在可见光范围内具有最小的吸收系数, 因此有望成为提供表面等离子体激元以

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2006CB202602, 2006CB202603)、国家自然科学基金(批准号: 60506003)、南开大学博士科研启动基金(批准号: J02031)、科技部国际合作计划重点项目(批准号: 2006DFA62390)、国家高技术研究发展计划(批准号: 2007AA05Z436)、天津市科技支撑计划(批准号: 08ZCKFGX03500)和教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET60506003)资助的课题.

[†] E-mail: carolinehq@nankai.edu.cn

及纳米陷光结构的主要材料. 本实验中, 选择 Ag 作为此类光学薄膜的材料. 本实验的纳米 Ag 薄膜, 以纯度为 99.999% 的 Ag 丝为蒸发源, 在真空度为 1.7×10^{-3} Pa 下采用热蒸发工艺制备而得, 并采用原位退火对样品进行后期处理. 衬底材料为普通玻璃. 以晶振探头对制备的 Ag 薄膜厚度进行在线监测.

光学参数采用 Carry5000 型紫外-可见-近红外分光光度计进行透过谱和反射谱的测量. 表面形貌采用 JEOL Rigaku 6700F 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测.

3. 结果与讨论

根据公式 (1) 可知, 单个纳米颗粒的表面等离子体的共振频率, 主要由所用纳米颗粒的材料、形状、粒径以及周围环境物质的介电常数等因素共同决定^[6-8]. 对于具有多颗粒间耦合作用的纳米薄膜, 还

需要考虑颗粒间距对表面等离子体共振频率的影响^[9,10]. 在热蒸发过程中, 我们可以通过改变衬底的沉积温度、生长速率、沉积厚度等条件来改变纳米 Ag 薄膜的形貌, 从而达到改变其表面等离子体峰值位置的目的^[11]. 因此, 我们选择蒸发不同厚度薄膜并进行一定的退火处理^[12]来得到不同粒径、不同分布的纳米 Ag 颗粒, 以便实现其表面等离子体峰值位置的可调.

首先采用相同的沉积条件, 分别制备了 9, 10, 11, 12, 13 和 14 nm 六个不同厚度的样品, 以比较不同的厚度形成的纳米 Ag 颗粒的形貌以及对表面等离子体峰值等特性的影响. 采用的制备条件如下: 衬底温度为 100°C , 本底压强为 1.7×10^{-3} Pa, 蒸发速率为 0.02 nm/s , 未做退火处理. 用 SEM 测得纳米 Ag 薄膜的表明形貌如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 纳米颗粒近似为扁球状.

