

Вакуумная, плазменная и квантовая електроника

УДК 621.383.51: 535.34

А.Л. Шмиговський

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,
вул. Металістів 3, м. Київ, 03057, Україна.

Аналіз діелектричних функцій плазмонних наночастинок

В статті представлено результати дослідження діелектричної функції наночастинки золота та вплив її на спектральні характеристики плазмонних сонячних елементів. Проводилось моделювання залежності діелектричної проникності частинки від сферичної та сфероїдних форм під опроміненням світла з довжиною хвилі від 200 нм до 800 нм. Показано залежність поглинання електромагнітних хвиль від зміни частоти плазмонного резонансу частинки, залежної від її форми. Бібл. 6, рис. 5.

Ключові слова: плазмонний сонячний елемент; наночастинка золота; локалізований поверхневий плазмонний резонанс; діелектрична функція; спектр.

Вступ

На цей час велика частина засобів фотovoltaїки вироблена з пластин кристалічного кремнію товщиною від 180 мкм до 350 мкм. Висока ціна сонячних батарей обумовлена в першу чергу високою вартістю кремнію (приблизно 40% від вартості фотокомірки). Тому поряд з пластинами з кремнію використовуються тонкоплівкові сонячні елементи (СЕ), в яких напівпровідник має товщину 1-2 мкм, проте при цьому зменшується значення ККД елемента. Для вирішення цієї проблеми використовують плазмонні структури — розміщення металевих наночастинок на поверхні, всередині або між фоточутливими напівпровідниковими шарами СЕ.

Розміщення плазмонних наночастинок в структурі СЕ

Від того як розміщені плазмонні частинки, залежить спосіб захоплення ними електромагнітного випромінювання. В роботі Atwater H. та A. Polman. "Plasmonics for improved photovoltaic devices" [1], запропоновано три варіанти підвищення підвищення фотоелектричного перетворення світла за рахунок збільшення поглинання, які схематично представлені на рис.1.

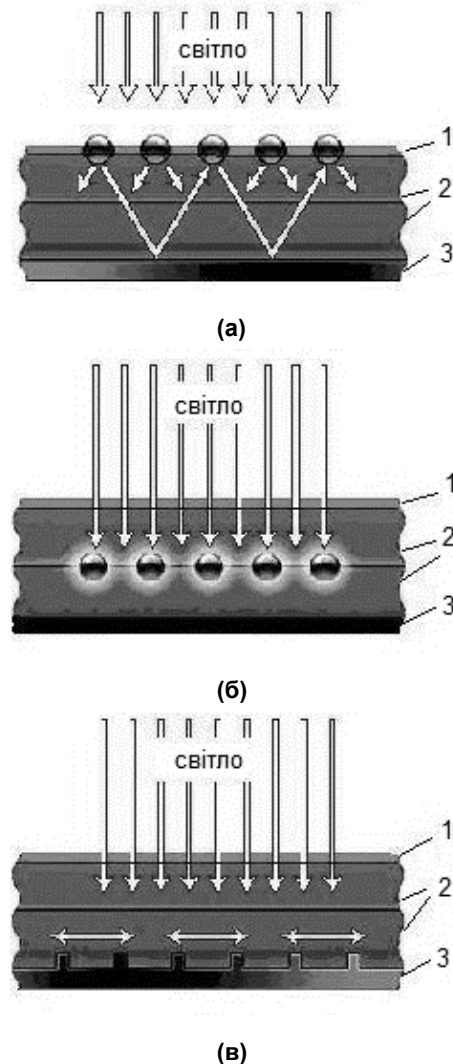


Рис. 1. Варіанти плазмонного «захоплення» світла. 1 – шар тонкого діелектрика, 2 – напівпровідниковий n - і p - шар, 3 – контакт. а – розміщення частинки на поверхні СЕ, б – між шарами p - n переходу, в – у вигляді гофрованої поверхні

У подібних структурах, по-перше, наночастинки можуть служити розсіюючими елементами для довгохвильової складової спектру сонячного світла, що падає на тонку плівку напівпровідника (рис. 1, а). Світло, розсіяне під кутами більшими ніж кут повного внутрішнього

відбиття (який становить 16° для на межі Si/повітря), буде «захоплений» в матеріалі. При наявності відбиваючого заднього металевого контакту світло, відбите в напрямку поверхні SE, буде частково перенаправлене металевими частинками назад в напівпровідник. В результаті падаюче світло кілька разів принаймні ще раз пройде через матеріал, збільшивши тим самим довжину свого оптичного шляху та підвищить ймовірність взаємодії.

