

降低表面等离子激元寄生吸收损失的途径研究*

黄茜[†] 张德坤 熊绍珍 赵颖 张晓丹[‡]

(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)

(2012年5月8日收到; 2012年5月28日收到修改稿)

从纳米 Ag 颗粒表面等离子激元光学及表面高能电场特性两方面入手, 较为系统地研究了周围介质的导电特性对表面等离子激元的影响. 通过对复合薄膜紫外-可见-近红外光谱及表面增强拉曼散射光谱的分析, 指出绝缘性的 Al_2O_3 介质薄膜能够起到良好的表面电场定域效果, 且不会引入附加的光吸收损失; 而导电性的 ITO 薄膜则会引入表面价电子的溢出损失, 加速了表面电场的衰减, 同时引起长波方向上显著的光吸收损失. 研究还表明致密的 Al_2O_3 介质薄膜能够起到良好的屏蔽作用, 且纳米 Ag 颗粒表面等离子激元特性仅受最近邻材料特性的影响. 研究结果为在硅基薄膜太阳能电池中实现对纳米 Ag 颗粒的阻挡、寄生光吸收损失的降低以及表面高能电场的利用, 提供了一条有效的解决途径.

关键词: 表面等离子激元, 介质薄膜, 光学特性, 表面电场

PACS: 73.20.Mf, 77.55.+f, 71.35.Cc

1 引言

纳米金属结构的表面等离子激元在薄膜太阳能电池中同时具有远场与近场作用^[1-3]. 纳米尺度的几何结构通过与光子的远场耦合作用, 可以激发光子在吸收层中以光波导模式传输, 将入射光子完全陷获于吸收层中, 以此获得突破 $4n^2$ (在硅基薄膜中约为 50) 几何散射极限的效果, 极大地提升光子在薄膜电池中的光程^[1]. 同时, 激发的表面等离子激元能够聚集周围空间的电磁场能量, 形成纳米尺度的“天线”, 获得高能局域电场, 增强近邻半导体材料的光吸收^[2].

然而随着研究的不断深入, 金属材料及表面等离子激元在薄膜太阳能电池中产生的寄生吸收及复合损失问题也引起了科研人员的关注, 制约了其在薄膜太阳能电池中的进一步应用. 一方面, 金属材料与吸收层的直接接触, 会在界面处产生载流子复合

中心, 引起显著的寄生损失^[1,4]. 另一方面, 表面等离子激元在高频区 (大于共振频率) 的光学反射及吸收损失, 也限制了纳米金属结构在薄膜太阳能电池中的应用^[5,6].

已有研究表明, 采用一定的介质材料对纳米金属结构进行包裹, 可实现对其表面等离子激元光学特性的调控^[7,8]. Beck 等^[7] 分别采用 SiO_2 , Si_3N_4 及 TiO_2 介质薄膜对纳米 Ag 颗粒进行了包裹, 研究指出可通过改变包裹材料介电常数来实现对表面等离子激元光学特性的有效调控. Mock 等^[8] 采用暗场显微镜对沉积于不同衬底上的单一纳米 Ag 颗粒的表面等离子激元共振峰位进行了观测, 指出其共振峰随衬底材料介电常数的增大而规则红移.

对于薄膜太阳能电池而言, 器件的主体材料与结构已经确定, 因此如何选择合理的包裹介质以降低纳米 Ag 颗粒的光吸收损失, 对于表面等离子激元特性在薄膜电池中的有效利用起至关重要的作用. 在已有研究的基础上, 本文提出周围介质导电特性

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CBA00705, 2011CBA00706, 2011CBA00707)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2011AA050503)、国家自然科学基金 (批准号: 61176060)、天津市自然科学基金 (批准号: 12JCZDJC28300)、教育部重点实验室开放基金 (批准号: 2011KFKT06) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 65011981) 资助的课题.

[†] E-mail: carolinehq@nankai.edu.cn

[‡] E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn

对表面等离子激元特性影响的讨论, 从光学及表面高能电场特性两方面入手, 为实现表面等离子激元在薄膜太阳能电池中的调控提供解决方案.

