ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА С. П. КОРОЛЕВА»

На правах рукописи

Лизункова Дарья Александровна

Исследование электрических и оптических свойств фоточувствительных структур на наноструктурированном кремнии

Специальность 01.04.10 Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:
кандидат технических наук,
доцент Латухина Н.В.

Самара, 2018

Содержание

Введение……..……4
Глава 1 Технология и свойства структур на основе пористого кремния……..…….10
1.1 Структуры для кремниевых солнечных элементов третьего поколения…….10
1.2Фоточувствительные структуры с пористым кремнием ……...15
1.2.1. Пористый кремний как наноматериал. Технология получения и свойства……15
1.2.2. Физика просветляющего покрытия……..…….22
1.2.3. Типы покрытий……25
1.3 Гетероструктуры карбид кремния на пористом кремнии…….33
Выводы к Главе 1……...…39
Глава 2 Разработка технологии получения многослойных структур на основе пористого кремния……..…..41
2.1 Физико-химическая модель порообразования……..……41
2.2 Технология получения пористого слоя на различных подложках…..……45
2.3 Особенности технологии создания покрытий на пористом слое……53
Выводы к Главе 2……...59
Глава 3 Исследования структуры и состава образцов……...……60
3.1 Исследование на оптическом и электронном растровом микроскопах …….60
3.1.1. Гравиметрический метод исследования……...60
3.1.2. Исследование структуры и элементного состава на оптическом и электронном растровом микроскопах……...61
3.2 Методы ИК-спектроскопии и комбинационного рассеяния……66
3.2.1. ИК-спектроскопия……...66
3.2.2. Комбинационное рассеяние……....70
Выводы к Главе 3……...73
Глава 4 Электрические и оптические свойства систем с наноструктурированным кремнием……74

4.1Спектральные характеристики……74
4.2Вольтамперные характеристики…….....……..…..…..94
4.3 Исследование стабильности структур в экстремальных условиях…….99
Выводы к Главе 4……..110
Глава 5 Моделирование процессов взаимодействия излучения с наносистемами…….112
5.1 Модель поглощения света на микро- и нанорельефной поверхности……112
5.2 Модель поглощения света в многослойной структуре……116
5.2.1. Распространение света в многослойных диэлектрических системах……..117
5.2.2. Метод матричного описания оптических свойств многослойных интерференционных систем……..123
Выводы к Главе 5……..…137
Основные выводы и результаты ……..…138
Список использованной литературы……...….140

Введение

Актуальность работы

Нанокристаллический кремний (nc-Si) относится к материалам, в которых реализуются квантово-размерные эффекты, что делает его перспективным для развития современных тенденций не только в электронике и оптоэлектронике, но также в биологии и медицине [1–5]. В нанокристаллах кремния ширина запрещенной зоны определяется квантово-размерными эффектами и может быть заметно больше, чем для объемного монокристаллического кремния, что позволяет увеличить спектральную чувствительность фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) солнечных элементов в коротковолновой части спектра.

Экспериментально доказано, что кремниевый ФЭП, не уступающий по эффективности преобразования энергии наногетероструктурным, может быть создан на основе многослойных структур на монокристаллической подложке кремния, в которых присутствуют материалы с различной шириной запрещенной зоны E_g. Одним из используемых материалов в таких структурах является нанокристаллический кремний [6].

В качестве нанокристаллического материала может служить пористый кремний, т.к. стенки пор представляют собой неупорядоченную систему квантоворазмерных кристаллов (образований) [7]. Благодаря развитой системе пор площадь поглощающей поверхности увеличивается, а спектральная чувствительность расширяется в коротковолновую область за счет увеличения ширины запрещенной зоны кремния в нано-размерных кремниевых нитях, образующих стенки пор.

Для повышения стабильности пористого слоя и уменьшения его электрического сопротивления необходимо создавать пористый слой локально на поверхности с затравками порообразования, а также использовать стабилизирующее покрытие, в качестве которых могут выступать как карбид кремния, так и фториды РЗЭ. Исследование физических процессов, проходящих при поглощении света в сложных структурах, содержащих наноразмерные

объекты, дает основание для определения оптимальной фоточувствительной структуры.

Степень разработанности темы.

На сегодняшний день существует большое количество работ российских и зарубежных авторов, посвященных получению пористого кремния различными способами и исследованию его свойств: Зимина С.П., Кашкарова П.К., Трегулова В.В., Старкова В.В., Тимошенко В.Ю., Гостевой Е.А., Грина М., Арутюняна В.М. и др.

Интерес к изучению пористого кремния как материала для солнечной энергетики нашел свое отражение в ряде исследований: Латухиной Н.В., Сычиковой Я. А., Жанабаева З.Ж., Юзовой В.А. и др. Однако в большинстве работ рассматривалось применение пористого кремния как антиотражающего покрытия. В работах Латухиной Н.В. рассмотрена возможность использовать слои пористого кремния как рабочие слои фотоэлектрического преобразователя. В связи с этим возникает вопрос о подборе оптимального антиотражающего покрытия для пористого рабочего слоя.

В работах М. Грина показана возможность повышения показателя эффективности кремниевых солнечных элементов при переходе к многослойным структурам с наноразмерными элементами, что позволит устранить основные фундаментальные потери (термализация, невозможность поглощения фотонов с энергией меньше ширины запрещенной зоны кремния). Использование пористого кремния как системы нанокристаллов ранее не рассматривалось.

Представленная работа является обобщением результатов комплексных исследований свойств пористого кремния, многослойных структур на его основе с просветляющими покрытиями DyF_3 и ZnS.

Цель диссертационной работы - исследование свойств фоточувствительных структур с пористым слоем и определение условий повышения эффективности преобразования излучения.

Основные задачи:

1. Анализ свойств существующих многослойных фоточувствительных структур для солнечных элементов на кремниевой подложке и методов их изготовления.

2. Анализ существующих механизмов и моделей поглощения излучения в многослойных структурах на кремниевых подложках.

3. Исследование спектральных характеристик оптических и фотоэлектрических параметров фоточувствительных структур с пористым кремнием и покрытиями фторида диспрозия, сульфида цинка и гетероструктур SiC/porSi.

4. Разработка методик получения эффективных фоточувствительных структур с пористым кремнием и покрытиями фторида диспрозия, сульфида цинка и гетероструктур SiC/porSi на основе анализа свойств изготовленных образцов.

5. Оценка возможности применимости метода оптических матриц к моделированию отражения и поглощения излучения в структурах с пористым кремнием и покрытиями фторида диспрозия, сульфида цинка и гетероструктур SiC/porSi.

Основными объектами исследований являются: структуры на кремниевых подложках с пористым слоем и покрытиями фторида диспрозия, сульфида цинка и гетероструктуры SiC/porSi.

Научная новизна:

1. Проведена оценка возможности моделирования отражения и поглощения излучения в многослойных фоточувствительных структурах, содержащих слои пористого кремния, сульфида цинка, фторида диспрозия с использованием метода оптических матриц.

2. Проведен анализ физико-химических процессов, лежащих в основе технологии изготовления фоточувствительных структур с пористым кремнием в качестве рабочего слоя и покрытиями из фторида диспрозия, сульфида цинка и гетероструктур SiC/porSi

3. Впервые исследованы спектральные характеристики фотоэлектрических и оптических параметров фоточувствительных структур с рабочим слоем из пористого кремния в видимом и ближних ИК и УФ диапазонах.

4. Впервые исследованы фотоэлектрические характеристики макетов ФЭП, изготовленных на основе разработанной технологии структур с рабочим слоем из пористого кремния, в том числе в условиях открытого космоса.

Методология и методы исследования в диссертационной работе основаны на использовании комплексного и системного анализа, методов математического моделирования оптический свойств структур и экспериментальных методов, которые достаточно полно описаны в главах 3 и 4.

Положения, выносимые на защиту:

1. Физико-химические основы методики, позволяющие получить фоточувствительные структуры на основе пористого кремния с расширенной спектральной чувствительностью, стабильно высокими фотоэлектрическими параметрами.

2. Влияние покрытий фторида диспрозия, сульфида цинка и гетероструктур SiC/porSi на вид спектральных характеристик оптических и фотоэлектрических параметров структур на кремниевых подложках.

3. Модель отражения и поглощения излучения в многослойных фоточувствительных структурах.

Достоверность полученных результатов обеспечивается взаимодополняющими экспериментальными методами исследования, воспроизводимостью экспериментальных результатов, использованием общепринятого математического аппарата физики полупроводников и корреляцией между собой данных, полученных в различных экспериментах.

Практическая значимость

1. Разработанные методики могут быть использованы в технологии изготовления солнечных элементов для летательных аппаратов с высокими эксплуатационными параметрами, способных работать в экстремальных условиях.

2. Разработанная модель может быть использована для оптимизации параметров фоточувствительных многослойных структур. Полученные спектральные характеристики также могут быть использованы в разработке эффективных и экономичных фоточувствительных структур.

Апробация:

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на XII, XIII, XIV и XV Всероссийском молодежном Самарском конкурсе-конференции научных работ по оптике и лазерной физике (г. Самара, 2014, 2015, 2016, 2017), Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении» (г. Москва, 2015), XX международном симпозиуме «Нанофизика и наноэлектроника» (г. Нижний Новгород, 2016), XI конференции и X школы молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2016» (г. Новосибирск, 2016), 15-й международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (г. Саранск, 2016), Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ – 2016) (г. Минск, 2016), VI Молодежной научно-технической конференции «Инновационный арсенал молодежи» (г. Санкт-Петербург, 2015), III международной конференции и молодежной школы «Информационные технологии и нанотехнологии (ИТНТ-2017) (Самара, 2017), XIV Международной конференции «Физика диэлектриков (Диэлектрики – 2017)» (г. Санкт-Петербург, 2017), V Всероссийской научно-технической конференции с международным участием Актуальные проблемы ракетно-космической техники «V Козловские чтения» (Самара, 2017), Международной молодежной научной конференции «XIV Королевские чтения», посвященной 110-летию со дня рождения С. П. Королева, 75-летию КуАИ-СГАУ-СамГУ-Самарского университета и 60-летию со дня запуска первого искусственного спутника Земли (Самара, 2017).

Публикации

Основные результаты опубликованы в 20 научный работах, из них 4 статьи (по специальности) в журналах из списка ВАК, 16 тезисов докладов в российских и международных конференциях.

Внедрение результатов

Полученные научные результаты использовались при разработке учебного пособия для подготовки бакалавров по направлению 03.03.02 «Физика».

Личный вклад

Все изложенные в диссертации результаты исследований получены автором лично, либо при его участии. Вклад в получение экспериментальных результатов заключается в проведении работ по электрохимическому травлению, изготовлении покрытий и металлизации, измерении оптических и фотоэлектрических характеристик и других технологических операций. Проведена обработка результатов исследований и обсуждение полученных результатов, подготовлены и представлены материалы для научных публикаций и докладов на международных конференциях, сделаны научные и практические выводы.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных результатов, выводов, списка литературы из 104 наименований. Диссертация изложена на 150 страницах, содержит 75 рисунков, 7 таблиц.

Глава 1. Технология и свойства структур на основе пористого кремния

1.1 Структуры для кремниевых солнечных элементов третьего поколения

Интерес к возможностям использования пористого кремния (ПК) в общей технологии производства кремниевых солнечных элементов за последние годы значительно возрос. Преимущества ПК, такие как возможность уширения запрещенной зоны, большая активная площадь для взаимодействия света и полупроводника, уменьшение потерь на отражение, специфичность спектра поглощения и т. д. делают ПК перспективным материалом для использования в технологии солнечных элементов.

Наиболее широкое применение в наземной и космической фотоэнергетике имеют кремниевые фотоэлектрические преобразователи (ФЭП), что объясняется широкой распространенностью кремния в земной коре и существованием отлаженного производства кремниевых приборов. Главной проблемой кремниевых ФЭП является сравнительно низкий КПД (12–15% промышленно выпускаемых к 2011г.).

Основные необратимые потери энергии в ФЭП связаны с:

- отражением части солнечного излучения от поверхности преобразователя,
- прохождением части излучения через ФЭП без поглощения в нем,
- рассеянием на тепловых колебаниях кристаллической решётки избыточной энергии фотонов,
- рекомбинацией фотопар, которые образовались на поверхности и в объеме ФЭП,
- внутренним сопротивлением преобразователя,
- некоторыми другими физическими процессами [8].

КПД кремниевых ФЭП может быть существенно увеличен:

- снижением коэффициента отражения рабочей поверхности;
- расширением диапазона спектральной чувствительности;

- снижением рекомбинационных потерь.

Эффективным методом снижения потерь является создание на рабочей поверхности ФЭП специального микрорельефа для увеличения коэффициента поглощения и переход к многослойным структурам на основе кремния.

Наивысшее значение КПД для кремниевого солнечного элемента (СЭ) в 24,7% было достигнуто в структуре с рельефом в виде перевёрнутых пирамид [9,10]. При этом пирамиды покрываются слоем окисла оптимальной толщины. Падающее излучение преимущественно попадает на их боковые поверхности и направляется в объём ФЭП. Внутри ФЭП не поглощенная часть излучения достигает тыльной поверхности и отражается специальным отражателем, образованным слоем окисла, покрытого плёнкой алюминия. Отражённый свет падает на поверхность пирамид на фронтальной поверхности и в зависимости от угла падения делится примерно пополам на два потока – один внутрь базы, а второй выходит наружу. Последний поток можно ослабить, если нарушить симметрию текстуры путем отклонения осей пирамид от вертикали либо размещением пирамид в шахматном порядке. Такая конструкция ФП, называемая PERL (Passivated Emitter and Rear Locally diffused), увеличивает путь солнечного луча в базе до величины, в 30 раз превышающей её толщину (рисунок 1.1).

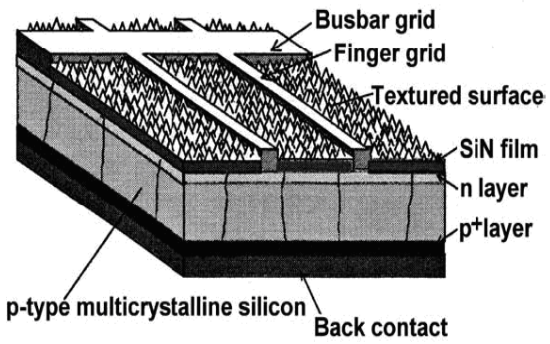


Рисунок 1.1 - Общий вид солнечного элемента на поликристаллическом кремнии с текстурированной поверхностью и просветляющим покрытием из нитрида кремния.

Микрорельеф на поверхности кремния (100) можно получить при анизотропном травлении монокристаллической пластины кремния (удаление кремния вдоль определенных кристаллографических направлений) в водном растворе гидрата окиси щелочного металла [11,12]. Микрорельеф представляет собой полиэдры травления в виде правильных тетрагональных пирамид с боковыми гранями (111), являющимися естественными поверхностями монокристалла и углом при вершине в 70,5^{o}. Такая поверхность, называемая текстурированной, имеет значительно более низкий коэффициент отражения солнечного излучения во всем видимом диапазоне длин волн. В настоящее время большинство промышленно выпускаемых солнечных элементов на поликристаллическом кремнии имеют рабочую текстурированную поверхность.

Перспективным направлением повышения эффективности кремниевых ФЭП является переход к многослойным структурам на основе нанокристаллического кремния (так называемые ФЭП третьего поколения). Современные фотоэлектрические преобразователи на основе монокристаллического кремния имеют предельный КПД 25-27%. Максимальный КПД получают на пластинах, имеющих рабочую поверхность в виде правильных четырехгранных пирамид, покрытых слоем окисла (текстурированная поверхность). Основные потери на таких структурах связаны с невозможностью поглощения фотонов, чья энергия меньше ширины запрещенной зоны кремния и термализации фотонов с энергией, большей ширины запрещенной зоны. Для устранения этих потерь при построении кремниевых ФЭП третьего поколения применяется стратегия увеличения числа запрещенных зон исходного материала. В 2008 году ученые Университета штата Делавер (США) сообщили о создании на основе подобной структуры кремниевого фотоэлектрического преобразователя с КПД 42,8%. Такой высокий результат получен на кремниевых ФЭП третьего поколения, представляющих собой многослойные, многобарьерные структуры, в которых присутствуют материалы с различной шириной запрещенной зоны E_g, благодаря чему удается уменьшить фундаментальные потери в кристалле, и превысить теоретический предел

фотовольтаического преобразования энергии для монокристаллического кремния в 27% [6].

Выделим основные методики, используемые в этой области:

1) изменение структуры зон кремния;

2) создание условий повышенного поглощения;

3) снижение объемной и поверхностной рекомбинации в эмиттере и под контактами.

Под изменением структуры зон кремния в целях устранения потерь понимается либо сужение запрещённой зоны, что приводит к усилению длинноволнового поглощения, либо её расширение при помощи перепоглощающих слоёв или использовании широкозонных материалов, что влечёт за собой увеличение поглощения коротковолновой части спектра. Примером последнего может быть создание гетероструктуры карбида кремния на кремнии, так как карбид кремния имеет ширину запрещённой зоны 2,23 эВ, превышающую ширину запрещённой зоны кремния равную 1,12 эВ.

Перспективным в этом направлении является использование в качестве рабочего чувствительного слоя нанокристаллического пористого кремния. Изменение структуры зон кремния при переходе к наноразмерным кристаллам и использование широкозонного карбида кремния в фоточувствительных структурах позволяет значительно расширить спектр поглощения ФП и увеличить дозу поглощаемой световой энергии [13,14].

Простым и эффективным способом получения нанокристаллического кремния, является создание на подложке монокристаллического кремния слоя пористого кремния. Достоинствами полученного пористого слоя являются высокая степень поглощения падающего света на поверхности, снижение скорости поверхностной рекомбинации заряда, а также то, что освещение p-n перехода

происходит не только перпендикулярно сверху, а по всей поверхности p-n перехода.

Пористый кремний (*por*-Si) отличается высокой химической активностью, причем химический состав приповерхностной области можно изменять в процессе обработки (термический отжиг, УФ-облучение и т.д.). Варьируя размеры наночастиц, можно изменять ширину запрещенной зоны, подвижность электронов и дырок в нанокремнии. Изменение структуры зон кремния при переходе к наноразмерным кристаллам в фоточувствительных приборах позволяют значительно расширить спектр поглощения ФЭП в коротковолновую область за счет квантово-размерного увеличения ширины запрещенной зоны кремния в нанокристаллах и за счет поглощения в широкозонном материале высокоэнергичных фотонов.

В работах [15,16] проводилось исследование свойств фоточувствительных структур, в которых пористый слой формировался на текстурированной поверхности монокристаллического кремния. Порообразование на такой поверхности происходит в местах соприкосновения оснований пирамид. Получаемый пористый слой по своим размерным характеристикам может быть отнесен к макропористому кремнию с размерами пор и кристаллитов более десятка нанометров. Было показано, что структуры с пористым слоем, образованным на текстурированной поверхности, обладают заметно более высокими фотоэлектрическими характеристиками, чем структуры с текстурированной поверхностью без пористого слоя, к тому же их параметры оказываются достаточно стабильными даже без какого-либо защитного покрытия, что нехарактерно для пористого кремния, нестабильность которого до сих пор остается проблемой. Еще одной проблемой пористого кремния является его достаточно высокое электрическое сопротивление, что затрудняет его использование в качестве рабочего слоя ФЭП. Однако при локальном образовании пор, что имеет место на текстурированной поверхности, электрическое сопротивление областей между

щелевидными порами равен исходному. И в целом, сопротивление пористого слоя повышается незначительно [17].

Перспективность создания фотоприёмников третьего поколения на основе нанокристаллического кремния, заключается в том, что они будут отличаться от аналогичных фотопреобразователей своей лёгкостью, эффективностью, радиационной стойкостью.

1.2 Фоточувствительные структуры с пористым кремнием

1.2.1. Пористый кремний как наноматериал. Технологии получения и свойства

Наиболее распространенным способом получения пористого кремния является анодная электрохимическая обработка монокристаллического кремния в водных растворах плавиковой кислоты HF. Кремниевая пластина является анодом, а катодом - графитовый электрод. Возникновение пор начинается на поверхности пластины, с течением времени анодной обработки концы пор все дальше продвигаются вглубь кристалла. Согласно различным моделям, зарождение пор может начинаться на микроуглублениях, дефектах структуры, механически напряженных участках или локальных возмущениях потенциального поля поверхности [18].

Такая операция необходима для придания рабочей поверхности идеально гладкого, зеркального состояния. При низкой плотности анодного тока и высокой концентрации плавиковой кислоты в электролите вместо процесса электрополировки наблюдалось образование окрашенных пленок на поверхности кремния. Оказалось, цветные слои испещрены мельчайшими порами.

Пористый кремний в соответствии с размером пор D классифицируют на микропористый ($D < 2$ нм), мезопористый (2 нм $< D < 50$ нм) и макропористый кремний ($D > 50$ нм). Важнейшей характеристикой пористого кремния, определяющей большинство его физических параметров, является степень пористости или пористость (П):

$$П = (\rho_{Si} - \rho_{por})/\rho_{por} \quad (1.1)$$

где ρ_{Si} и ρ_{por} – плотности монокристаллического и пористого кремния соответственно. Для пористого кремния значения показателя П могут находиться в необычайно широком интервале – от 5до 95%. Когда объем, занимаемый порами, невелик (5%), материал по своим свойствам близок к кристаллическому кремнию. При больших значениях показателя картина существенно меняется, и пористый кремний проявляет новые свойства, многие из которых уникальны.

Пористость определяется, как часть пустоты в слое ПК, и может быть легко определена путем измерения веса. Во время формирования слоя пористого кремния посредством анодирования, пористость пластины может быть увеличена за счет увеличения плотности тока, уменьшением концентрации HF. Кроме того, было обнаружено, что кремниевая пластина со средней и низкой пористостью обладает большей стабильностью. Таким образом, пористость пористого кремния изменяется в зависимости от его потенциальных областей применения.

Толщина пористого кремния будет зависеть от времени травления и может изменяться до сотен микрометров. Структура пористого слоя определяется составом электролита, концентрацией HF в нем, плотностью тока и характером легирования кремниевой подложки.

Х.Унно и К.Имаи предложили схему методики жидкостного контакта, приведенного на рисунке 1.2.

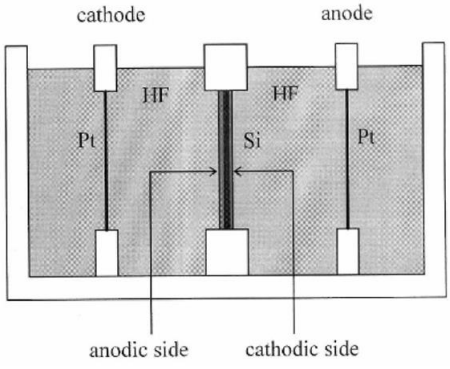


Рисунок 1.2 - Двухкамерная электролитическая ячейка Унно-Имаи

Фторопластовая ванна имеет два независимых объема, разделенных держателем с обрабатываемой кремниевой пластиной. По обеим сторонам пластины установлены электроды из сплава платины и родия.

Основными параметрами режима травления являются плотность анодного тока j, время анодирования t_a, состав электролита, освещенность и т.д. Плотность анодного тока определяется как

$$j = \frac{I_a}{S^*}, \tag{1.2}$$

где I_a- ток анодирования, S^* - площадь пластины. На анодной стороне пластины происходит формирование слоя ПК. Электрический контакт к катодной стороне кремниевой пластины в методике Унно-Имаи осуществляется за счет контакта с электролитом. Это дает высокую однородность характеристик пористого слоя по всей поверхности пластины. На катодной стороне не происходит никаких электрохимических процессов, которые могут привезти к изменению свойств кремниевой поверхности.

На рисунке 1.3 изображена схема электролитической ячейки вертикального типа. На нерабочую сторону пластины заранее методом вакуумного напыления наносится слой алюминия толщиной около 1 мкм, который вжигается в инертной среде для создания омического контакта. Пластина помещается в электролитическую ячейку так, чтобы возникал контакт алюминиевой пленки на нерабочей стороне пластины с нижним металлическим электродом. Сверху пластина прижимается кольцом, которое не позволяет электролиту «утечь» под кремниевую пластину. Ячейка заливается электролитом, отрицательный потенциал подается на верхний электрод из платины, а положительный - на нижний. На поверхности пластины образуется пористый слой, толщина которого определяется временем анодирования t_a. После травления слои ПК промываются в дистиллированной воде и сушатся в струе сжатого воздуха.

ПК можно рассматривать как монокристалл с развитой сетью пор. Поры в кристалле образуют губчатую или упорядоченную структуру каналов. Увеличивая

пористость, можно существенно изменять его физические свойства в интервале от свойств кремния до воздуха. На свойства могут влиять различные соединения кремния с реактивами, остатки самих реактивов, а также специальные наполнители, которые могут запросто оказаться в порах.

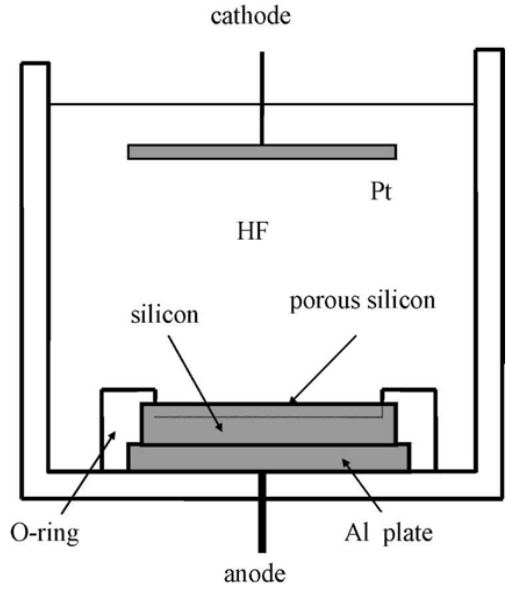


Рисунок 1.3 - Электролитическая однокамерная ячейка

Градиентно-пористая структура формируется посредством глубокого анодного травления монокристаллического кремния p-типа проводимости. После формирования начальных пор, изменение плотности анодного тока травления приводит к контролируемому формированию пористой структуры с переменным сечением пор по глубине [19].

