

Г. К. МУСАБЕК¹, Е. Т. ТАУРБАЕВ¹, В. Ю. ТИМОШЕНКО²

(¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан,

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия)

ФОРМИРОВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ ОПТИМИЗИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Аннотация. В настоящей работе представлено описание новой методики получения нанокомпозитных покрытий на основе нанокристаллов кремния, а также результаты исследований их люминесцентных свойств. Нанокристаллы кремния, входящие в состав нового нанокомпозитного материала, были получены из пленок пористого кремния, формируемых стандартным электрохимическим травлением поверхности пластины монокристаллического кремния. В качестве полимерной матрицы использован полиметилакрилат. Показано, что новые нанокомпозитные покрытия обладают эффективной и стабильной фотолюминесценцией в оптическом диапазоне 550–950 нм. Экспериментально подтверждена возможность использования нового нанокомпозита в качестве конвертеров УФ излучения как способ повышения эффективности и расширения спектральных характеристик кремниевых кристаллических солнечных элементов за счет эффекта переизлучения в нанокристаллах кремния. Вольт-амперные характеристики кремниевых солнечных элементов с покрытием из исследуемого нанокомпозита были измерены в условиях темноты и при освещении тремя различными источниками монохроматического излучения с длинами волн 364 нм (УФ), 514 нм (зеленый) и 633 нм (красный). При освещении УФ, излучением наблюдается заметный рост фототока СЭ с покрытием, что указывает на увеличение вклада УФ фотонов в фототок.

Ключевые слова: нанокомпозит, нанокристаллы кремния, конвертер УФ излучения, nanoструктуры, пористый кремний, солнечный элемент.

Тірек сөздер: нанокомпозит, кремний нанокристалдары, ультра күлгін сәулелерінің конвертері, нано-құрылымдар, кеуекті кремний, күн элементі.

Keywords: nanocomposite, silicon nanocrystals, down converter, nanostructures, porous silicon, solar cells.

Введение. В коротковолновой части спектра кристаллический кремний имеет высокий коэффициент поглощения [1], поэтому для кремниевых солнечных элементов существует проблема поверхностной рекомбинации носителей заряда [2]. Таким образом, при большой глубине залегания р-п перехода лишь малое количество электрон – дырочных пар, сгенерированных коротковолновыми фотонами могут дойти до него и разделиться,

следовательно, их вклад в фототок будет незначительным. В настоящей работе в качестве способа повышения эффективности и расширения спектральных характеристик солнечных элементов предлагается использование явления переизлучения [3] в наноструктурированных кремниевых слоях и нанокомпозитах, полученных из пористого кремния (ПК). Под переизлучением понимается конвертация энергии падающего коротковолнового (как правило, УФ) излучения в видимый диапазон спектра, который поглощается на глубине залегания р-п перехода. Переизлучение возможно благодаря наличию у ПК фотолюминесценции (ФЛ) [4, 5] с максимумом на длинах волн 600–700 нм, вызываемой УФ излучением. Таким образом, в слое ПК происходит конвертация коротковолнового излучения в видимую часть спектра, за счет чего фотоны этого спектрального диапазона преобразуются в фототок значительно эффективнее. На рисунке 1 приведена иллюстрация механизма переизлучения в слое ПК.

