

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан,

<sup>2</sup>Московский 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 нанокompозитных покрытий на основе нанокристаллов кремния, а также результаты исследований их люминесцентных свойств. Нанокристаллы кремния, входящие в состав нового нанокompозитного материала, были получены из пленок пористого кремния, формируемых стандартным электрохимическим травлением поверхности пластины монокристаллического кремния. В качестве полимерной матрицы использован полиметилакрилат. Показано, что новые нанокompозитные покрытия обладают эффективной и стабильной фотолюминесценцией в оптическом диапазоне 550–950 нм. Экспериментально подтверждена возможность использования нового нанокompозита 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 нанокompозита 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:** нанокompозит, нанокристаллы кремния, конвертер УФ излучения, наноструктуры, пористый кремний, солнечный элемент.

**Тірек сөздер:** нанокompозит, 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 нанокompозитах, 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 фотолюми-несценции (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

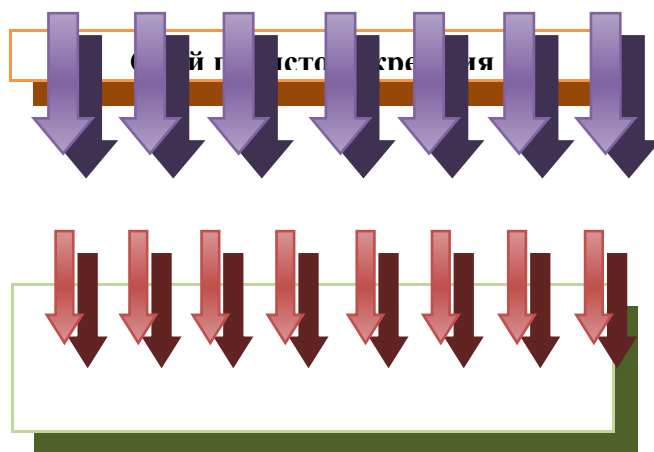


Рисунок 1 – Механизм переизлучения в слое пористого кремния

## 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 про-странственной кристаллографической ориентацией (100) и удельным сопротивлением 1–10 Ом·см. 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 смеси HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH в соотношении 1:2. После окончания процесса травления полученные пленки промывались в деионизованной дистиллированной 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 CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>CH<sub>3</sub>, 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 полимерным 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

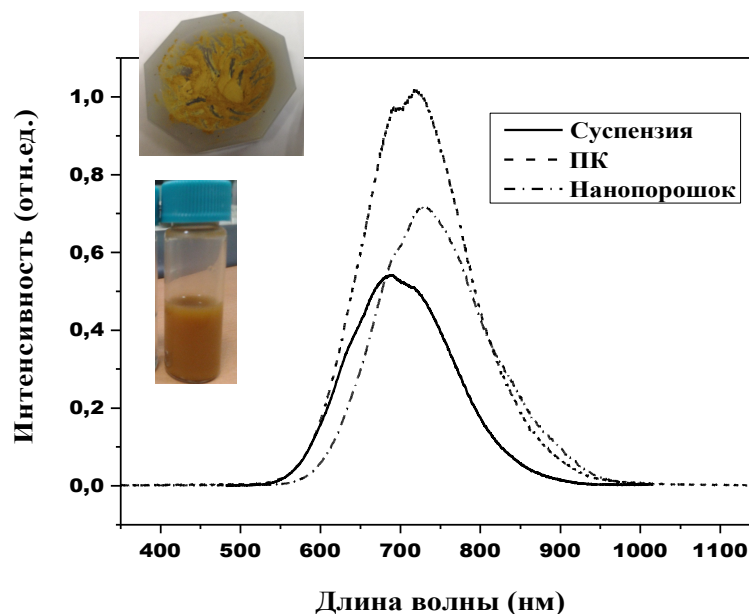


Рисунок 2 – Спектр фотолуминесценции пленки ПК, нанопорошка, полученного из пленок ПК и суспензии нанокристаллов кремния в среде 1-октадецен

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 нанокристаллитов кремния Si-H связями. Спектры ФЛ суспензий не деградируют со временем, что в свою очередь полностью подтверждает справедливость идеи о защите поверхности нанокристаллитов кремния от воздействия кислорода в 1-октадеcene.

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

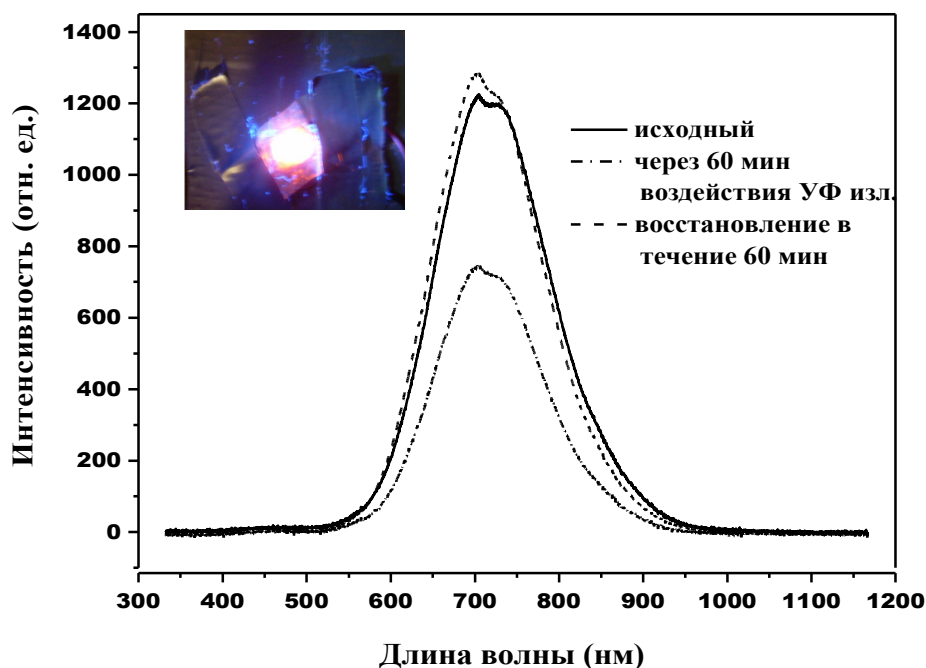


Рисунок 3 – Спектры ФЛ нанокompозитной пленки, до облучения УФ излучением, после облучения в течение 60 минут, и после восстановления в полной темноте в течение 60 минут

чения в течение 60 минут и после выдерживания в полной темноте также в течение часа. Из рисунка видно, что нанокompозит 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 вышеприведенные результаты свидетельствовали в пользу возможности применения нанокompозитных 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 нанокompозитного 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.

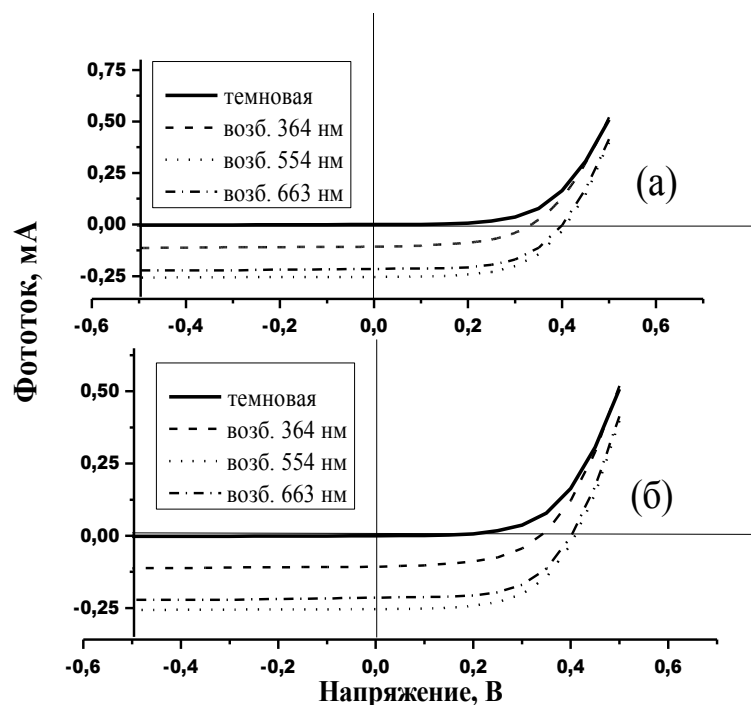


Рисунок 4 – Вольт-амперные характеристики исходного кремниевого СЭ (а) и СЭ, покрытого композитной пленкой с кремниевыми нанокристаллами (б)

**Заключение.** Предложена новая методика получения нанокомпозитных покрытий, представляющих собой нанокристаллы кремния в полимерной матрице. Показано, что такие нанокомпозитные 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 спектр // 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 нанокompозитов 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. Мұсабек<sup>1</sup>, Е. Т. Тәуірбаев<sup>1</sup>, В. Ю. Тимошенко<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы,

<sup>2</sup>М. В. Ломоносов атындағы Мәскеу Мемлекеттік университеті, Мәскеу, Ресей)

## КРЕМНИЙЛІК КҮН ЭЛЕМЕНТТЕРІ ҮШІН ОҒТАЙЛЫ НАНОКОМПОЗИТТІ ҚАПТАУЛАРДЫ ЖАСАУ ӘДІСІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Ұсынылған жұмыста кремний нанокристалдарына негізделген нанокомпозитті қаптауларды жасап шығу-дың жаңа технологиясы, сонымен қатар олардың люминесцентті қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Жаңа нанокомпозитті материалдың құрамына енетін кремний нанокристалдары монокристалды кремний пластинасының бетін стандартты электрохимиялық өңдеу әдісімен алынатын кеуекті кремний үлбіршек-терінен алынған. Полимерлік матрица болып полиметилакрилат пайдаланылған. Жаңа нанокомпозитті қап-тауларға тиімді және тұрақты 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 сәулемен: 364 нм (ультра күлгін), 554 нм (жасыл) және 663 нм (қызыл) жарықтандыру жағдайларында түсірілген. Ультра күлгін жарық көзімен жарықтандырған кезде осы оптикалық аймағы фотондарының фототокқа 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. Mussabek<sup>1</sup>, Ye. T. Taurbayev<sup>1</sup>, V. Yu. Timoshenko<sup>2</sup>*

(<sup>1</sup>al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan,

<sup>2</sup>M. 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 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.*