2 实验

由于 Ag 材料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激元以及纳米陷光结构的主要材料. 本实验中纳米 Ag 颗粒采用热蒸发方法制备得到, 其沉积温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, 本底真空 $9.8 \times 10^{-4}\text{ Pa}$, 沉积速率 0.1 nm/s . 热蒸发已经被实验证明是一种简便、重复性高的纳米 Ag 颗粒的制备技术, 通过调节制备工艺可以有效地实现对 Ag 颗粒形貌及光学特性的调控^[9], 且制备得到的纳米 Ag 颗粒具有良好的拉曼增强效果^[10].

Al_2O_3 及 ITO 均采用反应蒸发的方法制备得到. 其中获得的 Al_2O_3 薄膜具有绝缘特性, ITO 薄膜具有导电特性, 在 80 nm 厚度下其方块电阻为 $56\text{ }\Omega/\text{sq}$ (采用 Accent HL5500 型霍尔测试设备测量得到). Ag, Al_2O_3 及 ITO 的沉积厚度均采用晶体探头在线探测得到.

表面形貌采用 JEOL Rigaku 6700F 型扫描电镜 (SEM) 观测. 光吸收谱采用 Shimadzu 公司 UV-3600 紫外-可见-近红外分光光度计进行测量. 采

用 Bruker RFS 100/S 傅里叶红外拉曼 (FT-Raman) 光谱仪进行傅里叶拉曼散射光谱的测量, 为获得较为理想测试效果, 选用 10^{-3} mol/L 的罗丹明 6G(R6G)(SIGMA R4127-5G) 作为探针分子. 采用 LabRAM HR UV 型共聚焦拉曼光谱仪进行共聚焦拉曼散射光谱测试, 选用 10^{-5} mol/L 的 R6G 作为探针分子.

3 结果与讨论

采用扫描电镜 (SEM) 对在磷酸玻璃上制备的 Ag, Al_2O_3 , ITO 及 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, ITO/Ag 复合薄膜的表面形貌进行了观测, 结果如图 1 所示, 放大倍数均为 10 万倍. 其中 Ag 薄膜的等效厚度为 17 nm , Al_2O_3 薄膜的等效厚度为 3 nm , ITO 薄膜的等效厚度为 80 nm . 从图 1(a) 中可以看出, 采用蒸发方法制备的 Ag 薄膜具有清晰的纳米颗粒状表面形貌, 其颗粒呈不均匀分布. 图 1(b), (c) 显示采用反应热蒸发法制备的 Al_2O_3 与 ITO 薄膜非常平整, 在 10 万倍的放大倍数下难于观测到任何清晰的表面结构, 从而保证了在其上沉积的纳米 Ag 颗粒可保持与在玻璃上沉积的 Ag 颗粒的一致性, 如图 1(d), (e) 与 (a) 之对比所示.