Однако для создания градиентно-пористой структуры может быть использована зависимость диаметра пор от состава раствора, который используется при глубоком анодном травлении кремния. Сначала травление происходит в смеси плавиковой кислоты, изопропилового спирта и воды. Далее раствор заменяется на другой, состоящий из смеси плавиковой кислоты с этиловым спиртом. Плотность тока не должна изменяться. После формирования слоёв оставшаяся часть пластины удаляется механической шлифовкой [20]. На рисунке 1.4 представлено изображение скола такой градиентно-пористой структуры. По структуре слои различаются. Вначале формируется равномерная структура пор, которые

располагаются перпендикулярно к плоскости травления. Их средний диаметр колеблется около 5 микрон. На втором этапе формируются поры, являющиеся продолжением выше расположенных пор, сформированных на первом этапе. Их поперечное сечение примерно в три раза меньше. Они беспорядочно расположены по всему объему. Используя экспериментальные зависимости морфологии и пористости структуры от параметров анодного травления и удельного сопротивления кремния, можно контролируемо изменять структуру пор по глубине [21].

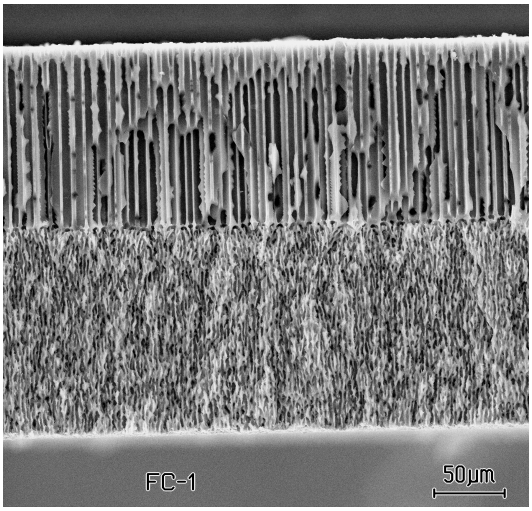


Рисунок 1.4 - Изображение скола двухслойной структуры ГПК

Характерной чертой пористого кремния является большая суммарная площадь внутренней поверхности. В зависимости от величины пористости и геометрии пор она может составлять от 10 до 800 $м^2/см^3$.

Широко используется высокая фоточувствительность кремния (изменение электропроводности при освещении), что позволяет преобразовывать световую энергию в электрическую. Данная характеристика для ПК сильно зависит от скорости рекомбинации фотоносителей на поверхности пор, их радиуса и среднего расстояния между порами.

Вот лишь некоторые свойства пористого кремния:

1. Оптические свойства

Эффективный показатель преломления ПК определяется пористостью и показателем преломления среды внутри пор. Если показатель преломления среды внутри пор высок, эффективный показатель преломления ПК будет таким же высоким. Это явление заставляет спектр смещаться в сторону более высоких длин волн.

2. Электрические свойства.

Таблица 1.1 Электрические свойства пористого кремния.

Группа 1	Свойства обедненных областей	Характер проводимости при 300 К	Температурная зависимость проводимости
1	Обедненные области слабо выражены или отсутствуют	Проводимость по кремниевой матрице в соответствии с теорией эффективной среды в модели “Si+воздух”.	Как у исходного кремния
2	Обедненные области соседних пор не перекрываются	Проводимость по необедненным участкам кремниевой матрицы согласно теории эффективной среды в модели “Si+ (воздух + обедненные области)”.	Та же
3	Обедненные области охватывают все межпоровое пространство	Проводимость по обедненной кремниевой матрице в модели флуктуирующего потенциального рельефа.	Активационный характер проводимости с различной энергией активации, не подчиняющейся

			правилу Мейера-Нелдела
4	Обедненные носителями нанокристаллиты кремния различной фрактальной размерности окружены продуктами электрохимических реакций	Проводимость по межкристаллитной среде и (или) проводимость путем межкристаллитных перескоков	Активационный характер проводимости с различной энергией активации, подчиняющейся двум правилам Мейера-Нелдела

3. Биосовместимость.

Биосовместимость – свойство, имеющее решающее значение для медицинских приложений. Пористый кремний с различной величиной пористости может быть в живом организме как биорезистивным, т.е. устойчивым к воздействию окружающей его среды организма, так и биоактивным, т.е. взаимодействующим с этой средой, и даже биорезорбируемым, т.е. рассасываемым в тканях организма. При этом важно отметить, что ни сам пористый кремний, ни продукты его реакций с окружающей средой не являются токсичными для организма.

4. Нетоксичность.
5. Управляемость.

Исследования пористого кремния, проведенные в 1995 г. показали, что поведение пористого кремния может быть изменено "биоинертными», «биологически активные" и "рассасыванию" путем изменения пористости образца кремния. В пробирку с жидкостью, по свойствам напоминающую человеческую кровь, помещали образцы пористого кремния и изучали воздействие жидкости в течение длительного периода времени. Было обнаружено, что образцы, обладающие

высокой пористостью, были полностью удалены моделируемой жидкостью из организма в течение дня. С другой стороны, образцы с низкой и средней пористостью оказались более устойчивыми к воздействию.

Простая регулировка пор морфологии и геометрии пористого кремния также позволит контролировать смачивания поверхности. Стабильные ультра- и сверхгидрофобные состояния пористого кремния могут быть изготовлены и использованы в лаборатории-на-чипе, микрожидкостных устройства для улучшения поверхности на основе биоанализ.

Сильное влияние на свойства таких структур оказывает геометрия структуры. Часто процедура создания микрорельефа приводит к увеличению скорости поверхностной рекомбинации, что отрицательно сказывается на эффективности фотоприемника. Этот эффект можно значительно снизить, если нанести на поверхность оптическое покрытие, которое обладает просветляющими и пассивирующими свойствами на поверхности кремния.

1.2.2. Физика просветляющего покрытия.

В основе действия просветляющих покрытий лежит явление интерференции световых волн. Конструкция покрытия, то есть его толщина и показатели преломления слоев покрытия, подбирается таким образом, чтобы световые волны, отражающиеся от обеих его поверхностей, имели разность хода в половину длины волны; кроме того, эти волны должны быть одинаковыми по амплитуде и длине. В таком случае отраженные волны интерферируют и гасят друг друга. Правильно подобранное просветляющее покрытие резко уменьшает отражение и увеличивает светопропускание.

Выбор параметров оптимального просветляющего покрытия производится путем расчета показателя преломления просветляющей пленки n_1, который определяется из соотношения равенства амплитуд коэффициентов отражения на границе поверхностей воздух – пленка и пленка – кремний [22]:

$$\left(\frac{n_1-n_0}{n_1+n_0}\right)^2 = \frac{(n_2-n_1)^2+k^2}{(n_2+n_1)^2+k^2} \quad (1.3)$$

где n_0, n_1, n_2 - показатели, соответственно, преломления воздуха, просветляющей пленки и подложки кремния; $k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$, где α – показатель поглощения кремния, λ – длина волны падающего излучения. Т.к. $n_0 \approx 1$, показатели преломления пленки n_1 и подложки n_2 связаны соотношением:

$$n_1 = \sqrt{n_2 + \frac{k^2}{n_2-1}} \quad (1.4)$$

Для длин волн λ>500 нм при выборе n_1 можно с достаточной точностью пользоваться формулой для просветления прозрачных диэлектриков:

$$n_1 = \sqrt{n_2} \quad (1.5)$$

что для кремния дает $n_1 = \sqrt{n_{\text{Si}}} = 2{,}012$.

Окончательный расчет n_1 можно произвести после определения такой толщины просветляющего покрытия, при которой коэффициент отражения света от системы пленка – подложка будет равен нулю в результате интерференционного гашения лучей, отраженных от поверхности пленки и подложки. Отсюда следуют условия, которым должен удовлетворять просветляющий слой:

$$\begin{cases} n_1 h_1 = \frac{\lambda}{4}; \frac{3\lambda}{4}; \dots \\ n_1 = \sqrt{n_0 n_2} \end{cases} \quad (1.6)$$

где h_1 – толщина пленки. Полученный результат показывает, что нанесение тонкого слоя вещества на поверхность прозрачной подложки может полностью исключить отражение света для тех длин волн, для которых оптическая толщина слоя составляет величину, кратную четверти длины волны излучения, а показатель преломления слоя n_2 равен среднему геометрическому из показателя преломления граничащих сред. Вследствие дисперсии n_2 оптимальный показатель преломления n_1 зависит от выбора точки минимума отражения. Выбор толщины просветляющего покрытия осложняется несовпадением максимума спектральной чувствительности кремниевого СЭ (0,8÷0,85 мкм) и максимума спектрального распределения энергии солнечного излучения (0,5÷0,6 мкм). Чтобы получить

максимум поглощенной энергии излучения, обычно толщину просветляющего покрытия рассчитывают для λ = 650 нм.

С увеличением числа поверхностей в системе, ширина области высокого пропускания и быстро уменьшается, и зависит только от оптических свойств однослойного интерференционного слоя.

Развитая теория в [23-26] показывает, что ахроматизация просветления вполне возможна при увеличении числа слоев в покрытии и обязательного увеличения толщины покрытия в целом. Среди конструкций ахроматических просветляющих покрытий различают системы с дискретным изменением показателей преломления и непрерывным изменением показателя преломления вдоль толщины покрытия. Покрытия с непрерывно меняющимся показателем преломления несравненно эффективнее и могут быть использованы в очень широких спектральных интервалах, однако их очень сложно изготавливать. Разбиение неоднородной по показателю преломления пленки на ряд более тонких однородных слоев позволяет обеспечить достаточный уровень ахроматизации просветления, но при этом будут использоваться пленки с промежуточными показателями преломления, что не всегда легко реализовать на практике.

Кроме этого, просветляющие покрытия для фотопреобразователей должны удовлетворять требованиям высокой прозрачности к свету в рабочем диапазоне длин волн; высокой стойкости к различным внешним воздействиям; простой технологии получения и ее совместимости с технологией изготовления полупроводникового прибора.

Значительный коэффициент отражения света (35-40%) от поверхности кремния в области спектральной чувствительности фотоэлектрических приборов (400-1100 нм) вызывает необходимость просветления рабочей поверхности кремниевого фотоэлектрического преобразователя.

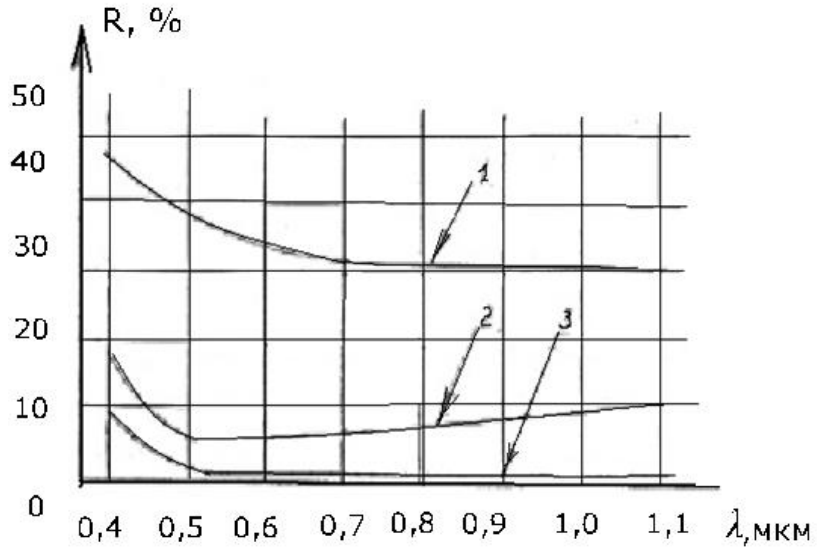


Рисунок 1.5 - Спектральный коэффициент зеркального отражения Si-солнечного элемента до (1) и после (2) просветления однослойным покрытием ZnS с оптической толщиной 0,14 мкм под “неинтерференционным” слоем стекла и двухслойным покрытием из плёнок ZnS и MgF_2 без внешнего слоя стекла (3) 2, 3 – экспериментальные кривые, совпадающие с расчётными [22]

В зависимости от природы материала различают следующие пленки:

а) металлические;

б) полупроводниковые;

в) керамические;

г) полимерные;

д) композиционные, которые, в свою очередь, разделяют на однослойные, многослойные, комбинированные и т.д. [28]

1.2.3. Типы покрытий.

Среди материалов, перспективных для использования в качестве просветляющих покрытий кремниевых приборов, выгодно выделяются фториды редкоземельных элементов (РЗЭ), которые обладают высокой прозрачностью в рабочей области спектра. Пленки фторидов РЗЭ обладают высокой механической

прочностью, хорошей адгезией к поверхности кремния и кварца и не царапаются стальной иглой. Спектры отражения света от поверхности кремния и системы пленка фторида РЗЭ-кремний приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Спектры отражения света от поверхности кремния и системы пленка фторида РЗЭ-кремний

λ, нм											
материал	400	457	490	520	582	620	750	832	874	927	n (λ=750нм)
	R,%										
Si	44.3	39.7	38.8	37	34.7	33.4	31.7	30.6	31.8	31.4	3.55
CeF3	44	30.8	30.4	23.3	14.4	10.1	2.0	2.9	3.5	4.8	1.64
TbF3	40.3	22.7	20.2	14.2	7.3	4.8	3.8	5.4	6.2	8.8	1.55
YF3	44.2	31.1	29.3	24.2	15.1	11.2	4.9	4.1	4.5	5.7	1.52

Значения коэффициентов отражения света от поверхности кремния и системы пленка фторида РЗЭ-кремний при различных длинах волн и рассчитанные из этих зависимостей величины показателя преломления n пленок РЗЭ представлены в таблице.

Минимальный коэффициент отражения света от поверхности кремния, покрытой слоем фторида РЗЭ и показатель преломления пленок фторидов РЗЭ [29].

Таблица 1.3. Минимальный коэффициент отражения света от поверхности кремния с пленками

Материал	TbF_3	CeF_3	YF_3	LaF_3	DyF_3	SmF_3	ErF_3	NdF_3	GdF_3
R_{min}, %	3,8	3,2	4,1	4,0	3,8	3,3	5,2	2,0	4,3
N	1,55	1,64	1,52	1,59	1,6	1,62	1,48	1,62	1,51

Пленки фторидов РЗЭ в спектральном диапазоне 400-1100 нм обладают высокой прозрачностью, коэффициент пропускания света в максимумах составляет более 99,5-100%.

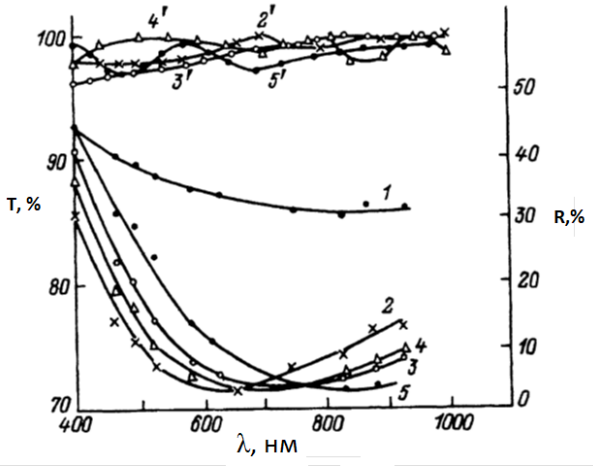


Рисунок 1.6 – Спектральные зависимости коэффициента пропускания пленок фторидов РЗЭ на кварцевых подложках (2’-5’) и отражения света от поверхности кремния (1) и пленки фторида РЗЭ на кремниевой подложке (2-5). 2,2’ – LaF_3, 3,3’ – TbF_3, 4,4’ – DyF_3, 5,5’ – NdF_3.

Сильного поглощения не наблюдается вплоть до длины волны, равной 190 нм, что свидетельствует о большой величине их запрещенной зоны по сравнению с оксидными материалами. Высокая прозрачность пленок в видимой части спектра и резкий край фундаментального поглощения указывает на близость состава пленок исследуемых материалов к стехиометрическому.

ITO-структуры (indium-tin-oxide) – уникальные материалы, благодаря их высокой проводимости и прозрачности в видимом и ИК спектральных диапазонах (85–90%). Являясь полупроводниками n-типа, они обладают низким удельным сопротивлением ($<10^{-4}$ Ом·см). Свойства тонкопленочных оксидов индия-олова сильно зависят от условий их получения, поэтому зависимость между процессом формирования и свойствами тонких пленок, содержащих индий, олово и их оксиды тщательно изучается [9,10].

Плёнка ITO представляет собой проводящее прозрачное покрытие оксида индия, легированного оловом, донорного типа проводимости с шириной запрещённой зоны 3,6…4,3 эВ [30]. Плёнка ITO обладает благоприятным спектром пропускания солнечного света (рис. 1.6), не влияющим на уменьшение КПД солнечного элемента с этой плёнкой.

Оксид индия и олова (ITO) является одним из наиболее широко используемых прозрачных в широком спектральном диапазоне материалов, обладающий высокой электрической проводимостью и оптической прозрачностью, который также может быть легко осажден в виде тонкопленочного покрытия.

Если ранее эти пленки применялись только в качестве пассивных элементов конструкции - для создания прозрачных токосъемов в тыльно-барьерной конструкции солнечных элементов на основе гетеросистемы сульфид меди-сульфид кадмия, то сейчас, например, разработаны солнечные элементы на основе гетеросистемы ITO-кремний, где пленка прозрачного проводящего окисла выступает в роли широкозонного полупроводникового окна-фильтра. Граница раздела пленка двуокиси олова-кремний характеризуется низкой скоростью поверхностной рекомбинации, что позволило применить прозрачный проводящий слой для создания изотипного барьера на тыльной поверхности двусторонних солнечных элементов.

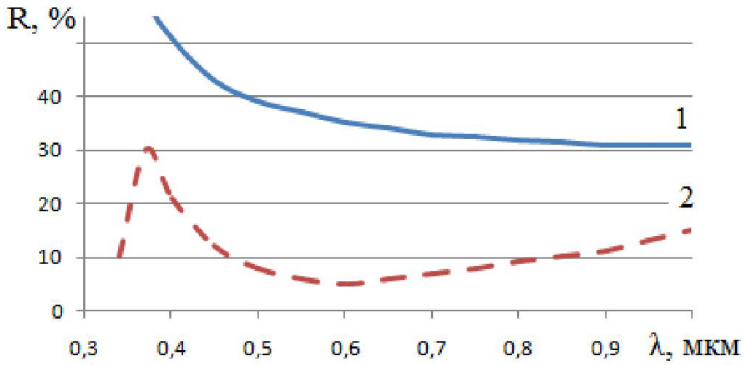


Рисунок 1.7 - Спектральная зависимость коэффициента отражения от поверхности кремниевых солнечных элементов (1–без просветляющего покрытия, 2–просветляющее покрытие ITO) [31]

Из графиков видно, что коэффициент отражения света видимого спектра с просветляющим покрытием ITO меньше, за счет чего КПД на 40% выше, чем у структур без просветляющих покрытий [31].

Прозрачные проводящие окислы могут быть использованы также в качестве просветляющих покрытий, тем более что их показатели преломления, составляющие от 1,6 до 1,9, близки к оптимальным для материалов, из которых изготовляются однослойные покрытия на поверхности солнечных элементов без стеклянного или полимерного слоя и отдельные слои многослойных покрытий.

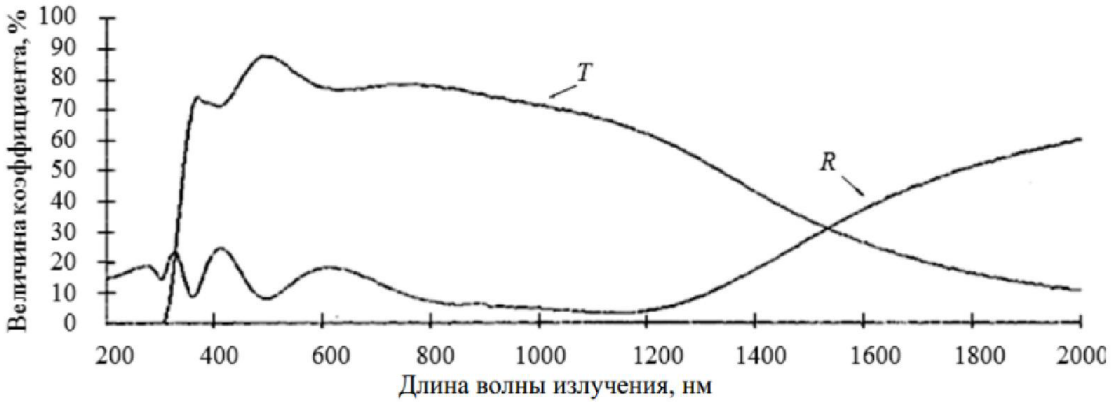


Рисунок 1.8 - Спектр пропускания (T) и отражения (R) образца стекла с нанесённой пленкой ITO сопротивлением 40 Ом/м$^{-1}$ [30]

Первый вариант использования плёнок ITO в качестве просветляющего покрытия для кремниевого элемента. Сама плёнка не участвует в преобразовании солнечной энергии в электрическую, но может служить прозрачной обкладкой кремниевой структуры, для улучшения протекания тока от кремния. Причины, по которым пленки ITO следует использовать в качестве просветляющего покрытия:

1) Благодаря хорошей проводимости, пленка ITO является отличным токопроводящим слоем;

2) Благодаря низкому показателю преломления, пленку ITO можно использовать как поверхность для уменьшения коэффициента отражения и снижения выхода непоглощенных фотонов света из кремния.

Коэффициент преломления оксида кремния равен 1,46-1,52, коэффициент преломления кремния приблизительно - 3,4. Отсюда следует, что для повышения

эффективности поглощения фотонов солнечным элементом следует разместить дополнительный просветляющий слой с показателем преломления, находящийся между 1,52 и 3,4. Показатель преломления ITO колеблется в пределах 1,97-2,06, в зависимости от параметров получения плёнок магнетронным распылением [32]. Помещая плёнку ITO между кремнием и оксидом кремния, мы запираем фотоны внутри просветляющих покрытий, используя эффект внутреннего отражения.

Осуществление омического контакта к высоколегированному верхнему слою полупроводниковых фотоэлементов через просветляющее покрытие позволяет в значительной степени устранить опасность закорачивания фотоэлементов с мелким p-n-переходом, резко уменьшить токи утечки. Двухслойные просветляющие покрытия из-за большей суммарной толщины по сравнению с однослойным просветляющим покрытием затрудняют реализацию такого метода нанесения контактных слоев. Устранению этого недостатка двухслойных просветляющих покрытий способствовало бы создание одного или обоих слоев покрытия из прозрачных проводящих материалов, таких, например, как пленки ITO.

Выполнены эксперименты по изготовлению двухслойных покрытий

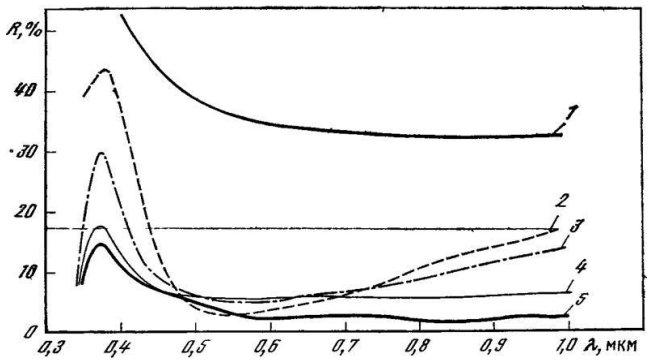


Рисунок 1.9 - Спектральная зависимость коэффициента отражения от поверхности: кремниевых солнечных элементов с равными просветляющими покрытиями: I — без просветляющего покрытия, 2 — однослойная пленка ZnS (1=630 А), 3 — двухслойное покрытие из пленок ZnS (Ь= 520 А)+ITO (Z=ii70 А), 4, 5 — после приклейки защитного стекла к поверхности, просветленной однослойным (4) и двухслойным (5) покрытием соответственно

ZnS — широкозонный (3.68 эВ) бинарный полупроводник группы $A_{II}B_{VI}$ в последнее время благодаря уникальным оптическим свойствам (высокая пропускная способность в большом интервале длин волн и низкий коэффициент отражения) привлекает повышенное внимание исследователей [33]. Наиболее уникальными свойствами обладают соединения между элементами подгруппы цинка (Zn, Cd, Hg) и серы (S, Se, Te), в которых сульфид цинка ближе к диэлектрикам, а теллурид ртути к металлам. Широкое распространение он получил как порошковый люминофор. В данное время пленки этого материала все больше применяются в качестве антиотражающих покрытий солнечных элементов (СЭ) на основе кремния.

Для изготовления изделий микро- и оптоэлектроники важно знать свойства материалов, в частности оптические. Для полупроводниковых соединений область прозрачности ограничена с одной стороны шириной запрещенной зоны, а с другой – многофононным поглощением или частотой решеточных колебаний. Для сульфида цинка ширина запрещенной зоны по разным литературным данным изменяется от 3,55 эВ до 3,7 эВ [34] или от 3,8 эВ до 3,9 эВ [35].

В области прозрачности оптические потери обусловлены наличием дефектов и примесей в тонких пленках. Дефекты и примеси вносят изменения в электронную структуру материала в виде появления энергетических уровней внутри запрещенной зоны [36]. Наличие примесей и дефектов, образующих уровни вблизи собственного края поглощения, указывает на изменение характера экспоненциальной зависимости, описываемой правилом Урбаха [37].

Собственные дефекты (вакансии и междоузельные атомы цинка и серы) в нелегированных образцах сульфида цинка оказывают влияние на оптические свойства материала. Вакансии серы и цинка образуют глубокие уровни, расположенные в середине запрещенной зоны, а междоузельные – цинк-мелкие. Экспериментальные результаты указывают на участие междоузельного цинка в голубой (466 нм) самоактивированной люминесценции ZnS. Образование

междоузельной серы в сульфиде цинка затруднено из-за высокой энергии образования. Поэтому образование этого дефекта междоузельной серы не типично для сульфида цинка. По литературным данным [34] вакансии цинка и серы являются преобладающими дефектами в сульфиде цинка независимо от получения способа материала.

