

06

Оптические свойства структуры на пористом кремнии с пленками модифицированного наноалмаза

© В.А. Юзова, А.Я. Корец, Ф.Ф. Меркушев, О.В. Семенова

Сибирский федеральный университет, Красноярск

E-mail: yuzovav@yandex.ru

Поступило в Редакцию 15 сентября 2014 г.

Исследованы оптические свойства сэндвичевой структуры на пористом кремнии с алмазоподобными пленками, полученными электрофорезом из водных суспензий модифицированного наноалмаза детонационного синтеза. Показана возможность использования пленок в качестве антиотражающего и защитного покрытия для кремниевых солнечных элементов.

Кремний традиционно широко используется в производстве солнечных элементов. Однако более 30% падающего солнечного излучения полированный кремний отражает, поэтому для повышения КПД солнечных элементов эффективно нанесение на их фронтальную рабочую поверхность просветляющих покрытий, снижающих отражение солнечной энергии. Из всех многочисленных антиотражающих покрытий предпочтение отдается алмазоподобным пленкам [1–4], которые получают чаще всего различными разновидностями метода газофазного осаждения [1]. Однако все эти способы сложны в аппаратном исполнении и неэкономичны по отношению к расходам энергии и веществ. Кроме того, состав пленок, а значит, и свойства будут зависеть от способа получения.

Предопределить фазовый, гранулометрический и структурный состав более надежно и уверенно возможно для пленок, получаемых из суспензий аттестованных углеродных порошков, например порошков наноалмазов (НА) детонационного синтеза. Такие попытки делались неоднократно [3,5,6]. Пленки получали из низко наполненных (0.1–0.01 mass.% твердой фазы) суспензий НА послойным нанесением суспензии на поверхность подложек и медленным испарением жидкости. Для получения сплошной пленки приходилось наносить несколько

десятков слоев, что значительно увеличивало время осаждения, и пленки часто отслаивались от поверхности монокристаллического кремния.

В работе [7] мы попытались решить эти проблемы, используя электрофоретическое осаждение детонационных модифицированных наноалмазов (МНА) из органической 1 mass.% суспензии на поверхность пористого слоя, предварительно сформированного электрохимическим травлением на подложке монокристаллического кремния. Это позволило получить пленку за 15 min и механически закрепить ее с материалом подложки по принципу замка (зашелки). Однако оптические свойства структур на пористом кремнии с электрофоретическими пленками, полученными из суспензий МНА, не исследованы.

В данной работе сообщается о технологии получения структур на пористом кремнии с электрофоретическими пленками МНА и исследуются оптические свойства получаемых структур с целью их использования в качестве антиотражающих и защитных покрытий для кремниевых солнечных элементов.

Слои пористого кремния формировали на полированных монокристаллических подложках (n -Si(100), удельное сопротивление 8–10 $\Omega \cdot \text{cm}$) путем анодного травления в водном растворе 48%-ной плавиковой кислоты (1:1) при плотности тока $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ в течение 10–30 min и дополнительной подсветкой электрохимической ячейки лампой накаливания мощностью 40 W. Методика травления изложена в [8].

Толщину пористых слоев определяли на интерференционном микроскопе МИИ-4 в поперечном сколе. Морфологию слоев пористого кремния и алмазоподобных пленок исследовали с помощью растрового электронного микроскопа TM-1000 фирмы Hitachi. Фазовый и структурный состав пленок контролировали с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на спектрометре Jobin Yvon T64000 с возбуждением аргоновым лазером на длине волны 524.5 nm, мощностью 100 mW. Рентгенофазовый анализ проводили на установке „Дрон-4“ с CuK_α -излучением ($\lambda = 1.54046 \text{ \AA}$).

Коэффициенты преломления оценивали по углу Брюстера: по минимуму угловой зависимости интенсивности поляризованного света на сканирующем фотометре СКФ. Спектры отражения регистрировали на спектрофотометре Specord M400 в диапазоне длин волн 200–800 nm относительно эталонного зеркального покрытия. Все исследования проводили при комнатной температуре.

Полученные в результате анодирования образцы имели зеркальную поверхность с равномерным распределением пор примерно одинакового диаметра (размер не превышает $0.5\ \mu\text{m}$) по поверхности образца. Толщина пористых слоев в зависимости от длительности травления варьировалась от 30 до $50\ \mu\text{m}$. Типичные микрофотографии поверхностей и сколов пористых слоев приведены в нашей работе [8].

