

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

УДК 535.343.2:621.315.592–022.532

На правах рукописи

МҰСАБЕК ГАУҒАР ҚАЛИЖАНҚЫЗЫ

**Формирование и оптические свойства слоев и многослойных структур на
основе нанокристаллов кремния**

6D060400 - Физика

Диссертация на соискание ученой степени
доктора философии (PhD) в области физики

Научные руководители
кандидат физико-математических наук,
профессор Таурбаев Т.И.

доктор физико-математических наук,
профессор Тимошенко В.Ю.

Республика Казахстан
Алматы, 2013

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1 ФОРМИРОВАНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СЛОЕВ И МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	11
1.1 Основные подходы к описанию оптических свойств тонких слоев и многослойных структур на основе полупроводников	11
1.1.1 Понятие комплексной диэлектрической проницаемости	11
1.1.2 Метод характеристических матриц	12
1.1.3 Концепция теории эффективной среды и ее применение к структурам кремниевых нанокристаллов	19
1.2 Основные методы получения и кремниевых нанокристаллов	22
1.2.1 Электрохимическое травление для получения пористого кремния	22
1.2.2 Каталитические методы роста пористого кремния и кремниевых нанонитей	25
1.2.3 Плазмо-химические и другие методы получения нанокристаллов кремния	30
1.3 Оптические свойства кремниевых нанокристаллов	31
1.3.1 Спектры отражения пористого кремния	31
1.3.2 Диэлектрическая проницаемость пористого кремния	32
1.3.3 Показатель преломления пористого кремния	34
1.3.4 Фотолюминесценция пористого кремния	35
1.4 Фотонные кристаллы на основе слоев кремниевых нанокристаллов	37
1.5 Оптические свойства слоев кремниевых нанонитей	41
1.6 Применение слоев кремниевых нанокристаллов в фотонике и фотовольтаике	44
Выводы из обзора литературы и постановка задачи исследования	48
2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	49
2.1 Получение образцов	49
2.2 Исследование структуры образцов методами электронной и атомно-силовой микроскопии	56
2.3 Измерения спектров комбинационного рассеяния света	58
2.4 Измерения ИК спектров образцов.	59
2.5 Измерения спектров отражения и пропускания в УФ-видимом-ближнем ИК диапазонах	60
2.6 Измерения спектров фотолюминесценции	61
2.7 Изготовление образцов солнечных элементов	62
2.8 Измерения спектральных характеристик фотоэлементов	65
2.9 Методика измерения вольтамперных характеристик и	

фотовольтаических свойств образцов	67
2.10 Измерение электропроводности образцов методом EBC	68
Выводы по 2 разделу	69
3 ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ СЛОЕВ КРЕМНИЕВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ В МАТРИЦЕ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ	70
3.1 Влияние условий формирования на морфологию наноструктур кремния	70
3.2 Исследование комбинационного рассеяния света в наноструктурах кремния	71
3.3 Анализ спектров оптического отражения слоев кремниевых нанокристаллов	74
3.4 Анализ спектров фотolumинесценции наноструктур кремния	78
3.5 Исследование электрической проводимости слоев кремниевых нанокристаллов	80
Выводы по 3 разделу	81
4 ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЕВ И НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ	82
4.1 Влияние условий формирования на морфологию пленок пористого кремния	82
4.2 Анализ спектров оптического отражения слоев пористого кремния	83
4.3 Анализ спектров фотolumинесценции слоев и композитных покрытий на основе пористого кремния	84
4.4 Вольтамперные характеристики кремниевых солнечных элементов с пленками на основе пористого кремния	93
Выводы по 4 разделу	95
5 ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОМЕРНЫХ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ	96
5.1 Результаты исследования структурных свойств фотонных кристаллов на основе слоев пористого кремния методом СЭМ	96
5.2 Анализ спектров оптического отражения и пропускания образцов фотонных кристаллов	98
5.3 Анализ экспериментальных спектров комбинационного рассеяния света фотонных кристаллов	100
5.4 Теоретический анализ резонансного увеличения сигнала комбинационного рассеяния света в фотонных кристаллах	103
Выводы по 5 разделу	107
6 ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЕВ КРЕМНИЕВЫХ НАНОНИТЕЙ	108
6.1 Результаты исследования структурных свойств кремниевых нанонитей	108

6.2	Анализ спектров оптического отражения и пропускания образцов кремниевых нанонитей	116
6.2.1	Анализ спектров полного отражения слоев кремниевых нанонитей	116
6.2.2	Анализ спектров зеркального отражения слоев кремниевых нанонитей	120
6.2.3	Анализ спектров пропускания слоев кремниевых нанонитей	121
6.3	Анализ спектров комбинационного рассеяния света образцов кремниевых нанонитей	122
6.4	Исследование фотовольтаических свойств слоев и солнечных элементов на основе кремниевых нанонитей	123
6.4.1	Измерение характеристик солнечных элементов с антиотражающими покрытиями из кремниевых нанонитей	123
6.4.2	Измерение характеристик солнечных элементов на основе кремниевых нанонитей и пленок ZnO, легированных алюминием	125
	Выводы по 6 разделу	127
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	129
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	131

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

<i>c-Si</i>	– кристаллический кремний
<i>a-Si</i>	- аморфный кремний
<i>n-Si</i>	– нанокристаллический кремний
E_g	– ширина запрещенной зоны
ε	– диэлектрическая проницаемость
α	– показатель поглощения
n	- показатель преломления
<i>ALD</i>	- осаждение атомарных слоев
<i>AZO</i>	- оксид цинка, легированный алюминием
<i>TMAH</i>	- тетраметил –аммоний гидроксид
$I_{кз}$	– ток короткого замыкания
U_{xx}	– напряжение холостого хода
СЭ	– солнечный элемент
ПК	– пористый кремний
ГС	– гетеросистема
АП	– антиотражающие покрытия
ФЛ	– фотолюминесценция
ТЕМ	– просвечивающий электронный микроскоп
SEM	– сканирующий электронный микроскоп
эВ	– электрон вольт
КПД	– коэффициент полезного действия
FF	– коэффициент заполнения
нм	– нанометр
КРС	– комбинационное рассеяние света
ИК	– инфракрасный
УФ	– ультрафиолетовый

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. В настоящее время одним из наиболее стремительно развивающихся направлений в физике является исследование фундаментальных свойств твердотельных наноструктур и наноматериалов, получаемых с использованием последних достижений нанотехнологий. Данная диссертационная работа посвящена изучению наноструктур кремния, получаемых методами химического и электрохимического травления монокристаллического кремния, а также исследованию возможностей использования таких свойств в фотовольтаических приложениях. В работе рассмотрены кремниевые наноструктуры различной морфологии, такие как: нанокристаллы кремния в матрице аморфного кремния, слои пористого кремния (ПК), люминесцирующие порошки и суспензии из пленок ПК, одномерные фотонные кристаллы (ФК) на основе многослойной структуры из слоев ПК, а также слои кремниевых нанонитей, получаемые методом металл-индуцированного химического травления (МИХТ). В качестве практического приложения основных результатов исследований в кремниевых солнечных элементах (СЭ) предлагается использовать: 1) композитные материалы с нанокристаллами кремния в форме покрытий, конвертирующих ультрафиолетовое (УФ) излучение в видимое; 2) слои кремниевых нанонитей в качестве антиотражающих покрытий.

Актуальность. Наноструктурированные материалы являются перспективными по причине наличия у них физических свойств, не характерных для объемных модификаций. Современные электронные приборы и устройства основаны на полупроводниковых материалах, поэтому класс наноструктурированных полупроводников привлекает особое внимание как исследователей, так и инвесторов. В течение последних 20-30 лет как сами новые наноструктурированные материалы, так и технологии их получения путем различного вида обработок исходных объемных материалов были основным объектом исследования ученых в области современной физики твердого тела. Очень интересным материалом для исследований с этой точки зрения оказался кремний, наноструктурированные модификации которого обладают разной морфологией и благодаря своим уникальным свойствам могут быть использованы в ключевых областях жизнедеятельности современных людей, таких как наноэлектроника, фотоника, энергетика и биомедицина.

Одним из наиболее важных секторов индустриального развития является энергетика, которая уже более 10 лет назад взяла курс на развитие производства электроэнергии за счет возобновляемых источников энергии (ВИЭ). По всем показателям, включающим в себя такие факторы как экологичность, безопасность для здоровья человека и неисчерпаемость источника солнечная энергетика может оставить все остальные виды ВИЭ далеко позади, поэтому развитие технологий производства эффективных солнечных элементов нового поколения, основанной на применении нанотехнологий является одной из наиболее актуальнейших тем современного научного сообщества.

Целью работы является выявление закономерностей формирования слоев и многослойных покрытий, содержащих кремниевые нанокристаллы, определение зависимости их оптических и фотоэлектрических свойств от их структурных параметров, а также применение таких слоев и многослойных покрытий в устройствах фотовольтаики.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

– Получить слои кремниевых нанокристаллов методом окрашивающего химического травления пленок аморфного кремния, предварительно подвергнутых быстрому термическому отжигу, исследовать их оптические и электрические свойства и сравнить с аналогичными свойствами пленок пористого кремния, получаемого традиционным методом.

– Разработать методику получения композитных слоев на основе нанокристаллов кремния, получаемых из пленок пористого кремния, сформированного электрохимическим травлением поверхности подложек монокристаллического кремния, и исследовать их оптические свойства. Проверить возможность практического применения таких слоев в качестве конвертеров УФ излучения в видимое для кремниевых кристаллических солнечных элементов и исследование их фотоэлектрических свойств.

– Получить опытные образцы одномерных фотонных кристаллов в виде многослойных периодических слоев методом электрохимического травления поверхности подложек монокристаллического кремния и исследование их структурных и оптических свойств.

– Методом металл- индуцированного химического травления подложек монокристаллического кремния получить слои кремниевых нанонитей, изучить их структурные и оптические свойства, применить в качестве антиотражающих покрытий для кремниевых кристаллических солнечных элементов и создать солнечные элементы третьего поколения на их основе.

Объектом исследования являются слои, содержащие нанокристаллы кремния в матрице аморфного кремния, слои люминесцирующего микропористого кремния и нанокомпозитные слои на его основе, многослойные структуры на основе мезопористого кремния и слои кремниевых нанонитей.

Предметом исследования являются структурные, оптические и электрические свойства нанокристаллов кремния, экспериментальное изучение возможностей управления этими свойствами с помощью изменения технологических условий создания наноструктур, исследование эффективности и состоятельности идеи применения свойств кремниевых нанокристаллов для расширения диапазона фоточувствительности кремниевых кристаллических солнечных элементов и создание новых фотопреобразователей на основе кремниевых нанонитей.

Методы исследования. Экспериментальное исследование свойств сформированных наноструктур и солнечных элементов на их основе выполнялось с использованием электронной и атомно-силовой микроскопии,

спектроскопического анализа коэффициентов отражения, пропускания и фотолюминесценции, спектроскопии комбинационного рассеяния света, анализа вольт- амперных и спектральных характеристик.

Новизна исследования

Впервые измерено электрическое сопротивление тонких (0,5-1 мкм) слоев нанокристаллов кремния в аморфной кремниевой матрице, обладающих эффективной фотолюминесценцией в видимой и ближней ИК областях спектра.

Установлены особенности фотолюминесцентных свойств покрытий на основе нанокристаллов кремния в полимерной матрице и показана возможность их использования в кремниевых кристаллических солнечных элементах в качестве конвертеров УФ излучения в видимую и ближнюю ИК области спектра.

Обнаружено и изучено явление резонансного увеличения сигнала комбинационного рассеяния света при попадании частоты возбуждающего света на край фотонной запрещенной зоны одномерного фотонного кристалла на основе слоев пористого кремния.

Показано, что тонкие (0,5 мкм) слои кремниевых нанонитей с очень низким коэффициентом отражения (<5%) являются эффективными антиотражающими покрытиями для кремниевых солнечных элементов. Для солнечных элементов нового поколения на основе слоев кремниевых нанонитей КПД составил 6,9 % .

Основные положения, выносимые на защиту

1. Тонкие (0,5-1 мкм) слои, формируемые окрашивающим химическим травлением пленок аморфного кремния (предварительно кристаллизованных быстрым термическим отжигом) содержат кремниевые нанокристаллы со средними размерами 4-5 нм и обладают оптическими и электрическими свойствами, сходными со свойствами пленок пористого кремния, получаемых методом электрохимического травления.

2. Слои кремниевых нанокристаллов в полимерной матрице обладают эффективной и стабильной фотолюминесценцией в спектральном диапазоне от 550 до 950 нм при возбуждении ультрафиолетовым светом и могут быть использованы в качестве конвертеров УФ излучения для повышения эффективности кремниевых кристаллических солнечных элементов.

3. Частичная локализация возбуждающего излучения, при попадании его частоты на край фотонной запрещенной зоны многослойной структуры на основе слоев пористого кремния, приводит к многократному увеличению эффективности комбинационного рассеяния света, что объясняется многократным ростом времени взаимодействия излучения с веществом.

4. Слои кремниевых нанонитей с длиной около 0,5 мкм и диаметром порядка 100 нм обладают низким (<5%) и практически независимым от угла падения коэффициентом отражения света в диапазоне 0,4-1,0 мкм, что связано с сильным рассеянием света в поглощающей среде и может быть использовано для повышения эффективности фотопреобразователей на основе кристаллического кремния, а также создания солнечных элементов нового

поколения.

Теоретическая и практическая значимость исследования заключается в том, что представленные в работе результаты исследований структурных, оптических и электрических свойств слоев и многослойных структур на основе нанокристаллов кремния являются важными для развития теоретических представлений о физических процессах, протекающих в полупроводниковых наноструктурах.

Слои и многослойные структуры на основе нанокристаллов кремния являются перспективными для применения в устройствах солнечной энергетики. Практическое использование разработанных новых технологических методик создания оптимизирующих нанокompозитных покрытий с нанокристаллами кремния и антиотражающих покрытий к кремниевым солнечным элементам, позволило увеличить КПД исходных солнечных элементов. Изготовление солнечных элементов работающих на основе p-n перехода между кремниевыми нанонитями и слоем оксида цинка, легированного алюминием, также вносит весомый вклад в развитие технологии создания солнечных элементов нового поколения.

Источниками исследования являются наноструктурированные слои кремния различной морфологии.

Личный вклад автора – принимала участие во всех основных этапах исследовательской работы, начиная с проведения экспериментов по формированию наноструктурированных кремниевых слоёв, измерений оптических и электрических характеристик, анализе и обработке данных. Исследовательские работы проводились в КазНУ им аль-Фараби, а также в течение двух зарубежных стажировок в г. Москве РФ (ЦКП физического факультета МГУ им. Ломоносова, 2012 г.) и в г. Йене, Германия (Институт фотонных технологий, 2013 г.).

Апробация работы. Результаты исследований, приведенные в данной работе были доложены на Международных конференциях: в г. Малага, Испания (8th International Conference “Porous Semiconductors - Science and Technology”, 25-30 марта 2012 г.), в г. Дэчоне, Республика Корея (The First International Conference on Photocatalysis and Solar Energy Conversion: Development of Materials and Nanomaterials, 29-31 мая 2012 г.), г. Санкт-Петербурге, РФ (VIII Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» 2-5 июля 2012 г.), в г. Прага, Чехия (Interpore 2013, 22-24 мая 2013г.) и г. Куала-Лумпур, Малайзия (The 2-nd International conference on solar energy materials, solar cells and solar energy applications, 22-24 августа 2013 г.).

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждаются публикациями в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК и в трудах международных научных конференций ближнего и дальнего зарубежья.

Публикации. Основные результаты работы представлены в 21 научной публикации, из которых 5 статей в рейтинговых журналах с ненулевым импакт

фактором, 4 статьи в изданиях, рекомендованных ККСОН МОН РК, 11 работ в материалах международных конференции и 1 информационно-аналитический обзор.

Связь темы диссертации с планами научных работ: Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами следующих трех научно-исследовательских грантов, финансируемых КН МОН РК: «Разработка научных основ создания и практического использования эффективных солнечных элементов с применением наноструктурированных слоев и фотонного кристалла» (шифр - 1135/ГФ, на 2012-2014 гг.), «Использование кремниевых нанонитей для создания солнечных элементов нового поколения» (шифр - 1718/ГФ2, на 2012-2014 гг.) и «Линейные и нелинейные оптические явления в ансамблях полупроводниковых нанокристаллов» (шифр - 2539/ГФ3 на 2013-2015 гг.).

Объем и структура диссертации. Диссертация написана на 142 страницах машинописного текста и состоит из введения, шести разделов, заключения и списка использованных источников, содержит 98 рисунков и 5 таблиц. Список использованных источников включает 165 наименований.