Кроме собственных дефектов и примесей на оптические свойства влияет тип кристаллической структуры. Главным отрицательным фактором, влияющим на оптические свойства, является наличие гексагональной фазы в ZnS. Разница в значениях показателей преломления обеих кристаллических фаз оказывает влияние на неоднородность пропускания материала. Показатель преломления для кубической фазы на длине волны 10 мкм – 2.19-2.21, для гексагональной – 2.23-2.32 [38]. Также для вюрцита существует слабое различие в показателе преломления от кристаллографического направления в кристалле. При наличии в кубической матрице гексагональной фазы и размере частиц второй фазы, сравнимым с длиной волны, даже малое несоответствие показателей преломления приводит к большим потерям на рассеяние [39].

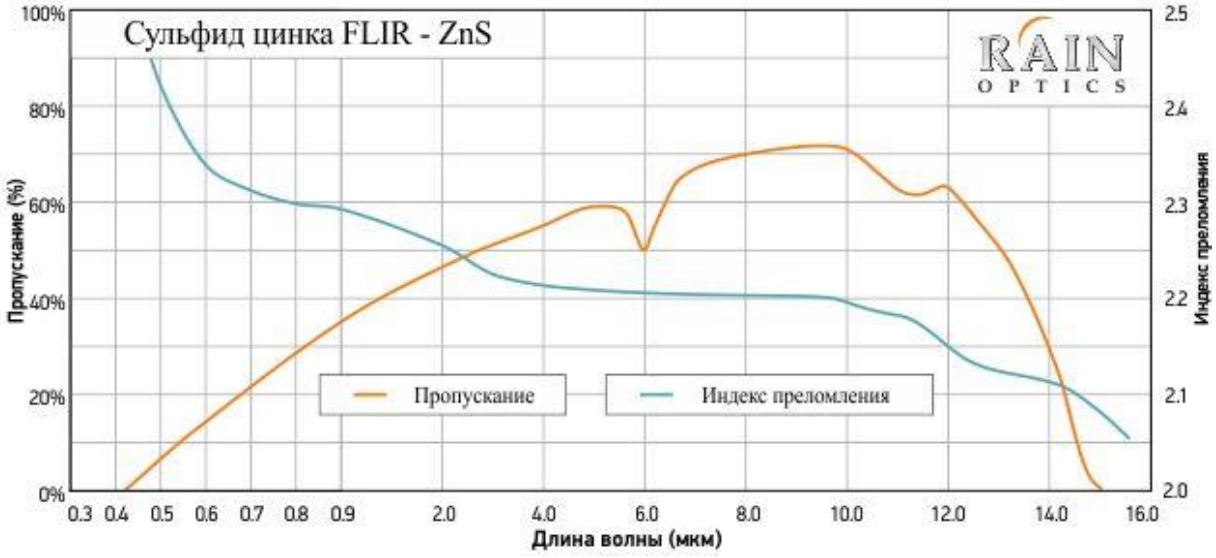


Рисунок 1.10 - Оптические характеристики пленки сульфида цинка

Таблица 1.4. Некоторые характеристики сульфида цинка.

Технические характеристики	Значения
Спектр пропускания	1,0 to 13,0 мкм
Коэффициент преломления	2,192 at 10,6 мкм
Потери на отражение	24,6% @ 10,6 мкм (от 2-х поверхностей)
Коэффициент поглощения	0,02см x 10^{-1} $см^{-1}$ на длине волны 3,8мкм
Плотность	4,08 г/$см^3$
Температура плавления	1827°C
Теплопроводность	16,7 Вт $м^{-1}$ $К^{-1}$ при 298К
Коэффициент теплового расширения	6,6 x 10^{-6} $К^{-1}$ при 273К
Твердость по Кнупу	469
Удельная теплоемкость	160 Дж $кг^{-1}$ $К^{-1}$
Диэлектрическая постоянная	-
Модуль Юнга	74,5 ГПа
Модуль сдвига (G)	-
Модуль объёмного расширения (K)	-
Коэффициент упругости	-
Условный предел упругости	103,4 Мпа
Коэффициент Пуассона	0.29
Растворимость	0.00006г/100 г воды при 20°C ()
Молярный вес	97,43
Класс/Структура	поликристаллическая

1.3. Гетероструктуры карбид кремния на пористом кремнии

Перспективным типом кремниевых СЭ являются гетероструктурные, созданные по так называемой hit или hjt-технологии. В начале 90-х годов началась разработка солнечных элементов на основе гетероструктур a-Si:H/c-Si (HIT

structure — Heterojunction with Intrinsic Thin-layer — гетероструктуры с тонким собственным слоем a-Si:H), конструкция которого представлена на рисунке 1.11 [40-45].

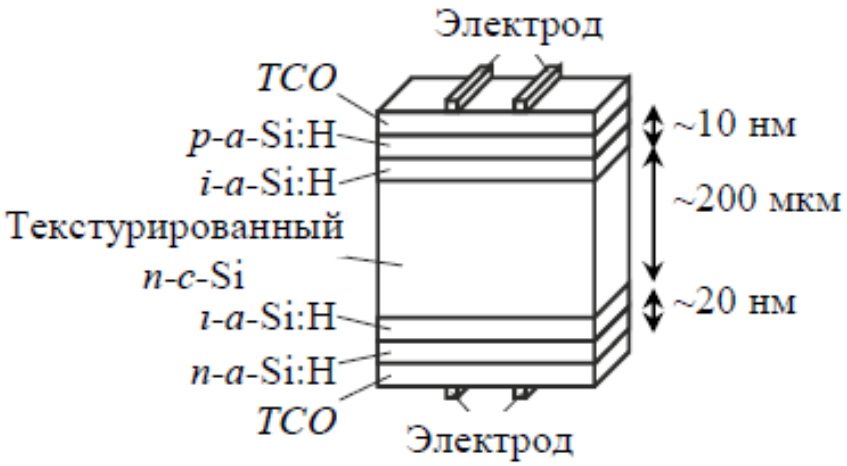


Рисунок 1.11 - Солнечный элемент на основе гетероструктуры a-Si:H/c-Si

В 1993 г. впервые были изготовлены солнечные элементы такого типа в лабораторных условиях, а в 1997 г. началось массовое производство солнечных элементов на основе гетероструктур a-Si:H/c-Si. Компания «Sanyo» одной из первых изготовила СЭ, имеющий структуру TCO/p-a-Si:H/n-c-Si. КПД такого солнечного элемента составил 12,3%. Последующая модификация солнечных элементов на основе гетероструктур a-Si:H/c-Si за счет формирования p-i-n-структуры TCO/p-a-Si:H/i-a-Si:H/n-c-Si привела к увеличению эффективности до 14,8%. Использование текстурированной подложки повысило КПД до 19,5%. Наконец, после изготовления двухсторонней структуры TCO/p-a-Si:H/i-a-Si:H/n-c-Si/i-a-Si:H/n-a-Si:H/(отражающий контакт) удалось добиться эффективности преобразования 21%, что сравнимо с эффективностью СЭ на основе монокристаллического кремния с p-n-переходом.

При формировании солнечных элементов по данной технологии осаждение слоев аморфного гидрогенизированного кремния осуществляется при низкой

температуре (~200 °C). Это позволяет использовать подложки на основе монокристаллического кремния не очень высокого качества, за счет чего снижается стоимость СЭ. В формируемых гетероструктурах a-Si:H/c-Si обеспечивается очень хорошая пассивация поверхности c-Si аморфным гидрогенизированным кремнием, приводящая к значительному увеличению КПД СЭ. Кроме того, для солнечных элементов такого типа практически отсутствует деградация свойств со временем и наблюдается меньшая зависимость КПД от температуры по сравнению с обычными солнечными элементами из - за наличия собственного i-слоя a-Si:H и большого разрыва в валентной зоне на границе раздела a-Si:H/c-Si.

Затем в качестве широкозонного окна было предложено использовать слой карбида кремния, созданный плазмо-химическим осаждением [46]. Карбид кремния (SiC), благодаря ряду уникальных свойств — большой ширине запрещенной зоны (2.3−3.3 эВ для различных политипов), чрезвычайно высокому критическому полю лавинного пробоя (2−5 МВ/см), теплопроводности (3−5 Вт/см·К), превосходящей при комнатной температуре теплопроводность меди, химической и радиационной стойкости (за счет высокой энергии дефектообразования 25−35 эВ) -является востребованным материалом для применения в различных областях современной электроники.

В настоящее время наибольшей эффективности преобразования энергии солнечного света в электрическую энергию (25.6%, для лабораторных образцов, 22% - промышленно выпускаемых) удалось добиться на основе гетероструктуры a-Si:H/c-Si. В такой структуре слой аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H) разных типов проводимости играет роль «широкозонного окна», так как ширина запрещенной зоны a-Si:H приблизительно составляет 1.7 – 1.9 эВ, что превышает значение ширины запрещенной зоны для монокристаллического кремния (1.12 эВ) и расширяет спектр фоточувствительности ФЭП в коротковолновую область солнечного спектра [47]**.** В работе [48] в качестве «широкозонного окна» ФЭП использовался слой нанокристаллического пористого кремния и карбида кремния на текстуированной поверхности.

Карбид кремния обладает следующими преимуществами:

- в несколько раз большая ширина запрещённой зоны, чем у кремния или арсенида галия;
- в 10 раз большая электрическая прочность;
- высокие допустимые рабочие температуры (до 600 °C);
- теплопроводность в 3 раза больше, чем у кремния, и почти в 10 раз больше, чем у арсенида галлия;
- устойчивость к воздействию радиации;
- стабильность электрических характеристик при изменении температуры и отсутствие дрейфа параметров во времени. [49]

Гетероструктуры карбида кремния формируются на кремниевых подложках методом эндотаксии [50], который проводится при температуре 1360–1380ºС в реакторе с холодными стенками. Достоинством данного процесса является низкий расход водорода диффузионной очистки. Другими расходными материалами являются аргон и графит, которые используются в качестве источника углеводорода. Возможны различные варианты исполнения гетероструктур:

- гомопереход в SiC-фазе с акцепторной или донорной примесью, гетеропереход, как правило, изотипный;
- гомопереход в Si-фазе (структуры вида n-SiC/n-Si; p-SiC/p-Si; n-SiC/n-p-Si; p-SiC/p-n-Si); p-n-SiC/n-p-Si; n-p-SiC/p-n-Si; por-p-SiC* /p-Si; por-n-SiC//n-Si; por-p-SiC//p-n-Si; por-n-SiC//n-p-Si).

При различии периодов кристаллических решеток и коэффициентов температурного расширения материалов для гетеросистем трудно выбрать гетеропары, близкие к идеальным. Это обусловлено значительным несоответствием механических напряжений, которые релаксируют до остаточных значений посредством генерации дислокаций. В процессе эндотаксии дислокации выполняют положительную роль скрытого геттера и буферного слоя, движущегося перед фронтом роста SiC-фазы. Природа образования дефектов в фазе

сопряженных материалов связана с изовалентным легированием подложки посторонней примесью. Это отклонение от стехиометрии может быть обусловлено генерацией дефектов ростовой и тепловой природы [51].

В качестве буферного слоя, снижающего механические рассогласования подложки монокристаллического кремния и растущего слоя карбида кремния, может быть пористый кремний. Возможность использовать ПК как подложку для роста гетероструктур еще больше расширяет спектр его приложений. Применение пористого кремния в гетероструктурах карбид кремния на кремнии позволяет практически решить проблему согласования кристаллических решеток гетеропары и значительно поднять качество структур. Пористые структуры карбида кремния в зависимости от назначения формируются двумя методами: преобразованием в por-SiC-фазу пористых подложек кремния или электролитическим травлением структур SiC/Si (рис.1.12) [52].

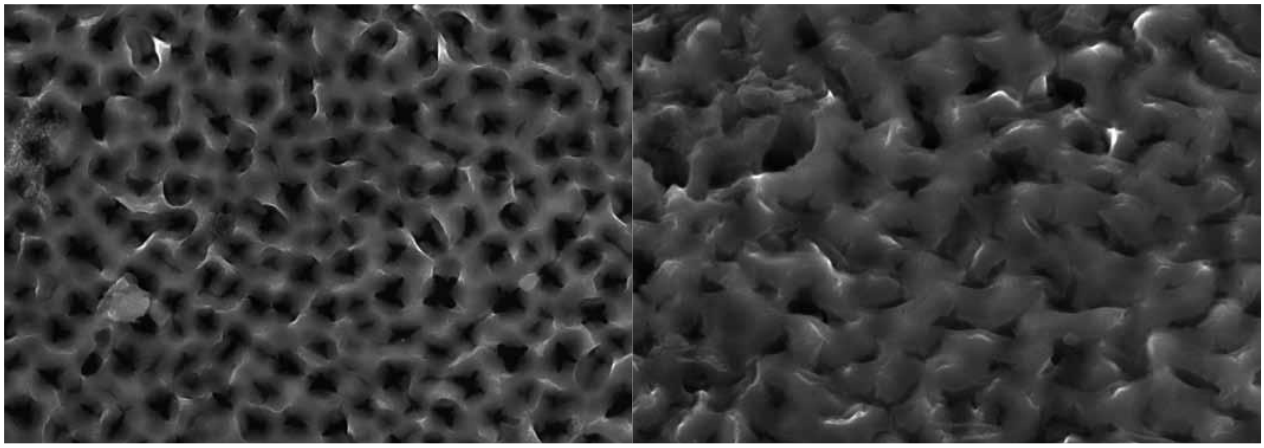


Рисунок 1.12 - РЭМ-изображения поверхности пористого карбида кремния (а) и полученного преобразованием пористого кремния (б)

Приборы на основе гетероструктур SiC/Si перспективны для применения в системах, работающих в экстремальных условиях (при высоких рабочих температурах и повышенной радиации).

Использование подложек кристаллического кремния (c-Si) с пористым слоем на поверхности для создания гетероструктур SiC/Si позволяет сочетать высокие

эксплуатационные характеристики слоев SiC с хорошо развитой кремниевой технологией. Возникновение нанокристаллов в структуре SiC позволяет изменить многие его свойства. Одним из интересных свойств является наличие автоэлектронной эмиссии, порог и свойства которой сопоставимы с характерными для углеродных нанотрубок.

Выводы к Главе 1

1. Из анализа приведенных литературных данных можно сделать вывод о том, что применение нанокристаллического кремния и покрытий из фторидов РЗЭ в конструкции фотоэлектрических преобразователей является перспективным.
2. Изменение структуры зон кремния при переходе к наноразмерным кристаллам в фоточувствительных приборах позволяют значительно расширить спектр поглощения фоточувствительных структур в коротковолновую область за счет квантово-размерного увеличения ширины запрещенной зоны кремния в нанокристаллах и за счет поглощения в широкозонном материале высокоэнергичных фотонов.
3. ПК можно рассматривать как монокристалл с развитой сетью пор. Поры в кристалле образуют губчатую или упорядоченную структуру каналов. Увеличивая пористость, можно существенно изменять его физические свойства в интервале от свойств кремния до воздуха.
4. Процедура создания микрорельефа приводит к увеличению скорости поверхностной рекомбинации, что отрицательно сказывается на эффективности фотоприемника. Этот эффект можно значительно снизить, если нанести на поверхность специальное покрытие, которое обладает просветляющими и пассивирующими свойствами на поверхности кремния.
5. В основе действия просветляющих покрытий лежит явление интерференции световых волн. Правильно подобранное просветляющее покрытие резко уменьшает отражение и увеличивает светопропускание.
6. Среди материалов, перспективных в качестве просветляющих покрытий для кремния, выгодно выделяются оксиды и фториды редкоземельных элементов, обладающие высокой прозрачностью в рабочей области спектра, химической и термической стойкостью и имеют оптимальный для этих целей показатель преломления.

7. В качестве перспективной структуры для HJT-СЭ можно рассматривать гетероструктуру SiC/porSi или porSiC/porSi, в которых рассогласование кристаллических решеток гетеропары компенсируется ее пористой структурой.
8. Применение пористого кремния в фоточувствительных структурах позволяет улучшить их качество. Пленки ФРЗЭ проявляют ярко выраженный положительный эффект в фоточувствитедьных кремниевых структурах. Однако проблемы оптимального покрытия для пористого слоя остаются практическими неисследованными.
9. Оксидные и фторидные пленки РЗЭ обладают высокой прозрачностью в спектральной области 400-1100нм и позволяют уменьшить спектральный коэффициент отражения света от кремниевой поверхности до 0.01 -4,3%.

Глава 2. Разработка технологии получения многослойных структур на основе пористого кремния

2.1 Физико-химическая модель порообразования

Известным и часто применяемым способом получения пористого кремния является электрохимическое травление [53,54]. Пластина кремния помещается в электролитическую ванну, содержащую водный раствор плавиковой кислоты HF с этиловым спиртом C_2H_5OH. Катодом выступает платина или вещество, не взаимодействующее с кислотой (графит). Между кремниевой пластиной и катодом прикладывается напряжение от внешнего источника тока (плюс прикладывается к кремниевой пластине), которого будет достаточно для поддержания плотности тока в пределах 1-100 мА/см^2. При этом происходит растворение кремния с образованием пористого кремния (процесс травления).

В основе методики лежат физико-химические процессы растворения поверхности кремния. Первоначально нейтральные поверхностные атомы кремния переходят в раствор в виде положительно заряженных ионов

$$Si + 2h^+ \rightarrow Si^{2+} \tag{2.1}$$

или,

$$Si + 2e^- \rightarrow Si^{2+} \tag{2.2}$$

В этом случае нарушается электрическая нейтральность кремния, в котором возникает отрицательный заряд. Он препятствует выходу ионов кремния в раствор, прекращая растворение кремния.

В случае электрохимического травления уход положительных зарядов из кристалла в раствор компенсируется поступлением зарядов в объемный кремний из контакта на тыльной стороне пластины. В результате растворение кремния может длиться сколь угодно долго. В химическом травлении к этому же результату приводит захват электронов из полупроводника находящимся в растворе окислителем, который играет роль акцептора электронов. Этот процесс может иметь место только до тех пор, пока сохраняются открытые участки соприкосновения с компактным кремнием. В дальнейшем, по мере утолщения

пористого кремния, более вероятным становится альтернативный процесс – экстракция электронов не из компактного кремния, а из уже образовавшегося пористого кремния. При этом происходит растворение пористого кремния, - в конечном итоге с такой же скоростью, с какой он образуется. Дальнейший рост пористого кремния прекращается. Последующие стадии растворения кремния – доокисление ионов Si^{2+} до Si^{4+}, связывание образующихся ионов кремния с молекулами плавиковой кислоты в водорастворимый комплекс (H_2SiF_6) и диффузия его в объем раствора и полностью совпадают в обоих процессах [55].

Любые процессы порообразования в кремнии, независимо от характера и условий их инициирования, типа и уровня легирования исходных кристаллов и структурных особенностей образующегося пористого слоя, объединяются такими общими признаками, как: а) спонтанная локализация химического процесса в дискретных, однородно распределенных областях межфазной границы, включающих как минимум сотни атомов решетки травящегося кристалла; б) эффективная валентность атомов кремния, определяемая по соотношению количества атомов, переходящих в раствор в единицу времени, к величине анодного тока, не достигает 4 и близка к 2 в условиях выделения водорода из области протекания анодной реакции. Предложен ряд физических моделей, предлагающих объяснение отдельных аспектов процессов порообразования исходя из представлений о неустойчивости к малым периодическим возмущениям планарной границы раздела кремний−электролит в условиях электрохимического травления [56,57] и локализации анодного тока на вогнутой поверхности дна прорастающих пор вследствие туннельного или лавинного пробоя слоя объемного заряда в полупроводнике или диэлектрическом слое оксидной фазы на его поверхности [58-62]. В настоящее время популярны модели, постулирующие необходимость первоначального захвата дырок связями Si−H, исходно терминирующими поверхность кристалла, что обеспечивает возможность последующей атаки на них анионов фтора с отщеплением протона и эмиссией электрона в зону проводимости. Затем образовавший химическую связь с

поверхностью кристалла электроотрицательный атом фтора поляризует ближайшие к нему связи Si−Si, облегчая диссоциативную адсорбцию на них молекул HF, сопровождающуюся переходом молекулы SiF4 или SiHF3 в раствор и восстановлением исходного состояния гидрированной поверхности. Вариации этого подхода сводятся к вопросу о локализации образования молекулярного водорода — непосредственно на поверхности кристалла (для иллюстрации модели всегда выбирается поверхность (100), терминированная группами SiH2) или в объеме электролита при взаимодействии промежуточного продукта SiHF3 с молекулами HF.

Во-первых, известно, что уровни энергии электронов на связях Si−H, пассивирующих поверхность кремния и значительно более прочных, чем связи Si−Si (70 и 42 ккал/моль соответственно), лежат внутри валентной зоны кремния, что делает вероятность локализации на них дырки многократно меньшей, чем на связях Si−Si. Во-вторых, предположение об инициировании ”всплывающими“ дырками всей цепочки элементарных процессов, приводящих к отделению атомов от решетки, не согласуется с экспериментальным фактом порообразования в сильно легированных кристаллах кремния n-типа проводимости (при концентрациях электронов n > 1019 $см^{-3}$), представляющих собой вырожденный полупроводник, поскольку очевидно, что скорость электронно-дырочной рекомбинации должна превышать скорость любого гетерофазного химического процесса. В-третьих, остается неясным фактор, определяющий смену механизмов травления при повышении напряжения поляризации, — от порообразования, в котором кремний проявляет валентность 2, до однородного травления без выделения водорода при валентности, равной 4. Используемая для объяснения этого явления гипотеза о первоначальном электрохимическом образовании оксидного слоя на кремниевой поверхности, анодируемой при высоких плотностях тока в водных растворах HF, с последующим химическим рас- творением окисла в электролите [58] плохо согласуется с тем, что диссоциативная адсорбция воды на кремнии (хемосорбция анионов OH−) термодинамически значительно менее

выгодный процесс, чем диссоциативная адсорбция HF (хемосорбция анионов F^-), и в кислых средах способна развиваться лишь при практически полном отсутствии ионов фтора у реакционной поверхности. Известно, например, что окисел на кремнии не образуется в воде уже при концентрации в ней HF ~ 10 ppm. Поэтому, по крайней мере для электролитов, содержащих H_2O и HF в сопоставимых концентрациях, формирование анодного окисла представляется маловероятным даже в условиях значительного обеднения HF приграничного слоя раствора. Прямым экспериментальным опровержением обсуждаемой гипотезы может служить сплошное травление кремния, без выделения водорода, наблюдавшееся нами в независимости от плотности анодного тока в электролите, представляющем собой продукт завершенной реакции плавиковой кислоты со сверхстехиометрическим количеством аморфной двуокиси кремния SiO_2. Наконец, ни одна модель процесса травления кристалла, рассматривающая его как совокупность взаимонезависимых актов отрыва от решетки одиночных атомов, не может объяснить появление входных отверстий пор, вплоть до их микрометровых размеров, непосредственно на исходной поверхности кристалла, минуя (в отсутствие фотовозбуждения) неизбежную в таком случае стадию сплошного травления, предшествующую формированию стационарной системы синхронно прорастающих каналов.

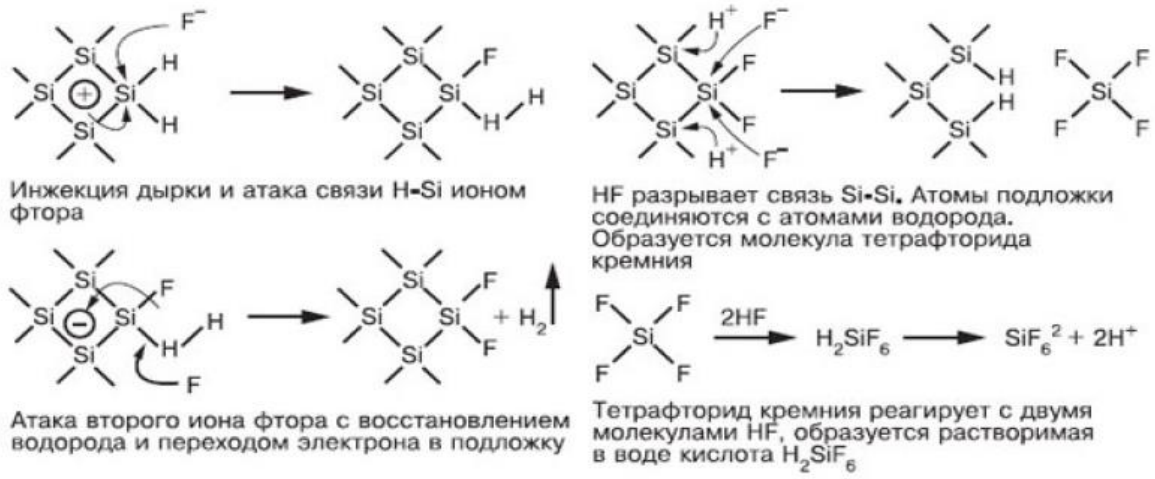


Рисунок 2.1 - Основные электрохимические процессы формирования пористого кремния в растворе плавиковой кислоты

Поскольку дырки в полупроводнике необходимы для электрохимического травления и формирования пор, эти процессы для кремния p- и n-типов будут идти по-разному. Для полупроводника n-типа необходимо стимулировать генерацию дырок нагревом, освещением, ударной ионизацией или туннелированием носителей заряда. Поры растут вдоль определенных кристаллографических направлений: <100> — в кремнии, <111> — в полупроводниках, образованных элементами III и V групп таблицы Менделеева. В кремнии p-типа упорядоченность пор оказывается тем выше, чем выше уровень легирования исходного материала примесью.

2.2 Технология получения пористого слоя на различных подложках

Из-за высокой отражательной способности поверхности поверхность фотоэлектрических материалов на основе кремния обычно подвергают обработке с целью увеличения поглощения падающего излучения и увеличения тока, генерируемого в элементах. Грубая поверхность увеличивает поглощение, в то время как нерельефная поверхность отражает падающие лучи в большей степени. Чтобы увеличить эффективность солнечных элементов, их подвергают текстурированию (огрублению) и/или наносят антиотражающее покрытие путем осаждения одного или более диэлектрических слоев.

Различают несколько типов поверхности кремниевой пластины:

- Текстурированная
- Шлифованная
- Полированная

Рассмотрим подробнее каждый из этих типов.

Текстурированная поверхность - характерный тип поверхности, который используется в солнечных элементах.