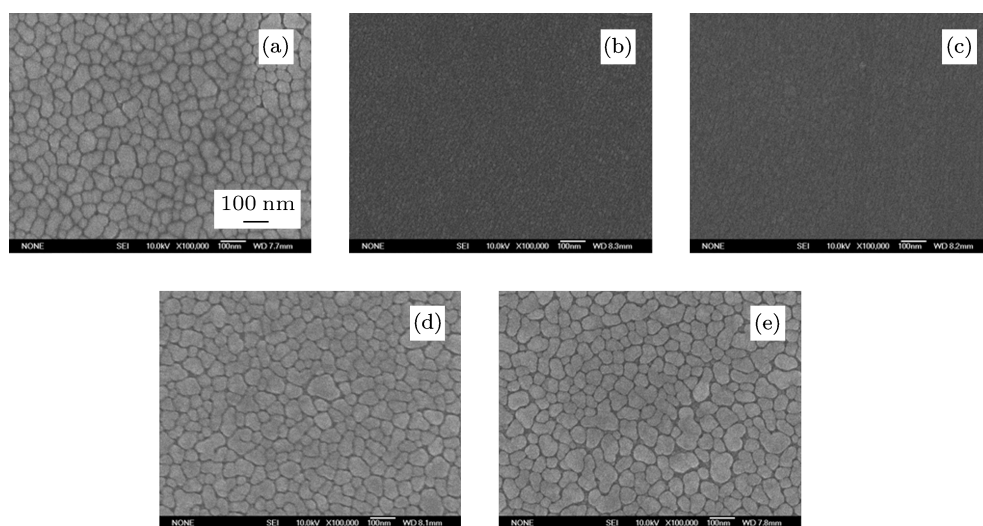


图 1 Ag, Al_2O_3 , ITO 及 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, ITO/Ag 复合薄膜的 SEM 测试结果 (放大倍数均为 10 万倍) (a) 沉积于玻璃衬底上的 17 nm 厚 Ag; (b) 沉积于玻璃衬底上的 3 nm 厚 Al_2O_3 ; (c) 沉积于玻璃衬底上的 80 nm 厚 ITO; (d) 玻璃衬底上预先沉积了 3 nm 厚 Al_2O_3 随后沉积的 17 nm 厚 Ag; (e) 玻璃衬底上预先沉积了 80 nm 厚 Al_2O_3 随后沉积的 17 nm 厚 Ag

而沉积在 Al_2O_3 与 ITO 薄膜表面的纳米 Ag 颗粒表面等离子激元的特性与直接沉积于玻璃衬底上材料的光学特性表现出较大的差异. 图 2 和图 3 分别给出了等效厚度分别为 17 与 20 nm 的纳米 Ag 颗粒沉积于磷酸玻璃、 Al_2O_3 与 ITO 薄膜表面的复合薄膜光学特性. 在之前的研究中, 已详细报道了介质材料的引入, 会使得纳米 Ag 颗粒 ε_{sub} 与 ε_{m} 发生改变, 从而使得表面等离子激元共振峰位随介质材料介电常数的增大而红移 [7,11,12].

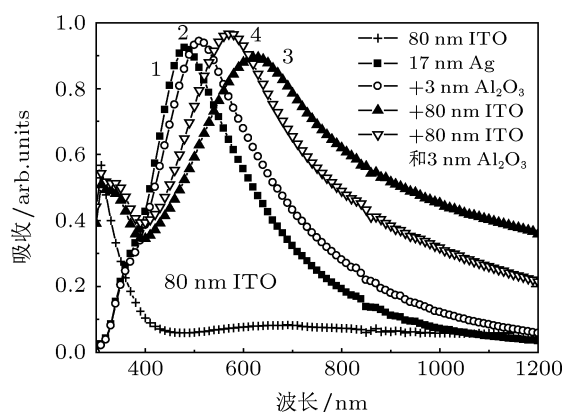


图 2 不同衬底上 17 nm 等效厚度纳米 Ag 颗粒的光吸收谱

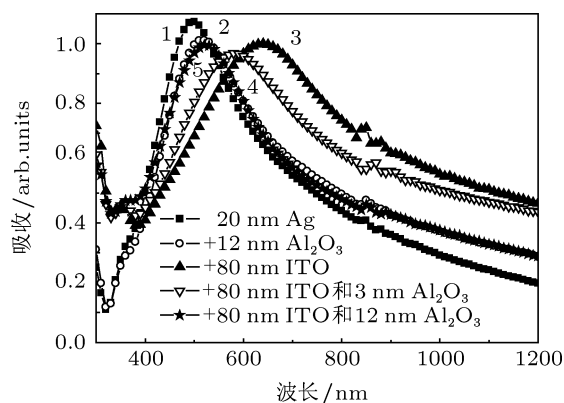


图 3 不同衬底上 20 nm 等效厚度纳米 Ag 颗粒的光吸收谱

此处我们着重比较了具有不同导电特性的薄膜材料对纳米 Ag 薄膜光学特性的影响. 由图中可见, ITO 薄膜的引入不仅使得纳米 Ag 颗粒的表面等离子激元共振波长发生移动, 同时半高宽显著展宽, 在长波范围内吸收率显著增大, 其增大幅度较 ITO 自身的吸收率大很多. 当在 ITO 薄膜上沉积了一定厚度的 Al_2O_3 薄膜 (等效厚度为 3 nm) 时, 纳米 Ag 颗粒的表面等离子激元共振波长发生了蓝