В экспериментах использовали НА детонационного синтеза, производимые в Красноярске по ТУ 3974-001-10172699-94, поверхность которых обрабатывалась по способу, описанному в [9]. Некоторые свойства, характеризующие устойчивость гидрозолей НА с модифицированной поверхностью МНА, приведены в [10]. Измеренный по методике [11] ξ -потенциал частиц МНА составил величину $\xi = -75\ \text{mV}$. Это позволило приготовить в водной среде без ультразвукового диспергирования устойчивые золи с содержанием частиц 1 mass.%. Ввиду высокого отрицательного ξ -потенциала частиц МНА электрофоретическое осаждение проводили на аноде без применения зарядчиков. Электрофорез осуществляли при напряжении $U = 20\ \text{V}$ в течение 15 min.

Осажденные из водной суспензии МНА пленки были хорошо сцеплены с подложкой.

Описанными выше методами на монокристаллической подложке кремния была сформирована сэндвичевая структура — алмазоподобная пленка на слое пористого кремния.

На спектре КРС полученной структуры наблюдались полосы, связанные с кремнием, и две широкие довольно интенсивные полосы с максимумами на частотах 1600 и $1325\ \text{cm}^{-1}$ (рис. 1), которые относятся к гибридизированному углероду (sp^2 -связанный углерод [12] и кристаллическая алмазная фаза [13] соответственно). Интенсивность кремниевых пиков, их положение и ширина совпадали с пиками для КРС пористого кремния без пленки (см. вставку на рис. 1).

Оценка размера нанокристаллов алмазного углерода, проведенная по нашим спектральным данным в соответствии с методикой работы [12], показала, что размер нанокристаллов алмаза в полученной нами алмазоподобной пленке не превышает $4.7\ \text{nm}$.

Рентгенофазовый анализ с компьютерной обработкой рентгенограмм показал близкий по величине размер микрокристаллов $4.0 \pm 0.5\ \text{nm}$, что соответствует размеру первичного исходного НА, используемого для приготовления суспензий. Данный результат не противоречит выводам работ [12,13], в которых была проиллюстрирована

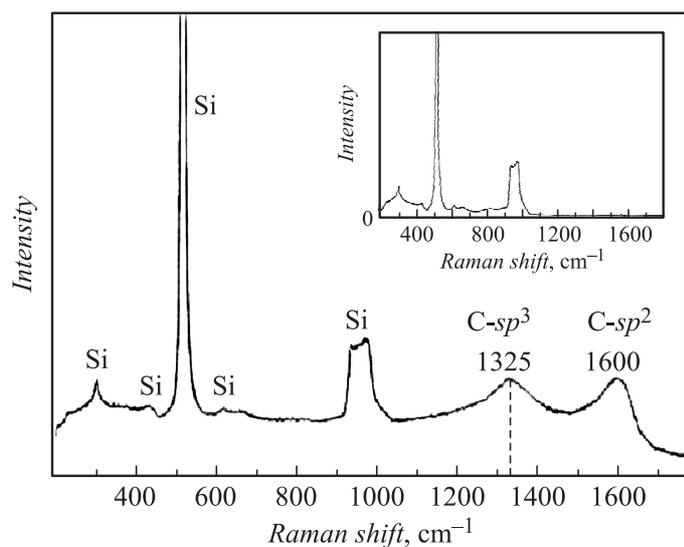


Рис. 1. Спектр КРС структуры на пористом кремнии с алмазоподобной пленкой.

структура углеродного кластера детонационного синтеза, состоящая из алмазного ядра, окруженного графитовой оболочкой.

Спектры зеркального отражения (рис. 2) показали значительное снижение величины коэффициента отражения как пористого кремния, так и алмазоподобной пленки на пористом кремнии в спектральной области 550–700 nm (область между максимумом солнечного излучения и фоточувствительностью кремния) по сравнению с образцом исходного монокристаллического кремния, что может быть связано с уменьшением показателя преломления пленки. Оцененный по углу Брюстера показатель преломления составил в рассматриваемом диапазоне длин волн (550–700 nm) величину, равную $n = 1.6$, которая значительно ниже показателя преломления монокристаллического кремния. Минимальное отражение у пленки сдвинуто по сравнению с аналогичной характеристикой пористого кремния в коротковолновую область, т.е. в сторону максимальной чувствительности кремниевых солнечных элементов.

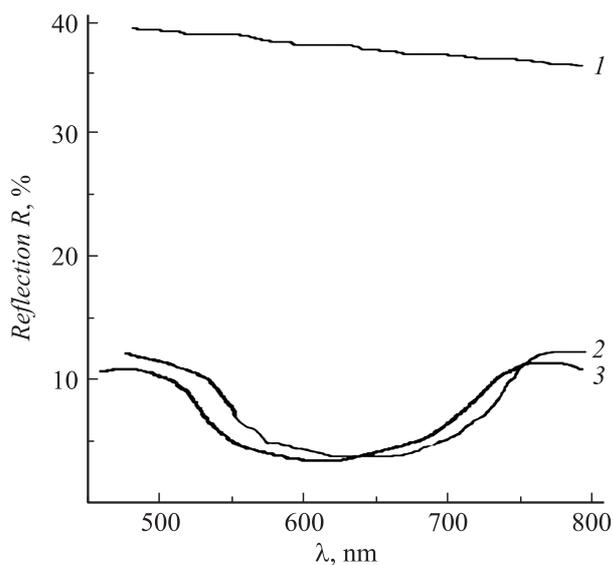


Рис. 2. Спектры зеркального отражения: 1 — монокристаллического кремния; 2 — пористого кремния; 3 — алмазоподобной пленки на пористом кремнии.