УФ излучение

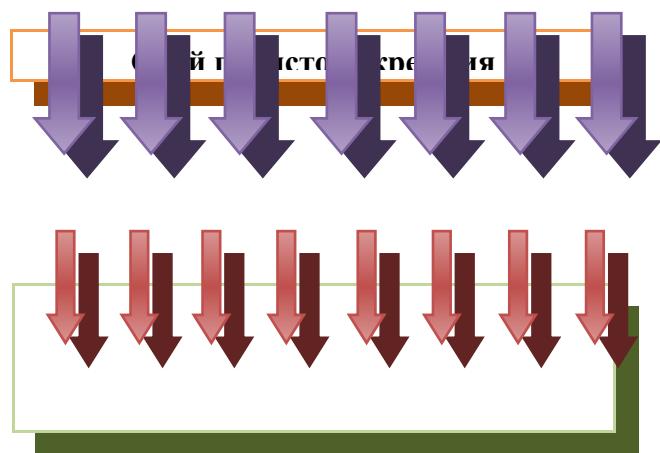


Рисунок 1 – Механизм переизлучения в слое пористого кремния

Методика эксперимента

Для получения нанокристаллов кремния сначала были получены слои ПК с пористостью около 67–70% путем электрохимического травления монокристаллических подложек КДБ [6, 7], с пространственной кристаллографической ориентацией (100) и удельным сопротивлением 1–10 Ом·см. Пленки ПК были получены путем электрохимического травления при плотности тока травления 50 мА/см² в течение 60 минут в стандартном электролите, состоящем из смеси HF:C₂H OH в соотношении 1:2. После окончания процесса травления полученные пленки промывались в деионизованной дестилированной воде и механически снимались с подложек. Как известно, люминесценция ПК не достаточно стабильна, и при хранении на воздухе происходит окисление поверхности кристаллитов кремния, которое ведет к ее деградации [8, 9]. Для защиты поверхности нанокристаллитов кремния от процесса окисления порошок был погружен в специальную матрицу, в которой окисление не возможно. В качестве такой защитной матрицы был использован 1-октадецен $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$, обладающий свойством пассивации поверхности кремния. Процесс приготовления суспензии заключался в помоле порошка из пленок ПК в небольшом количестве 1-октадецена в автоматической мельнице Pulverisette 7 фирмы Fritsch. Концентрация нанокристаллов в суспензии составила 43 г/л. Однако во избежание окисления и потери свойства переизлучения в нанокристаллах кремния после испарения 1-октадецена суспензия смешивалась с жидким поли-мерным соединением – полиметилакрилат. Получаемая в результате пленка представляет собой люминесцирующий нанокомпозит. Полученные нанокомпозитные покрытия были нанесены на поверхность промышленных кремниевых солнечных элементов (СЭ).

Измерения спектров ФЛ проводились при комнатной температуре на установке, собранной на базе монохроматора фирмы Solar II и CCD камеры Hamamatsu. Фотолюминесценция возбуждалась непрерывным аргоновым лазером с длиной волны 364 нм. Средняя мощность излучения лазера составляла 23 мВт. Измерения вольт-амперных характеристик СЭ проводились при условиях освещения 3 источниками монохроматического излучения, работающими на длинах волн: 364 нм, 554 нм и 663 нм.

Результаты и обсуждение

С целью исследования явления переизлучения были измерены и проанализированы спектры ФЛ слоев пористого кремния и нанокомпозитных пленок на его основе. На рисунке 2 показаны спектры ФЛ нанопорошка из пленок ПК и суспензии с нанокристаллами кремния в среде 1-октадецена. 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. Как видно из рисунка, у порошка с наночастицами наблюдается интенсивная видимая ФЛ, сравнимая с ФЛ слоя ПК. Максимум ФЛ для нанопорошка наблюдается

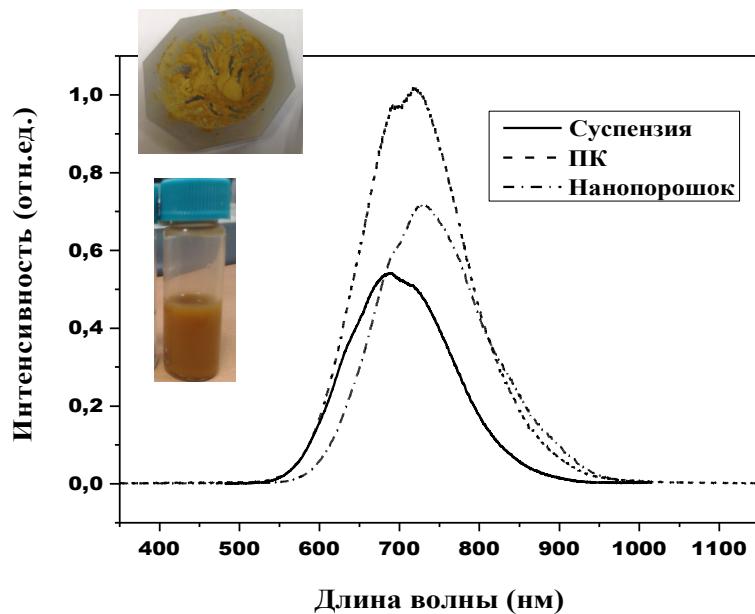


Рисунок 2 – Спектр фотолюминесценции пленки ПК, нанопорошка, полученного из пленок ПК и суспензии нанокристаллов кремния в среде 1-октадецен

на длине волны 730 нм, для суспензии с нанокристаллами при 710 нм, ширина спектров ФЛ составляет 200 нм и 195 нм соответственно. Интенсивность ФЛ суспензии почти в 2 раза ниже, чем у пленки ПК, что предположительно связано с полной пассивацией поверхности нанокристаллов кремния Si-H связями. Спектры ФЛ суспензий не деградируют со временем, что в свою очередь полностью подтверждает справедливость идеи о защите поверхности нанокристаллов кремния от воздействия кислорода в 1-октадецене.

На рисунке 3 приведены спектры ФЛ нанокомпозитных пленок, представляющих собой систему нанокристаллов кремния в полимерной матрице, до облучения УФ излучением, после облучения

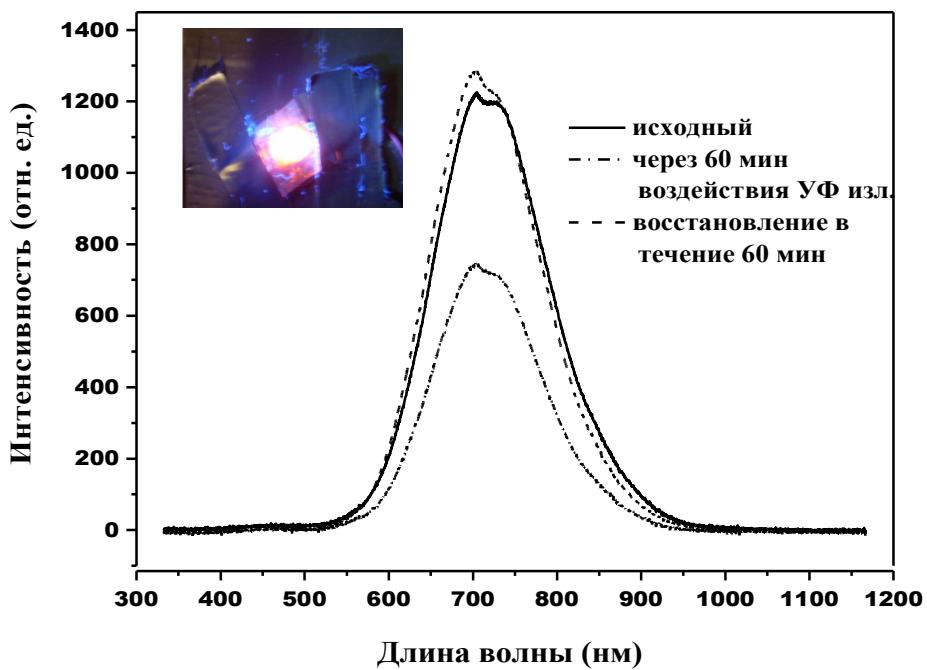


Рисунок 3 – Спектры ФЛ нанокомпозитной пленки, до облучения УФ излучением, после облучения в течение 60 минут, и после восстановления в полной темноте в течение 60 минут

чения в течение 60 минут и после выдерживания в полной темноте также в течение часа. Из рисунка видно, что нанокомпозит обладает стабильно и эффективной ФЛ в диапазоне 550–950 нм, которая несколько деградирует после длительного воздействия жесткого УФ излучения, но со временем восстанавливается практически до исходного положения. Данный факт позволяет предположить возможность длительного использования таких покрытий в структуре кремниевых солнечных элементов.

Поскольку вышеупомянутые результаты свидетельствовали в пользу возможности применения нанокомпозитных пленок в качестве оптимизирующего покрытия, был создан и протестирован ряд образцов кремниевых СЭ с композитными пленками, нанесенными на их поверхность. На рисунке 4 приведены ВАХ до и после нанесения нанокомпозитного покрытия. Как и предполагалось, заметный рост фототока СЭ с покрытием наблюдается при освещении УФ излучением. Значение фототока возрастает на 10 % по сравнению с исходными фотоэлектрическими параметрами. Это свидетельствует о вкладе переизлучения, повышающего эффективность преобразования УФ излучения.

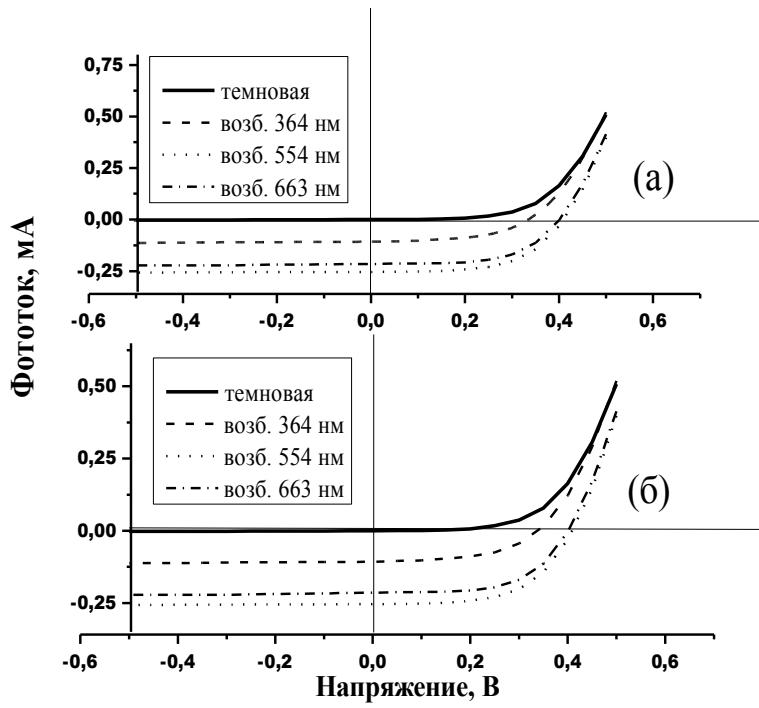


Рисунок 4 – Вольт-амперные характеристики исходного кремниевого СЭ (а) и СЭ, покрытого композитной пленкой с кремниевыми нанокристаллами (б)

Заключение. Предложена новая методика получения нанокомпозитных покрытий, представляющих собой нанокристаллы кремния в полимерной матрице. Показано, что такие наноком-позитные покрытия обладают эффективной и стабильной ФЛ в оптическом диапазоне 550–950 нм, что указывает на возможность их использования для повышения чувствительности кремниевых кристаллических солнечных элементов. Разработанная методика получения нанокомпозитов является недорогой, простой и эффективной по сравнению с существующими на сегодня технологиями создания оптимизирующих покрытий. Использование таких нанокомпозитных покрытий в качестве конвертеров УФ излучения позволяет повысить вклад фотонов УФ области в среднем на 10% по сравнению с исходными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Тауц Я. Оптические свойства полупроводников в видимой и УФ областях спектра // УФН. – 1968. – Т. 94, №.3. – С. 501-534.
- 2 Aberle A.G. Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2000. – Vol. 8, N 5. – P. 473-487.

3 Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // *Surface Science Reports.* – 2000. – Vol. 38, N 1. – P. 1-126.

4 Collins S.D., Canham L.T., Calcott P.D. The structural and luminescence properties of porous silicon // *J. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 82, N 3. – P. 909-966.

5 Halimaouillin A., Canham L.T. (Ed.) Properties of Porous Silicon // IEE INSPEC. – London: The Institution of Electrical Engineers, 1997. – 12 p.

6 Smith R.L., Collins S.D. Porous silicon formation mechanisms // *J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 71, N 8. – P. 1-22.

7 Lehmann V., Goesele U. Porous silicon formation: A quantum wire effect // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 58. – P. 856-858.

8 Calcott P.D. The mechanism of light emission from porous silicon: where are we 7 years on? // Materials Science and Engineering: B. – 1998. – Vol. 51, N 1. – P. 132-140.

9 Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Оптические свойства нанокомпозитов на основе пористых систем. // УФН. – 2007. – Т. 177, № 6. – С. 619-638.

REFERENCES

1 Tatz Ya. *UFN.* **1968**, 94, .3, 501-534 (in Russ.).

2 Aberle A. G. Progress in Photovoltaics: Research and Applications. **2000**, 8, 5, 473–487.

3 Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. *Surface Science Reports.* **2000**, 38, 1, 1-126.

4 Calcott P.D. Materials Science and Engineering: B. **1998**, 51, 1, 132–140.

5 Collins S.D., Canham L.T., Calcott P.D. *J. Appl. Phys.* **1997**, 82, 3, 909-966.

6 Halimaouillin A., Canham L.T. (Ed.) *IEE INSPEC*, **1997**, 12 p.

7 Lehmann V., Goesele U. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 856-858.

8 Smith R.L., Collins S.D. *J. Appl. Phys.* **1992**, 71, 8, 1-22.

9 Golovan L.A., Timoshenko V.Yu., Kashkarov P.K. *UFN.* **2007**, 177, 6, 619-638 (in Russ.).

Резюме

Г. К. Мұсабек¹, Е. Т. Тәуірбайеев¹, В. Ю. Тимошенко²

(¹Ал-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы,

²М. В. Ломоносов атындағы Мәскеу Мемлекеттік университеті, Мәскеу, Ресей)

КРЕМНИЙЛІК КҮН ЭЛЕМЕНТТЕРІ ҮШІН ОҢТАЙЛЫ

НАНОКОМПОЗИТТІ ҚАПТАУЛАРДЫ ЖАСАУ ӘДІСІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРИ

Ұсынылған жұмыста кремний нанокристалдарына негізделген нанокомпозитті қаптауларды жасап шығу-дың жаңа технологиясы, сонымен қатар олардың люминесцентті қасиеттерін зерттеу нәтижелері көрсетілген. Жаңа нанокомпозитті материалдың құрамына енетін кремний нанокристалдары монокристалды кремний пластинасының бетін стандартты электрохимиялық өндіре әдісімен алынатын кеуекті кремний үлбіршек-терінен алынған. Полимерлік матрица болып полиметилакриллат пайдаланылған. Жаңа нанокомпозитті қап-тауларға тиімді және түрақты 550–950 нм потикалық аймағында бақыланатын фотолюминесценция қасиеті тән екендігі көрсетілген. Кремнийлік күн элементтерінің тиімділігі мен спектрлік сипаттамаларын арттыру мақсатында аталған нанокомпозитті материалды ультра күлгін сәулелерінің конвертері ретінде қолдану мүмкіншілігінің зор екендігі тәжірибе жүзінде көрсетілген. Зерттелінген нанокомпозитпен қапталған кремнийлік күн элементтерінің вольт-амперлік сипаттамалары қараңғыда және келесі үш түрлі монохро-матты сәулелемен: 364 нм (ультра күлгін), 554 нм (жасыл) және 663 нм (қызыл) жарықтандыру жағдайларында түсірілген. Ультра күлгін жарық көзімен жарықтандырған кезде осы оптикалық аймағы фотондарының фототоққа қосатын үлесінің ұлғаюын көрсететін күн элементі фототогінің өсуі бақылынады.

Тірек сөздер: нанокомпозит, кремний нанокристалдары, ультра күлгін сәулелерінің конвертері, нано-құрылымдар, кеуекті кремний, күн элементі.

Summary

G. K. Mussabek¹, Ye. T. Taurbayev¹, V. Yu. Timoshenko²

(¹al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan,

²M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia~

FORMATION AND OPTICAL PROPERTIES OF OPTIMISING NANOCOMPOSIT
COATINGS

FOR SILICON SOLAR CELLS

This paper describes a new method for obtaining nanocomposite coatings based on silicon nanocrystals, as well as the results of studies of their fluorescent properties. Silicon nanocrystals included in the new nanocomposite material was prepared from porous silicon films formed by standard electrochemical etching of crystalline silicon wafer surface. Polymethacrylate was used as a polymer matrix. It is shown that the new nanocomposite coatings have effective and stable 1 photoluminescence in the optical range of 550–950 nm. Experimentally confirmed the possibility of using the new nanocomposite as down-converters of UV radiation, as a way to improve and enhance the spectral characteristics of crystalline silicon solar cells, due to the effect of re-radiation in silicon nanocrystals. The current-voltage characteristics of the silicon solar cell coated with nanocomposite were measured in the dark and under illumination with three different sources of monochromatic light working at 364 nm (UV), 514 nm (green) and 633 nm (red) wavelengths. When illuminated by UV radiation a marked increase in the photocurrent is observed for coated SC. That increase in photocurrent indicates the increase in the contribution of UV photons in the photocurrent.

Keywords: nanocomposite, silicon nanocrystals, down converter, nanostructures, porous silicon, solar cells.

Поступила 15.10.2013г.