Этот тип поверхности представляет собой множество хаотично расположенных правильных четырехгранных пирамид. Данная поверхность с нанесенным антиотражающим покрытием используется для уменьшения

отражения падающего солнечного света. Неровности поверхности будут увеличивать вероятность попадания солнечного света в материал. Излучение, попадая на поверхность пирамиды, отражается под тем же углом и в большинстве случаев попадает на грань соседней пирамидки. Только за счет создания текстурированной поверхности удается снизить коэффициент отражения кремния с 35% до 11%.

Для удаления нарушенного слоя и формирование текстуры на поверхности применяется химическая обработка пластин. Состав растворов, температуры и длительности обработок зависят от типа обрабатываемых пластин, состояния их поверхности перед обработкой, дальнейших технологических операций и многих других факторов. Обычно, для монокристаллических кремниевых пластин применяют травление в щелочных растворах и одну или несколько кислотных обработок.

Одним из способов является травление поверхности монокристалла вдоль направления кристаллических плоскостей. Если поверхность кристаллического кремния выровнять относительно расположения атомов, то она будет состоять из пирамид (рис.2.2). На рис. 2.3 показано изображение текстурированной поверхности кремния, полученное с помощью электронного микроскопа.

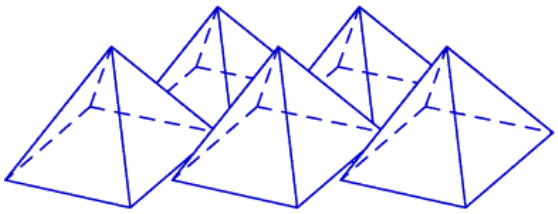


Рисунок 2.2 - «Пирамидки»

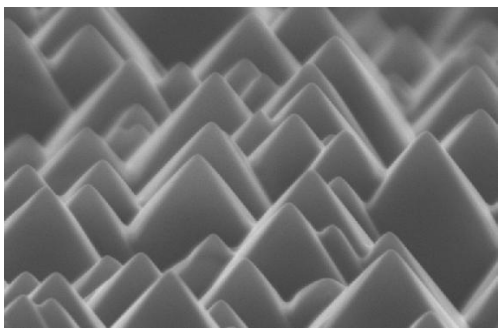


Рисунок 2.3 - Текстурированная поверхность кремния

Шлифованная поверхность (рис.2.4) имеет матовую фактуру и состоит из большого числа кратерообразных выколок. Размеры этих выколок находятся в прямой зависимости от размера зерна шлифовального материала, давления на них шлифовальной машины и скорости шлифовки. Обработанная полупроводниковая пластина имеет специфический рисунок поверхности, который представляет собой сетку из множества пересекающихся рисок.

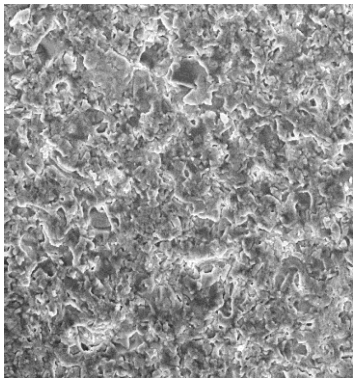


Рисунок 2.4 - Шлифованная поверхность кремния. Вид сверху

Данный тип поверхности достигаются путем обработки поверхности пластин на твердых доводочных шлифовальных дисках абразивными микропорошками. Шлифовальники изготовляют из чугуна, стекла, стали, меди или латуни. Зернистость микропорошков для шлифования выбирают от нескольких микрон до менее 0,1 микрона.

По технологическим признакам шлифовку подразделяют на предварительную (с более крупным порошком) и окончательную (с более мелким порошком), по конструктивным признакам – на одностороннюю и двустороннюю, по виду используемого материала – на шлифовку свободным и связанным абразивом.

Полированный кремний имеет идеальную зеркальную поверхность (рис.2.5). Данный эффект достигается путем механической или электрохимической полировки кремниевых пластин в растворе плавиковой кислоты.

Так же могут применяться химико-механические способы полировки, которые отличаются высокой химической активностью по отношению к обрабатываемому полупроводниковому материалу.



Рисунок 2.5 – Пластинки полированного кремния

Наиболее значимые факторы анодирования:

1. Тип проводимости
2. Удельное сопротивление
3. Кристаллографическая ориентация кремния
4. Концентрация HF в электролите
5. pH электролита
6. Наличие в электролите других соединений
7. Температура
8. Плотность анодного тока
9. Освещенность анодируемой поверхности
10. Перемешивание электролита
11. Продолжительность анодной обработки
12. Упругие напряжения [63]

Слой пористого кремния может иметь структуру одного из двух принципиальных типов.

В структуре одного типа каналы пор имеют более-менее упорядоченную древообразную структуру, прорастающую от поверхности в объем. Такие поры обычно формируются в монокристаллическом кремнии с проводимостью n-типа.

Структура другого типа пористого слоя характеризуется хаотическим расположением пересекающихся пор, что типично для пористых слоев монокристаллического кремния p-типа. В сильнолегированном кремнии ($\rho<0,05$ Ом см) проводимости обоих типов поры представляют собой каналы диаметром порядка 10 нм, идущие практически перпендикулярно поверхности. В них пористость ~60%. В слаболегированном кремнии пористый слой, сформированный на p-типе, или в n-типе при подсветке, состоит из сети хаотично расположенных пор, диаметром 2-4 нм. Достижимая пористость выше. Поры в n-кремнии в темноте выглядят как параллельно расположенные цилиндры. Пористость ≤10 нм.

Влияние кристаллографической ориентации появляется только в монокристаллическом кремнии с проводимостью n-типа, в котором поры растут вдоль главных кристаллографических направлений. В поликристаллическом и монокристаллическом кремнии того же типа и одинаковой концентрацией основных носителей заряда имеют одинаковые свойства, хотя их поведение при анодировании различно. Пористость увеличивается при увеличении тока от 10 до 200 mA/см^2.

Толщина пористого слоя (от десятков нанометров до десятка микрометров) линейно зависит от продолжительности анодной обработки.

Тонкопленочные маски из Si_3N_4 или других устойчивых к HF материалов используют для локального формирования областей пористого кремния в монокристаллической подложке по требуемому рисунку.

Кремний в промежутках сохраняет свою исходную кристаллическую структуру. Поры сами по себе и их пересечения создают различные наноструктуры в виде нанокриталлических кластеров и шнуров. Они произвольно распределены

по толщине пористого слоя. Хотя их интегральная концентрация и распределение по размерам определяются свойствами исходного кремния и условиями анодной обработки. Выделение каких-либо наноструктур из пористого слоя невозможно. Все они действуют в ансамбле.

Если на электроды подать разность потенциалов, то дырки в кремниевой пластине начинают мигрировать к поверхности раздела кремний-электролит. Это и есть режим электрохимической полировки.

С течением времени появившиеся поры продолжают свой рост вглубь электрода за счет дрейфа поля выше [64].

Широкое применение ПК не осуществлено до сих пор из-за сложности в управлении свойствами получаемого пористого слоя, связанной с различными технологическими параметрами, часто не контролируемыми. Чтобы сделать процесс создания ПК хорошо воспроизводимым, в качестве исходной используют поверхность с заранее заданными центрами порообразования. Для фоточувствительных структур пористый слой формировался на текстурированной поверхности монокристаллического кремния, широко используемой в солнечных элементах и представляющей собой поверхность, заполненную правильными четырехгранными пирамидами [15]. Порообразование на такой поверхности происходит в местах соприкосновения оснований пирамид. Получаемый пористый слой по своим размерным характеристикам может быть отнесен к макропористому кремнию с размерами пор и кристаллитов более десятка нанометров. Было показано, что структуры с пористым слоем, образованным на текстурированной поверхности, обладают заметно более высокими фотоэлектрическими характеристиками, чем структуры с текстурированной поверхностью без пористого слоя, к тому же их параметры оказываются достаточно стабильными даже без какого-либо защитного покрытия, что нехарактерно для пористого кремния, нестабильность которого до сих пор остается проблемой.

Из рисунка 2.6 видно, что создание на поверхности кремния микрорельефа в виде пирамид (кривые II, III, IV) или пор (кривая $I_п$), или одновременно и того, и

другого (кривая $II_п$) существенно снижает коэффициент отражения по сравнению с полированной поверхностью (кривая I) во всем исследуемом спектральном диапазоне. При этом наиболее заметным оказывается уменьшение отражения в коротковолновой области для текстурированных поверхностей с минимальной высотой пирамид.

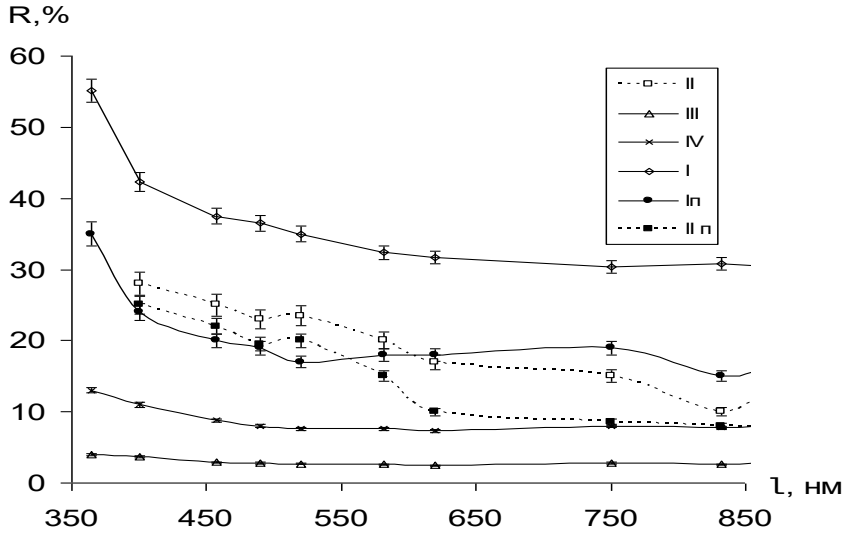


Рисунок 2.6 - Спектральные зависимости коэффициента отражения: I – полированная; II – текстурированная с высотой пирамид до 7 мкм; III текстурированная с высотой пирамид до 5 мкм; IV – текстурированная с высотой пирамид от 2 до 3 мкм; $I_п$ — пористый слой на полированной поверхности; $II_п$ — пористый слой на текстурированной поверхности II [16]

Создание пористого слоя на полированной поверхности снижает коэффициент отражения более чем вдвое по сравнению с исходной, и вид кривой спектральной зависимости несколько изменяется, что может быть связано с наличием оксидной пленки на поверхности пористого кремния (кривые I и $I_п$). Коэффициенты отражения просто текстурированной поверхности и текстурированной поверхности с порами не сильно различаются между собой (на 5 – 6 %), причем ход спектральных зависимостей практически одинаковый (кривые II и $II_п$). Это обстоятельство отражает тот факт, что поры на текстурированной

поверхности занимают очень небольшую часть площади, располагаясь между пирамидками.

Анализ спектральной зависимости фоточувствительности текстурированных структур показывает, что снижение отражения в коротковолновой области приводит лишь к незначительному относительному возрастанию тока короткого замыкания в этой области (рис. 19.). Этот эффект тем более мало заметен на фоне общего снижения тока короткого замыкания текстурированных структур по сравнению с полированными, что объясняется появлением дополнительных рекомбинационных центров, связанных с ионами щелочных металлов, которые остаются на поверхности после технологической операции анизотропного травления для создания пирамид.

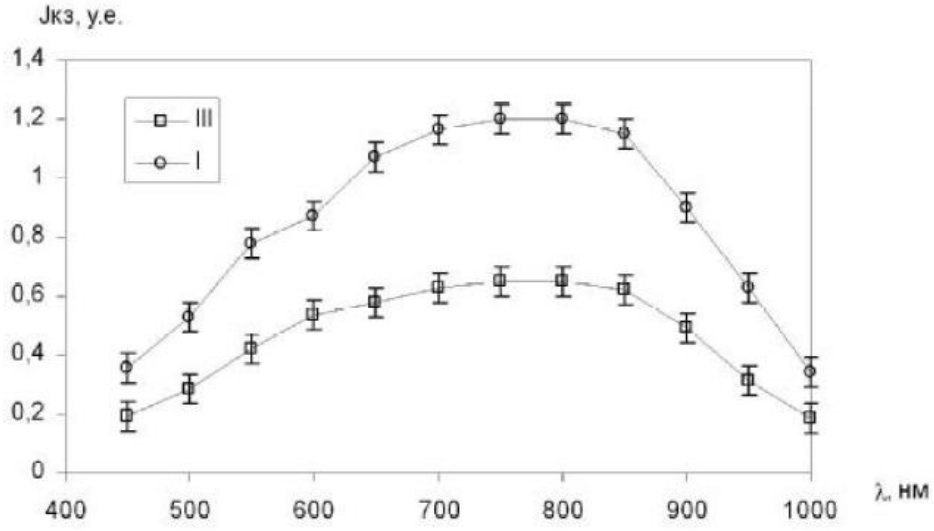


Рисунок 2.7 - Спектральные зависимости тока короткого замыкания структур I- с полированной поверхностью, III – с текстурированной поверхностью

Частое расположение выколок на поверхности шлифованного образца делает возможным большое количество формирования пор с многочисленными ответвлениями и каналами, соединенных между собой. Исходя из этого, данная поверхность является высокопористой. Шлифованная поверхность благодаря своему строению имеет более разветвленную цепь пористых каналов.

2.3 Особенности технологии создания покрытий на пористом слое

Тонкие пленки получают путем осаждения атом за атомом, например, путем конденсации из паровой фазы или электролитическое осаждение металлической пленки из раствора. Получение пленок с помощью вакуумного напыления или газотранспортных реакций представляет наибольший интерес с практической точки зрения.

Конденсация представляет переход из газообразного состояния в жидкое или твердое. С точки зрения термодинамики, для того, чтобы происходила конденсация необходимо, чтобы парциальное давление соответствующего газообразного материала была равно или больше равновесного давления паров этого материала над конденсированной фазой при данной температуре. Конденсация начинается с соединения нескольких адсорбированных атомов в небольшие скопления, которые называются зародышевыми центрами, или зародышами, а процесс их образования – зародышеобразованием. Процесс увеличения зародышевого центра и образование, в конце концов, однородной пленки называется ростом пленки. Часто образование зародышей и их рост происходят одновременно в процессе образования пленки.

Образование покрытия происходит при взаимодействии частиц газовой фазы с поверхностью подложки.

Качество окончательной обработки поверхности подложек особенно существенно. Шероховатость подложки приводит в свою очередь к шероховатости поверхности промежуточного слоя. Такая поверхность неоднородно покрывается металлом: на склонах отдельных выступов металлическая пленка имеет меньшую толщину, чем на участках поверхности, перпендикулярных падающему потоку.

Для фоточувствительной структуры с текстурированной поверхностью выбор материала просветляющего покрытия имеет особое значение. Технологический процесс создания микрорельефа (травление в водном растворе гидрата окиси щелочного металла) приводит к значительному уменьшению времени жизни носителей заряда на текстурированной поверхности по сравнению

с полированной, что происходит из-за наличия на ней остаточных ионов щелочных металлов, играющих роль центров рекомбинации [65-67]. Следовательно, чтобы избежать увеличения рекомбинационных потерь, необходимо, чтобы наносимое на текстурированную рабочую поверхность диэлектрическое покрытие обладало не только просветляющими, но и пассивирующими свойствами. Перспективными в этом направлении являются диэлектрические пленки оксидов и фторидов редкоземельных элементов [9, 68, 69]. Обладая высокой прозрачностью (98÷99%) во всем видимом диапазоне солнечного спектра и подходящим значением показателя преломления (1,8÷2,2), эти материалы проявляют и хорошие пассивирующие свойства на поверхности кремния благодаря высокой геттерирующей способности редкоземельных ионов, входящих в их состав [70]. Нанесение пленки оксида или фторида РЗЭ на рабочую поверхность кремниевого фотопреобразователя позволяет снизить коэффициент отражения для излучения с длиной волны 620 нм с 30% до 3% – 4% и увеличить фототок более чем на 50%.

Возможности просветляющих пленок:

- ✓ оксидные и фторидные пленки РЗЭ обладают высокой прозрачностью в спектральной области 400-1100нм и позволяют уменьшить спектральный коэффициент отражения света от кремниевой поверхности до 0.01 -4,3%. Пропускание света для фторидных пленок толщиной 0,4-0,6 мкм в максимумах превышает 99, 5% определяется большой шириной запрещенной зоны (более 6,5 эВ)
- ✓ просветляющие слои из исследованных материалов более чем на 40% увеличивают спектральное значение фототока короткого замыкания и КПД кремниевого фотопреобразователя.

Для проведения исследований пористый слой создавался в ячейке вертикального типа (рисунок 2.8) на образцах кремния марки КДБ с полированной поверхностью и с уже готовым микрорельефом – текстурированной и шлифованной поверхностью.

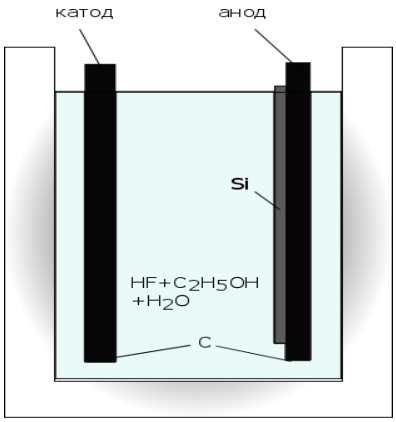


Рисунок 2.8 - Электрохимическая ячейка вертикального типа

Фоточувствительные структуры с p-n переходом и пористым слоем были созданы двумя способами. В первом, пористый слой образован методом электрохимического травления на подложке кремния с текстурированной поверхностью и готовым p-n переходом (рис.2.9а). Формирование пор на поверхности происходило в местах контакта оснований пирамид, где наблюдалось максимальное электрическое поле. При этом n-тип проводимости на грани тетраэдрических вершин сохраняется, и поверхность представляет собой серию вертикальных диодов, соединенных на общей подложке с p-типом проводимости. В другом случае, формирование слоя n-типа проводимости путем диффузии донорных примесей проводилось на уже готовом пористом слое, образованном на подложке p-типа (текстурированный). В этом случае вся развитая поверхность пористого слоя становится n-типа проводимости, образуя p-n переход большей площади (рис.2.9 б).

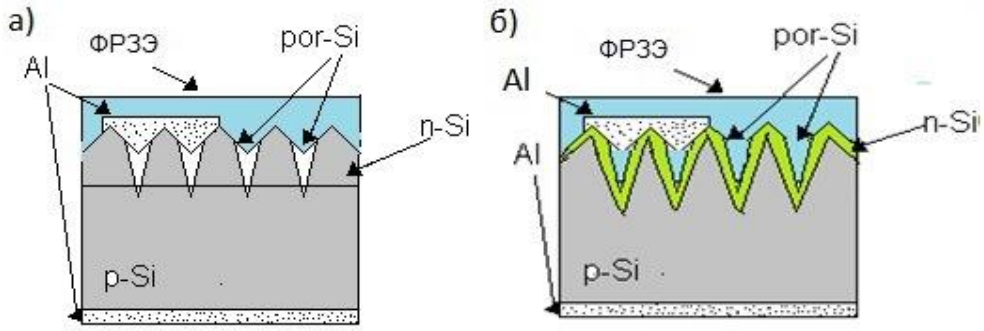


Рисунок 2.9 - Схема образцов с порообразованием: а) после диффузии;
б) до диффузии

Режимы электрохимического травления были подобраны таким образом, чтобы толщина сформированного пористого слоя лежала в диапазоне от 5 до 30 мкм. Такие структуры имеют более высокую светочувствительность наряду с достаточно низким электрическим сопротивлением и хорошей стабильностью.

Использовались пластины монокристаллического кремния с различным микрорельефом поверхности: шлифованные, полированные и текстурированные, т.е. заполненные правильными четырехгранными пирамидами со стороной основания от 2 до 5 мкм. Затравками порообразования на шлифованной и текстурированной поверхности служат углубления микрорельефа, где напряженность электрического поля максимальна, поэтому пористый слой на таких поверхностях образуется локально в местах соприкосновения пирамид [71]. Толщина пористого слоя регулировалась временем травления и плотностью тока. P-n-переход в образцах фоточувствительных структур создавался диффузией фосфора для стороны n-типа, а на сторону p-типа наносилась плёнка из борного диффузанта.

Просветляющие покрытия и металлические контакты наносились путем термического вакуумного напыления на установке ВУП-4 (рис.2.10).



Рисунок 2.10 — Вакуумный универсальный пост ВУП-4. Вид камеры с испарителями

На танталовые или молибденовые испарители в форме лодочек наносится испаряемый материал, для контактов – алюминий в гранулах, для пленок - порошок ZnS или DyF_3. Подложкодержатель с образцами располагается над испарителями. Система изолируется кварцевым колпаком, камера откачивается в две стадии с помощью механического и паромасляного насоса. В высоком вакууме (остаточное давление паров не выше 10-5 мм р.с.) лодочки доводятся до температуры плавления (T_{al}=660°C, T_{ZnS}=1200°C, T_{DyF3}=2200°C). Материал в лодочке испаряется и осаждается на холодную (для алюминия) или подогретую до 300°C (для DyF_3) поверхность образцов и на стеклянную пластинку («свидетель»). На лицевую сторону (n-типа проводимости) алюминиевый контакт в виде гребенки наносился через контактную металлическую маску. Диэлектрическое или проводящее покрытие наносилось поверх контактной сетки. На тыльную сторону кремниевой подложки наносилась сплошная пленка алюминия.

Для получения тонких пленок оксида индия−олова применяются следующие методы: электронно-лучевое, ионное или термическое испарение, лазерное испарение, катодное либо высокочастотное (ВЧ) распыление в электрическом поле, магнетронное распыление мишени. Реже используются методы струйного пиролиза (термическое разложение хлоридов индия и олова) и химическое газофазное осаждение. При магнетронном распылении мишень магнетрона может быть как металлической (сплав индия и олова), так и оксидной. В зависимости от состава мишени и атмосферы, в которой происходит нанесение пленки (как правило, это смесь инертного газа, обычно аргона, с небольшим количеством кислорода), требуется или не требуется последующее ”доокисление“ напыленной пленки путем прогрева ее в атмосфере кислорода или на воздухе. При использовании одного и того же метода параметры получаемых пленок в большой степени зависят от режима нанесения: общего давления газа в камере, парциального давления кислорода, температуры подложек, конфигурации электродов, скорости нанесения [72]. Для исследования влияния сплошного проводящего покрытия, ITO наносился методом магнетронного распыления на

металлическую сетку, созданную на рабочей поверхности фоточувствительной структуры.

Гетероструктуры SiC/por-Si получались методом химического транспорта в открытой системе твердофазных кремния и углерода газом – носителем водородом в зону эпитаксии с последующем осаждением на подложках пористого кремния. Карбидизацию подложек пористого кремния в потоке водорода осуществляли в вертикальном реакторе с холодными стенками (рисунок 2.11).



Рисунок 2.11 – Фотография реактора для получения карбида кремния

Графитовый контейнер с тепловыми экранами и горизонтально помещенными подложками имеет по высоте градиент температуры, обеспечивающий однородное пересыщение по парам углеводородов от секции к секции. Пары углеводородов образуются по обратимой реакции углерода с водородом (2.3,2.4).

$$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 \quad (2.3)$$

$$Si + C \rightarrow^{T} SiC \quad (2.4)$$

Источник углерода — это свободный углерод и карбидизированное покрытие контейнера. Диапазон температур T = 1350 — 1380°C.

Выводы к Главе 2

1. Проведен анализ основных способов получения пористого кремния. Рассмотрены особенности порообразования при химическом и электрохимическом травлении**.**
2. Для различных типов рабочей поверхности (текстурированная, шлифованная, полированная) процесс порообразования происходит по-разному. На полированной поверхности центрами порообразования являются точечные дефекты и дырки. На поверхностях с развитым микрорельефом (текстурированных и шлифованных) процесс порообразования происходит преимущественно в углублениях микрорельефа.
3. В зависимости от типа проводимости подложки, поры могут иметь либо упорядоченную древообразную структуру (n-тип), либо хаотически пересекающиеся поры (p-тип).
4. Разработаны технологии получения многослойных структур на основе пористого кремния с использованием проводящих и диэлектрических покрытий. В качестве проводящих покрытий рассмотрены пленки сульфида цинка и сплав ITO. Из диэлектрических покрытий выбран фторид диспрозия, как наиболее подходящий по своим оптическим свойствам – показателю преломления, коэффициенту прозрачности и пассивированию рекомбинационных центров на рабочей поверхности ФЭП.

Глава 3. Исследования структуры и состава образцов

3.1 Исследование на оптическом и электронном растровом микроскопах

3.1.1 Гравиметрический метод исследования

Методика гравиметрических измерений позволяет определить степень пористости образца, плотность пористого слоя, долю осажденного вещества путем взвешивания образца до и после образования пор. Пористость пористого кремния определяется двумя гравиметрическими методами: неразрушающий и разрушающий слой пористого слоя.