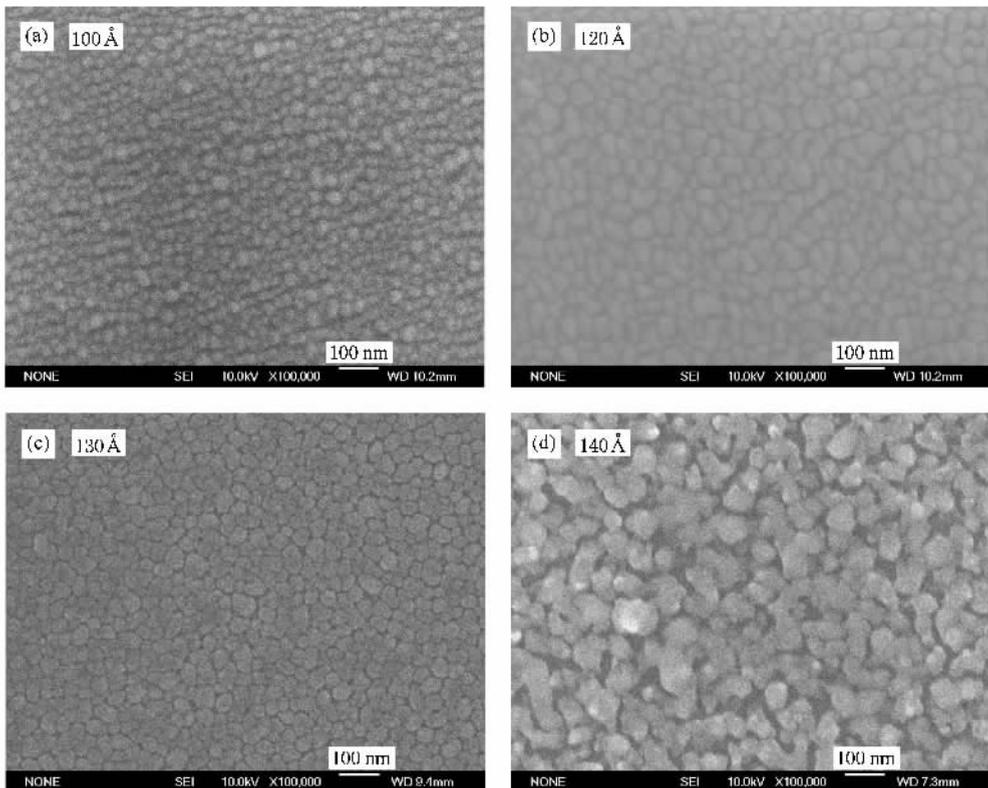


图 2 不同厚度 Ag 薄膜的 SEM 结果 (a) 10 nm (b) 12 nm (c) 13 nm (d) 14 nm

随沉积厚度的增加(从 10 nm 增加到 12 nm), 纳米 Ag 颗粒的粒径亦逐渐增大, 平均粒径分别为 40 和 70 nm, 且由于颗粒尺寸的延展使得颗粒间的距离逐渐减小, 如图 2(a)和(b)所示. 当沉积厚度达到 13 nm 时, 颗粒的延展已经使得颗粒间紧密接触, 因

此由于相邻颗粒间的相互作用, 使得颗粒尺寸减小且颗粒边缘发生重叠现象, 即沉积的纳米 Ag 颗粒不再只是单层构造, 而是发生了重叠. 当沉积厚度达到 14 nm 时, 这种层叠现象更为显著, 出现了类晶粒生长的情况. 如图 2(c)和(d)所示, 此时 Ag 颗粒的

平均粒径分别为 55 和 90 nm.

为了实现 Ag 颗粒更好的均匀生长,我们还采用了退火的处理方式^[12].厚度为 10,12 nm 的纳米 Ag 薄膜在 240 °C 下,退火 60 min 后得到的纳米 Ag 颗

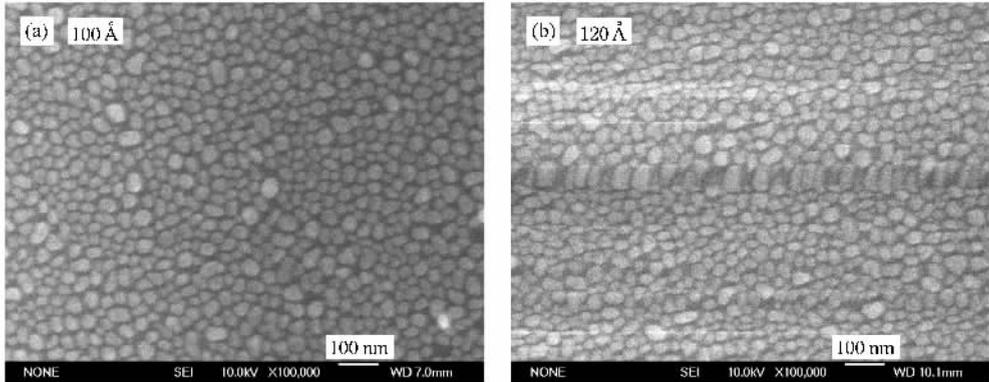


图 3 厚度 10,12 nm 的纳米 Ag 薄膜经过退火后的 SEM 图像 (a)10 nm (b)12 nm

下面我们来关注纳米 Ag 薄膜的光学特性.入射光激发 Ag 纳米颗粒,将产生表面等离子体激元,形成入射光子与表面价电子的共振,这种能量转换机制在光学上具有非常明显的特征,在表面等离子体共振处出现透过率的显著降低^[1],如图 4 所示.因此可以通过透过谱的测量,确定表面等离子体的共振峰位置,图 4 示出沉积厚度差异而呈现出的共振峰位的移动.