移, 并且长波范围上的吸收率出现降低, 表现为图 2 中吸收曲线 4 自曲线 3 向曲线 2 方向上的整体移动. 当继续增大 Al_2O_3 介质薄膜的厚度至 12 nm 时, 复合薄膜的光吸收曲线基本回归到仅为 Al_2O_3 衬底时的情况, 如图 3 中曲线 5 所示. 表明当在 ITO 薄膜上沉积 Al_2O_3 薄膜时, Al_2O_3 薄膜对 ITO 薄膜具有明显的屏蔽作用, 且纳米 Ag 颗粒表面等离子激元光学特性仅受最近邻介质性能的影响.

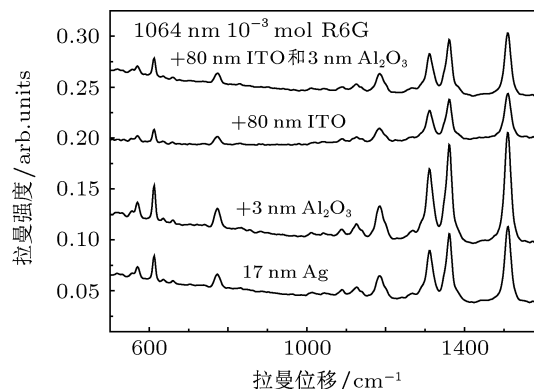


图 4 不同复合结构的 R6G 傅里叶增强拉曼

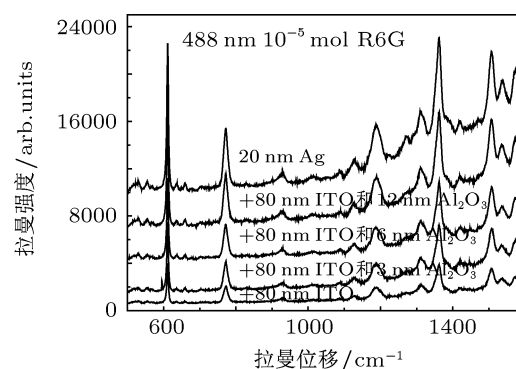


图 5 不同复合结构的 R6G 共聚焦增强拉曼

除光吸收特性外, 周围介质对纳米 Ag 颗粒表面电场强度也有显著的影响, 可通过表面增强拉曼散射光谱 (SERS) 进行表征. 当仅考虑衬底材料介电常数对纳米 Ag 颗粒表面电场的影响时, 入射光子与表面价电子间散射及散射共振强度随衬底介电常数的增大而增加, 从而使得表面电场强度增大 [11]. 由于 $\varepsilon_{\text{ITO}} \approx 4$, $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 3$, 当仅考虑衬底介电常数的影响时, ITO 的引入会进一步提高复合薄膜的 SERS 增益. 而得到的傅里叶及共聚焦拉曼散射光谱却恰恰相反, 如图 4 和图 5 所示. 以 ITO 作为衬底材料时复合薄膜的 SERS 增益出现了明显的

降低. 而在 ITO 薄膜上继续沉积一层 3 nm 的 Al_2O_3 薄膜时, 即采用一定厚度的 Al_2O_3 薄膜对 ITO 进行覆盖时, 复合薄膜的 FT-SERS 增益较仅 ITO 为衬底时有所提高. 以 488 nm 为入射波长的共聚焦拉曼的 SERS 光谱, 表现出了与 FT-SERS 增益相同的现象, 即制备于 ITO 薄膜之上的纳米 Ag 颗粒具有最小的 SERS 增益, 而随着 ITO 上覆盖 Al_2O_3 绝缘介质薄膜等效厚度的增加, 复合薄膜的 SERS 增益逐步提高. 当 Al_2O_3 介质薄膜的等效厚度达到 12 nm 时, 拉曼光谱中各拉曼位移上的拉曼峰强基本恢复到无 ITO 时的水平. 该现象表明 Al_2O_3 薄膜对 ITO 薄膜电学特性同样具有屏蔽作用, 且纳米 Ag 颗粒表面等离子激元表面高能电场同样仅受最近邻介质性能的影响.