Неразрушающий метод заключается в следующем. Образец взвешивают и проводят электрохимическое травление. После, образец с пористым слоем высушивается и снова взвешивается. После чего его раскалывают и с помощью оптического микроскопа определяют толщину пористого слоя.

$$P = \frac{m_1 - m_2}{\rho \cdot S \cdot d} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

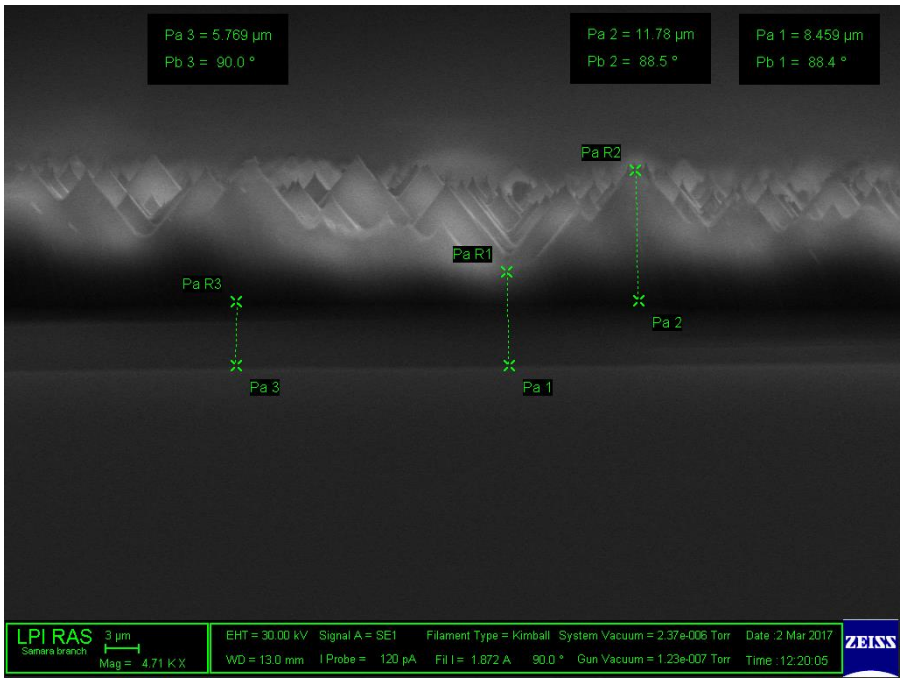
где m_1 – масса образца кремния до анодирования; $m_{2(3)}$ – масса образца после анодирования и после (до) температурной обработки; ρ – плотность кремния; S-площадь области пористого кремния; d – толщина слоя пористого кремния.

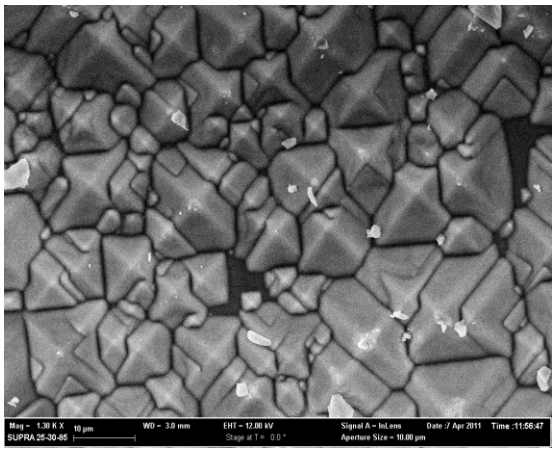
Разрушающий метод также предполагает взвешивание, травление и последующую сушку с повторным взвешиванием образца с пористым слоем. Затем, образец с пористым слоем помещается в разбавленный раствор гидроксида калия KOH. Благодаря высокой эффективной поверхности скорость травления пористого слоя в растворе KOH намного больше, чем монокристаллического кремния, т.е. можно считать, что монокристаллический кремний в KOH практические не травится, а слой пористого кремния стравливается селективно. После травления образец промывается еще раз и взвешивается.

$$P = \frac{m_1 - m_{2(3)}}{m_1 - m_4} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

где m_4 – масса образцов с пористым слоем после травления в разбавленном растворе KOH.

3.1.2 Исследование структуры и элементного состава на оптическом и электронном растровом микроскопах





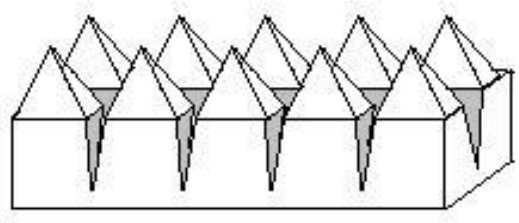


Рисунок 3.1 - РЭМ изображение поперечного скола образца с пористым слоем, образованным на текстурированной поверхности: а) вид сбоку, б) вид сверху, в) схематичное изображение структуры с пористым слоем на текстурированной поверхности

На рис. 3.1 и 3.3 приведены РЭМ – изображения поверхностей и поперечных сколов образцов с пористым слоем, сформированным на шлифованной (а) и текстурированной (б) поверхностях. На РЭМ-изображении поверхности текстурированного слоя в области стыка пирамид отчетливо видно, что пористый слой образовался преимущественно в углублении рельефа (более темные области на рис.24, в). Пористая структура хорошо различима на зеркальном сколе, видно, что у текстурированного образца поры расположены пепендикулярно поверхности образца, что характерно для пористого кремния, формируемого с поверхности, ориентированной по кристаллографической плоскости (100). Диаметр наиболее крупных пор не превышает 250нм (рис. 3.2)

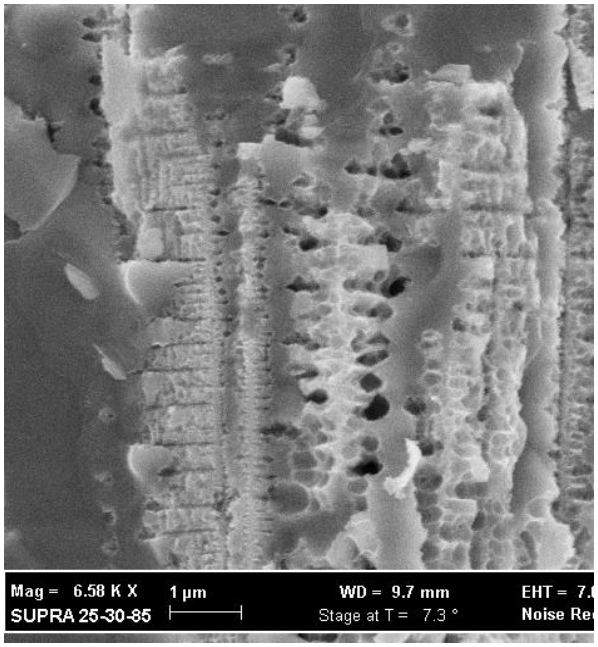


Рисунок 3.2 – РЭМ изображение поры

На шлифованной поверхности поры образуются так же преимущественно в углублениях микрорельефа. В связи с более нарушенной поверхностью по сравнению с текстурированной поры оказываются более крупными, система пор более разветвленной, и пористость в целом заметно выше.

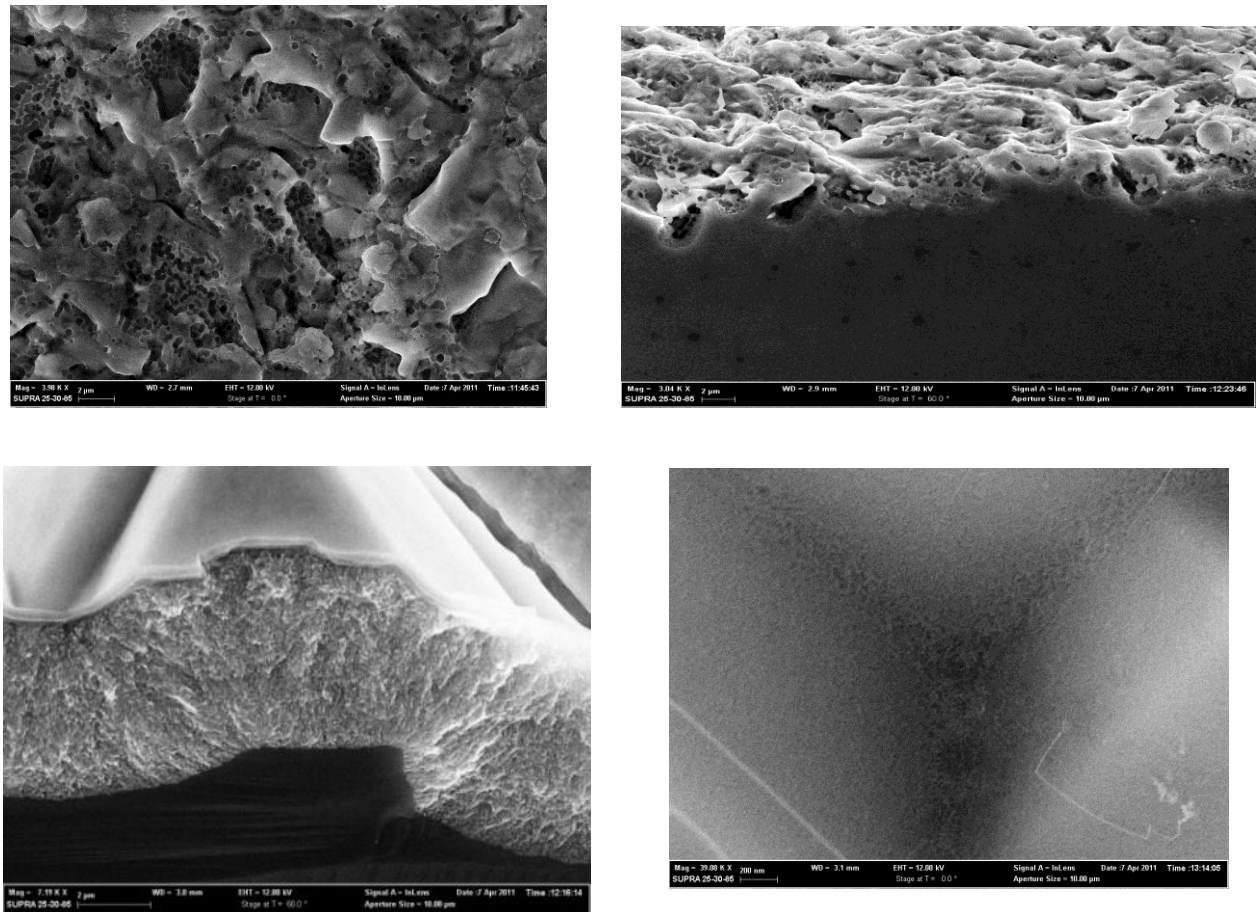


Рисунок 3.3 - РЭМ – изображения поперечных сколов образцов с пористым слоем: а) пористый слой сформирован на шлифованной поверхности; б) пористый слой сформирован на текстурированной поверхности в) изображение текстурированной поверхности в области стыка пирамид, где сформировался пористый слой

Глубина пор (толщина пористого слоя) зависит от времени травления и плотности анодного тока. Она определялась по микрофотографиям, полученным на оптическом микроскопе Neophot и по изображениям с растрового электронного микроскопа Supra - 25.

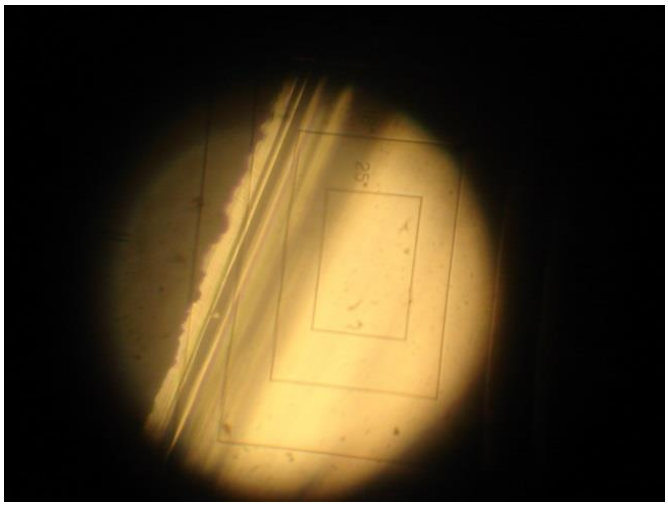


Рисунок 3.4 - Микрофотография поперечного скола структуры с текстурированной поверхностью (размер внутренней рамки40х60 мкм).

Структура и состав образцов исследовались в нескольких точках с помощью электронного микроскопа Carl Zeiss EVO50 с детектором X-Max 80 микроэлементного анализа фирмы Oxford Instrume.

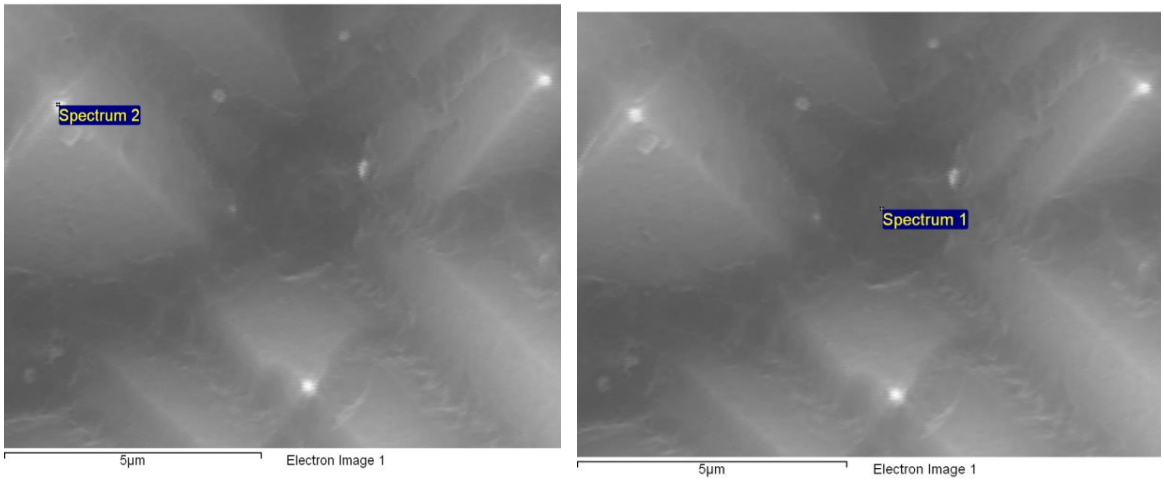


Рисунок 3.5 - РЭМ изображение текстурированной поверхности с пористым слоем образца Т2

На рисунке 3.5 представлено РЭМ изображение образца с пористым слоем на текстурированной поверхности с указанием областей поверхности, где проводился элементный анализ.

Количественный анализ состава поверхности структуры pSi/p-porSi (Рис. 3.6) показывает, что помимо атомной доли кремния (75.04%) в структуре содержится углерод (15.74%) и кислород (9.22%).

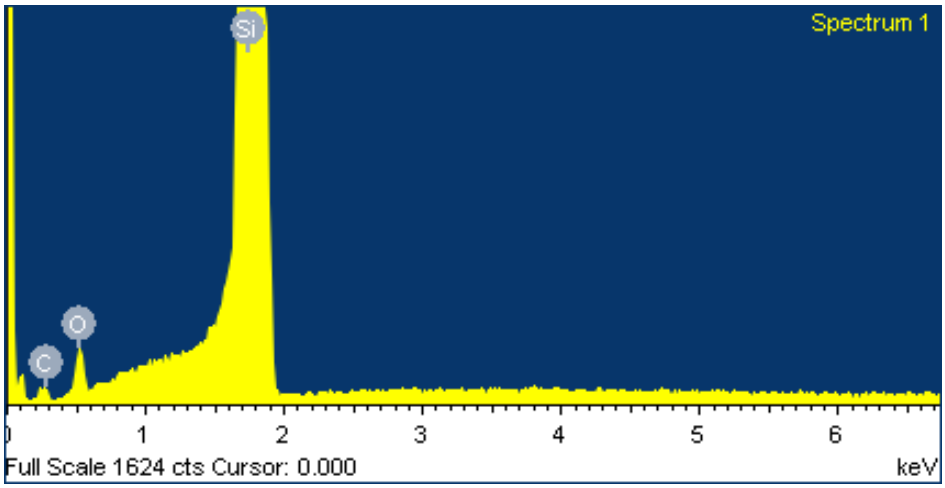


Рисунок 3.6 - Рентгеновский флуоресцентный спектр образца T2

На вершине пирамиды (Рис. 29) так же было отмечено высокое содержание кремния (89.86%). Кислород находился на таком же уровне, что и в области пористого слоя (10.14%) (Рис. 3.7). Это говорит о том, что степень окисления кремния невелика и примерно одинакова по всей поверхности структуры.

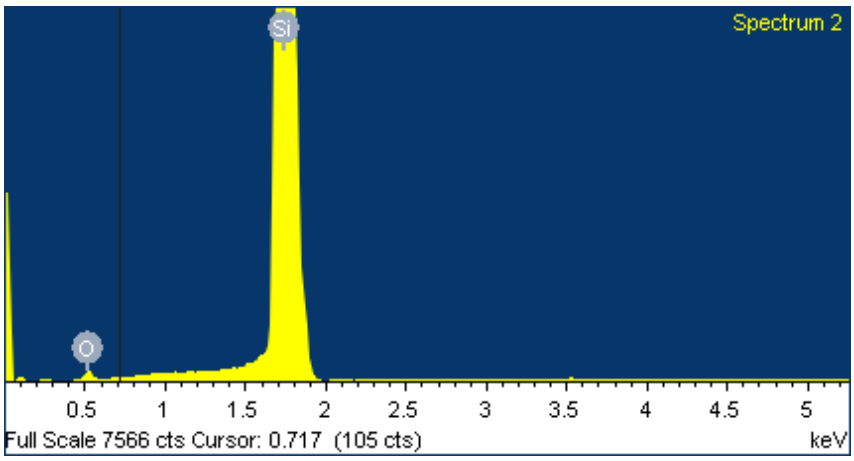


Рисунок 3.7 - Рентгеновский флуоресцентный спектр образца T2

РЭМ- изображение текстурированной поверхности образца nSiC/p-porSi представлена на рис. 3.8. Образец с текстурированной поверхностью прошел

карбидизацию, в результате которой на поверхности образовался слой карбида кремния. Толщина пористого слоя для этого образца составила 12,55 мкм.

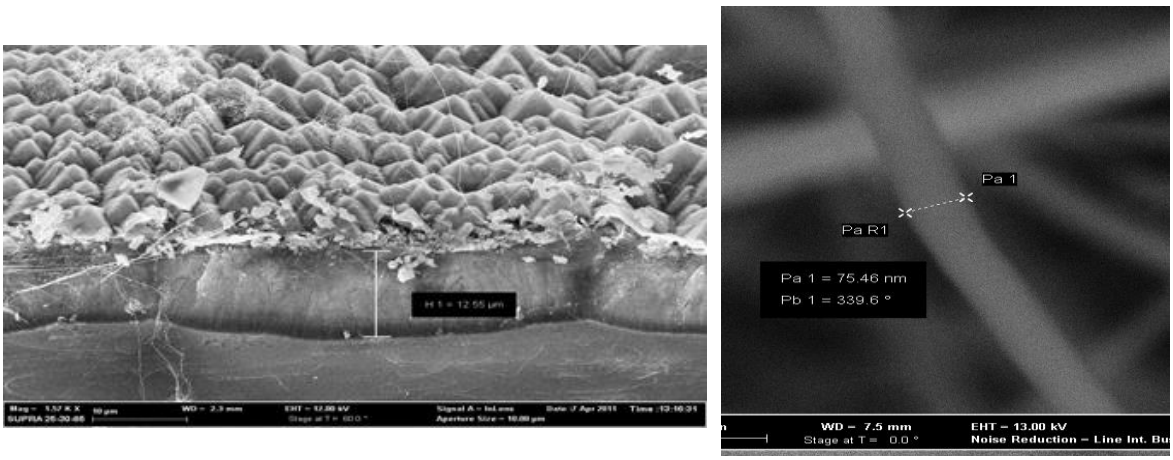


Рисунок 3.8 – РЭМ изображение образца, прошедшего карбидизацию

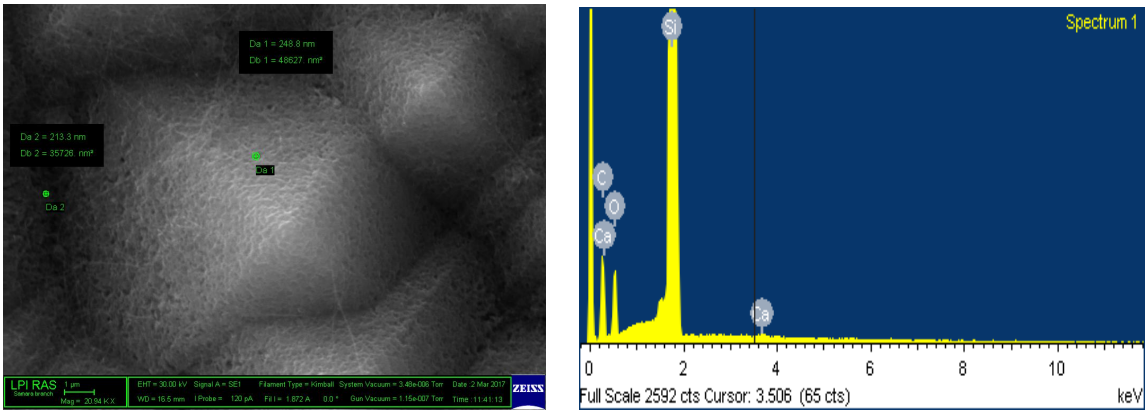


Рисунок 3.9 -. Поверхность образца структуры nSiC/p-porSi с указанием диаметра пор (а) и его рентгеновский флуоресцентный спектр (б)

Количественный анализ состава поверхности структуры nSiC/p-porSi показывает, что атомная доля углерода (55.61%) превышает атомную долю кремния (28.36%). Можно предположить, что помимо карбида кремния в порах присутствует углерод в виде нанонитей.

3.2 Методы ИК-спектроскопии и комбинационного рассеяния

3.2.1 ИК-спектроскопия

ИК-спектры снимались на Фурье-спектрометре в диапазоне от 1000 до 7500 $см^{-1}$. Исследовались образцы кремния с различной поверхностью (шлифованная и

текстурированная) с пористым слоем, изготовленным с разным временем травления.

На рисунке 3.10 представлены ИК-спектры поглощения пористых структур, изготовленные с различным временем электрохимического травления.

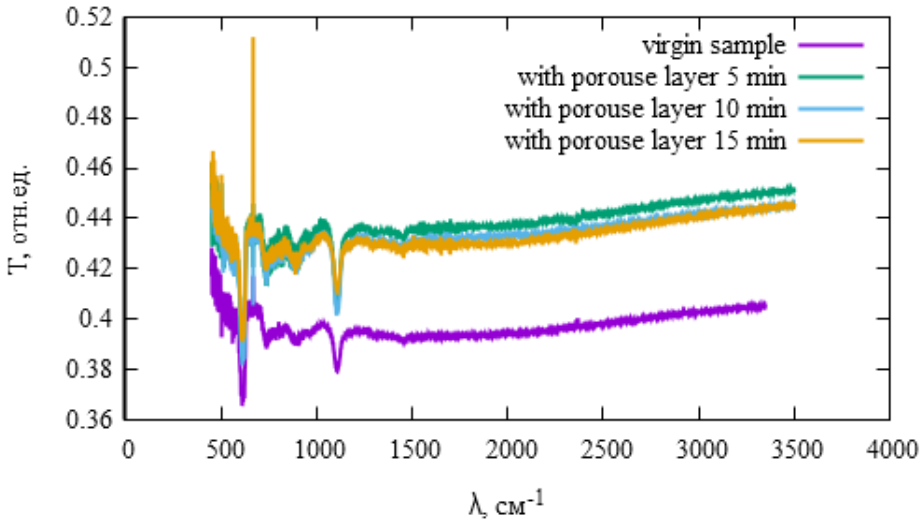


Рисунок 3.10 – ИК-спектры наноструктурированного пористого кремния.

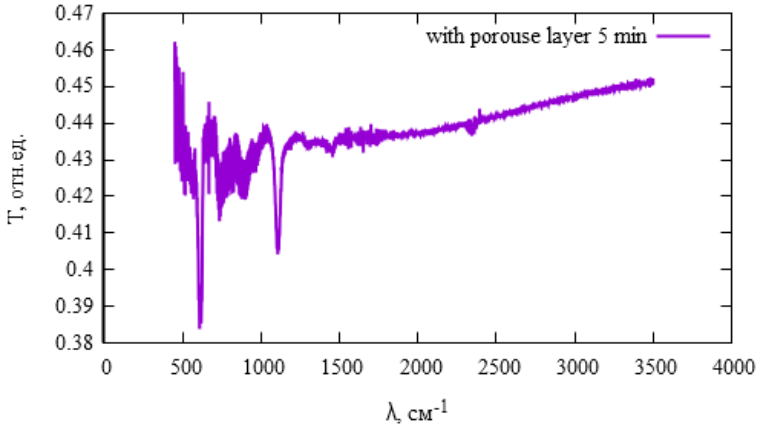
На спектрах пористого кремния наблюдаются следующие группы полос смещения: 1) в области 600-700 $см^{-1}$ – полосы деформации колебаний SiH_x -групп, а также полосы многофотонного поглощения монокристаллов кремния (610 $см^{-1}$) и колебаний примесей углерода (605 $см^{-1}$) и бора (621 $см^{-1}$); 2) в области 900-920$см^{-1}$ - полоса ножичных колебаний группы SiH_2 ; 3) в области 2050-2200 $см^{-1}$ – полосы валентных симметричных ν_s и антисимметричных ν_{as} колебаний групп SiH_x и H-Si-Si-H.

Наблюдаемые в спектрах различных образцов por-Si полосы при 615, 625-628 и 642-647 $см^{-1}$ относят либо к деформационному колебанию групп SiH, имеющих различное локальное окружение, либо к маятниковому колебанию группы SiH_2. Наиболее достоверно отнесение полосы 665 $см^{-1}$ к веерному колебанию группы SiH_2, а полос в области 910-918 $см^{-1}$ – к ножичным колебаниям этих групп, расположенных в непосредственной близости или на удалении друг от друга.

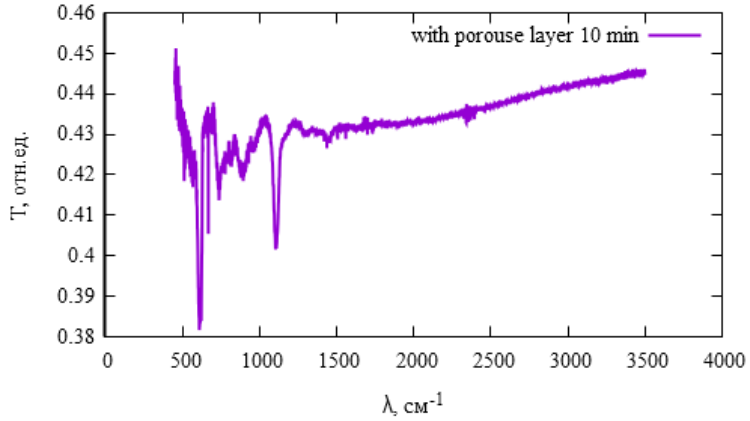
Окисление пористого кремния начинается со встраивания атомов кислорода по связям кремний-кремний, обращенным внутрь кристалла (эти связи называются также «обратными»). Происходит это потому, что энергия связи кремний-водород, равная 323 кДж/моль, и последние рвутся в первую очередь (энергия связи кремний-кислород составляет 425 кДж/моль). В результате «под» гидрированной кремниевой поверхностью, образуются структуры, в которых в обратных связях поверхностного атома кремния могут оказать один, два или три атома кислорода. Так, если с атомом кремния связан один атом водорода, возможно возникновение структур типа $(O_ySi_{3-y}^-)Si-H$ (y=1,2,3), если два - то $(O_ySi_{3-y}^-)Si-H_2$ (y=1,2).

