УДК 533.17, 535.015

ГАЗОСТРУЙНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА, ОБЛАДАЮЩИХ ЯВЛЕНИЕМ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА

Сафонов А.И., Андреев М.Н.

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 1

Получение дешевых солнечных элементов на основе тонких пленок аморфного кремния сопряжено с недостатком - более узким спектром поглощения света по сравнению с элементами, изготовленными из кристаллического кремния [1,2]. Относительно недавно для усиления поглощения и, соответственно, повышения эффективности солнечных элементов на основе тонкопленочного кремния было предложено использовать покрытия, обладающие явлением поверхностного плазмонного резонанса (ППР) [3,4]. Такие покрытия, состоящие из наночастиц металла и матрицы диэлектрика, позволяют расширить рабочую спектральную полосу солнечного элемента. Проведённые исследования показали, что интенсивность и ширина области поглощения света существенно зависят от: материала, размера, формы и концентрации наночастиц в покрытии [6]. Существенную роль играет при этом и материал матрицы [7]. Для получения таких покрытий существует потребность в использовании универсального метода осаждения, позволяющего получать наноструктуры в широком диапазоне размеров и форм, а также диэлектрических матриц с различной структурой. На наш взгляд, для этих целей подходит метод вакуумного газоструйного осаждения, как для синтеза наночастиц металла [8], так и матрицы диэлектрика [9]. Более того, применение в качестве матрицы фторполимера может придать покрытию ряд дополнительных потребительских свойств, таких как: гидрофобность, высокая химическая и биологическая инертность, которые позволят дополнительно защитить поверхность солнечного элемента. Представленная работа направлена на получение таких покрытий и изучение их свойств.

Было проведено две серии экспериментов. В первой серии на поверхность стекла и кремния газоструйным методом [8] осаждены наночастицы серебра различного размера. Основная идея метода следующая: в разреженной атмосфере инертного газа происходит агрегация паров металла в наночастицы. Далее смесь инертного газа и наночастиц истекает в вакуум через сверхзвуковое сопло, где наночастицы осаждаются на поверхности мишени. Изменяя газодинамические параметры в источнике можно регулировать размер и концентрацию наночастиц металла.

Вторая серия экспериментов была направлена на газоструйное осаждение композитов [10], состоящих из наночастиц серебра и фторполимерной матрицы, на поверхность кремния и стекла. На рис. 1 представлена схема используемого метода. Основная идея метода заключается в том, что осаждении композитного покрытия происходит на вращающуюся цилиндрическую мишень из двух газовых струй: струи предшественника фторполимера и струи аргона с кластерами серебра. Источником фторполимерной компоненты является термический реактор, в котором происходит пиролиз окиси гексафторпропилена (ОГФП) - предшественника фторполимерной плёнки, до образования активных компонент, истекающих в вакуум в виде газовой струи и с их дальнейшей полимеризацией на мишени. Данная схема позволяет, изменяя параметры торможения и условия осаждения, получать композитные плёнки с различной структурой.

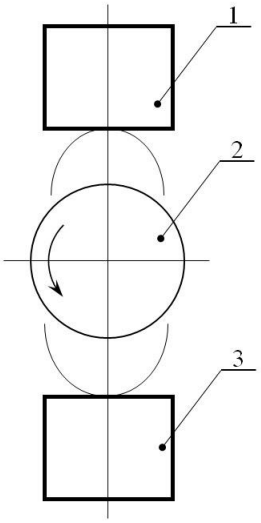

Рис. 1. Схема метода газоструйного осаждения композитов:
1 – источник НЧ серебра; 2 – вращающийся мишень;
3 – источник фторполимерной компоненты.

У полученных образцов была изучена морфология и измерены оптические свойства.

Морфология поверхностей полученных композитных покрытий изучалась методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа JEOL JSM-6700F.

Оптические свойства полученных образцов измерялись спектрографом ДФС-485С. На рис. 2(а) представлены результаты измерений образцов только с наночастицами серебра. Наблюдается пик плазмонного резонанса в диапазоне длин волн 470-560 нм. Также можно заметить смещение пика в красную область спектра с увеличением среднего размера осажденных наночастиц. Морфологические исследования показали частичную коагуляцию наночастиц при их высоких концентрациях на поверхности, которая и объясняет смещение пика. На картинках вы можете наблюдать эти структуры. Они имеют длину порядка 30 нм и ширину порядка 12 нм.

Результаты измерений для образцов, полученных при различных параметрах осаждения, представлены на рис. 2(б). Для сравнения также приведены значения оптической плотности фторполимерного покрытия (матрицы) без наночастиц серебра. Из графиков видно, что все образцы металлополимеров имеют пик

поглощения в диапазоне длин волн 470 – 500 нм. Полученные образцы дополнительно были исследованы методами эллипсометрии. Результаты исследований подтвердили наличие в нанокомпозитах эффекта плазмонного резонанса на указанных длинах волн. Можно заметить, что с увеличением среднего размера наночастиц в образце наблюдается сдвиг пика поглощения в красную область спектра. Но величина этого смещения не значительная. Это объясняется тем, что матрица препятствует коагуляции наночастиц в структуры, которые мы наблюдали для чистого серебра. Таким образом, для получения покрытий обладающих ППР в красной области спектра необходимо выращивать наноструктуры из серебра, и затем покрывать их матрицей из фторполимера.