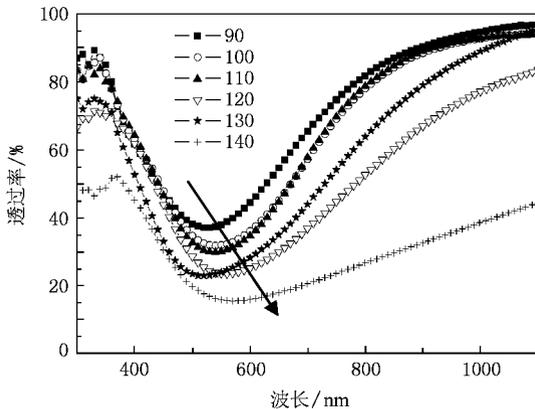


图 4 未退火条件下,不同厚度 Ag 薄膜的透过率曲线

从图 4 可以看出,不同厚度的纳米 Ag 薄膜其表面等离子体的共振峰位置有较大差异.当沉积厚度从 9 nm 增加到 12 nm 时,其表面等离子体共振峰的峰值发生了红移,从 530 nm 增加到 560 nm.而当沉积厚度为 13 nm 时,其表面等离子体的共振波长蓝移到 520 nm,继续增大沉积厚度到 14 nm 时,其共振

粒的形貌如图 3 所示.与图 2 中未退火时相比,可以看出退火后 Ag 颗粒发生了较为明显的收缩,且形状更加饱满,趋近球形,同时颗粒间的间距也有了明显的增大.

波长为 570 nm.该表面等离子体共振波长虽然与厚度没有非常明显的联系,但是却与图 2 中示出的纳米 Ag 颗粒的粒径具有一致性.当沉积厚度由 9 nm 增加到 12 nm 时,纳米 Ag 颗粒的粒径由 40 nm 增加到 70 nm,此时纳米 Ag 薄膜的表面等离子体的共振波长也由 530 nm 增加到 560 nm.而后继续增大沉积厚度到 13 nm,出现了纳米 Ag 颗粒的重叠,其颗粒粒径也由于相邻颗粒间过于拥挤而减小到 55 nm,此时其表面等离子体的共振波长减小为 520 nm.再继续增大沉积厚度到 14 nm,颗粒出现类晶粒化生长,粒径增大到 90 nm,其薄膜的表面等离子体共振波长也红移到 570 nm.由此可见,纳米颗粒的粒径与表面等离子体的共振波长存在着内在的联系,这是由于颗粒粒径越大,电子的弛豫时间越长,因此共有化振动的频率较低,导致表面等离子体共振波长发生红移.

退火后纳米 Ag 薄膜的表面等离子体的共振峰位置及半高宽都发生了明显的变化,如图 5 所示.这主要是由于以下四个方面的原因引起:

1) 颗粒粒径的大小决定了纳米颗粒内电子的迟豫时间,退火后纳米 Ag 颗粒发生收缩,颗粒粒径减小,因此表面等离子体共振频率提高.

2) 颗粒形状主要决定表面等离子体引起极化率的大小.对于纳米颗粒极化率的计算,本文采用三维不对称的椭球型极化率计算公式

$$\alpha = \frac{4}{3} \pi abc \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_2 + L_i(\epsilon_1 - \epsilon_2)},$$

其中 $\sum L_i = 1$ ^[13],而表面等离子体激元共振发生

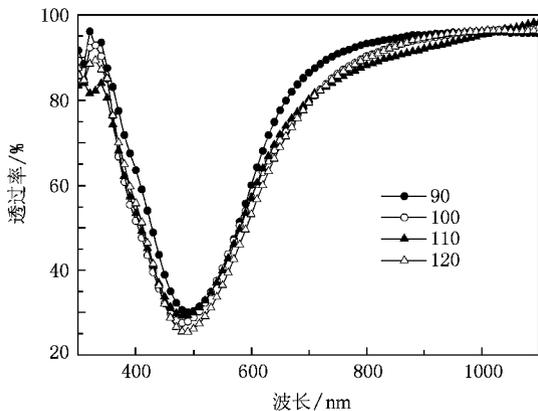


图 5 退火后不同厚度 Ag 薄膜透过率曲线

在极化率达到最大时,随着极化率的变化,表面等离子体共振频率也发生变化.这正是金属材料可以被激发出表面等离子体共振激元的原因.金属材料的介电常数具有负的实部,当其吸收很低时,可以达到很高的极化率.