По-друге, для підвищення ефективності тонкоплівкового SE можна використовувати ефект резонансного збудження плазмонних мод в металевих наночастинках, укладених в напівпровідникову матрицю (рис. 1, б). Тоді металеві наночастинки (розміром порядку 5-20 нм) будуть служити ефективними «антенами» для падаючого світла. На поверхні наночастинок при цьому, будуть виникати локалізовані плазмонні моди, за рахунок енергії яких відбуватиметься додаткова генерація пари електрон-дірка в напівпровіднику і тим самим збільшуватися фактор заповнення.

Нарешті, по-третє, «захоплення» світла можна здійснити збудженням поверхневих плазмон-поляритонів, тобто електромагнітних хвиль, що поширюються вздовж межі розділу металевого контакту і напівпровідника (рис. 1, в). Даний ефект дозволяє повертати падаюче світло на 90° , і тоді поглинання світла відбуватиметься в латеральному напрямку SE, розміри якого на порядки перевищують довжину оптичного поглинання світла.

В данному дослідженні, в якості об'єкту, розглядається металева наночастинка розміщена у вакуумі яка розсіює і поглинає падаюче електромагнітне випромінювання.

Локалізований поверхневий плазмонний резонанс

На ефективне поглинання світла плазмонними SE при певній довжині хвилі впливає поляризація металевої частинки [3]:

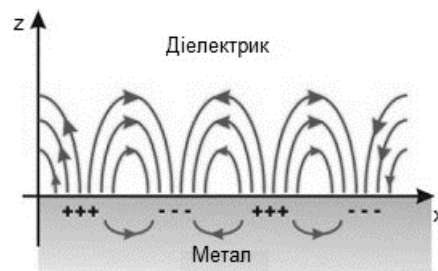
$$C_{abs} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}(\alpha), \quad (1)$$

$$\alpha = 3V \left(\frac{\varepsilon_p / \varepsilon_m - 1}{\varepsilon_p / \varepsilon_m + 2} \right), \quad (2)$$

де α - це поляризація металевої частинки, V - об'єм частинки, ε_0 її діелектрична функція, ε_m - діелектрична функція середовища, зазвичай приймається константою. При певному співвідношенні $\varepsilon_0 = -2\varepsilon_m$ виникає різке збільшення

поляризації частинки, що призводить до збільшення поглинання електромагнітного випромінювання. Це значення поляризації відоме як поверхневий плазмонний резонанс (ППР).

Для кращого розуміння процесів, які сприяють утворенню плазмонного резонансу, потрібно детальніше розглянути явище локалізованих плазмонів у металевих сферах та вплив діелектричної функції на поляризацію частинки. Добре пояснення виникнення резонансу представлено у роботі K.R. Catchpole та A. Polman "Plasmonic solar cells" [3]. ППР знаходиться в матеріалах, які мають негативне реальне і позитивне уявне значення діелектричної проникності. У більшості випадків, ППР відбувається в металах, таких як Ag і Au. Поверхневі плазмон-поляритони представляють собою електромагнітні збудження, розповсюдженні в достатньо тонкому шарі на межі розділу між провідником і діелектриком. Вони виникають як результат взаємодії електромагнітних полів діелектрика з електронною плазмою провідника. Значну увагу дослідників [4] було зосереджено на поверхневих плазмонах і їх використанні для біологічного і хімічного зондування відомого, як посилене поверхнева спектроскопія Рамана. Різновидом ППР є локалізований поверхневий плазмонний резонанс (ЛППР), до якого виник особливий інтерес з появою методів нанофабрикації. Локалізований поверхневий плазмон представляє собою електромагнітне поле і зв'язане з ним колективне збудження електронів провідності в металевих наноструктурах. При розмірах наночастинки набагато меншої, ніж довжина хвилі світла, вони локалізовані навколо наночастинки з певною частотою, відомої як ЛППР [5]. На рис. 2 представлена різниця між ППР і ЛППР. Таким чином, частота ЛППР має безпосередній вплив на спектр поглинання світла SE. Змінюючи цю частоту можна отримати фотоелементи з ефективним ККД в бажаній смузі довжини хвилі.