Внедрение более электроотрицательных атомов в обратные связи кремния вызывает уменьшение длины связи Si-H, что проявляется в увеличении частоты валентных колебаний $Si-H_x$. В результате в спектрах пористого кремния на начальной стадии окисления вблизи валентной полосы, в области больших волновых чисел, появляются дополнительные несколько более широкие полосы поглощения, а интенсивность исходных полос колебаний $Si-H_x$ уменьшается. Аналогичный эффект наблюдается для полос деформационных колебаний гидридных групп.

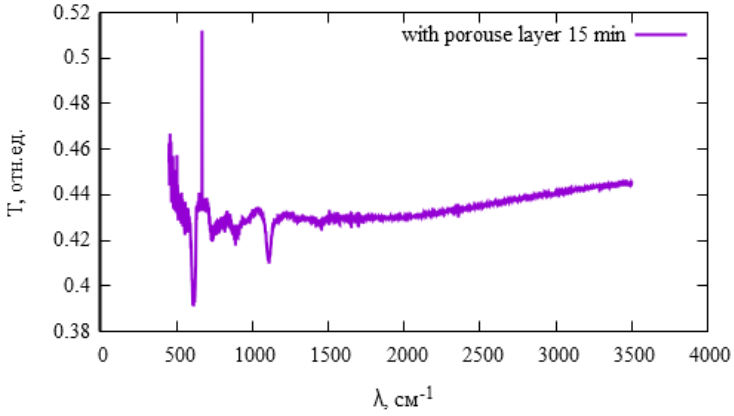
При дальнейшем окислении на поверхности пористого кремния образуются сначала нестехиометрические оксиды кремния SiO_x, а затем диоксид кремния SiO_2. Из-за разброса размеров и сложной морфологии нанокристаллов процесс окисления идет неравномерно и в пленке естественно-окисленного пористого кремния могут одновременно присутствовать островки как частично, так и полностью окисленной поверхности, различные оксидные модификации, что приводит к усложнению спектров поглощения. Полоса поглощения, соответствующая естественному окислу, - 1085 $см^{-1}$.



а)



б)



в)

Рисунок 3.11 – ИК-спектры наноструктурированного пористого кремния с различным временем травления а) 5 минут; б) 10 минут; в) 15 минут

Слои термического диоксида кремния имеет три полосы поглощения: низкочастотную при 460 $см^{-1}$, слабую полосу 800 $см^{-1}$ и интенсивную широкую полосу с максимумом при 1075 $см^{-1}$. Эти полосы относят к маятниковым,

симметричным валентным и антисимметричным валентным колебаниям Si-O-Si групп. В зависимости от рыхлости оксида, последняя полоса может иметь полуширину от 70 $см^{-1}$ до совершенно плотного оксида до 100 $см^{-1}$.

Окисление образцов por-Si приводит к образованию на поверхности Si-OH групп, что изменяет свойства поверхности с гидрофобных на гидрофильные и приводит к адсорбции атмосферной влаги.

Присутствие адсорбированной воды приводит к появлению в спектрах пористого кремния на начальной стадии окисления слабых бесструктурных полос с максимумом при 3420 $см^{-1}$ и 1620 $см^{-1}$.

Монотонное изменение пропускания во всем рассматриваемом среднем ИК-диапазоне связано как с проявлением поглощения на свободных носителях заряда, так и с рассеянием на неоднородностях поверхности пленок либо на объемных включениях. Уменьшение пропускания при уменьшении волнового числа связано с поглощением на свободных носителей заряда. Уменьшение поглощения с ростом волнового числа является результатом рассеяния.

3.2.1 Комбинационное рассеяние

Возбуждение КРС производилось излучением аргонового лазера на длине волны 532 нм. Точка 1 находилась в поперечном сечении поверхностного слоя внутреннего слоя пленки por-Si, измеренный в диапазоне частот 400-750 $см^{-1}$.

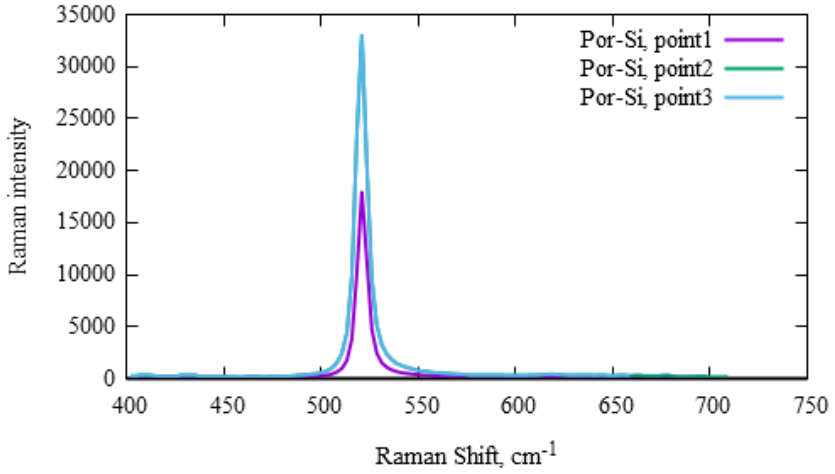


Рисунок 3.12 – Спектр КРС поперечного скола пленки por-Si

Наибольшую интенсивность имеет линия КРС первого порядка por-Si, находящаяся вблизи частоты 520 $см^{-1}$. Она обусловлена рассеянием света на LO-фононах и определяется химической связью между атомами кремния [73].

Спектральная полоса в области 480 $см^{-1}$ характерна для фазы аморфного кремния, она определяется формированием связей Si-O-SiR или Si-SiR, где R-радикалы H_mOH [73]. В результате анализа можно сказать, что п

Химическое травление пленки por-Si в водном растворе HF приводит к удалению наиболее мелких кристаллитов из поверхностного слоя вместе с окислом кремния SiO_2. Согласно [74] HF более интенсивно взаимодействует с SiO_2, чем с SiO. Таким образом, поверхность пленки por-Si могут быть образованы преимущественно моноокисью кремния SiO_2 и кремниевыми кристаллитами.

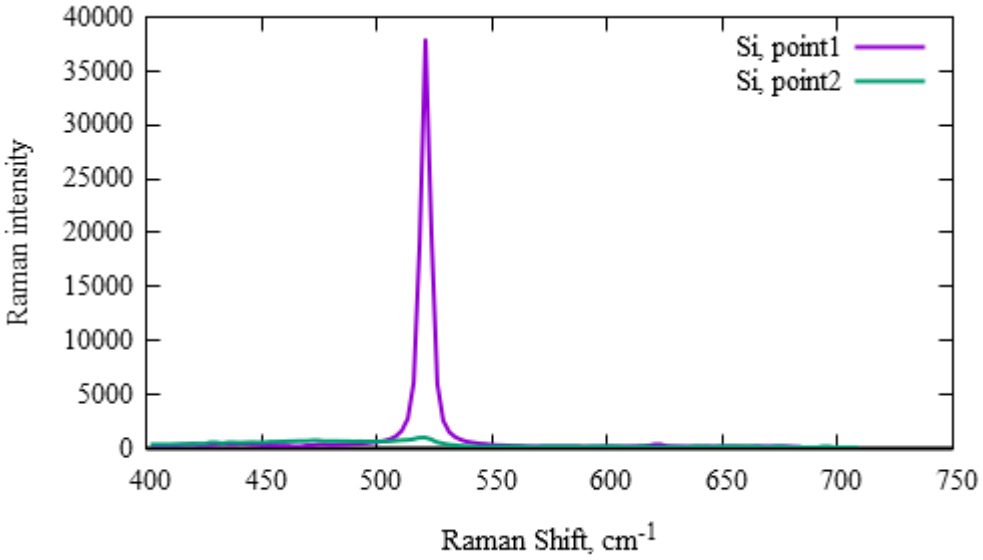


Рисунок 3.13 – Спектр КРС поперечного скола Si

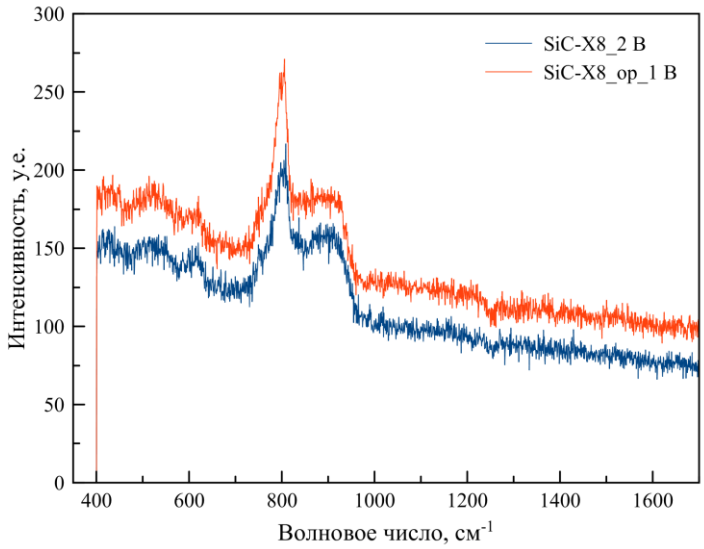


Рисунок 3.14 – Спектр КРС образца с карбидом кремния

В спектре КРС образца с карбидом кремния присутствует только линия на 796 $см^{-1}$. Отсутствие линий, характерных для кремния, указывает на то, что поверхность образца в этой области плотно покрыта нанонитями SiC. Из литературы известно [75], что в кристаллическом 3C-SiC наблюдается менее интенсивная линия продольных оптических (LO) фононов на 972 $см^{-1}$.

В спектре также присутствуют линии с максимумом на 762 $см^{-1}$, которая, возможно, объясняется наличием аморфной составляющей, и широкой полосы с максимумом на 920 $см^{-1}$, полушириной 50 $см^{-1}$. Авторы некоторых работ [76] по SiC приписывают эту линию LO-моде, но при этом они отмечают, что полоса сильно сдвинута, на 40−50 $см^{-1}$, и имеет большую полуширину, что никак нельзя описать эффектом пространственного ограничения фононов [77], а скорее может быть объяснено многочисленными дефектами упаковки кристаллической решетки и возникшими механическими напряжениями.

Выводы к Главе 3

1. При электрохимическом травлении подложек с текстурированной или шлифованной поверхностью пористый слой образуется преимущественно в углублениях микрорельефа.
2. Анализ ИК-спектров образцов ПК показывает наличие в образцах оксидных и гидридных групп, характерных для пористого кремния, а также примесей – легирующей бора и неконтролирумой углерода, что согласуется с данными элементного анализа, полученных с электронного микроскопа.
3. При карбидизации пористого кремния по всей поверхности пористого слоя образуется слой монокристаллического карбида кремния 3C модификации. Помимо этого, на поверхности пористого слоя образуются нанонити карбида кремния и углерода, что показывает анализ данных комбинационного рассеяния.

Глава 4. Электрические и оптические свойства систем с наноструктурированным кремнием

4.1 Спектральные характеристики

Изучение спектральных характеристик фоточувствительных структур включало в себя исследование спектров фоточувствительности, квантовой эффективности, коэффициента отражения.

Для исследования спектральных зависимостей фоточувствительности структур проводилось измерение фототока при освещении рабочей поверхности образца монохроматическим светом известной мощности. Фоточувствительность R рассчитывалась как отношение фототока I_{ph} (в мкА) к мощности падающего излучения P (в Вт):

$$R = \frac{I_{ph}}{P} \tag{4.1}$$

Исследования спектров фоточувствительности образцов многослойных структур с p-n- переходом и покрытиями из фторида диспрозия в диапазоне длин волн 400-1000 нм проводились при комнатной температуре.

Спектральные зависимости коэффициентов отражения исследовались на спектрофотометре Shimadzu UV-2450 с приставкой 206-14046. Диапазон измерения составил 0,3 - 1 мкм, шаг измерения и спектральная ширина щели монохроматора – 1 нм, скорость сканирования – медленная. Угол падения излучения, имеющего эллиптическую поляризацию около 3:1 – 4:1, был равен 5° при апертуре не более ±5°. Приемником излучения спектрофотометра Shimadzu UV-2450 является фотоэлектронный умножитель. Это обуславливает значительные шумы измерения прибора в ближней инфракрасной области.

Исследование спектральных характеристик фототока показало, что нанесение покрытий из фторида диспрозия заметно увеличивает фототок практически во всем исследуемом спектральном диапазоне по сравнению с

образцами без покрытия (Рисунок 4.1). Этот эффект объясняется хорошими пассивирующими свойствами пленок соединений РЗЭ на травленных кремниевых поверхностях: нанесение пленки оксида или фторида РЗЭ увеличивает фототок более чем на 50% во всем видимом спектральном диапазоне [68]. Из графиков спектральных зависимостей фоточувствительности, полученных в данной работе, видно, что влияние покрытия DyF_3 на пористых поверхностях не так велико, как на поверхностях без пор. Более заметно увеличение фототока в длинноволновой части спектра (800-1000 нм), что возможно связано с эффектом переизлучения (up-conversion) [78]. Этот эффект заключается в том, что при поглощении двух и более квантов с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны кремния в материале, содержащем ионы редкоземельных элементов (в нашем случае это фторид диспрозия, с линией собственного поглощения около 2 мкм), генерируется один квант с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны кремния. Поэтому та часть длинноволнового спектра излучения, которая не поглощается в кремнии, в структурах, содержащих слои с ионами РЗЭ, преобразуется в эффективно поглощаемое в кремнии излучение, что и дает увеличение фототока в этой области спектра таких структур.

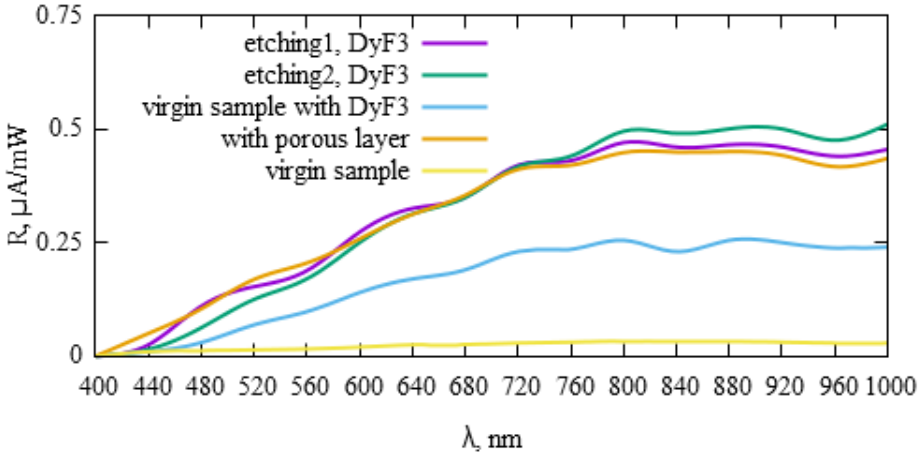


Рисунок 4.1 - Спектральные характеристики фоточувствительности образцов с пористым слоем и покрытиями DyF_3

Наличие пористого слоя в структуре приводит к увеличению ее спектральной чувствительности, особенно заметному в коротковолновой части спектра, что

объясняется наличием нанокристаллов кремния в порах. В то же время фоточувствительность структур сильно зависит от технологических параметров процесса их изготовления.

На рисунке 4.2 приведены спектральные зависимости фоточувствительности образцов с порообразованием до и после диффузии при различном времени травления.

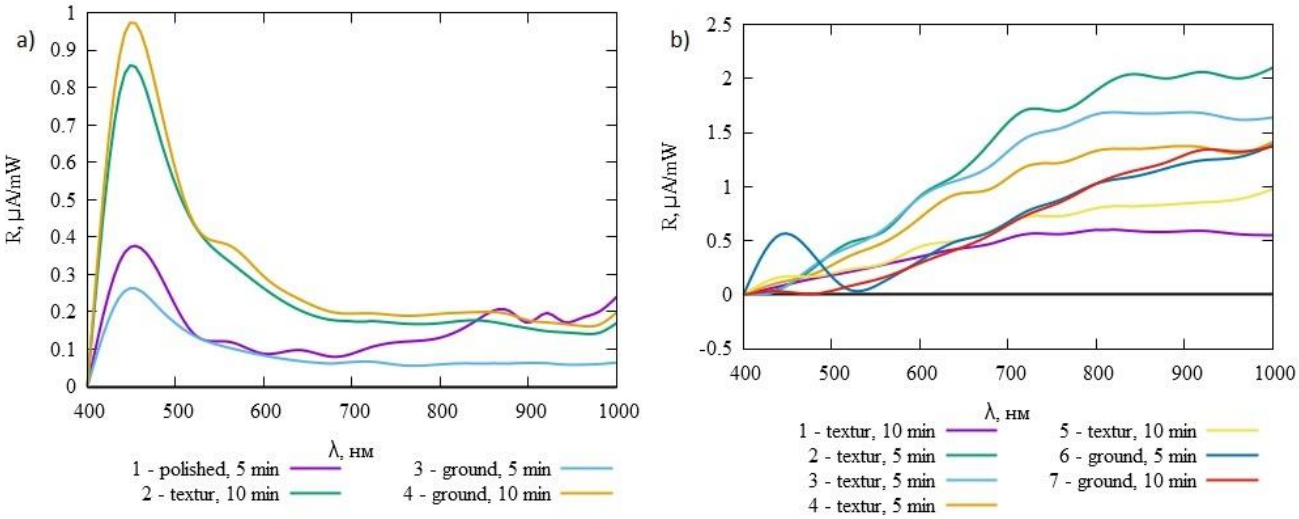


Рисунок 4.2 - Спектральные зависимости фоточувствительности образцов ФЭП с порообразованием: а) до диффузии; б) после диффузии

Из рисунка видно, что кривые зависимостей для двух разных типов структур совершенно различны по своему характеру. Структуры первого типа с образованием пор до диффузии имеют повышенную чувствительность в коротковолновой части спектра, что связано с наличием нанокристаллов кремния или аморфного кремния в порах. Отсюда можно сделать вывод, что предположение о разрушении наноструктуры пористого кремния при высокотемпературной диффузии не подтверждается.

Однако более правдоподобным объяснением может быть то, что повышенная светочувствительность в коротковолновой части спектра связана не столько с нанокристаллами кремния, сколько с аморфным кремнием, который не деградирует при высокотемпературной диффузии.

Структуры второго типа с образованием пор после диффузии этого поведения не проявляются в большинстве, что может указывать на отсутствие (по крайней мере на поверхности) наноструктуры или аморфного кремния. Это можно объяснить тем, что диффузия легирующей примеси проходит через вакансии структуры, и после образования пор образование свободных вакансий, служащих центрами зарождения, намного меньше, чем в случае образования пор перед диффузией. В этом случае общее значение светочувствительности для структур второго типа значительно выше, поскольку в этом случае нет слияния стенок пор и наличия в них диффузионных остатков.

Анализ данных фоточувствительности для образцов с различным временем электролитического травления показывает, что для каждого типа обрабатываемой поверхности существует оптимальное время травления.

Для образцов с текстурированной и шлифованной поверхностью с образованием пор для диффузии оптимальное время травления составляло 10 минут. В то время как образцы с готовым p-n-переходом на текстурированной поверхности с увеличением времени травления до 10 минут стали менее чувствительными. Это можно объяснить вымыванием примеси легирования и, соответственно, увеличением сопротивления верхнего поглощающего слоя структуры проводимости n-типа

На рис. 4.3 приведен спектр фоточувствительности гетероструктуры nSiC/p-porSi. Видно, что спектральная чувствительность заметно увеличена в коротковолновой части спектра, а максимум монокристаллического кремния на длине волны 900 нм слабо виден.

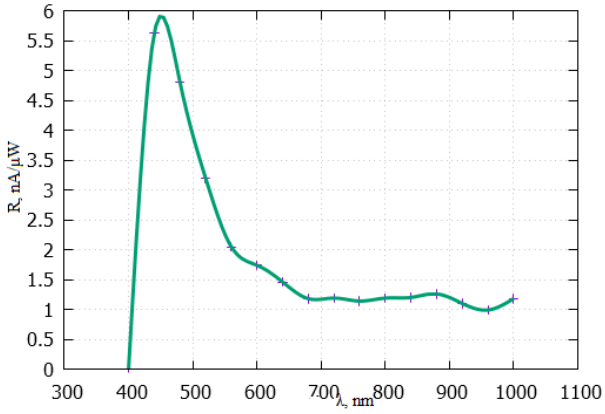
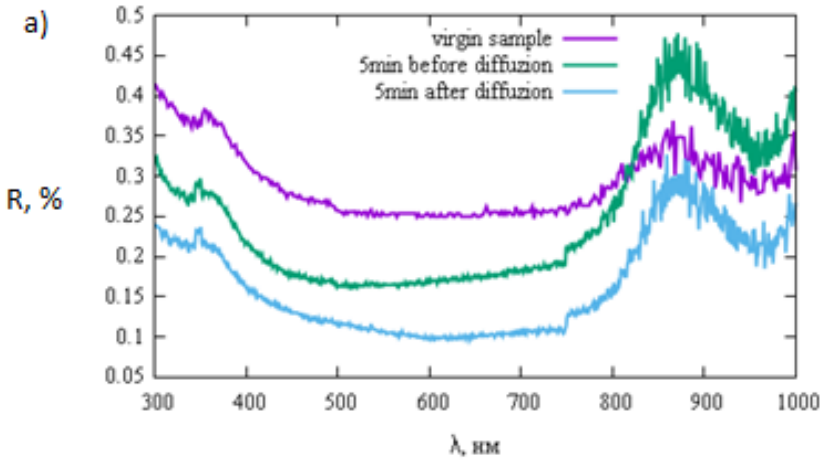


Рисунок 4.3 - Спектральная зависимость фоточувствительности гетероструктуры nSiC/p-porSi

Спектральные зависимости коэффициентов отражения исследовались на спектрофотометре SHIMADZU UV-2450PC в диапазоне длин волн от 0.3 до 1 мкм на разных типах рабочей поверхности образцов. В измерительную группу попали образцы с пористой поверхностью (прошедшие электрохимическое травление) и с просветляющими покрытиями. Фоточувствительные структуры с p-n-переходом и пористым слоем создавались двумя способами. В первом пористый слой изготавливался электрохимическим травлением кремниевых подложек с текстурированной поверхностью и заранее созданным p-n-переходом. Порообразование на такой поверхности происходит в основном в местах соприкосновения оснований пирамид, где напряженность электрического поля максимальна, поэтому в результате травления структур с мелкозалегающим p-n-переходом исходный n- тип проводимости на гранях тетраэдрических вершин сохраняется, так что образующаяся структура представляет собой ряд вертикальных диодов, объединенных общей подложкой p-типа проводимости. Поглощение света в такой структуре происходит не только на гранях пирамид, но и на стенках пор, в области обедненного слоя, где генерированные светом электронно-дырочные пары эффективно разделяются полем p-n-перехода. Во втором способе для образования слоя n-типа проводимости диффузия донорной примеси проводилась в уже сформированный пористый слой на подложке p-типа

проводимости с текстурированной поверхностью. В этом случае вся развитая поверхность пористого слоя приобретает проводимость n-типа, образуя p-n-переход большой площади. Однако при проведении операции диффузии примеси в пористый слой при температурах 800-1000°C существует риск повредить его нанокристаллическую структуру. В качестве тестовых образцов использовались пластины кремния марки КДБ-3 с текстурированной, шлифованной или полированной поверхностями без пор.

Далее было проведено сравнение образцов из первой и второй измерительной группы. Эксперимент подтвердил факт, что коэффициент отражения для любой поверхности ниже у тех образцов, где порообразование проходило на пластинах с готовым p-n-переходом, т.е. после диффузии. Экспериментально установлено в работе [79], что для нанокристаллов кремния диаметром 5 mm температура плавления падает до 900°. Эффект снижения точки плавления наблюдался также для пористого кремния (por-Si), который содержит нано- и микрокристаллы размером от единиц нанометров до десятков микрон. Авторами работы [80] было обнаружено, что в por-Si с пористостью 50% происходит плавление частиц при температуре на 600°C ниже, чем для монокремния, т.е. уже при 800%.