3)由于颗粒间距离很小(小于粒径的 2.5 倍),因此激发了的表面等离子体激元间会通过光子间的隧穿作用发生耦合,耦合的加剧会使得表面等离子体的共振峰红移^[10].退火后,由于颗粒的收缩作用,使得颗粒间距离加大,因此表面等离子体间的耦合作用减弱,从而使得共振峰蓝移且表面等离子体吸收峰的半高宽变窄,表现出对光更好的选择作用.

4)对于纳米颗粒聚集的薄膜材料,由于颗粒尺寸上的离散分布使得其表面等离子体的共振峰值也具有了一定的分布,即总的共振峰值为各独立颗粒共振特性的叠加,从而使得表面等离子体共振峰展宽^[14,15],且其展宽程度与颗粒尺寸的分散程度成正比.退火后,纳米颗粒的形状更为均一,粒径更趋一致,从而使得纳米薄膜的表面等离子体共振峰宽度减小.

上述透过率曲线已经清晰地给出了纳米级的 Ag 颗粒其表面等离子体对入射光的吸收特性,而衰减的能量又以光波的形式向外辐射,且辐射部分的能量随着纳米颗粒尺度的减小而成为衰减能量的主要部分^[1].由于再辐射的光波向各个方向散射出去,因此可以通过积分反射和积分透过进行探测,如图 6 所示,其中 T_d 代表总透过率(积分透过率), T 代表直接透过, R_d 代表总反射率(积分反射).从图 6 可以看出,直接透过率要低于总透过率,说明在透过的方向上具有了一定的散射特性,而且在表面等离

子体共振峰的位置这种散射表现得最为明显,直接透过率与积分透过率具有最大的差值,其绒度约为 20%.在该共振峰的位置,纳米 Ag 薄膜还具有了很好的反射特性,且反射能量与散射透过的能量占了总透过损失的 86.65%,即耦合效率为 86.65%.同时反射峰的位置较透过率峰值位置有了一定的红移,这是由于再次辐射过程中能量有一定的损失,使得辐射的能量要略低于吸收的能量造成的.

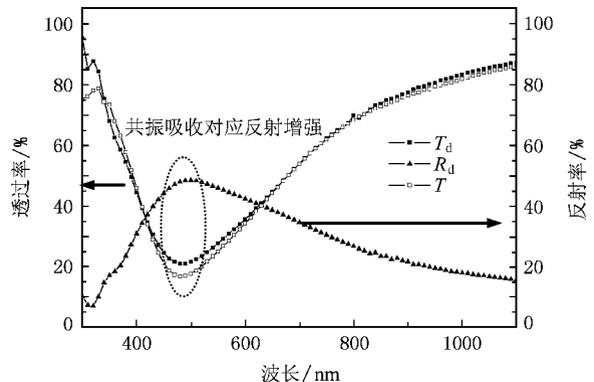


图 6 纳米 Ag 薄膜的透过、反射特性

比较纳米 Ag 颗粒的透过率与反射率时可以发现,激发出的表面等离子体激元再次向外辐射时,辐射光的方向具有了明显的选择性,即以反射为主,使得在表面等离子体共振频率处具有很高的反射率.

纳米 Ag 薄膜所表现出独特的光学特性是由于被激发的表面等离子体激元在纳米颗粒的表面形成了很强的电场,电场强度最大可以达到入射光的数十倍^[16],形成了显著的局域场增强效应,且该电场为消逝场.纳米级的表面结构将使得该强的消逝场以光波的形式向外辐射能量^[17],从而使得高能表面等离子体激元转换为了散射光子,形成了入射光在 360°上的全方位散射,表现出很好的散射效果.这可以增加入射光在太阳电池吸收层中的光程,使得入射光能够更充分的被利用,有利于电池对光利用率的提高.