(a)

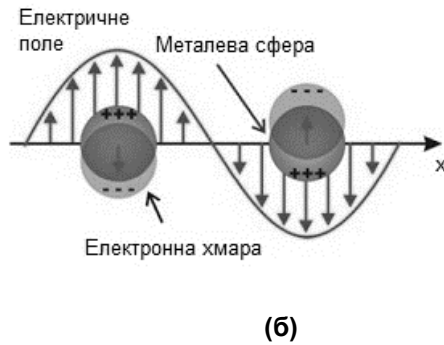


Рис. 2. Схематичні діаграми для ППР (а) і ЛППР (б)

Діелектрична функція наночастинки золота

В якості досліджуваного металу обрано наночастинки золота. Au більш витратне по вартості виготовлення у порівнянні з сріблом, проте плазмонний резонанс його розміщений у видимому спектрі світла. У Ag резонанс зміщений до області ультрафіолету [6]. Також Au меш схильне до потускніння та не піддається корозії.

Простий підхід до описання діелектричної функції, оптичних властивостей вільних електронів у металах використовує модель Друде-Лоренца-Зоммерфельда яка детально описана Kosuda K. у книзі "Wiederrecht, Handbook of nanoscale optics and electronics". Ця модель передбачає, що реакція металевої наночастинки, розміщеної у вакуумі, може бути знайдена шляхом урахування впливу зовнішніх факторів тільки на один вільний електрон провідності. Потім відповідь отримують макроскопічно множачи ефект одного електрона на число усіх електронів [4].

Діелектрична проникність – безрозмірна константа, яка описує електричну поведінку матеріалу в певному середовищі в порівнянні з вакуумом. Зокрема діелектрична стала описує поведінку матеріалу, коли він розміщений в електричному полі.

Комплексна діелектрична функція показує, як оптичні властивості матеріалу залежать від довжини падаючої хвилі світла і може бути описана як:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega). \quad (3)$$

Реальна та уявна частини функції з урахування системи n вільних електронів в одиниці об'єму можуть бути записані у вигляді:

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}, \quad (4)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}, \quad (5)$$

$$\omega_p = (ne^2 / \epsilon_0 m_e)^{1/2}. \quad (6)$$

У цих рівняннях ω_p - частота плазми Друде, n - густина електронів, e - заряд електрона, ϵ_0 - діелектрична проникність вакууму, m_e - ефективна маса електрона, ω_0 - частота ППР, γ - стала релаксації.

Для сфер, сфероїдів та еліпсоїдів характерні різні поляризації тензорів у трьох напрямках на трьох різних частотах. Тому частота резонансу для частинок сфероподібних форм становить:

$$\omega_0 = \omega_p \tilde{L}_m, \quad (7)$$

де \tilde{L}_m – мода з коефіцієнтів деполіризації для форми сфероїда, що визначається як:

$$L_a = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+a^2)\sqrt{(s+a^2)(s+b^2)(s+b^2)}} \quad (8)$$

$$L_a + L_b + L_c = 1 \quad (9)$$

Значення a, b, c представляють радіуси еліпсів в межах системи координат x, y та z , рис. 3. Так як у сфери співвідношення сторін по осях

однакове тому \tilde{L}_m для них становить 1/3.

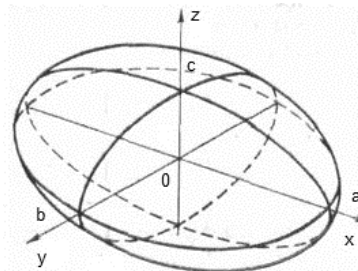


Рис. 3. Модель сфероїда

Основною метою даного дослідження було визначення залежності впливу зміни сфероїдних форм на окремі параметри плазмонних сонячних елементів, такі як поглинання електромагнітних хвиль. З рівнянь 1, 2 видно, що абсорбція світла залежить від діелектричної функції плазмонної частинки. В свою чергу рівняння 4, 5 і 7 показують що коефіцієнт деполіризації форми частинки має значний вплив на частоту ППР.

Для дослідження діелектричної функції було підібрано наступні розміри сфероїдів $a = 45$,

$b = 45$, $c = 45$, $\tilde{L}_m = 0,302$ і $a = 65$, $b = 65$, $c = 45$, $\tilde{L}_m = 0,245$. Якщо розглядати світло як просту електромагнітну хвилю, дана модель Друде-Лоренца дає достатньо точні результати для частинок діаметром до 100 нм, але самі розміри частинки не вносять у розрахунки певних змін. На частоту резонансу впливає співвідношення розмірів сфероїда по його осях, а саме його форма.

Щоб провести розрахунки діелектричної функції, такі коефіцієнти для частинки із золота як частота плазми Друде, та стала релаксації були взяті з досліджень Stephane Berciaud та Laurent Cognet [2]. Підбираючи ці параметри можна проводити розрахунки діелектричних функцій для інших металів. Отримані результати значень реальної та ймовірної частини рівняння діелектричної проникності представлені на рис. 4, 5.

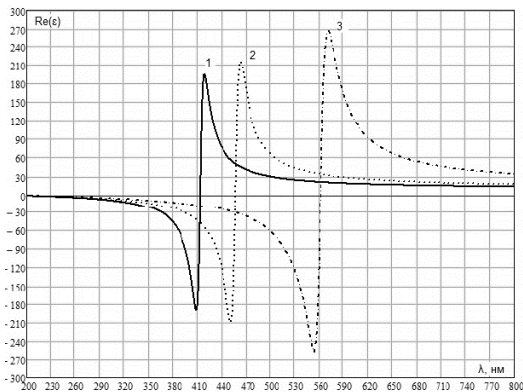


Рис. 4. Графіки реальної частини діелектричної функції частинки сферичної форми $\tilde{L}_m = 0,333$ (1), та сфероїдних форм з $\tilde{L}_m = 0,302$ (2), та $\tilde{L}_m = 0,245$ (3)

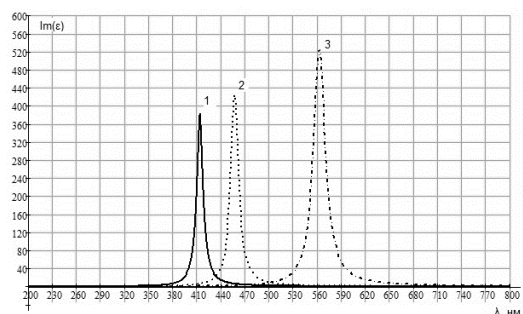


Рис. 5. Графіки уявної частини діелектричної функції частинки сферичної форми $\tilde{L}_m = 0,333$ (1), та сфероїдних форм з $\tilde{L}_m = 0,302$ (2), та $\tilde{L}_m = 0,245$ (3)

Діелектрична функція пояснює фізичну основу умови резонансу. Нехтуючи в першому наближенні ефектами квантової електродинаміки за допомогою діелектричної функції також можна зрозуміти відношення діелектричної функції частинки металу до поглинання і розсіювання падаючого простого електромагнітного поля, яке в нашому випадку приймається як світло. Розглянемо три умови, що можуть відбутися зі світлом при опроміненні наночастинки: пропускання світла крізь частинку, розсіювання та абсорбція.

Коли світло проходить крізь плазмонну частинку, воно не впливає на неї, як і сама частинка не змінює впливаюче поле. Це відбувається, коли уявна частина діелектричної функції дорівнює нулю, а дійсна частина функції позитивна і дорівнює діелектричній проникності навколишнього середовища. З рис. 4 і 5 видно, що це відбудеться при значеннях ω значно більших за ω_0 .

Розсіювання виникає як результат прискорення електронів в наночастинці, яка спричиняє їх до випромінювання на частоті падаючого світла. Відповідно коли $\text{Re}(\epsilon)$ негативна а $\text{Im}(\epsilon) = 0$ за умови $\epsilon_0 = -2\epsilon_m$ виникає максимальне розсіювання світла металевую сферою.

Абсорбція пояснюється уявною складовою діелектричної функції, і означає що частинка поглинула отриману енергію і перетворила її в інші види. Поглинання світла спостерігається коли $\text{Im}(\epsilon)$ не дорівнює нулю що добре видно на рис. 5. Також з рис. 4 і 5 можна зробити висновок, що при зменшенні коефіцієнта деполаризації, збільшується максимум дійсної та уявної частини діелектричної функції а частота резонансу зменшується. Таким чином, чим більше форма сфероїда стає "приплюснутою" тим більше зміщується у низькочастотну область максимум поглинання світла частинкою.

Висновки

Оскільки одним з основних обмежень тонкоплівкових сонячних елементів є невисокий ККД, що становить 9 – 11%, із-за тонкого шару напівпровідника, підвищення поглинання сонячного випромінювання за рахунок використання металевих наночастинок важливе для покращення окремих характеристик сонячних елементів. У першій частині статті було описано значення впливу частоти поверхневого плазмонного резонансу на діелектричну функцію частинки золота. На основі фізико-математичної моделі Друде-Лоренца поведінки наночастинки у вакуумі по-

будована діелектрична функція, яка залежить від коефіцієнта деполяризації форми наночастинки. Було досліджено зміну частоти ППЛ, спектру поглинання, абсорбції та пропускання сонячного світла в залежності від різних сферичних форм.

Таким чином, аналізуючи теоретичний матеріал та на основі експериментальних досліджень можна сказати, що змінюючи форму наночастинки в процесі виробництва плазмонних СЕ, можна змінювати їх спектральні характеристики, без заміни структури фотоелемента та металу виготовлення самої наночастинки. Так у цьому дослідженні було встановлено, що при використанні сферичних форм наночастинок замість сферичних, максимум поглинання електромагнітних хвиль зміщується у довгохвильову частину спектру проте, неврахування законів квантової електродинаміки зменшує точність розрахунків. В подальшому плануються дослідити абсорбцію та розсіювання світла частинками радіусами від 20 до 100 нм, а також вплив концентрації та способу розміщення наночастинок на поверхні СЕ.

Список використаних джерел

1. *Atwater H.* Plasmonics for improved photovoltaic devices / H. Atwater, A. Polman // *Nature materials*. – vol. 9. – 2010. – P. 205–230.
2. *Berciaud S.* Observation of Intrinsic Size Effects in the Optical Response of Individual Gold Nanoparticles / S. Berciaud, L. Cognet, P. Tamarat, B. Lounis // *Nano Letter*. – vol. 5. – 2005. – P. 515–518.
3. *Catchpole K.* Plasmonic solar cells / K. Catchpole, A. Polman // *Optics Express*. – vol. 16. – 2008. – P. 21793–21800.
4. *Kosuda K.* Nanostructures and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy / K. Kosuda, J. Bingham, K. Wustholz, R. Van Duyne // Elsevier, *Handbook of nanoscale optics and electronics*, 2010. – 310 p.
5. *Kreibig U.* Optical properties of Metal Clusters / U. Kreibig, M. Vollmer. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995. – 14 p.
6. *Thomann I.* Plasmon Enhanced Solar-to-Fuel Energy Conversion / I. Thomann, B. Pinaud // *Nano Letter*. – vol. 8. – 2011. – P. 3440–3446.

Поступила в редакцию 25 апреля 2016 г.

УДК 621.383.51: 535.34

А.Л. Шмыговский

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»,
ул. Металлистов 3, г. Киев, 03057, Украина.

Анализ диэлектрических функций плазмонных наночастиц

В статье представлены результаты исследования диэлектрической функции наночастицы золота и влияние ее на спектральные характеристики плазмонных солнечных элементов. Проводилось моделирование зависимости диэлектрической проницаемости частицы от сферической и сфероидальной формы под облучением света с длиной волны от 200 нм до 800 нм. Показана зависимость поглощения электромагнитных волн от изменения частоты плазмонного резонанса частицы, зависимость от ее формы. Библ. 6, рис. 5.

Ключевые слова: плазмонный солнечный элемент; наночастицы золота; локализованный поверхностного плазмонного резонанса; диэлектрическая функция; спектр.

UDC 621.383.51: 535.34

A. Shmyhovskiy

National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute",
Metallistov str., 3, Kyiv, 03057, Ukraine.

Analysis of dielectric functions of plasmonic nanoparticles

The article presents the results of studies of the dielectric function of gold nanoparticles and its influence on the spectral characteristics of the plasmonic solar cells. Modeling was counting permittivity of spherical and spheroidal shape particles under irradiation of light having a wavelength of 200 nm to 800 nm. The dependence of the absorption of electromagnetic waves by changing the particle plasmon resonance frequency, depending on its form. References 6, figures 5.

Keywords: *plasmonic solar cell; gold nanoparticles; localized surface plasmon resonance; dielectric function; spectrum.*

Reference

1. *Atwater, H., Polman, A.* (2010). Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*. Vol. 9, pp. 205–230.
2. *Berciaud, S., Cognet, L., Tamarat, P., Lounis, B.* (2005). Observation of Intrinsic Size Effects in the Optical Response of Individual Gold Nanoparticles. *Nano Letters*. Vol. 5, pp. 515–518.
3. *Catchpole, K., Polman, A.* (2008). Plasmonic solar cells. *Opt. Express*. Vol. 16, pp. 21793–21800.
4. *Kosuda, K., Bingham, J., Wustholz, K., Van Duyne, R.* (2010). Nanostructures and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Elsevier, Handbook of nanoscale optics and electronics, P. 310.
5. *Kreibig, U., Vollmer, M.* (1995). Optical properties of Metal Clusters. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, P. 14.
6. *Thomann, I., Pinaud, B.* (2011). Plasmon Enhanced Solar-to-Fuel Energy Conversion. *Nano Letter*. Vol. 8. pp. 3440–3446.