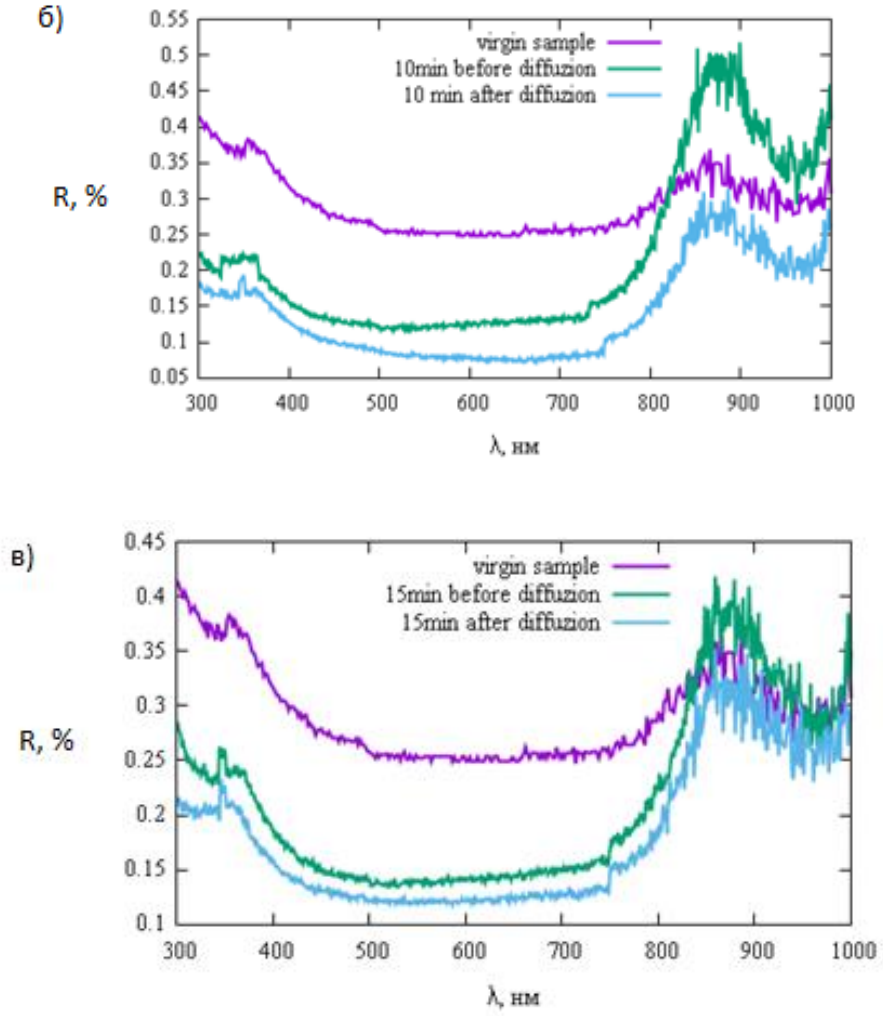
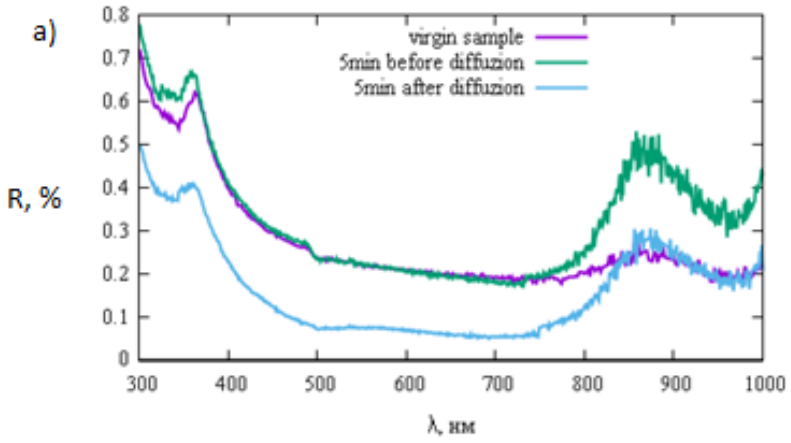


Рисунок 4.4 - Спектральная характеристика коэффициента отражения образцов со шлифованной поверхностью при различном времени травления до и после диффузии: а) 5 минут; б) 10 минут; в) 15 минут



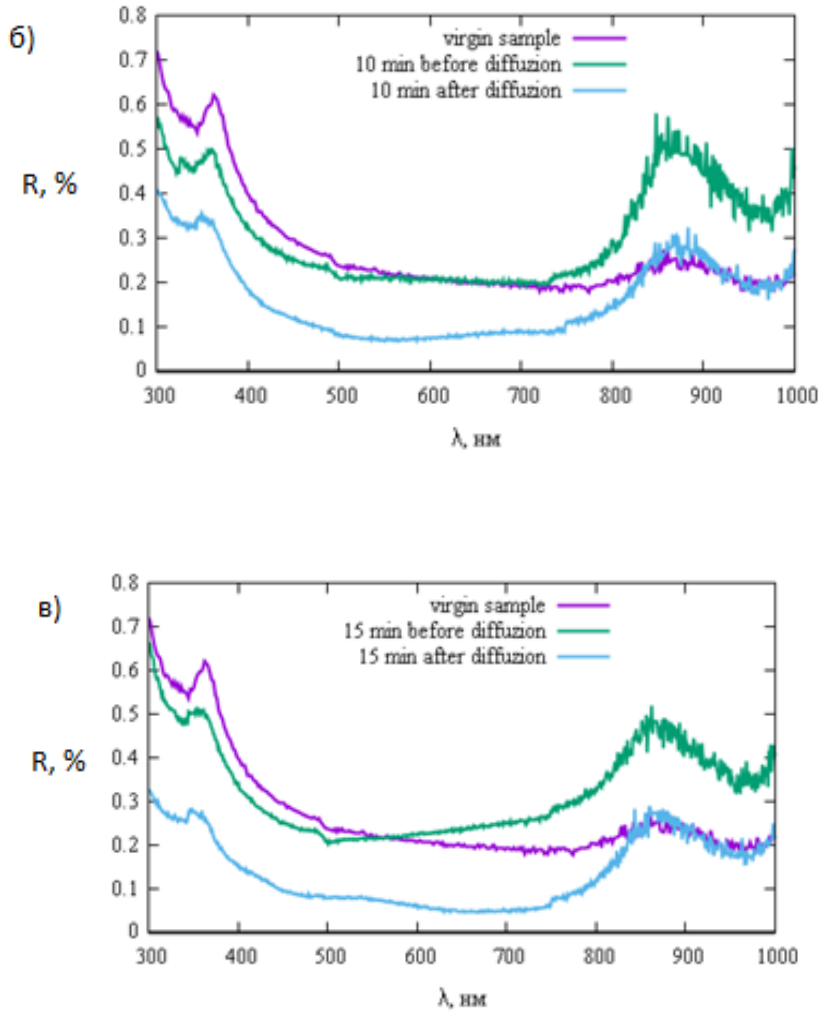


Рисунок 4.5 - Спектральная характеристика коэффициента отражения образцов с текстурированной поверхностью при различном времени травления до и после диффузии: а) 5 минут; б) 10 минут; в) 15 минут

Однако режимы травления также оказывают влияние на ход спектральной кривой. Из графиков видно, что образование пористого слоя заметно уменьшает коэффициент отражения, при этом ход кривых спектральных зависимостей остается почти неизменным, что объясняется локальным характером образования пор. Для полированных и шлифованных структур с увеличением времени травления коэффициент отражения снижался по сравнению с исходной

поверхностью (с 40% до 20% для полированных и с 0.3% до 0.05% для шлифованных).

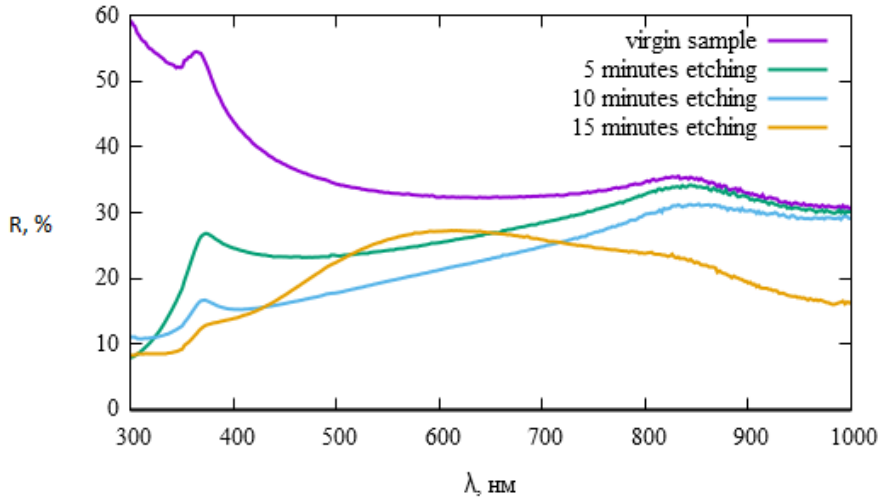


Рисунок 4.6 - Спектральная зависимость коэффициента отражения полированных структур с пористым слоем, изготовленным при различном времени травления

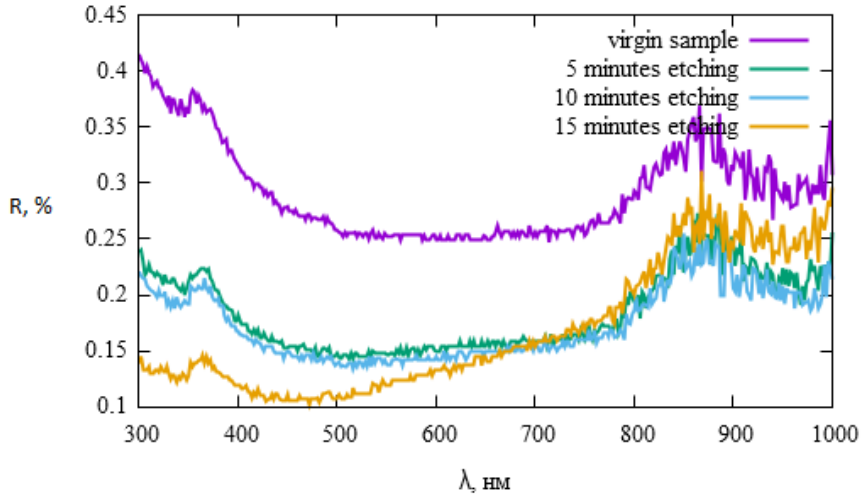


Рисунок 4.7 - Спектральная зависимость коэффициента отражения шлифованных структур с пористым слоем, изготовленным при различном времени травления

Исключение составляет образец с текстурированной поверхностью, который травился 5 мин., у него коэффициент отражения в коротковолновой части спектра заметно ниже, чем у других. Это объясняется динамикой порообразования на такой поверхности. На начальном этапе травления нанокристаллы кремния образуются

практически по всей поверхности текстурированного слоя, а при дальнейшем травлении часть из них, расположенная на стенках пирамид, растворяется, и образование пористого слоя идет только в углублениях рельефа [9]. Из графика видно, что для текстурированной поверхности оптимальным является режим, в котором образец травился 10 минут. Коэффициент отражения составляет мене 0.1%. Однако при дальнейшем увеличении времени травления до 15 минут, коэффициент отражения вновь растет, кривая практически полностью повторяет ход кривой образца, который травился 5 минут. Это объясняется тем, что при травлении более 10 минут происходит «полировка» текстурированной поверхности и пирамиды начинают разрушаться.

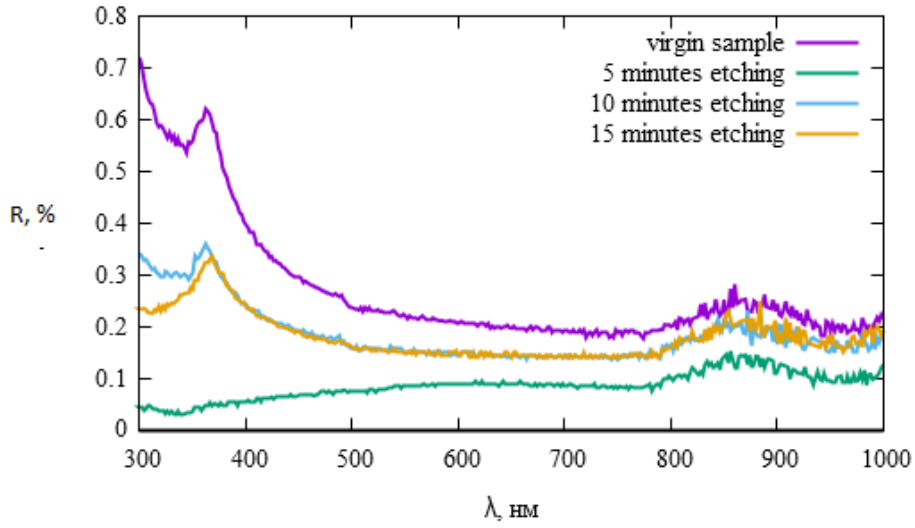


Рисунок 4.8 - Спектральная зависимость коэффициента отражения текстурированных структур с пористым слоем, изготовленным при различном времени травления

На рисунках 4.9-4.11 приведены спектральные зависимости коэффициента отражения для образцов ФЭП до и после диффузии на различных типах рабочей поверхности.

Из графиков 4.9-4.10 видно, что образование пористого слоя заметно уменьшает коэффициент отражения, при этом ход кривых спектральных

зависимостей остается почти неизменным, что объясняется локальным характером образования пор.

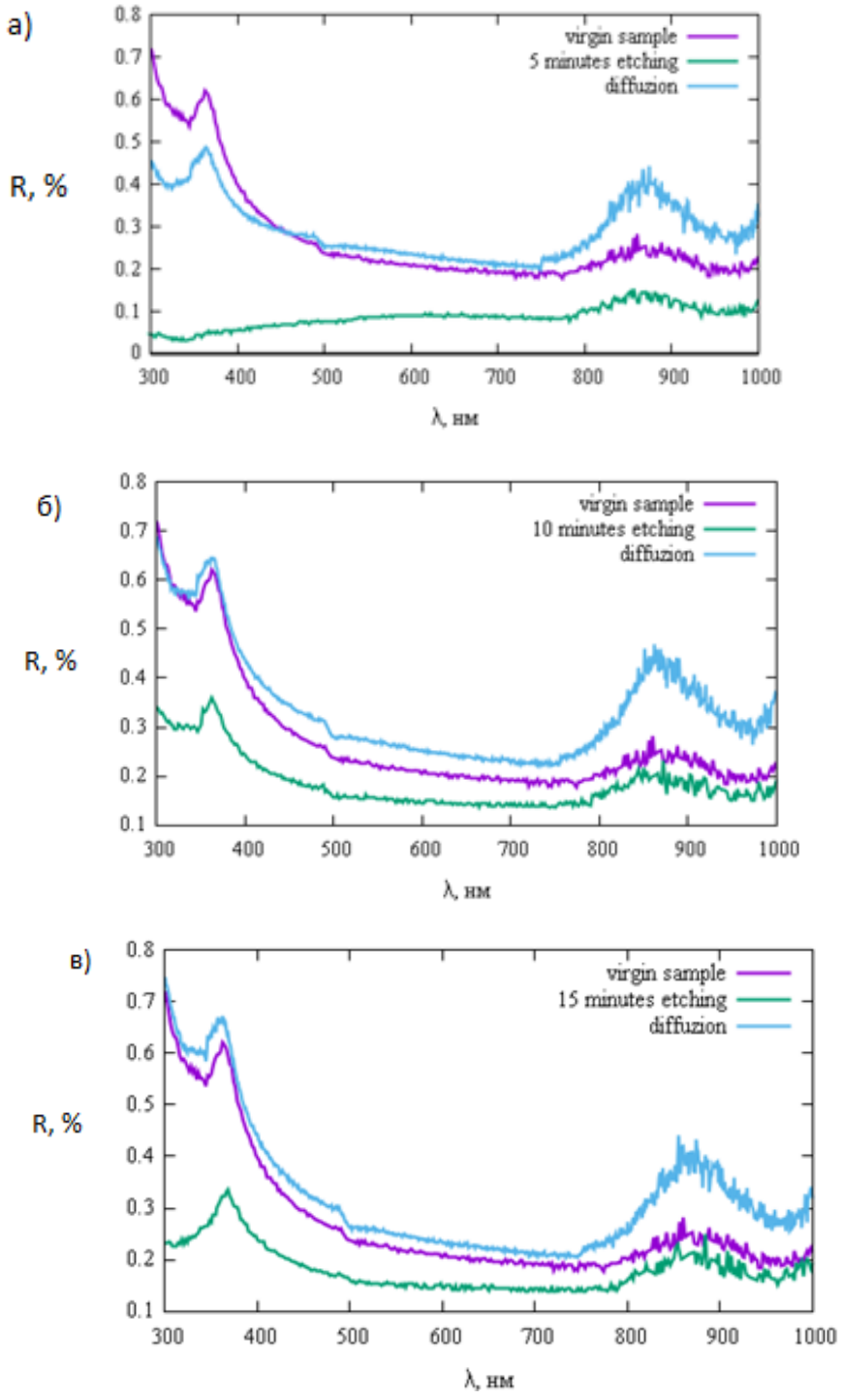


Рисунок 4.9 - Спектральная зависимость коэффициента отражения текстурированных образцов с пористым слоем и после диффузии при различном времени травления: а) 5 минут; б) 10 минут; в) 15 минут

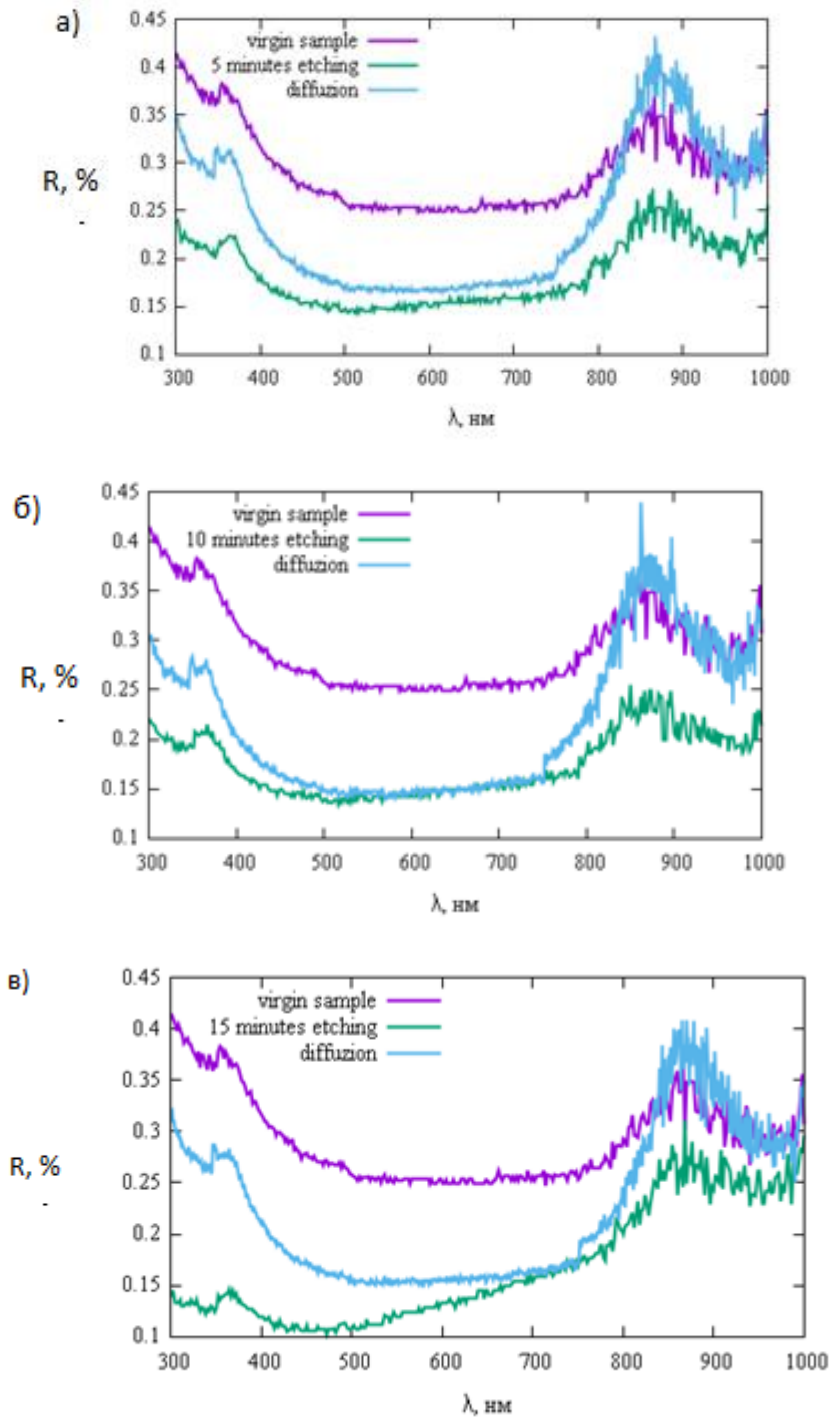


Рисунок 4.10 - Спектральная зависимость коэффициента отражения шлифованных образцов с пористым слоем и после диффузии при различном травления: а) 5 минут; б) 10 минут; в) 15 минут

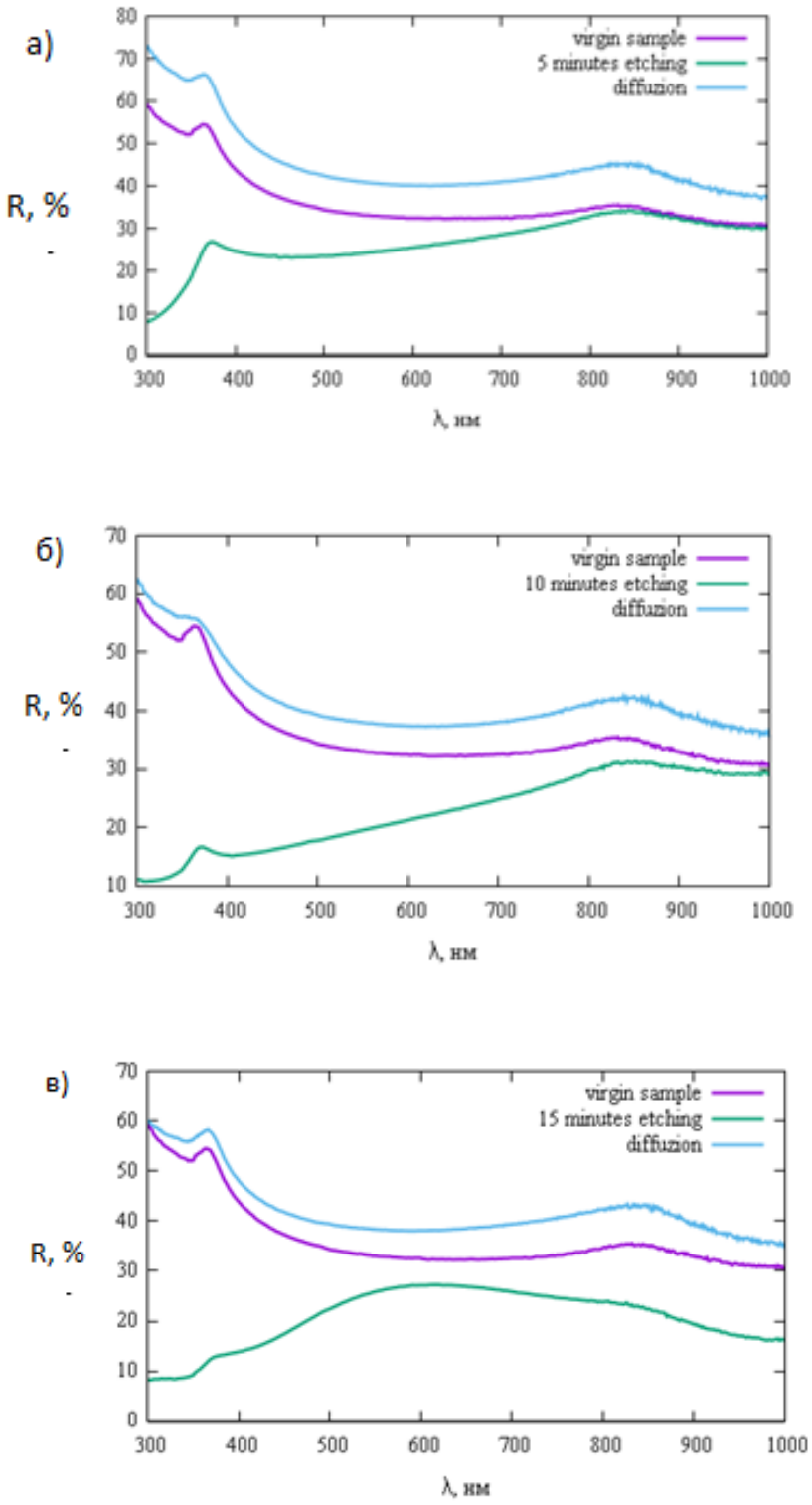


Рисунок 4.11 - Спектральная зависимость коэффициента отражения полированных образцов с пористым слоем и после диффузии при различном времени травления: а) 5 минут; б) 10 минут; в) 15 минут

Из рисунка 4.11 мы можем заметить влияние пористого слоя на коэффициент отражения образцов с полированной поверхностью. С увеличением времени травления коэффициент отражения снижается во всем спектральном диапазоне.

Однако после проведения диффузии на всех типах ФЭП значение коэффициента отражения значительно возрастает и становится выше исходного образца без пористого слоя. Для полированных структур такая зависимость выражена сильнее. Коэффициент отражения меняется на 5-7% от исходного. Для других типов поверхности эта разность колеблется в долях процента. Это можно объяснить изменением пористого слоя в результате высокотемпературного воздействия при диффузии, т.е. оплавлением стенок пор, а также наличием в порах остатков диффузанта с высоким коэффициентом отражения. Интересным свойством нанокристаллов также является то, что их температура плавления существенно снижается по мере уменьшения размеров [81-83]. В первых теоретических работах предполагалось, что данный эффект обусловлен только уменьшением фононной составляющей энергии Гиббса нанокристалла, это приводит к линейной зависимости функции температуры плавления от обратного размера частиц [81,84], и совпадает с экспериментальными данными для частиц размером более 20nm. Для кристаллитов размером менее 20nm обнаружилось, что данная зависимость носит нелинейных характер, близкий к экспоненциальному [82,83]. На примере плавления частиц CuCl авторами работы [85] было показано, что температура плавления для частиц с диаметром около 20-ти монослоев уменьшается на 15%, при этом температура кристаллизиции падает более чем на 25%. В последних теоретических работах для объяснения накопленных результатов берутся в расчет размер и геометрия нанокристалла, его структура, механическое напряжение, а также уровень возбуждения электронной подсистемы [85], что может быть существенно, например в лазерном облучении.

Исследование спектральных зависимостей коэффициента зеркального отражения показало, что создание пористого слоя приводит к значительному снижению коэффициента отражения различных типов поверхности (шлифованная,

полированная, текстурированная), особенно заметному в коротковолновой части спектра.

Величина коэффициента зеркального отражения исходного текстурированного образца не превосходит 0.6%, а после электрохимического травления коэффициент отражения существенно снижается – до 0.05-0.12% (Рис. 4.12), что на порядок меньше, чем в работе [86].

