

07;13

Покрyтия из аморфного кремния с наночастицами серебра

© Ю.Ж. Тулеушев, В.Н. Володин, Е.А. Жаканбаев, М.В. Здоровец

Институт ядерной физики Министерства индустрии и новых технологий
Республики Казахстан, Алматы
E-mail: yuriy.tuleushev@mail.ru

Поступило в Редакцию 29 мая 2013 г.

Описано ионно-плазменное получение покрытий из аморфного кремния, содержащего наночастицы серебра размером 20–30 nm, приведены результаты рентгено-дифрактометрических и электронно-микроскопических исследований, рассмотрен механизм возникновения наночастиц серебра размером 20–30 nm из нанокластеров размером 2–3 nm.

В современной энергетике все большую роль начинают играть фотоэлектрические преобразователи (ФЭП), а среди них — тонкопленочные фотоэлементы на основе аморфного кремния [1]. Этому способствует уменьшение расхода кремния при изготовлении фотоэлемента. Малая энергоэффективность тонкопленочных фотоэлементов на основе аморфного кремния может быть преодолена за счет комбинационного рассеяния света на наночастицах металлов [2,3]. Взаимодействие излучения с частично-металлическими нанопокрyтиями активно обсуждается в научной литературе применительно к возможности формирования условий поглощения и отражения в приборах оптоэлектроники и нанопотоники [4]. Новейшие достижения в области нанотехнологий позволяют создавать наноматериалы с разнообразной контролируемой архитектурой. Однако важным фактором, ограничивающим применение нетривиальных частично-металлических нанопокрyтий, является сложность и соответственно высокая стоимость их изготовления. Поэтому определенный интерес представляет создание таких наноматериалов, которые были бы достаточно просты и технологичны в изготовлении и позволяли при этом использовать эффект Рамана для более полного использования падающего на поверхность ФЭП оптического излучения.

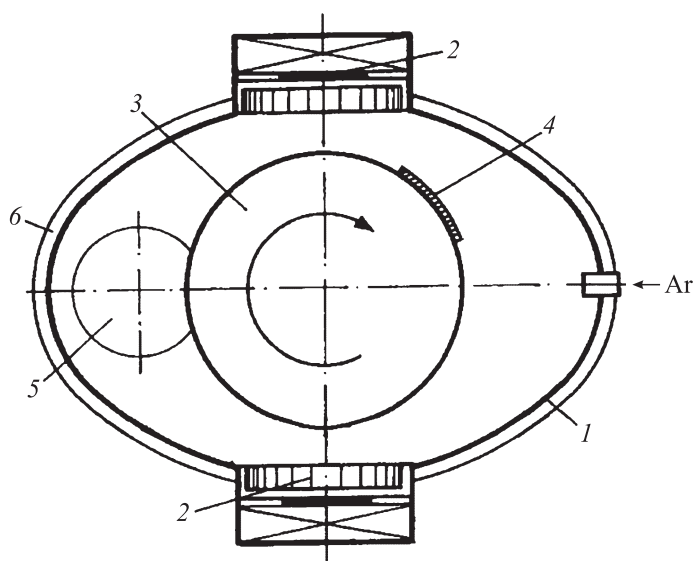


Рис. 1. Схема установки для получения покрытий: 1 — корпус вакуумной камеры; 2 — магнетроны; 3 — цилиндр; 4 — подложка; 5 — окно для эвакуации газов; 6 — кессон.

Предварительными исследованиями ионно-плазменного распыления поликристаллического кремния установлено, что получаемые пленочные покрытия представлены аморфным кремнием. Аморфное состояние покрытий сохраняется в широком диапазоне варьирования условий процесса распыления.

Для нанесения покрытий из аморфного кремния с распределенными в нем наночастицами серебра использована установка оригинальной конструкции (рис. 1) с двумя ДС-магнетронами планарного типа, расположенными на боковых стенках вакуумной камеры оппозитно друг другу. В качестве мишеней использованы: в одном магнетроне поликристаллический кремний, в другом — металлическое серебро (99.99 mass% основного элемента). Мишени представляли собой диски диаметром 40 и толщиной 4 mm. Для обеспечения равномерности состава покрытия подложки размещены на карусельном устройстве с возможностью поочередного прохождения через потоки распыля-

емых материалов. Толщина единичных слоев, напыляемых за один проход, составила десятые доли нанометра. Общая толщина покрытия 100–500 nm достигалась при многократном проходе напыляемых подложек через потоки распыляемых веществ. Соотношение Si:Ag в покрытии регулировали изменением подводимой на магнетроны мощности и контролировали весовым методом по количеству распыленного и осажденного каждого из элементов во время формирования покрытия. Толщину пленки определяли методом резерфордского обратного рассеяния протонов на тандемном ускорителе УКП-2-1.

Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker с излучением $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154178 \text{ nm}$). Электронно-микроскопические исследования проведены на электронном микроскопе с автоэмиссионным катодом JEOL JSM7500F.

В результате напылений получены покрытия из смеси кремния с серебром, содержащей, at. %: 2.7, 5.3, 13.9, 24.2, 37.2, 50.7, 63.2 и 92.4 Ag. Рентгеноструктурными исследованиями установлено отсутствие признаков существования фазы кубического кремния во всех покрытиях, что свидетельствует о его аморфном состоянии.

Анализируя дифрактограммы покрытий с концентрацией 37.2, 49.3 и 92.4 at.% Ag (рис. 2), можно видеть увеличение средних размеров наночастиц серебра с повышением его относительного содержания в кремнии.

Результаты оценки размеров кристаллических частиц по измерению FWHM, в соответствии с описанной в [5] методикой, в зависимости от количества серебра, распределенного в аморфном кремнии, приведены в таблице.

При малых концентрациях серебра в покрытии оно представлено субнанокристаллическими частицами. Электронно-микроскопические исследования, проведенные на приборе с автоэмиссионным катодом, показали, что полученные покрытия имеют однородную структуру,

Размер частиц серебра в слое аморфного кремния

Состав, at. % Ag	5.3	13.9	24.2	37.2	49.3	63.15	92.4
Полная ширина пика на полувысоте FWHM, rad	0.117	0.091	0.066	0.066	0.059	0.04365	0.0067
Средний поперечник зерна Ag, nm	1.5	1.5	2.2	2.2	2.5	3.4	21

3* Письма в ЖТФ, 2013, том 39, вып. 22

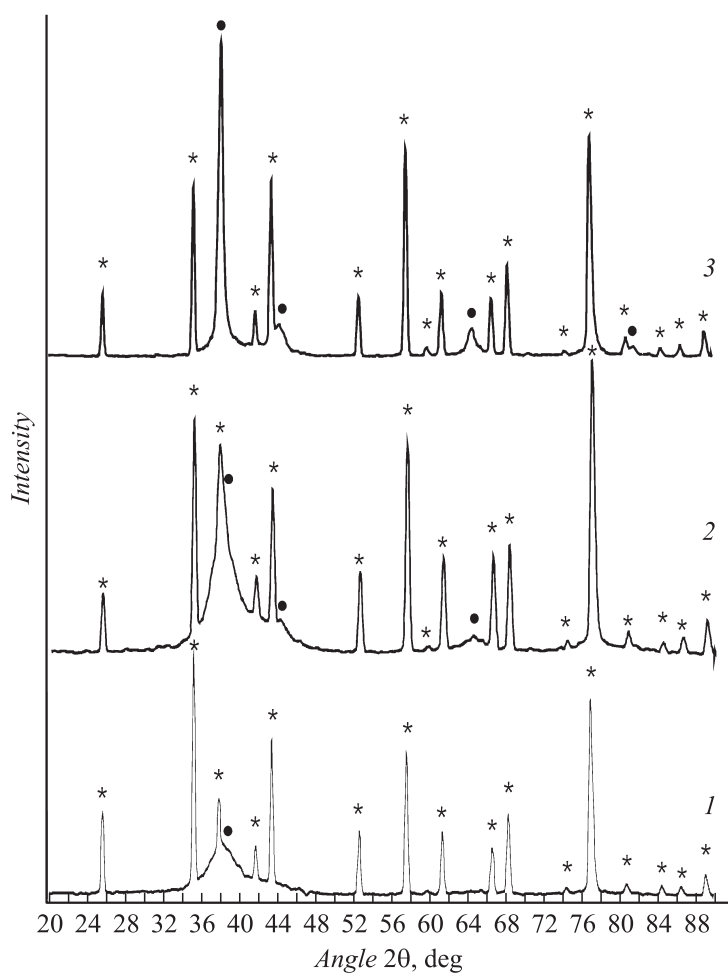


Рис. 2. Дифрактограммы покрытий с концентрацией Ag: 1 — 37.2 at.%; 2 — 49.3; 3 — 92.4; ● — Ag, * — поликор (α -Al₂O₃).