На основании проведенных исследований можно заключить, что пленки МНА, полученные электрофорезом из водных суспензий на пористом кремнии, обладают удовлетворительной адгезией, величинами показателя преломления и коэффициента отражения значительно сниженными по сравнению с аналогичными параметрами для монокристаллического кремния. Оптическое зеркальное отражение структуры пленка МНА—пористый кремний минимально в области максимальной фоточувствительности кремния. Кроме того, использование электрофоретической пленки МНА на пористом кремнии позволяет надеяться на стабилизацию оптических свойств такой неравновесной системы, как пористый кремний, за счет покрытия поверхности пор и увеличения срока службы солнечных элементов, т. е. пленки выполняют защитные функции.

В ходе проведенных исследований было показано, что пленки МНА являются алмазоподобными. Они имеют микрокристаллическую струк-

туру с величиной алмазных нанокристаллов порядка 4.7 nm, характерной для порошка МНА. Это делает возможным управление структурой и составом пленки при ее получении. Метод электрофоретического формирования пленок из водных суспензий занимает меньше времени по сравнению с послойным их наращиванием и выпариванием жидкости. Использование порошков МНА позволяет приготовить коллоидно-устойчивые суспензии с высокой концентрацией (свыше 1 mass.% [10]), что невозможно для дисперсных систем на основе НА [14]. Все вышесказанное указывает на перспективность использования структур пленка МН—пористый кремний в качестве просветляющих и защитных покрытий кремниевых солнечных элементов.

Авторы благодарят за помощь в получении микрофотографий инженера СФУ Н.А. Кожурина, за измерение ξ -потенциала профессора СФУ Г.А. Чиганову и за предоставление образцов МНА старшего научного сотрудника института биофизики СО РАН А.П. Пузыря.

Работа выполнена по открытому плану развития СФУ.

Список литературы

- [1] Клюй Н.И., Литовченко В.Г., Лукьянов А.Н. Неселевская Л.В., Сариков А.В., Дыскин В.Г., Газиев У.Х., Сеттарова З.С., Турсунов М.Н. // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 5. С. 122.
- [2] Сизов Ф.Ф., Клюй Н.И., Лукьянов А.Н., Савкина Р.К., Смирнов А.Б., Евменова А.З. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 9. С. 32.
- [3] Савенко В.И., Белянин А.Ф., Перевозчиков Б.Н. // Физика и химия обработки материалов. 1997. Т. 2. С. 59.
- [4] Won Seok Choi, Kyunghae Kim, Junsin Yi, Byungyou Hong // Materials Letters. 2008. V. 62. P. 577.
- [5] Алексеенский А.Е., Осипов В.Ю., Крюков Н.А., Адамчук В.К., Абаев М.И., Вуль С.П., Вуль А.Я. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 22. С. 39.
- [6] Сресели О.М., Горячев Д.Н., Осипов В.Ю., Беляков Л.В., Вуль С.П., Серенков И.Т., Сахаров В.И., Вуль А.Я. // ФТП. 2002. Т. 36. С. 604.
- [7] Юзова В.А., Пузырь А.П. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 10. С. 34.
- [8] Юзова В.А., Левицкий А.А. // Журнал Сибирского федерального университета. Сер. Техника и технологии. 2011. Т. 4. С. 92.
- [9] Пузырь А.П., Бондарь В.С. / Патент RU 2252192 С2. МПК С01 В36/06. БИ 2005. № 15.
- [10] Бондарь В.С., Пузырь А.П. // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 698.

- [11] *Чиганова Г.А.* // Коллоидный журнал. 1994. Т. 56. С. 266.
- [12] *Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Давыдов В.Ю., Певцова Ю.А.* // ФТТ. 1997. Т. 39. С. 1125.
- [13] *Алексенский А.Е., Осипов В.Ю., Вуль А.Я., Бер Б.Я., Смирнов А.Б., Мелехин В.Г., Adriaenssens G.J., Iakoubovski K.* // ФТТ. 2001. Т. 43. С. 140.
- [14] *Aleksenskij A.E., Eydelman E.D. Vul' A.Ya.* // Nanosci. Nanotechnol. Lett. 2011. V. 3. P. 68.