分析以上实验数据, 我们认为: 具有不同导电性能的周围介质对纳米金属结构表面等离子激元的振动模式具有不同的影响. 当采用绝缘材料进行包裹时, 表面等离子振荡的电磁波被局域在一定范围 (图 6(a)); 当采用导电材料进行覆盖时, 导电性的周围介质通过引起纳米 Ag 颗粒表面电子的溢出, 而降低了表面电子的定域效果, 进而降低了表面电子振动形成的电场强度 (图 6(b)). 为此我们提出应对纳米 Ag 颗粒表面电场的表观描述形式进行如下修饰:

$$E_{\text{loc}}(\omega) \propto A(\omega) \left(1 - \frac{N_{\text{out}}}{N} \right), \quad (1)$$

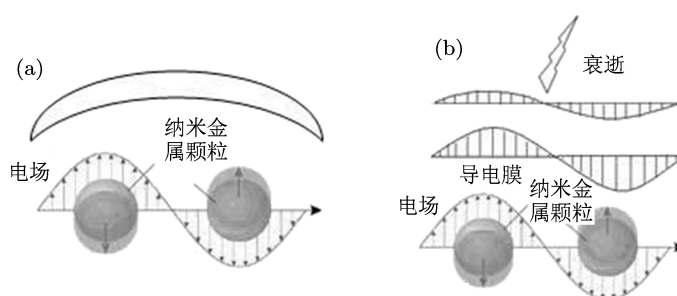


图 6 不同导电特性材料覆盖纳米金属颗粒导致不同的表面等离子激元振荡形式 (a) 绝缘性材料; (b) 导电性材料

4 结 论

本文提出了周围介质电学特性对纳米 Ag 颗粒表面等离子激元光学与表面高能电场特性的影响问题, 通过复合结构的远场光学特性及表面增强拉曼散射光谱对该问题进行了详细的分析, 提出

$$\frac{N_{\text{out}}}{N} \propto \sigma_m, \quad (2)$$

其中 $A(\omega)$ 为纳米颗粒在频率 ω 上的吸收强度, 表明入射光子与表面电子间的能量转移能力; N_{out} 为溢出电子数, N 为振动电子总数, 电子的溢出概率与周围介质的电导 σ_m 有关, 溢出概率随周围介质导电特性的提高而增大, 溢出概率的增大使得表面纳米颗粒对表面电子的定域效果减弱, 从而使得电子振动形成的表面电场强度减弱.

同时溢出概率还直接影响着纳米 Ag 颗粒表面等离子激元的振动频率^[13]:

$$\tilde{\omega}_{\text{sp}} = \omega_{\text{sp}} \sqrt{1 - \frac{N_{\text{out}}}{N}}. \quad (3)$$

因此导电性的 ITO 衬底薄膜材料引起了纳米 Ag 颗粒表面等离子激元共振波长红移、半高宽增加及表面电场强度衰减. 而采用绝缘性的 Al_2O_3 薄膜在纳米 Ag 颗粒的表面形成了一个高能势垒层, 使得自由电子被很好地定域于纳米 Ag 颗粒表面, 即对于具有一定粒径的纳米金属颗粒, 在一定温度下 (远低于电子费米温度, 在一般情况下均可满足), 电子的溢出概率几乎为零^[14]. 因此 Al_2O_3 衬底薄膜材料仅通过其介电常数引起了光子入射到纳米 Ag 颗粒界面处时的波矢发生改变, 即动量发生改变, 从而使得入射光子与纳米 Ag 颗粒表面自由电子发生共振状态时的能量发生改变, 即表面等离子激元共振频率发生改变, 而未引入其他能量消散机制.