т.е. серебро и кремний образуют смесь субнанометровых частиц с равномерным распределением одного вида в другом во всем диапазоне концентраций. Исключение составляют покрытия с 24.2 at.% Ag, в кото-

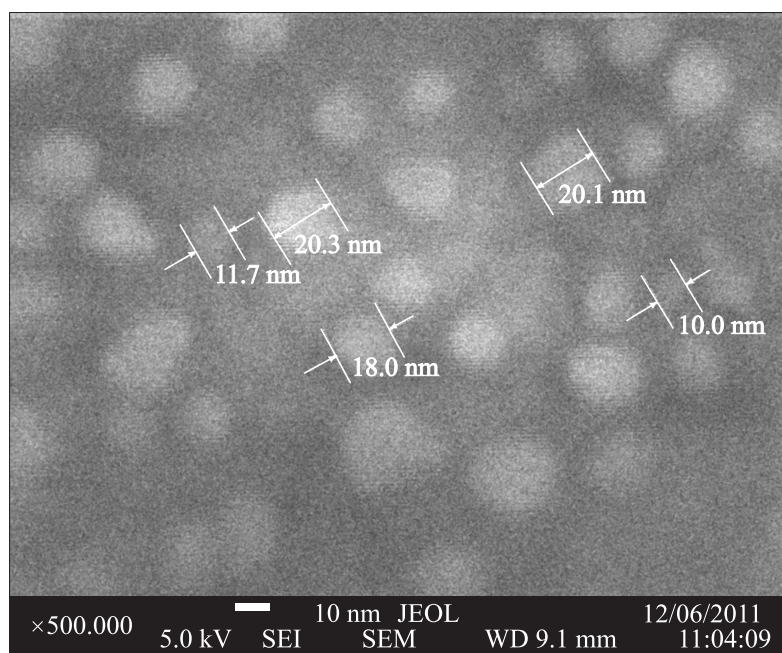


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок покрытия из аморфного кремния с 24.2 at.% Ag.

рых наночастицы серебра укрупняются в кластеры размером 20–30 nm. На рис. 3 представлен электронно-микроскопический снимок покрытия из аморфного кремния с 24.2 at.% Ag.

Видно, что средний размер кластеров серебра составляет 15–20 nm, а самые крупные кластеры доходят до размера 30 nm. Исходя из того что размер частиц серебра, определенный по уширению дифрактограмм, составляет 2.2 nm, а на электронно-микроскопическом снимке присутствуют пятна размером 20–30 nm, можно сделать вывод о том, что при определенной концентрации серебра (~ 25 at.%) наночастицы укрупняются в кластеры с рыхлой структурой. В пользу развитой поверхности кластеров серебра говорит факт невозможности получения четко сфокусированного изображения этих образований.

Объяснением такого поведения наночастиц может служить открытое недавно [6] явление подвижности нанокластеров кремния на графене под действием света, где атомы приводит в движение энергия светового пятна, проецируемого микроскопом на наблюдаемую поверхность. В результате чего начинает двигаться один атом, передающий энергию всем остальным, которые присоединяются к перемещению.

Учитывая то, что в нашем случае возникающие при напылении нанокластеры серебра размером 2–3 nm подвергаются воздействию света от распыляющего серебра магнетрона с резонансной для этих атомов частотой излучения, можно предположить, что происходит фотоиндуцированное укрупнение малых нанокластеров в более крупные образования, хорошо подходящие для усиления комбинационного рассеяния. Причем укрупнение происходит только при определенной интенсивности светового потока от магнетрона, зависящей в нашем случае от подводимой мощности к распылительному устройству.

Развитая поверхность кластеров серебра способствует эффективно-му взаимодействию падающих фотонов с поверхностными плазмонами — квантами колебания свободного электронного газа, циркулирующего между узлами кристаллической решетки серебра. Это позволяет надеяться на повышение интенсивности рамановского рассеяния и тем самым увеличение КПД фотоэлемента из аморфного кремния с распределенными в нем нанокластерами серебра с развитой поверхностью.

Таким образом, формирование системы кремний–серебро соса-ждением распыленных ультрадисперсных частиц элементов в виде покрытий предположительно может повысить КПД тонкопленочных кремниевых фотоэлементов за счет рамановского рассеяния фотонов на плазмонах наночастиц серебра нерегулярной формы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № 1164/ГФ2).

Список литературы

- [1] Алфёров Ж.И., Андреев В.М., Румянцев В.М. // ФТП. 2004. Т. 38. В. 8. С. 937–949.
- [2] Vivian E. Ferry, Marc A. Verschuuren, Hongbo B.T.Li, Ruud E.I., Schropp, Harry A. Atwa-ter, Albert Polman / Applied Physics Letters, Volume 95, Issue 18, 183503 1–3, 2009.

- [3] *Xie W.Q., Liu W.F., Oh J.I., Shen W.Z.* / Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. Iss. 3. NANOSCALE SCIENCE AND DESIGN. 033107 (2011); <http://dx.doi.org/10.1063/1.3615297> (3 p.).
- [4] *Кайдашев В.Е., Лянгузов Н.В., Юзык Ю.И., Кайдашев Е.М.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. В. 10. С. 85–89.
- [5] *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2009. 414 с.
- [6] *Lee J., Zhou W., Pennycook S.J., Indrobo J.-C., Pantelides S.T.* // Nature Communications. 2013. V. 4. Article number 1650.