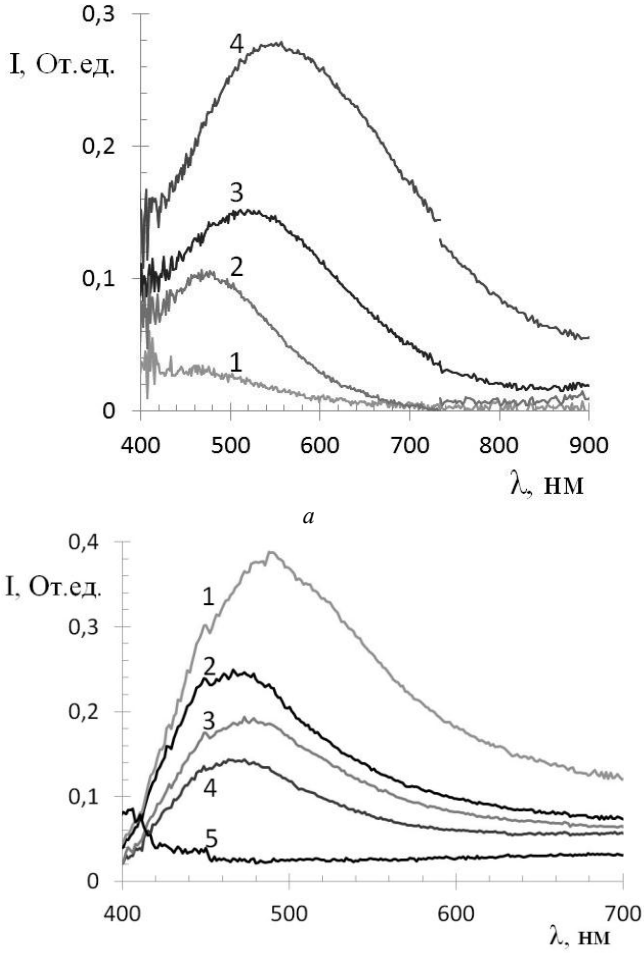

Рис. 2. Оптическая плотность покрытий I (а) и наночастиц серебра различного среднего размера: 1 – 6 нм; 2 – 8 нм; 3 – 10 нм; 4 – от 12×12 нм до 12×30 нм; (б) с наночастицами серебра различного среднего размера: 1 – 50 нм; 2 – 30 нм; 3 – 19 нм; 4 – 15 нм; 5 – ПТФЭ.

Газоструйным методом были осаждены наночастицы серебра различного размера на поверхность кремния и стекла. Измерение оптических свойств у полученных образцов показала наличие пика плазмонного резонанса в диапазоне длин волн 470-550 нм.

Морфологические исследования показали, что при высоких концентрациях НЧ серебра наблюдается их коагуляция в более крупные структуры. Это приводит к сдвигу пика плазмонного резонанса в красную область спектра.

Газоструйным методом на поверхность кремния и стекла были осаждены композиты, состоящие из наночастиц серебра различного размера и фторполимера. Измерение оптических свойств у полученных образцов показала наличие пика плазмонного резонанса в диапазоне длин волн 470-490 нм.

Список литературы:

1. Catchpole K.P., Polman A. // Appl. Phys. Lett. 2008. V.93. P. 191113.
2. Алфёров Ж.И. и др. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики // ФТП. 2004. Т. 38. В. 8. С. 937-948.
3. Wu J., Mangham S. et al. // Solar Energy Mat. & Sol. Cells. 2012. V. 102. P. 44-49.
4. Pillai S., Green M.A. // Solar Energy Mat. Sol. Cells. 2010. V. 94. P. 1481-1486.
5. Плазмоника. Теория и приложения. / Майер С.А. Перевод с английского. Под ред. С.С. Савинского, М., Ижевск: R&C Dynamics, 2011. 277 с.
6. Evanoff D. Jr. and Chumanov G. // Chem. Phys. Chem. 2005. V. 6. P. 1221-1231.
7. Takele H., Zaporojtchenko V. et al. // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 3499-3505.
8. Андреев М.Н., Ребров А.К., Сафонов А.И., Тимошенко Н.И. // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 9 – 10. С. 85-88.
9. Rebrov A.K. et al. // Plasma Processes and Polymers. 2005. V. 2. P. 464-471.
10. Ребров А.К., Сафонов А.И., Тимошенко Н.И. и др. Газоструйный синтез серебряно-полимерных пленок // ПМТФ. 2010. В. 51. №4. С. 176-182.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований: проекты 12-08-00441 и 14-08-00534.