了其可能的影响机制: 导电性的周围介质会引起纳米 Ag 颗粒表面电子的溢出概率提高, 从而降低了表面电子的定域效果, 降低了表面电子振动形成的电场强度. 且纳米 Ag 颗粒表面等离子激元的光学及表面高能电场特性仅受最近邻材料性能的影响. 该问题的提出, 提供了一种通过改变周围介质特性

改变纳米 Ag 颗粒表面等离子激元光学与电场强度特性的方法,进而为实现在硅基薄膜太阳能电池中对纳米 Ag 颗粒的阻挡、寄生光吸收损失的降低以

及表面高能电场的有效利用提供了一条有效的解决途径.

-
- [1] Catchpole K R, Polman A 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 191113
 - [2] Derkacs D, Lim S H, Matheu P, Mar W, Yu E T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 093103
 - [3] Atwater H A, Polman A 2010 *Nature Mater.* **9** 205
 - [4] Coffa S, Poate J M, Jacobson D C 1992 *Phys. Rev. B* **45** 8355
 - [5] Beck F J, Mookapati S, Polman A, Catchpole K R 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 033113
 - [6] Moulin E, Sukmanowski J, Luo P, Carius R, Royer F X, Stiebig H 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 2488
 - [7] Beck F J, Polman A, Catchpole K R 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 114310
 - [8] Mock J J, Smith D R, Schultz S 2003 *Nano Lett.* **3** 485
 - [9] Weimer W A, Dyer M J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3164
 - [10] Meier M, Wokaum A, Vo-Dinh T 1985 *J. Phys. Chem.* **89** 1843
 - [11] Huang Q, Zhang X D, Ji W W, Wang J, Ni J, Li L N, Sun J, Geng W D, Geng X H, Zhao Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2753 (in Chinese) [黄茜, 张晓丹, 纪伟伟, 王京, 倪华, 李林娜, 孙建, 耿卫东, 耿新华, 赵颖 2010 物理学报 **59** 2753]
 - [12] Link S, El-Sayed M A 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 4212
 - [13] Brack M 1993 *Rev. Mod. Phys.* **65** 677
 - [14] Weick G, Ingold G L, Jalabert R A, Weinmann D 2006 *Phys. Rev. B* **74** 165421

Research on reduction of parasitic absorption caused by surface plasmon polariton*

Huang Qian[†] Zhang De-Kun Xiong Shao-Zhen Zhao Ying Zhang Xiao-Dan[‡]

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

(Received 8 May 2012; revised manuscript received 28 May 2012)

Abstract

In this article, we investigate the optical and electrical properties of surface plasmon polariton of Ag nanoparticles influenced by surrounding medium with different conductivities. Ultraviolet-visible infrared spectra and surface enhanced Raman scattering show that when the Al_2O_3 films are used as a surrounding medium, the optical loss caused by surface plasmon polariton of Ag nanoparticles will be reduced and the surface electromagnetic (EM) field will be enhanced, while conductive substrate may lead to the surface plasmons transmitting along the substrate layer then reduce the EM field and enhance the optical absorption. This property provides an effective approach to the use of optical and electrical properties of surface plasmon polariton in thin film solar cells when a thin film of Al_2O_3 is added as a cover layer.

Keywords: surface plasmon polariton, dielectric layer, optical property, surface electromagnetic field

PACS: 73.20.Mf, 77.55.+f, 71.35.Cc

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CBA00705, 2011CBA00706, 2011CBA00707), the National High-Technology and Development Program of China (No. 2011AA050503), National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61176060), Key Project of Natural Science Foundation of Tianjin (Grant No. 12JCZDJC28300), Ministry of Education Key Laboratory of Topics, China (Grant No. 2011KFKT06) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 65011981).

[†] E-mail: carolinehq@nankai.edu.cn

[‡] E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn