

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

|  |    |
|--|----|
| <b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b>  | 5  |
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b>  | 6  |
| <b>1 ФОРМИРОВАНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СЛОЕВ И МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)</b> | 11 |
| <b>1.1 Основные подходы к описанию оптических свойств тонких слоев и многослойных структур на основе полупроводников</b>                                 | 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 |
| <b>1.2 Основные методы получения и кремниевых нанокристаллов</b>   | 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 |
| <b>1.3 Оптические свойства кремниевых нанокристаллов</b>   | 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 |
| <b>1.4 Фотонные кристаллы на основе слоев кремниевых нанокристаллов</b>  | 37 |
| <b>1.5 Оптические свойства слоев кремниевых нанонитей</b>  | 41 |
| <b>1.6 Применение слоев кремниевых нанокристаллов в фотонике и фотовольтаике</b>   | 44 |
| Выводы из обзора литературы и постановка задачи исследования   | 48 |
| <b>2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА</b>   | 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 ЕВІС  | 68         |
| Выводы по 2 разделу  | 69         |
| <b>3    ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ СЛОЕВ КРЕМНИЕВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ В МАТРИЦЕ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ</b> | <b>70</b>  |
| 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 фотолюминесценции наноструктур кремния   | 78         |
| 3.5 Исследование электрической проводимости слоев кремниевых нанокристаллов  | 80         |
| Выводы по 3 разделу  | 81         |
| <b>4    ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЕВ И НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ</b>  | <b>82</b>  |
| 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 фотолюминесценции 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         |
| <b>5    ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОМЕРНЫХ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ</b>                                     | <b>96</b>  |
| 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        |
| <b>6    ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЕВ КРЕМНИЕВЫХ НАНОНИТЕЙ</b>   | <b>108</b> |
| 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 |
|       | <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>   | 129 |
|       | <b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b>   | 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              |
| $\epsilon$  | – диэлектрическая проницаемость        |
| $\alpha$    | – показатель поглощения                |
| $n$         | - показатель преломления               |
| <i>ALD</i>  | - осаждение атомарных слоев            |
| <i>AZO</i>  | - оксид цинка, легированный алюминием  |
| <i>ТМАН</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 нанoeлектроника, 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 нанокompозитные 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 р-п 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.

# 1 ФОРМИРОВАНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СЛОЕВ И МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

## 1.1 Основные подходы к описанию оптических свойств тонких слоев и многослойных структур на основе полупроводников

### 1.1.1 Понятие комплексной диэлектрической проницаемости

Как известно, пористый кремний (ПК) состоит из двух компонент – нанокристаллов кремния и воздуха, т.е. стенок пор и пустоты. Для определения диэлектрических и оптических параметров материалов, состоящих из смеси двух и более различных компонент с различными диэлектрическими проницаемостями и формами структурных элементов, применяется концепция модели эффективной среды [1-5]. Эти материалы можно рассматривать в качестве так называемых твердотельных гетеросистем (ГС).

Если характерные размеры структурных элементов каждой из сред  $d$  много меньше длины световой волны  $\lambda$ , то ГС может быть рассмотрена как однородная оптическая среда, а ее свойства могут быть описаны эффективной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_{eff}$ , которая, является комплексной величиной. Зная  $\varepsilon_{eff}$  можно рассчитать эффективный показатель преломления ГС  $n_{eff} = \sqrt{\varepsilon_{eff}}$ . Условие  $d \ll \lambda$  часто называют *электростатическим приближением*, имея в виду, что электрическое поле световой волны на масштабах отдельной неоднородности диэлектрической проницаемости среды можно рассматривать как постоянное, т.е. использовать методы решения задач электростатики. Уравнение (1.1), вывод которого приводится в [6] позволяет рассчитать эффективную диэлектрическую проницаемость ГС и представляет собой формулу *Максвелла*, известную также как *приближение слабого рассеяния* в теории эффективной среды:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1 + \frac{3f_2\varepsilon_1(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} = \varepsilon_1 \left( 1 + 3f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \right) \quad (1.1)$$

Формула (1.1) описывает эффективную диэлектрическую проницаемость матричной ГС без учета возможного взаимодействия (взаимной поляризации) включений. Учет данного фактора приводит к более точной *формуле Максвелла-Гарнетта*, которая имеет вид:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_1}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_1} = f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \quad (1.2)$$

Для описания эффективной диэлектрической проницаемости статистической ГС со сферическими включениями необходимо использовать факторы поля каждой из фаз в виде:

$$\theta_j = \frac{3\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_j + 2\varepsilon_{eff}} \quad (1.3)$$

Используя общую формулу (1.3) получим, так называемую, формулу Бруггемана, известную также как приближение эффективной среды:

$$\sum_{j=1}^N f_j \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_j}{\varepsilon_j + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad (1.4)$$

Последняя формула может быть обобщена на случай эллипсоидальной формы включений, что дает, так называемую, обобщенную формулу Бруггемана:

$$\sum_{j=1}^N f_j \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_j}{\varepsilon_{eff} + L_j(\varepsilon_j - \varepsilon_{eff})} = 0 \quad (1.5)$$

где  $L_j$  – фактор деполяризации, представляющий собой коэффициент, а точнее говоря, набор коэффициентов, в выражении для локального электрического поля в области диэлектрического включения произвольной формы:

где  $P$  – вектор поляризации единицы объема среды включения.

Величина  $L_j$  есть тензор, чьи компоненты определяются формой включения. Так, для сферы:  $L_x = L_y = L_z = 1/3$  ( $L_x + L_y + L_z = 1$ ); для цилиндра:  $L_{\parallel} = 0$ ,  $L_{\perp} = 1/2$  ( $L_{\parallel} + 2L_{\perp} = 4\pi$ ); для плоскости:  $L_{\parallel} = 0$ ,  $L_{\perp} = 1$  ( $2L_{\parallel} + L_{\perp} = 1$ ).

### 1.1.2 Метод характеристических матриц

Интерес к формированию высоко упорядоченных кремниевых микроструктур, например периодических многослойных структур, обусловлен привлекательностью создания новых фотонных материалов на кремниевой основе. Однако кремниевые микроструктуры также могут обладать оптической анизотропией. Подход к рассмотрению оптических свойств таких структур остается прежним: это электростатическое приближение в модели эффективной среды [7].

При решении различных задач по оптике многослойных структур, во многих случаях мы предполагаем, что такая среда состоит из конечного числа однородных, изотропных слоев. Тогда для определения пропускания и

отражения математические удобно и выгодно использовать различные рекуррентные вычислительные методы. Метод расчета выбирается в зависимости от условий и особенностей поставленной задачи.

Предложенный Ф. Эбельсом в 1950 г. метод характеристических матриц является на сегодняшний день одним из широко используемых методов расчета спектральных коэффициентов многослойных структур [8].

Для расчета распространения плоской монохроматической волны в слоистой среде необходимо решить уравнения Максвелла:

$$\begin{cases} \operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \operatorname{rot} \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{j} \\ \operatorname{div} \vec{D} = 4\pi\rho \\ \operatorname{div} \vec{B} = 0 \end{cases} \quad (1.6)$$

Здесь  $E$  и  $D$  - напряжённость и индукция электрического поля,  $H$  и  $B$  - напряжённость и индукция магнитного поля,  $\rho$  - плотность заряда,  $j$  - плотность тока,  $c$  - электродинамическая постоянная, равная скорости света в вакууме.

Для случая диэлектрических, изотропных, нейтральных и немагнитных сред справедливы соотношения:

$$\vec{j} = 0, \rho = 0, \vec{B} = \vec{H}, \vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (1.7)$$

Будем рассматривать падение на слоистую среду плоской монохроматической волны. Как известно, в этом случае появляются две волны - прошедшая, распространяющаяся в области  $z > h$ , и отраженная, распространяющаяся в области  $z < 0$ . Обе они имеют частоту, равную частоте падающей волны. Для монохроматической волны, зависимость от времени выражается в виде  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r})e^{-i\omega t}$ . Тогда уравнения Максвелла примут следующий вид (здесь и далее будем подразумевать под  $E$  и  $H$  стационарные величины):

$$\begin{cases} \operatorname{rot} \vec{E} = i \frac{\omega}{c} \vec{H} \\ \operatorname{rot} \vec{H} = -i \frac{\omega \varepsilon}{c} \vec{E} \\ \operatorname{div} \vec{E} = 0 \\ \operatorname{div} \vec{H} = 0 \end{cases} \quad (1.8)$$

При распространении волны в слоистой среде удобным оказывается разложение ее по двум (s и p) независимым поляризациям. Это позволяет независимо рассматривать распространение этих линейно-поляризованных компонент.

Рассмотрим распространение s-поляризованной волны (рисунок 1.1). Решение уравнения (1.8) позволяет представить векторы поля в следующей форме:

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{r}, t) &= (u(z), 0, 0)e^{i(k_y y - \omega t)} \\ \vec{H}(\vec{r}, t) &= (0, v(z), w(z))e^{i(k_y y - \omega t)}\end{aligned}\quad (1.9)$$

Для которых справедлива система дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \frac{du(z)}{dz} = i \frac{\omega}{c} v(z) \\ \frac{dv(z)}{dz} = i \frac{\omega}{c} (\varepsilon - \alpha^2) u(z) \\ u(z) n \sin \theta = -w(z) \end{cases} \quad (1.10)$$

Таким образом, решение системы уравнений Максвелла для плоской s-поляризованной монохроматической волны, распространяющейся в слоистой среде, приводит к системе из двух дифференциальных уравнений первого порядка:

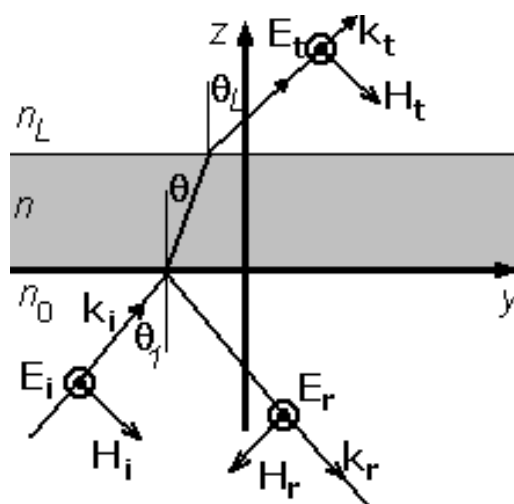


Рисунок 1.1 - Распространение s-поляризованной волны

$$\begin{cases} \frac{du}{dz} = i \frac{\omega}{c} v \\ \frac{dv}{dz} = i \frac{\omega}{c} (\varepsilon - \alpha^2) u \end{cases} \quad (1.11)$$

где  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость,  $\alpha$  - инвариант, определяемый законом Снеллиуса,  $u$  - тангенциальная компонента электрического поля,  $v$  - тангенциальная компонента магнитного поля.

Для р-поляризованной волны справедливо следующее представление векторов поля (рисунок 1.2):

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}, t) &= (0, v(z), w(z)) e^{i(k_y y - \omega t)} \\ \vec{H}(\vec{r}, t) &= (u(z), 0, 0) e^{i(k_y y - \omega t)} \end{aligned} \quad (1.12)$$

Система (1.10) в этом случае принимает вид:

$$\begin{cases} \frac{du}{dz} = -i \frac{\omega \varepsilon}{c} v(z) \\ \frac{dv}{dz} = i \frac{\omega}{c} \left( \frac{\alpha^2}{\varepsilon} - 1 \right) u(z) \end{cases} \quad (1.13)$$

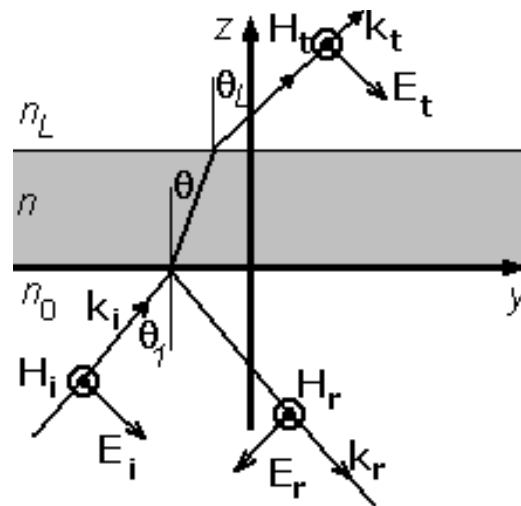


Рисунок 1.2 - Распространение р-поляризованной волны

Решения и начальные условия систем (1.10, 1.13) можно представить двумерным вектором:

$$Q = \begin{pmatrix} U(z) \\ V(z) \end{pmatrix}, \quad Q_0 = \begin{pmatrix} U_0 \\ V_0 \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

Причём в силу линейности этих систем справедливо выражение:

$$Q = N(z)Q_0, \text{ где } N(z) = \begin{vmatrix} F(z) & G(z) \\ f(z) & g(z) \end{vmatrix} \quad (1.15)$$

Поскольку в силу закона сохранения энергии определитель матрицы  $\mathbf{N}$  равен единице, столь же справедливо будет и обратное выражение:

$$Q_0 = M(z)Q, \text{ где } M(z) = N^{-1}(z) = \begin{vmatrix} g(z) & -f(z) \\ -G(z) & F(z) \end{vmatrix} \quad (1.16)$$

Матрицу  $\mathbf{M}$  называют характеристической матрицей слоистой среды [9, 10]. Она связывает величину электромагнитного поля на передней границе системы с его величиной в любой точке внутри слоистой среды.

Простая линейная зависимость между электромагнитными полями на границах слоистой среды позволяет найти амплитудные коэффициенты отражения и пропускания для системы, характеризующейся матрицей  $\mathbf{M}$ :

$$r = \frac{(m_{11} + m_{12}p_L)p_0 - (m_{21} + m_{22}p_L)}{(m_{11} + m_{12}p_L)p_0 + (m_{21} + m_{22}p_L)} \quad (1.17)$$

$$t = \frac{2p_0}{(m_{11} + m_{12}p_L)p_0 + (m_{21} + m_{22}p_L)}$$

Как было указано выше, в качестве граничных условий удобно выбрать условия на верхней границе системы ( $z=h$ ). Поскольку при  $z \geq h$  свет распространяется как плоская волна, и можно положить:

$$\begin{cases} u(h) = 1 \\ v(h) = p_L \end{cases} \quad (1.18)$$

Это соотношение позволяет рассчитать распределение амплитуды напряженности электрического и магнитного полей во всем многослойном покрытии. Для этого достаточно вычислить матрицу  $\mathbf{M}$  как функцию координаты  $z$  и рассчитать соответствующие значения поля по формулам (1.14) и (1.16).

Из всего вышесказанного следует, что решение задачи распространения плоской волны в слоистой среде сводится к нахождению соответствующей характеристической матрицы.



Для однородной плёнки (рисунок 1.3) система (1.10) является системой однородных уравнений, и ее общее решение имеет следующий вид:

$$\begin{cases} u(z) = A \cos\left(\frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon - \alpha^2} z\right) + B \sin\left(\frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon - \alpha^2} z\right) \\ v(z) = C \cos\left(\frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon - \alpha^2} z\right) + D \sin\left(\frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon - \alpha^2} z\right) \end{cases} \quad (1.19)$$

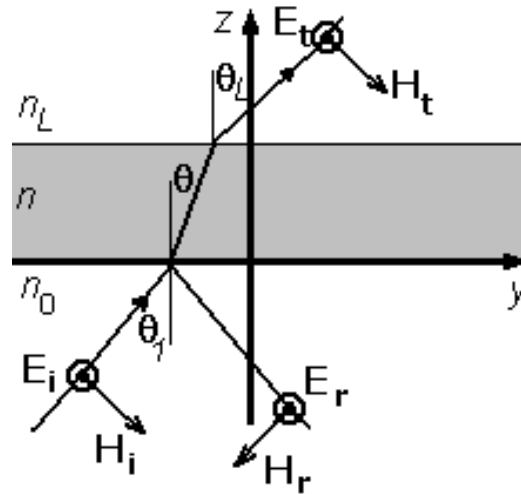


Рисунок 1.3 - Однородная плёнка

Неизвестные коэффициенты A, B, C, D, можно легко выразить, используя соотношения (1.10), через значения поля на передней границе системы:

$$\begin{cases} A = u(0) \\ B = \frac{c}{\omega \sqrt{\varepsilon - \alpha^2}} \frac{\partial u(0)}{\partial z} = \frac{i}{\sqrt{\varepsilon - \alpha^2}} v(0) \\ C = v(0) \\ D = \frac{c}{\omega \sqrt{\varepsilon - \alpha^2}} \frac{\partial v(0)}{\partial z} = i \sqrt{\varepsilon - \alpha^2} v(0) \end{cases} \quad (1.20)$$

Это позволяет записать общее решение системы (1.9) в виде:

$$\begin{cases} u(z) = u(0) \cos\left(\frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon - \alpha^2} z\right) + v(0) \frac{i}{\sqrt{\varepsilon - \alpha^2}} \sin\left(\frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon - \alpha^2} z\right) \\ v(z) = u(0) i \sqrt{\varepsilon - \alpha^2} \sin\left(\frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon - \alpha^2} z\right) + v(0) \cos\left(\frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon - \alpha^2} z\right) \end{cases} \quad (1.21)$$

Таким образом, получим следующие выражения для матриц **N** и **M**:

$$N(z) = \begin{vmatrix} \cos \phi & \frac{i}{p} \sin \phi \\ ip \sin \phi & \cos \phi \end{vmatrix}, \quad M(z) = \begin{vmatrix} \cos \phi & -ip \sin \phi \\ -\frac{i}{p} \sin \phi & \cos \phi \end{vmatrix} \quad (1.22)$$

где  $p = n \cos \theta$ ,  $\phi = \frac{2\pi}{\lambda} n z \cos \theta$ ,  $n = \sqrt{\varepsilon}$ ,  $\cos \theta = \frac{\sqrt{\varepsilon - n_0^2 \sin^2 \theta_0}}{n}$ .

Теперь рассмотрим систему, состоящую из двух слоев (рисунок 1.4). Несложно рассчитать характеристическую матрицу каждого слоя  $\mathbf{M}_i(h_i)$ .

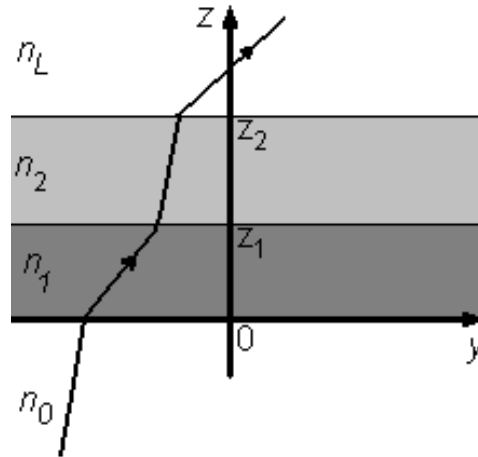


Рисунок 1.4 - Многослойная плёнка

Тогда будут справедливы следующие выражения:

$$\begin{cases} Q_0 = M_1(z_1)Q(z_1) \\ Q(z_1) = M_2(z_2 - z_1)Q(z_1 + z_2) \end{cases} \quad (1.23)$$

Подставив значение  $\mathbf{Q}(z_1)$  из второго уравнения в первое, мы по определению получим выражение для характеристической матрицы системы:

$$M(\sum h_j) = M_1(h_1) * M_2(h_2) \quad (1.24)$$

Этот подход можно очевидным образом обобщить на сколь угодно большое конечное количество слоев. Таким образом, общую формулу для характеристической матрицы многослойной системы, состоящей из  $N$  слоев, можно записать в виде:

$$M(\sum h_j) = M_1(h_1) * M_2(h_2) * \dots * M_N(h_N) \quad (1.25)$$

где  $h_1, h_2, \dots, h_N$  - толщины слоёв.

### 1.1.3 Концепция теории эффективной среды и ее применение к структурам кремниевых нанокристаллов

Теория эффективной среды является, теоретическим инструментом, разработанным для моделирования, описывающих макроскопические свойства композиционных материалов или ГС. Так как все получаемые и исследуемые в рамках проведения исследований настоящей работы наноструктуры являются двухкомпонентными ГС, для описания их оптических свойств удобно использовать концепцию теории эффективной среды. На микроскопическом уровне параметры составляющих компонент ГС могут изменяться и быть неоднородными, что делает практически невозможным произвести точный расчет влияния всех параметров на результирующие параметры ГС [11]. Однако в рамках теории эффективной среды могут быть применены приемлемые приближения, которые в свою очередь позволяют описать параметры и интересующие свойства композиционного материала в целом. Основным приближением является то, что рассматриваемая ГС является однородной средой с комплексными показателем преломления и диэлектрической проницаемостью [12].

Существует большое количество приближений созданных на основе теории эффективной среды [13], но для описания свойств исследуемых мной кремниевых наноструктур, наиболее хорошо подходит модель Бруггемана.

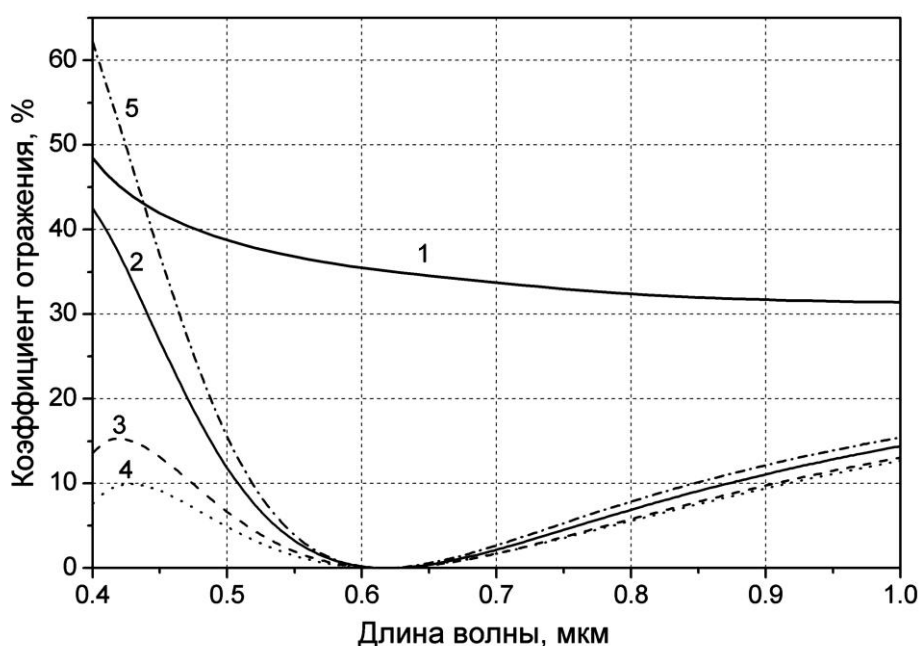
Кремниевые наноструктурированные слои, такие как пористый кремний, удобно рассматривать в качестве двухкомпонентной системы – из кремния и воздуха. Например в случае пористого кремния показатель преломления определяется оптическими свойствами среды, состоящей из нанокристаллитов кремния, воздушных промежутков и окисных включений. Если при этом размер неоднородностей среды меньше длины световой волны, то можно применить модель эффективной среды. Как было отмечено, наиболее адекватно свойства ПК отражает модель эффективной среды в форме Бруггемана. Таким образом, несложно численно оценить диэлектрическую проницаемость слоя ПК используя формулу Бруггемана (см. уравнение (1.4)).

Например, если диэлектрическая постоянная пористого кремния с пористостью 70% равна 2.4, при  $\epsilon_{\text{кремния}} = 11.8$  ( $\lambda = 1.2$  мкм) и  $\epsilon_{\text{воздух}} = 1.0$ . Коэффициент преломления  $n$ , определяется вычислением квадратного корня из диэлектрической постоянной, таким образом,  $n_{\text{пористого кремния}} = 1.55$ . Зная показатель преломления и диэлектрическую проницаемость можно также оценить и другие параметры материала, такие как поглощение, отражение и проводимость. Пористость слоев зависит от плотности тока, состава электролита и подложки и может изменяться в широких пределах. Таким образом, управляя пористостью путём изменения технологических режимов травления, можно формировать слои ПК, имеющие оптические параметры, и близкие к оптимальным, определяемым условием (1.4).

В работе [14] в рамках расчета параметров наиболее оптимального

антиотражающего покрытия на основе кремниевых наноструктур, приведен детальный теоретический расчет с помощью модели Бругемана и анализ оптических свойств слоев ПК, также показаны расчеты оптических параметров различных структурных модификаций ПК.

На рисунке 1.5 показаны спектральные зависимости коэффициента отражения, рассчитанные с учётом оптических параметров кремниевой подложки в диапазоне 0,4 – 1,0 мкм. Оптические параметры градиентного слоя рассчитаны по модели эффективной среды в предположении, что составляющие композитной среды – кремний и воздух. При этом объёмный коэффициент заполнения среды полагался линейно зависящим от глубины. Из графиков видно, что подавление коротковолнового интерференционного максимума тем эффективнее, чем значительнее градиентность слоя [14, с. 67].



- 1 – полированный кремний;
- 2 – однородный слой с пористостью 60 %, толщина 0,0785 мкм;
- 3 – неоднородный слой с пористостью, линейно уменьшающейся в направлении от подложки к окружающей среде в пределах от 80 до 45 %, толщина 0,104 мкм;
- 4 – неоднородный слой с пористостью, линейно уменьшающейся в направлении от подложки к окружающей среде в пределах от 90 до 40 %, толщина 0,120 мкм;
- 5 – неоднородный слой с пористостью, линейно возрастающей в направлении от подложки к окружающей среде в пределах от 43 до 80 %, толщина 0,065 мкм

Рисунок 1.5 - Расчётные спектральные зависимости коэффициентов отражения от слоёв с линейным распределением пористости по глубине [14, с. 66]

Используя приближение модели Бруггемана и описанный выше метод характеристических матриц можно рассчитать свойства и более сложных композитных систем, таких как, например, фотонные кристаллы. Как известно, фотонные кристаллы представляют собой сложные структуры, имеющие так называемые фотонные запрещенные зоны (ФЗЗ), области в которых для фотонов с определенным энергетическим спектром возникает барьер, который мы можем проследить по спектрам отражения в виде полосы близкого к 100% значению. Для написания расчетных программ очень часто используют пакет MATLAB. В работах [15,16] теоретически исследованы возможности создания таких одномерных структур на основе слоев ПК.

На рисунке 1.6 показаны расчётные спектральные зависимости коэффициентов отражения многослойных структур на основе ПК с разным количеством периодов повторения слоев. Как следует из графиков, при создании такой многослойной структуры, следует ожидать увеличения отражения при увеличении периодичности. Значительное увеличение отражения будет наблюдаться при увеличении числа периодов от 2 (68% отражения) до 7 (98% отражения). Однако при увеличении числа периодов с 7 до 15 можно будет ожидать лишь 2%-ное увеличение отражения.

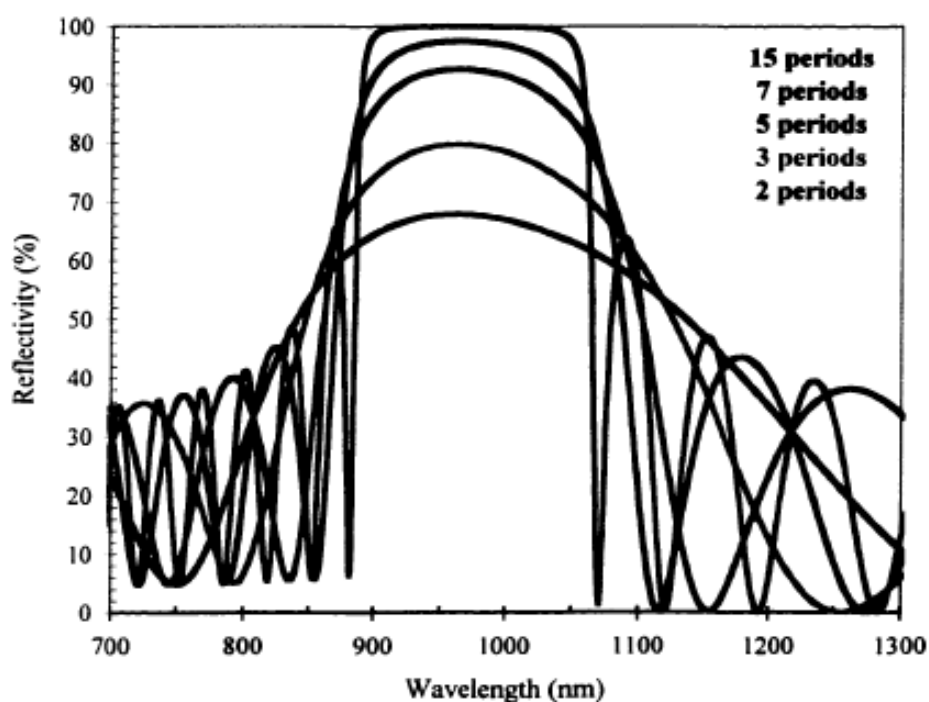


Рисунок 1.6 - Расчётные спектральные зависимости коэффициентов отражения многослойных структур с разным количеством периодов повторения слоев [15, с. 38]

Таким образом, применяя теорию эффективной среды для расчетов оптических параметров рассматриваемых наноструктурированных слоев, можно достаточно точно предсказать их зависимость от условий создания и

других факторов, тем самым управляя свойствами структур. Появляется реальная возможность создания наноструктурированных материалов с заданными свойствами, в зависимости от области применения и условий использования.

## **1.2 Основные методы получения кремниевых нанокристаллов**

### **1.2.1 Электрохимическое травление для получения пористого кремния**

В настоящее время кремний является не только ключевым материалом микроэлектроники, но и интересным материалом фотонных приложений, что стало возможным благодаря развитию технологий изготовления структур пониженной размерности на его основе. Свойства ПК, как наноматериала, с широким спектром возможных применений, интенсивно исследуются на протяжении последних 20 лет, и соответственно существуют различные методы получения пористых кремниевых структур, среди которых метод электрохимического травления считается стандартным, при этом чаще всего получается губчатая структура материала. Фактически, электрохимическое травление кремния при контролируемых условиях приводит к формированию нанокристаллического кремния, где появление квантово-размерных эффектов приводит к появлению запрещенной зоны и увеличению скорости излучательных переходов. В итоге мы получаем эффективную эмиссию света. Из-за структуры, состоящей из беспорядочной сети пор внутри кремния, получающийся материал называется пористым кремнием.

Впервые ПК был получен А. Улиром в 1956 г. при проведении экспериментов по электрохимической полировке поверхности кремния [17]. Однако, вероятно по причине того, что в то время исследовательская техника была на более низком уровне, по сравнению с современной, многие уникальные свойства ПК не были обнаружены и изучены. Было отмечено низкое отражение, которое предполагалось использовать в антиотражающих покрытиях [18]. Ситуация существенно изменилась начиная с 1990 г., когда английский исследователь Л. Кэнем открыл видимую фотолуминесценцию в ПК и связал ее с квантово-размерным эффектом в кремниевых нанокристаллах [19].

Слой ПК формируется при анодном электрохимическом травлении поверхности пластин монокристаллического кремния с различным удельным сопротивлением и ориентацией поверхности в спиртовом растворе плавиковой кислоты. Электрохимическая реакция, происходящая на поверхности кремния, является его частичным растворением. Толщина слоя ПК определяется временем травления, а его пористость – плотностью тока травления, составом электролита и удельным сопротивлением исходной подложки. Растворение получается или управлением анодным током или потенциалом. Обычно, предпочтительно работать с постоянным током, потому что, это позволяет лучше управлять пористостью, толщиной и воспроизводимостью слоя ПК.

Из-за гидрофобного характера чистой поверхности кремния, для увеличения смачиваемость поверхности ПК, в водный раствор плавиковой кислоты (HF) добавляют абсолютный этанол. Этанол содержащие растворы фильтруют поры, в то время как просто водные растворы HF нет, что очень важно для получения однородного слоя ПК. Кроме того, в процессе реакции происходит высвобождение водорода в виде пузырей, налипающих на поверхность кремния в чисто водных растворах, но они быстро удаляются, если в составе электролита присутствует этанол (или некоторый другой сурфактант). Было замечено, что поперечная неоднородность и поверхностная шероховатость пленки ПК могут быть уменьшены путем увеличения вязкости электролита, понижением температуры или вводом глицерина в состав HF раствора [20].

Процесс электрохимического травления кремния производится в электрохимической ячейке. Учитывая высокую химическую активность компонентов электролита, обычно ячейки для травления делаются из кислото-стойкого материала, такого как тефлон или фторопласт. За последние годы исследователями были разработаны разные виды электрохимических ячеек, от очень простых тефлоновых мензурок до ячеек с несколькими резервуарами для травления [21-22].

В электрической цепи электрохимического анодирования кремниевая подложка помещается на металлический диск, который служит в качестве анода, а катод обычно делается из платины, или другого проводящего материала, химически инертного к HF (рисунок 1.7).

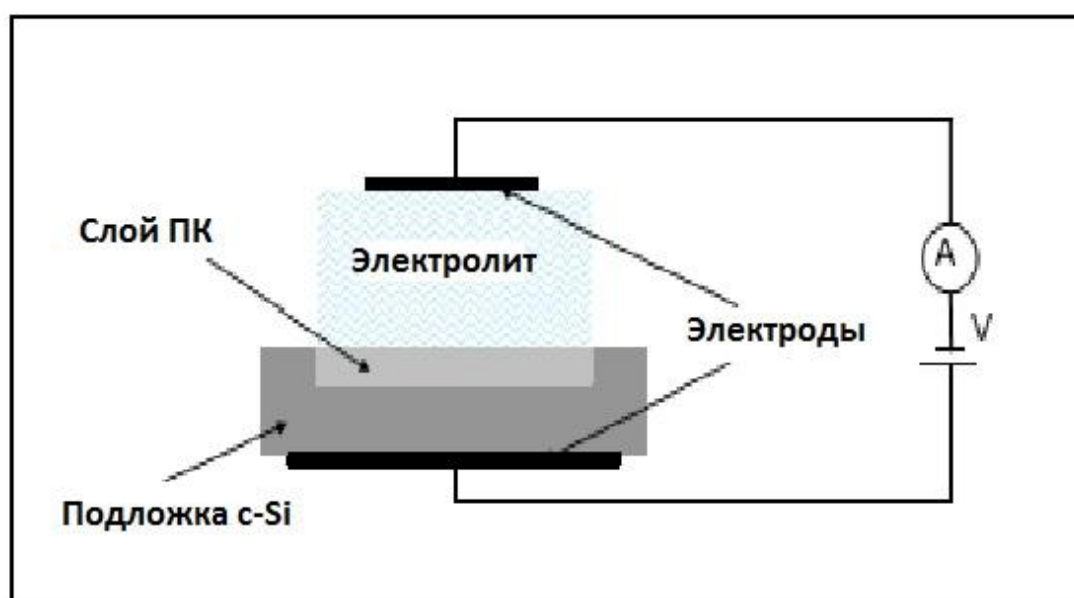
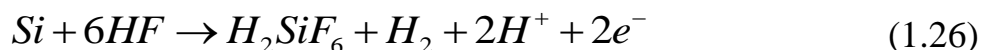


Рисунок 1.7 - Схематическое представление электрической цепи для электрохимического анодирования кремниевой подложки

Для обеспечения герметичности электролита во время процесса анодирования, между подложкой и металлическим электродом кладется

уплотнительное резиновое кольцо. При использовании такой ячейки ПК формируется на всей поверхности подложки, взаимодействовавшей с электролитом. Преимуществами геометрии такой ячейки являются простота оборудования и недорогая стоимость. Очень важно обеспечить хороший электрический контакт между подложкой и металлическим диском, т.к. от этого зависит однородность результирующего слоя ПК, поэтому при использовании кремниевых подложек с высоким удельным сопротивлением для достижения этой цели на обратную поверхность подложки наносят дополнительный металлический контакт. Ячейка подобной конструкции наиболее широко используется, потому что это позволяет получать однородные слои ПК, а также легко контролировать пористость и толщину. Поскольку для процесса травления необходимо наличие дырок, в случае использования подложек n-типа требуется подсветка, которая создает носители заряда в кремнии. Ячейка описанной конструкции также хорошо подходит для освещения лицевой стороны образца в течение проведения процесса.

Также было проведено большое количество исследований по наблюдению и объяснению химии растворения кремния при электрохимическом анодировании, были предложены различные механизмы. Однако, наиболее общепринятым является механизм растворения кремния, предложенный Леманом и Гёзелем [23]. Он основан на схеме связанного окисления поверхности, с захватом дырок, и последующей инжекцией электронов, приводящей к окисленному состоянию двухвалентного кремния. Гидридные связи кремния пассивируют его поверхность. Это гипотеза также подтверждается экспериментальным наблюдением, когда водородный газ продолжает выделяться из пористого слоя в течение значительного времени после снятия приложенного потенциала. Кроме того, различные спектроскопические методы подтверждают наличие поверхностных связей Si-H при формировании ПК [24]. Общий вид реакции при порообразовании в процессе электрохимического травления можно записать в виде:



Конечным и устойчивым продуктом для кремния в растворе HF - в любом случае является  $H_2SiF_6$  (кремнефторводородистая кислота) или некоторые из ее ионизированных форм. Это означает, что в течение порообразования только два из четырех доступных электронов атома кремния участвуют в граничном переносе заряда, в то время как оставшиеся два подвергаются коррозионному высвобождению водорода.

Свойства ПК, такие как пористость, толщина, диаметр пор и микроструктура, зависят от условий анодирования. Эти условия включают концентрацию HF, плотность тока, тип подложки и ее удельное сопротивление, продолжительность анодирования, освещение (главным образом для n-типа), температура, окружающая влажность и условия высушивания. В таблице 1.1



приведены данные по тому, как изменение определенных параметров анодирования влияет на свойства ПК.

Характерные толщины пленок ПК составляют от единиц до сотен микрометров. Размер нанокристаллов существенным образом зависит от типа и уровня легирования исходной подложки. Как правило, для формирования ПК используются плотности тока до  $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Увеличение плотности тока переводит процесс травления из режима формирования пор в режим электрополировки. Этот факт используется для приготовления свободных (не связанных с кремниевой подложкой) пленок ПК; для этого плотность тока резко увеличивают до величины выше  $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  [5, стр. 623].

Таблица 1.1 Влияние параметров анодирования на формирование ПК

| Увеличение параметра           | Пористости | Скорости травления | Критического тока |
|--------------------------------|------------|--------------------|-------------------|
| Концентрации HF                | Снижению   | Снижению           | Увеличению        |
| Плотности тока                 | Увеличению | Увеличению         | -                 |
| Времени анодизации             | Увеличению | Почти постоянна    | -                 |
| Температуры                    | -          | -                  | Увеличению        |
| Легированности подложки n-типа | Снижению   | Увеличению         | Увеличению        |
| Легированности подложки p-типа | Увеличению | Увеличению         | -                 |

Исследование микроструктуры ПК показало, что в процессе электрохимического травления с- Si рост пор происходит преимущественно в направлениях  $\langle 100 \rangle$  [10]. Данный факт обусловлен анизотропией скоростей травления и зависимости от кристаллографического направления. Такая анизотропия пор хорошо фиксируется для слоев на подложках сильнолегированного кремния p-типа проводимости ( $p^{++} \text{ Si}$ ) или для кремния n-типа проводимости. В слоях ПК, полученных на слаболегированном кремнии ( $p^- \text{ Si}$ ), распространение пор происходит с большей степенью неупорядоченности. Как свидетельствуют результаты экспериментов по рентгеновской и электронной дифракции, формирование пор не нарушает ближний порядок в расположении атомов кремния, т.е., в слоях ПК сохраняется кристаллическая структура кремния [25, 26].

### 1.2.2 Каталитические методы роста пористого кремния и кремниевых нанонитей

Также в последнее время широкой популярностью пользуются методы каталитического химического травления монокристаллических подложек кремнием, при которых не требуется приложения внешних энергетических затрат. Обычно при использовании таких методов получения ПК, получаемый

материал имеет четкую столбчатую структуру, или так называемых нанонитей. Детальное исследование свойств кремниевых нанонитей и их применение являются одной из наиболее бурно обсуждаемых тем в области материаловедения в современной литературе. Помимо уже упомянутого, метода каталитического химического травления кремниевые нанонити выращивают и другими более сложными в исполнении методами и применением дорогостоящего вакуумного оборудования.

Полупроводниковых нитевидные структуры, или нанонити, привлекают большой интерес исследователей в качестве перспективного материала для устройств наноэлектроники [27-33], фотоники [34-36], энергетики [37-40] и биомедицинских целей [41-43], а также как объекты фундаментальных исследований в науке о материалах. Такой интерес обусловлен тем, что нанонити дают возможность получить одномерную (1D) самоорганизованно-упорядоченную снизу-вверх или сверху-вниз наноструктуру для создания новых комбинаций гетеропереходов с резкими границами, в том числе материалы с большим несоответствием параметров решетки. Особенно актуальным является выращивание таких структур на кремнии и их дальнейшая интеграция с кремниевой технологией.

Кремниевые нанонити (КНН) обладают оптическими свойствами, в значительной степени отличными от свойств объемного кристаллического кремния. Фундаментальной причиной этого является то, что поперечные размеры нанонитей обычно много меньше, чем длина волны видимого или ИК света. В современной литературе, посвященной формированию и исследованию подобных структур, описаны разные методы получения КНН на основе использования одного из двух подходов формирования: 1) снизу-вверх или 2) сверху -вниз.

Впервые о получении полупроводниковых нанонитей было сообщено около 50 лет назад, Вагнером и Эллисом, вырастившим кремниевые стержни с диаметрами в наноразмерном диапазоне [44, 45]. Кинетические и термодинамические свойства кремниевых наностержней, были также подробно изучены группой Гиваргизова [46] в 1970-х годах. Затем в области исследования одномерных структур наступило некоторое затишье, до конца 1980-х гг., когда группа под руководством Хирумы в компании Hitachi (Япония), начала разрабатывать выращивание нанонитей на полупроводниковых соединениях АIII-BV с размерами менее 100 нм и длиной в диапазоне несколько десятков микрон [47-49]. В конце 1990-х гг. исследовательская группа Либера предприняла несколько различных попыток по развитию контролируемого роста структур нанонитей [50]. Параллельно в группе Самуэльсона были начаты исследования нанонитей на полупроводниковых соединениях АIII-BV с основным упором на использовании эпитаксиального зарождения и формирования эпитаксиальных наноструктур [51-53].

Технология формирования КНН с помощью жидкостного химического травления. В ее основе лежит осаждение наночастиц серебра или иных

благородных металлов с последующей окислительно-восстановительной реакцией в растворе плавиковой кислоты [54]. Большим преимуществом данного метода является возможность использовать как объемный кремний, так и тонкие кремниевые пленки, в том числе нанокристаллические и даже аморфные, на стеклянной подложке [55].

Впервые о МИХТ кристаллического кремния было сообщено в 1997 году. Пористые кремниевые наноструктуры были получены с помощью травления кремниевой подложки, покрытой слоем алюминия в растворе, содержащем HF, HNO<sub>3</sub>, и H<sub>2</sub>O. Время роста, необходимое для формирования пористого кремния было существенно снижено благодаря наличию алюминиевой пленки на поверхности кремния [56]. Детально МИХТ было исследовано Ли и Боном, обнаружившим, что тонкий слой благородного металла (Au, Pt, или сплав Au/Pd) напыленный на поверхность кремния катализирует травление кремния в растворе HF, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, и EtOH, формируя прямые колоннообразные поры в глубь подложки [57].

В типичной процедуре МИХТ кремниевая подложка, частично покрытая тонким слоем благородного металла, подвергается травлению в растворе, содержащем HF и окисляющий агент. Обычно кремний под тонкой металлической пленкой растворяется быстрее, чем без металлического покрытия. В результате, частицы металла погружаются в кремниевую подложку, генерируя поры и кремниевые нити [58]. На рисунке 1.8 показаны изображения сканирующей электронной микроскопии морфологии кремниевых нанонитей, полученных с помощью МИХТ монокристаллической кремниевой подложки.

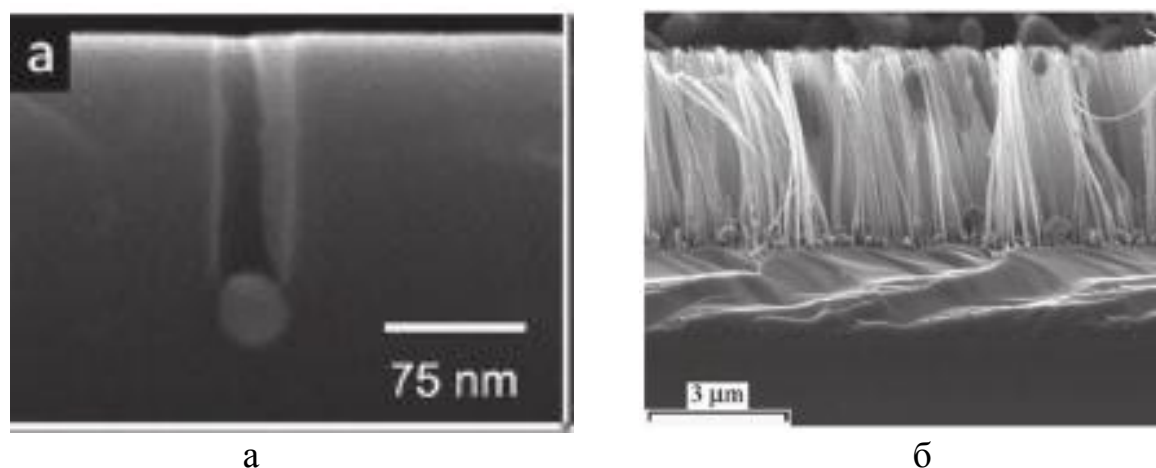


Рисунок 1.8 – Частица Ag, четко видно направление реакции (а) [59], Поперечное изображение кремниевых нанонитей, полученных МИХТ кремниевой подложки р-типа, с простраственнной ориентацией (111) в течение 30 мин (б) [60]

МИХТ является привлекательным для исследователей потому, что это малозатратный и простой метод формирования кремниевых наноструктур с

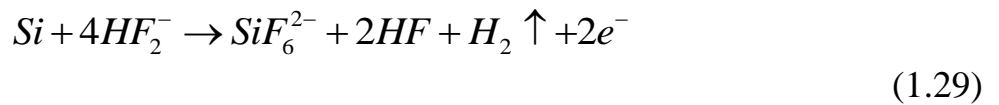
возможностью контролирования их параметров (таких как длина, диаметр, ориентация, тип и уровень легирования) [61]. Все этапы МИХТ могут быть проведены в лаборатории без применения специального, дорогостоящего вакуумного оборудования. Еще одним уникальным преимуществом МИХТ является то, что метод позволяет получить неограниченные по размерам и площади структуры, что является очень важным фактором для потенциальных возможностей массового производства устройств с использованием нанонитей.

Хорошо известно, что химические или электрохимические реакции протекают лучше и быстрее при наличии частиц благородных металлов. В литературе предложено и описано множество возможных реакций протекающих при МИХТ [62]. Модели, описывающие реакции растворения кремния в водном растворе плавиковой кислоты и перекиси водорода можно разделить на 3 группы [63]:

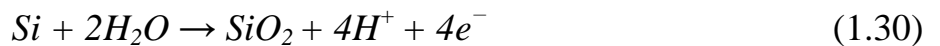
I. Прямое растворение кремния в четырехвалентном состоянии [62, с. 6136]:



II. Прямое растворение кремния в двухвалентном состоянии [64]:

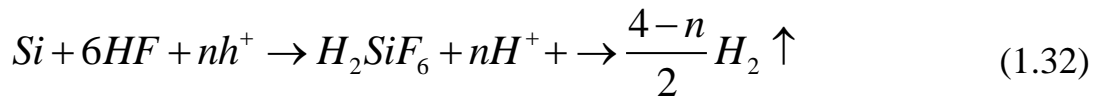


III. Образование оксида кремния после растворения оксида [65]:



Модели II и III отличаются в зависимости от того, образуется ли оксид кремния на поверхности кремниевой подложки перед растворением кремния и выделяется ли водород, сопровождающий процесс растворения кремния. Кажется, что травление описывается моделью II, потому как водород выделяется при типичном процессе травления. Однако, если одновременно происходит процесс, описанный моделью III, то вопрос остается открытым, в силу сложности исследования поверхностных состояний *in situ* и неоднозначности изучения состояния поверхности *ex situ*.

Шартье и др. предложили считать, что при МИХТ происходит смешанная реакция растворения кремния в четырех- и двухвалентном состоянии [64, с. 5513].



и общая реакция от начала до конца имеет вид:

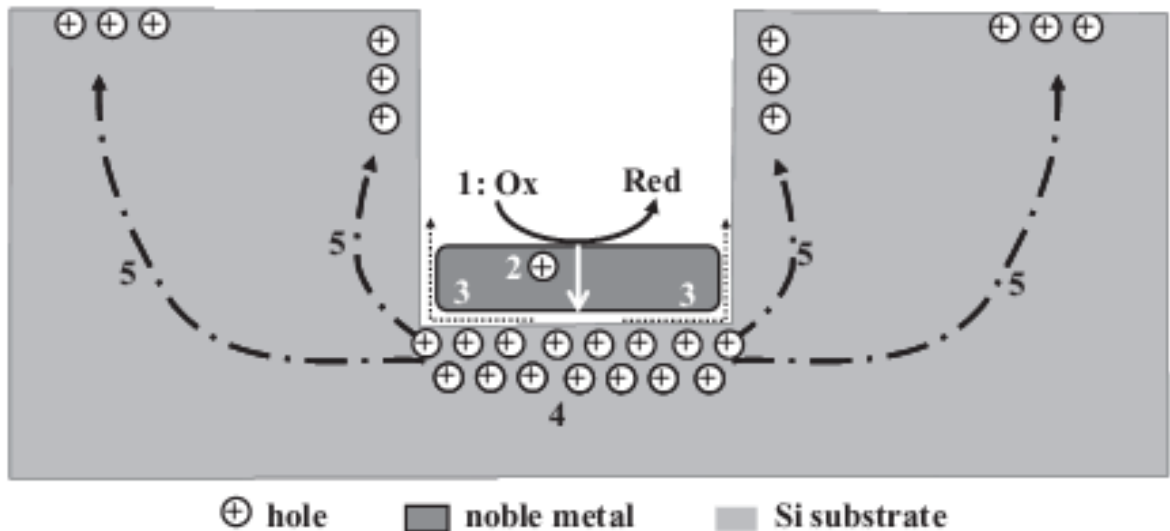
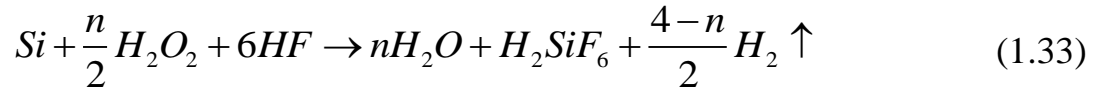


Рисунок 1.9 - Схема процесса образования наноструктур при МИХТ [65, с. 289]

На рисунке 1.9, представлена схема, описывающая процесс образования КНН при МИХТ, который складывается из следующих этапов, обозначенных на рисунке цифрами:

(1) Окислитель восстанавливается предпочтительно на поверхности благородного металла, из-за каталитической активности металла при восстановлении окислителя.

(2) Дырки генерируются благодаря снижению диффузии окислителя через благородный металл и инжектируются в кремний, который находится на границе с частицами металла.

(3) Кремний окисляется проходящими в него дырками и растворяется в HF на границе раздела кремний /металл. Реагент (HF) и побочные продукты реакции диффундируют вдоль границы раздела между кремнием и благородным металлом.

(4) Концентрация дырок максимальна на границе раздела кремний /металл. Следовательно, кремний, находящийся в контакте с металлом травится HF значительно быстрее, чем травилась бы кремниевая поверхность, не покрытая металлом.

(5) Дырки диффундируют из кремния, находящегося под металлом в участки, не покрытые металлом, или к стенкам пор, если скорость поглощения

дырок на границе раздела кремний /металл меньше скорости инъекции дырок. Соответственно, участки кремния без металла (стенки пор) могут травиться и формировать микропористую структуру, аналогично случаю электрохимического травления или так называемого окрашивающего травления (stain etching) [63, с. 288].

В настоящее время МИХТ является распространенным методом получения КНН, потому как он имеет ряд вышеперечисленных преимуществ перед другими методами. Кроме того, сами исследуемые объекты демонстрируют интересные оптические свойства, такие как, локализация света, фотолюминесценция (ФЛ), очень низкий коэффициент отражения ( $<10\%$ , при  $\lambda=300-800$  нм) и высокое поглощение ( $>90\%$  при 500 нм), что можно с успехом применить в области фотовольтаики.

### **1.2.3 Плазмо-химические и другие методы получения нанокристаллов кремния**

Как уже упоминалось, существуют также альтернативные методы выращивания КНН по принципу “снизу-вверх”. Изготовить КНН можно с помощью метода „пар-жидкость-твердое тело” (vapor-liquid-solid growth, VLS) [66], в котором наночастицы металла, дающего низкотемпературную эвтектику с кремнием, например золота, расплавляются, образуя капельки нанометрического размера, которые оказываются пересыщены кремнием благодаря контакту с газовой фазой среды, содержащей кремний, или молекулярно-пучковой эпитаксии. Для работы всех предложенных на основе КНН устройств весьма важное значение имеют такие свойства КНН, как их кристаллическая структура, геометрия (ориентированность КНН по отношению к подложке), свойства на границе раздела слоя КНН и подложки, оксидная оболочка нанонитей, концентрация примесей. Для КНН полученных методом VLS, появляются еще дополнительные важные вопросы, касающиеся загрязнения КНН каталитическими частицами металлов, в частности, золота [67-69]. Дело в том, что чрезмерно сильное влияние, которое даже малейшие концентрации золота в кремнии оказывают на оптоэлектронные свойства КНН требует контролировать долю атомов золота, диффундировавших в КНН и кремниевую подложку [70].

КНН обычно, выращивались с помощью VLS с использованием химического осаждения из паровой фазы (CVD) [71], импульсного лазерного осаждения (PLD) [72,73], электрохимического осаждения или переноса пара при высоких давлениях и температурах [74]. Также в последнее время применяется выращивание структур кремниевых нанонитей методом молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE) [75].

Первые исследования VLS проводились в 1960-х годах, когда получали нанонити диаметром от 100 нм до 100 мкм. На сегодня величины диаметров получаемых нанонитей лежат в диапазоне от нескольких до сотни нанометров и определяются размерами наночастиц металла-катализатора. На рисунке 1.20

дано схематическое изображение, иллюстрирующее VLS процесс роста нанонитей.

Методы выращивания КНН по принципу “снизу-вверх” хорошо изучены и достаточно эффективны в плане получения наноструктур, но они являются экономически маловыгодными. Для реализации процессов формирования с использованием таких методов требуются большие затраты энергетических ресурсов, а также использование дорогостоящего и достаточно дорогого в обслуживании оборудования. Стоит отметить, что лучшим металлом-катализатором для описанных методов является золото, (или сплавы, содержащие золото) которое также является драгоценным металлом, стоимость которого высока.

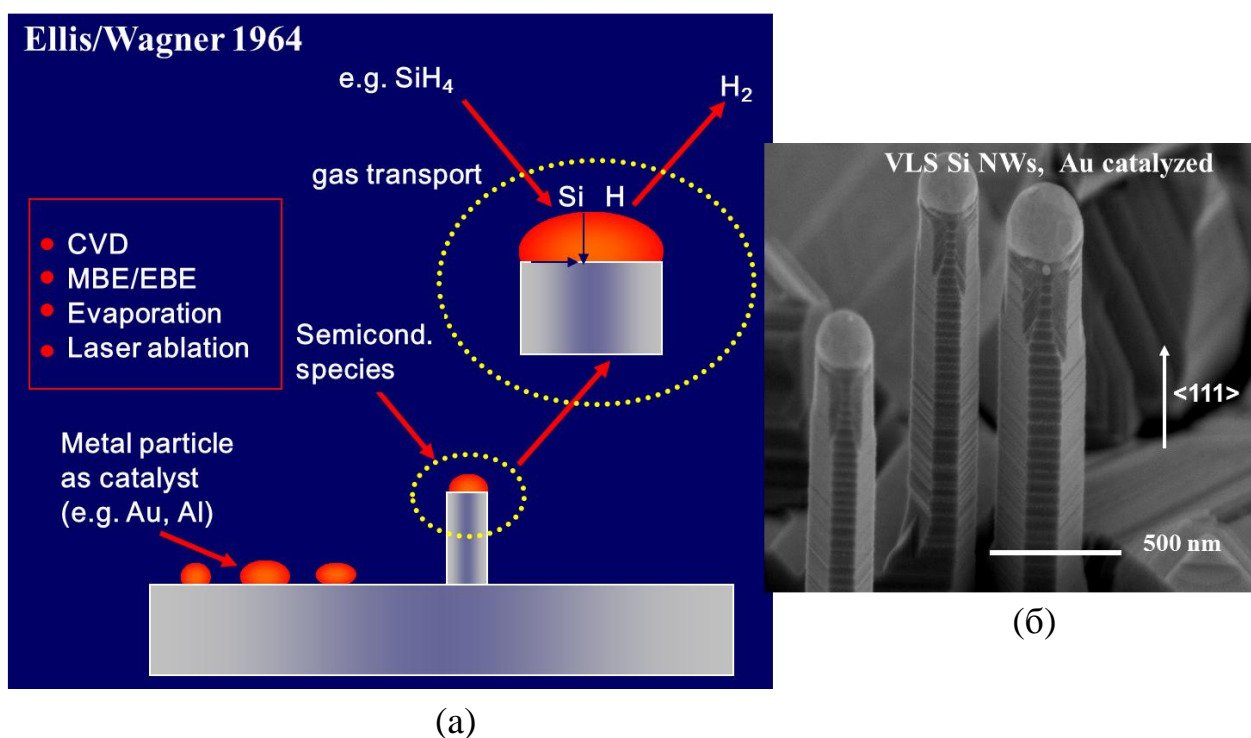


Рисунок 1.20 - Схематическое представление VLS роста нанонитей (а) и изображение со сканирующего электронного микроскопии (СЭМ) нанонитей, выращенных снизу вверх (б) [75, с.24]

### 1.3 Оптические свойства кремниевых нанокристаллов

#### 1.3.1 Спектры отражения пористого кремния

Изучение оптических свойств нанокристаллических структур на основе кремния являлось одной из ключевых задач материаловедения в области пористых материалов, потому что перспективы применения именно кремниевых наноматериалов огромны. В настоящее время оптические свойства ПК хорошо изучены, существует большое количество литературы, отражающей результаты исследований, проведенных в данной области. На рисунке 1.21 приведен типичный спектр полного отражения слоя пористого кремния,

полученного при плотности травления  $40 \text{ мА/см}^2$  в течение 5 минут [76]. Как видно из графика, поверхность ПК обладает очень низким коэффициентом отражения, которое авторы объясняют низкой толщиной слоя и изменением профиля показателя преломления на границе раздела объемного кремния и пористого материала [77]. Отражение ПК изменяется в пределах 15-20% во всем видимом оптическом диапазоне 400-900 нм. Снижение отражения объясняется также и большим рассеянием на шероховатостях поверхности ПК и частичной локализацией света внутри материала. За счет многократного отражения от стенок пор свет многократно меняет свое направление внутри материала, что приводит к увеличению оптического пути. Таким образом, часть света, вошедшего в слой ПК, локализуется внутри материала.

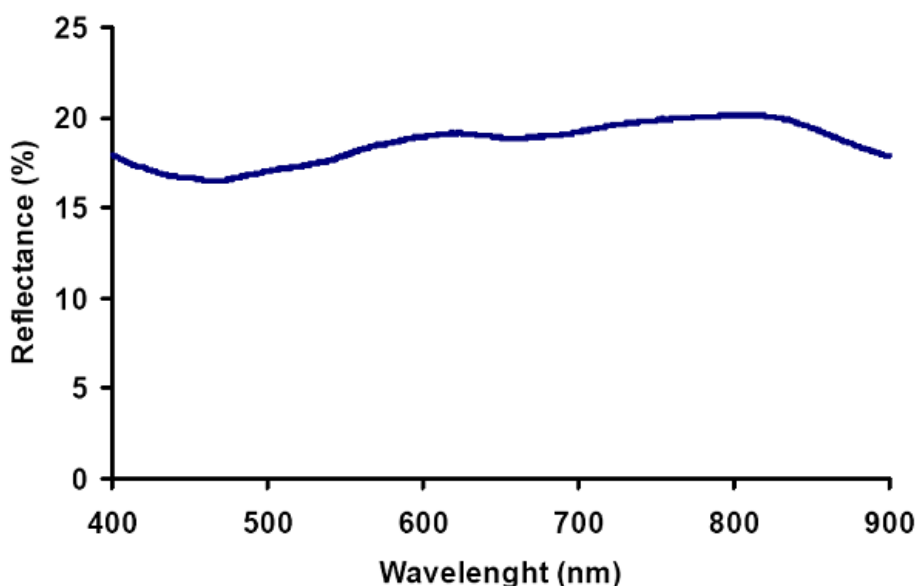


Рисунок 1.21 – Спектр полного отражения слоя пористого кремния, полученного пот плотности травления  $40 \text{ мА/см}^2$ , в течение 5 мин [76, с. 14]

Во многих работах, посвященных созданию эффективных антиотражающих покрытий к кремниевым солнечным элементам [78, 79], ПК называю очень перспективным материалом именно благодаря низкому отражению, которое можно максимально снизить вплоть до 5% [80]. Авторам удалось получить столь низкое значение коэффициента отражения для ПК за счет градиентного структурирования профиля слоя ПК.

### 1.3.2 Диэлектрическая проницаемость пористого кремния

Экспериментальное определение диэлектрической проницаемости ПК является достаточно сложной задачей, так как ПК представляет собой смесь кремния и воздуха, а в случае старых образцов, поверхностного оксида.

Авторы работы [81] использовали комбинацию спектральной эллипсометрии в диапазоне 250 - 800 нм и спектры отражения синхротронного излучения в диапазоне 2 - 27 эВ. Значения отражения, определенные из



эллипсометрии при низких энергиях фотонов были использованы для калибровки данных отражения; затем спектральная характеристика оптических констант была рассчитана с помощью преобразований Крамерса - Кронига. Было отмечено, что оптические константы ПК сохраняют структуру объемного Si и отличны от оптических констант аморфного кремния.

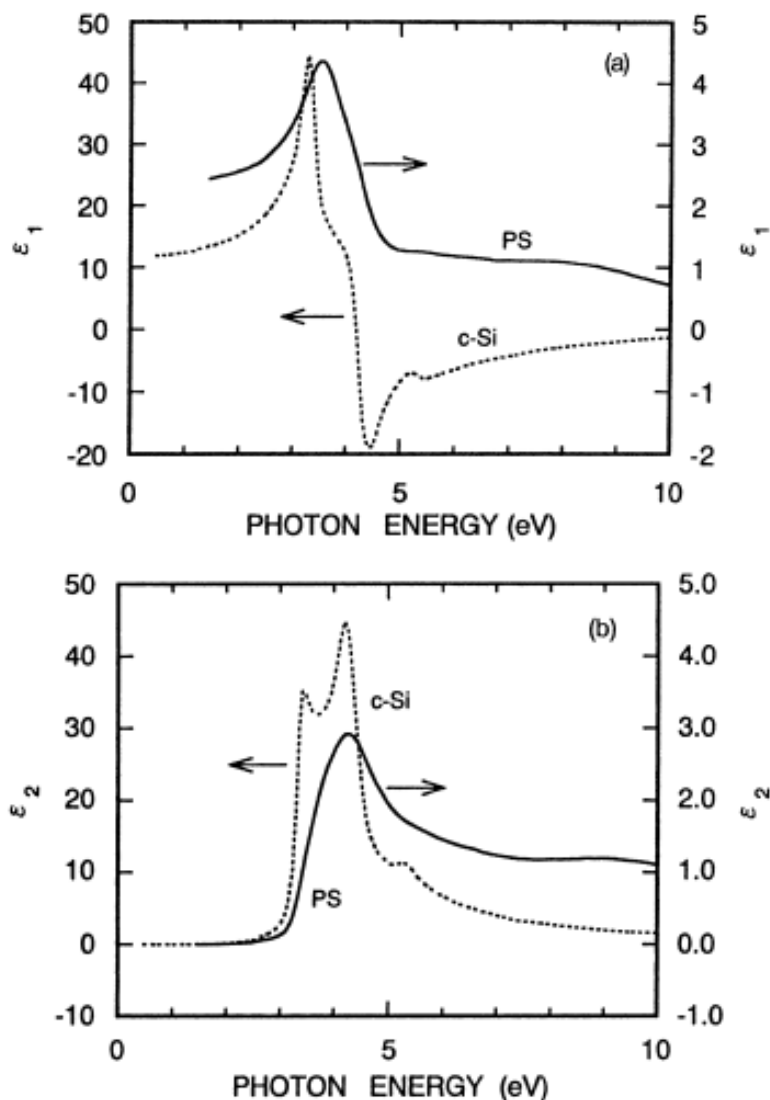


Рисунок 1.22 - Верхний график: действительная часть диэлектрической проницаемости ПК (сплошная кривая) и c-Si (пунктирная линия). Нижний график: мнимая часть диэлектрической проницаемости ПК (сплошная кривая) и c-Si (пунктирная линия) [81, с. 2746]

Обычно спектры отражения моделируются с использованием функции диэлектрической проницаемости, параметры которой, включают толщину слоя и корректируются в соответствии с измеренными данными. Тейс [83] провел тщательные исследования диэлектрической проницаемости. Для расширения модели Бруггемана он предложил модель с тремя параметрами (пористость, прочность перколяции и фактор уширения). Еще раз, были подтверждены синее

смещение для люминесцентных ПК и сильное снижение  $\varepsilon_2$  с увеличением пористости.

### 1.3.3 Показатель преломления пористого кремния

Очень простым методом оценки показателя преломления ( $n$ ) является измерение интерференционных полос в спектре отражения тонкого образца [84]. Положение интерференционных максимумов удовлетворяет следующему уравнению:

$$2nd \left( \frac{1}{\lambda_r} - \frac{1}{\lambda_{r+1}} \right) = 0 \quad (1.34)$$

где  $d$  - толщина слоя, а  $\lambda_r$  -длина волны  $r$ -того максимума отражения. Если толщина слоя выяснена независимым путем,  $n$  является просто отношению оптической толщины  $nd$  к толщине слоя.

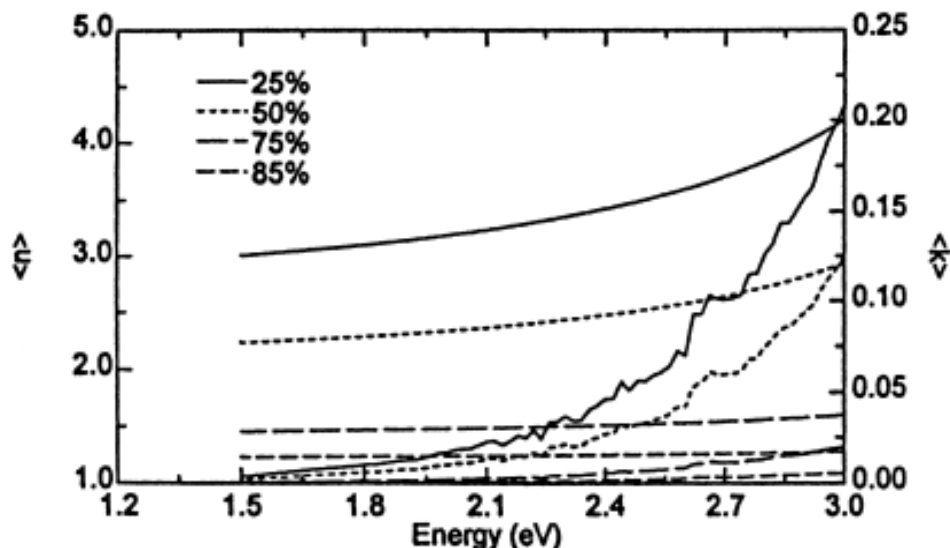


Рисунок 1.23 - Зависимости  $n$  и  $k$  от энергии, рассчитанные при применении модели Бруггемана к слоям ПК различной пористости [84]

Этот метод может применяться только в случае видимых интерференционных полос. Если слой слишком тонкий или, если материал имеет большую дисперсию, должны быть использованы другие методы. Более полная оценка требует моделирования экспериментальных спектров. Квадратный корень из диэлектрической проницаемости в результате дает показатель преломления слоя ПК. Имитационный подход требует резких границ раздела, которые часто зависят от типа и качества подложки. Требуемая резкость достигается легче при использовании подложек  $p$ -типа.

Пикеринг [84, с. 3] использовал спектральную эллипсометрию и формулу Бруггемана для расчета мнимой части коэффициента преломления. Фактически,

спектральная эллипсометрия измеряет спектры отношения амплитуд и разности фаз, которые могут быть преобразованы непосредственно в мнимые показатели преломления [85]. Спектры нескольких образцов разной пористости, показаны на рисунке 1.23.

Ожидалось, что показатель преломления ПК будет ниже, чем у объемного Si и будет уменьшаться с увеличением пористости, так как PS в основном смесь воздуха и Si. Однако усреднение функции диэлектрической проницаемости отдельных компонентов не тривиально, но зависит от микротопологии материала.

### 1.3.4 Фотолюминесценция пористого кремния

Как известно ПК обладает видимой фотолюминесценцией (ФЛ) при комнатной температуре. Открытие именно этого свойства в 1990 г. и послужило причиной резкого роста интереса к ПК со стороны ученых. Механизм фотолюминесценции пористого кремния в общих чертах, состоит в следующем: кванты возбуждающего света поглощаются нанокристаллитами, вследствие чего электрон из валентной зоны переходит в зону проводимости. При этом часть энергии электрон отдает решетке и переходит на границу раздела кристаллита с окисным слоем, т.е. на экситонный уровень электрона. Далее рекомбинирует с дыркой в валентной зоне или экситонной дыркой и происходит высвечивание. В работе [86] показано расширение энергетической ширины запрещенной зоны ПК, с уменьшением размеров нанокристаллитов, вследствие эффекта квантового ограничения.

Существуют различные модели образования ФЛ в пористом кремнии. Основные модели формирования спектра фотолюминесценции представлены в работах [87, 88].

Теоретические расчеты [90] предсказывают возможность существования в кремниевых нитях сечением  $d = 1.5 - 3$  нм экситонов, обладающих достаточно большими энергиями связи  $E = 140 - 60$  мэВ. Основываясь на этом, многие исследователи связывают видимую фотолюминесценцию при комнатной температуре в пористом кремнии именно с радиационным распадом экситонов. Кроме того, молекулы кислорода (или водорода) на поверхности нанокристаллитов существенно влияют на их зарядовое состояние, тем самым на параметры экситонов:  $N$ ,  $E_{ex}$ ,  $\tau_r$ ,  $d$  и  $\epsilon$ .

Излучательная рекомбинация происходит при аннигиляции экситонов с характерным временем  $\tau_r$ , безызлучательная рекомбинация реализуется только для свободных носителей на поверхностных центрах со средним временем жизни  $\tau$ .

$$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} = g + AN - Cn - \frac{n}{\tau_{nr}}, \\ \frac{\partial N}{\partial t} = Cn - AN - \frac{N}{\tau_r} \end{cases} \quad (1.35)$$

где  $g$  - темп оптической генерации электронно-дырочных пар:  $g = \sigma^* I^* N_0$ ,  $A$  - вероятность термического распада экситонов,  $C$  - вероятность связывания свободных носителей в экситоны:

$$\frac{A}{C} = \exp\left(-\frac{E_{exc}}{kT}\right)$$

$$E_{exc}(d, \varepsilon_e / \varepsilon_e) \quad (1.36)$$

Стационарные концентрации:

$$n_0 = \frac{g}{\tau_{nr}^{-1} + \tau_r^{-1} \left[ \exp\left(-\frac{E_{exc}}{kT}\right) + C^{-1} \tau_r^{-1} \right]^{-1}} \quad (1.37)$$

$$N_0 = \frac{g}{\tau_{nr}^{-1} \exp\left(-\frac{E_{exc}}{kT}\right) + \tau_r^{-1} [C^{-1} \tau_{nr}^{-1} + 1]}$$

Кинетика релаксации концентрации:

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right); \quad N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.38)$$

$$\tau = \frac{n_0 + N_0}{n_0 \tau_{nr}^{-1} + N_0 \tau_r^{-1}} \approx \begin{cases} \tau_{nr} \left(1 + \frac{N_0}{n_0}\right) \cdot p \text{Ц} \tau_{nr} \ll \tau_r \\ \tau_r \left(1 + \frac{n_0}{N_0}\right) \cdot p \text{Ц} \tau_{nr} \gg \tau_r \end{cases} \quad (1.39)$$

Из приведенных уравнений следует, что падение энергии связи  $E_{exc}$  ведет к снижению стационарной концентрации экситонов и, как следствие, к гашению фотолуминесценции. Повышение температуры всегда обуславливает уменьшение концентрации экситонов за счет термического разрыва связи электронов и дырок.

С уменьшением размеров нанокристаллов Si спектр их люминесценции сдвигается в высокоэнергетичную (коротковолновую) область вследствие квантового размерного эффекта. Кулоновское взаимодействие электронов и дырок в нанокристалле приводит к возникновению экситона ( $E_{exc}$ ), что несколько ослабляет квантово-размерный сдвиг полосы люминесценции. Этот эффект проиллюстрирован на рисунке 1.24, где показаны спектры ФЛ слоев ПК с различными размерами кристаллитов [89].

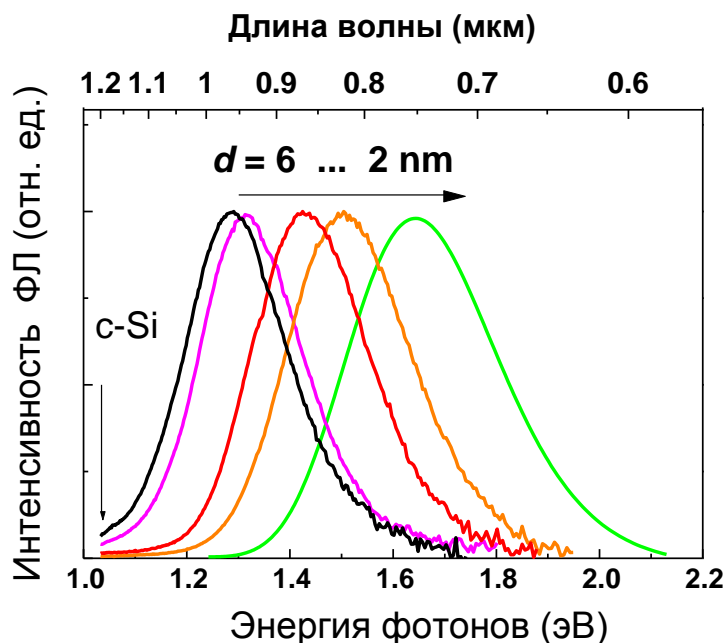


Рисунок 1.24 –Спектры ФЛ слоев пористого кремния [89, с. 131]

#### 1.4 Фотонные кристаллы на основе слоев кремниевых нанокристаллов

К фотонным кристаллам относятся такие композитные среды, у которых неоднородности периодически упорядочены, причем период сравним с длиной волны [90]. Распространение света в таких средах аналогично движению электрона в периодическом потенциале кристалла. В частности, для некоторого спектрального диапазона интерференция волн приводит к возникновению запрета на распространение света в некоторых направлениях. По аналогии с твердым телом мы можем говорить о фотонной запрещенной зоне (ФЗЗ) [91]. Многослойные диэлектрические зеркала и резонаторы Фабри-Перо являются хорошо известными оптическими элементами, построенными по данному принципу. Так, например, одномерные фотонные кристаллы могут быть получены в виде структур с чередующимися слоями, обладающими высоким и низким показателями преломления  $N_H$  и  $N_L$ , оптимальное соотношение оптических толщин которых равно  $\lambda/4$ , где  $\lambda$  - заданная длина волны. Одним из важнейших параметров фотонных кристаллов является высокий контраст по показателю преломления  $N_H/N_L$ . Он дает возможность сократить число слоев, необходимых для формирования широкой запрещенной зоны с резкими краями.

Фотонные структуры высокого качества с заданными свойствами можно создавать не только на основе структур микронного масштаба [92,93], но также и на базе нанокомпозитных сред [94]. Свойства таких сред могут значительно отличаться от свойств, как объемных материалов, так и отдельных наночастиц, формирующих композит. Таким образом, нанокомпозитные среды являются той базой, на которой создаются новые материалы с заданными структурными,

электронными и оптическими свойствами, которые определяются размером, формой и упорядоченностью составляющих их наночастиц, а также факторами заполнения наночастицами. Среди разнообразных наноструктурированных сред следует особо отметить пористые полупроводники, в которых нанообъекты расположены более или менее упорядоченно. Примером такой среды, обладающей уникальными оптическими свойствами и являющейся перспективной для построения различных фотонных устройств, является пористый кремний.

Пористый кремний (ПК) представляет собой упорядоченную совокупность пор и кремниевых остатков – нанокристаллов, с характерными размерами 1–100 нм [95, 96]. В ПК характерные размеры пор и нанокристаллов много меньше длины волны излучения видимого и ИК диапазонов спектра, поэтому данный материал можно рассматривать как однородную оптическую среду, обладающую некоторым эффективным показателем преломления, отличным от показателей преломления веществ, образующих наноструктуру (так называемое приближение модели эффективной среды) [97]. Выбирая параметры обработки, возможно в широких пределах управлять структурными (пористость, размер и форма пор и нанокристаллов) свойствами пористых полупроводников и, как следствие, их оптическими параметрами, а также толщиной формируемых пористых слоев, чтобы создать желаемые оптические среды и устройства, включая фотонные кристаллы.

Фотонные кристаллы с успехом можно изготовить на основе ПК. Одна из первых работ по ФК на ПК была опубликована Г. Винсентом в 1994 г. [98]. Существует несколько способов создавать структуры с периодически изменяющимся показателем преломления: легирование с различной концентрацией примеси, модуляция интенсивности освещенности (этот способ можно применять для электрохимического травления кристаллического кремния n-типа, так как при изменении освещенности изменяется концентрация положительных носителей, от которой сильно зависит процесс травления), а также периодическое изменение плотности тока в процессе электрохимического травления c-Si (рисунок 1.25) [99]. Поскольку пористость и показатели преломления определяются плотностью тока процесса электрохимического травления, то, периодически варьируя эту величину, мы можем создавать структуры с чередующимися слоями различной пористости и, следовательно, различными показателями преломления. Таким образом, формируется одномерный фотонный кристалл на основе ПК [100].

Основной способ описания таких многослойных структур — это измерение их спектра отражения или пропускания. Форма такого спектра может быть предварительно рассчитана теоретически с использованием, например, матричного метода или теории эффективной среды. Суть данной теории состоит в том, что нанокompозит рассматривается как некая однородная среда с эффективной диэлектрической проницаемостью.

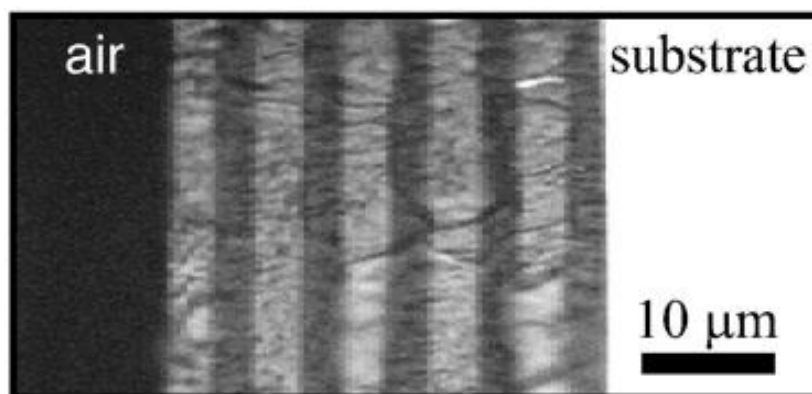


Рисунок 1.25 - Изображение периодической многослойной структуры на основе пористого кремния в оптическом микроскопе (светлые полосы – области с низкой пористостью (61%), темные – области с высокой пористостью (86%)) [101]

Расчет спектров отражения с использованием матричного метода для многослойной структуры на основе ПК указывает на возможность достижения высокого уровня коэффициента отражения в области ФЗЗ и резких границ ФЗЗ при использовании относительно небольшого числа слоев с различной пористостью [102]. В таких системах положение ФЗЗ определяется толщинами и эффективными показателями преломления слоев ПК. В многослойной системе, образованной чередующимися слоями с эффективными показателями преломления  $n_1$ ,  $n_2$  и толщинами  $d_1$ ,  $d_2$  соответственно, условие возникновения ФЗЗ первого порядка с центром на длине волны  $\lambda$  будет иметь вид:

$$n_1 d_1 + n_2 d_2 = \lambda/2, \quad (1.40)$$

Как видно из рисунка 1.26 (а-в) контролируемое изменение периода многослойной структуры позволяет получать фотонные кристаллы хорошего оптического качества с заданным положением ФЗЗ. Расчет показывает, что величина коэффициента отражения, а также крутизна границ ФЗЗ увеличивается при увеличении числа периодов в многослойной структуре. Экспериментальные спектры отражения ФК на основе пористого кремния с различным числом периодов, представленные на рисунке 1.26 (г-е) находятся в полном согласии с теорией [103].

Таким образом, одним из важнейших свойств ФК является кардинальное изменение законов дисперсии для фотонов, которое, очевидно, максимально в области ФЗЗ. Фотонно-кристаллические структуры, благодаря их периодичности, отличаются своим законом дисперсии. Как следствие этого, большой интерес вызывает возможность управлять с помощью таких структур распространением сверхкоротких импульсов, обеспечивая отсутствие их расплывания или даже компрессию. Для одномерной бесконечной структуры электрическое и магнитное поля могут иметь вид Болховских функций [104].

Многослойную структуру, состоящую из конечного числа слоев, также можно характеризовать эффективным показателем преломления  $n_{eff} = Kc/\lambda$  (где  $K$  — эффективный волновой вектор, определяемый дисперсией всей структуры как целого,  $c$  — скорость света в вакууме), а также параметрами дисперсии первого порядка  $u = \partial\omega/\partial K$  и второго порядка  $k_2 = \partial^2\omega/\partial^2K$ . Количественной мерой закона дисперсии в ФК могут служить спектры эффективного показателя преломления, действительная и мнимая часть которого может быть записана следующим образом [103, с. 423]:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} n_{eff} &= \frac{\Delta\phi\lambda}{2\pi L} \\ \operatorname{Im} n_{eff} &= -\frac{\lambda}{2\pi L} \ln T \end{aligned} \quad (1.41)$$

где  $\Delta\phi$  — разность фаз падающей на структуру и прошедшей через нее волн,  $L$  — толщина структуры,  $T$  — коэффициент пропускания.

Возможность управления дисперсией многослойной структуры дает нам большую свободу в управлении параметрами ультракоротких лазерных импульсов. В частности, если длина волны лазерного излучения находится вблизи края фотонной запрещенной зоны, можно достичь низкого значения групповой скорости лазерного импульса, что приведет к усилению локального поля и, следовательно, к повышению эффективности многих нелинейно-оптических процессов.

Таким образом, преимущества фотонно-кристаллических структур на основе ПК заключаются в том, что процесс их получения технологически прост, не требует особых затрат, помимо этого его легко контролировать. Кроме того, ФК на основе ПК обладают и другими преимуществами. Одной из таких особенностей является возможность внедрения молекул (красителей или полимеров) в ФК и тем самым влияние на положение его ФЗЗ. Недостатком ФК на основе ПК является хрупкость, подверженность влиянию внешней среды и, как следствие, изменение оптических свойств со временем [104, с. 314], а также отсутствие резких переходов между различными слоями, что приводит к уменьшению резкости границ ФЗЗ. Несмотря на недостатки ФК на основе ПК, целый ряд их преимуществ позволяет с успехом использовать их для создания светодиодов с высоким КПД, новых типов лазеров с низким порогом генерации, оптических переключателей, фильтров, устройств цифровой вычислительной техники на основе фотоники. Также эти структуры могут быть использованы для расширения оптического диапазона кремниевых солнечных элементов.



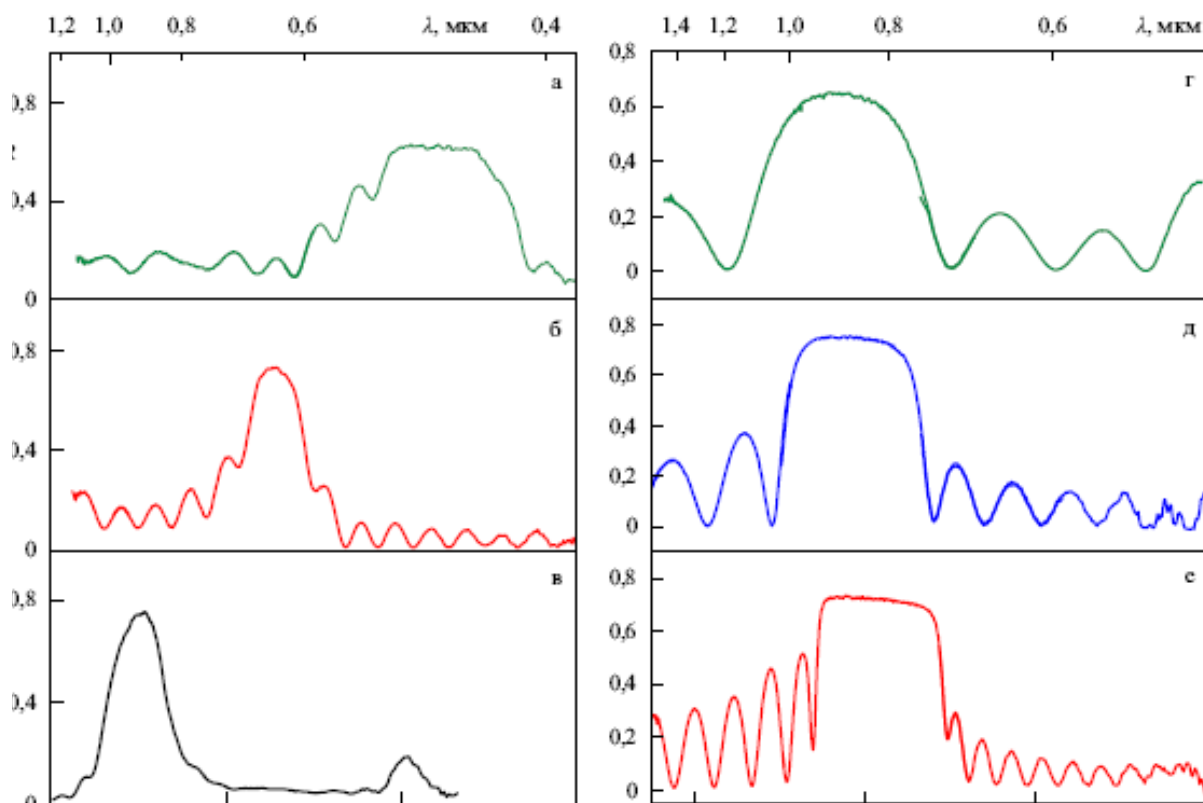


Рисунок 1.26 - Спектры отражения многослойной структуры на основе ПК с различными периодами (толщина слоев увеличивается от рисунка (а) к рисунку (в)) (а-в) [102, с. 632]. Спектры отражения многослойной структуры на основе ПК для различного количества периодов: 3 (г), 6 (д), 12 (е) (г-е) [104, с. 312]

### 1.5 Оптические свойства слоев кремниевых нанонитей

Оптические свойства КНН как и ожидалось, существенно отличаются от свойств объемного кремния, но также имеются различия и с оптическими свойствами ПК, рассмотренными в пункте 1.3 настоящего раздела. Благодаря своей упорядоченной столбчатой структуре многие эффекты, наблюдаемые в ПК, присутствуют в КНН в усиленной форме. Например, исследователи отмечают очень низкое отражение у данного материала [105] и наличие ФЛ при комнатной температуре [106]. На рисунке 1.27 показаны в сравнении типичные спектры полного отражения КНН, толщиной около 2 мкм, и исходной подложки монокристаллического кремния. Здесь также приведена фотография образца КНН на кремниевой подложке, из которой видно, что КНН имеют матовую поверхность черного цвета. Отражение наноструктурированного слоя в видимом оптическом диапазоне опускается ниже 1%, что говорит об очень высоком коэффициенте поглощения [107].

Как и в случае слоев ПК, оптические свойства КНН изменяются в зависимости от условий приготовления образцов. КНН, выращенные на сильнолегированном кремнии обладают широкой полосой ФЛ с пиком на 680

нм и 650 нм для подложек р-и n-типа соответственно (рисунок 1.28 а и b) [108]. При исследовании структуры КНН с помощью просвечивающей микроскопии высокого разрешения, было обнаружено, что структура самих нитей пористая [109]. Видимое излучение может происходить за счет квантово размерного эффекта внутри пористой структуры нитей, а широкая полоса является показателем широкого диапазона распределения по критическим размерам КНН. Другие факторы, такие как поверхностные состояния, могут также способствовать уширению полосы ФЛ излучения. СЭМ изображения структур, соответствующих описанным спектрам ФЛ показаны на рисунках 1.28 d и e, которые подтверждают факт наличия ФЛ действительно на пористых структурах КНН.

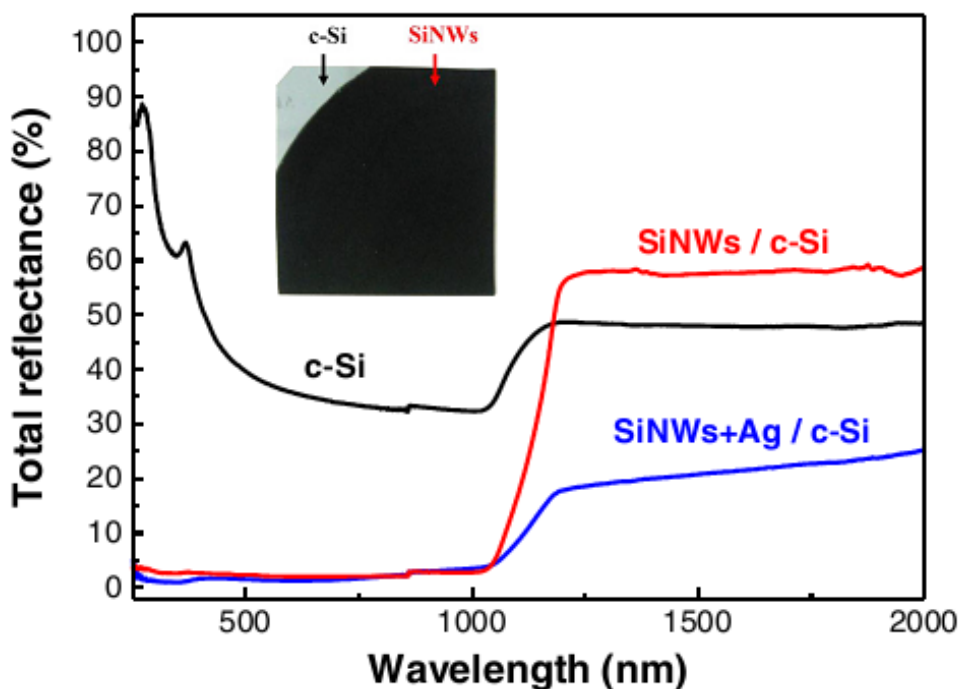


Рисунок 1.27 – Спектры полного отражения исходной монокристаллической кремниевой подложки и кремниевых нанонитей со слоем серебра и без [110]

Спектр ФЛ КНН, полученных на поверхности слаболегированной кремниевой пластины, испускают сильное зеленое излучение, пик которого наблюдается при 560 нм (рисунок 1.28 c). В итоге мы видим смещение на более чем 100 нм в синюю область при использовании слаболегированных подложек, точный механизм которого нуждается в более детальном исследовании.

Подробные исследования ФЛ пористых КНН показывают, что интенсивность фотолюминесценции может быть эффективно повышена с увеличением пористости. Только приготовленные КНН чаще всего показывают почти симметричный спектр ФЛ (рисунок 1.29 а). Однако, спектр ФЛ структур КНН, обработанных плавиковой кислотой, имеет асимметричную форму с красным смещением, указывающим на то, что ФЛ имеет два источника: Si-H и Si-O связи на поверхности структур. На рисунке 1.29 b показано разложение

спектра ФЛ для образца КНН, полученного с помощью металл индуцированного химического травления в 0,3 молярном растворе перекиси водорода в течение 180 минут. Наличие Si-H связей вызывает красное смещение в спектре ФЛ (рисунок 1.29. b) [111].

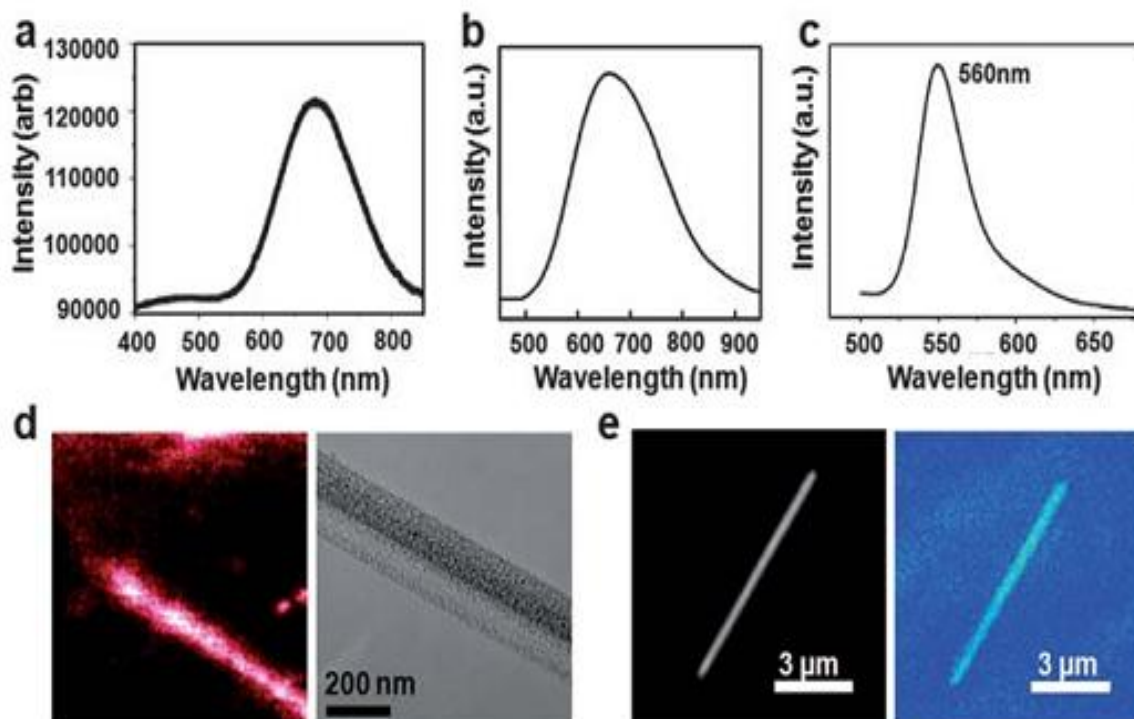


Рисунок 1.28 – Спектры ФЛ структур КНН, полученных на кремниевых подложках: 0.005 Ом\*см, р-типа, (100) (а); 0.008–0.02 Ом\*см, n-типа, (100) (b); и 1–10 Ом\*см, n-типа, (100) (c). Конфокальное изображение ФЛ и снимок СЭМ образца КНН, соответствующего спектру (а) (d). Конфокальное изображение ФЛ и снимок СЭМ образца КНН, соответствующего спектру (b) (e) [112, 113]

Таким образом, изучив в достаточной степени механизм влияния структуры и условий получения на те или иные свойства наноструктурированного материала, можно с легкостью производить материал с заданными свойствами и успешно применять в различных отраслях промышленности.

В настоящее время активно проводятся исследования по применению структур КНН с ярко выраженными электронными и оптическими свойствами в таких областях как фотовольтаика, фотокатализ, сенсорика и биомедицина.

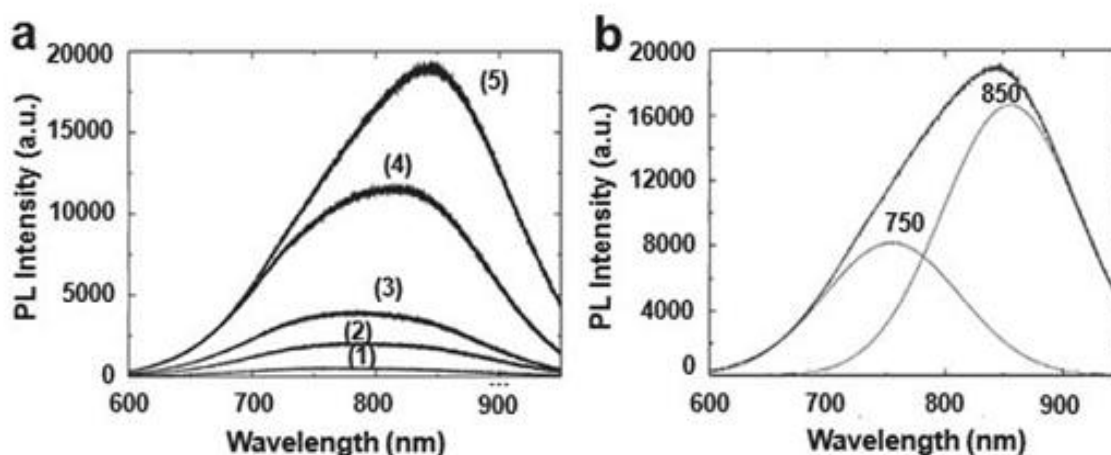


Рисунок 1.29 – Спектры ФЛ КНН, выращенных на кремниевой подложке с удельным сопротивлением  $0,02 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Структуры КНН, полученные при травлении в  $0,3$  молярном растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  в течение 30, 60, 90, 120 и 180 минут после обработки в соответственно для образцов 1–5 (а). Разложение спектра ФЛ для образца 5 (а) (b) [111, с. 1824]

## 1.6 Применение слоев кремниевых нанокристаллов в фотонике и фотовольтаике

На сегодняшний день кремний является основным материалом для производства электронных приборов и применение наноструктурированных кремниевых материалов, совместимых с основным материалом, является очень привлекательным как точки зрения развития технологий, так и с позиции экономической выгоды.

Одним из первых свойств, привлечших внимание ученых к ПК, было наличие ФЛ у этого материала, но как уже отмечалось, при его хранении на воздухе материал достаточно быстро покрывается оксидным слоем и ФЛ постепенно деградирует. Наличие видимой ФЛ ПК при комнатной температуре привело к началу исследований электролюминесценции и ряду попыток создания светоизлучающих устройств на его основе [114-117]. Первыми экспериментальными светоизлучающими устройствами на основе ПК были простые светодиоды, обычно изготавливаемые путем внедрения тонкого металлического электрода в пористый слой. Однако их характеристики были далеки от идеальных. Квантовая эффективность таких светодиодов составляла менее  $0,001\%$ . При наблюдении фотолуминесценции, поглощенный фотон создает электрон-дырочную пару в непосредственной близости друг от друга, возможно в пределах одного нанокристалла, где они могут легко рекомбинировать. В светодиодах же для излучения света требуется приложение высоких напряжений, излучение должно наблюдаться с одинаковой интенсивностью в прямом и обратном смещениях, а также должен быть перенос электронов и дырок в обедненную область, где они могут рекомбинировать. Это означает, что носители должны проходить через сеть пор в ПК, который имеет большое сопротивление. Характер переноса через эту сеть

мало изучен. Даже если перенос через сеть возможен, нужно создавать такие контакты, которые позволили бы производить электрическую инжекцию носителей в слой ПК без короткого замыкания. В качестве таких контактов предлагались жидкие проводящие среды, которые бы заполнили пространство пор, тем самым обеспечив связь всей пористой сети [118]. К сожалению, несмотря на многие усилия и попытки ученых создания эффективных светодиодов на основе ПК, эффективность квантового выхода этих устройств достигала порядка 0,1%, электролюминесценция наблюдалась только в прямом смещении при напряжениях ниже 2 В, а максимальная рабочая эффективность наблюдалась при напряжении до 5В [119]. Были созданы лабораторные экспериментальные образцы светодиодов на основе ПК, но до промышленного производства технология так и не дошла, в виду низкой эффективности и нестабильности материала.

Наряду с работами по применению слоев ПК для создания светодиодов, учеными также велось исследование по созданию фотонных кристаллов и их применению в качестве диэлектрических зеркал и микрорезонаторов [120,121]. Преимуществом диэлектрической многослойной структуры является множественная интерференция, которую претерпевает пучок света при отражении от каждой границы раздела. С помощью простого выбора толщины и коэффициента преломления для каждого слоя можно контролировать конструктивную и деструктивную интерференцию света, проходящего через многослойную структуру, которая определяет ее спектр отражения. Используя двулучепреломляющие слои ПК, можно создать одномерный фотонный кристалл, у которого положение фотонных запрещенных зон зависит от поляризации [122-124]. Подобные многослойные структуры могут быть полезны для создания дихроичных зеркал, фильтров и оптических переключателей.

Наиболее перспективным применением фотонно-кристаллических структур является разработка оптических устройств для управления светом. Здесь принципиальную роль играет возможность генерировать носители заряда в полупроводнике при его освещении. Как показано в [125], изменение показателя преломления за счет генерации носителей заряда под действием фемтосекундного лазерного импульса способно привести к сдвигу фотонной запрещенной зоны, продолжительность этого процесса определяется временем жизни неравновесных носителей. Весьма обнадеживают также эксперименты по внедрению в щели жидких кристаллов, что также позволит обеспечить управление двулучепреломлением такой композитной системы [126].

Научными разработками по созданию новых технологий производства фотопреобразователей занимаются ведущие ученые и многие крупные лаборатории в мире [127-129]. Учеными во всем мире ведутся исследования в области разработки новых материалов и методов их практического применения для СЭ. Одним из новых перспективных материалов являются нитевидные структуры, в том числе и КНН.

За годы учеными были предприняты попытки, направленные на оптимизацию СЭ, в частности, предлагалось использование гибридных СЭ с неорганическими нанонитями в полупроводниковой полимерной матрице [130-133]. Но, у них есть некоторые основные недостатки, такие как чрезмерно большая рекомбинация носителей, распад экситонов на диффузионной длине экситонов (10 нм) и неэффективный транспорт носителей зарядов внутри полимера, которые серьезно сказываются на эффективности гибридных СЭ [134]. В работе [135] были проведены исследования с целью преодоления этих недостатков, предлагается печать гибридных PEDOT: PSS-SiNW солнечных батареи (где PEDOT: PSS – поли(3-4-этилендиокситиофин): поли(стиренсульфанат) – полимерное соединение двух иономеров, и SiNW – кремниевые нанонити).

На рисунке 1.30 показана схема изготовления СЭ двух разных гибридных СЭ. В первом случае тонкий слой PEDOT: PSS методом простой печати наносился на поверхность КНН, в результате чего, проводящие каналы, состоявшие из кончиков нанонитей, связанных агломерированным соединением PEDOT: PSS, линейно формировались на верхней стороне массива КНН. Во втором – полимер наносится на поверхность КНН так называемым методом «вращения-покрывания» (спин-коутинга). Идея метода хороша, но КПД таких СЭ составил всего 1,8% и 0,32% соответственно. Очевидно, что при таких значениях предлагаемые СЭ не могут конкурировать с существующими промышленными кремниевыми кристаллическими аналогами с КПД около 12-17%.

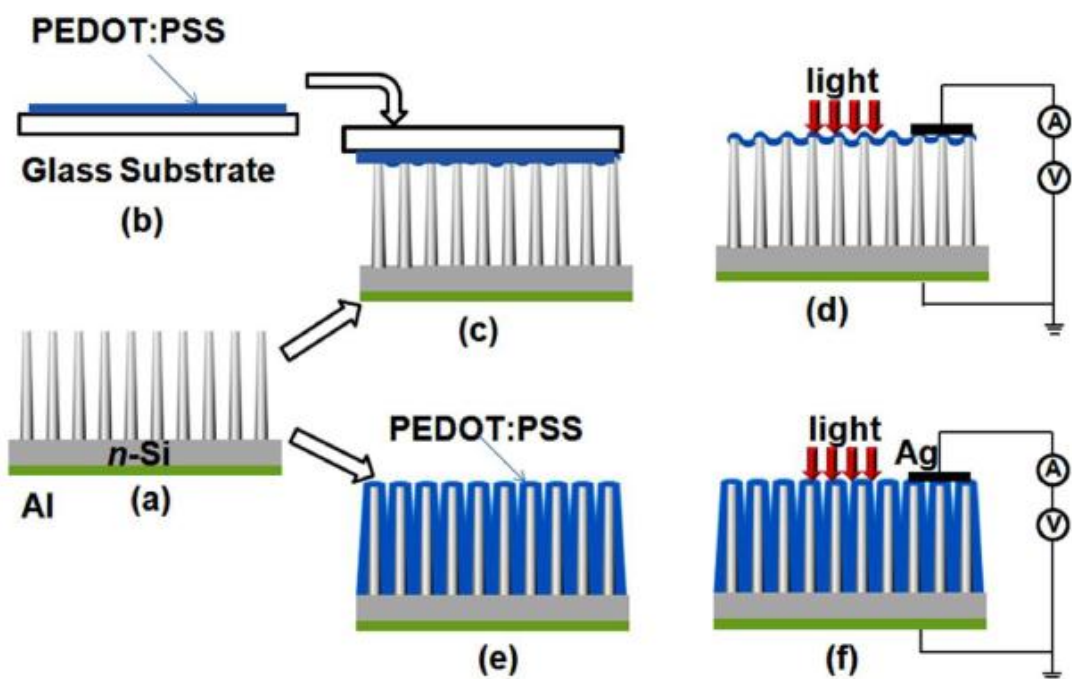


Рисунок 1.30 – Схема изготовления гибридных СЭ с КНН в полимерной матрице [135, с. 6]

Пояснения к схеме, приведенной на рисунке 1.30: (a) КНН массив с тыльным контактом из Al формируется методом химического травления, (b) тонкая пленка PEDOT:PSS осаждается на поверхность стеклянной подложки методом спин-коутинга, (c) в процессе отжига PEDOT:PSS наносится на подготовленную поверхность КНН, (d) стеклянная подложка отделяется с поверхности КНН и осаждается Ag электрод, для снятия электрических характеристик «печатного» гибридного СЭ, (e) для изготовления объемного гибридного PEDOT:PSS наносился методом спин-коутинга на массив КНН, (f) осаждение осаждается Ag электрод, для снятия электрических характеристик «объемного» гибридного СЭ.

В поисках оптимальных методов создания СЭ были также проведены другие исследования по практическому применению свойств КНН. В работе [136] авторы изготовили СЭ на основе КНН на стеклянной подложке, с помощью формирования нанонитей методом металл индуцированного химического травления (с использованием частиц серебра) кристаллического легированного  $p^+np^+$  кремния, толщиной 2,7 мкм. На рисунке 1.31 показана схема изготовления таких СЭ.

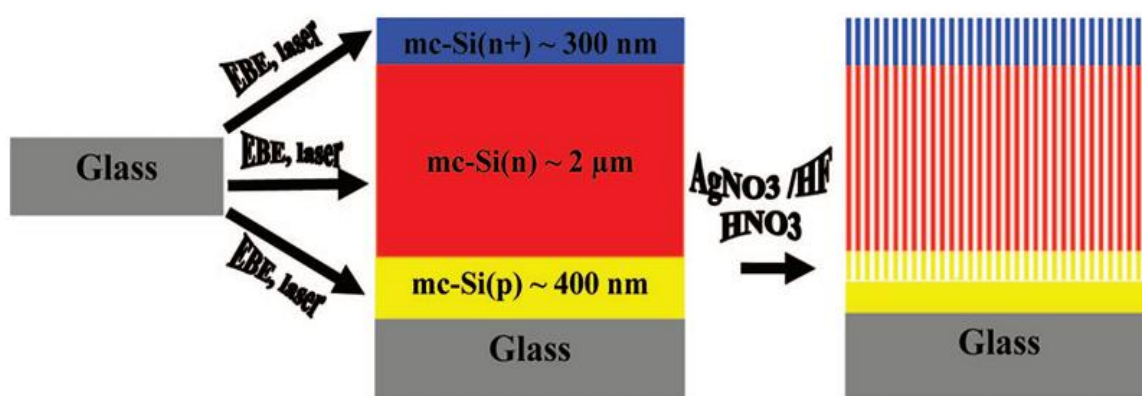


Рисунок 1.31 – Схематическое представление поперечного сечения слоя микрокристаллического кремниевого p-n перехода на стеклянной подложке (слева) и КНН после химического травления (справа) [136, с. 588]

Наблюдалось низкое отражение (<10%, при 300-800 нм) и сильное поглощение в широком оптическом диапазоне (>90% at 500 нм). Наиболее высокие значения напряжения холостого хода ( $V_{oc}$ ) и тока короткого замыкания ( $J_{sc}$ ) при условиях освещения AM1.5 составили 450 мВ и 40 мА/см<sup>2</sup>, КПД – 4,4%.

Учитывая рассмотренные примеры применения свойств КНН, можно сделать вывод о том, что это действительно хороший, перспективный материал для фотовольтаики, остается много открытых вопросов. Целью нашего исследования является углубленное исследование свойств структур КНН и их успешное практическое применение в работе СЭ.

## **Выводы из обзора литературы и постановка задачи исследования**

В течение последних нескольких десятилетий исследователи занимаются проблемами создания новых материалов, совместимых с современной электроникой, технология создания которых была бы максимально проста, экономически выгодна. Как следует из литературных данных, к числу таких материалов относятся слои и многослойные структуры на основы нанокристаллов кремния. Формирование наноструктурированных кремниевых слоев различными физико-химическими методами, позволяет получать слои с широким диапазоном оптических констант. Кроме того, управление режимами и условиями в процессе формирования слоёв позволяет получать слои, оптические параметры которых имеют определённую зависимость от толщины и структуры.

Рассмотренные кремниевые наноструктурированные слои обладают уникальными оптическими и электронными свойствами и позволяют реализовать как явления локализации падающего света, так и обеспечить условия для эффекта переизлучения возбуждающего ультрафиолетового света. Последнее свойство можно использовать для расширения спектральных характеристик солнечного элемента, а также дать дополнительный рост фототока за счет подавления поверхностной рекомбинации и увеличения сбора носителей заряда.

Рассмотренные в литературном обзоре структуры с кремниевыми нанонитями, получаемые при определенных режимах травления, могут иметь очень низкий коэффициент отражения ( $<10\%$ , при  $\lambda=300-800$  нм) и высокое поглощение ( $>90\%$  при  $500$  нм), что можно применить в области фотовольтаики для создания кремниевых и гибридных солнечных элементов с КНН. Успешное практическое использование таких материалов в таких областях как фотоника и фотовольтаика подтверждается многочисленными сообщениями исследователей работающих в этих научных направлениях.

В настоящей работе рассматривается вопрос о применении таких слоев и многослойных покрытий в устройствах фотовольтаики. В связи с этим поставлены следующие задачи: исследовать влияние условий получения слоев и многослойных структур с нанокристаллами кремния на их структурные, оптические и фотоэлектрические свойства; применить свойства таких наноструктурированных слоев и многослойных структур для расширения спектральных характеристик кристаллических кремниевых солнечных элементов, а также в качестве рабочего материала в структуре солнечных элементов третьего поколения.



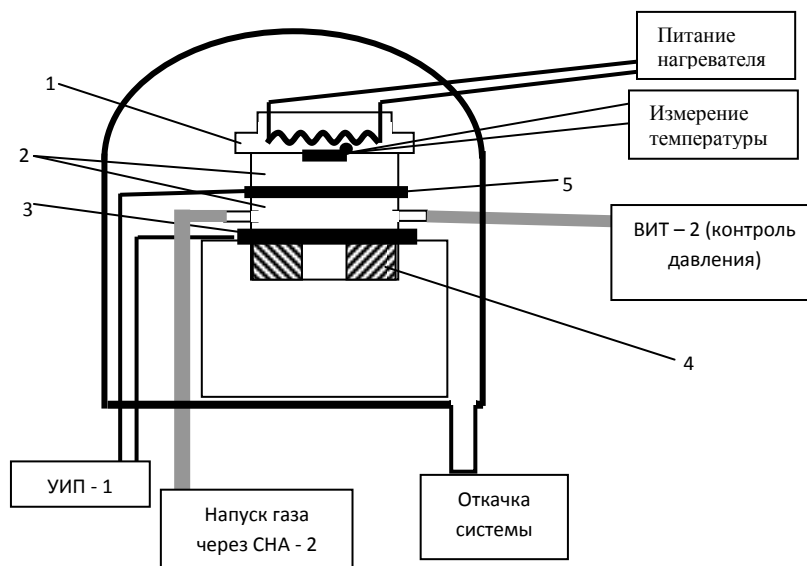
## 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1 Получение образцов

Для проведения исследований оптических свойств нанокристаллов кремния были использованы различные виды образцов:

1. пленки ПК, полученные с помощью химического травления пленок аморфного кремния, кристаллизованных с быстрым химическим отжигом;
2. пленки пористого кремния (ПК), полученные с помощью электрохимического травления подложек монокристаллического кремния;
3. кремниевые порошки, суспензии и композитные пленки с нанокристаллами кремния;
4. одномерные фотонные кристаллы - периодические нанокристаллические структуры на основе ПК;
5. кремниевые нанонити, полученные помощью металл индуцированного химического травления (МИХТ) подложек монокристаллического кремния различного типа проводимости и уровня легирования.

Для получения образцов первого типа были использованы пленки аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H). Пленки a-Si:H осаждались методом разложения силана ( $\text{SiH}_4$ ) в плазме тлеющего разряда на постоянном токе. Пленки a-Si:H были получены на установке расположенной в рабочем объеме вакуумного поста ВУП-5 путем разложения на постоянном токе смеси силана ( $\text{SiH}_4$ ) 20% в гелии (He) в триодной системе магнетронного типа. Использование таких систем позволяет уменьшить влияние электронной бомбардировки растущей пленки. Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 2.1.



1-подложкодержатель, 2-кварцевые изоляторы, 3-кремниевая мишень, 4- постоянный магнит, 5-анод

Рисунок 2.1- Схема установки для получения пленок a-Si:H

Пленки a-Si:H толщиной 0,5-1 мкм осаждались на кварцевые подложки. Температура осаждения была постоянной и составляла 280 °С, поверхностная мощность разряда варьировалась в пределах 0,07-0,21 Вт/см<sup>2</sup>, рабочее давление составляло 2\*10<sup>-3</sup> Торр.

Для образования кристаллитов пленки a-Si:H были отожжены при использовании облучения галогенной вольфрамовой лампой с одиночным циклом импульсов при увеличении температуры от комнатной до 900 °С и до 950 °С и снижении в обратном направлении. Быстрый термический отжиг (БТО) проводился в потоке N<sub>2</sub>. Общее время отжига варьировалось от 10 до 50 секунд. Также, для сравнения пленки аморфного кремния термически отжигались (ТО) в печи в условиях вакуума в течение 30 мин при температуре 950 °С. После проведения процедур БТО и ТО образцы были подвержены химическому окрашивающему травлению (stain etching), путем опускания их в раствор: HF (40%): HNO<sub>3</sub> в соотношении 100:1 в течение 3 - 5 секунд или в смесь HF (40%): FeCl<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>O в соотношении 1: 2:2 в течение 30 мин.

С помощью электрохимического травления пластин монокристаллического кремния p-типа, с удельной проводимостью 10-20 Ом\*см и кристаллографической ориентацией (100) были получены пленки мезо-пористого кремния. В качестве электролита использовался раствор на основе плавиковой кислоты: HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH в соотношении 1:1. На рисунке 2.2 приведено схематичное представление процесса электрохимического травления и фотография типичного образца пленки ПК площадью 1 см<sup>2</sup>.

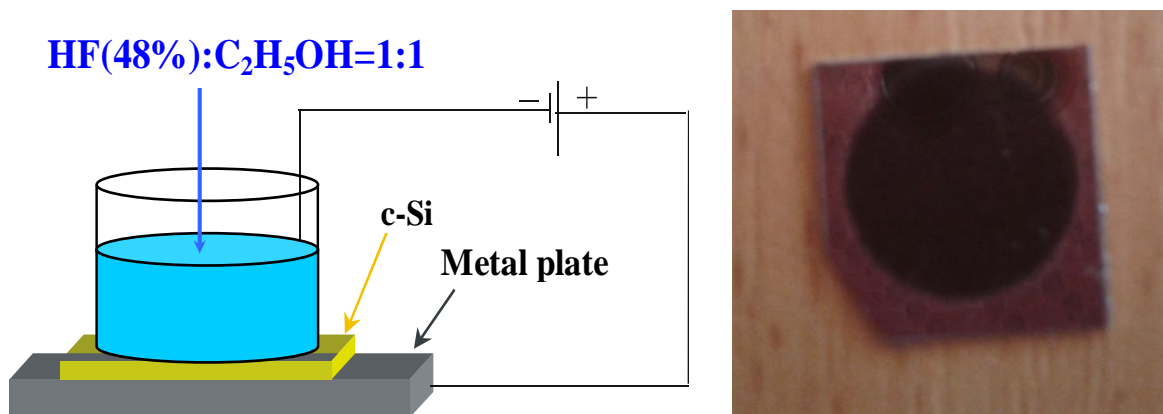


Рисунок 2.2 – Схема установки для электрохимического травления кремния [137] (слева), и типичный образец пленки ПК, площадь обработанной поверхности равна 1 см<sup>2</sup> (справа)

Наличие у пленок ПК интенсивной видимой фотолюминесценции приводит к идее о возможности использования этого свойства переизлучения для создания композитных покрытий, которые применялись бы в качестве конвертеров ультрафиолетового излучения в видимое. Для этого пленки ПК были перемолоты в порошок из нанокристаллов кремния. Однако, хорошо известно, что кремний химически активный элемент, поэтому при хранении на

воздухе начинает быстро окисляться, и люминесцентные свойства соответственно существенно деградируют.

Для защиты поверхности нанокристаллитов кремния от процесса окисления нужно погрузить их в специальную матрицу, в которой окисление не возможно. В наших исследованиях мы использовали в качестве такой защитной матрицы органическое вещество группы алкенов, а именно, 1-октадецен  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ , или  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ , обладающее свойством пассивации поверхности кремния. Данное соединение представляет собой жидкое прозрачное вещество с температурой плавления  $17-18^\circ\text{C}$  и температурой кипения  $315^\circ\text{C}$ . При смешивании порошков наночастиц кремния с 1-октадеценом, получается суспензия. Молекулы 1-октадецена, покрывая нанокристаллы кремния, образуют на их поверхности прочные углеродные связи, которые препятствуют проникновению кислорода в структуру. Таким образом, в образующейся суспензии атомы кислорода не приближаются к атомам кремния, и процесс окисления не происходит.



Рисунок 2.3 - Фотография образца люминесцирующего нанопорошка, полученного путем механического измельчения пленок ПК (на фото слева), полимер и суспензия с нанокристаллами кремния (на фото справа)

С целью проверки вышеизложенных предположений была приготовлена суспензия из порошка 1 (оранжевый) и 1-октадецена. Процесс приготовления суспензии заключался в помоле порошка из пленок ПК в небольшом количестве 1-октадецена в автоматической мельнице Pulverisette 7 фирмы Fritsch. Таким образом, был получен густой раствор оранжевого цвета с концентрацией 86 г/л. Далее раствор был разбавлен 1-октадеценом до концентрации 43 г/л и разделен пополам. Одна половина раствора была подвергнута процессу гидросилилирования под действием УФ излучения, а вторая - нет. На рисунке 2.3 показаны фотографии образца люминесцирующего нанопорошка, полученного путем механического измельчения пленок ПК и суспензии с нанокристаллами кремния.

На основе анализа данных по исследованию люминесцентных свойств порошков и суспензий с нанокристаллами кремния были приготовлены композитные материалы для покрытия солнечных элементов. Для получения композитных материалов были использованы смеси суспензий с нанокристаллами кремния и полиметилакрилата.

В качестве образцов четвертого типа были получены одномерные фотонные кристаллы в виде многослойных периодических слоев ПК. Образцы слоистых структур на основе ПК формировались посредством электрохимического травления подложки c-Si p-типа с удельным сопротивлением 3-5 мОм·см и ориентацией поверхности (100) в электролите, представляющем водный раствор плавиковой кислоты (HF 48 %) с этанолом (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) в соотношении 1:1.

При этом в процессе травления происходило периодическое изменение плотности тока травления для формирования слоистой структуры с периодическим чередованием слоев различной пористости (рисунок 2.4).

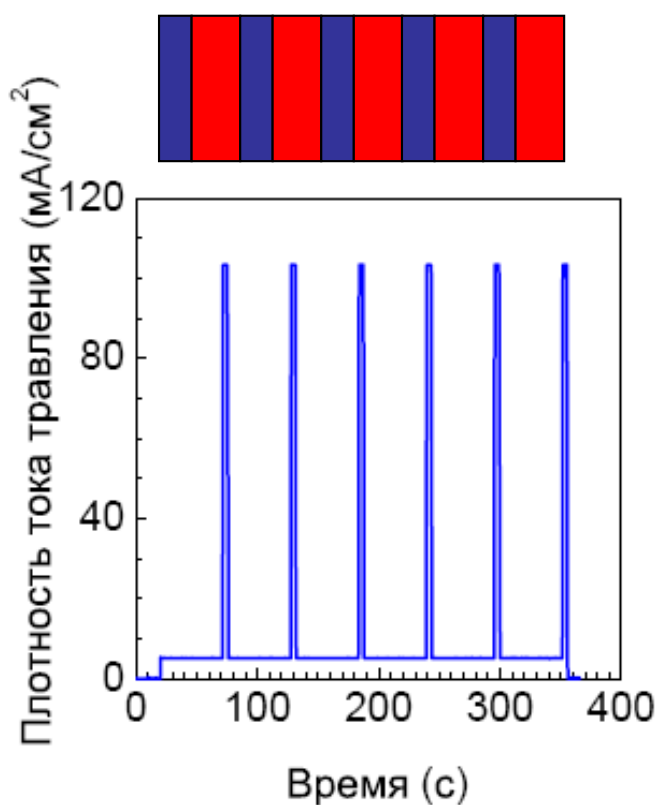


Рисунок 2.4 - Схематическое изображение многослойной структуры. Показано изменение во времени плотности тока травления при изготовлении слоистой структуры на основе ПК

Для регулирования и контролирования плотностей тока и времен травления в процессе формирования многослойной структуры был использован разработанный и изготовленный в лаборатории оптоэлектроники и нанофотоники НИИЭТФ КазНУ им. аль-Фараби электронный блок управления.

Регулятор тока позволяет программируемо изменять плотность тока электрохимического травления по заданному режиму, что позволило выращивать пленки нанопористого кремния при режимах, обеспечивающих чередование слоев с разной пористостью.

Сначала были созданы однородные слои ПК и исследованы спектры их отражения, из которых получались данные, используемые для проведения теоретических расчетов свойств многослойных структур.

Для получения двух контрастных оптических сред с высоким значением отношения их показателей преломления, однородные слои ПК создавались при относительно малых и высоких значениях плотности тока травления. Таким образом, были получены оптимальные режимы тока и времени травления для создания периодических структур. Слои ПК, полученные при плотностях тока 20 и 100 мА/см<sup>2</sup> и временах травления 15 и 4 мин соответственно. Однородные слои ПК, полученные при данных режимах хорошо согласовались с теоретическими расчетами, поэтому было решено запрограммировать микросхему блока управления на формирование прямоугольного сигнала с периодической подачей плотностей тока 20 и 100 мА/см<sup>2</sup>, с периодами 3,3 сек и 1,3 сек соответственно. За один цикл травления, таким образом, выращивалось 21 пара слоев ПК.

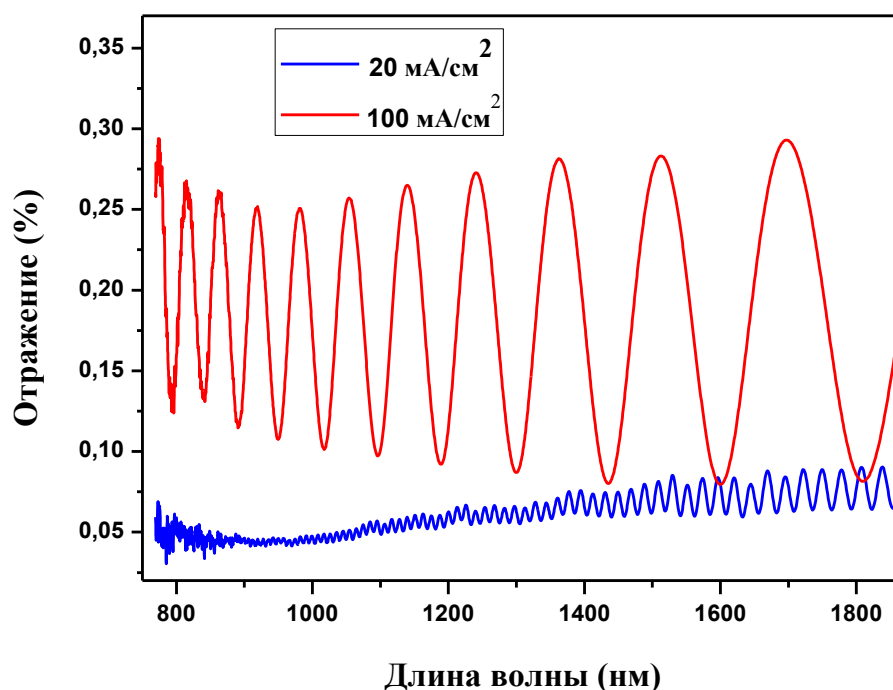


Рисунок 2.5 – Спектры отражения однородных слоев ПК, полученных при различных плотностях токов травления

После того как были определены режимы травления для создания слоев периодических структур, была запрограммирована микросхема регулятора и

собрана электрическая цепь установки. В состав установки для получения фотонных кристаллов входил разработанный блок управления, блок питания, электрохимическая ячейка с платиновым электродом и генератор для задания тактовой частоты импульсов Г6-50. Длительность импульсов задавалась в диапазоне 50-170 мкс.

Измерения спектров отражения в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне, проведенные на одиночных слоях тех же пористостей, позволили определить показатели преломления по формуле:

$$n = \frac{1}{2d\Delta k} \quad (2.1)$$

где  $d$  – толщина однородного слоя ПК,  $\Delta k$ - разница волновых чисел между соседними максимумами интерференции (рисунок 2.5).

Толщина полученных слоев, также необходимая при расчетах, определялась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рисунке 2.6 приведено СЭМ изображение однородного слоя ПК, полученного при плотности тока  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  и времени электрохимического травления 15 мин.

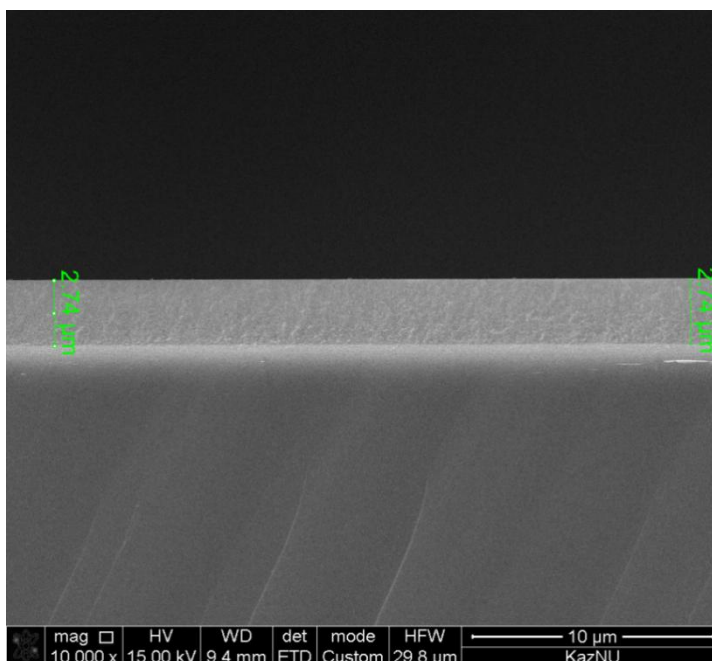


Рисунок 2.6 – СЭМ изображение однородного слоя ПК, полученного при плотности тока  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  и времени электрохимического травления 15 минут

Формирование структур ФК происходило в электрохимической ячейке, описанной ранее. Перед началом электрохимического травления пластина с-Si обрабатывалась раствором плавиковой кислоты для удаления слоя

естественного окисла на ее поверхности. После этого подложка c-Si промывалась в дистиллированной воде и высушивалась.

Электрохимическое травление осуществлялось в режиме стабилизации по току. Плотность тока электрохимического травления изменялась в диапазоне  $j = 20 \div 100 \text{ мА/см}^2$ , а времена травления составляли 3 – 15 минут в зависимости от плотности тока травления и требуемых толщин слоев структуры. Отделение слоистой структуры от подложки c-Si осуществлялось в результате подачи кратковременного импульса тока плотностью  $600 \text{ мА/см}^2$ . После приготовления слоистые структуры на основе ПК высушивались на воздухе. Толщины отдельных слоев структуры контролировались с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455VP.

Для получения образцов последнего типа, кремниевых нанонитей (КНН), на поверхности монокристаллических кремниевых подложек различного типа проводимости был использован метод МИХТ, который реализовывался в три этапа, а именно: 1) нанесение катализатора в виде наночастиц серебра из солей азотнокислого серебра, 2) рост нанонитей в растворе плавиковой кислоты с перекисью водорода, 3) удаление наночастиц серебра травлением в азотной кислоте.

Для осуществления МИХТ предварительно были подготовлены следующие растворы: 0,02 молярный водный раствор азотнокислого серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) и 5 молярный водный раствор плавиковой кислоты (HF). Для приготовления растворов и химического травления были использованы дистиллированная, деионизованная вода, азотнокислая соль серебра (визуально - белый сухой порошок), 48 %-ная концентрированная HF, 37%-ная перекись водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и 45%-ная концентрированная азотная кислота ( $\text{HNO}_3$ ). Перед началом каждого эксперимента по получению наноструктур исходные кремниевые подложки подвергались химической обработке в концентрированной плавиковой кислоте, предполагающей снятие слоя естественного оксида. Затем пластина промывалась в деионизованной воде и высушивалась.

В качестве подложек использовались монокристаллические кремниевые пластины p- и n-типа проводимости с удельными сопротивлениями от 10 до  $0,001 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , с кристаллографической ориентацией поверхности (100), (110) или (111). На первом этапе МИХТ для нанесения тонкого слоя частиц серебра на поверхность пластины кристаллического кремния (c-Si), ее опускали в раствор  $\text{AgNO}_3/\text{HF}$  (0,02 моль  $\text{AgNO}_3$  / 5 моль HF) в соотношении (1:1), на 15-60 секунд. После этого пластину опускали во второй раствор  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$  (37%  $\text{H}_2\text{O}_2$  / 5 моль HF в соотношении 1:10) на 1-60 мин. На этом этапе протекала окислительно-восстановительная реакция между частицами серебра и c-Si. В ходе этой реакции происходило химическое травление участков кремния, которые были покрыты частицами серебра. На последнем этапе частицы серебра удалялись помощью травления в концентрированной  $\text{HNO}_3$ .

## 2.2 Исследование структуры образцов методами электронной и атомно-силовой микроскопии

Для исследования структурных свойств и точного измерения диаметров и высоты полученных образцов были сделаны снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Quanta 200i Национальной Нанотехнологической лаборатории открытого типа (ННЛОТ), расположенной на физико-техническом факультете КазНУ им. аль-Фараби. На рисунке 2.7 показано типичное изображение СЭМ образца КНН, полученных на монокристаллической кремниевой подложке р-типа с удельным сопротивлением 1-10 Ом\*см и кристаллографической ориентацией поверхности (100).

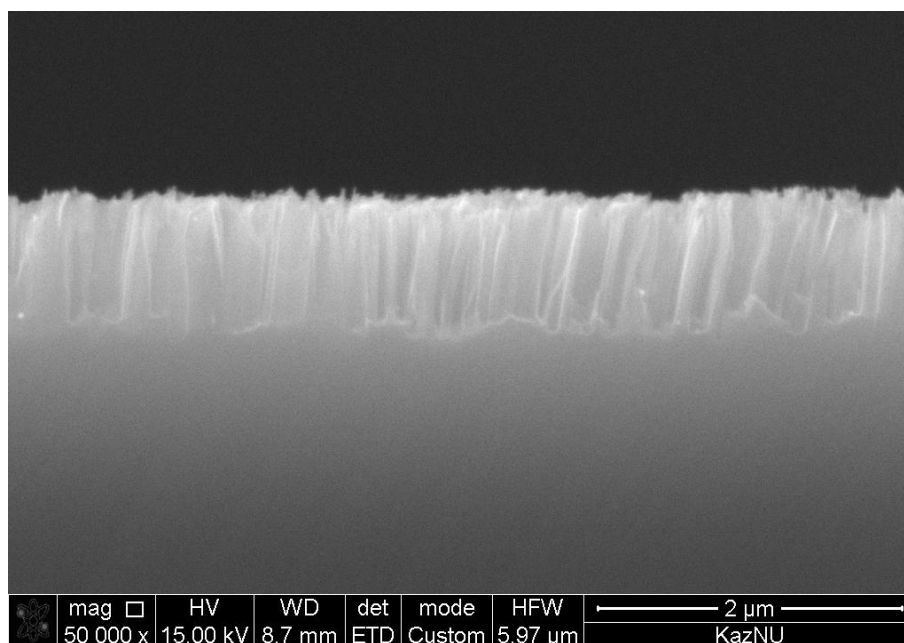


Рисунок 2.7 - Изображение СЭМ поперечного сечения скола образца КНН, полученного на подложке р-типа

С целью более детального изучения влияния технологических условий приготовления самих образцов на их морфологию, исследования также проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа Lyra Tescan с более высоким разрешением (рисунок 2.8), по сравнению с предыдущим СЭМ и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) LEO912 AB OMEGA, в ЦКП физического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова. (г. Москва, РФ). При этом снимки, полученные с помощью ПЭМ, позволили нам судить о морфологии отдельно взятых КНН, точно определить их размер и даже наблюдать остаточные частицы серебра. На рисунке 2.9 показан типичный снимок ПЭМ с увеличением дл 100 нм, на котором показан вид одной отдельно взятой КНН.





Рисунок 2.8 – Сканирующий электронный микроскоп Lyra Tescan

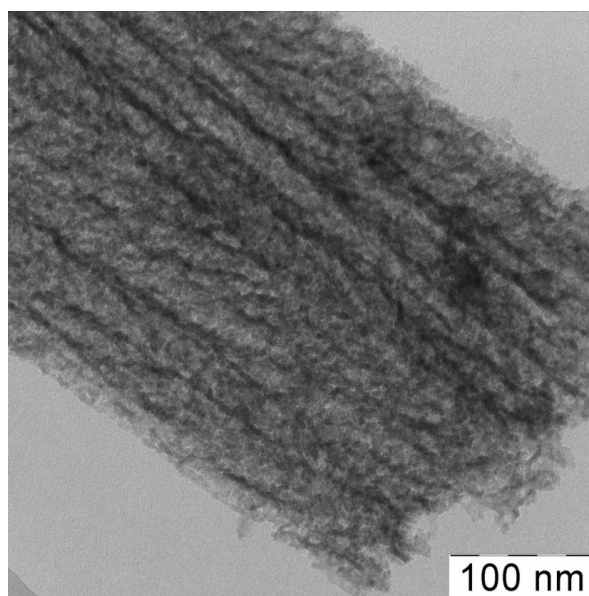


Рисунок 2.9 - Изображение ПЭМ образца КНН, сформированных на подложке n-типа с удельным сопротивлением 1-5 мОм\*см и ориентацией поверхности (100)

Для определения рельефа, и таким образом, исследования морфологии поверхностей образцов кремниевых наноструктур различного типа, был использован сканирующий зондовый микроскоп или атомный силовой микроскоп (АСМ) Ntegra Therna, фирмы НМ-МДТ, предоставленный в пользование лабораторией инженерного профиля КазНУ им. аль-Фараби. Такой АСМ позволяет проводить прецизионные манипуляции и осуществлять

долговременные измерения единичных нанобъектов на сверхмалых полях (до 5 нм).

### 2.3 Измерения спектров комбинационного рассеяния света

Измерения спектров комбинационного рассеяния в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне проводились с помощью приставки комбинационного рассеяния FRA 106/S для измерения ФЛ и КР света инфракрасного спектрометра Bruker 66/vS. Возбуждение образцов проводилось непрерывным излучением лазера Nd: YAG с длиной волны 1.064 мкм и мощностью 150 мВт. Диаметр пятна лазерного излучения на образце составлял 2 мм. На рисунке 2.10 показана оптическая схема хода лучей в измерительной камере установки.

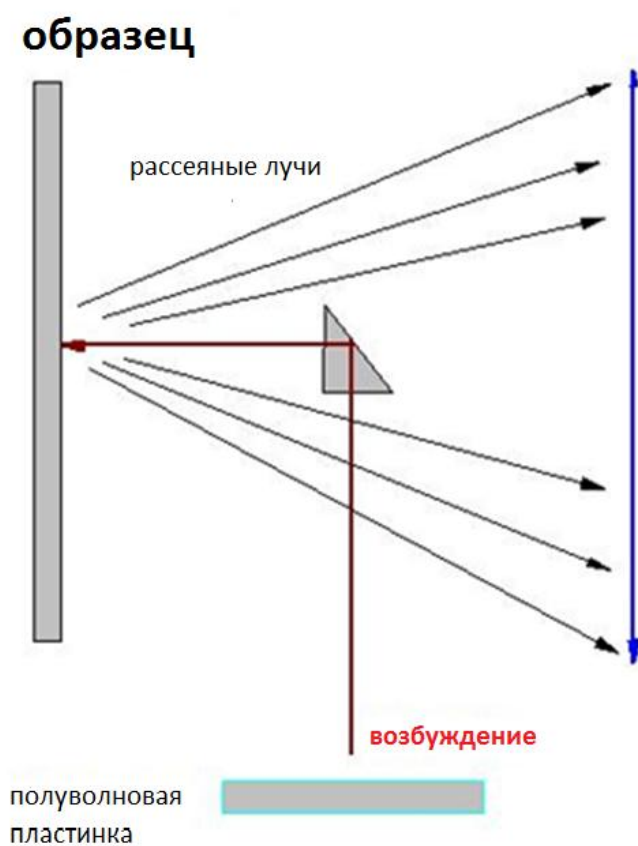


Рисунок 2.10 - Схема хода лучей в измерительной камере установки, используемой для измерения спектров КРС

Спектральное разрешение составляло  $1 \text{ см}^{-1}$ . Диапазон измерений охватывал стоксовую и антистоксовую компоненты КРС в c-Si и составлял -  $800\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ . Для измерений КРС использовалась геометрия обратного рассеяния света при падении излучения нормально к поверхности образца. Интенсивность излучения, падающего на образец, составляла  $0,4\text{--}11 \text{ Вт/см}^2$  при возбуждении излучением с  $\lambda = 1.064 \text{ мкм}$ . Падающий свет был линейно поляризован. Измерения КРС проводились при комнатной температуре.

Отсутствие существенного нагрева образцов контролировалось по неизменности отношения стоксовой  $I_S$  и антистоксовой  $I_A$  компонент КРС.

#### 2.4 Измерения ИК спектров образцов

ИК-спектроскопия является важным инструментом для исследования химического состава поверхностных структур пористого кремния. Построение спектра основано на использовании Фурье преобразования полученных сигналов, как аппарата мгновенного математического моделирования. Широкополосный источник света создает инфракрасное излучение посредством самопроизвольно излучающих процессов, которые рассматриваются как случайные излучения затухающих волновых пакетов. Луч расщепляется разделением волновых пакетов на две равные части, которые отражаются с помощью неподвижных и подвижных зеркал.

Интерферограмма ИК света получается за счет непрерывного движения подвижного зеркала. Положения подвижного зеркала определяются фотодиодом. Так как, частотный спектр монохроматического лазера имеет узкие линии, то интерферограмма является периодической функцией от положения зеркала ( $x$ ), фиксируя просто число пиков фотодиодных сигналов, от устройства управления движением зеркала. Этот вид измерения интерферограммы с непрерывным движением зеркала называется методом быстрого сканирования.



Рисунок 2.11 – Общий вид установки для измерения спектров отражения и пропускания в ближнем и среднем ИК диапазонах Bruker 66/vS

Измерения спектров отражения и пропускания в ближнем и среднем ИК диапазонах образцов исследуемых наноструктур также проводились с помощью инфракрасного спектрометра Bruker 66/vS, в Центре коллективного пользования МГУ им. М.В. Ломоносова. Возбуждение образцов проводилось непрерывным излучением лазера Nd: YAG с длиной волны 1.064 мкм и мощностью 150 мВт. Специально контролировалось отсутствие нагрева образцов под действием возбуждающего света. На рисунке 2.11 приведена фотография общего вида данного прибора. Спектры измерялись в широком диапазоне 800-12000 см<sup>-1</sup>.

Спектр инфракрасного поглощения спектра отражает наличие связанных состояний кремния с адсорбированными элементами. В процессе приготовления образцов слоев с нанокристаллами кремния химическим и электрохимическим методами, некоторые важные элементы, такие как водород, кислород и фтор принимают активное участие и образуют связанные состояния с поверхностными атомами кремния. При этом толщина пористого кремния не должна быть большой, из-за того, что пористый кремний имеет сильное поглощение в инфракрасной области.

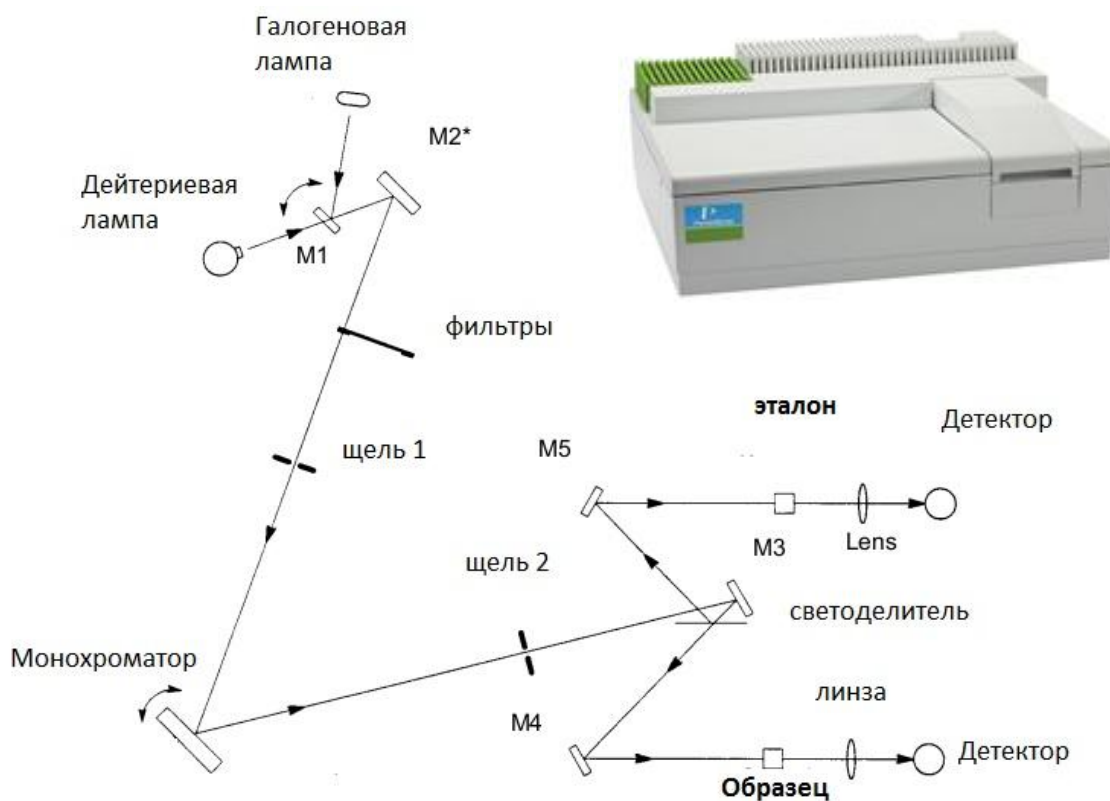
Данные ИК спектроскопии позволили нам судить о природе химических связей, образующихся на поверхности кремниевых нанокристаллов. В основном было интересно наблюдать образование или отсутствие таких групп химических связей кремния как Si-Si, Si-O и Si-H. Исходя из получаемых данных ИК спектроскопии, можно проанализировать динамику процессов пассивации или окисления поверхности, и проследить изменение каких условий получения или хранения образцов могут повлиять на их интенсивность.

## **2.5 Измерения спектров отражения и пропускания в УФ-видимом-ближнем ИК диапазонах**

Спектры отражения в оптическом диапазоне 250-1100 нм измерялись на спектрофотометре Lambda 35, фирмы Perkin-Elmer (США), в лаборатории оптоэлектроники и нанофотоники НИИЭТФ КазНУ им аль-Фараби.

На рисунке 2.12 приведена схема внутренней оптической системы спектрофотометра. В спектрофотометре используются два источника излучений - дейтериевая (для УФ диапазона) и галогенная (для видимого и ближнего ИК диапазонов) лампы, позволяющие покрыть рабочий диапазон длин волн спектрометра. Монохроматором служит вогнутая голографическая решетка с 1053 штрихами/мм в центре. Источник меняется автоматически во время поворота монохроматора.

Спектры полного отражения измерялись при помощи приставки с интегральной сферой Labsphere RSA-PE-20, позволяющей учесть диффузную и интегральную составляющие отраженного луча (так как при диффузном отражении необходимо собрать все лучи, рассеянные по разным направлениям).



M1, M4 и M5 – плоские зеркала, M2-тороидальное и M3 – сферическое зеркала

Рисунок 2.12 – Схема хода лучей в установке для измерения спектров отражения и пропускания в УФ - видимом – ближнем ИК диапазонах

Также имелась возможность проведения измерений отражения под разными углами падения. Угол падения можно было изменять в пределах от  $15^{\circ}$  до  $75^{\circ}$ . Измерения коэффициентов отражения при разных углах падения проводились для образцов одномерных фотонных кристаллов и слоев кремниевых нанонитей.

## 2.6 Измерения спектров фотолюминесценции

Измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) образцов наноструктурированного кремния, производились на установке, собранной на базе монохроматора МДР-23. Люминесценция возбуждалась импульсным лазером с длиной волны 337 нм, длительностью 10 нс, частотой 100 Гц. Также часть измерений спектров ФЛ проводились в Центре коллективного пользования Физического факультета Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова (г. Москва). Фотолюминесценция возбуждалась непрерывным аргоновым лазером с длиной волны 364 нм. Средняя мощность излучения лазера составляла 23 мВт, при комнатной температуре. На рисунке 2.13 показана схема оптической системы установки для измерения ФЛ.

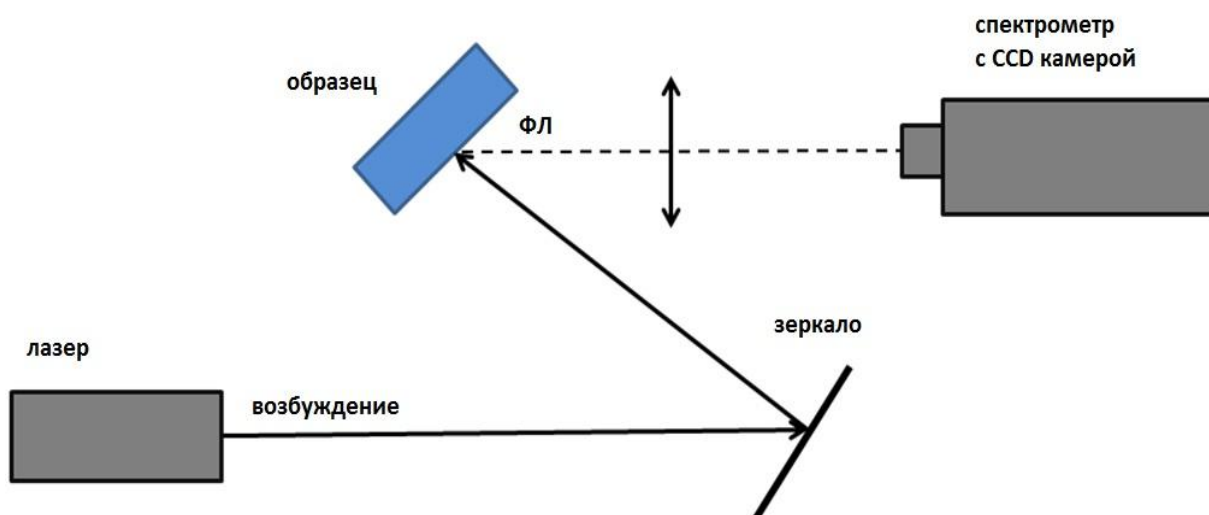


Рисунок 2.13 – Оптическая схема установки для измерения спектров ФЛ

Сигнала ФЛ диспергировался с помощью 50 см монохроматора регистрировался CCD (charge-coupled-device) камерой в спектральном диапазоне от 350 до 1100 нм. ФЛ переходы измерялись с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) с временным разрешением около 100 нс. Все оптические исследования проводились при комнатной температуре на воздухе.

## 2.7 Изготовление образцов солнечных элементов

В настоящей работе представлены результаты исследования солнечных элементов (СЭ) нескольких типов.

Для изготовления образцов СЭ первого типа готовые промышленные кристаллические кремниевые СЭ, с текстурированной поверхностью, и антиотражающим покрытием из  $\text{TiO}_2$ , с исходной эффективностью 13% (произведенные в Германии) покрывались пленкой из нанокompозитного материалом с нанокристаллами кремния. Данная пленка использовалась в качестве конвертера УФ излучения в видимое.

Образцы СЭ второго типа были изготовлены в лабораторных условиях на оборудовании лаборатории оптоэлектроники и нанофотоники КазНУ им. аль-Фараби. Для этого на подложках монокристаллического кремния p-типа с удельным сопротивлением  $12 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , и кристаллографической ориентацией поверхности (100) путем диффузии из диффузанта  $\text{P}_2\text{O}_5$  при температурах 950 и  $1000^\circ \text{C}$  в течение 20 и 10 минут соответственно. При этом расчетная глубина залегания p-n перехода составила 0,5 и 0,7 мкм. Далее нижний  $\text{n}^+$  слой, образовавшийся в процессе диффузии, удалялся путем механической шлифовки и химически полировался. На готовых структурах с толщиной  $\text{n}^+$  слоя 0,5 мкм были изготовлены СЭ с эффективностью 9%, на поверхности которых в качестве антиотражающего покрытия путем МИХТ был выращен слой

кремниевых нанонитей. На рисунке 2.14 показана схема СЭ с антиотражающим покрытием из кремниевых нанонитей.

Образцами СЭ третьего типа являются СЭ нового поколения. Процесс создания таких СЭ состоял из нескольких этапов. Сначала на подложках монокристаллического кремния р-типа, с удельным сопротивлением 1-5 Ом\*см и кристаллографической ориентацией (100) в условиях чистой комнаты были выращены кремниевые нанонити, толщиной 0,5 мкм. Затем для создания слоя n-типа, на поверхность слоя нанонитей и пространство между ними с помощью реактора для осаждения атомарных слоев (atomic layer deposition, ALD-реактор) были осаждены пленки оксида цинка, легированного алюминием (AZO).

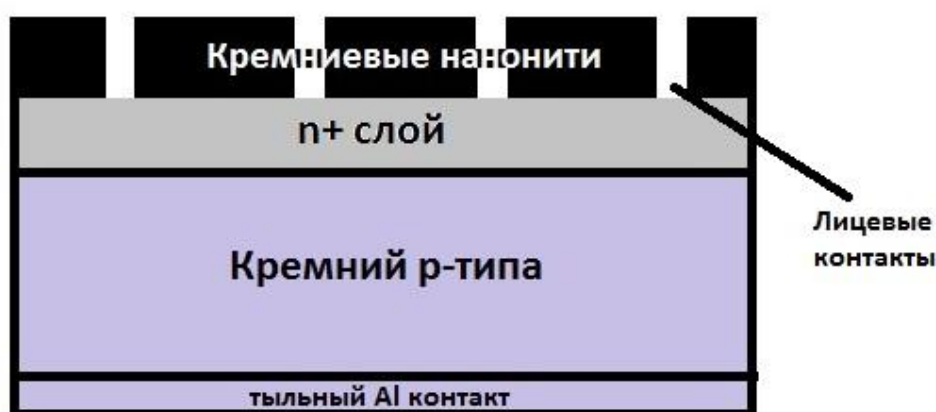


Рисунок 2.14 – Схематичное представление солнечного элемента с антиотражающим покрытием из кремниевых нанонитей

Метод ALD – это метод выращивания тонких пленок, основанный на последовательном использовании само-завершающихся реакций перехода газ - твердое тело, позволяющий получать структуры на различных подложках с точностью до атомных размеров. Процесс роста пленок в ALD-реакторе самоограничен и основан на поверхностных реакциях, что делает возможным осуществление контроля осаждения на атомном уровне. Как и в случае CVD (chemical vapor deposition - химическое осаждение из газовой фазы) материал прекурсоров остаются разделенными в течение реакции, за исключением того, что в ALD-реакторе реакция химического осаждения из газовой фазы разделяется на две полу-реакции. Благодаря выдерживанию прекурсоров отдельно друг от друга на протяжении всего процесса осаждения позволяет контролировать рост атомарной толщины пленки и получить наиболее четкий результат для атомарного/молекулярного монослоя.

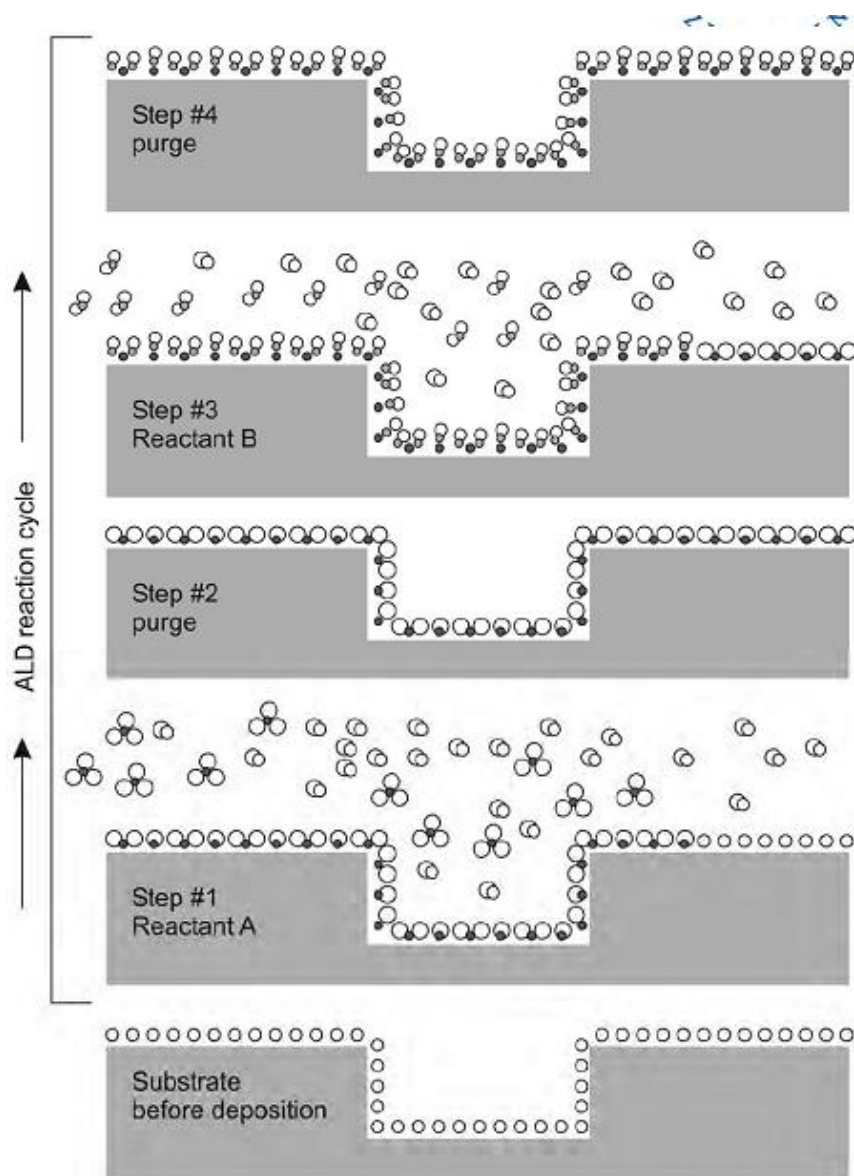


Рисунок 2.14 – Схематическое представление этапов осаждения пленки в ALD-реакторе [138]

На рисунке 2.14 приведено схематическое представление этапов осаждения пленки в ALD-реакторе. Согласно рисунку рост материала методом ALD состоит из 4 этапов:

1. Само-завершающаяся реакция первого реагента (реагент А),
2. Вакуумирование с целью очистки или удаления не вступивших в реакцию реагентов и газовых продуктов реакции,
3. Само-завершающаяся реакция второго реагента (реагент В) – или какая-либо другая обработка, снова активизирующая поверхность для начала реакции с первым реагентом,
4. Вакуумирование с целью очистки. [139]

Этапы 1-4 составляют один цикл реакции. Этапы 1 и 3 иногда в литературе называются полу-реакциями цикла ALD-реактора.



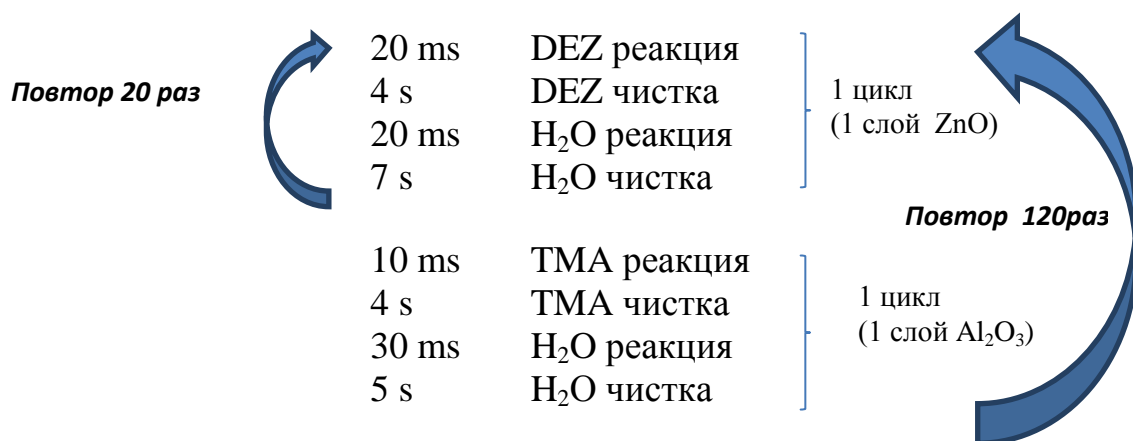


Рисунок 2.11- Схематичное представление экспериментального режима осаждения слоя AZO на поверхности в ALD- реакторе

Для формирования слоя AZO на поверхности структуры с кремниевыми нанонитями в качестве прекурсоров использовались триметилалюминий (ТМА), диэтилцинк (DEZ) и деионизованная вода (H<sub>2</sub>O). На рисунке 2.11 показана схема повторения циклов ALD- реактора, согласно выбранному режиму: цикл осаждения состоял из чередующихся циклов осаждения оксидов цинка и алюминия. Чередование слоев шло в ледующем режиме 20 циклов ZnO и 1 цикл Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Общий цикл, состоящий из 21 цикла осаждения повторялся 120 раз, в итоге результирующий слой AZO состоял из 2520 ALD циклов осаждения. Уровень легирования алюминием в процентном соотношении составил около 2,9%. Толщина слоя AZO составляла 470 нм. Осаждение проводилось при температуре 225<sup>0</sup>С и давлении 2 мТорр в камере реактора

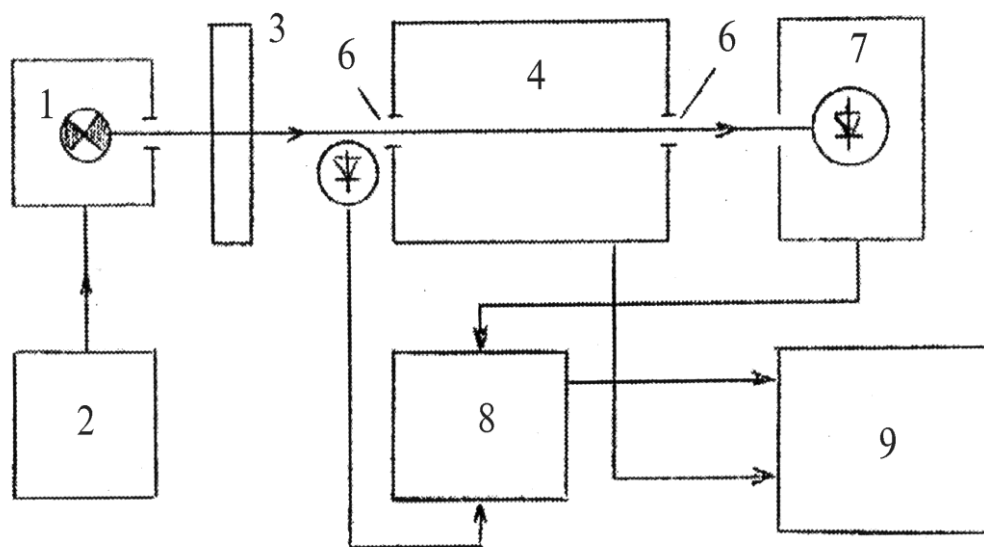
Таким образом, была сформирована нано- гетероструктура с p-n переходом, образующимся между кремниевыми нанонитями и слоем AZO.

## 2.8 Измерения спектральных характеристик фотоэлементов

Регистрация спектральных характеристик фотоответа фотоэлементов производилась на установке, собранной на основе монохроматора инфракрасного спектрометра ИКС-21. Установка работает по методу сравнения спектра исследуемого образца со спектром эталонного фотоэлемента. На рисунке 2.12 показана блок-схема установки для измерения спектральных характеристик СЭ. В состав установки входят: монохроматор ИКС-21, двухкоординатный самописец ЛКД4-003, усилитель фототока фотоприемника У2-8М, блок питания источника света, модулятор, координатный столик.

Свет от источника лампы накаливания КГМ150-24 модулируется в прямоугольные импульсы света частотой 80 Гц и подается на вход монохроматора ИКС-21. В монохроматоре выделяется узкая полоса излучения, которая на выходе фокусируется на координатный столик в виде светового пятна размером 1x2 мм<sup>2</sup>. На координатном столике размещены клеммы для подсоединения исследуемого фотоприемника (в том числе и возможно

исследование и фоторезисторов), а также эталонные фотоприемники. Спектральные характеристики эталонов известны. Фотоприемники на координатном столике подключены к нагрузочному сопротивлению 50 или 100 Ом и далее фототок усиливается селективным усилителем У2-8М. Параллельно входу монохроматора установлен датчик опорного сигнала, германиевый фотодиод, освещаемый световыми импульсами, сигнал с которого подается на детекторную часть усилителя У2-8М. С выхода усилителя полезный сигнал в виде постоянного напряжения подается на вход У двухкоординатного самописца. Модулирование света необходимо для исключения постоянной составляющей фототока фотоприемника при работе на свете, а также для повышения помехоустойчивости схемы усиления фототока [140].



- 1 – источник света, 2 – блок питания лампы, 3 – модулятор,  
 4 – монохроматор, 5 – датчик опорного сигнала,  
 6 – входная и выходная щели монохроматора,  
 7 – координатный столик для фотоприемников,  
 8 – селективный усилитель, 9 - самописец

Рисунок 2.12 - Блок-схема установки для измерения спектральных характеристик [141]

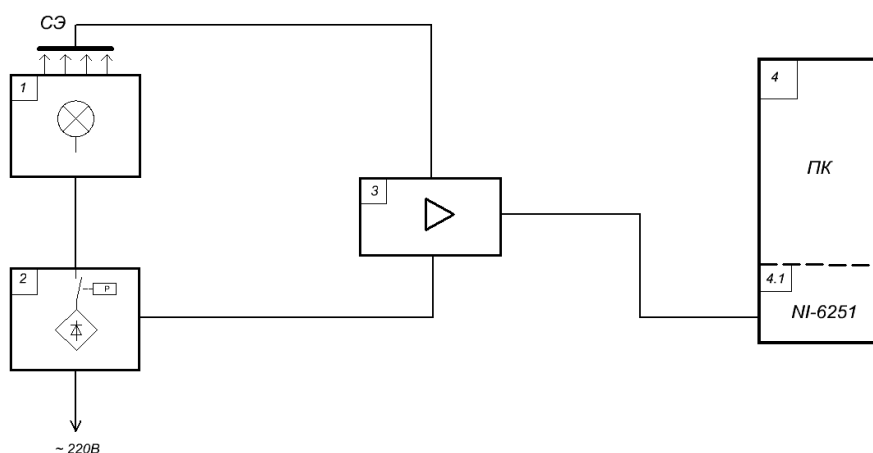
Монохроматор имеет узел автоматики, обеспечивающий автоматическую развертку спектра от синей области к инфракрасной, а также автоматически подает на вход "У" реперные сигналы для отметок целых значений делений барабана. Узел автоматики позволяет задавать скорость развертки спектра и переводить монохроматор либо в ручной, либо в автоматический режимы. Коммутация фотоприемников на вход У2-8М осуществляется кнопками на панели усилителя.

## 2.9 Измерения вольтамперных характеристик и фотовольтаических свойств образцов

Электропроводность пленок аморфного кремния после кристаллизации БТО и ТО измерялась при помощи установки с регистрирующим устройством компании Keithley. Для проведения электрических измерений на пленку были нанесены полукруглые золотые контакты. Расстояние между контактами составляло около 100 мкм. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Для измерения общих вольтамперных характеристик (ВАХ) СЭ использовался программно-аппаратный комплекс, разработанный и собранный в лаборатории оптоэлектроники и нанофотоники НИИЭТФ КазНУ им. аль-Фараби установка (рисунок 2.14). Комплекс состоял из осветителя, блока питания осветителя постоянным током со встроенной схемой управления осветителем, блока формирования напряжения развертки и согласования сигнала отклика СЭ и батарей с платой сбора информации NI-6251, персонального компьютера (ПК) с установленной платой сбора информации и программного обеспечения. Управление и первичная обработка ВАХ осуществлялась с помощью программы LabVIEW 7.5. Дальнейшая обработка информации производилась в программе Diadem 9.0.

Установка для снятия вольтамперных характеристик СЭ и батарей выполнена в виде отдельных блоков, соединяющихся между собой кабелями.



1- осветитель, 2- блок питания осветителя, 3- блок развертки и согласования, 4- ПК, 4.1- плата сбора информации

Рисунок 2.13 - Структурная схема установки для регистрации ВАХ

Принцип действия установки следующий. Персональный компьютер (4) при помощи встроенной платы сбора информации NI-6251 (4.1) подает управляющие сигналы на блок БФС (3). С блока БФС на СЭ подается напряжение развертки, а на блок БПО (3) управляющий сигнал включения лампы. В блоке БПО переменное напряжение сети выпрямляется, сглаживается

и по сигналу управления с блока БФС подается на лампу осветителя. Точковый сигнал, вырабатываемый СЭ под воздействием светового излучения и напряжения развертки, поступает на блок БФС, нормируется в нем и передается к плате сбора информации NI-6251 (4.1), встроенной в персональный компьютер. Дальнейшая обработка сигнала происходит программным путем.

Также при исследовании фотоэлектрических свойств СЭ с нанкомпозитными пленками, примененными в качестве конвертеров УФ излучения в видимое, использовались дополнительные виды измерений. Для регистрации вклада переизлучения в фототок образцы освещались с помощью постоянных аргоновых ультрафиолетового (длина волны - 364 нм, средняя мощность излучения 30 мВт) и зеленого лазеров (длина волны - 514 нм, средняя мощность излучения 10 мВт). Фототок измерялся амперметром, последовательно подключенным к источнику питания Б5-43. Измерения проводились на фотоэлементах при комнатной температуре.

### 2.10 Измерение электропроводности образцов методом EBIC

Для определения и отображения электрически активных областей СЭ на основе КНН и оксида цинка, легированного алюминием, использовался метод электронно-лучевого индуцированного тока (EBIC). Для этого использовался СЭМ Lyra Tescan с приставкой для регистрации EBIC. При создании EBIC изображения измеряется выходной ток измеряемой структуры, возбуждаемый в результате прохождения электронного пучка через образец. Электроны, которые накапливаются на границе перехода, отображаются как яркие области, в то время как несобравшиеся электроны остаются темными. Затем для более четкого указания расположения электрически активных областей выполняется наложение EBIC изображений на изображения СЭМ [142].

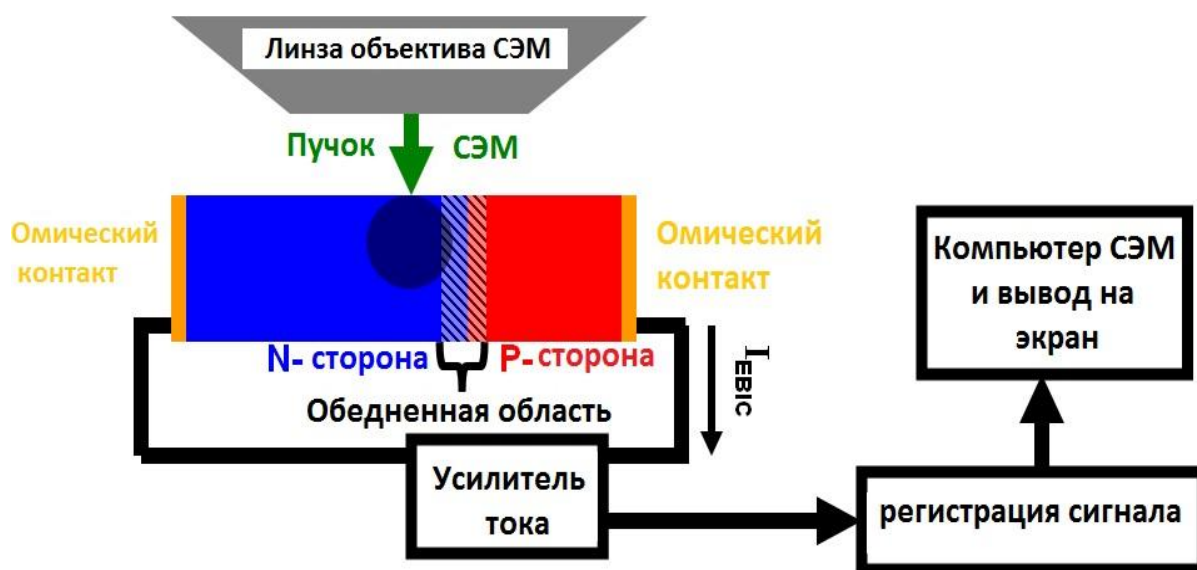


Рисунок 2.15- Схематическое представление процесса измерений методом EBIC

На рисунке 2.15 приведено схематическое представление измерений методом EBIC. Стандартным EBIC сигналом является ток, измеряемый во внешней цепи (EBIC усилитель). Истинный EBIC сигнал формируется только тогда, когда образец, внутреннее электрическое поле, соединяется с внешним усилителем независимо от формы пути соединения. Таким образом, наличие усилителя снаружи вакуумной камеры микроскопа является наиболее практичным, и образец, как правило, подключают к внешнему усилителю через вакуумные соединители.

Для исследования электрических свойств СЭ на основе КНН методом EBIC были сделаны снимки поверхности и поперечного сечения исследуемых образцов.

### **Выводы по 2 разделу**

В данном разделе описаны экспериментальные методы получения исследуемых образцов и измерительные методики, применённые в данной работе.

1. Описана технология формирования слоёв и многослойных структур на основе нанокристаллов кремния путем электрохимического анодирования и металл индуцированного химического травления монокристаллического кремния.

2. Даны описания технологий приготовления нанокompозитного материала, предназначенного для использования в качестве конвертеров УФ излучения в видимое в кремниевых СЭ, технология создания кристаллических кремниевых СЭ с антиотражающим слоем из КНН, а также технология изготовления СЭ на основе КНН и слоев оксида цинка, легированных алюминием.

3. Описаны измерительные методики для получения спектров фотолюминесценции, ИК-спектров, спектров комбинационного рассеяния света, а также спектров пропускания и отражения света нанокристаллическими структурами, использованных для анализа оптических и структурных свойств слоев и многослойных структур на основе нанокристаллов кремния.

4. Описаны методики измерения вольт-амперных, спектральных и электрических характеристик СЭ, позволяющих оценить КПД опытных образцов.

### 3 ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ СЛОЕВ КРЕМНИЕВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ В МАТРИЦЕ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

#### 3.1 Влияние условий формирования на морфологию наноструктур кремния

Осажденные на кварцевые подложки пленки a-Si:H визуально представляют собой тонкие, прозрачные, пленки темно оранжевого цвета. Морфология поверхности пленок a-Si:H была исследована с помощью СЭМ и АСМ. На рисунке 3.1 приведен снимок поверхности осажденной пленки a-Si:H, полученный с помощью АСМ. Видно, что поверхность пленки покрыта впадинами и выступами, с высотой в пределах 10-30 нм и диаметром в диапазоне 100-200 нм.

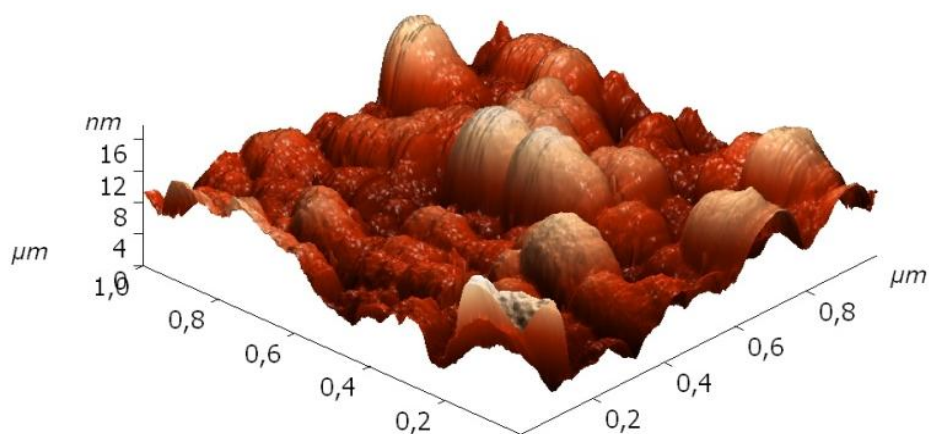


Рисунок 3.1 – Типичное изображение АСМ осажденной пленки a-Si:H

На рисунке 3.2 показан типичный снимок СЭМ поверхности пленки a-Si:H после быстрого термического отжига и окрашивающего травления. Обе, как микро- так и нано- структуры были обнаружены на снимках СЭМ, приготовленных образцов, что указывает на гетерогенные структурные изменения в пленках. Эти изменения инициированы нагревом при быстром термическом отжиге и локальными электрохимическими реакциями, связанными с процессом окрашивающего травления. Также отчетливо видны образовавшиеся поры, образованные в процессе окрашивающего травления в растворе, содержащем фосфорную и плавиковую кислоты. Для слоев с нанокристаллами кремния, подвергнутых быстрому термическому отжигу при температурах от  $900^{\circ}\text{C}$  до  $950^{\circ}\text{C}$ , наблюдается преобладание кристаллитов размерами от 2 до 10 нм, объемное соотношение которых зависит от длительности отжига [143].

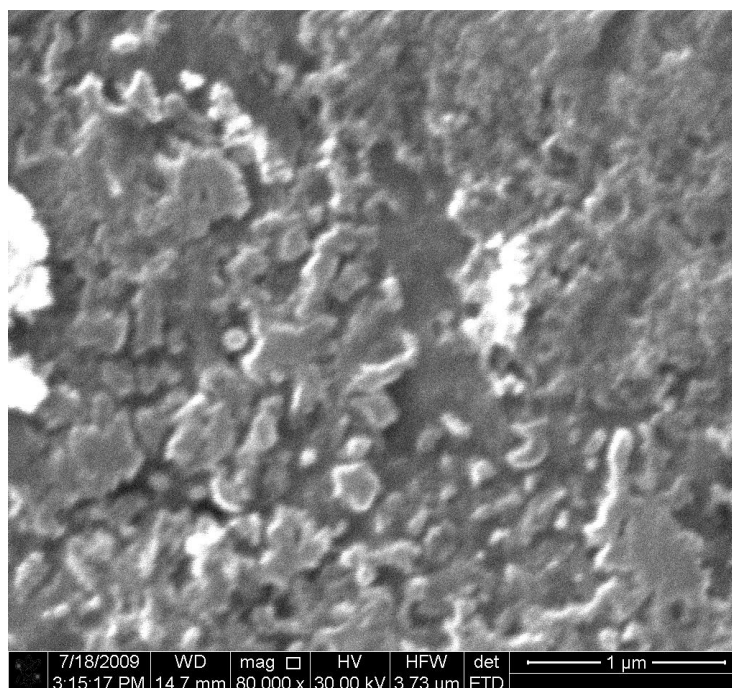


Рисунок 3.2 - Типичный снимок СЭМ слоя кремниевых нанокристаллов, полученного из  $a\text{-Si:H}$  при после быстрого термического отжига и окрашивающего травления

### 3.2 Исследование комбинационного рассеяния света в наноструктурах кремния

На рисунке 3.3 показаны спектры комбинационного рассеяния света свежееосажденной пленки  $a\text{-Si:H}$  и пленок, подвергнутых процедурам быстрого термического отжига и окрашивающего травления. Спектр КРС пленки  $a\text{-Si:H}$  представлен широкой полосой с максимумом при  $480\text{ см}^{-1}$ , что характерно для аморфного кремния. В спектрах же рамановского рассеяния максимум наблюдаются в интервале от  $513\text{ см}^{-1}$  до  $519\text{ см}^{-1}$ , который является смещенным в низкочастотную область по отношению к пику в спектре КРС кристаллического кремния ( $520,5\text{ см}^{-1}$ ). Обычно сдвиг объясняется эффектом пространственного ограничения фононов в нанокристаллах кремния [144]. При помощи метода, описанного в [145], и используя данные КРС спектроскопии были оценены размер нанокристаллов кремния и доли объемного соотношения аморфного кремния.

Для оценки среднего диаметра нанокристаллов кремния и объемных долей нанокристаллической и аморфной кремниевых фаз в образцах 3 и 4 их спектры комбинационного рассеяния были разложены на две компоненты. В частности, рассеяние света на колебаниях атомов аморфного кремния было представлено в качестве гауссовой функции с максимумом при  $480\text{ см}^{-1}$  следующим образом:

$$I_A(\omega) = B_A \exp \left[ \frac{-(\omega - \omega_A)^2}{2\delta_A^2} \right] \quad (3.1)$$

где  $B_A$  - постоянный коэффициент,  $\delta_A = \frac{\Gamma_A}{2\sqrt{\ln 2}}$ ,  $\Gamma_A = 70 \text{ см}^{-1}$ ,  $w_A = 480 \text{ см}^{-1}$ .

Считая форму нанокристаллов сферической и пренебрегая распределением по размерам, выражение для описания пика в спектр нанокристаллического кремния можно записать в виде [146]:

$$I_C(\omega) = B_C \int_0^1 \frac{\exp(-q^2 L^2 / 4) 4\pi q^2 dq}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_c / 2)^2} \quad (3.2)$$

где  $L=D/a$ ,  $D$  – диаметр нанокристалла кремния,  $a = 0,543 \text{ нм}$  – постоянная решетки кристаллического кремния,  $\Gamma_c = 3 \text{ см}^{-1}$  - естественная ширина линий Рамановского рассеяния для кристаллического кремния,  $q=Q/(2\pi/a_0)$  - волновой вектор фонона,  $\omega(q)=\omega_c(1-0.18q^2)$  - дисперсия оптических фононов,  $\omega_c=520,5 \text{ см}^{-1}$  - максимальная частота колебания оптических фононов в кристаллическом кремнии,  $B_C$  – постоянный коэффициент.

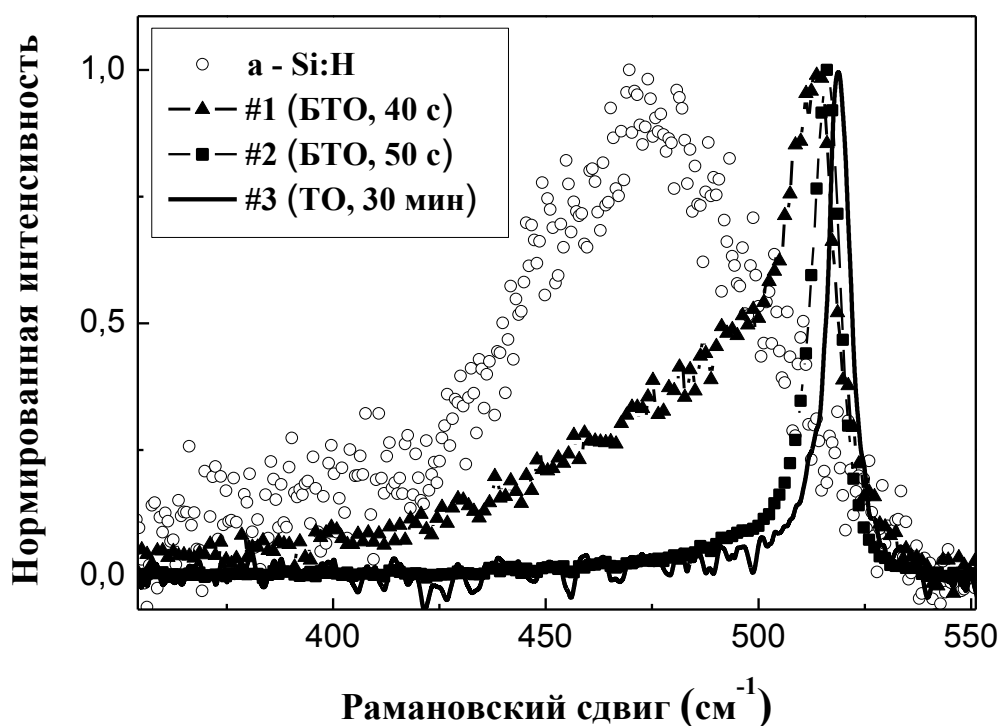


Рисунок 3.3 – Нормированный спектр комбинационного рассеяния света пленки аморфного кремния и слоев с нанокристаллами кремния, полученных при разных режимах отжига [147]

Разложение экспериментально полученного спектра КРС при помощи уравнений (3.1) и (3.2) позволяет оценить и средний диаметр нанокристаллов кремния и их относительную объемную долю.



На рисунке 3.4 показаны результаты разложения спектра КРС образца 3. Среднее значение диаметра нанокристаллов кремния в этом образце составило 4,6 нм, тот же параметр для образца 4 имеет значение 4,00 нм. Оценки объемных долей фаз были получены из отношения интегральных интенсивностей пиков аморфной (a-Si) и нанокристаллической (nc-Si) фаз, которые были рассчитаны путем интегрирования уравнений (3.1) и (3.2) соответственно.

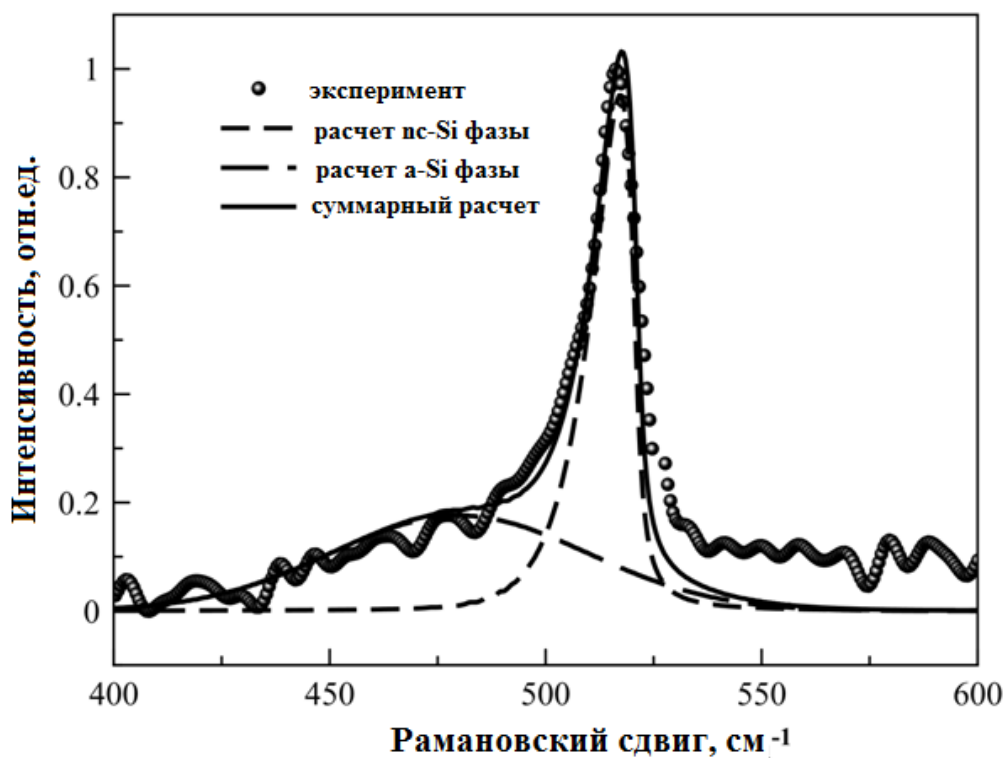


Рисунок 3.4 – Разложение спектра КРС образца 3 с помощью уравнений (3.1) и (3.2). Расчетные спектры нанокристаллической и аморфной фаз показаны пунктирными линиями. Сплошная линия соответствует суммарному сигналу

Таблица 3.1 Параметры опытных образцов слоев с нанокристаллами кремния

| Образец | Отжиг |       |        | размер нано-кристаллов, нм | Объемное отношение нанокристалло в кремния, % |
|---------|-------|-------|--------|----------------------------|---|
|         | метод | T, °C | время  |                            |   |
| 1       | БТО   | 950   | 40 с   | 3,9                        | 44  |
| 2       | БТО   | 950   | 50 с   | 5,0                        | 88  |
| 3       | ТО    | 950   | 30 мин | 8,0                        | 90  |

Результаты оценки показаны в таблице 3.1, из которой видно, что более длительное подвержение образцов пленок аморфного кремния БТО приводит к

образованию нанокристаллов с большим средним размером и большому объемному отношению в результирующем материале. Стоит отметить, обработка образцов с помощью ТО в течение 30 минут, приводит к почти полной кристаллизации пленки со средним размером кристаллитов 8 нм.

### 3.3 Анализ спектров оптического отражения слоев кремниевых нанокристаллов

Спектры отражения образцов пленок с нанокристаллами кремния показаны на рисунке 3.5. Наличие двух полос отражения с максимумами при 274 нм и 368 нм, соответствующих кристаллическому кремнию, может быть объяснено оптическими переходами вблизи прямой запрещенной зоны. Наличие интерференционных картин в диапазоне УФ-ближний ИК указывает на высокое оптическое качество пленок.

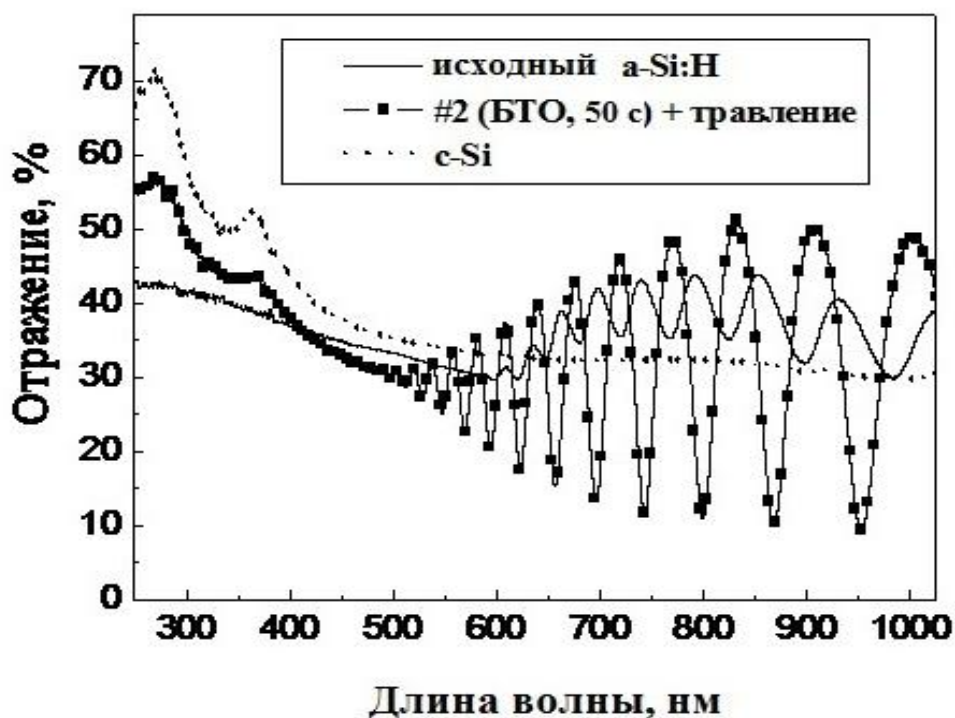


Рисунок 3.4 – Спектры отражения в УФ-видимом-ближнем ИК диапазоне образцов кристаллического кремния (c-Si), исходного аморфного кремния (a-Si:H) и пленки с нанокристаллами кремния, полученной в результате БТО при  $950^{\circ}\text{C}$  в течение 50 с и окрашивающего травления

Значения оцененных по интерференционным картинам показателей преломления пленок после БТО, могут быть объяснены вкладом как аморфной, так и кристаллической фаз кремния. Стоит отметить, что количественный анализ данных затруднен по причине неизвестного объема пор, сформированных в пленке за счет водорода индуцированного отжигом.

С другой стороны, процедура окрашивающего травления приводит к снижению оптической плотности пленок, обработанных БТО. Этот эффект

очевидно, связан с ростом пористости пленки из-за химического растворения. С другой стороны, полосы преломления в УФ области всегда наблюдались в спектрах отожженных образцов, независимо от типа и длительности окрашивающего травления. Данный факт подтверждает избирательный характер растворения аморфной фазы кремния в отожженных образцах [148,149].

На рисунке 3.5 показаны спектры отражения образцов четырех опытных образцов аморфного кремния и слоев с нанокристаллами кремния, измеренные в среднем ИК диапазоне. Наличие колебаний на частотах 2050-2150  $\text{см}^{-1}$  в спектрах образцов 1,2 и 4 (таблица 3.2), соответствует поглощению Si-H связей. Поглощение Si-H связей в спектре образца 1 соответствует данному виду поглощения в аморфном кремнии.

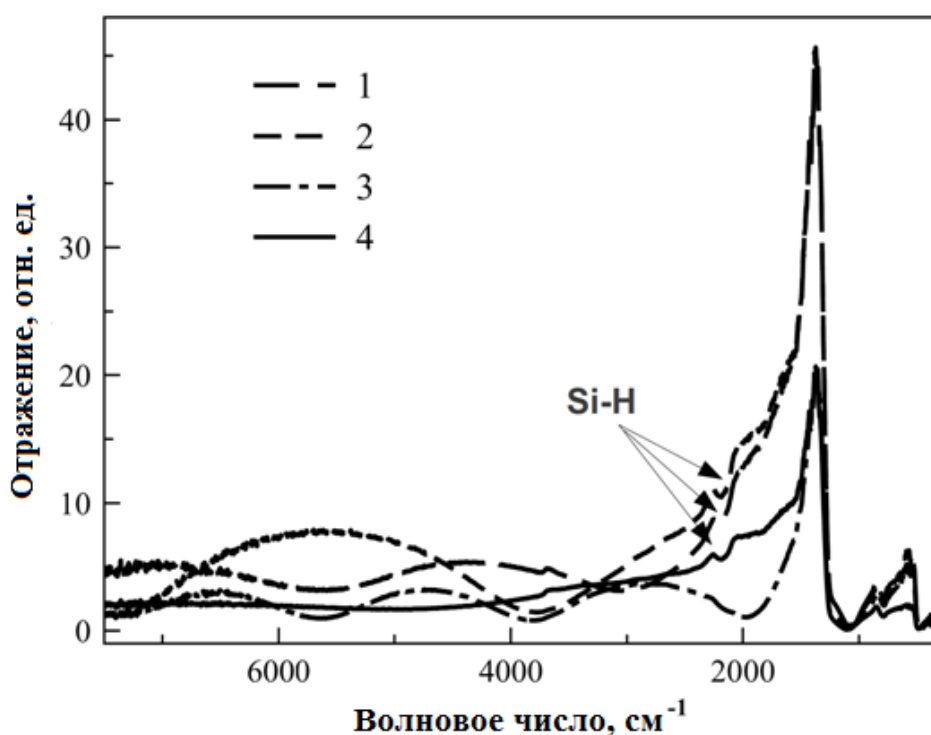


Рисунок 3.5 – Спектры отражения исходного аморфного кремния (a-Si:H) и пленок с нанокристаллами кремния, полученных в результате БТО и окрашивающего травления в среднем ИК диапазоне

Линии поглощения Si-H отсутствуют в спектрах образца, обработанного БТО (спектр 3 на рисунке 3.5), что указывает на полное удаление водорода из пленки. В спектрах образцов, подвергнутых окрашивающему травлению (ОТ), наблюдаются линии поглощения Si-H, что указывает на пассивацию водородом кремниевых оборванных связей. Заметим, что максимум при 1100  $\text{см}^{-1}$  в спектре отражения соответствует вкладу от кварцевой подложки, на которую изначально осаждалась пленка a-Si-H.

В таблице 3.2 приведены параметры образцов 1-4, использованных при

измерениях спектров отражения в ближнем и среднем ИК диапазонах. Здесь аморфная фаза обозначена как a-Si, а нанокристаллическая фаза как nc-Si.

Таблица 3.2. Параметры исследуемых образцов и их оптические и электрические характеристики, определенные из спектров отражения

| Образец | Условия получения                        | Фазовый состав и пористость                | Показатель преломления | Удельное сопротивление (кОм*см) |
|---------|--|--|------------------------|---------------------------------|
| 1       | только осажденный                        | a-Si:70%<br>пористость:30%                 | 2,47                   | 260                             |
| 2       | после окрашивающего травления            | a-Si: 60%<br>пористость: 40%               | 1,73                   | $5 \cdot 10^3$                  |
| 3       | после быстрого термического отжига (БТО) | a-Si: 40%,<br>nc-Si: 52%<br>пористость: 8% | 3,18                   | 40                              |
| 4       | после БТО и окрашивающего травления      | a-Si: 4%<br>nc-Si: 6%<br>пористость: 90%   | 1,31                   | $2.6 \cdot 10^5$                |

На рисунке 3.6 приведены спектры отражения исследуемых образцов слоев с нанокристаллами кремния, измеренные в ближнем ИК диапазоне. Измерения проводились при различных углах падения света (рисунок 3.7), это позволило определить толщину пленки и эффективный показатель преломления,  $n_{eff}$ . Поскольку анализируемые области спектра соответствуют низким коэффициентам поглощения, то можно легко оценить эффективную диэлектрическую проницаемость, согласно соотношению  $\epsilon_{eff} \approx n_{eff}^2$ . Последние значения могут быть использованы для оценки объемной доли твердой фазы и доли, приходящейся на пустоты (пористость) в образцах слоев с кремниевыми нанокристаллами, согласно формуле Бруггемана,:

$$\sum_{j=1}^N f_j \frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_j}{\epsilon_j + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad (3.3)$$

где  $f_j$  и  $\epsilon_j$  - объемная доля и диэлектрическая проницаемость  $j$ -той фазовой составляющей, соответственно. Полученные значения для оптических параметров приведены в таблице 3.2.

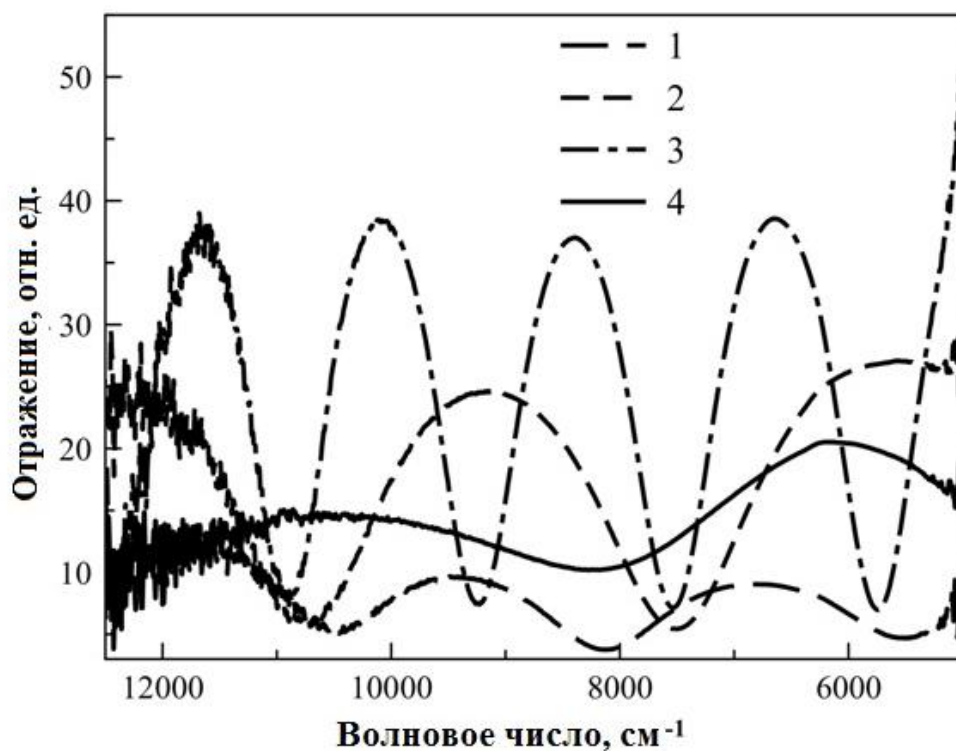


Рисунок 3.6 - Спектры отражения исходного аморфного кремния (a-Si:H) и пленок с нанокристаллами кремния, полученных в результате БТО и окрашивающего травления в ближнем ИК диапазоне

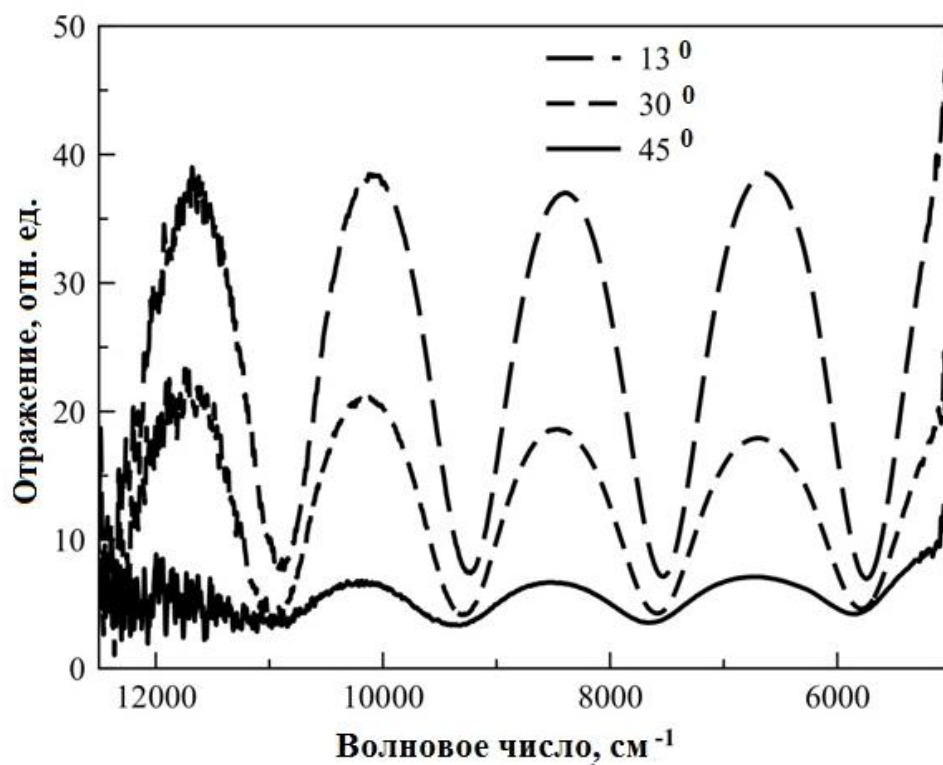


Рисунок 3.7 - Спектры отражения образца 3 в ближнем ИК диапазоне при разных углах падения света

### 3.4 Анализ спектров фотолюминесценции наноструктур кремния

На рисунке 3.7 в полулогарифмическом масштабе показаны спектры ФЛ опытных образцов пленок до и после процедуры окрашивающего травления в растворе  $\text{HF}:\text{HNO}_3$ . У пленок  $\text{a-Si:H}$  подвергнутых окрашивающему травлению, как и у только что осажденных пленок  $\text{a-Si:H}$ , явления фотолюминесценции при комнатной температуре не наблюдается (линии 1 и 2). В спектрах образцов 1 и 2 наблюдаются максимумы на длине волны 940 нм, что характерно фазы аморфного кремния [150]. Следует отметить, что интенсивность ФЛ образца 2 почти в два раза больше, чем для образца 1. Этот факт указывает на наличие дополнительной пассивации оборванных связей в пленке  $\text{a-Si:H}$  при использовании раствора для окрашивающего травления.

Максимумы интенсивности ФЛ в спектрах образцов 3 и 4 наблюдаются на длине волны 750 нм, что указывает на наличие нанокристаллической фазы кремния, ответственной за люминесценцию в этих образцах.

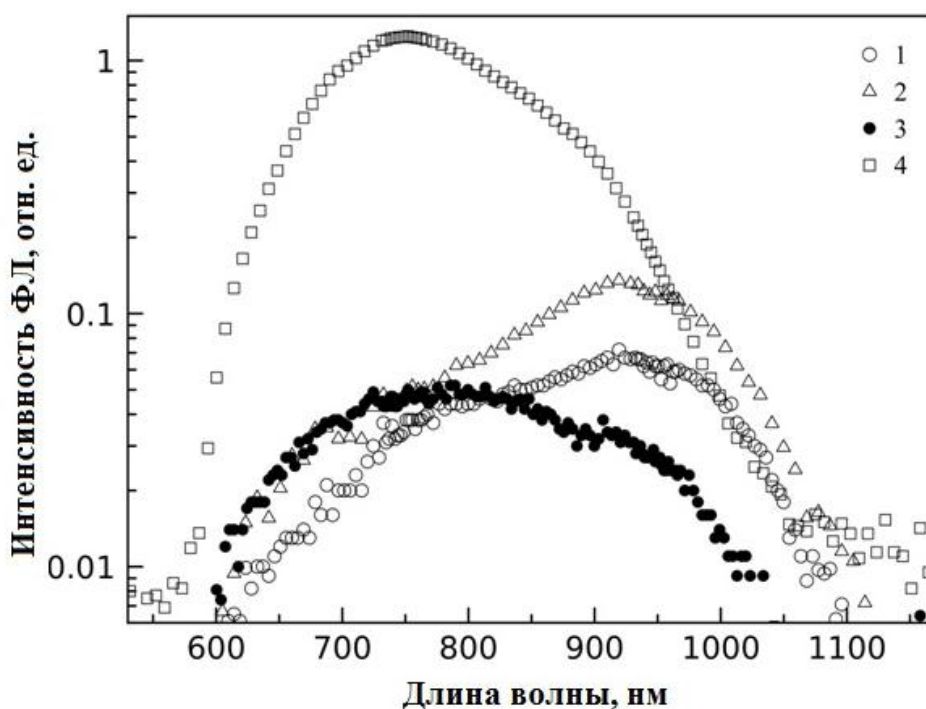


Рисунок 3.8 – Спектры ФЛ образцов: исходного  $\text{a-Si:H}$  (полые круги),  $\text{a-Si:H}$  после окрашивающего травления (треугольники), пленки  $\text{a-Si:H}$  после БТО (темные круги) и пленки с нанокристаллами кремния, полученной в результате БТО и окрашивающего травления (полые квадратики) [151]

Интенсивность ФЛ образца 4 на порядок выше, чем у образца 3. Данное различие можно объяснить химической пассивацией дефектов, образовавшихся после БТО, при обработке окрашивающим травлением. Кроме того, большая пористость образца 4 может быть существенным фактором дополнительного подавления безызлучательной рекомбинации носителей заряда в связи с ограниченностью их диффузии.

Спектры ФЛ пленок с нанокристаллами кремния, отожженных БТО при разных условиях, измеренные при комнатной температуре, представлены на рисунке 3.9. на рисунке также в качестве сравнения показаны спектры исходной пленки аморфного кремния и слоя пористого кремния. Как видно из рисунка, интенсивность ФЛ возрастает у пленок, отожженных с помощью БТО в течение более длительного интервала времени. Интенсивность ФЛ образцов, полученных при окрашивающем травлении в растворе  $\text{HF}:\text{FeCl}_3:\text{H}_2\text{O}$  выше, чем у образцов, приготовленных при помощи травления в растворе  $\text{HF}:\text{HNO}_3$ . Однако, последнее характеризуется более высокой стабильностью при освещении излучением, с возбуждающей интенсивностью  $100 \text{ Вт/см}^2$  в течение нескольких часов. Аналогично данным ФЛ пористого кремния, получаемого путем электрохимического травления монокристаллического кремния в смеси  $\text{HF}:\text{HCl}$ , данный факт может быть объяснен лучшей пассивацией поверхности кремниевых нанокристаллов в растворе с окисленными ионами хлора.

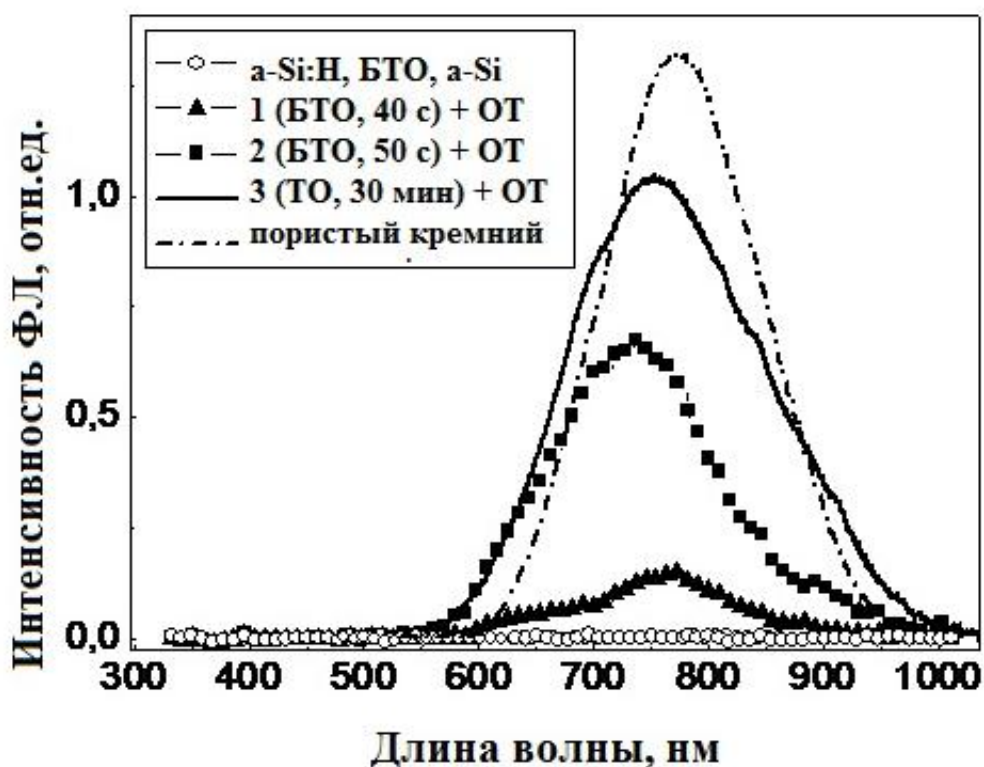


Рисунок 3.8 – Спектры ФЛ исходного аморфного кремния ( $\text{a-Si:H}$ ) и пленок с нанокристаллами кремния, полученных в результате БТО и окрашивающего травления

Чем сильнее ФЛ пленок с нанокристаллами кремния, полученных путем окрашивающего травления в смеси  $\text{HF}:\text{FeCl}_3:\text{H}_2\text{O}$ , тем лучше данные коррелируют с наблюдением остаточной аморфной фазы кремния в спектроскопии комбинационного рассеяния (рисунок 3.6). Оба наблюдения можно объяснить меньшей скоростью растворения кремния в растворах на основе  $\text{HF}:\text{FeCl}_3$ , по сравнению со скоростью его растворения в смеси  $\text{HF}:$

$\text{HNO}_3$ . Сильная интенсивность ФЛ, наблюдаемая у образцов, обработанных в смеси на основе HF:  $\text{FeCl}_3$ , согласуется с данными ФЛ, представленными для пленок микрокристаллического кремния, полученных методом осаждения из газовой фазы, усиленным плазмой (PECVD) [152].

### 3.5 Исследование электрической проводимости слоев кремниевых нанокристаллов

Результаты измерения вольт—амперных характеристик образцов 1-4 представлены на рисунке 3.10 в полулогарифмическом масштабе. Поскольку в использованных масштабах измеренные кривые хорошо описываются логарифмическую функцию, наблюдается соответствие почти линейной зависимости тока от напряжения. Соответствующие отношения напряжения к току и знание размеров электрических контактов позволяют оценить удельное сопротивление исследуемых пленок. Полученные значения удельного сопротивления приведены в таблице 3.2.

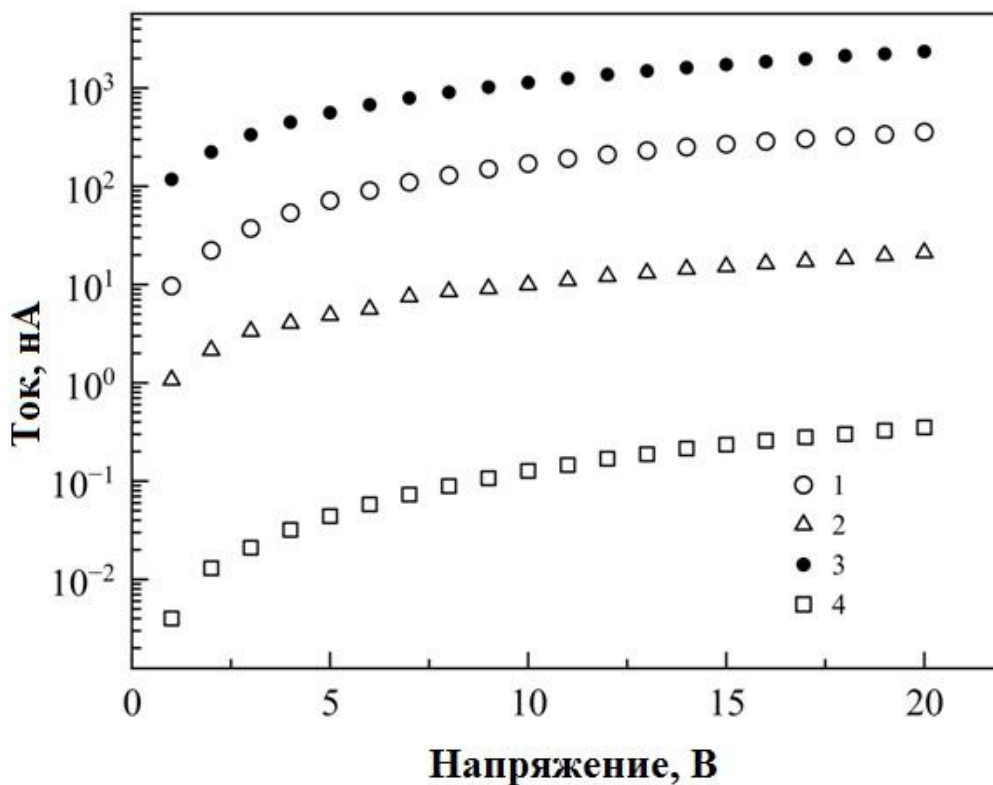


Рисунок 3.10 – Вольт- амперные характеристики образцов: исходного a-Si:H (полые круги), a-Si:H после окрашивающего травления (треугольники), пленки a-Si:H после БТО (темные круги) и пленки с нанокристаллами кремния, полученной в результате БТО и окрашивающего травления (полые квадраты)

Значения объемных долей фазовых составляющих, полученные из спектров оптического отражения и разложения с помощью уравнения (3.3), могут быть использованы для интерпретации данных по удельному сопротивлению. Удельное сопротивление исходной пленки (образец 1) равно



260 кОм\*см, что типично для аморфного кремния. Удельное сопротивление пленок a-Si:H зависит от уровня легирования, процентного соотношения водорода и других факторов. Таким образом, полученное значение можно считать справедливым. Удельное сопротивление образца 2 более чем на порядок меньше по сравнению с предыдущим образцом 1. Последнее можно объяснить, принимая во внимание высокую пористость образца 2. Согласно данным, КРС спектроскопии и ФЛ, образец 3 содержит нанокристаллы кремния. Последнее приводит к снижению удельного сопротивления по сравнению с исходным образцом 1. Данный факт можно объяснить как возможность протекания тока через сеть нанокристаллов при достаточно высокой концентрации носителей зарядов. В действительности, образец 3 характеризуется объемной долей нанокристаллов кремния свыше 50%, что обеспечивает эффект протекания тока [153]. Высокое удельное сопротивление образца 4 объясняется почти полным подавлением перколяционного электрического переноса в нанокристаллической пленке с пористостью 90%. Стоит отметить, что при проведении измерений у образца 4 электролюминесценции не наблюдалось.

### **Выводы по 3 разделу**

В настоящем разделе были рассмотрены результаты исследований структурных, оптических и электрических свойств слоев с нанокристаллами кремния, полученных путем быстрого термического отжига и окрашивающего химического травления пленок аморфного кремния, предварительно осажденных на кварцевые подложки. Отсюда следуют следующие основные выводы:

1. Процедура быстрого термического отжига приводит к образованию нанокристаллов кремния в пленках аморфного кремния, что подтверждается данными СЭМ, КРС и ФЛ спектроскопии.

2. Для образцов с довольно высокой пористостью наблюдается эффективная люминесценция. Однако высокое электрическое сопротивление таких пленок приводит к затруднениям с эффективной инжекцией носителей заряда и, таким образом сигнал электролюминесценции отсутствует. Для решения этой проблемы предлагается заменить химическую обработку пленок, отожженных БТО, газовой или плазменной обработкой, что приведет к уменьшению пористости получаемых пленок.

3. Методика получения пористого кремния путем окрашивающего травления пленок с нанокристаллами кремния представляется перспективным методом для создания тонких люминесцентных слоев, которые могут быть использованы в качестве преобразователей ультрафиолетового излучения в солнечных элементах.

## 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЕВ И НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

### 4.1 Влияние условий формирования на морфологию пленок пористого кремния

На рисунке 4.1 приведен снимок типичного образца слоя ПК. Как показали проведенные исследования структуры люминесцирующих слоев пористого кремния, полученных с помощью электрохимического травления, пленки являются однородными и мезопористыми. На однородность микроструктуры слоев существенно влияют условия получения, такие как, объемное соотношение  $\text{HF}$  и этанола, плотность тока травления, параметры исходной подложки. В растворах с высокой концентрацией  $\text{HF}$  и при кратковременном травлении и малых токах анодирования получают слои пористого кремния с довольно рыхлой структурой. Появляются небольшие островки, пронизанные порами нанометровых размеров. Очевидно, на вершинах этих островков скапливаются кремниевые кристаллиты. С уменьшением концентрации фтористоводородной кислоты в составе электролита, а также с ростом времени и плотности тока анодирования, структура пористого кремния получается более однородной.

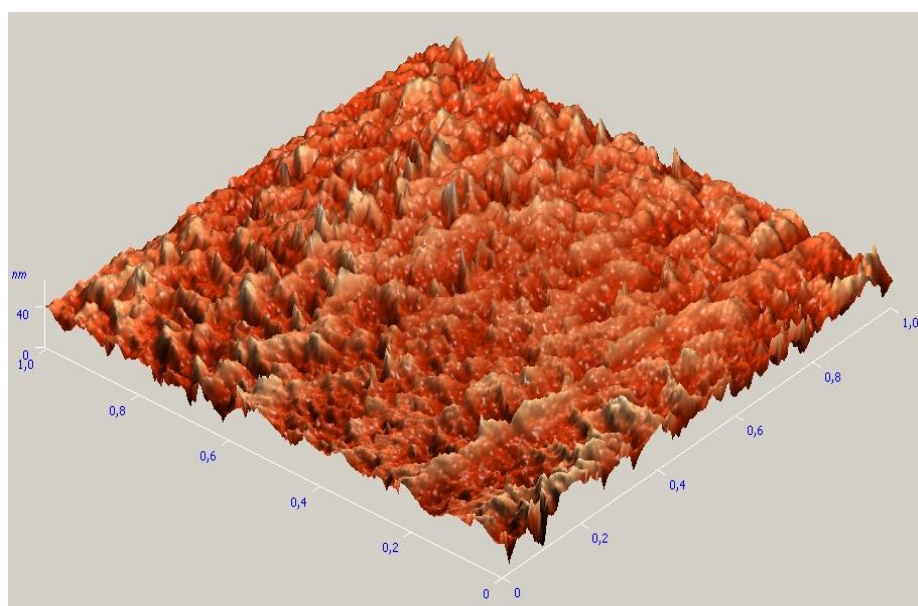


Рисунок 4.1 – АСМ изображение поверхности слоя пористого кремния, полученного на подложке р – типа, с удельным сопротивлением  $12 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , с ориентацией поверхности (100), при плотности тока травления  $30 \text{ мА/см}^2$  в течение 2 минут

На рисунке 4.2 показаны СЭМ снимки типичных слоев ПК, полученных при разных режимах электрохимического травления. Кристаллиты имеют полусферическую форму, диаметры которых, согласно оценке, составляют порядка 2-4 нм. Из рисунка видно, что полученные образцы имеют однородную

по глубине структуру, средняя скорость роста таких пленок составляет от 3,5 нм/с при плотности тока 5 мА/см<sup>2</sup> до 49 нм/с при плотности тока травления 45 мА/см<sup>2</sup>. Чем выше плотность тока травления, тем выше скорость растворения кремния в процессе анодирования. Наблюдаемые свойства хорошо согласуются с теоретическими представлениями и литературными данными по ПК, рассмотренными в разделе 1.

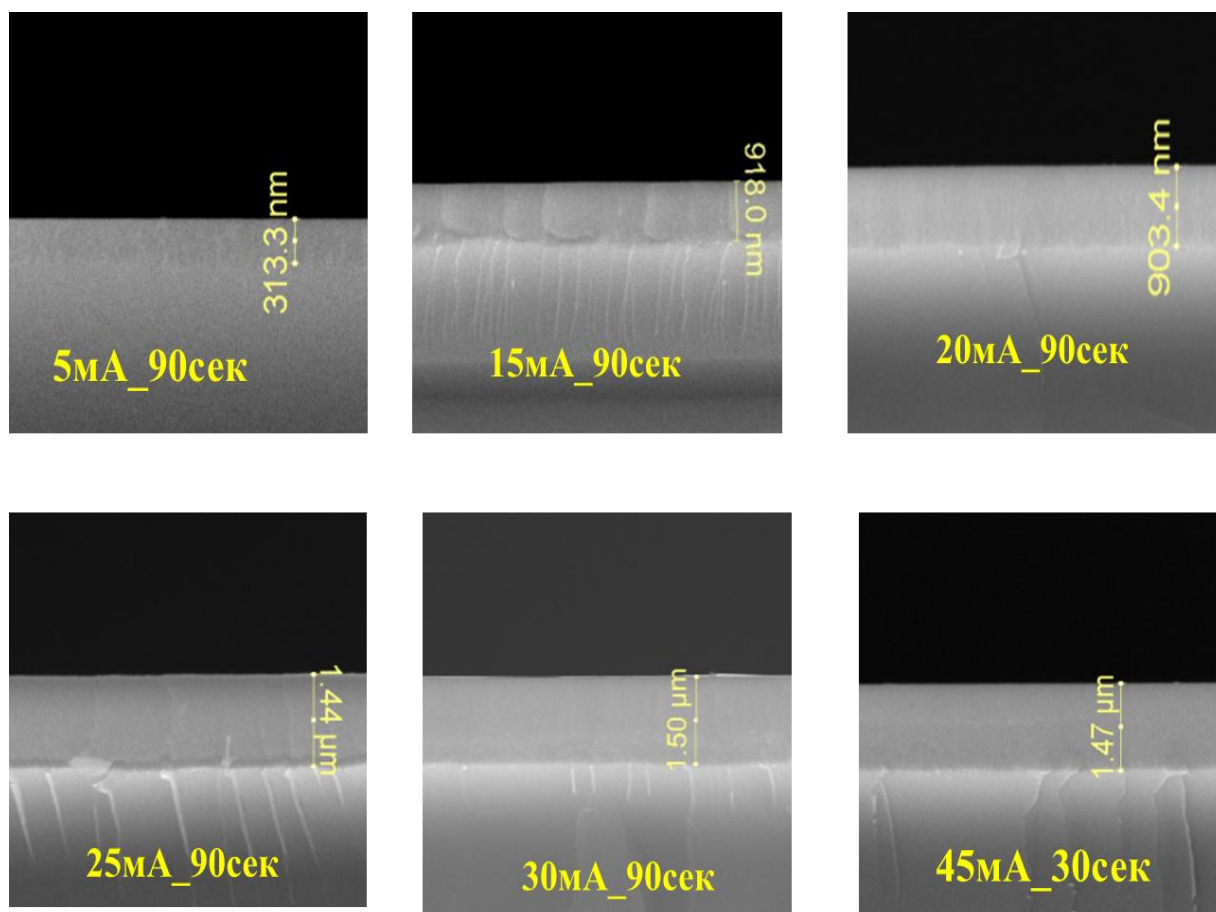


Рисунок 4.2 - СЭМ изображения поперечного сечения слоев пористого кремния, полученных на подложке р-типа, с удельным сопротивлением 12 Ом\*см и ориентацией поверхности (100) при разных плотностях тока и временах травления

#### 4.2 Анализ спектров оптического отражения слоев пористого кремния

Измерение спектров отражения слоев ПК проводилось при комнатной температуре на спектрофотометре Lambda 35, в оптическом диапазоне 250-1100 нм. На рисунке 4.3 приведены спектры полного отражения слоев ПК, полученных при разных условиях электрохимического травления. В указанном диапазоне слои ПК имеют не высокое отражение, а наличие интерференции в спектрах всех образцов указывает на хорошее оптическое качество пленок ПК. Значения среднего коэффициента отражения представленных на рисунке опытных образцов ПК находились в интервале 12-15%, что почти в 2,5 раза меньше, чем отражение от поверхности монокристаллического кремния.

Промышленные антиотражающие покрытия имеют сопоставимое значение коэффициента отражения, но технология их создания намного сложнее и требует значительных энергетических затрат и затрат на дорогостоящее оборудование, по сравнению с электрохимическим травлением. Поэтому столь низкое отражение слоев ПК предлагалось использовать в качестве антиотражающих покрытий для кремниевых солнечных элементов, поскольку это выгодно.

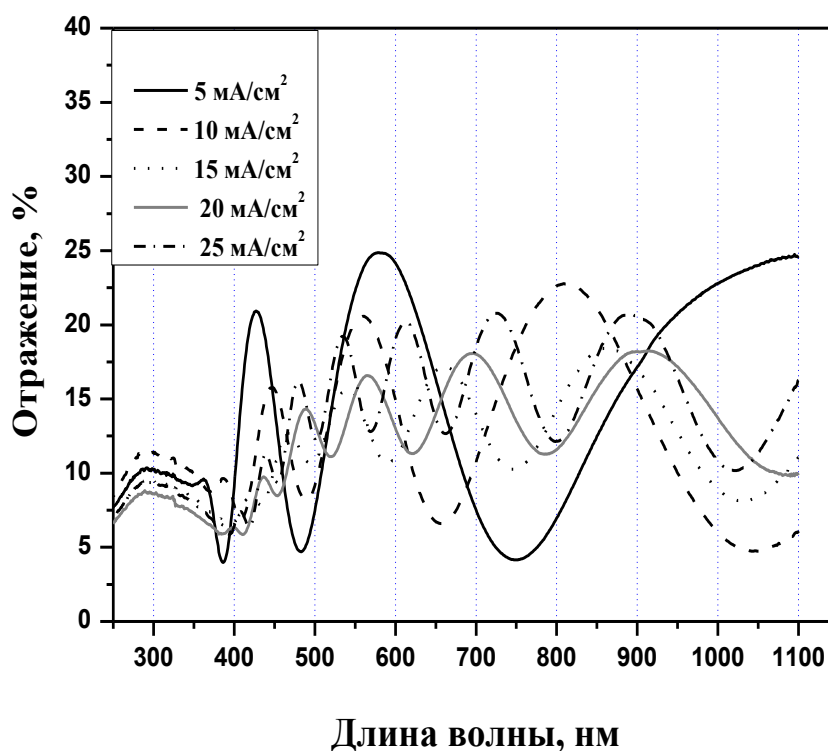


Рисунок 4.3 – Спектры отражения слоев ПК, полученных при разных токах травления, в течение фиксированного времени -1,5 минут

Используя данные спектров отражения, и методику, примененную для обработки данных спектров отражения слоев с нанокристаллами кремния, были определены показатели преломления слоев ПК. Чем выше скорость растворения кремния, тем выше пористость пленки, поэтому, как и ожидалось, показатель преломления с ростом пористости уменьшается. Показатель преломления для пленки ПК полученной при плотности тока анодирования 5 мА/см<sup>2</sup> равен 2,6, тогда как для пленки ПК, полученной при плотности тока травления 25 мА/см<sup>2</sup>, этот параметр имел значение 1,2.

#### 4.3 Анализ спектров ФЛ слоев и композитных покрытий на основе пористого кремния

Как известно, у слоев ПК наблюдается интенсивная ФЛ при возбуждении УФ излучением при комнатной температуре. Помимо ПК явлением

эффективной ФЛ и возможностью переизлучения обладают нанокристаллы кремния, полученные из пленок ПК.

Исходные пленки ПК были получены путем электрохимического травления. Электролит, в состав которого входят плавиковая кислота и этиловый спирт, можно считать стандартным для получения слоев ПК. На рисунке 4.4 представлен спектр ФЛ образца пористого кремния, полученного с использованием стандартного состава электролита. Как видно из рисунка, слой ПК имеет интенсивную ФЛ в видимой области спектра с максимумом на длине волны 730 нм, ширина спектра – 240 нм. Визуально ФЛ можно оценить как яркое свечение красно-оранжевого цвета. Наличие яркой видимой ФЛ свидетельствует о том, что исследуемый материал обладает достаточно высоким квантовым выходом. Согласно нашим измерениям, внешний квантовый выход ФЛ слоев ПК составил около 10%, что говорит о потенциальной возможности использования переизлучающих свойств этого материала в качестве конвертера ультрафиолетового излучения (down converter).

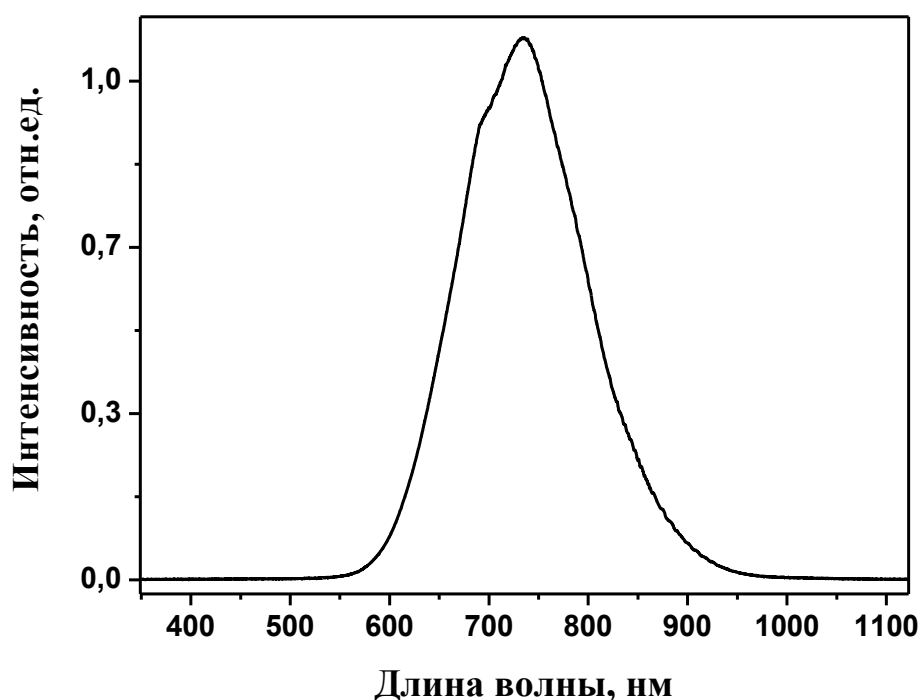


Рисунок 4.4 - Спектр фотолюминесценции образца пористого кремния, полученного с использованием стандартного электролита

К сожалению, как показывают наблюдения, люминесценция слоев ПК не достаточно стабильна. При хранении на воздухе кремниевые нанокристаллиты окисляются, кремний-водородные связи Si-H не стабильны и постепенно разрушаются, с образованием оборванных связей кремния, которые являются центрами безызлучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда. Таким образом, появляются многочисленные дефекты, с которыми активно связываются атомы кислорода, образуя Si-O связи. Происходит

окисление поверхности кристаллитов кремния, которое ведет к деградации ФЛ слоев ПК.

С целью использования свойства переизлучения ПК в качестве оптимизирующей составляющей в структуре кремниевого солнечного элемента была разработана новая технология приготовления композитных покрытий. Эта технология основана на использовании свойств переизлучения нанопорошков, приготовленных из пленок микропористого кремния.

Для получения кремниевого нанопорошка сначала были получены слои ПК с пористостью около 67-70% путем электрохимического травления монокристаллических подложек КДБ, с пространственной кристаллографической ориентацией (100) и удельным сопротивлением 1-10 Ом\*см (производство Германия). Пленки ПК были получены путем электрохимического травления при плотности тока травления 50 мА/см<sup>2</sup> в течение 60 минут в стандартном электролите, состоящем из фтористоводородной кислоты и этилового спирта. После окончания процесса травления, полученные пленки промывались в деионизованной дистиллированной воде и механически снимались с подложек. Затем готовые пленки выдерживались на воздухе до полного высыхания в среднем в течение 24 часов. В результате проведения электрохимических процессов были получены пленки двух видов, более и менее пористые, которые можно было визуально различать по цветам: образец 1, оранжевый – менее пористый и образец 2, желтый – более пористый. Различие цвета порошков говорит о разных размерах нанокристаллитов ПК: кристаллиты образца 2 мельче.

Далее все снятые пленки были разделены по цвету на две группы, каждая группа была взвешена и механически размолота в порошок в ступке для помола. Соответственно у нас получились 2 порошка: оранжевый порошок 1, и желтый порошок 2.

Были измерены спектры ФЛ полученных порошков, которые представлены на рисунке 4.5. Как видно из рисунка у порошков наблюдается интенсивная видимая ФЛ, сравнимая с ФЛ слоя ПК. На графике также для сравнения представлен спектр ФЛ слоя стандартного ПК с внешней квантовой эффективностью ФЛ порядка 10%. Максимум ФЛ для порошка 1 наблюдается на длине волны 730 нм, у порошка 2 на длине волны 710 нм, ширина спектров ФЛ составляет 200 нм и 195 нм соответственно. Также необходимо отметить и то, что менее окисленный порошок светится интенсивнее второго. Однако, внешние квантовые выходы ФЛ порошков, оцененные относительно спектров ПК, оказались близки и составили 10,6% и 10,2% для порошков 1 и 2 соответственно.

Для изучения стабильности ФЛ порошков из ПК были проведены дополнительные тестовые измерения спектров ФЛ описываемых образцов. Измерения проводились через фиксированные временные интервалы в течение 24 часов. Для обоих образцов наблюдалось наличие постепенной деградации интенсивности ФЛ, обусловленное интенсивным окислением кремния на воздухе. Окисление в порошках идет еще интенсивнее, чем в пленке ПК, так

как процесс идет по всей поверхности каждой отдельной частицы. Из наблюдаемого процесса деградации ФЛ следует вывод о том, что нужно создать защитную от прямого воздействия кислорода среду для кристаллитов кремния.

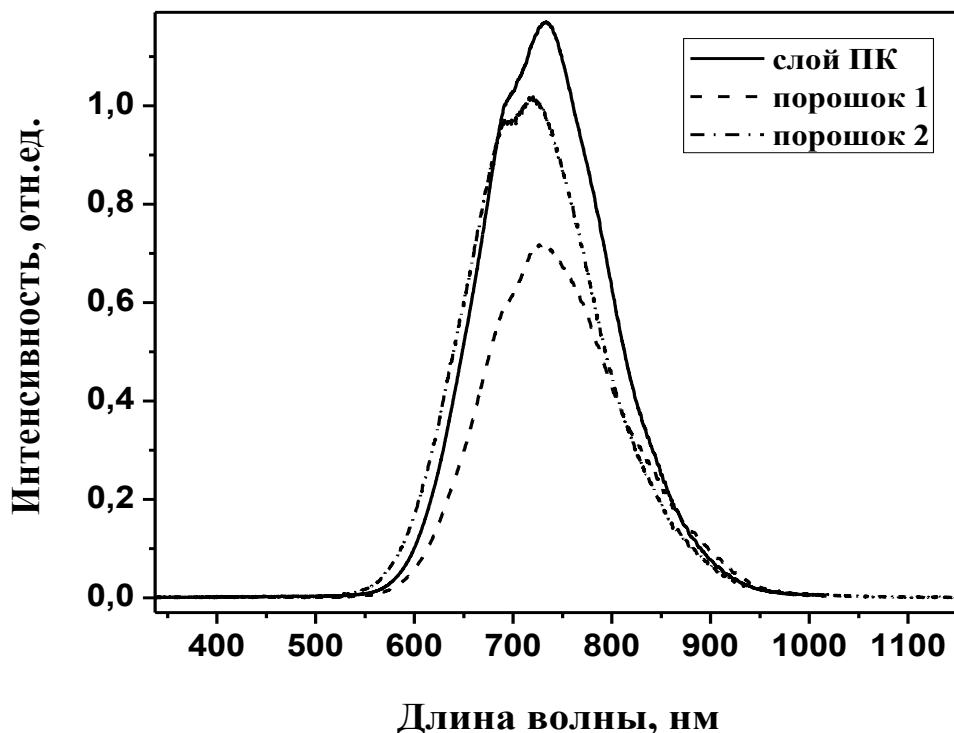


Рисунок 4.5- Спектр фотолуминесценции порошков, полученных из пленок пористого кремния и пленки ПК

Для защиты поверхности нанокристаллитов кремния от процесса окисления нужно погрузить их в специальную матрицу, в которой окисление не возможно. В наших исследованиях мы использовали в качестве такой защитной матрицы органическое вещество группы алкенов, а именно, 1-октадецен  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ , или  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ , обладающее свойством пассивации поверхности кремния. Данное соединение представляет собой жидкое прозрачное вещество с температурой плавления  $17-18^\circ\text{C}$  и температурой кипения  $315^\circ\text{C}$ . При смешивании порошков наночастиц кремния с 1-октадеценом, получается суспензия. Молекулы 1-октадецена, покрывая нанокристаллы кремния, образуют на их поверхности прочные углеродные связи, которые препятствуют проникновению кислорода в структуру. Таким образом, в образующейся суспензии атомы кислорода не приближаются к атомам кремния, и процесс окисления не происходит.

С целью проверки вышеизложенных предположений была приготовлена суспензия из порошка 1 (оранжевый) и 1-октадецена. Процесс приготовления суспензии заключался в помоле порошка из пленок ПК в небольшом количестве 1-октадецена в автоматической мельнице Pulverisette 7 фирмы

Fritsch. Таким образом, был получен густой раствор оранжевого цвета с концентрацией 86 г/л. Далее раствор был разбавлен 1-октадецем до концентрации 43 г/л и разделен пополам. Одна половина раствора была подвергнута процессу гидросилилирования под действием УФ излучения, а вторая - нет.

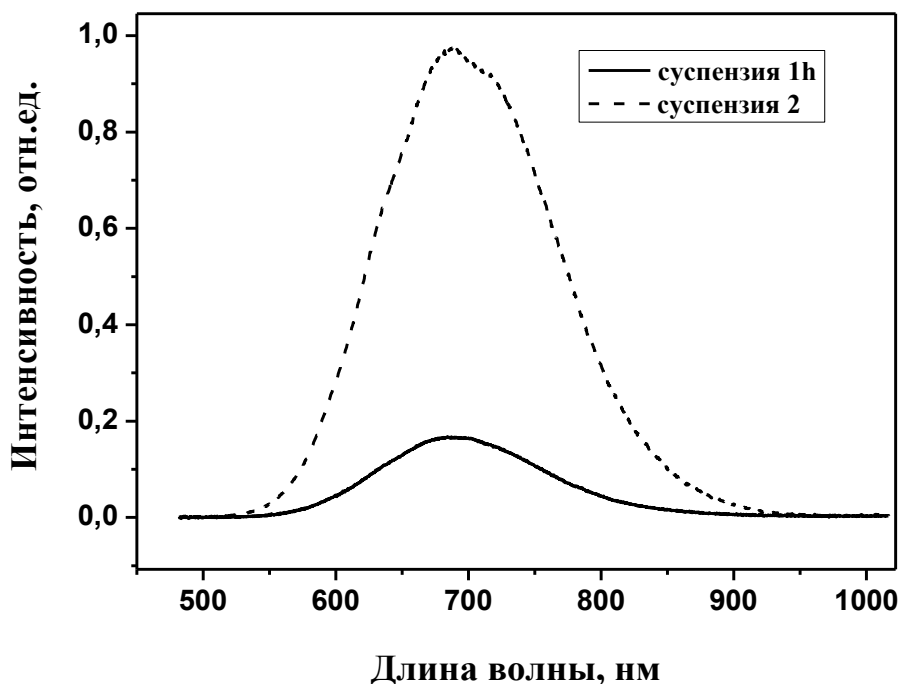


Рисунок 4.6 - Спектр фотолюминесценции суспензий, полученных из порошков ПК и 1-октадецена. Обозначения 1h - гидросилилированный раствор, 2 – не гидросилилированный

Процесс гидросилилирования был необходим для максимального устранения атомов водорода с поверхности ненокристаллитов кремния и заключался в непрерывном облучении ультрафиолетом в течение трех часов в условиях равномерного перемешивания раствора в ультразвуковой ванне. На рисунке 4.6 приведены спектры ФЛ суспензий с кремниевым порошком в 1-октадецене, где под суспензией 1h обозначен гидросилилированный раствор, а под суспензией 2 – не гидросилилированный. Как видно из графика, интенсивность ФЛ негидросилилированной суспензии сохраняется и сопоставима с уровнем интенсивности исходного кремниевого порошка, тогда как, интенсивность гидросилилированного раствора сильно снизилась и стала почти в 6 раз ниже, чем у исходного порошка. Квантовый выход, который оценивается относительно ФЛ эталонного образца пористого кремния, для суспензии 2 составил около 2,4%.

Также были проведены тестовые измерения спектров ФЛ описанных суспензий с целью установления наличия или отсутствия деградации ФЛ. Как показали наблюдения, спектры ФЛ суспензий не деградируют со временем, что



полностью подтверждает справедливость идеи о защите поверхности нанокристаллитов кремния от воздействия кислорода в 1-октадеcene.

Однако, у 1-октадецена есть существенный недостаток, при хранении на открытом на воздухе он очень медленно испаряется при комнатной температуре, а при более высоких температурах он испаряется более интенсивно, но возможно образование оборванных связей кремния, за счет потерь оставшегося водорода. Для решения этой проблемы мы разработали нанокompозиты, состоящие из описанных выше суспензий с полимерным соединением, которые не позволяли деградировать ФЛ кремниевых наночастиц после высыхания 1-октадецена. В качестве такого защитного полимера были предложены два вида - полиметилакрилат (твердый) и полиэтилен (мягкий). Для этих целей были созданы два раствора, которые добавлялись к исходным суспензиям. Первый раствор состоял из полиметилакрилата и четыреххлористого углерода ( $CCl_4$ ) в концентрации 93 г/л, и второй – из полиэтилена и также  $CCl_4$  в концентрации 78 г/л.

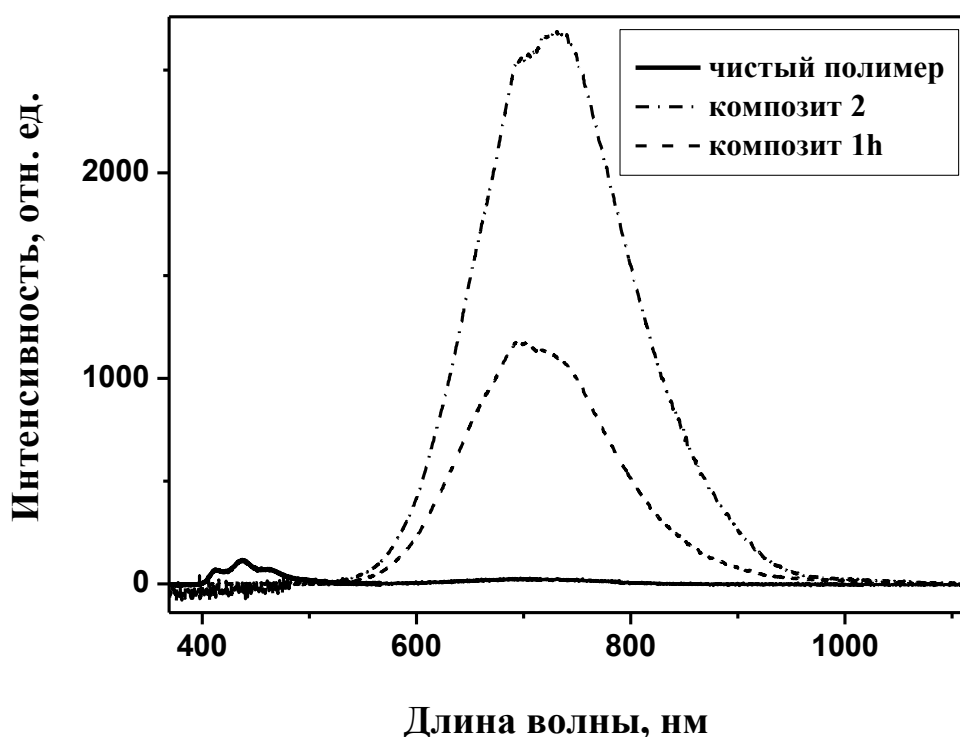


Рисунок 4.7 - Спектры фотолюминесценции суспензий с полимерным раствором

Рассмотрим опытные образцы с первым полимерным раствором. Были созданы композитные смеси из двух типов суспензий и раствора с полимером в пропорции 1:4. Спектры ФЛ полученных композитных смесей, а также раствора полиметилакрилата (обозначено полимер) представлены на рисунке 4.7. На графике видно, что интенсивность ФЛ обоих образцов очень высокая, и

в спектре полимера также наблюдается сигнал в ультрафиолетовой области спектра, в районе 400-477 нм. По причине того, что сигнал от полимера очень слабый, его вкладом можно пренебречь при анализе спектров композитных растворов. Интенсивности ФЛ композитного раствора с негидросилилированным раствором кремния (композит 2) выше, чем у аналогичного раствора с гидросилилированным (композит 1h) раствором кремния. Максимум спектров ФЛ композитов 1h и 2 расположен на длинах волн 730 нм и 700 нм соответственно. Квантовый выход композитного раствора 2 намного выше, чем у композита 1h.

Далее путем нанесения композитных растворов 1h и 2 на предварительно очищенную поверхность тонких, прозрачных стеклянных подложек и их высушивания при комнатной температуре, были получены образцы композитных пленок. Спектры ФЛ композитных пленок показаны на рисунке 4.8. Номера образцов обозначены соответственно композитным растворам. Анализ спектров показывает, что полученные тонкие композитные пленки обладают очень яркой интенсивной ФЛ. Как и на предыдущих графиках, сигнал люминесценции пленки №2, в состав которой входит негидросилилированный кремниевый раствор, существенно выше, чем у пленки №1. Максимумы ФЛ композитных пленок совпадают и расположены на длине волны 690 нм. Таким образом, из анализа спектров, приведенных на рисунках 4.5, 4.6, 4.7 и 8.8, можно сделать вывод о том, что использование негидросилилированного раствора с кремниевыми наночастицами является наиболее эффективным по сравнению с использованием гидросилилированного раствора. Поэтому в дальнейших исследованиях мы будем использовать не гидросилилированный раствор кремниевых наночастиц в 1-октадецене.

Наряду с образцами композитных покрытий с полиметилакрилатом, с целью выбора наиболее оптимального защитного полимера, были приготовлены образцы с использованием раствора полиэтилена в четыреххлористом углероде с концентрацией 78г/л. Были приготовлены растворы двух видов: 1 – аналогично композитному раствору с полиметилакрилатом; 2 – композитный состав без 1-октадецена. Образец 10 был приготовлен путем смешивания сухого сильно окисленного порошка (желтого цвет) из ПК, полученного с помощью механического помола в ступке, с раствором полиэтилена. Образец №11 был приготовлен из композитного раствора, который состоял из суспензии нанокристаллов кремния в 1-октадецене и раствора полиэтилена в пропорции 1:3. Концентрация раствора для получения композитного образца №10 составила 26 г/л. После нанесения на поверхность стеклянных и кремниевых подложек образцы высушивались при температуре 50<sup>0</sup>С в течение 30 секунд.

На рисунке 4.9 показаны спектры ФЛ композитных пленок с полиэтиленом. Также на графике приведены кривые изменения их ФЛ после непрерывного воздействия ультрафиолетовым излучением в течение 1 часа и спектры после последующей выдержки 1 час в темноте. Из рисунка видно, что обе пленки с полиэтиленом заметно деградируют после воздействия УФ

излучения примерно на 40%, но и восстанавливаются достаточно быстро. В течении 1 часа релаксации в темноте образец №1 полностью восстановился, а интенсивность ФЛ образца №2 даже возросла на 20%. Квантовый выход образца № 2 почти в 2 раза выше, чем у образца №10.

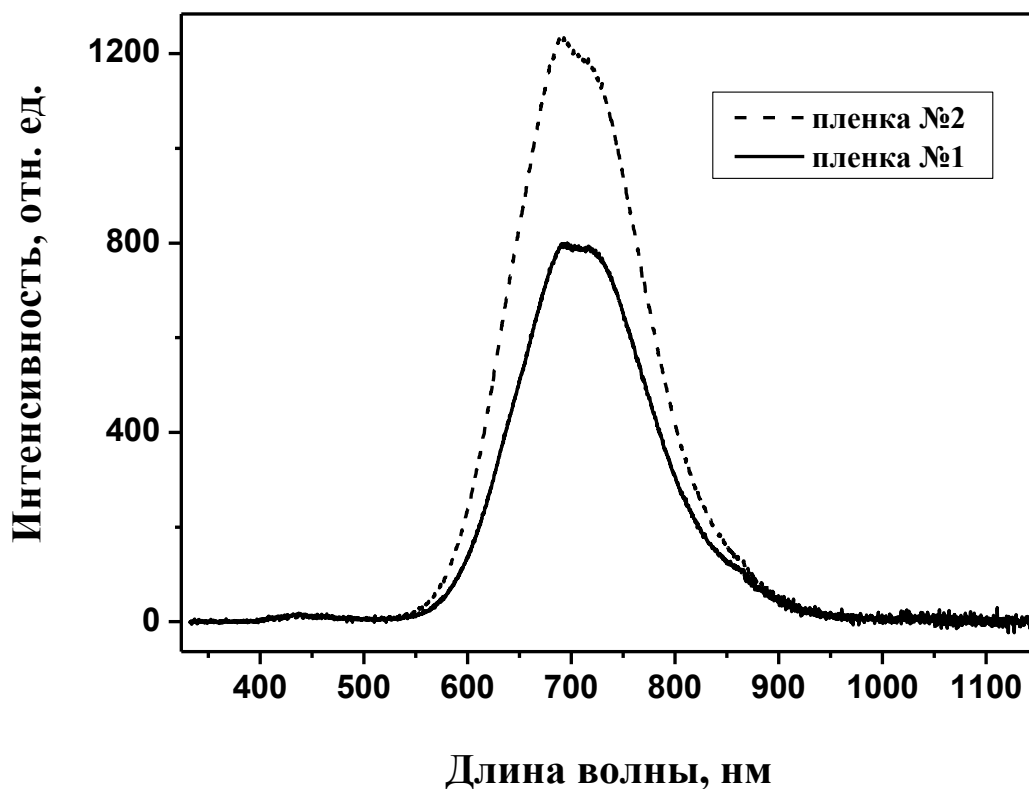


Рисунок 4.8 - Спектры фотолюминесценции композитных пленок

Решением проблемы деградации ФЛ нанокристаллов кремния является ее стабилизация с помощью предложенного выше метод. Это позволило не только стабилизировать исходную ФЛ нанокристаллитов кремния, но и создать новые композитные покрытия, повышающие эффективность СЭ.

Покрyтия наносились на поверхность готовых промышленных кремниевых, текстурированных СЭ с просветляющим покрытием из  $\text{TiO}_2$ , производства Германии с КПД 13%. На рисунке 4.10 показан снимок солнечного элемента с композитным покрытием в момент освещения УФ лазером на длине волны 364 нм. На фотографии хорошо видна яркая, описанная ранее, видимая ФЛ.

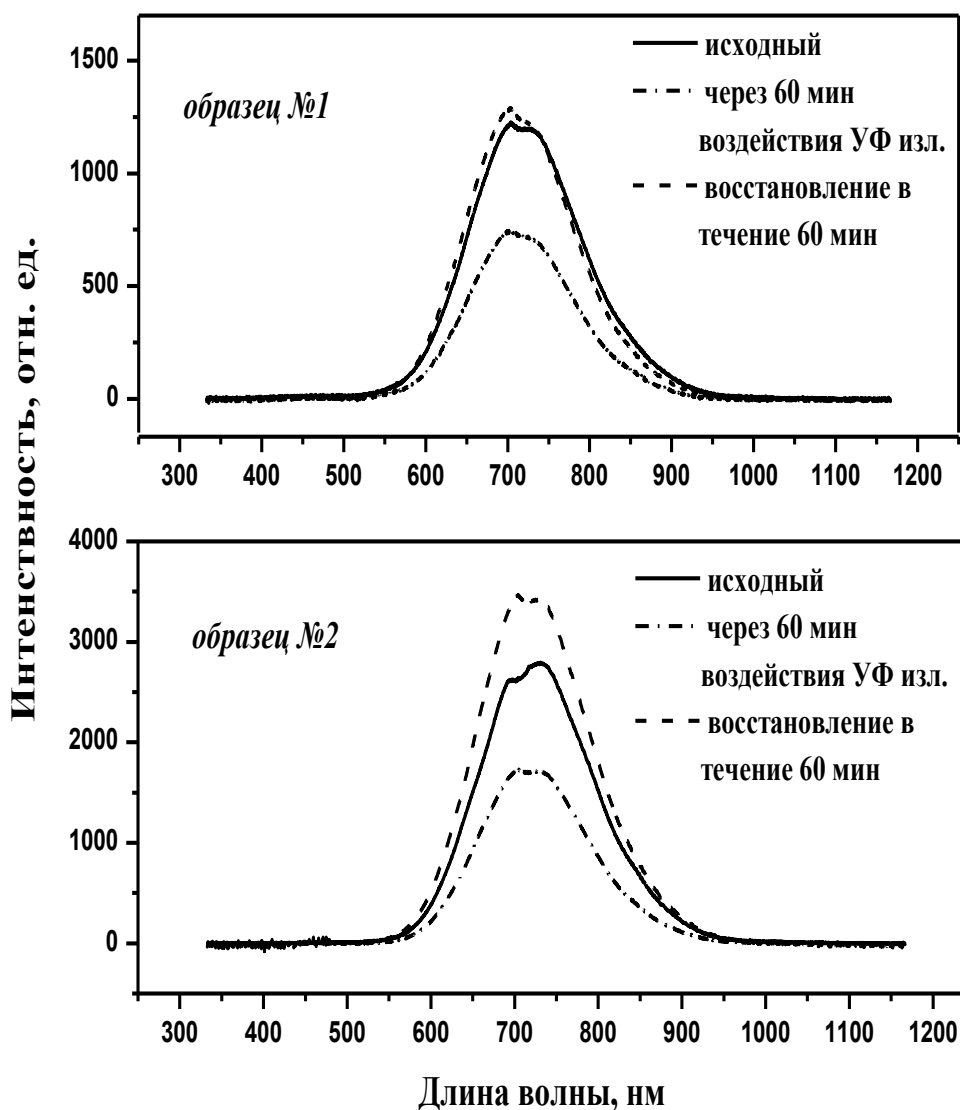


Рисунок 4.9 - Спектры фотолюминесценции композитных пленок на основе ПК: образец №1 с полиэтиленом, образец №2 полиэтиленом и 1-октадеценом

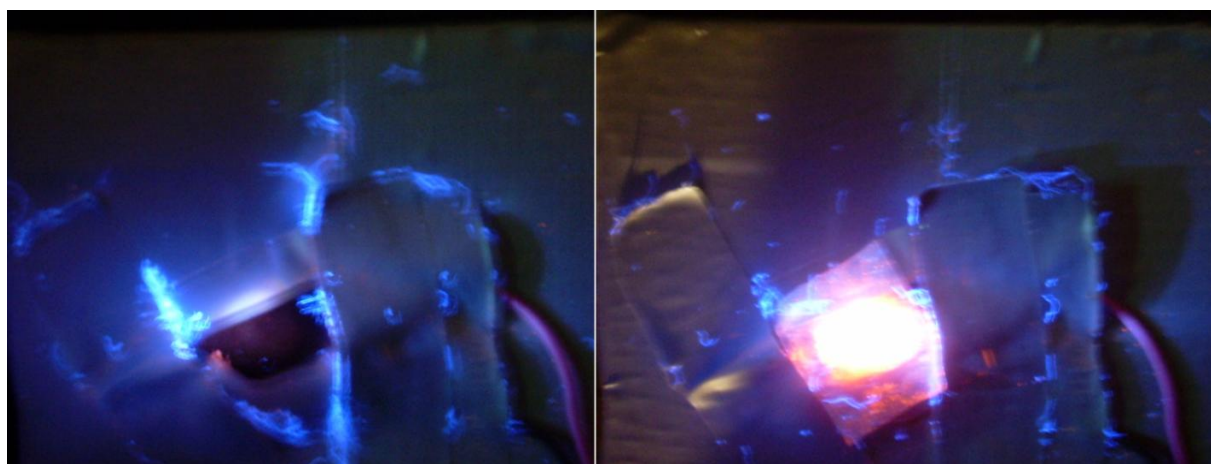


Рисунок 4.10 - Фотографии СЭ с нанесенными на поверхность нанокompозитными пленками с низким (слева) и высоким (справа) квантовым выходом ФЛ при возбуждении непрерывным УФ лазером (364 нм)

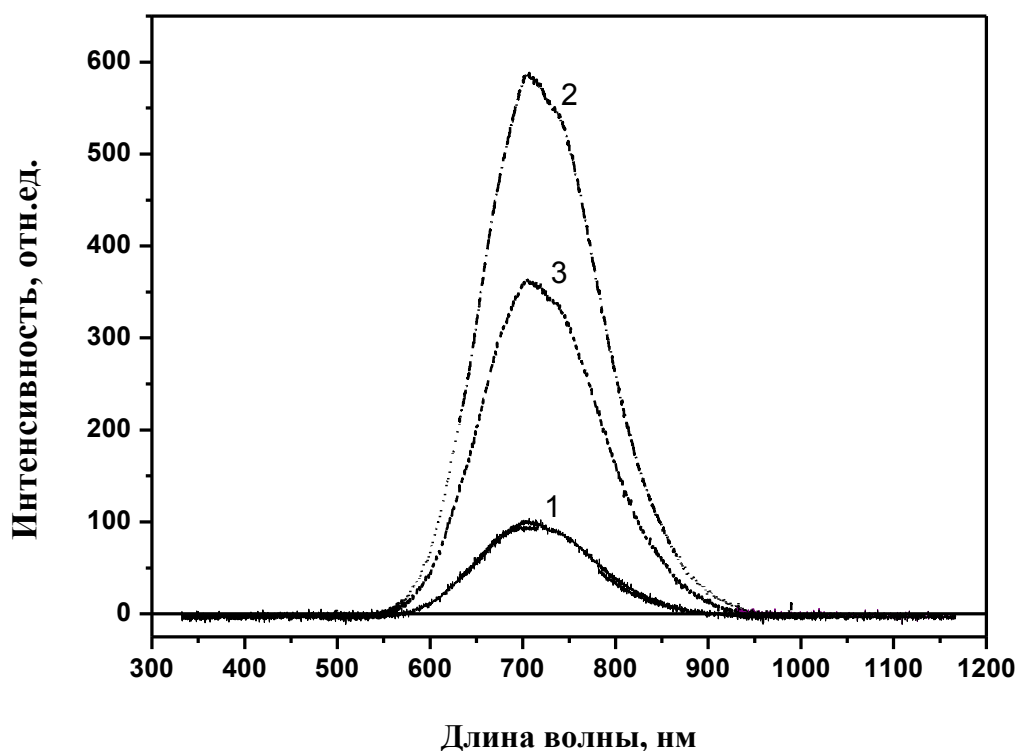


Рисунок 4.13. Спектры ФЛ пленок композитных покрытий на поверхности опытного образца СЭ до нанесения нанокompозитной пленки (1), с нанокompозитной пленкой сразу после начала УФ возбуждения (2) и после возбуждения УФ излучением с длиной волны 364 нм, 0,1 Вт/см<sup>2</sup>, 30 мин (3)

#### 4.4 Вольтамперные характеристики кремниевых солнечных элементов с пленками на основе пористого кремния

Для регистрации вклада переизлучения в фототок образцы освещались с помощью непрерывного излучения аргонового лазера на длинах волн ультрафиолетового (длина волны - 364 нм, средняя мощность излучения 30 мВт) и зеленого (длина волны - 514 нм, средняя мощность излучения 10 мВт) света. Фототок измерялся амперметром, последовательно подключенным к источнику питания Б5-43. Измерения проводились на фотоэлементах при комнатной температуре.

На поверхность образцов готовых СЭ с известным КПД наносилась негидросилилированная суспензия с нанокристаллами кремния без полимерного раствора. Измерения фототока показали, что фототок сразу возрастает при нанесении покрытия на поверхность СЭ обоих видов. Сравнительные вольтамперные характеристики (ВАХ) исходного кремниевого СЭ и СЭ покрытого тестируемой суспензией, были измерены в условиях темноты и при возбуждении двумя лазерами, работающих на длинах волн 364 нм и 514 нм.

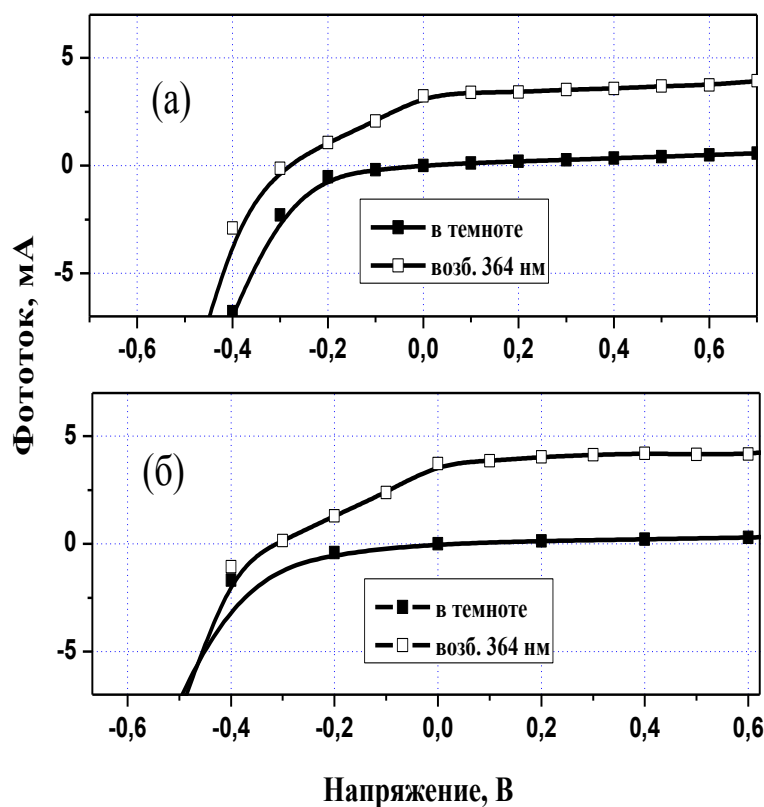


Рисунок 4.11 -. Вольт-амперные характеристики исходного кремниевого СЭ (а) и СЭ, покрытого суспензией с кремниевыми нанокристаллами (б)

На рисунке 4.11 приведены сравнительные ВАХ исходного СЭ и СЭ, покрытого суспензией с нанокристаллами кремния. Наиболее ярко, влияние эффекта переизлучения, как и предполагалось, наблюдается для ВАХ измеренной при освещении источником УФ излучения, фототок вырос более чем на 10% с 3,8 мА до 4,2 мА, тогда как фототоки на темновой ВАХ и ВАХ, измеренной при освещении зеленым светом, увеличились незначительно.

Затем были протестированы такие же исходные СЭ, но уже с композитными пленками с полимерами. На рисунке 4.12 представлена ВАХ образца СЭ, изготовленного в лаборатории, которая была измерена в условиях темноты и при освещении тремя различными лазерами с длинами волн 364 нм (УФ), 514 нм (зеленый) и 633 нм (красный). Из графиков видно, что, как и предполагалось, заметный рост фототока СЭ с покрытием наблюдается при освещении УФ, излучением. Значение фототока также как и в случае с суспензией с нанокристаллитами кремния, возрастает на 10 % по сравнению с исходными фотоэлектрическими параметрами. Это свидетельствует о вкладе переизлучения, повышающего эффективность преобразования УФ излучения. ВАХ образцов, измеренная в условиях темноты и при освещении зеленым и красным лазерами, изменилась не существенно. Объем наносимого покрытия на поверхность СЭ с площадью 1 см<sup>2</sup>, в жидком состоянии составлял 10 мкл, толщина нанесенного слоя композитной пленки в сухом виде составила менее 50 мкм [154].

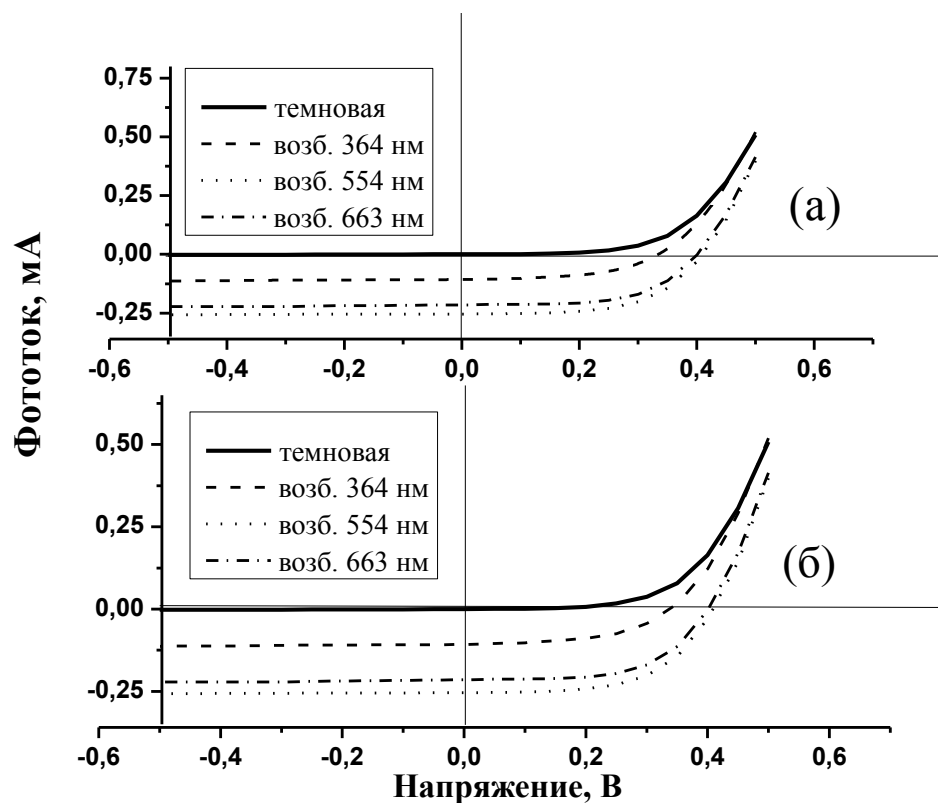


Рисунок 4.12 - Вольт-амперные характеристики исходного кремниевого СЭ (а) и СЭ, покрытого нанокompозитной пленкой с кремниевыми нанокристаллами (б)

#### Выводы по 4 разделу

На основе результатов исследований нанокристаллов кремния, описанных в настоящем разделе диссертации, сделаны следующие выводы:

1. Исследованы структурные и оптические свойства пленок ПК, полученных стандартным методом электрохимического травления пластин монокристаллического кремния.

2. На основе результатов исследования переизлучающих свойств однородных пленок ПК, исследованы свойства переизлучения кремниевых нанокристаллов в форме нанопорошка и суспензий.

3. Решена проблема деградации ФЛ нанокристаллов кремния, наступающая при окислении их поверхности.

4. Изготовлены нанокompозитные покрытия, представляющие собой кремниевые нанокристаллы в полимерной матрице, обладающие эффективной и стабильной ФЛ.

5. Предложена и проверена экспериментально возможность использования полученных нанокompозитных пленок в качестве конвертеров УФ излучения для повышения эффективности кремниевых кристаллических солнечных элементов. Фототок солнечных элементов после нанесения композитного покрытия возрастает в среднем на 10% при освещении светом УФ диапазона спектра.

## 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОМЕРНЫХ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

### 5.1 Результаты исследования структурных свойств фотонных кристаллов на основе слоев пористого кремния методом СЭМ

Периодические многослойные структуры на основы слоев ПК были получены путем электрохимического травления, которое осуществлялось в режиме стабилизации по току. Каждый фотонный кристалл состоял из набора 21 пары слоев ПК с разными оптическими параметрами. Морфология отдельных слоев ПК была рассмотрена раньше (см. раздел 4). При создании многослойных структур с нанокристаллами кремния – одномерных фотонных кристаллов и расчетах их оптических свойств, были использованы слои с показателями преломления 1,9 и 2,3. На рисунке 5.2 схематично показана структура ФК на основе слоев ПК. Для изменения толщины слоев время травления увеличивалось или уменьшалось за счет регулирования длительности импульса внешнего генератора в интервале 50-200 мкс.

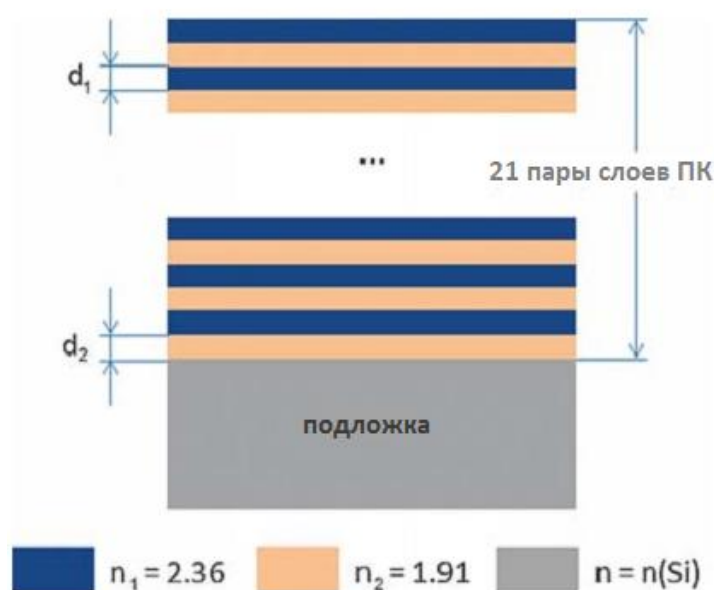


Рисунок 5.1 – Схема структуры одномерного фотонного кристалла на основе слоев пористого кремния [155].

Структурные характеристики многослойных структур с нанокристаллами кремния и их толщины контролировались с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455VP. На рисунке 5.2 приведено СЭМ изображение поверхности одного из опытных образцов периодических структур на основе ПК, полученного при тактовой длительности импульсов, задаваемых внешним генератором 75 мкс. Видно, что поверхность ФК представляет собой гладкую, хорошо отражающую поверхность.



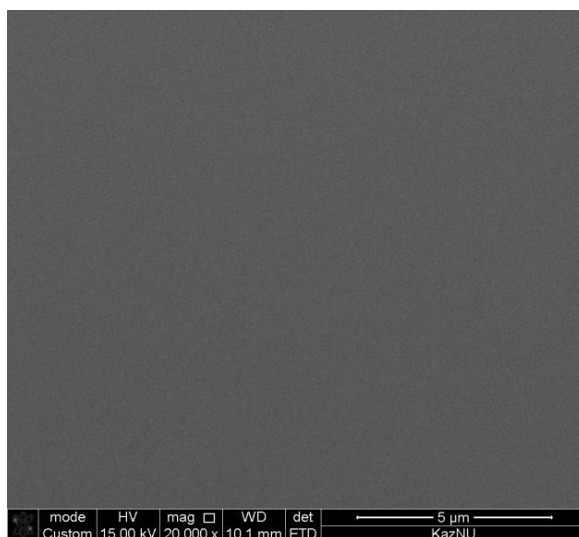
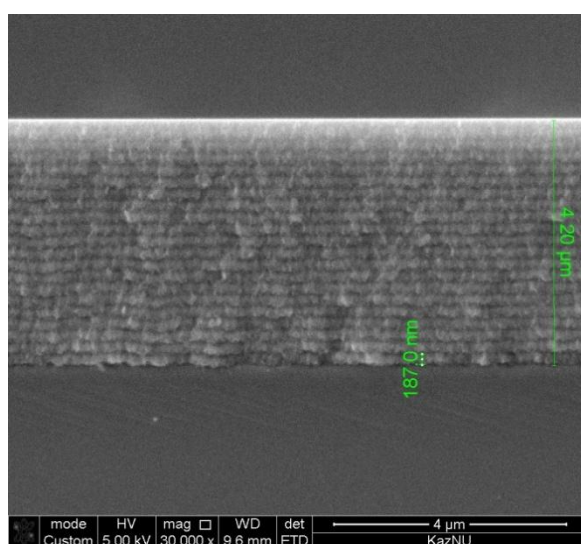
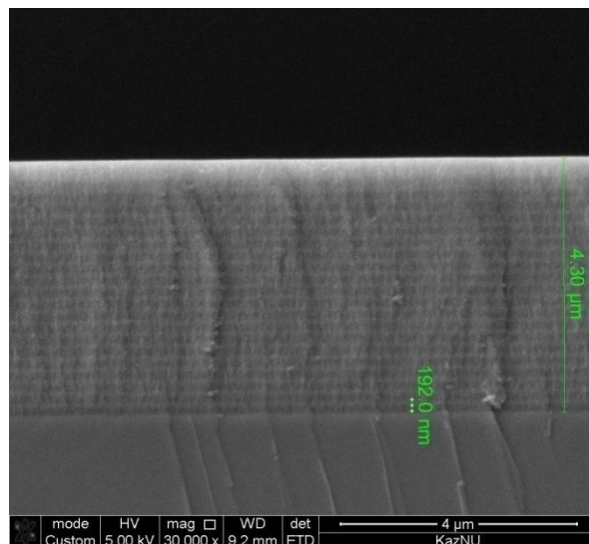


Рисунок 5.2 – СЭМ изображение поверхности одномерного фотонного кристалла на основе ПК, полученного при тактовой длительности импульсов 75 мкс



а)



б)

Рисунок 5.3 – СЭМ изображение поперечных сколов одномерных фотонных кристаллов на основе ПК, полученных при тактовой длительности импульсов: 50 мкс (а) и 75 мкс (б)

На рисунках 5.3 а и б представлены изображения СЭМ поперечных сколов одномерных фотонных кристаллов на основе ПК, полученных при длительностях тактовой частоты внешнего генератора 50 мкс и 75 мкс. Анализ поперечных сечений многослойных структур в сканирующем электронном микроскопе позволил определить толщины слоёв для каждого образца. Из рисунков видно, что каждая многослойная структура состоит из отдельных однородных слоёв, границы которых четко обозначены. Слои однородны.

Толщина ФК при тактовой частоте внешнего генератора 50 мкс составила 4,2 мкм, а толщина одной пары слоев ПК, с разными оптическими постоянными - 187 нм. При тактовой частоте 75 мкс эти же параметры составили 4,3 мкм и 192 нм, что указывает на увеличение толщины слоев с увеличением времени электрохимического травления, что в свою очередь влияет и на оптические характеристики структур.

В таблице 5.1 приведены экспериментальные данные образцов ФК, полученных на подложке монокристаллического кремния р-типа с удельным сопротивлением 3-5 мОм\*см и кристаллографической ориентацией (100), при разных тактовых частотах, задаваемых внешним генератором. Как видно из данных приведенных в таблице, с ростом толщины ФК слоев ПК, ФЗЗ структуры имеет тенденцию к сдвигу в ИК диапазон спектра, что в дальнейшем подтверждается спектрами отражения ФК.

Таблица 5.1 Параметры образцов ФК, полученные из измерений СЭМ и спектров отражения

| Тактовая частота внешнего генератора, мкс | Толщина ФК, мкм | Толщина пары слоев, нм | Центр ФЗЗ, нм |
|---|-----------------|------------------------|---------------|
| 50  | 4,2             | 187                    | 711           |
| 60  | 4,22            | 188                    | 714           |
| 70  | 4,58            | 191                    | 866           |
| 120                                       | 4,7             | 209                    | 1000          |
| 140                                       | 5,62            | 266                    | 1637          |

## 5.2 Анализ спектров оптического отражения и пропускания образцов фотонных кристаллов

Спектры отражения образцов многослойных структур в ближнем ИК диапазоне представлены на рисунке 5.4. Они хорошо описываются в рамках модели одномерных ФК с ФЗЗ, определяемой формулой Брэгга. Спектры соответствуют случаю  $m = 1$ , т.е. первой ФЗЗ.

Для проведения дальнейших измерений и расчетов оптических характеристик были отобраны образцы ФК с наиболее четко выраженными ФЗЗ. Параметры используемых образцов многослойных структур, в том числе, показатели преломления ( $n_1, n_2$ ) и толщины слоёв ( $d_1, d_2$ , а также измеренные и рассчитанные значения центра ФЗЗ приведены в таблице 5.2.

Из экспериментальных спектров отражения были оценены положения центра ФЗЗ для исследованных образцов (см. таблицу 5.2). При сравнении с рассчитанными теоретически значениями ФЗЗ наблюдается расхождение на 8-9%, что может быть связано с погрешностью определения толщин слоёв, а также с наличием дисперсии показателя преломления ПК, которая не учитывалась при расчётах.

Таблица 5.2 Параметры изготовленных образцов фотонных кристаллов

| Образец | $n_1$ | $n_2$ | $d_1$ , нм | $d_2$ , нм | Центр ФЗЗ, нм |       |
|---------|-------|-------|------------|------------|---------------|-------|
|         |       |       |            |            | эксп.         | теор. |
| А       | 2,3   | 1,9   | 112        | 144        | 880           | 814   |
| В       | 2,3   | 1,9   | 133        | 171        | 1050          | 963   |
| С       | 2,3   | 1,9   | 153        | 197        | 1210          | 1113  |

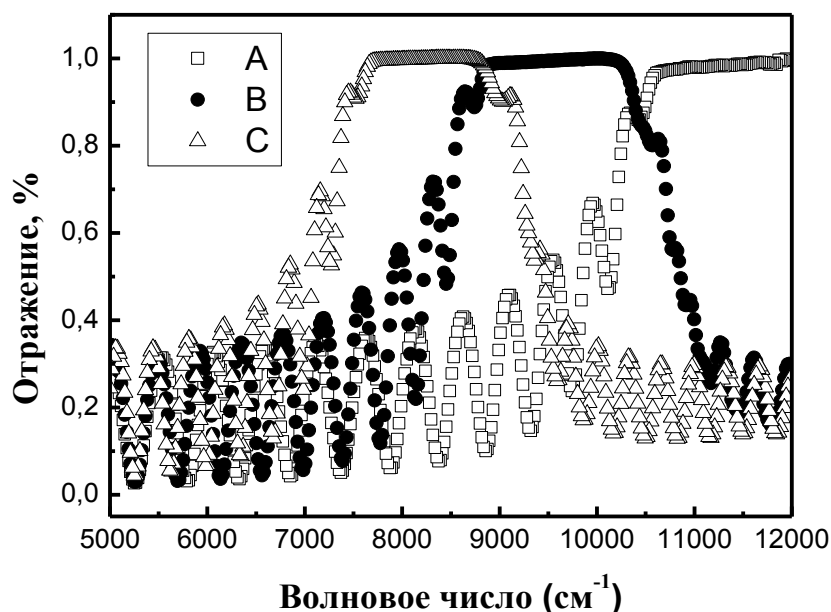


Рисунок 5.4 - Спектры отражения изготовленных образцов ФК [156]

На рисунке 5.5 представлены спектры отражения в ближнем ИК диапазоне для образца А в зависимости от угла падения возбуждающего излучения. При увеличении угла падения происходит сдвиг ФЗЗ в сторону больших волновых чисел, что объясняется уменьшением эффективной оптической плотности рассматриваемой многослойной структурой в направлении преломленного луча. Таким образом, путём изменения угла падения возбуждающего излучения, можно сдвигать положение ФЗЗ. Данный факт был использован для точной подстройки положения ФЗЗ в описываемых ниже экспериментах по измерению КР света. Пунктирные линии на частотах  $9398 \text{ см}^{-1}$ ,  $8878 \text{ см}^{-1}$  и  $9918 \text{ см}^{-1}$  соответствуют возбуждающему излучению, стоксовой и антистоксовой компонентам КР в кристаллическом кремнии.

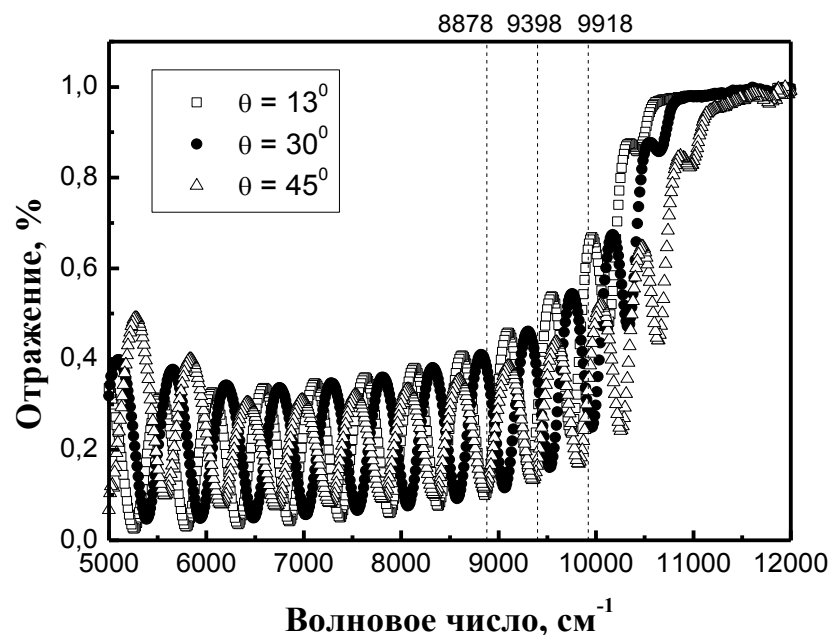


Рисунок 5.5 - Спектры отражения образца А при различных углах падения возбуждающего излучения, указанных на рисунке

Полученные экспериментальные и теоретические результаты указывают на возможность использования фотонных кристаллов в качестве эффективных отражателей света ближнего ИК диапазона, что можно использовать в устройствах фотовольтаики и фотоники.

### 5.3 Анализ экспериментальных спектров комбинационного рассеяния света фотонных кристаллов

На рисунке 5.6 показаны спектры ФЛ и КРС, соответствующие образцу А при разных углах падения возбуждающего излучения. Следует отметить, что провал в диапазоне от  $-100\text{ см}^{-1}$  до  $100\text{ см}^{-1}$  связан с наличием узкополосного notch-фильтра в системе регистрации КРС спектрометра. Широкая полоса, наблюдаемая как в области стоксовых (отрицательные значения), так и антистоксовых (положительные значения) волновых чисел, соответствует ФЛ нанокристаллов кремния в слоях ПК. Действительно, использованные слои относятся к так называемому мезопористому кремнию, для которого средние размеры нанокристаллов могут превышать 10 нм. В этом случае эффект увеличения запрещенной зоны вследствие квантового ограничения для носителей заряда является несущественным, и положение спектра ФЛ близко к таковому для c-Si (кривая 3 на рисунке 5.6).

На фоне широкого спектра ФЛ на рисунке 5.6 наблюдается острый пик на частоте  $520\text{ см}^{-1}$ , который соответствует стоксовой компоненте комбинационно рассеянного света. Положение пика указывает на доминирующий вклад комбинационного рассеяния на фонах в  $\Gamma$ - точке зоны Бриллюэна для c-Si. Ввиду относительно большого размера нанокристаллов в используемых слоях

ПК, форма и положение линии КРС практически не отличалась от аналогичной линии для подложки c-Si.

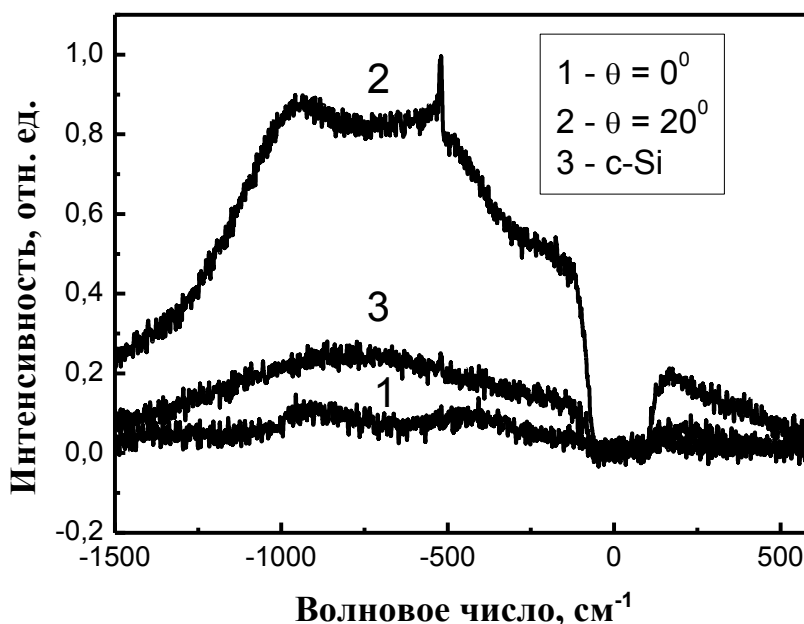


Рисунок 5.6 – Спектры ФЛ и КРС (кривые 1,2) образца А при углах падения возбуждающего излучения:  $\theta = 0^\circ$  (кривая 1) и  $20^\circ$  (кривая 2), а также спектр кремниевой кристаллической подложки (3 кривая) [157]

Как видно из рисунка 5.6, при изменении угла падения возбуждающего излучения происходит изменение интенсивности как для ФЛ, так и для КРС. При некоторых углах падения наблюдается значительное увеличение сигналов ФЛ и КРС по сравнению с подложкой c-Si. Эффект усиления ФЛ и КРС имел место при углах падения, приводящих к попаданию возбуждающего излучения в край ФЗЗ. В то же время в случае попадания возбуждающего света или его стоксовой компоненты в середину ФЗЗ данный эффект не наблюдался, что, очевидно, связано с полным отражением света. В экспериментах не было обнаружено усиления сигналов для антистоксовой компоненты рассеяния, что, вероятно, вызвано ее большим поглощением в используемых слоях ПК.

На рисунке 5.7 представлена зависимость интенсивности линии КРС, выделенной на фоне широкого спектра ФЛ, от угла падения возбуждающего излучения для образца А. Как уже отмечалось выше, при определенном угле падения (около  $20^\circ$ ) наблюдается многократный рост сигнала КРС, что объясняется попаданием линии возбуждающего излучения в край ФЗЗ (см. рисунок 5.5). Отметим, что для образцов В и С сигналы КРС были крайне низкими и существенно не изменялись в использованном интервале углов падения, что можно понять, учитывая положения их ФЗЗ.

Наблюдаемый эффект усиления сигналов ФЛ и КРС можно интерпретировать как увеличение эффективного объема взаимодействия

возбуждающего излучения с веществом в условиях измененной оптической плотности состояний.

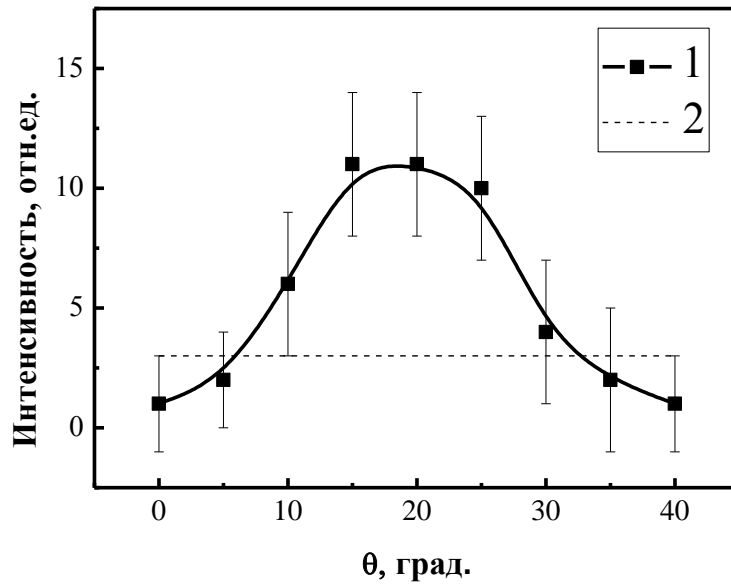


Рисунок 5.7 - . Зависимость интенсивности КРС от угла падения возбуждающего излучения для образца А (кривая 1) и подложки с-Si (уровень обозначен пунктирной линией 2)

Действительно, на краю ФЗЗ по существу наблюдается область сильной дисперсии эффективного показателя преломления, а значит, и фазовой скорости распространения света. Для количественного описания данного эффекта рассмотрим время взаимодействия излучения с веществом, которое можно оценить по следующим формулам:

$$\tau_0 = \frac{2L_0 n_{Si}}{c} \quad (5.1)$$

$$\tau = \frac{I}{I_0} \tau_0 \frac{L_0}{L} \quad (5.2)$$

где  $\tau_0$  и  $\tau$  — времена взаимодействия света с веществом подложки с -Si и в образцах ФК соответственно,  $L_0$  и  $L$  - толщины пластины с -Si и многослойной структуры,  $I_0$  и  $I$  - интенсивности КРС для подложки и исследуемого образца,  $c$  - скорость света,  $n_{Si}$  - показатель преломления с-Si. Отметим, что оценка по формулам (5.1) и (5.2) с использованием интенсивности ФЛ будет менее корректна ввиду нелинейной зависимости интенсивности ФЛ от интенсивности возбуждения. Последнее обусловлено бимолекулярным характером межзонной ФЛ в с -Si и в мезопористом ПК.

При изменении положения ФЗЗ относительно частоты возбуждающего излучения происходит изменение интенсивности сигналов ФЛ и КР, что по формуле (5.2) можно интерпретировать как рост времени  $\tau$ . Последняя величина достигает максимального значения для образца А при попадании частоты возбуждающего излучения на край ФЗЗ. Из рисунка 5.7 видно, что максимальное отношение интенсивностей КР исследуемого образца и подложки равно 4; толщина пластины с-Si составляет 400 мкм, а толщина многослойной структуры около 4мкм. Подставив эти значения в формулы (5.1) и (5.2), получим, что наблюдаемый рост интенсивности сигнала КР соответствует увеличению времени взаимодействия возбуждающего излучения с веществом от 32 пс (для подложки с -Si) до 13 нс, т.е. более чем в 400 раз. Для других исследуемых образцов значительного роста сигналов ФЛ и КР не наблюдалось в диапазоне исследуемых углов ввиду того, что положения их ФЗЗ были далеки от частоты возбуждающего излучения. Очевидно подбирая параметры ФК, в частности, увеличивая контраст показателя преломления и число слоев, можно достичь более резких границ ФЗЗ, а значит — большего роста интенсивностей ФЛ и КР.

#### **5.4 Теоретический анализ резонансного увеличения сигнала комбинационного рассеяния света на фотонных кристаллах**

Теоретический анализ экспериментально наблюдаемого эффекта резонансного усиления КРС в фотонно-кристаллических структурах на основе пористого кремния можно провести исходя из 2-х взаимно дополняющих подходов, а именно: 1) феноменологического анализа величины эффективного тензора комбинационного рассеяния многослойной структуры, как было сделано в нашей работе [155, с. 1394]; 2) компьютерного моделирования процесса КРС в рамках классического электромагнетизма с использованием модели осциллирующих диполей, реализованного в нашей работе [158].

В рамках первого подхода учитывается хорошо известный из оптики однородных сред факт, что дисперсия показателя преломления среды в значительной степени определяет интенсивность КРС. Поскольку, как анализировалось в главе 1 (п.1.1.3 и п.1.4), как отдельные слои ПК, так и многослойные структуры на его основе типа одномерных фотонных кристаллов могут быть проанализированы в рамках концепции эффективной среды, то в случае, так называемого квазистатического приближения, когда потери при поглощении невелики [159], частотная зависимость интенсивности КРС определяется выражением [155, с. 1393]:

$$I(\nu) \sim \frac{T \cdot T_L \cdot \nu^3}{(\alpha_{eff} + \alpha_L) n_{eff} \cdot n_L} \cdot \left| \frac{\partial \chi_{eff}}{\partial \nu} \right|^2, \quad (5.3)$$

где  $\chi_{eff}$ ,  $n_{eff}$  и  $\alpha_{eff}$  - эффективные диэлектрическая восприимчивость, показатель преломления и коэффициент поглощения,  $T$  и  $T_L$  – коэффициенты пропускания

для рассеянного и падающего излучений,  $\alpha_L$  и  $n_L$  - эффективные коэффициенты поглощения и преломления излучения накачки. При этом для имеет место очевидна связь между введенными величинами, в частности, между эффективными диэлектрической восприимчивостью и показателем преломления :

$$\chi_{eff} = \frac{\varepsilon_{eff} - 1}{4\pi} = \frac{n_{eff}^2 - 1}{4\pi}, \quad (5.4)$$

где, компоненты даются формулами (1.41) из п.1.4.

Анализ экспериментальных данных с использованием формулы (5.3) показывает, что наблюдаемый рост интенсивности КРС не может быть объяснен спектральными зависимостями пропускания и поглощения исследуемых образцов. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого резонансного роста является резонансная особенность эффективной диэлектрической восприимчивости на краю ФЗЗ. Подчеркнем, что спектры отражения для приготовленных ФК демонстрируют хорошо выраженную ФЗЗ, которая хорошо описывается с помощью метода характеристических матриц (см. п.1.1.2 и таблицу 5.2).

Из спектров отражения ФК видно, что коэффициент отражения резко изменяется на границах ФЗЗ. Вследствие этого эффективный показатель преломления такой структуры также должен претерпевать существенные изменения на границе ФЗЗ. А так как он связан с величиной эффективной диэлектрической восприимчивости соотношением (5.3), то на зависимости  $\chi_{eff}(\nu)$  также должны наблюдаться характерные максимумы эффективности КРС.

В рамках второго подхода, а именно, модели осциллирующих диполей, возможно более точное рассмотрение эффекта резонансного роста интенсивности КРС на границе ФЗЗ. Данная подход, представляющий собой определенное обобщение хорошо известного в оптике принципа Гюйгенса-Френеля, рассматривается система, состоящая из множества хаотично ориентированных диполей, осциллирующих с частотой рассеяния [160, 161]. Амплитуда колебания диполя пропорциональна напряженности электрического поля возбуждающего излучения в точке, где находится диполь. Интенсивность КРС образца аппроксимируется внешней интенсивностью излучения осциллирующих диполей. Как отмечалось ранее, каждый слой многослойной структуры рассматривается как однородная среда с определенной диэлектрической проницаемостью и известной толщиной (рисунок 5.1). Эффективная диэлектрическая проницаемость каждого слоя определяется пористостью и рассчитывается согласно приближению эффективной среды [162, 163]. Излучающие диполи расположены на плоскостях, однородно распределенных в каждом слое. Число плоскостей в каждом слое пропорционально толщине и объемному соотношению кремния. Распространения плоских волн возбуждающего излучения и плоских волн,



генерируемых осциллирующими диполями, рассчитывались при помощи метода матриц переноса. При расчетах учитывались спектральная зависимость диэлектрической проницаемости кристаллического кремния и сдвиг Стоксовой компоненты сигнала КРС в ИК область, как  $520 \text{ см}^{-1}$ . Стоит отметить, что описанный теоретический подход позволяет вычислить интенсивности КРС с учетом потерь за счет поглощения Ламберта-Бера и объединения возбуждающего и комбинационно рассеянного света в режим волновода. В то же время, потерями, вызванными рассеянием Рэлея возбуждающего комбинационно рассеянного света пренебрегается.

На рисунке 5.8 рассчитанный спектр КРС ФК показан непрерывной линией. На графике показана интенсивность КРС как функция волнового числа возбуждающего излучения, приведенного в виде безразмерной величины  $\nu_{exc} = 2(n_1d_1 + n_2d_2) / \lambda$ . При нормальном падении возбуждающего излучения центр основной (или первой) ФЗЗ для таких величин расположен при  $\nu_{exc} = 1$ . Для сравнения на графике также приведены спектр отражения ФК и спектр КРС слоя пористого кремния такой же толщины. В спектре отражения наблюдается участок, где коэффициент отражения равен 1, который соответствует ФЗЗ. Как видно из рисунка, зависимость интенсивности КРС однородного слоя пористого кремния является периодической функцией волнового числа возбуждающего излучения.

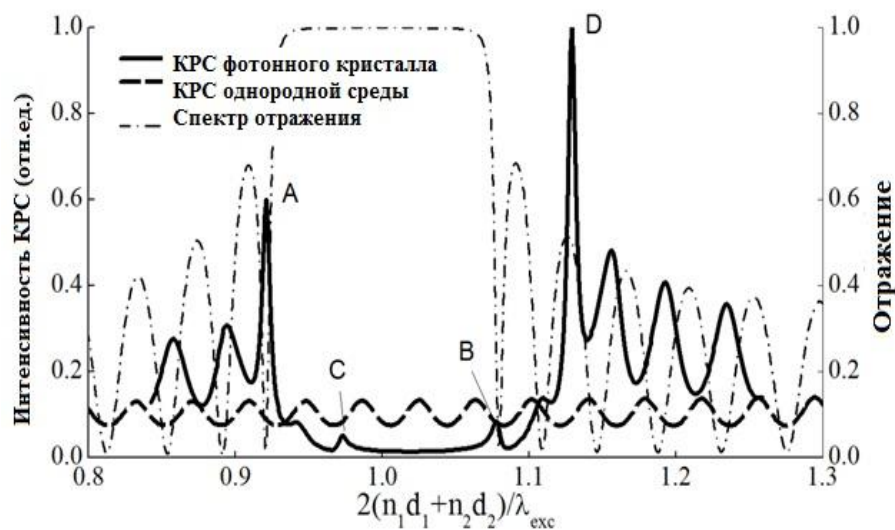


Рисунок 5.8 – Расчетные спектры Стоксовой компоненты интенсивности КРС одномерного ФК на основе ПК (непрерывная линия) и однородного слоя ПК с показателем преломления равным 2,36 (пунктирная линия), спектр отражения ФК (пунктирная линия с точками)

Эта периодичность появляется благодаря наличию резонансов Фабри – Перо в слое пористого кремния. В спектре КРС ФК структуры на против, наблюдается два четких пика, обозначенные как А и D, которые располагаются при  $\nu_{exc} = 0,92$  и  $1,13$  соответственно. Стоит отметить, что в районе ФЗЗ здесь

также наблюдается еще два пика, но с меньшей амплитудой, которые обозначены на графике как точки В и С и расположены при  $\nu_{\text{exc}}=0,97$  и  $1,08$  соответственно. При этом пик В расположен на краю ФЗЗ, а пик С – внутри.

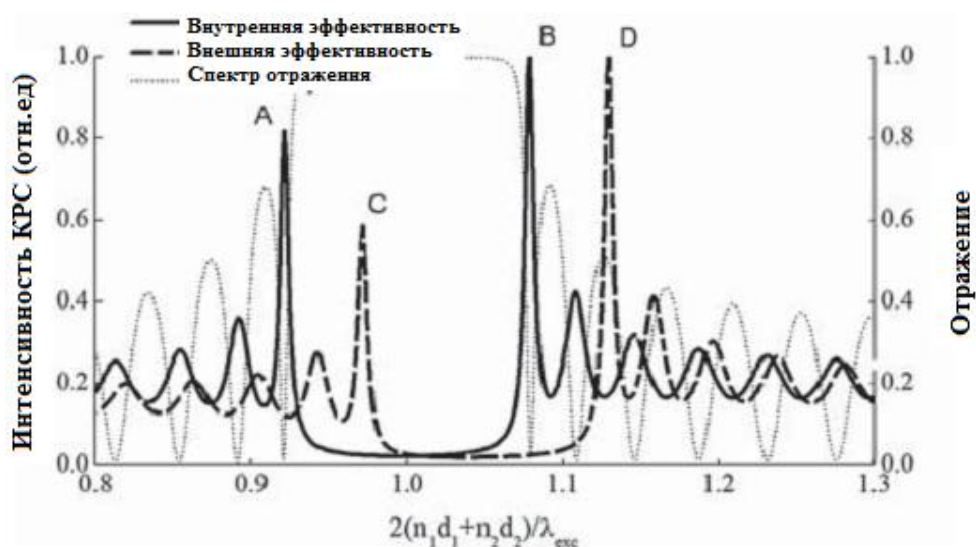


Рисунок 5.9 – Расчетные спектры средней величины квадрата напряженности электрического поля возбуждающего излучения, т.е. внутренней эффективности (непрерывная линия) и интенсивности КРС в случае, когда амплитуда колебания электрических диполей не зависит от электрического поля падающего света, т.е. внешняя эффективность (пунктирная линия) для ФК. Расчетный спектр отражения ФК показан точечным пунктиром

Локальный максимум функции внутренней эффективности соответствует локальному минимуму спектра отражения и наоборот. Следовательно, локальные максимумы А и В, расположенные на краях ФЗЗ возникают благодаря резонансному проникновению возбуждающего излучения в структуру. Функция внешней эффективности смещена в УФ область спектра на величину  $\Delta\nu_{\text{exc}} \approx 0,05$  ( $520,5 \text{ см}^{-1}$ ), которая соответствует спектральному положению ФЗЗ. Локальные максимумы С и D возникают из-за резонансного внешнего КРС на структуре ФК.

Рассмотрение спектральных положений локальных максимумов А-Д по отношению к положению ФЗЗ позволяет понять разницу в значениях амплитуд этих пиков. В действительности, при максимуме В происходит проникновение возбуждающего излучения в структуру ФК и интенсивность рассеянного света в структуре возрастает. Однако, частота Стоксовой компоненты комбинационно рассеянного света находится в пределах ФЗЗ. Таким образом, при максимуме В рассеянный свет не проявляет эффективность структуры, но поглощается согласно механизмам, описанным выше. Данный факт объясняет причину того, почему амплитуда максимума В относительно низкая. В случае максимума С ситуация носит обратный характер. Рассеянный свет усиливается

модами Фабри-Перо и проявляется в виде резонансного увеличения сигнала. В то же время, при максимуме С глубина проникновения возбуждающего излучения в структуру низкая по причине того, что его волновое число расположено в пределах ФЗЗ. Таким образом амплитуда максимума С является также недостаточно высокой. Для максимумов А и D и возбуждающее излучение, и рассеянное расположено за пределами ФЗЗ. Более того для максимума А возбуждающее излучение проникает в многослойную структуру резонансно, а для точки D наблюдается резонансное усиление рассеянного света. Данные факты хорошо объясняют увеличение сигнала КРС для волнового числа возбуждающего излучения при  $\nu_{\text{exc}}=0,92$  и  $1,13$ . Отметим, что в нашем эксперименте было зафиксировано возрастание для интенсивности КРС в

### **Выводы по 5 разделу**

Из проведенных исследований по получению и изучению свойств многослойных структур с нанокристаллами кремния сделаны следующие выводы:

1. Были получены многослойные структуры разной толщины, с резко выраженными фотонными запрещенными зонами.

2. Исследование оптических свойств методами спектрофотометрии и КРС спектроскопии показали наличие возможности управления интенсивностями ФЛ и КР многослойных структур на основе пористого кремния, обладающих свойствами одномерных фотонных кристаллов. Наблюдаемая немонотонная зависимость интенсивности ФЛ и КР от угла падения возбуждающего излучения может быть объяснена изменением времени взаимодействия света с веществом.

3. Как показал анализ экспериментальных данных, время взаимодействия может возрасти более чем в 400 раз для многослойных структур на основе ПК по сравнению с пластинками с-Si. Эффект увеличения времени взаимодействия, приводящий к увеличению сигналов КР и ФЛ, по-видимому, можно использовать для создания новых типов сенсоров на активные молекулы, внедренные в пористую матрицу, а также новых светоизлучающих устройств на основе кремния.

4. С помощью теоретического анализа спектральных зависимостей интенсивности КРС и отражения ФК структур было показано, что интенсивность рамановского рассеяния сильно зависит от положения частоты возбуждающего излучения по отношению к ФЗЗ и может многократно возрастать. Резонансное увеличение сигнала КРС объясняется либо резонансным проникновением возбуждающего излучения в структуру ФК, либо резонансным усилением выхода света от образца, либо обеими причинами. Результаты представленного теоретического рассмотрения причин возникновения резонансного увеличения КРС от многослойных слоев с нанокристаллами кремния хорошо согласуются с экспериментальными данными.

## 6 ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЕВ КРЕМНИЕВЫХ НАНОНИТЕЙ

### 6.1 Результаты исследования структурных свойств кремниевых нанонитей

В настоящем разделе рассматриваются структурные свойства образцов КНН, полученных на кремниевых монокристаллических подложках разного типа проводимости и с разным удельным сопротивлением, кристаллографическая ориентация оставалась одинаковой (100). Как указано в разделе 2, структуры КНН были получены методом МИХТ, первым этапом которого является осаждение частиц металла - катализаторов реакции растворения кремния – серебра на поверхность подложки. На рисунке 6.1 представлен снимок СЭМ поверхности кремниевой подложки р-типа, покрытой частицами серебра, до химического травления. Размеры частиц серебра лежат в диапазоне 50-200 нм, видно, что частицы в среднем равномерно распределены по подложке, и некоторых местах собираются в кластеры из нескольких частиц. При увеличении времени осаждения частиц металла, таких кластеров становится намного больше, и тогда риск получения неоднородных структур в процессе МИХТ намного выше [164].

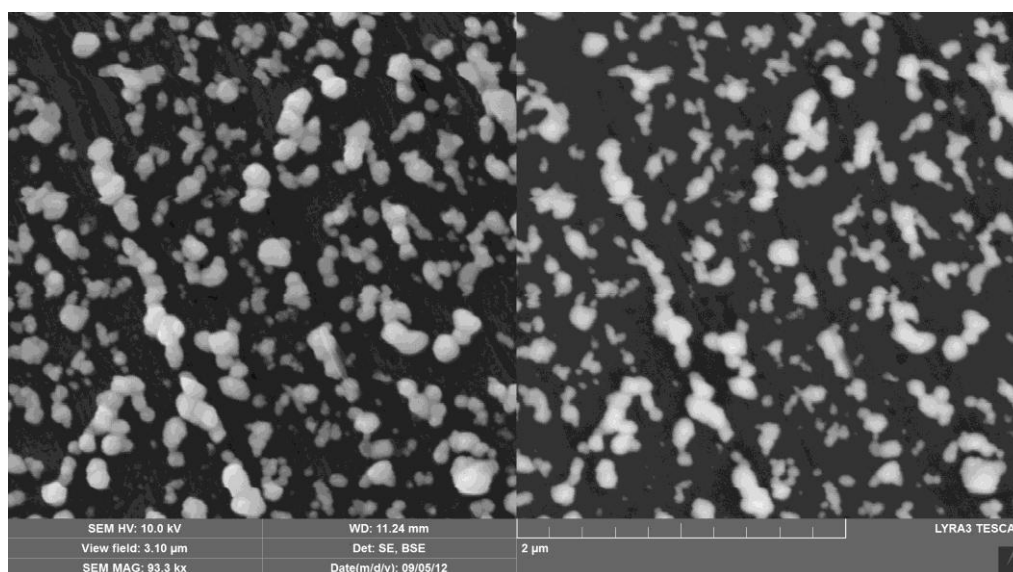


Рисунок 6.1 - Изображение в сканирующем электронном микроскопе поверхности кремниевой монокристаллической подложки р-типа (10 Ом\*см, (100)) с наночастицами серебра на поверхности до формирования КНН. Время нанесения серебра 30 сек

Для предварительной оценки структурных свойств образцов полученных нанонитей были сняты изображения поверхности и бокового поперечного скола образцов. На рисунке 6.2 представлены изображения толстых слоев кремниевых нанонитей, полученных методом МИХТ на подложке с проводимостью р-типа и удельным сопротивлением 12 Ом\*см, в оптическом

микроскопе. Время нанесения частиц серебра составило 30 сек, время травления в электролите – 1 час, процесс удаления оставшихся частиц серебра длился 15 мин. Видно, что нити могут слипаться и образовывать систему стенок и каналов на поверхности.

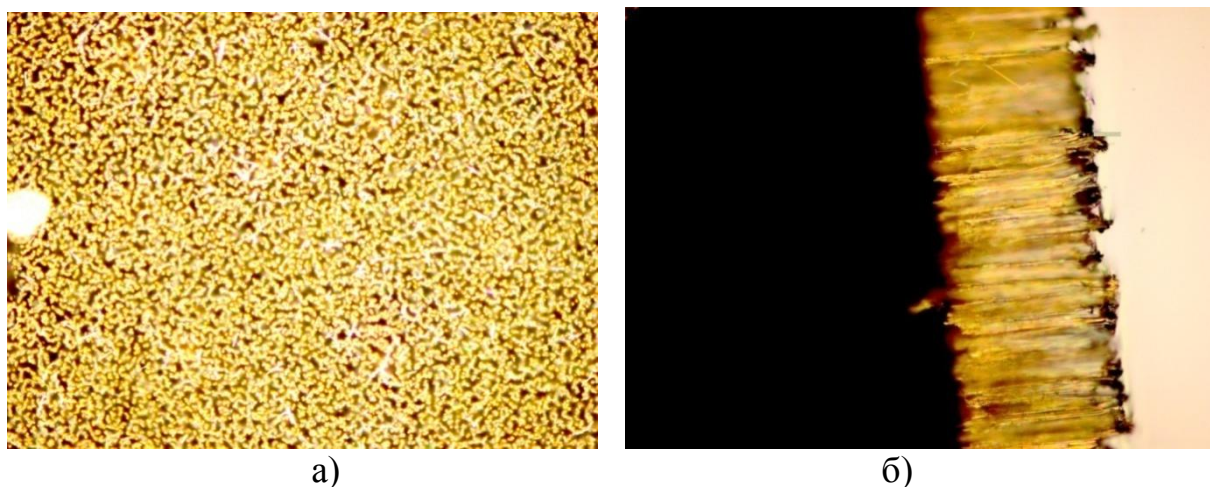


Рисунок 6.2 - Изображения в оптическом микроскопе: а) поверхности образца кремниевых нанонитей, б) поперечного сечения скола образца КНН (размер изображения 150X100 мкм<sup>2</sup>)

По яркости свечения кремниевых нанонитей также можно сделать вывод о хорошем проникновении света в массив нанонитей. Данный эффект может быть объяснен световодными свойствами пространства между нитями. Действительно, материал КНН – кремний, обладает высоким показателем преломления, что может обеспечивать возможность распространения света между параллельными нитями, расположенными на расстояниях порядка длины волны света.

Для более детального исследования структурных свойств и точного измерения диаметров и высоты полученных образцов КНН были сделаны снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рисунке 6.2 показаны изображения СЭМ образца КНН, полученных на монокристаллической кремниевой подложке n-типа с удельным сопротивлением 1-10 мОм\*см и кристаллографической ориентацией поверхности (100). Время нанесения наночастиц серебра составило 30 сек, времени травления в электролите – 2 мин, процесс удаления оставшихся частиц серебра длился 15 мин. Из рисунков видно, что толщина слоя КНН составила в среднем 407 нм, нити сформированы прямо, по одному направлению – вертикально вниз. На поверхности можно рассмотреть уходящие вглубь подложки поры. Видно также, что частицы серебра расположились на поверхности подложки относительно равномерно, явных грубых неоднородностей не наблюдается. При увеличении времени травления в растворе с окислителем, соответственно возрастает и толщина слое КНН. К

примеру, при травлении в течение 6 мин., и сохранении остальных условий формирования структур неизменными, высота КНН составила 1,76 мкм.

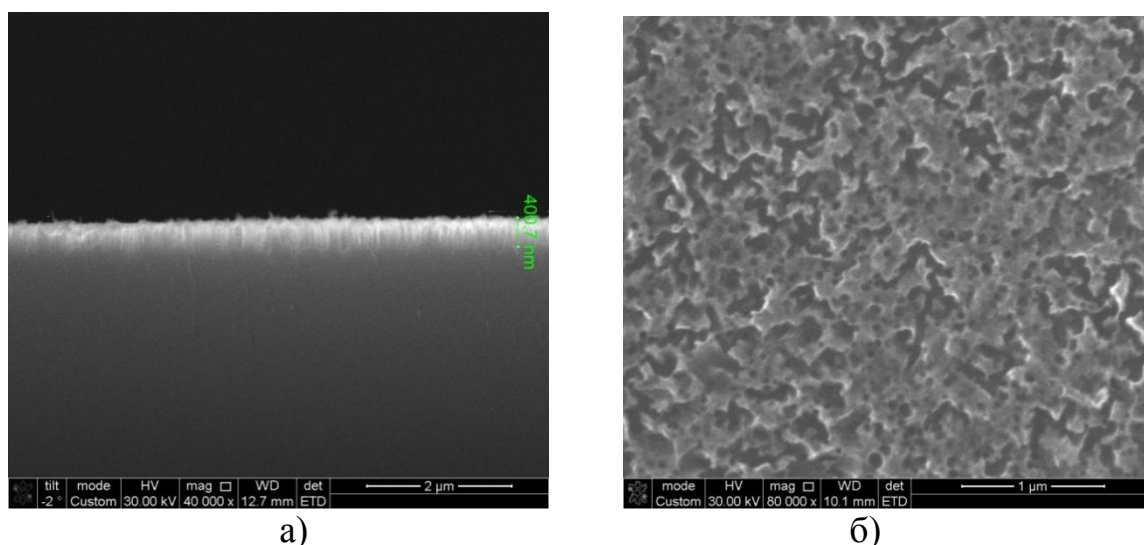
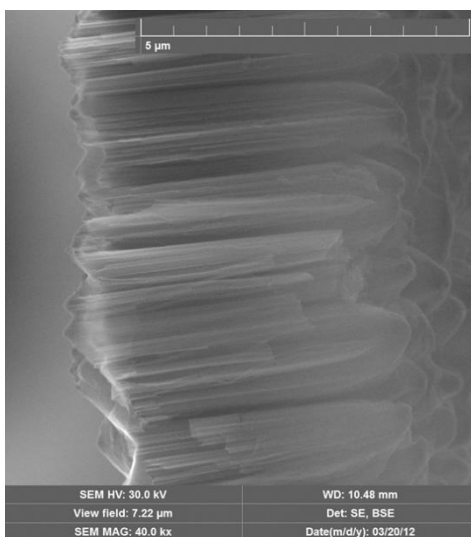


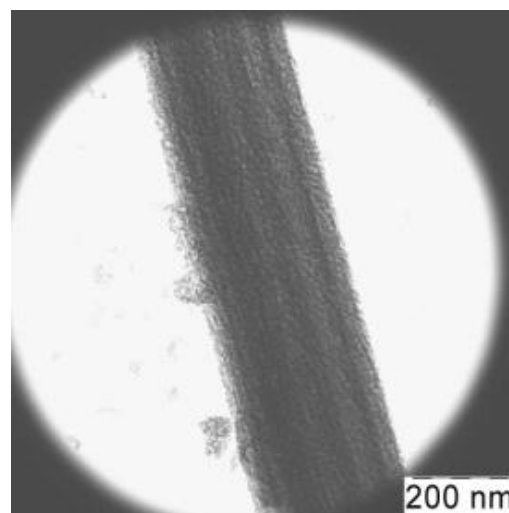
Рисунок 6.2 - Изображение СЭМ образца КНН полученного на подложке n-типа: скол поперечного сечения (а) и поверхности (б)

В проведенных экспериментах методами СЭМ и ПЭМ изучалась морфология поверхности КНН, сформированных на низкоомных подложках n- и p-типов. На рисунке 6.3 представлены изображения СЭМ (а) и ПЭМ (б) такого образца для подложки n-типа с удельным сопротивлением 1-5 мОм\*см и ориентацией поверхности (100). Видно, что КНН для таких подложек представляют собой массив параллельных цилиндров, перпендикулярных поверхности подложки (рисунок 6.3 а). Поверхность каждой отдельной нанонити характеризуется наношероховатостью с характерным масштабом 1-10 нм (см. рис.6.3 б). По-видимому, такая наношероховатость обусловлена процессом порообразования вследствие окрашивающего химического травления (stain etching). Последний процесс возможен как на этапе роста нанонитей в растворах плавиковой кислоты и перекиси водорода, так и после удаления остатков серебра в азотной кислоте. Высокая концентрация легирующей примеси увеличивает вероятность stain etching процесса. В результате последнего процесса поверхность нанонитей оказывалась покрытой пористым слоем, состоящем из нанокристаллов кремния с характерными размерами 1-10 нм. Известно, что в таких нанокристаллах реализуется квантовый размерный эффект, приводящий к увеличению ширины запрещенной зоны нанокристаллов и росту эффективности фотолюминесценции в видимом диапазоне спектра.

Аналогичные эффекты по влиянию процесса химического травления на морфологию поверхности кремниевых нанонитей наблюдались в образцах, полученных на подложках p-типа с удельным сопротивлением 1-5 мОм\*см и ориентацией поверхности (100). Типичные картины СЭМ и ПЭМ для таких образцов показаны на рисунке 6.4.



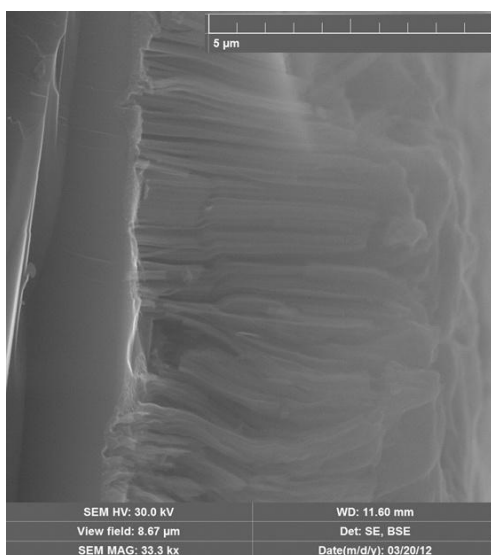
(a)



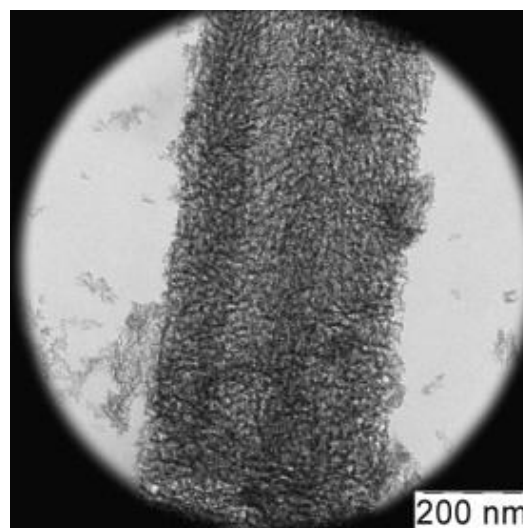
(б)

Рисунок 6.3 - Изображение СЭМ (а) и ПЭМ (б) образца КНН, выращенного на подложке n-типа с удельным сопротивлением 1-5 мОм\*см и ориентацией поверхности (100)

Из рисунка видно, что боковая поверхность нанонитей обладает еще более высокой пористостью, чем для образцов, сформированных на подложках n-типа. Это подтверждает сделанное предположение о протекании stain etching процесса, который, как известно, является локальным электрохимическим процессом порообразования, контролируемого положительно заряженными носителями заряда (дырками).



(a)



(б)

Рисунок 6.4 - Изображение СЭМ (а) и ПЭМ (б) образца КНН, выращенного на подложке p-типа с удельным сопротивлением 1-5 мОм\*см и ориентацией поверхности (100)

Для сравнения были также получены образцы КНН на монокристаллической кремниевой подложке р-типа с удельным сопротивлением  $10 \text{ мОм} \cdot \text{см}$  и кристаллографической ориентацией поверхности (110). Время нанесения частиц серебра составило 30 сек, время травления в электролите – 6 мин, процесс удаления оставшихся частиц серебра длился 15 мин. Визуально опытный образец с КНН представляет собой тонкую пленку темно коричневого - черного цвета на поверхности исходной подложки. На рисунке 6.5 приведены изображение СЭМ поперечного сечения этого образца и картина от обратно рассеянных электронов, сделанные на оборудовании Центра коллективного пользования (ЦКП) физического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова. На рисунке видно, что структура КНН представляет собой массив наклонных к поверхности нанонитей, высота которых составила  $1,3 \text{ мкм}$ , а диаметр отдельных нитей лежал в диапазоне  $50 \text{ нм} - 170 \text{ нм}$ . Наклон нитей к поверхности кремниевой подложки обусловлен преимущественным травлением материала в кристаллографическом направлении  $\{100\}$ .

Для получения КНН на поверхности монокристаллических кремниевых подложек различного типа проводимости с относительно высоким удельным сопротивлением  $10-40 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , также использовался метод МИХТ, подробно описанный в разделе 2 настоящей работы. МИХТ также проводилось в три этапа, состав основных необходимых для реализации метода не изменялись. Различались только такие параметры травления химического как концентрация перекиси водорода в электролитическом растворе и времена травления.

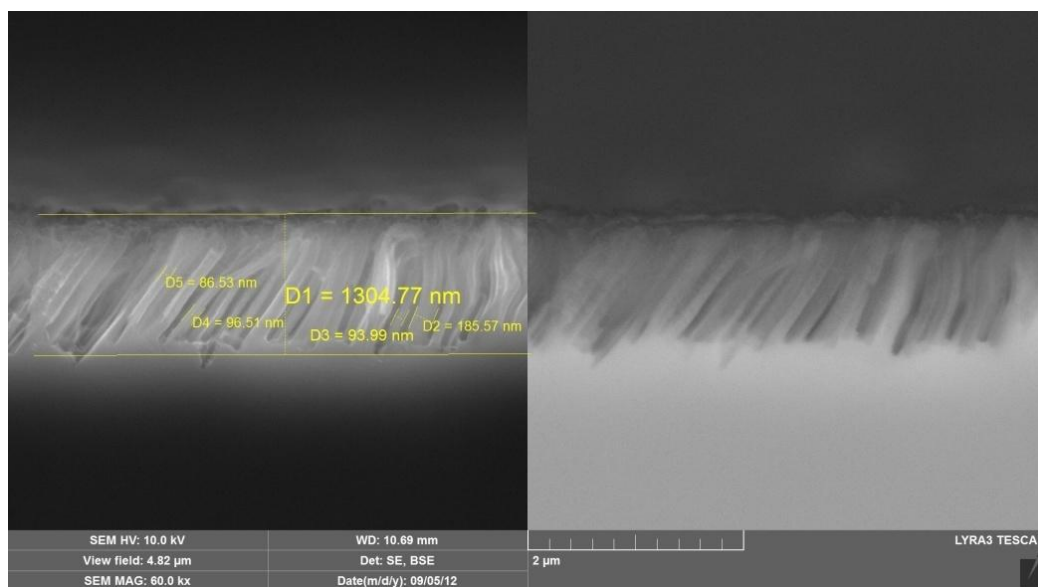


Рисунок 6.5 - Изображение СЭМ поверхности образца КНН, полученного на подложке р-типа с удельным сопротивлением  $10 \text{ мОм} \cdot \text{см}$  и ориентацией поверхности (110)

На рисунке 6.6 показан снимок СЭМ с высоким разрешением поперечного скола образца КНН, сформированного на монокристаллической кремниевой подложке р-типа, с удельным сопротивлением  $12 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  и



кристаллографической ориентацией (100). Представленное изображение позволяет четко рассмотреть структуру отдельно взятых нитей. Согласно данным электронной микроскопии, образец представляет собой вертикальный массив КНН на подложке. Диаметр кремниевых нитей составлял 10–200 нм, высота – 20-25 мкм. Сама морфология поверхности отдельных нитей представляет является пористой. Можно различить поры нанометрового размера на поверхности нитей от основания до кончиков.

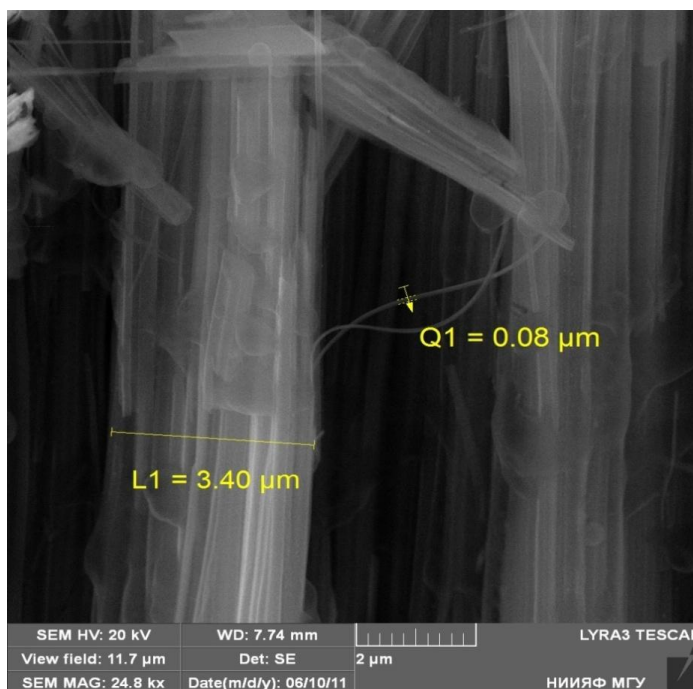


Рисунок 6.6 - Изображение отдельных кремниевых нанонитей в сканирующем электронном микроскопе

Также были сняты изображения отдельных нитей в просвечивающем электронном микроскопе (рисунки 6.7 а, б). Можно предположить, что неровностями на поверхности нити является тонкий слой ПК, который образовался в результате возникновения случайной разности потенциалов во время химического травления нитей. В таком случае, данные образцы будут обладать ФЛ в области 600-1000 нм. На рисунке 6.7 а можно различить частички серебра, которые осели на поверхность кремниевых нанонитей.

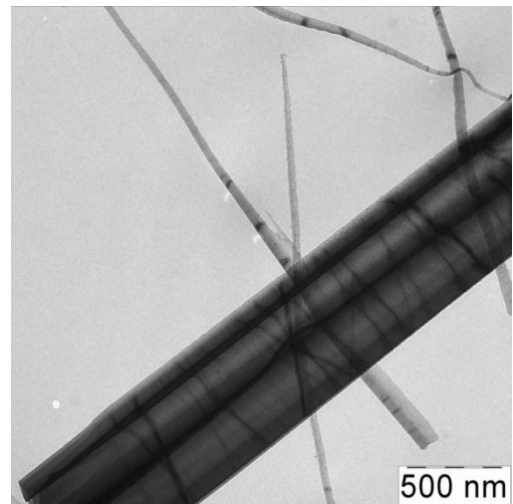
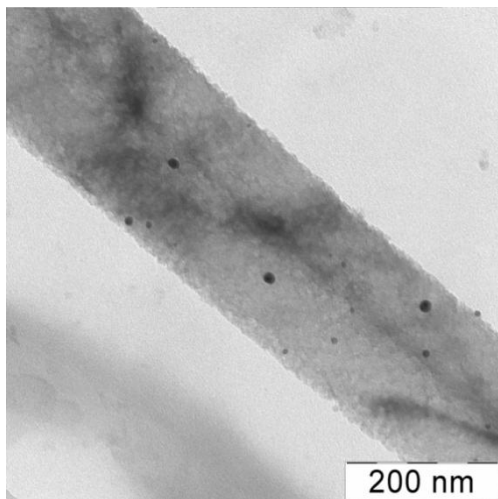


Рисунок 6.7 - Изображение отдельной кремниевой нанонити в просвечивающем электронном микроскопе: с частицами серебра (а), без частиц серебра (б)

Также в рамках проведения исследований по разработке оптимальных режимов получения КНН на высокоомных монокристаллических кремниевых подложках были эмпирически определены временные зависимости высоты и скорости роста кремниевых наноструктур. На рисунках 6.8 и 6.9 приведены эти зависимости для КНН, полученных на подложках р-типа с удельным сопротивлением 10 Ом\*см для наблюдения зависимости было использовано 8 разных времен формирования МИХТ, измерения высоты нанонитей производилось с помощью СЭМ. Из графиков следует, что временная зависимость высоты получаемых нитей имеет степенной характер и может быть описана следующим выражением:

$$L = Ct^\alpha \quad (6.1)$$

где  $L$  – высота КНН,  $t$  – время МИХТ, а  $C$  and  $\alpha$  – постоянные коэффициенты. Коэффициент  $\alpha$  был рассчитан из данных рисунка 6.8, его значение составило 0,75.

Из рисунка 6.9 видно, что скорость травления КНН,  $V$  падает со временем траления. Значение  $V$  можно легко рассчитать как производную  $L$  по времени (6.1):

$$V = dL/dt = \alpha Ct^{\alpha-1} \quad (6.2)$$

Отсюда следует, что  $V(t) = -0,25$ , что хорошо согласуется с уравнением (6.1).

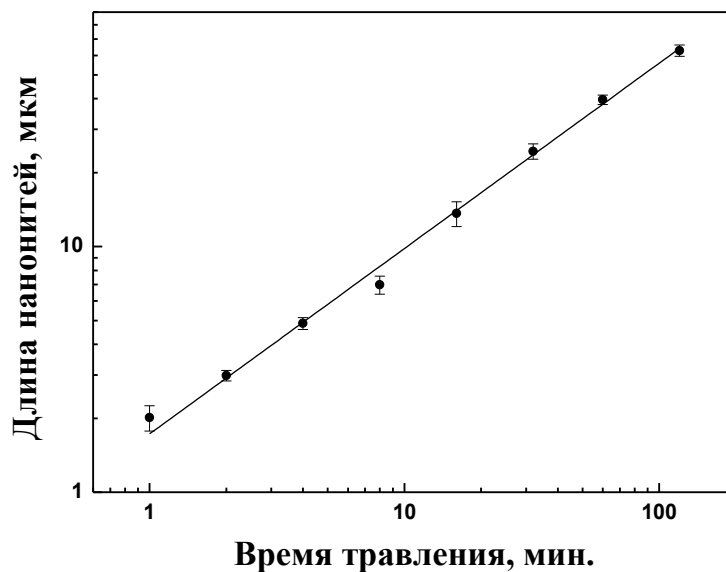


Рисунок 6.8 – График зависимости высоты КНН от времени МИХТ. Линия – аппроксимация экспериментальных значений степенной функции с показателем степени 0,75

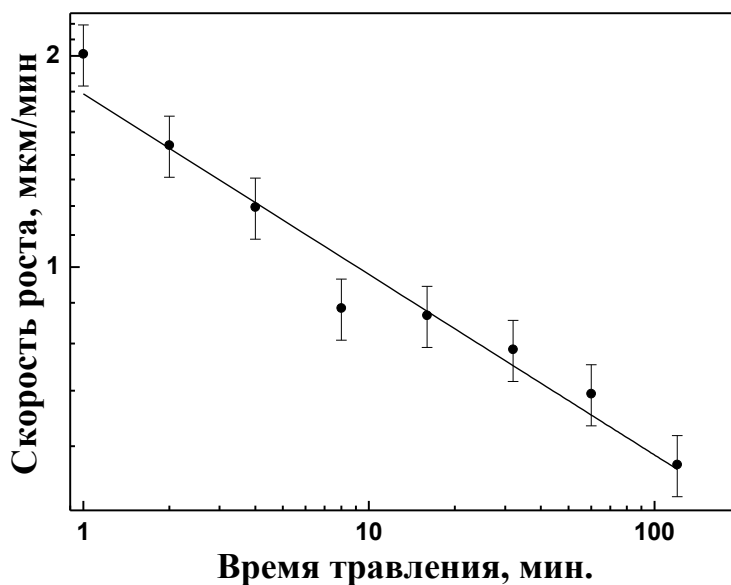


Рисунок 6.9 – График зависимости скорости травления от времени МИХТ. Линия – аппроксимация экспериментальных значений степенной функции с показателем степени -0,25

Уменьшение скорости травления со временем травления может быть объяснено диффузионно-контролируемым переносом ионов фтора из раствора электролита на границу раздела КНН/ c-Si, через массив КНН. Такое же

снижение скорости травления обычно наблюдается и для слоев пористого кремния, получаемых электрохимическим травлением.

## 6.2 Анализ спектров оптического отражения и пропускания образцов кремниевых нанонитей

### 6.2.1 Анализ спектров полного отражения слоев кремниевых нанонитей

На рисунке 6.10 приведены спектры полного отражения слоев КНН, приготовленных на подложках низколегированного кремния р-типа проводимости (КДБ, c-Si (100), 10-12 Ом\*см) при времени нанесения частиц серебра – 30 сек. Отметим, что согласно данным сканирующей электронной микроскопии такое покрытие состояло из наночастиц Ag, покрывающих поверхность подложки c-Si на 70-75%. Из рисунка видно, что уже при толщинах 75 нм происходит уменьшение коэффициента отражения в 2-4 раза по сравнению с подложкой c-Si.

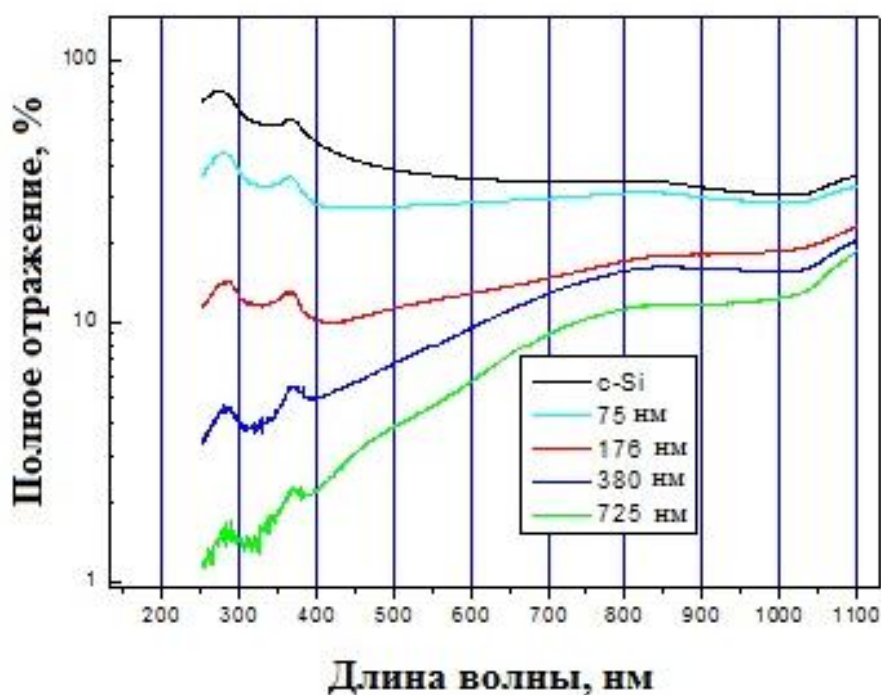


Рисунок 6.10 - Спектры коэффициента полного отражения слоев КНН разной толщины (длины нитей от 75 до 725 нм, указанной вблизи соответствующей кривой), приготовленных на подложках низколегированного кремния р-типа проводимости (КДБ, c-Si (100), 10-12 Ом\*см) при времени нанесения Ag – 30 секунд

Эффект снижения коэффициента отражения максимален для коротких длин волн 300-400 нм, где достигаются значения коэффициента отражения порядка 1-2%. При этом для слоя толщиной 75 нм имеет место практически монотонное снижение коэффициента отражения в диапазоне от 1000 до 400 нм

со значений менее 17% до 10%, что дает средний коэффициент отражения 14%. При толщине слоя КНН 725 нм значение среднего по указанному спектральному интервалу коэффициента отражения снижается до 8 %.

На рисунке 6.11 показаны зависимости коэффициента полного отражения слоев КНН от их длины для различных длин волн, полученные из анализа данных рисунка 6.10. Из зависимостей, приведенных на рисунке 6.11, видно, что наиболее значительно снижение коэффициента отражения по сравнению со значениями для подложки c-Si происходит при длине КНН 200-300 нм. В целом зависимость коэффициента отражения от длины КНН имеет монотонно спадающий вид с некоторой тенденцией к насыщению для больших длин волн (800-1000 нм).

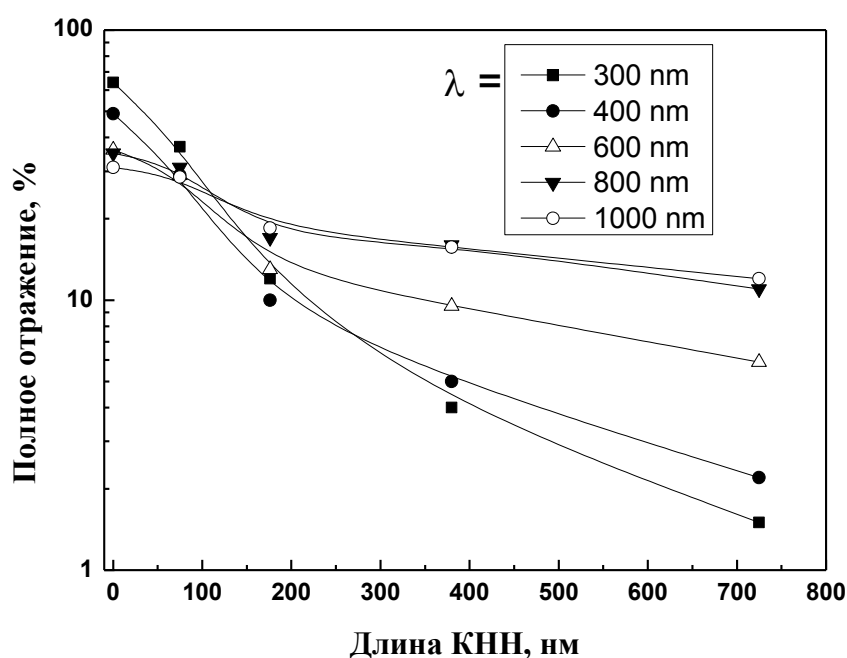


Рисунок 6.11 -. Зависимости коэффициента полного отражения слоев КНН для различных длин волн от 300 до 1000 нм (указанных вблизи соответствующей кривой) от их длины. Значение длины 0 соответствует исходной положке c-Si

На рисунках 6.12 и 6.13 приведены спектры коэффициента полного отражения слоев КНН, приготовленных на подложках низколегированного кремния p-типа проводимости (КДБ, c-Si (100), 10-12 Ом\*см) при времени нанесения Ag 90 сек, что согласно данным СЭМ приводит к росту плотности покрытия поверхности подложки серебром. Это приводит к уменьшению толщины КНН и росту средней пористости слоя КНН. Из сравнения данных рисунков 6.10-6.11 и 6.12 -6.13 видно, что увеличение времени, а значит и толщины слоя наночастиц Ag в 3 раза приводит к ослаблению спектральной зависимости отражения в области 400-1000 нм и к понижению среднего по спектру значения коэффициента отражения.

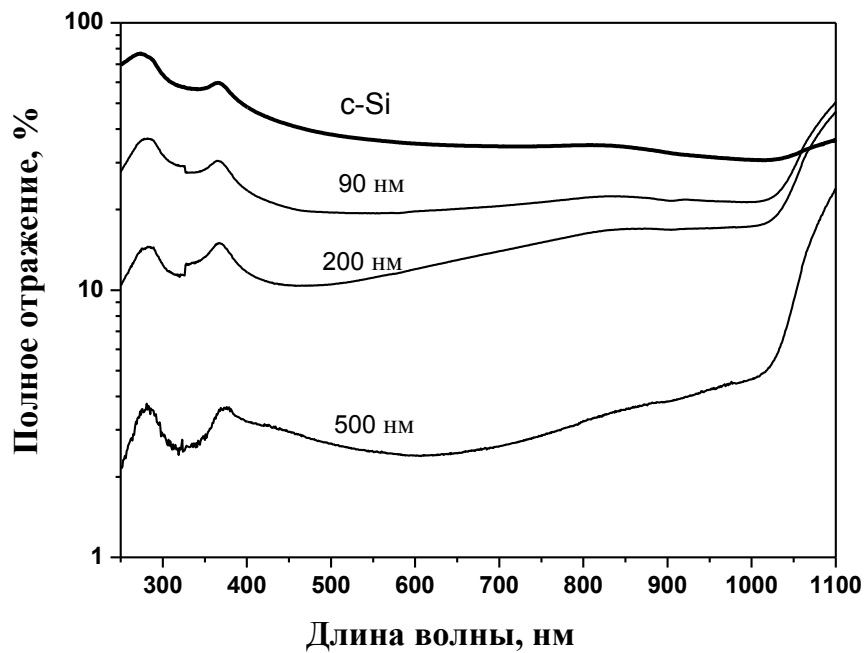


Рисунок 6.12 - Спектры коэффициента полного отражения слоев КНН с длиной нитей от 90 до 500 нм, приготовленных на подложках низколегированного кремния р-типа проводимости (КДБ, c-Si (100), 10-12 Ом\*см) при времени нанесения Ag – 90 секунд

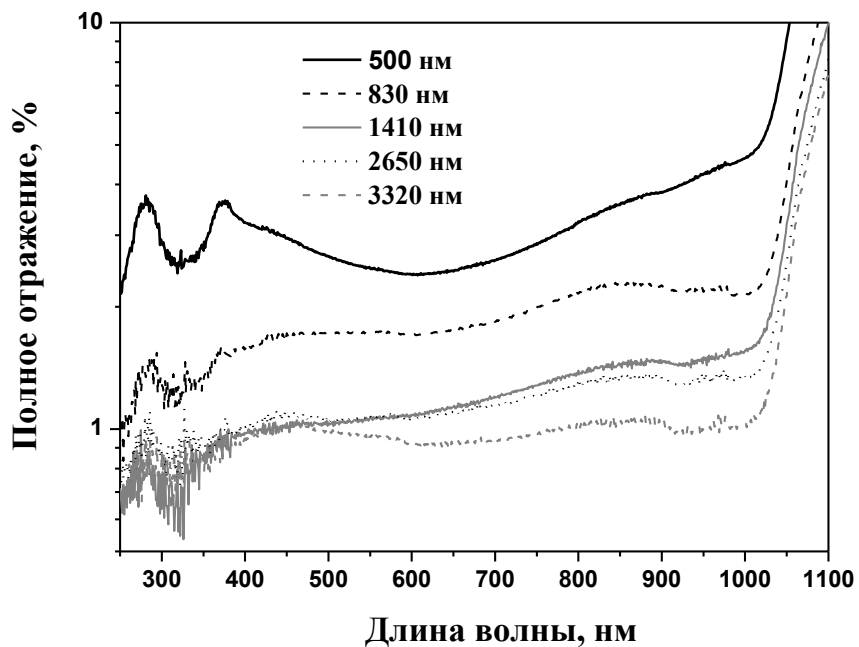


Рисунок 6.13 - Спектры коэффициента полного отражения слоев КНН с длиной нитей от 500 до 3320 нм, приготовленных на подложках низколегированного кремния р-типа проводимости (КДБ, c-Si (100), 10-12 Ом\*см) при времени нанесения Ag – 90 секунд

Так для длин КНН 500 нм средний коэффициент отражения снижается до 3,5 %, а для длины 1,4 мкм – становится около 1%. При этом для длин волн короче 500 нм значение коэффициента отражения составляют 0,5-1%. С ростом длины КНН от 1,4 до 3,3 мкм наблюдается дополнительное небольшое уменьшение коэффициента отражения, среднее по спектру значение которого приближается к величине 0,5 %.

На рисунке 6.14 показаны зависимости коэффициента полного отражения слоев КНН от их длины для различных длин волн, полученные из анализа данных рисунков 3 и 4. Из зависимостей, приведенных на рис.6.14, видно монотонное снижение коэффициента отражения по сравнению со значениями для подложки c-Si с ростом длины КНН от 90 нм до 3,3 мкм. В целом зависимость коэффициента отражения от длины КНН имеет характер сходный с зависимостью для меньших времен нанесения серебра (рисунок 6.11), однако спектральное различие коэффициента полного отражения проявляется гораздо меньше.

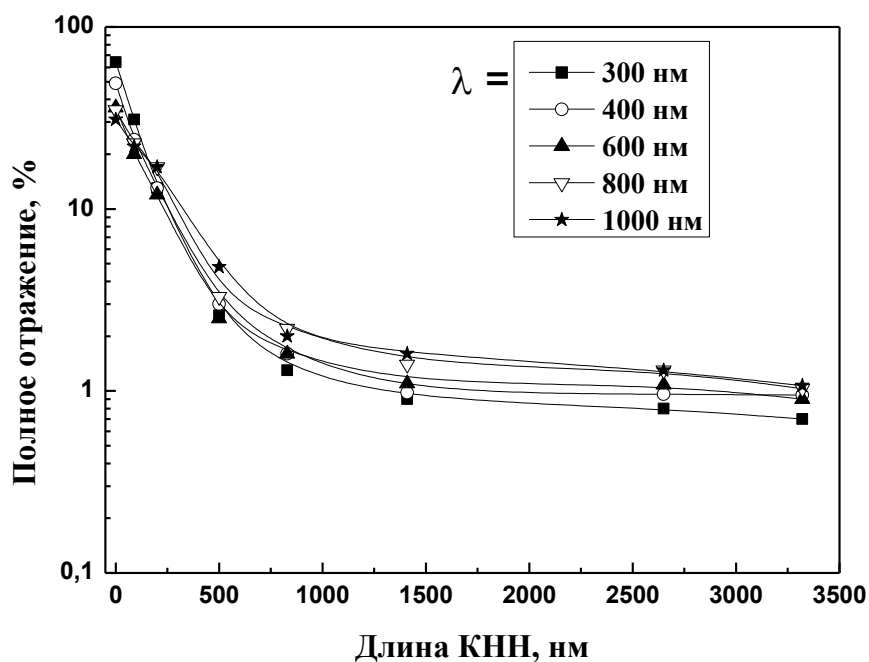


Рисунок 6.14 - Зависимости коэффициента полного отражения слоев КНН для различных длин волн от 300 до 1000 нм от их длины. Значение длины 0 нм соответствует исходной положке c-Si. Слои приготовлены на подложках низколегированного кремния р-типа проводимости (КДБ, c-Si (100), 10-12 Ом\*см) при времени нанесения Ag – 90 секунд

Таким образом, увеличение времени нанесения серебряных наночастиц, выполняющих роль затравок процесса химического травления кремниевых нанонитей, приводит как к уменьшению абсолютных значений коэффициента полного отражения, так и ослаблению его спектральной зависимости. Все это улучшает свойства КНН как антиотражающего покрытия для солнечных элементов. Отметим, что достаточно низкое значение коэффициента отражения

порядка 10% достигается уже для значений толщин слоев КНН 200 нм, что соответствует существующим стандартам, используемым в технологии изготовления кремниевых солнечных элементов. В то же время, минимальное значение среднего по спектру коэффициента полного отражения порядка и менее 1% реализуется для слоев КНН толщиной более 1 мкм, что в несколько раз превышает обычно используемые толщины антиотражающих покрытий. Поэтому для эффективного применения слоев КНН такой толщины необходим тщательный учет потерь света и, по-видимому, использование других свойств кремниевых нанонитей по переизлучению и разделению фотовозбужденных носителей заряда.

### 6.2.2 Анализ спектров зеркального отражения слоев кремниевых нанонитей

На рисунке 6.15 приведены спектры зеркального отражения слоя КНН на подложке низколегированного кремния р-типа проводимости (КДБ, c-Si (100), 10-12 Ом\*см) при времени нанесения Ag – 90 сек и времени травления 3 мин. Толщина слоя КНН составляла 600 нм. Из рисунка видно, что коэффициент зеркального отражения слоя КНН не превышает 0.5% в спектральной области от 200 до 1000 нм. При этом минимальные значения отражения наблюдаются при малых углах падения.

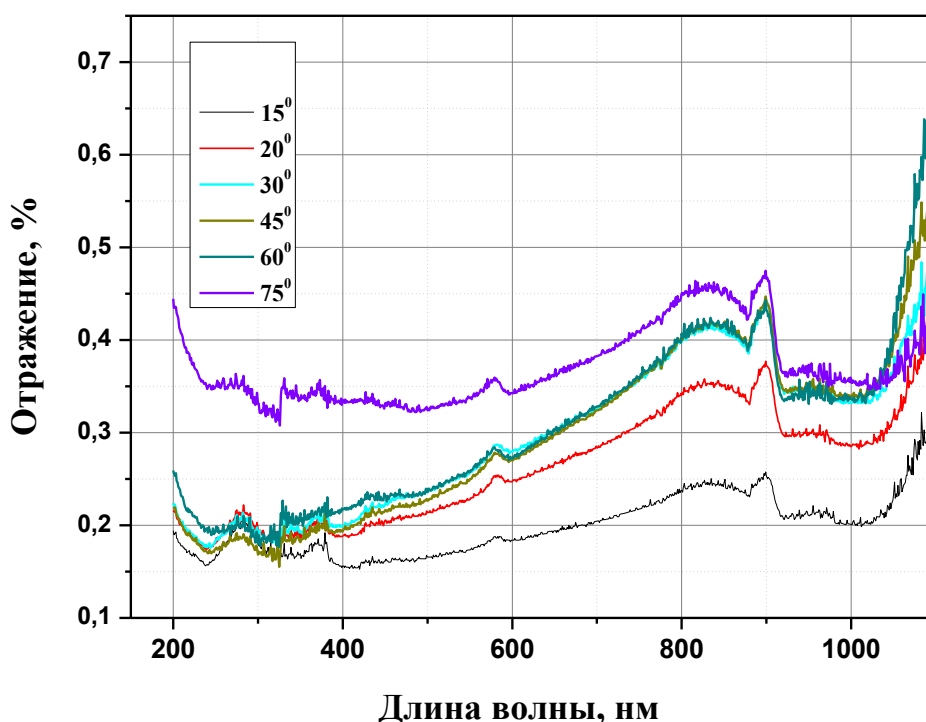


Рисунок 6.15 - Спектры коэффициента зеркального отражения слоя КНН толщиной 600 нм при различных углах падения. Образец приготовлен на подложке низколегированного кремния р-типа проводимости (КДБ, c-Si (100), 10-12 Ом\*см) при времени нанесения Ag – 90 сек и времени травления 3 мин



В целом, величина коэффициента отражения слабо зависит от угла падения в интервале от 15 до 70 градусов. Незначительный рост зеркального отражения с крайне малых значений 0,15-0,2% до величины 0,4% регистрируется в спектрально области 200-800 нм при углах падения 75%, что соответствует практически скользящему падению света на образец.

Отметим, что для кристаллического кремния значения коэффициента отражения света при таких углах падения могут достигать 80%. Таким образом, результаты, полученные для КНН, указывают на их преимущества как антиотражающих покрытий, сохраняющих свои свойства при различных углах падения света.

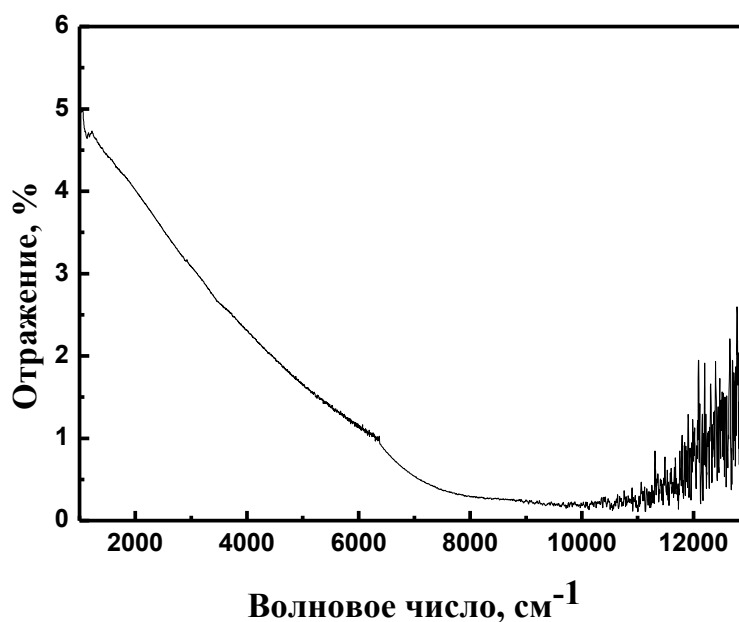


Рисунок 6.16 - Спектр коэффициента зеркального отражения (при угле падения 15 град.) слоя КНН толщиной порядка 500 нм, сформированного на поверхности р-п перехода глубиной 1,5 мкм, при времени осаждения Ag - 60 сек, а времени травления – 25 мин

Спектры зеркального отражения слоя КНН толщиной порядка 500 нм, сформированного на поверхности р-п перехода глубиной 1,5 мкм, приведены на рисунке 6.16. Они демонстрируют крайне низкое значение коэффициента отражения слоя КНН, который даже в ИК области с длиной волны от 5 до 1,5 мкм составляет 1-5 %, а в области с длинами волн от 1 до 0,8 мкм не превышает 0,5%.

### 6.2.3 Анализ спектров пропускания слоев кремниевых нанонитей

Как видно из рисунка 6.17, спектры пропускания слоев КНН сильно модифицируются по сравнению с подложкой с-Si. В частности, наблюдается практически монотонное уменьшение пропускания в области длин волн менее 2 мкм. В целом КНН очень слабо пропускают в ближнем ИК диапазоне спектра,

однако демонстрируют просветляющие свойства в среднем ИК диапазоне. Действительно, в диапазоне  $1000-4000 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует  $10-2,5 \text{ мкм}$ , коэффициент пропускания кремниевой подложки со слоем КНН толщиной  $1,5-2,5 \text{ мкм}$  возрастает на  $10-15\%$ . Полученный результат может быть объяснен уменьшением количества вещества в слое КНН по сравнению с исходной подложкой, то есть большой эффективной пористостью слоя КНН.

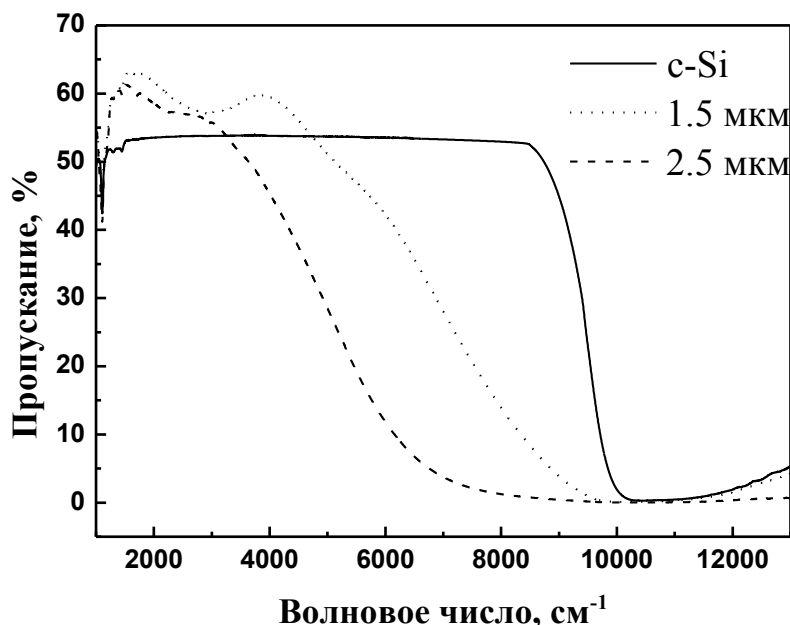


Рисунок 6.17 - Спектры пропускания отражения слоев КНН с длиной нитей  $1,5$  и  $2,5 \text{ мкм}$  и соответствующей подложки низколегированного кремния р-типа проводимости (КДБ, c-Si (100),  $10-12 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ )

### 6.3 Анализ спектров комбинационного рассеяния света образцов кремниевых нанонитей

На рисунке 6.18 показан спектр комбинационного рассеяния света образцов кремниевых нанонитей высотой  $355$  и  $423 \text{ нм}$  и исходной подложки. Образцы КНН были получены поверхности  $n^+$  слоя структуры с p-n переходом глубиной  $1 \text{ мкм}$ , время осаждения частиц Ag составляло  $30$  секунд, времена химического травления –  $2$  и  $4$  минуты соответственно. Из рисунка видно, что в спектрах присутствует пик на частоте  $520 \text{ см}^{-1}$  и интенсивность КРС сильно возрастает для образцов КНН сравнении с соответствующим значением для подложки c-Si. Усиление КРС для образца с высотой  $423 \text{ нм}$  больше чем, соответствующее значение для более коротких КНН. Этот рост эффективности процессов КРС может быть объяснен увеличением локального поля в КНН по сравнению с c-Si вследствие частичной локализации света. Для количественного описания данного эффекта рассмотрим время взаимодействия излучения с веществом, которое можно оценить используя формулы (5.1) и (5.2) (см. раздел 5), аналогично оценке для многослойных структур на основе слоев ПК. В результате для данного образца высотой  $423 \text{ нм}$  время взаимодействия фотона с веществом оказывается увеличенным с  $5,6 \text{ пс}$  в исходной подложке до

11,3 нс в слое КНН. Таким образом, увеличение времени взаимодействия света с веществом в исследуемых структурах кремниевых нанонитей достигает 100 раз. Столь значительная величина может быть интерпретирована как проявления эффекта локализации (замедления) света в диэлектрически неоднородной среде вследствие многократного отражения от флуктуаций показателя преломления.

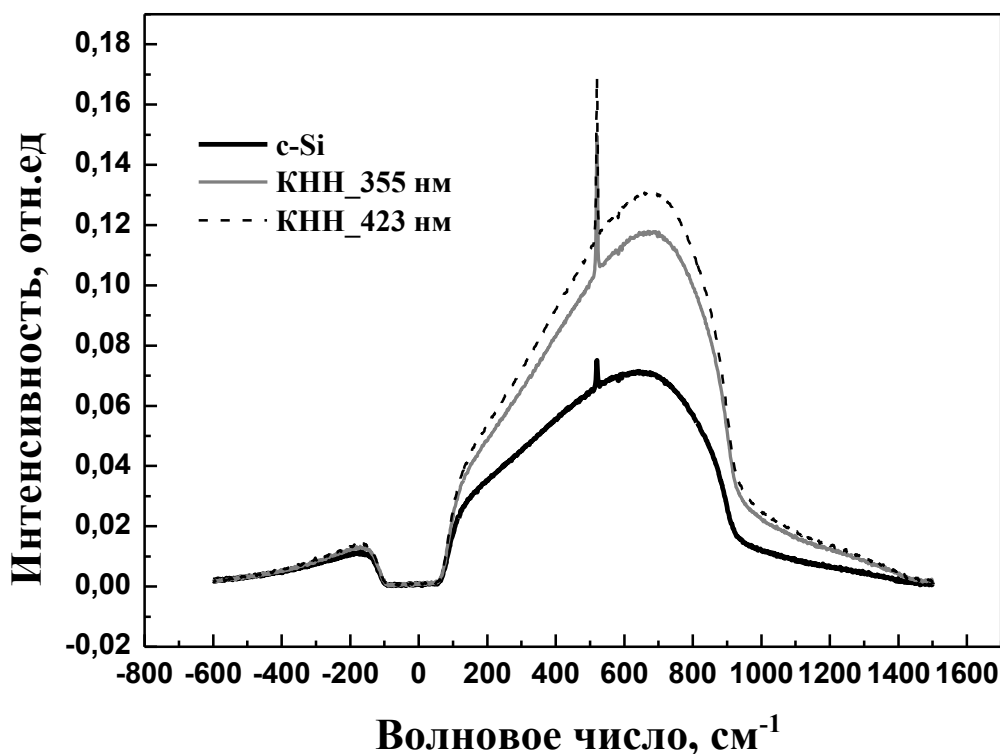


Рисунок 6.18 – Спектры комбинационного рассеяния света образцов КНН высотой 355 и 423 нм, полученных на поверхности структуры с p-n переходом с глубиной залегания 1 мкм (время нанесения Ag- 30 секунд, времена травления 2 и 4 минуты соответственно) и исходной подложки

#### 6.4 Исследование фотовольтаических свойств слоев и солнечных элементов на основе кремниевых нанонитей

##### 6.4.1 Измерение характеристик солнечных элементов с антиотражающими покрытиями из кремниевых нанонитей

В разделе 2 настоящей работы, подробно описана технология изготовления солнечных элементов с антиотражающим покрытием из КНН.

На рисунке 6.19 приведена вольт-амперная характеристика исходного солнечного элемента без антиотражающего покрытия и солнечного элемента с антиотражающим покрытием из КНН. Для упрощения расчетов СЭ делался площадью 1см<sup>2</sup>. Из рисунка видно, что фототок солнечного элемента после образования слоя КНН возрастает в более чем 2 раза с 14 мА/см<sup>2</sup> до 31 мА/см<sup>2</sup>.

Фактор заполнения почти не изменяется, и остается на уровне 0,67 напряжение холостого хода также остается почти неизменным 0,49 В. Анализ данных ВАХ позволяет говорить о том, что КПД СЭ с антиотражающим покрытием из КНН возрастает с 4,3% до 7,5%, почти в 2 раза.

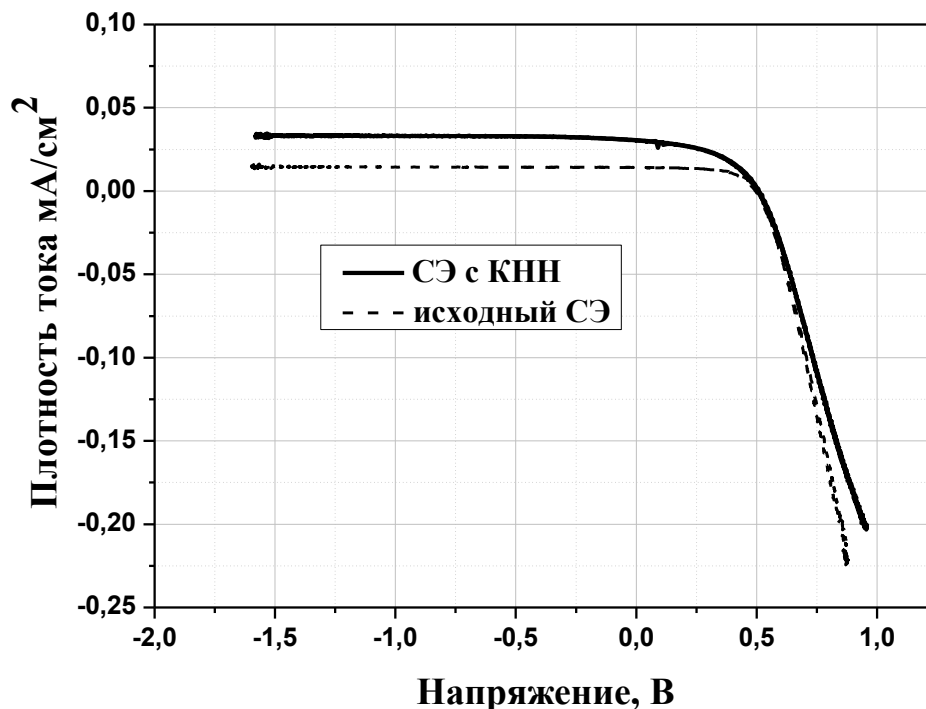


Рисунок 6.19 – Вольт -амперные характеристики исходного солнечного элемента и СЭ с антиотражающим покрытием из слоя КНН

На рисунке 4.13 приведены спектральные характеристики исходного кремниевого СЭ и СЭ с антиотражающим покрытием из КНН. Из данных спектральных характеристик видно, что значения коэффициента сбора для образца СЭ с антиотражающим покрытием из КНН в среднем на 8% выше, чем у исходного кремниевого кристаллического СЭ во всем оптическом диапазоне от 400 до 1150 нм. Это может быть объяснено наличием эффектов локализации света в структурах КНН, который рассматривался при анализе спектров КНН, и эффекта переизлучения света за счет квантово-размерного ограничения в нанокристаллах на пористой поверхности КНН.

В настоящее время в промышленных СЭ применяются традиционные тонкопленочные антиотражающие покрытия, создание которых требует специальных условий и использования дорогого в обслуживании вакуумного оборудования. Создание же при помощи метода МИХТ антиотражающих покрытий на поверхности СЭ из кремния, таких больших энергетических и экономических затрат не требует. Из чего следует вывод о перспективности промышленного использования данных наноструктур в качестве недорогой и

эффективной альтернативной технологией создания антиотражающих покрытий для кремниевых кристаллических СЭ.

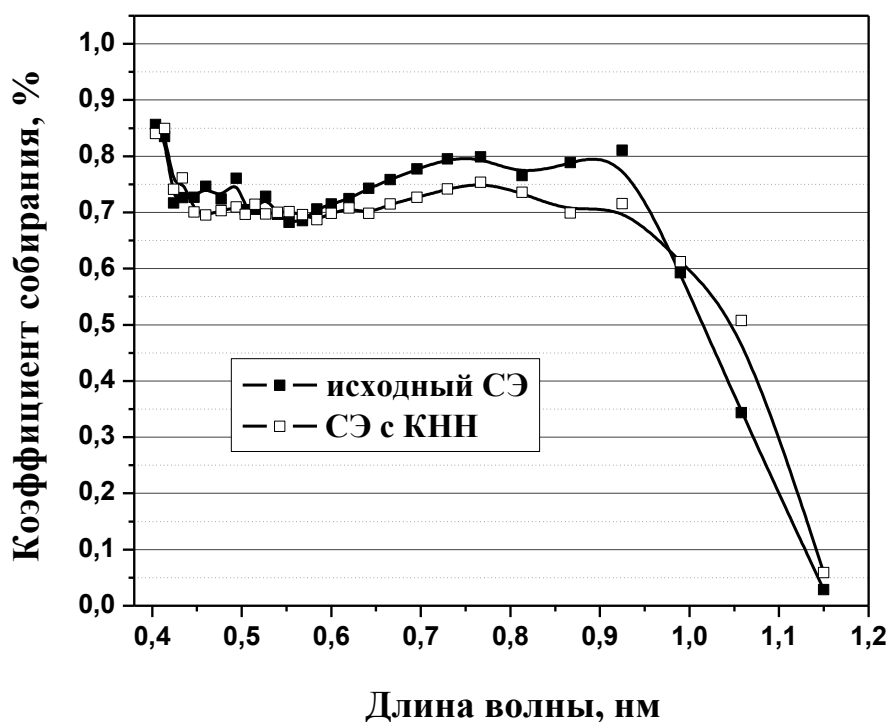


Рисунок 6.20 – Спектральные характеристики исходного кремниевого СЭ и СЭ с антиотражающим покрытием из КНН

#### 6.4.2 Измерение характеристик солнечных элементов на основе кремниевых нанонитей и пленок ZnO, легированных алюминием

В настоящей работе в качестве практического применения результатов исследования свойств КНН предлагается также использовать данный материал в качестве рабочего материала для солнечных элементов нового поколения. В разделе 1 были рассмотрены разные варианты использования КНН в гибридных СЭ, предлагаемые исследователями из разных стран. Во многих работах предлагается создание разделяющего заряды поля за счет КНН, выращенных на подложке с проводимостью р-типа и заполняющего пространство между нитями проводящего полимера с проводимостью n-типа. Как показывает практика, полимеры не надежны по причине быстрой деградации их выойств, поэтому использование прозрачных проводящих оксидов металлов, таких как цинк или олово, в качестве полупроводника n-типа в структуре наноструктурированного СЭ нового поколения кажется наиболее перспективной идеей. В разделе 2 (см. п.п.2.7) была подробно описана технология создания таких СЭ элементов.

Слой КНН был сформирован методом МИХТ при времени осаждения частиц серебра в течение 45 с, и времени травления в кислотном растворе

равном 1 минуте. Толщина слоя КНН составила 0,5 мкм, средняя толщина слоя AZO – 0,47 мкм, площадь солнечных элементов – 0,225 см<sup>2</sup>. Для растворения мелких неровностей на поверхности КНН, и таким образом достижения эффекта сглаживания были изготовлены СЭ, слой КНН которых перед осаждением слоя AZO обрабатывался в растворе тетраметил –аммоний гидроксида (tetramethylammonium hydroxide - ТМАН).

На рисунке 6.20 приведена ВАХ солнечных элементов на основе КНН и слоя AZO, обработанного в растворе ТМАН и не обработанного. Из рисунка видно что фотоэлектрические параметры солнечного элемента, химически обработанного в растворе ТМАН выше чем у не обработанного, КПД фотопреобразователей составили 6,9% и 3,8% соответственно. I<sub>кз</sub> СЭ со слоем КНН, обработанных в растворе ТМАН в почти в 4 раза выше чем у СЭ без дополнительной обработки, и составляет 17,6 мА. Данный факт можно объяснить тем, что при сглаживании поверхности слоя КНН, удаляется большинство неровностей и шероховатостей, которые в свою очередь могут быть причиной неравномерного осаждения пленки AZO. Чем ровнее поверхность, на которую осаждается пленка AZO, тем больше вероятность равномерного распределения этого материала в пространстве между отдельными КНН.

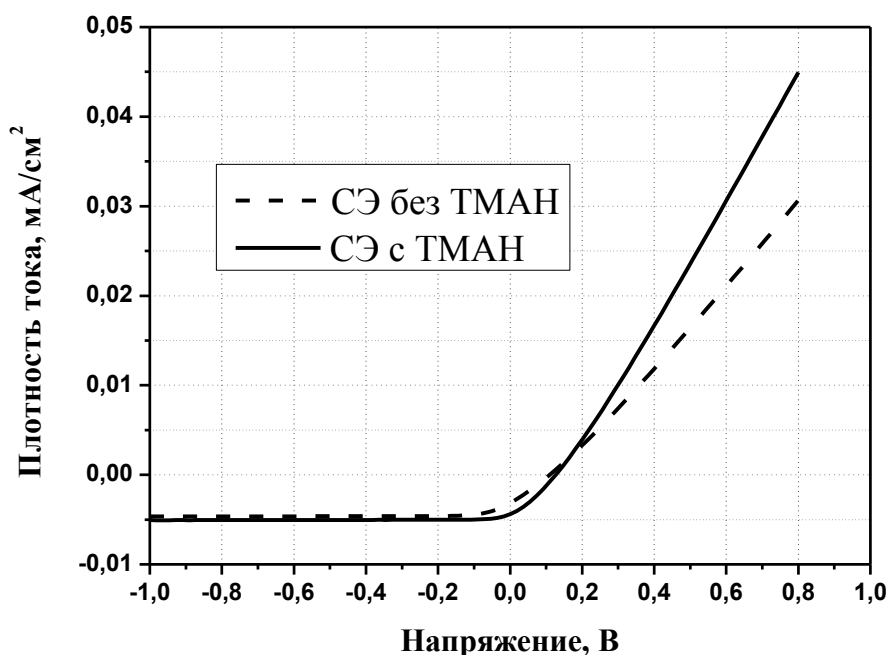


Рисунок 6.20 – Вольт -амперные характеристики исходного солнечного элемента и СЭ с антиотражающим покрытием из слоя КНН [167]

К сожалению, образцы СЭ с КНН толщиной более 0,5 мкм положительных результатов не показали, что не удивительно, потому что чем толще слой нанонитей тем большее значение сопротивления в них и зарядам придется преодолевать большее расстояние по пористой поверхности нити.

Наряду с измерениями ВАХ СЭ на основе КНН и AZO, также были проведены измерения электрических характеристик структуры методом EBIC. На рисунке 6.21 показан СЭМ изображение результатов измерения проводимости методом EBIC в виде поперечного скола образца СЭ. Видно, что осаждение атомов оксида цинка происходило как на поверхности КНН, так и в пространстве между ними. В целом, согласно результатам EBIC измерений КНН высотой не больше 0,5 мкм хорошо проводят электричество и могут участвовать в процессе разделения зарядов, а значит, и быть использованы для создания СЭ нового поколения. Из-за склонности к слипанию верхних кончиков, высокое сопротивление толстых слоев КНН (толще 0,5 мкм) становится еще больше. Так как нанонити слипаются в большие объединения атомы AZO, осаждаемого в ALD реакторе, не проникают в пространство между ними, что приводит образованию барьера диэлектрик-полупроводник, вместо р-п перехода.

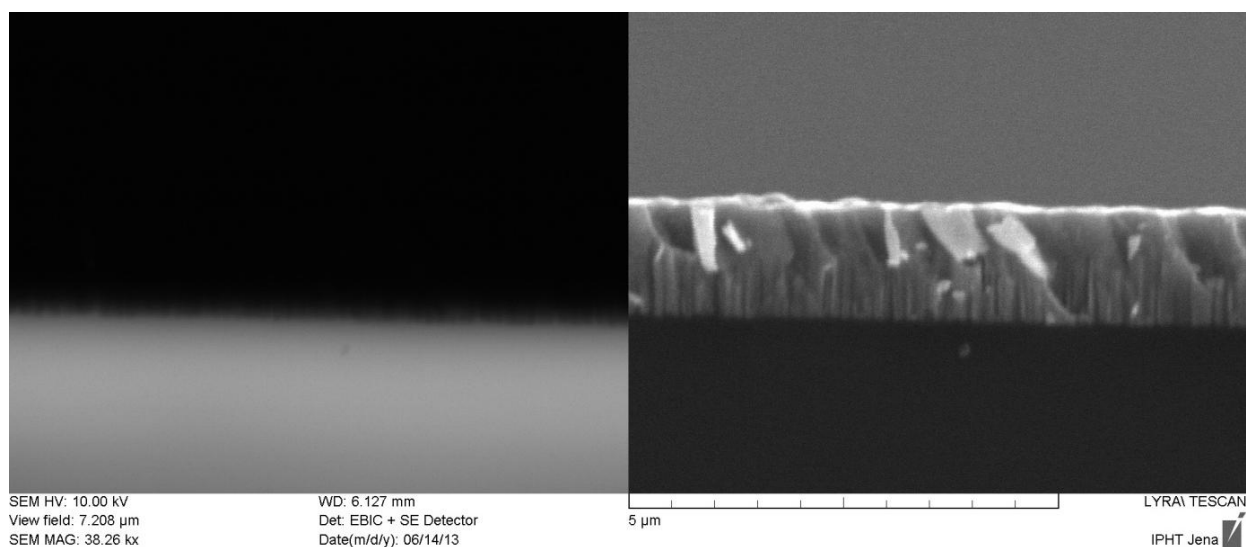


Рисунок 6.21 - Результаты измерения проводимости методом EBIC в виде СЭМ изображений поперечного скола образца СЭ на основе КНН и AZO, с КПД 3,8%

### Выводы к разделу 6

В результате выполненных экспериментов были определены оптимальные условия получения кремниевых нанонитей на низкоомных и высокоомных монокристаллических кремниевых подложках различного типа проводимости. Были найдены оптимальные режимы травления, при которых формировались нанонити заданной длины от 0,1 до 50 мкм и поперечных размеров от 10 до 200 нм. Проведенный анализ данных литературы и оптических свойств полученных образцов показал, что для использования в фотовольтаике оптимальными являются слои нанонитей толщиной не более 0,5 мкм со средними диаметрами порядка 100 нм.

Представлены результаты исследования структурных и оптических свойств КНН получаемых методом МИХТ. Было обнаружено значительное

уменьшение коэффициента отражения кремниевых подложек после формирования на них даже тонких порядка 0,1-0,5 мкм слоев кремниевых нанонитей.

Были изготовлены СЭ с антиотражающим покрытием из КНН и исследованы их фотоэлектрические свойства. Установлено, что использование антоотражающего покрытия из КНН на поверхности монокристаллического кремниевого СЭ приводит к увеличению фототока и КПД фотопреобразователя в 2 раза.

Были изготовлены СЭ на основе слоя КНН и AZO и исследованы их электрические свойства, которые подтверждают возможность создания СЭ нового поколения. КПД лучшего образца СЭ на основе слоев КНН и AZO составил 6,9%, при этом важным технологическим, пунктом, влияющим на выходные параметры готового СЭ, оказалась процедура сглаживания шероховатостей на поверхности КНН, заключающаяся в ее предварительной химической обработке в растворе ТМАН.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены следующие основные результаты:

1. Выявлены основные закономерности зависимости оптических и электрических свойств слоев с нанокристаллами кремния со средними размерами 4-5 нм, получаемых методом окрашивающего травления пленок аморфного кремния, предварительно кристаллизованных быстрым термическим отжигом от их структурных особенностей. Проведено сравнение с аналогичными свойствами пленок пористого кремния, получаемых стандартным электрохимическим травлением. Для тонких пленок с нанокристаллами кремния в аморфной матрице с высокой пористостью, так же как и для пленок пористого кремния, наблюдалась эффективная люминесценция в оптическом диапазоне 550-950 нм.

2. Выяснено, что значения электрического сопротивления высокопористых пленок с нанокристаллами кремния в аморфной матрице лежат в пределах от 1 Ом – 1 кОм  $\pm$  0,01 Ом, что совпадает с диапазоном значений этих величин для пленок пористого кремния, получаемых в результате электрохимического травления поверхности монокристаллических пластин кремния. Достаточно высокое сопротивление высокопористых пленок с нанокристаллами кремния в аморфной матрице приводит к затруднению эффективной инжекции носителей заряда, и как следствие, к отсутствию сигнала электролюминесценции.

3. Разработана методика изготовления нанокompозитных покрытий, представляющие собой кремниевые нанокристаллы в полимерной матрице, обладающие эффективной и стабильной фотолюминесценцией в оптическом диапазоне 550-950 нм. Предложена и проверена экспериментально возможность использования полученных нанокompозитных пленок в качестве конвертеров УФ излучения для повышения эффективности кремниевых кристаллических солнечных элементов. Фототок солнечных элементов после нанесения композитного покрытия возрастает в среднем на 10% при освещении светом УФ диапазона спектра. Использование таких конвертеров УФ излучения для кристаллических кремниевых солнечных элементов позволяет повысить их исходную эффективность на 2%.

4. Исследованы оптические свойства многослойных структур на основе пористого кремния, обладающих свойствами одномерных фотонных кристаллов. Установлено, что путём изменения угла падения возбуждающего излучения, можно сдвигать положение фотонной запрещенной зоны структуры.

5. Моделирование процессов комбинационного рассеяния света в многослойных структурах с нанокристаллами кремния с использованием приближения эффективной среды и модели осциллирующих диполей, позволило выявить причину резонансного увеличения эффективности сигнала КРС, которая заключалась в частичной локализации возбуждающего излучения при попадании его частоты на край фотонной запрещенной зоны анализируемых многослойных структур.

6. Экспериментально обнаружено, что для многослойных структур на основе слоев пористого кремния время взаимодействия с излучением может возрастать более чем в 400 раз по сравнению этого параметра для пластин монокристаллического кремния. Эффект увеличения времени взаимодействия, приводящий к увеличению сигналов комбинационного рассеяния и фотолюминесценции, можно использовать для создания новых типов сенсоров на активные молекулы, внедренные в пористую матрицу, а также новых светоизлучающих устройств на основе кремния.

7. Установлены оптимальные режимы металл–индуцированного химического травления для формирования нанонити заданной длины от 0,1 до 50 мкм и поперечных размеров от 10 до 200 нм: время нанесения слоя наночастиц серебра на поверхность монокристаллического кремния  $15-60 \pm 0,01$  секунд, время роста структур кремниевых нанонитей  $3 - 60 \pm 0,01$  минут являются. Проведенный анализ данных литературы и оптических свойств полученных образцов показал, что для использования в фотовольтаике оптимальными являются слои нанонитей толщиной не более 0,5 мкм со средними диаметрами порядка 100 нм.

8. Обнаружено значительное уменьшение коэффициента отражения кремниевых подложек после формирования на них даже тонких порядка 0,1-0,5 мкм слоев кремниевых нанонитей. Экспериментально показано, что низкое (<3-5%), почти не зависящее от угла падения света отражение позволяет использовать нанонити в качестве антиотражающих покрытий для солнечных элементов. Установлено, что использование кремниевых нанонитей в качестве антиотражающего покрытия для солнечных элементов из кристаллического кремния к увеличению исходных значений фототока и КПД фотопреобразователя в 2 раза. Данный результат имеет очень большую практическую значимость, так как метод металл- индуцированного химического травления является менее затратным и более выгодным по сравнению с промышленными методами создания антиотражающих покрытий для солнечных элементов, требующих использования дорогостоящего вакуумного оборудования.

9. Изготовлены солнечные элементы нового поколения на основе слоя структур кремниевых нанонитей и слоев проводящего оксида цинка, легированного алюминием. КПД лучших образцов солнечных элементов на основе слоев кремниевых нанонитей и оксида цинка, легированного алюминием, составил 6,9%. Экспериментально установлено, что важным технологическим этапом, влияющим на выходные параметры готовых солнечных элементов является процедура сглаживания шероховатостей на поверхности кремниевых нанонитей с помощью химической обработки в растворе тетраметил-аммоний гидроксида (ТМАН).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Aspnes D.E., Theeten J.B., Hottier F. Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry // *Phys. Rev. B.* – 1979. – Vol.20, -№ 8. – P.3292-3302.
- 2 Bergman D.J. The dielectric constant of a composite material – A problem in classical physics // *Physics Reports.* – 1978. – Vol.43, № 9. – P.377-407.
- 3 Bergman D.J. Rigorous bounds for the complex dielectric constant of a two-component composite // *Annals of Physics.* – 1982. – Vol.138, № 1. – P.78-114.
- 4 Виноградов А. П. Электродинамика композитных материалов. –М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 208 с.
- 5 Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Оптические свойства нанокompозитов на основе пористых систем // *УФН.* – 2007. – Вып.6. – С.619-638.
- 6 Кашкаров П.К., Тимошенко В.Ю. Оптика твёрдого тела и систем пониженной размерности. – М.: Физический факультет МГУ, 2009. – 189 с.
- 7 Bruggeman D.A.G. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen // *Ann. Phys. (Leipzig).* - 1935, -Vol. 24, - P. 634–664.
- 8 Furman Sh. A., Tikhonravov A.V. Basics of optics of multilayer systems. – Paris: ADAGP, 1992. - 245 p.
- 9 Тихонравов А.В. О методе синтеза оптических покрытий, использующем необходимые условия оптимальности // *Вестник МГУ, сер. физика-астрономия.* – 1982. -Вып. 23, № 6, -С. 91-93.
- 10 Baumeister P. Evaluation of the solutions of two design problems presented at the 1998 Optical Interference Coatings Conference // *Applied Optics.* -2000. - Vol.39, -P. 2230-2234.
- 11 Wenshan C., Shalaev V. Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications. Springer, 2010.- 233 p.
- 12 Wang M, Pan N. Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials // *Materials Science and Engineering: Reports.* -2008. –Vol.63, №1. -P.1-30.
- 13 Tinga, W.R., Voss W.A.G., Blossey D.F. Generalized approach to multiphase dielectric mixture theory // *J. Appl. Phys.* -1973. – Vol. 44, №9. -P. 3897-3902.
- 14 Никулин В.Э., Оптические и электронные процессы в многослойных системах: Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. – 2010. -104 с.
- 15 Chan S. Porous silicon multilayer structures: from interference filters to light emitting devices to biosensors: PhD thesis. - 2000. - New York: University of Rochester, -2000. - 155 p.
- 16 Weiss S.M., Fauchet P.M. Porous Silicon One-Dimensional Photonic Crystals For Optical Signal Modulation // *IEEE Journ. Selected Topics in Quantum Electron.* -2006. -Vol. 12. -P. 1514-1519.

- 17 Uhlir A. Electropolishing of silicon // *Bell Syst. Tech. J.* -1956. -Vol. 35. - P.333-338.
- 18 Лабуннов В.А., Бондаренко В.П., Борисенко В.Е. Получение, свойства и применение пористого кремния // *Зарубежная электронная техника.*-1978. - Вып.15, № 3. -С. 3-48.
- 19 Canham L.T. Silicon Quantum Wire array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers // *App. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 57. – P. 1046-1048.
- 20 Setzu S., Letant S., Solsona P., Romestain R., Vial J.C. Microcavity Effect on Dye Impregnated Porous Silicon Samples // *Lumin J.* -1999. – Vol. 80. – P. 59-63.
- 21 Halimaouillin A., Canham L.T. (Ed.), *Properties of Porous Silicon.* – London: IEE INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, -1997, -12 p.
- 22 Givant A., Shappir J., Sa'ar A. Photoluminescence Anisotropy from laterally anodized porous silicon // *Appl. Phys. Lett.* -1998. - Vol.73. - P. 3150-3152.
- 23 Lehmann V., Goesele U. Porous silicon formation: A quantum wire effect. // *Appl. Phys. Lett.* -1991. - Vol.58, - P. 856-858.
- 24 Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports.* Elsevier. -2000. -Vol.38, №1. -126 p.
- 25 Smith R.L., Collins S.D. Porous silicon formation mechanisms // *J. Appl. Phys.* – 1992. -Vol.71, №8. - P. 1-22.
- 26 Collins S.D., Canham L.T., Calcott P.D. The structural and luminescence properties of porous silicon // *J. Appl. Phys.* – 1997. -Vol.82, №3. -P. 909-966.
- 27 Thelander C., Agarwal P., Brongersma S., Eymery J., Feiner L.F., Forchel A., Scheffler M., Riess W., Ohlsson B.J, Gösele U., Samuelson L. Nanowire-based one-dimensional electronics // *Materials Today.* -2006. -Vol. 9. - P. 28-35.
- 28 Schmidt V., Riel H., Senz St., Karg S., Riess W., Gösele U. Realization of a silicon nanowire vertical surround-gate field-effect transistor // *Small.* - 2006. -Vol. 2, №1. -P. 85-88.
- 29 Huang Y., Duan X., Cui Y., Lauhon L. J., Kim K.-H., Lieber C. M. Logic gates and computation from assembled nanowire building // *Science* - 2001. - Vol. 294, № 5545. -P. 1313-1317.
- 30 Thelander C., Nilsson H.A., Jensen L.E., Samuelson L. Nanowire single-electron memory // *Nano Lett.* -2005. -Vol. 5, № 4. -P. 635-638.
- 31 Nag H.T., Han J., Yamada T., Nguyen P., Chen Y.P., Meyyappan M., Single crystal nanowire vertical surround-gate field-effect transistor // *Nano Lett.* -2004. - Vol. 4, № 7. -P. 1247-1252.
- 32 Duan X., Huang Y., Cui Y., Wang J., Lieber C.M. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices // *Nature.* -2001. - Vol. 409, №6816. -P 66-69.
- 33 Huang M. H., Mao S., Feick H., Yan H., Wu Y., Kind H., Weber E., Russo R., Yang P. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. // *Science.* -2001. - Vol. 292. -P. 1897-1899.

- 34 Barrelet C.J., Greytak A.B., Lieber C.M. Nanowire photonic circuit elements // Nano Lett. -2004. -Vol. 4, №10. -P. 1981-1985.
- 35 Könenkamp R., Word R.C, Schlegel C. Vertical nanowire light-emitting diode // Appl. Phys. Lett. -2004. -Vol. 85, № 24. -P. 6004-6006.
- 36 Samuelson L., Thelander C., Björk M.T., Borgström M., Deppert K., Dick K.A., Hansena A.E, Mårtensson T., Panev N., Persson A.I., Seifert W., Sköld N., Larsson M.W. Semiconductor nanowires for 0D and 1D physics and applications //Wallenberg. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. - 2004. - Vol. 25. -P. 313-318.
- 37 LaPierre R., Sunkara M. Nanowires for energy // Nanotechnology -2012. - Vol. 19, №190201. - P.1-2.
- 38 Hochbaum A. I., Yang P. Semiconductor nanowires for energy conversion // Chem. Rev. -2010. - Vol. 110. - P.527-546.
- 39 Santori E.A., Maiolo J. R., Kayes B. M., Filler M. A., Putnam M. C., Kelzenberg M. D., Atwater H. A., Lewis N. S. Photoanodic behavior of vapor-liquid-solid-grown, lightly doped, crystalline Si microwire arrays // Chem. Soc.-2012. - Vol. 41, №6. -P. 6867-6871.
- 40 Chan C.K., Peng H., Liu G., McIlwrath K., Zhang X.F., Huggins R.A., Cui Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires //Nature Nanotechnology - 2008. - Vol. 3, №3. -P. 31-32.
- 41 Zheng G., Patolsky F., Cui Y., Lieber C.M. Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays //Nature Biotechnology. -2005. - Vol. 23, №10. -P. 1294 -1301.
- 42 Hahm J., Lieber C.M. Direct ultrasensitive electrical detection of DNA and DNA sequence variations using nanowire nanosensors // Nano Lett. -2004. -Vol. 4, № 1. -P. 51-54.
- 43 Cui Y., Lieber C.M. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species // Science. -2001. -Vol. 293. -P. 1289-1292.
- 44 Wagner R.S., Ellis W.C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth //Appl. Phys. Lett. -1964. -Vol. 4, № 5. -P. 89-90.
- 45 Wagner R. S., Ellis W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to silicon //Trans. Metall. Soc. AIME -1965. - Vol. 233. -P. 1053-1055.
- 46 Givargizov. E.I. Fundamental Aspects of VLS Growth // J. Cryst. Growth. - 1975. - Vol. 31. - P. 20-30.
- 47 Haraguchi K., Katsuyama T., Hiruma K., Ogawa K. GaAs p-n junction formed in quantum wire crystals // Appl. Phys. Lett. -1992. -Vol. 60, № 6. -P. 745-747.
- 48 Hiruma K., Yazawa M., Katsuyama T., Ogawa K., Haraguchi K., Koguchi M., Kakibayashi H. Growth and optical properties of nanometer-scale GaAs and InAs whiskers // J. Appl. Phys. -1995.- Vol. 77, №2. -P.447-463.

49 Hiruma K., Murakoshi H., Yazawa M., Katsuyama T. Self-organized growth of GaAs/InAs heterostructure nanocylinders by organometallic vapor phase epitaxy // *J. Crystal Growth*.-1996.- Vol. 163, №3. -P. 226-231.

50 Whang D., Jin S., Wu Y., Lieber C.M., Large-scale hierarchical organization of nanowire arrays for integrated nanosystems // *Nano Lett.* -2003. -Vol. 3, № 9. -P. 1255-1259.

51 Ohlsson B.J., Bjork M.T., Magnusson M.H., Deppert K., Samuelson L., Wallenberg L.R. Size-, shape-, and position-controlled GaAs nano-whiskers // *Appl. Phys. Lett.* -2001. -Vol. 79. -P. 3335-3337.

52 Martensson T., Borgström M., Seifert W., Ohlsson B. J., Samuelson L. Fabrication of individually seeded nanowire arrays by vapour–liquid–solid growth // *Nanotechnology*. -2003. - Vol. 14, №12. -P. 1255-1258.

53 Martensson T., Carlberg P., Borgström M., Montelius, Seifert W., Samuelson L. Nanowire arrays defined by nanoimprint lithography // *Nano Lett.* - 2004. -Vol. 4, № 4. -P. 699-702.

54 Galopin E. Metal-assisted chemical etching of silicon: Preparation of silicon nanowire arrays // *Electrochem. Soc. Meeting Abstracts* – 2008, -P. 2.

55 Heintz A.S., Fink M.J., Mitchell B.S. Silicon nanoparticles with chemically tailored surfaces // *Appl. Organometal. Chem.* -2010. - Vol. 24. -P. 236-240.

56 Malinowska D.D., Vassileva S.M., Tzenov N., Kamenova M. Preparation of thin porous silicon layers by stain etching // *Thin Solid Films*. -1997. -Vol. 297, № 1-2. -P. 9-12.

57 Li X., Bohn P.W. Metal-assisted chemical etching in HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produces porous silicon // *Appl.Phys.Lett.* -2000. -Vol. 77, № 16. -P. 2572-2574.

58 Yae S., Kawamoto Y., Tanaka H., Fukumuro N., Matsuda H. Formation of porous silicon by metal particle enhanced chemical etching in HF solution and its application for efficient solar cells // *Electrochem. Commun.*- 2003. –Vol. 5. -P.632-636.

59 Tsujino K., Matsumura M. Morphology of nanoholes formed in silicon by wet etching in solutions containing HF and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at different concentrations using silver nanoparticles as catalysts // *Electrochim. Acta.* -2007. -Vol. 53, №1. -P. 28-34.

60 Peng K.Q., Fang H., Hu J.J., Wu Y., Zhu J., Yan Y.J., Lee S. Metal-particle-induced, highly localized site-specific etching of Si and formation of single-crystalline Si nanowires in aqueous fluoride solution // *Chem.–Eur. J.* -2006. -Vol. 12, №30. -P. 7942-7947.

61 Schmidt V., Senz S., Gosele U. Diameter-dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires // *Nano Lett.* -2005. -Vol. 5, №5. -P. 931-935.

62 Chattopadhyay S., Li X.L., Bohn P.W. In-plane control of morphology and tunable photoluminescence in porous silicon produced by metal-assisted electro less chemical etching // *J. App. Phys.* -2002. -Vol. 91, № 9. -P. 6134-6140.

63 Huang Zh., Geyer N., Werner P., de Boor J., and Gösele U. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review // *Adv. Mater.* -2011. -Vol. 23, №2. -P. 285–308.

- 64 Chartier C., Bastide S., Levy-Clement C. Metal-assisted chemical etching of silicon in HF–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // *Electrochimica Acta*. -2008. -Vol. 53, №17. -P. 5509-5516.
- 65 Peng K., Lu A., Zhang R., Lee S.T. Motility of Metal Nanoparticles in Silicon and Induced Anisotropic Silicon Etching // *Adv. Funct. Mater.* -2008. -Vol. 18, №19. -P. 3026-3035.
- 66 Голишников А.А. и др. Формирование наноразмерных структур методом плазменного травления // *Известия высших учебных заведений. Электроника*. - 2011. - № 87. - С. 35-39.
- 67 Azimi S. et al. Formation of three-dimensional and nanowall structures on silicon using a hydrogen-assisted high aspect ratio etching // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. - 2010. - Vol. 28, № 6. - P. 1125-1132.
- 68 Hippo D. et al. Formation Mechanism of 100-nm-Scale Periodic Structures in Silicon Using Magnetic-Field-Assisted Anodization // *Japanese Journal of Applied Physics*. - 2008. - Vol.47, №9. -P. 7398-7402.
- 69 Y. Harada , X. L. Li , P. W. Bohn , R. G. Nuzzo. Catalytic Amplification of the Soft Lithographic Patterning of Si. Nonelectrochemical Orthogonal Fabrication of Photoluminescent Porous Si Pixel Arrays // *J. Am. Chem. Soc.* -2001, -Vol.123. - P.8709-8717.
- 70 Kato Y. and Adachi S. Synthesis of Si nanowire arrays in AgO/HF solution and their optical and wettability properties // *J. Electrochem. Soc.* -2011. - Vol. 158, №7. -P. K157-K163.
- 71 Kamins T.I., Williams R.S., Basile D.P., Hesjedal T., Harris J.S. Ti-catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition: Microscopy and growth mechanisms // *J. Appl. Phys.* -2001. -Vol. 89, №2. -P. 1008-1016.
- 72 Zhang Y.F., Tang Y.H., Wang N., Lee C.S., Bello I., Lee S.T., Germanium nanowires sheathed with an oxide layer // *Phys. Rev. B*. -2000. -Vol. 61, №7. -P. 4518-4521.
- 73 Lauhon L.J., Gudixsen M.S., Wang D., Lieber C.M., Epitaxial core–shell and core–multishell nanowire heterostructures // *Nature*. -2002. -Vol. 420, №6911. - P. 57-61.
- 74 Xia Y., Yang P., Sun Y., Wu Y., Mayers B., Gates B., Yin Y, Kim F., Yan H. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications // *Adv. Mater.* -2003. -Vol. 15, №5. -P. 353-389.
- 75 Wu Y., Yang P. Germanium nanowire growth via simple vapor transport // *Chem. Mater.*-2000. -Vol. 12, №3. -P. 605-607.
- 76 Dubey R. S., Gautam D. K. Synthesis and characterization of nanocrystalline porous silicon layer for solar cells applications // *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*. -2009. -Vol.1, №1. -P. 8-14.
- 77 Kochergin V., Föll H. Novel optical elements made from porous silicon. *Review Materials Science and Engineering R*. -2006. -Vol.52. -P. 93–140.
- 78 Striemer C. C. and Fauchet P. M. Dynamic Etching Of Silicon For Solar Cell Applications // *Phys. Stat. Sol. (a)*. -2003. -Vol.197. -P.502-506.
- 79 Duttagupta S. P., Fauchet P. M., Ribes A. C., Tiedje H. F., Damaskinos S., Dixon T. E., Brodie D. E., and Kurinec S. K. Photovoltaic device applications of

porous microcrystalline silicon // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. -1998. - Vol.52. -P. 271-283.

80 Mussabek G.K., Timoshenko V.Yu., Mansurov B.Z., Taubayev Ye.T., Manakov S.M., Nikulin Y.E., Taubayev T.I., Dikhanbayev K.K. Antireflection coatings for silicon solar cells formed by wet chemistry methods // *Abstracts of The First International Conference on Photocatalysis and Solar Energy Conversion: Development of Materials and Nanomaterials*, Daejeon, South Korea, 2012, May 29-31. -P. 116.

81 Koshida N., Koyama H., Suda Y., Yamamoto Y., Araki M., Saito T., Sato K., Sata N., Shin S. Optical characterization of porous silicon by synchrotron radiation reflectance spectra analyses // *Appl. Phys. Lett.* -1993. –Vol. 63. -P. 2774-2776.

82 Theiss W. Optical properties of porous silicon // *Surf. Sci. Rep.* – 1997. - Vol. 29. -P. 91–192.

83 Ossicini S., Pavesi L., Priolo F. *Light Emitting Silicon for Microphotonics*. – Springer: Physics and Astronomy. -2003. - 294 p.

84 Pickering C. in: Zhe Chuan Feng, R. Tsu (Eds.), *Porous Silicon*. -, New York: World Scientific, -1995. - 118 p.

85 Pickering C., Beale M.I.J., Robbins D.J., Pearson P.J., Greef R. Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon // *J. Phys. C*. -1984. -Vol.17, №35. -P. 6535-6552.

86 Wolkin M.V., Jorne J., Fauchet P.M., Allan G., Delerue C. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The role of oxygen // *Phys. Rev. Letters*, - 1999. - Vol.82, №1. - P. 197-200.

87 Cooke D.W., Muenchausen R.E., Jacobsohn B.L., Nastasi M. Quantum confinement contribution to porous silicon photoluminescence spectra // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol.96, №1. - P. 197-203.

88 Islam, Md. N., Satyendra K., Influence of surface states on the photoluminescence from silicon nanostructures // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93, №3. - P. 1753-2759.

89 Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля, Глава 3, Тимошенко В.Ю. –Москва: Физматлит. -2012. - 648 с.

90 Sakoda K. *Optical Properties of Photonic Crystals*: Springer. -2001. – 80 p.

91 Yablonovitch E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics // *Phys. Rev. Lett.*, - 1987. Vol. 58. - P. 2059-2062.

92 Толмачев В.А., Границына Л.С., Власова Е.Н., Волчек Б.З., Нащекин А.В., Ременюк А.Д., Астрова Е.В. Одномерный фотонный кристалл, полученный с помощью вертикального анизотропного травления кремния // *ФТП*. – 2002. - Том 36, - Вып. 8. - С. 996–1000.

93 Спицын А. С., Глинский Г. Ф. Свойства волноводных мод в фотонном кристалле на основе щелевого кремния с дефектом // *ФТП*. – 2008. - Том 42, Вып. 10. - С. 1256-1262.

94 Prasad P.N., *Nanophotonics*. – Wiley:Interscience. - 2004. -150 p.



- 95 Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.G. The structural and luminescence properties of porous silicon // *J. Appl. Phys.* – 1997. -Vol. 82. - P. 909 – 964.
- 96 Lehmann V., Stengl R., Luigart A. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon // *Materials Science and Engineering B.* – 2000. -Vol. 69–70. - P. 11–22.
- 97 Sipe J. E., Boyd R.W., ShalaeV V. M. Optical Properties of nanostructured random media // *Topics Appl. Phys.* – 2002. - Vol. 82. -P. 1.
- 98 G. Vincent. Optical properties of porous silicon superlattices // *Appl. Phys. Lett.*, -1994. -Vol. 64. -P. 2367-2369.
- 99 Manotas S., Agullo´-Rueda F., Moreno J. D., Marti´n-Palma R. J., Guerrero-Lemus R. and Marti´nez-Duart J. M. Depth-resolved microspectroscopy of porous silicon multilayers // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. -Vol. 75. - P. 977-979.
- 100 Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука. - 1973, - С. 651–653.
- 101 Pavesi L. Porous silicon dielectric multilayers and microcavities // *La Rivista dei Nuovo Chimento.* - 1997, - Vol. 20, № 10. -P. 1-76.
- 102 Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Оптические свойства нанокмозитов на основе пористых систем // *УФН.* - 2007, Том. 177, № 6. -С. 619-673.
- 103 Ярив А., Юх П. Оптические волны в кристаллах. М:Мир.-1987.– 638 с.
- 104 Kruger S., Hilbrihc S., Thonissen M., Scheyen D., Theis W., Lutz H. Supleffion of ageing effects in porous silicon interference filters // *Optics Communications.* – 1998. - Vol. 146. -P. 309-315.
- 105 Osminkina L.A., Gonchar K.A., Marshov V.S., Bunkov K.V., Petrov D.V., Golovan L.A., Talkenberg F. , Sivakov V.A., Timoshenko V.Yu. Optical properties of silicon nanowire arrays formed by metal-assisted chemical etching: evidences for light localization effect. // *Nanoscale Research Letters.* -2012. –Vol.7,- P.524-530.
- 106 Sivakov V.A., Voigt F., Berger A., Bauer G., Christiansen S.H. Roughness of silicon nanowire sidewalls and room temperature photoluminescence // *Phys Rev B.* - 2010, -Vol.82. -P. 125446–125452.
- 107 Bronstrup G, Jahr N, Leiterer C, Csaki A, Fritzsche W, Christiansen S:Optical properties of individual silicon nanowires for photonic devices // *ACS Nano.* - 2010, -Vol.4, №1. -P. 7113–7122.
- 108 Qu Y., Zhou H. and Duan X. Porous silicon nanowires // *Nanoscale.* – 2011. -Vol.3. -P. 4060–4068.
- 109 Gonchar K. A., Osminkina L. A., Galkin R. A., Gongalsky M. B., Marshov V. S., Timoshenko V. Yu., Kulmas M. N., Solovyev V. V, Kudryavtsev A. A., Sivakov V. A. Growth, Structure and Optical Properties of Silicon Nanowires Formed by Metal-Assisted Chemical Etching // *J. Nanoelectron. Optoelectron.* - 2012. – Vol.7. -P. 602-606.
- 110 Timoschenko V.Yu., Gonchar K.A., Golovan L.A., Efimova A.I., Sivakov V.A., Dellith A., Christiansen S.H. Photoluminescence and Raman Scattering in Arrays of Silicon Nanowires // *J. Nanoelectron. Optoelectron.* -2011. – Vol.6, -P. 519-524.

- 111 L. H. Lin, S. P. Guo, X. Z. Sun, J. Y. Feng, Wang Y. Synthesis and Photoluminescence Properties of Porous Silicon Nanowire Arrays // *Nanoscale Res. Lett.* -2010. -Vol. 5. -P.1822-1828.
- 112 Qu Y. Q., Liao L., Li Y. J., Zhang H., Huang Y. and Duan X. F. Electrically Conductive and Optically Active Porous Silicon Nanowires // *Nano Lett.*, -2009, -Vol.9, -№12, -P. 4539-4543.
- 113 Hochbaum A.I., Gargas D., Hwang Y. J. and Yang P. D. Single Crystalline Mesoporous Silicon Nanowires. *NanoLett.* – 2009. -Vol. 9, №10. -P. 3550-3554.
- 114 Canham L. Gaining light from silicon // *Nature.* -2000. -Vol. 408, №23. - P. 411-412.
- 115 Maruska H. P., Namavar F., Kalkhoran N.M.. Current injection mechanism for porous-silicon transparent surface light-emitting diodes // *Appl. Phys. Lett.* - 1992. -Vol.61. -P.1338-1340.
- 116 Lang W., Steiner P., Kozlowski F. Porous silicon electroluminescent devices. *Journal of Luminescence.* -1993. -Vol.57. -P. 341—349.
- 117 Collins R.T., Fauchet P.M., Tischler M.A. Porous Silicon: From Luminescence to LEDs // *Phys. Today.*-1997. - Vol.50, №1. -P. 24.
- 118 Linnros J., Lalic N. High quantum efficiency for a porous silicon light emitting diode under pulsed operation // *Appl. Phys. Lett.* -1995. -Vol. 66, №22. -P. 3048-3050.
- 119 Loni A., Simons A.J., Cox T .I., J.Calcott P .D., Canham L.T. Electroluminescent porous silicon device with an external quantum efficiency greater than 0.1% under CW operation // *Electronics. Lett.*-1995. – Vol. 31. -P. 1288-1289.
- 120 Tsybeskov L., Duttagupta S.P., Hirschman K.D., Fauchet P.M. Stable and efficient electroluminescence from a porous silicon-based bipolar device // *Appl.Phys.Lett.* -1996. – Vol.68, №15. -P. 2058-2060.
- 121 Lugo J. E., Lopez H. A., Chan S., Fauchet P.M. Tunable Porous Silicon Photonic Band Gap Structures // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* -2001. –P.677.
- 122 Lugo J. E., Lopez H. A., Chan S., Fauchet P. M. Porous Silicon Multilayer Structures: A Photonic Bandgap Approach // *J. Appl. Phys.* -2002. – Vol. 91. -P. 4966-4972.
- 123 Diener J., Künzner N., Kovalev D., Gross E., Timoshenko V. Yu., Polisski G., Koch F. Dichroic Bragg reflectors based on birefringent porous silicon. // *Appl.Phys.Lett.*-2001. – Vol.78, №24. -P. 3887-3890.
- 124 Diener J., Künzner N., Gross E., Kovalev D., Fujii M. Silicon based optical devices – photonic applications of anisotropically nanostructured silicon // *Phys. Stat. Solidi.*- 2005. –Vol. 202, №8. -P. 1432-1436.
- 125 Soboleva I.V., Murchikova E.M., Fedyanin A.A. and Aktsipetrov O.A. Second- and third-harmonic generation in birefringent photonic crystals and microcavities based on anisotropic porous silicon // *Appl.Phys.Lett.* -2005. –Vol.87, №24. -P. 241110.
- 126 Астрова Е.В. и др. Двухлучепреломление инфракрасного света в искусственном кристалле, полученном с помощью анизотропного травления кремния. // *ФТП.* -2003. –Том. 37, -Вып. 4. -С.417-421.

- 127 Лепесов К.К., Таурбаев Т.И., Мусабек Г.К., Сейтбаткалов С.К., Инновационный Казахстан: Современное состояние мировой фотовольтаики и проекты солнечной энергетики Казахстана. Информационно-аналитический обзор. - Алматы: РГП «Национальный центр технологического прогнозирования». -2012. -128 с.
- 128 Таурбаев Т.И., Сванбаев Е.А., Г.К. Мусабек, Байганатова Ш.Б., Диханбаев К.К., Никулин В.Э., Таурбаев Е.Т. Бурное развитие фотовольтаики в годы глобального экономического кризиса // Вестник КазНУ, серия физическая. – 2009. -№3 (30). -С 5-10.
- 129 Мусабек Г.К., Таурбаев Т.И., Мансуров Б.З., Кабланбеков Б.М., Байганатова Ш.Б., Мукаев С.Б., Лепесов К.К. Развитие фотоэнергетики и перспективность ее применения в Казахстане. // Вестник КазНУ серия физическая. -2012. -№3 (42). -С.50-54.
- 130 Huynh W.U., Dittmer J.J., Alivisatos A.P. Hybrid nanorod–polymer solar cells// Science. -2002. -Vol.295. - P.2425–2527.
- 131 Kim C. H., Cha S.H., Kim S.C., Song M., Lee J., Shin W.S., Moon S.J., Bahng J.H., Kotov N.A., Jin S.H. Silver nanowire embedded in P3HT:PCBM for high-efficiency hybrid photovoltaic device applications ACS // Nano. -2011. -Vol. 5. -P. 3319–3325.
- 132 Zhang F., Sun B., Song T., Zhu X. and Lee S. Air stable, efficient hybrid photovoltaic devices based on poly(3-hexylthiophene) and silicon nanostructures // Chem. Mater.-2011. –Vol. 23. -P. 2084–2090.
- 133 Briseno A.L., Holcombe T.W., Boukai A.I., Garnett E.C., Shelton S.W., Frechet J.J. and Yang P. Oligo- and polythiophene/ZnO hybrid nanowire solar cells // Nano Lett. -2010. –Vol.-10. -P. 334–340.
- 134 Bredas J. L., Beljonne D., Coropceanu V. and Cornil J. Charge-transfer and energy-transfer processes in  $\pi$  -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture // Chem. Rev. -2004. - Vol.-104. -P. 4971–5003.
- 135 Moiz S.A., Nahhas A.M., Um H.D., Jee S.W., Cho H.K., Kim S.W., and Lee J.H. A stamped PEDOT:PSS–silicon nanowire hybrid solar cell // Nanotechnology. -2012. -Vol. 23. -P. 1-7.
- 136 Sivakov V., Andra G., Gawlik A., Berger A., Plentz J., Falk F., Christiansen S.H. Silicon Nanowire-Based Solar Cells on Glass: Synthesis, Optical Properties, and Cell Parameters // Nano Letters. -2009. -Vol.9, №4. -P. 1549-1554.
- 137 Mussabek G., Taurbayev Ye., Dzhunusbekov A., Dikhanbayev K., Osminkina L., Timoshenko V. Porous silicon nanoparticles for theranostic applications // Abstract book of the 5-th International conference on porous media. Interpore 2013. Prague. -2013, May 22-24. –P. 1-2.
- 138 Purunen R.L. Surface chemistry of atomic layer deposition: a case study for the trimethylaluminum/water process // J. Appl. Phys. - 2005, -Vol. 97. -P. 121301.
- 139 George S. M., Ott A. W., and Klaus J. W. Atomic-layer deposition of wear-resistant coatings for microelectromechanical devices // J. Phys. Chem. -1996. –Vol.100. -P.13121.

- 140 Таурбаев Т.И., Никулин В.Э., Байганатова Ш.Б., Тауасаров К.А., Таурбаев Е.Т., Мусабек Г.К. Жартылай өткізгіш аспаптар және құрылымдар: оқу-әдістемелік құралы. - Алматы: Қазақ университеті. -2010. 116 с.
- 141 Таурбаев Т.И., Никулин В.Э., Байганатова Ш.Б., Тауасаров К.А., Таурбаев Е.Т., Мусабек Г.К. Полупроводниковые приборы и структуры: Методические разработки по лабораторным работам. -Алматы: Қазақ университеті. -2010. 118 с.
- 142 Hanoka C., Bell R.O. Electron Beam Induced Currents in Semiconductors // J. Ann. Rev. Mat. Sci. -1981. -Vol.11. –P. 353-380.
- 143 Taurbayev Ye. T., Mussabek G.K., Dyhanbayev K. K., Svanbayev Ye. A., Taurbayev T.I., Timoshenko V.Yu, Maslova N.E., Gonchar K.A. Formation and properties of nanostructured layers from amorphous silicon. // Proceedings of the 9th WSEAS international conference on Microelectronics, nanoelectronics, optoelectronics MINO 2010. Catania, Italy. 2010, May 29-31. -P.72-75.
- 144 Campbell I.H., Fauchet P.M. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors // Solid State Commun. -1986. -Vol. 58. -P739-741.
- 145 Zhang W., Zhang S., Liu Y., Chen T. Evolution of Si suboxides into Si nanocrystals during rapid thermal annealing as revealed by XPS and Raman studies // J Cryst Growth. – 2009. –Vol. 311. -P. 1296-1301.
- 146 Taurbaev T.I., Aitmambetov R.M., Swanbayev E.A., Manakov S.M., Suleimenov M.D., Photosensitive a-Si:H devices fabricated by DC magnetron reactive sputtering. // J.Non-Cryst. Sol., -1987, -Vol. 90. -P. 255-258.
- 147 Pavlikov A.V., Gayduchenko I.A., Mussabek G.K., Taurbaev E.T., Taurbaev T.I., Timoshenko V.Yu. Optical and Electrical Properties of Nanocrystalline Films Formed from Amorphous Silicon by Thermal Annealing and Stain Etching // J. Nanoelectron. Optoelectron. -2012, -Vol.7. -P. 629-632.
- 148 Pavlikov A.V., Gayduchenko I.A., Mussabek G.K., Svanbayev E.A., Taurbaev T.I., Timoshenko V.Yu. Optical and electrical properties of porous silicon films formed from amorphous silicon by thermal annealing and stain etching // Extended abstracts books of the 8-th International Conference on Porous Semiconductors – Science and Technology. Malaga, Spain. 2012, March 25-30. -P. 251-252.
- 149 Павликов А.В., Тимошенко В.Ю., Гайдученко И.А., Мусабек Г.К., Диханбаев К.К., Таурбаев Т.И. Влияние термического отжига и химического травления на оптические и электрические свойства аморфного кремния // Сборник трудов 8-й международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». Санкт-Петербург. 2012, 3-5 июля. -С. 38-39.
- 150 Morehead F.F., Crowder B.L., Title R.S., Formation of Amorphous Silicon by Ion Bombardment as a Function of Ion, Temperature, and Dose // J. Appl. Phys. -1972. -Vol.43. -P. 1112-1118.
- 151 Timoshenko V. Yu. , Gonchar K. A. , Mirgorodskiy I. V. , Maslova N. E. , Nikulin V. E. , Mussabek G.K., Taurbaev Ye. T. , Svanbayev E. A., Taurbaev

T. I. Efficient visible luminescence of nanocrystalline silicon prepared from amorphous silicon films by thermal annealing and stain etching // *Nanoscale Research Letters*. - 2011. – Vol.6. – P.1-5.

152 Solomon I., Rerbal K., Chazalviel J.-N., Oanam F., Cortes R. Intense photoluminescence of thin films of porous hydrogenated microcrystalline silicon // *J. Appl. Phys.* -2008. - Vol.103. -P. 083108 -083111.

153 Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. -М: Наука. -1979. -416 с.

154 Мусабек Г.К., Тимошенко В.Ю., Диханбаев К.К., Таурбаев Т.И., Джунусбеков А.С., Сайланбек С., Байганатова Ш.Б. Композитные оптимизирующие покрытия для кремниевых солнечных элементов // Материалы международной научной конференции, посвященной 75-летию академика НАН РК Абдильдина Мейрхана Мубараковича «Актуальные проблемы современной физики». Алматы. 2013, 15-17 марта. -С. 135.

155 Mamichev D.A., Gonchar K.A., Timoshenko V.Yu., Mussabek G.K., Nikulin V.E., Taurbaev T.I. Enhanced Raman scattering in multilayer structures of porous silicon // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2011. – Vol.42, №.6. –P. 1392-1395.

156 Gonchar K.A., Mussabek G.K., Taurbaev T.I., Timoshenko V.Yu. Enhancement of Photoluminescence and Raman Scattering in One-Dimensional Photonic Crystals Based on Porous Silicon // *Semiconductors*. – 2011. Vol. 45, -№ 5. -P. 614–617.

157 Taurbayev Ye.T., Mamichev D., Mussabek G.K., Goryacheva G., Golovan L., Timoshenko V.Yu., Taurbayev T.I. Features of the Raman scattering in quasiperiodic nanostructures of porous silicon // *Вестник КазНУ, Серия физическая*. -2010. №1(32). – С. 67-71.

158 Dyakov S.A., Perova T.S., Gonchar K.A., Mussabek G.K., Dikhanbayev K.K., Timoshenko V.Yu. Resonance Enhancement of Raman Scattering from One-Dimensional Periodical Structures of Porous Silicon // *J. Nanoelectron. Optoelectron.*-2012. -Vol. 7. -P. 591-595.

159 Renucci J.B., Tyte R.N., Cardona M. Resonant Raman scattering in silicon // *Phys. Rev. B*, -1975. Vol. 11. -P. 3885-3895.

160 Neyts K. A. Simulation of light emission from thin-film microcavities // *J. Opt. Soc. Am.* -1987. –Vol. 15. -P. 962-971.

161 Benisty H., Stanley R., Mayer M. Method of source terms for dipole emission modification in modes of arbitrary planar structures // *J. Opt. Soc. Am.* - 1998. –Vol. 15. -P. 1192-1201.

162 Dyakov S. A., Zhigunov D. M., Hartel A., Zacharias M., Perova T. S., Timoshenko V. Yu. Enhancement of photoluminescence signal from ultrathin layers with silicon nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* -2012. – Vol. 100. –P. 061908-061912.

163 Markos P., Soukoulis C.M. *Wave Propagation: From Electrons to Photonic Crystals and Left-Handed Materials*. –Princeton: Princeton University Press. -2008. 180 p.

164 Джунусбеков А.С., Мусабек Г.К., Сарсемиева А.Д. Получение кремниевых нанонитей и исследование их структурных свойств // Сборник тезисов международной конференции студентов и молодых ученых «Мир Науки». Алматы. 2013, 17-19 апреля. - С. 119.

165 Mussabek G.K., Timoshenko V.Yu., Dikhanbayev K.K., Dzhunusbekov A.S., Taurbayev T.I., Nikulin V.E. and Tashkeyeva G.K.. Application of Silicon Nanowire Structures as an Antireflection Coatings for Silicon Solar Cells // Proceedings of the 2-nd International conference on Solar energy, solar cells and solar energy applications. University of Malaya, Kuala-Lumpur, Malaysia. – 2013, 22-24 August. - P. 235-240.