具有反射特性的光学薄膜材料不仅可以应用在薄膜太阳电池的背反射电极中,增加背反射的绒面效果,增加光程.同时由于纳米 Ag 材料这种独特的选择透过、反射特性,使其具有应用在非晶/微晶硅叠层电池的中间层(interlayer)中对入射光进行再分配(即“光管理”)的应用潜力,可将短波部分的光反射给非晶硅顶电池,将长波部分的光透过给微晶硅底电池.这样可以在保证顶底电池短路电流匹配的

前提下,有效地减小非晶硅顶电池吸收层的厚度,使得电池的效率 and 稳定性得到同步提高.该电池结构如图 7 所示.

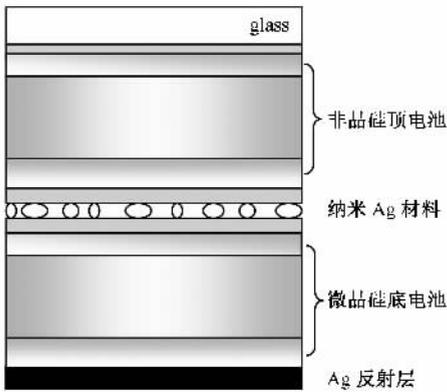
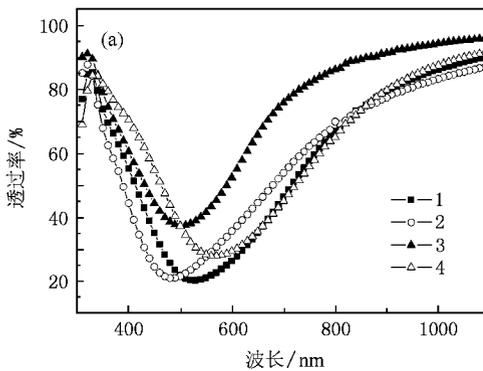


图 7 具有纳米 Ag 颗粒的叠层电池结构示意图

为了更好证明纳米 Ag 薄膜的这种选择性的透过、反射特性,我们对不同的沉积和不同退火条件的 4 个样品分别进行了积分透过率和积分反射率的测



量,结果如图 8 所示.从图 8 可以看出,通过热蒸发并退火处理后得到的纳米 Ag 颗粒薄膜具有了普遍的表面等离子体共振吸收特性,并且伴随着该共振表现出很好的选择性透过、反射特性,是一种新型的光学薄膜材料.从图 8 还可以看出,我们得到的光学薄膜材料实现了在长波透过率达到 90% 的情况下,积分反射率接近 50%,并且吸收峰、反射峰的位置受到表面等离子体共振峰位置的控制.又由于纳米 Ag 颗粒的表面等离子体激元的振动频率受到纳米 Ag 颗粒粒径、间距、周围材料介电常数等诸多因素的影响,因此可以通过对制备条件、后处理条件、衬底材料选择等方法来实现对表面等离子体共振峰位置的调控,从而实现对光学薄膜材料的透过、反射光学特性的调控.正是由于这种光学特性上的可控性,使得纳米 Ag 薄膜具有了更加广阔的应用前景,不仅可以应用到非晶硅/微晶硅叠层电池中,更可以根据不同的吸收层材料对入射光的透过、反射特性进行光学设计,使得入射光可以更好地被顶、底电池共同利用,实现薄膜电池性能的提高.

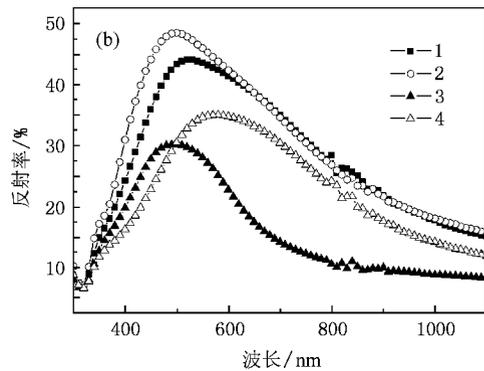


图 8 不同纳米 Ag 薄膜材料的光学特性 (a) 纳米 Ag 薄膜积分透过率 (b) 纳米 Ag 薄膜积分反射率

4. 结 论

通过热蒸发后退火的方法实现了功能性光学薄膜的制备.制备得到的纳米 Ag 颗粒薄膜具有很好的表面等离子体共振吸收特性,并伴随着表面等离

子体激元的辐射散射实现了具有选择性透过和反射的光学特性.通过对蒸发条件及退火条件的改变实现了表面等离子体激元共振频率的可调,从而实现了光学吸收峰和反射峰的可调,成为一种具有可控性的光学薄膜材料.由于其独特的光学特性,在薄膜叠层太阳能电池的中间层中具有很好的应用前景.

- [1] Pillai S, Catchpole K R, Trupke T, Green M A 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 093105
- [2] Westphalen M, Kreibig U, Rostalski J, Lüth H, Meissner D 2002 *Solar Energy Mater. Solar Cells* **61** 97

- [3] Haggglund C, Zach M, Kasemo B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 013113
- [4] Derkacs D, Lim S H, Matheu P, Mar W, Yu E T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 093103

- [5] Bohren C F 1983 *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York : Wiley Interscience Publication) p351
- [6] Rand B P , Peumans P , Forrest S R 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 7519
- [7] Mock J J , Barbic M , Smith D R , Schultz D A , Schultz S 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 6755
- [8] Hong X , Du D D , Qiu Z R , Zhang G X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7219 (in Chinese) [洪 昕、杜丹丹、裘祖荣、张国雄 2007 物理学报 **56** 7219]
- [9] Ringler M , Schwemer A , Wunderlich M , Nichtl A , Kürzinger K , Klar T A , Feldmann J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 203002
- [10] Su K H , Wei Q H , Zhang X , Mock J J , Smith D R , Schultz S 2003 *Nano Lett.* **3** 1087
- [11] Weimer W A , Dyer M J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3164
- [12] Pillai S , Catchpole K R , Shalav A 2005 *Conferece Record of the Tirty-First IEEE Specialists Conference* (Piscatoway : IEEE) p171
- [13] Maier S A , Atwater H A 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 011101
- [14] Bosbach J , Hendrich C , Stietz F , Vartanyan T , Träger F 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 257404
- [15] Stietz F , Bosbach J , Wenzel T , Vartanyuan T , Goldmann A , Träger F 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5644
- [16] Stuart H R , Hall D G 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3815
- [17] Sönnichsen C , Geier S , Hecker N E , Plessen G V , Feldmann J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2949

Fabrication and optical properties of functional optical silver nano-films^{*}

Huang Qian[†] Zhang Xiao-Dan Wang Shuo Cao Li-Ran Sun Jian Geng Wei-Dong Xiong Shao-Zhen Zhao Ying

(Key Laboratory of Photo-electronics Thin Film Devices and Technique of Tianjin ,Key Laboratory of Opto-electronic Information Science and Technology of Ministry of Education , Institute of Photo-electronics Thin Film Devices and Technique , Nankai University , Tianjin 300071 , China)

(Received 28 September 2008 ; revised manuscript received 18 October 2008)

Abstract

Silver nano-films were prepared by thermal evaporation. Scanning electron microscope observations showed that the silver films have nano-structures in morphology. The optical properties of silver nano-structures were obtained by ultraviolet-visible spectrometry , which shows the resonance wavelength of surface plasmon. Precise control of thermal deposition parameters allows the fabrication of silver films on glass substrates with tunable surface plasmon resonance wavelength , which makes the films to have tunable optical properties of transmittance and reflection. In this work , we have prepared silver nano-films with over 90% transmittance in the near-IR region and near 50% reflection in the visible region near the surface plasmon resonance wavelength. Due to the novel optical properties , silver nano-films have an enormous light management potential for use as an interlayer in thin-film solar cells.

Keywords : thermal evaporation , silver nano-film , surface plasmon , light management

PACC : 7320M , 3320K , 5225P , 8630J

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2006CB202602 , 2006CB202603) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60506003) , the Scientific Research Foundation for Doctor of Nankai University , China (Grant No. J02031) , the Key Program of International Cooperation of Ministry of Science and Technology , China (Grant No. 2006DFA62390) , the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA05Z436) , the Science and Technology Support Program of Tianjin , China (08ZCKFGX03500) and the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education , China (Grant No. NCET60506003) .

[†] E-mail : carolinehq@nankai.edu.cn