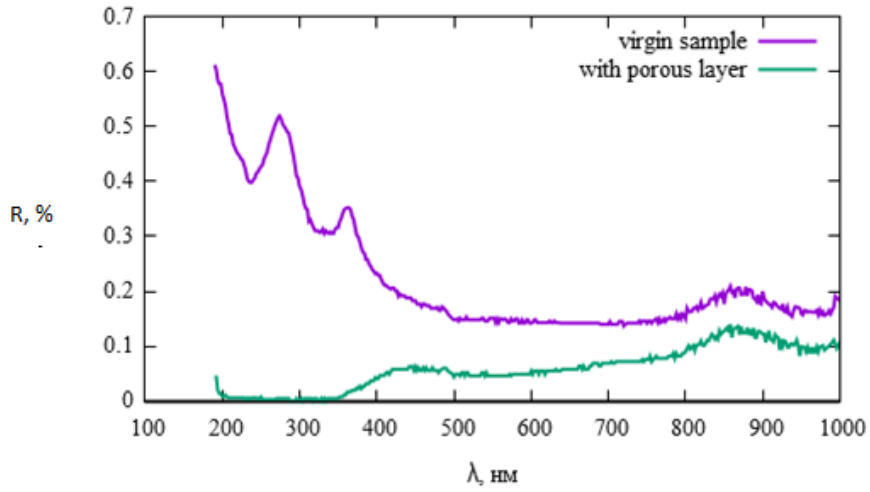


Рисунок 4.12 - Спектры отражения исходного образца (текстурированная поверхность) и образца с пористым слоем (текстурированная поверхность).

Шлифованные образцы имеют схожие зависимости: коэффициент отражения исходного образца не выше 0.8%, а после травления он опускается до 0.2-0.25%. После карбидизации коэффициент отражения достигает минимального значения на длине волны 250 нм и составляет 0.05%. В длинноволновой части спектра коэффициент отражения не превышает 0.2% (Рис.4.13).

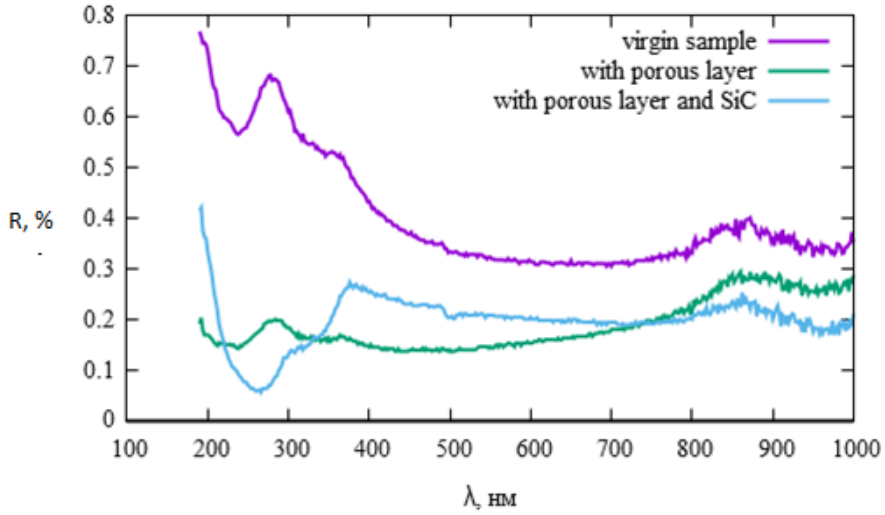


Рисунок 4.13 - Спектр отражения исходного образца (шлифованная поверхность); образца с пористым слоем (шлифованная поверхность); карбидизированного, пористого образца (шлифованная поверхность)

На рисунке 4.14 (а, б) приведены графики спектральной зависимости коэффициента отражения для диапазона длин волн от 300 нм до 1000 нм образцов кремния с текстурированной (а) и полированной (б) поверхностью. Регистрируемый коэффициент отражения исходного материала без пористого слоя для текстурированной поверхности изменяется от 0.7% до 0.25% в диапазоне от 0.3 мкм до 0.55 мкм и остается примерно на этом уровне вплоть до 1 мкм. Создание пористого слоя увеличивает рассеяние излучения, что выражается в снижении регистрируемого коэффициента отражения до 0.05-0.15 % во всем исследуемом спектральном диапазоне. Последующее нанесение пленки DyF_3 или ZnS немного увеличивает измеряемый коэффициент отражения в коротковолновой части спектра за счет частичного заполнения пор, снижения шероховатости поверхности и уменьшения эффекта рассеяния.

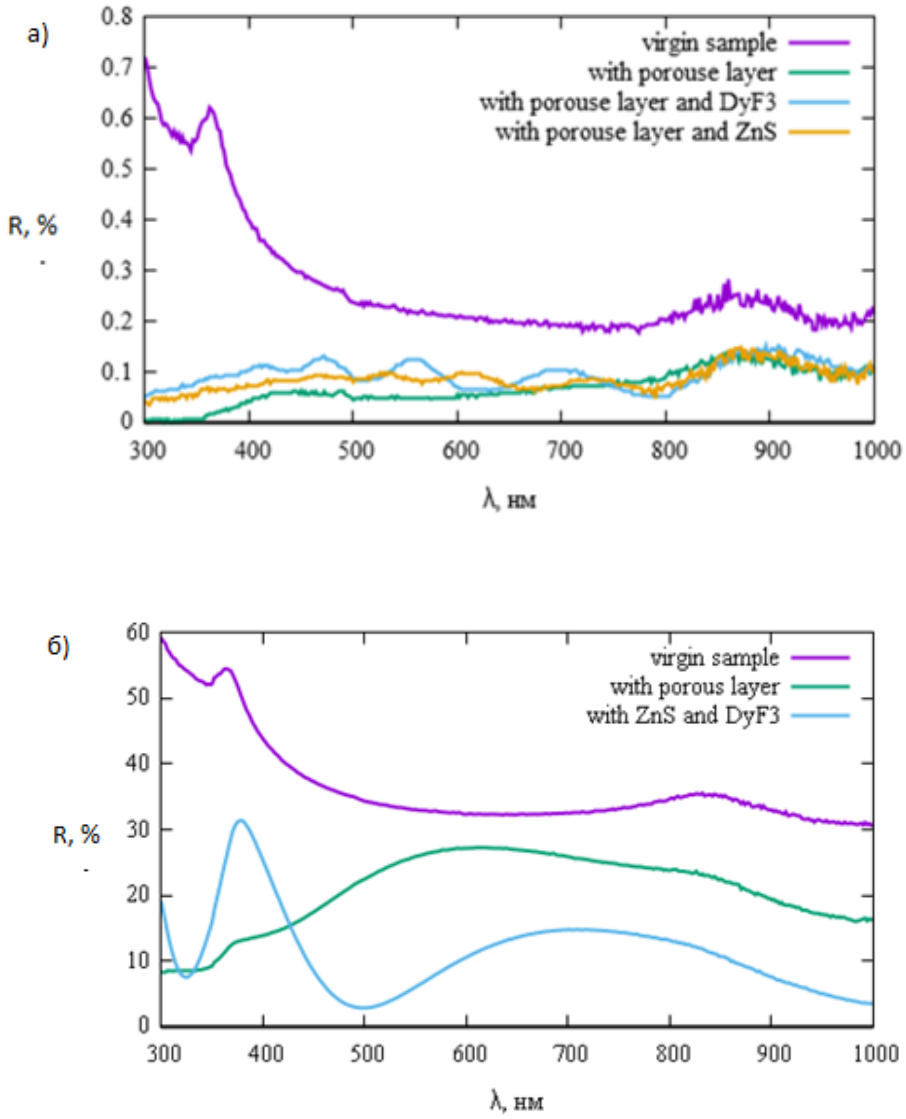


Рис. 4.14. Спектральная зависимость коэффициента отражения от длины волны для образцов кремния с текстурированной (а) и полированной (б) поверхностью

Исследование влияния двухслойного покрытия на отражающие свойства рабочей поверхности проводилось на полированных пластинах кремния, где коэффициент отражения существенно выше. Для полированных пластин (рис. 4.14 б) коэффициент отражения исходного материала без пористого слоя и без нанесенной пленки составляет в среднем 60-35% в диапазоне от 0.3-0.45 мкм и около 35% в остальном спектральном диапазоне. После формирования пористого слоя, рассеивающего падающее излучение, регистрируемый коэффициент

отражения значительно падает. Особенно сильно это проявляется в коротковолновой части спектра ввиду более выраженного рассеяния [87]. При нанесении двухслойного покрытия DyF_3 и ZnS, коэффициент отражения приобретает осциллирующий характер, обусловленный интерференционными свойствами покрытия

Квантовая эффективность образцов рассчитывалась как:

$$Q = \frac{N_{ph}}{N_e} \tag{4.2}$$

где N_{ph} - число фотонов в монохроматическом потоке излучения, падающего на рабочую поверхность структуры в единицу времени, N_e – число генерированных за это время носителей заряда. Измерения проводились на установке QEX10 компании PV Measurements, Inc. Источник света – ксеноновая лампа 65Вт. Свет проходит через двухрешеточный монохроматор и набор фильтров, механический чоппер, который модулирует монохроматический сигнал. Далее свет проходит через светоотделитель, который перенаправляет часть света на контрольный мониторный фотодиод. Прошедший свет через зеркало фокусируется на образце. Опорный сигнал и сигнал образца регистрируется усилителем. Площадь засветки 1х5мм^2.

На рисунке 4.15 представлена спектральная зависимость квантовой эффективности образцов с порообразованием до и после диффузии. Из рисунка видно, что квантовая эффективность образцов выше для тех образцов, у которых порообразование шло после диффузии. Разница в квантовой эффективности составляет 17-20%.

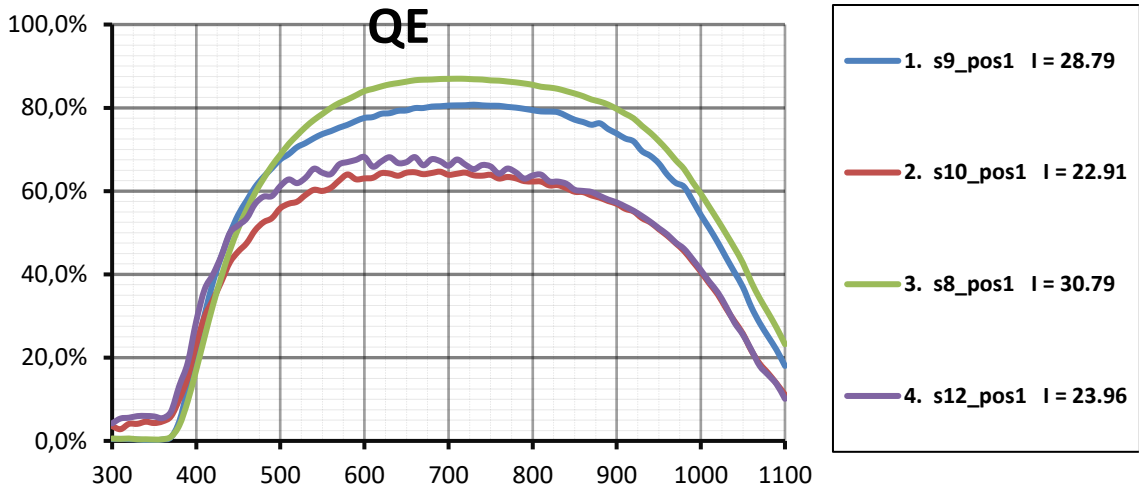


Рисунок 4.15 - Квантовая эффективность для текстурированных образцов с порообразованием до (красн. и фиол.) и после диффузии (зел. и гол.).

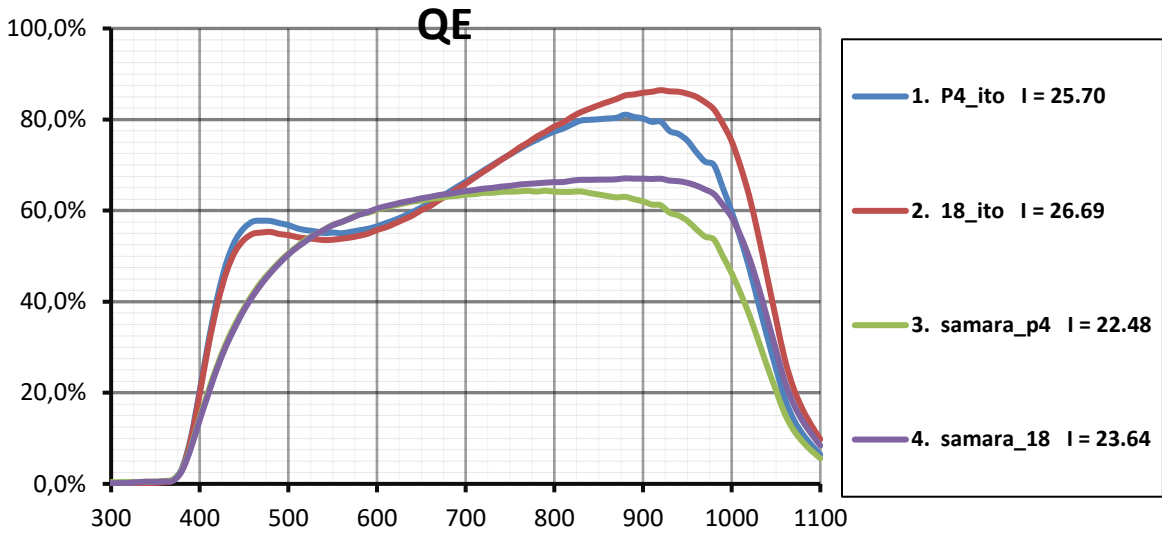


Рисунок 4.16 - Квантовая эффективность ФЭП с полированной (кривые 1 и 3) и текстурированной (кривые 2 и 4) поверхностями с покрытием ITO (кривые 1 и 2) и без него (кривые 3 и 4)

Из рисунка 4.16 видно, что нанесение сплошной проводящей пленки ITO заметно увеличивает квантовую эффективность. Образцы с текстурированной поверхностью, на которые было нанесено проводящее покрытие ITO, показали квантовую эффективность, примерно равную 86%.

На рисунке 4.17 представлена спектральная зависимость квантовой эффективности образцов ФЭП с различными типами рабочей поверхности.

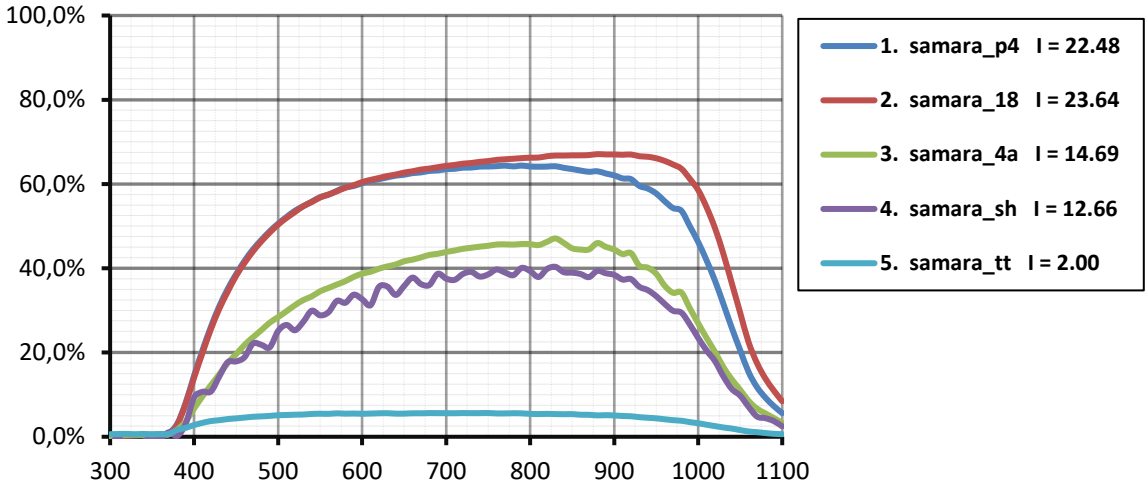


Рисунок 4.17 - Спектральная зависимость квантовой эффективности образцов ФЭП с различными типами рабочей поверхности:1-полированная без пор, 2- полированная с пористым слоем, 3 – текстурированная с пористым слоем, 4 - шлифованная без пор, 5 – текстурированная без пор.

Квантовая эффективность структур с пористым слоем в диапазоне длин волн 0.3-0.96 мкм повышена по сравнению с контрольными структурами без пористого слоя.

Анализ спектральных характеристик образцов структур разного типа показывает, что в зависимости от геометрических параметров пористого слоя кривые выглядят по-разному. Для образцов с текстурированной и шлифованной поверхностью, а также с полированной до нанесения ITO, вид спектральных характеристик мало отличается от характеристики для монокристаллического кремния с максимумом в области 780-800нм. Для образцов с полированной поверхностью после нанесения ITO вид спектральной характеристики изменяется, становится типичным для нанокристаллического пористого кремния, с явно выраженной повышенной чувствительностью в коротковолновой части спектра. Такие результаты свидетельствуют о том, что в первом случае преобладает

поглощение в монокристаллической части образца, а во втором – в нанокристаллической. Таким образом, нанесение ITO увеличивает сбор фото-носителей заряда, генерированных в том числе за счет поглощения света в нанокристаллах, расположенных на стенках пор.

Для структур с пористым слоем на текстурированной поверхности влияние ITO менее заметно. Это может быть связано с тем, что площадь поверхности наноструктурированных пор на текстурированной поверхности меньше, чем поверхности без пор. К тому же сбор носителей с этих областей затруднен из-за присутствующего в порах окисла.

Из приведенных результатов видно, что использование многослойных структур с пористым слоем и диэлектрическим покрытием из фторида диспрозия позволяет создать фоточувствительные структуры с достаточно высокими фотоэлектрическими параметрами, которыми можно управлять, меняя режимы изготовления [88, 89].

4.2 Вольтамперные характеристики

На основании разработанных методик были изготовлены макеты ФЭП с использованием традиционной технологии с различными типами пористого слоя и покрытиями. Для сравнительного анализа так же были изготовлены контрольные образцы без пористого слоя. Исследовались их световые ВАХ. Контактная сетка формировалась в два этапа: в начале термическим испарением в вакууме осаждалась сплошная металлическая пленка сплава титан-палладий-серебро, затем на ней методом фотолитографии формировался рисунок в виде гребенки. Проводящий слой сульфида цинка формировался под сеткой. Диэлектрический слой фторида диспрозия - поверх нее.

Световая ВАХ СЭ демонстрирует зависимость выходного тока, генерируемого при освещении СЭ и протекающего через подключенную нагрузку, от падения напряжения на этой нагрузке [90].

Для исследования световых ВАХ использовался имитатор солнечного излучения производства TS SpaceSystems, где источником излучения служит ртутная лампа ARRI. Для обработки результатов испытаний использовалось программное обеспечение *Volthalla (версия 6.7.2)*. Программное обеспечение записывает в базу данных результаты измерений, находит точку максимальной мощности и высчитывает фактор заполнения по методу Монте-Карло.

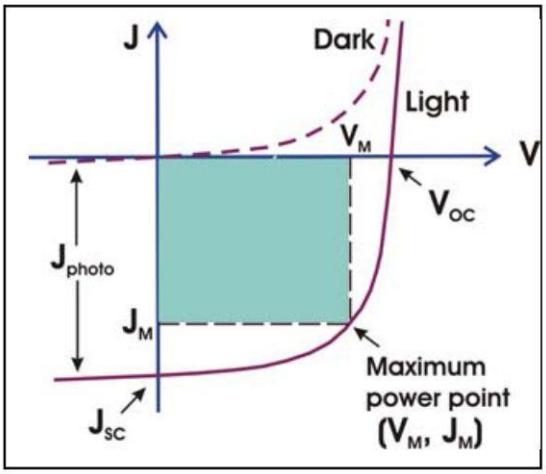


Рисунок 4.18 - График зависимости величины тока от приложенного напряжения в освещенном и неосвещенном образце. Индексы m говорят о значениях тока и напряжения, при которых мощность максимальна. Точки пересечения графика освещенного образца с осями координат - напряжение холостого хода и фототок.

Экстремальные значения упомянутых величин важны для определения фактора заполнения FF, который определяет эффективность преобразования энергии (fill-factor)

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \tag{4.3}$$

По данным фактора заполнения можно посчитать КПД солнечной батареи η по следующей формуле.

$$\eta = \frac{J_m V_m}{P_{sun}} = J_{sc} V_{oc} \frac{FF}{P_{sun}}\ 100\% \tag{4.4}$$

Проведенные исследования подтверждают пассивирующие свойства фторида диспрозия на всех типах рабочей поверхности. У образцов с полированной

поверхностью без пористого слоя фактор заполнения ВАХ для образцов с покрытием ZnS составляет 0.68-0.72 (рис.4.19), а для DyF_3 0.83-0.84 (рис.4.20).

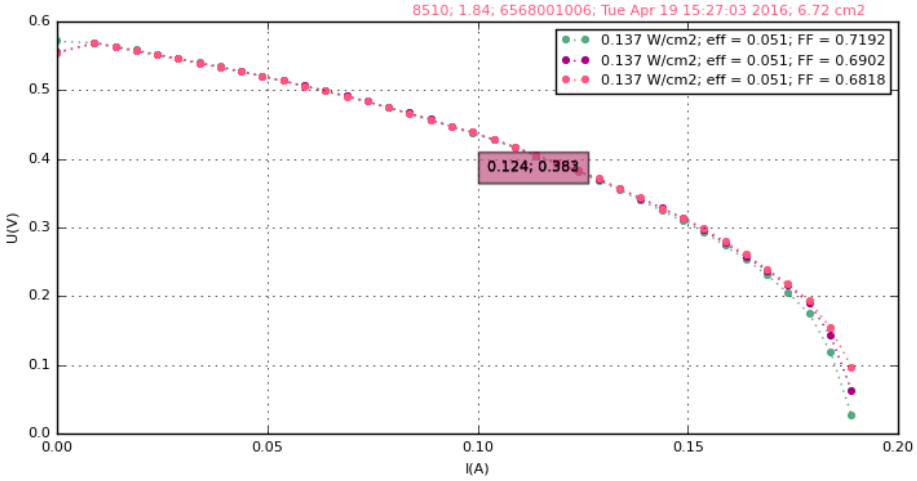


Рисунок 4.19 - ВАХ образца ФЭП №3 с полированной поверхностью и покрытием ZnS, без пористого слоя

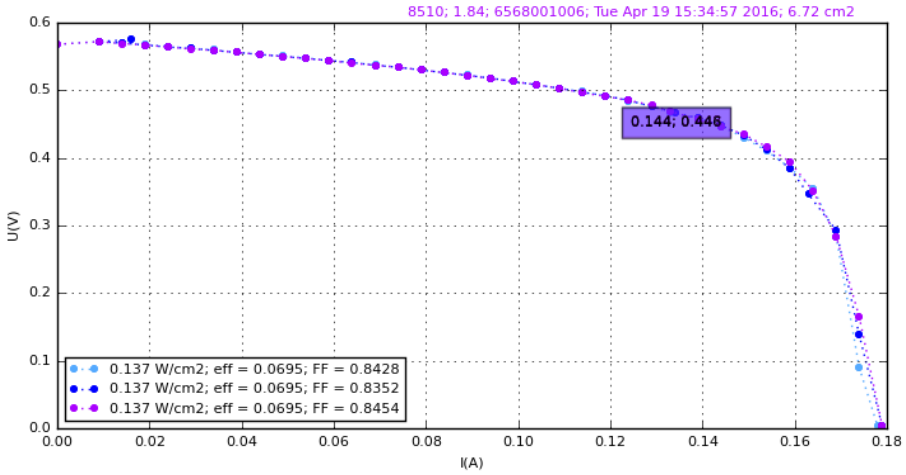


Рисунок 4.20 - ВАХ образца ФЭП №4 с полированной поверхностью и покрытием DyF_3, без пористого слоя

Однако для структур с пористым слоем ситуация обратная: фактор заполнения образцов с покрытием ZnS больше, чем образцов с DyF_3: для DyF_3 - 0.63-0.65 (рис.4.21), для ZnS - 0.85-0.86 (рис.4.22). Это объясняется тем, что при образовании пористого слоя примеси из кремния «вымываются», и пористый слой

обеднен свободными носителями заряда. Поскольку сульфид цинка является полупроводником n-типа, то при нанесении пленки ZnS на поверхность пористого слоя, появляются дополнительные свободные электроны, которые компенсируют потерю носителей в чувствительном слое. Фторид диспрозия является диэлектриком, поэтому в чувствительном слое не дает дополнительных свободных носителей заряда.

Наибольший фактор заполнения, равный 0.87, наблюдается на пористых структурах с двойным покрытием (рис. 4.23). В этом случае проявляется дополнительное легирующее свойство покрытия ZnS и пассивирующее свойство покрытия DyF_3. Последнее можно заметить при увеличении тока короткого замыкания с 0.227 до 0.238 А. Подобный рост тока короткого замыкания (порядка 15%) наблюдалось в работе [90].

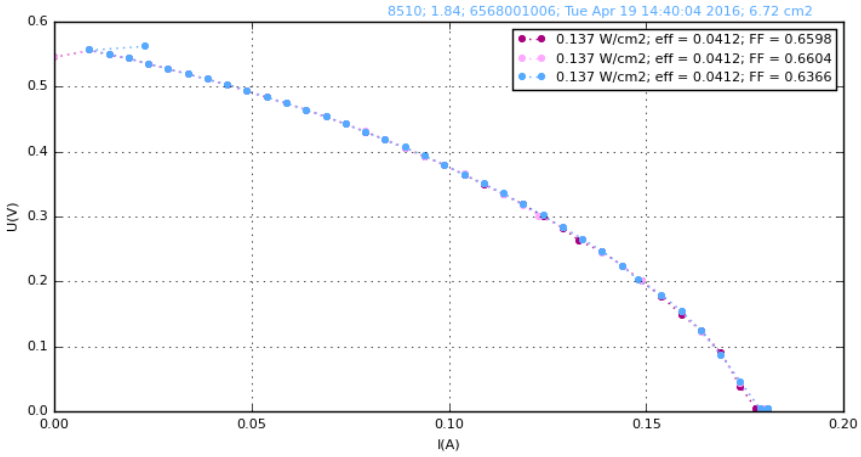


Рисунок 4.21 - ВАХ образца ФЭП №2 с полированной поверхностью и покрытием DyF_3, с пористым слоем

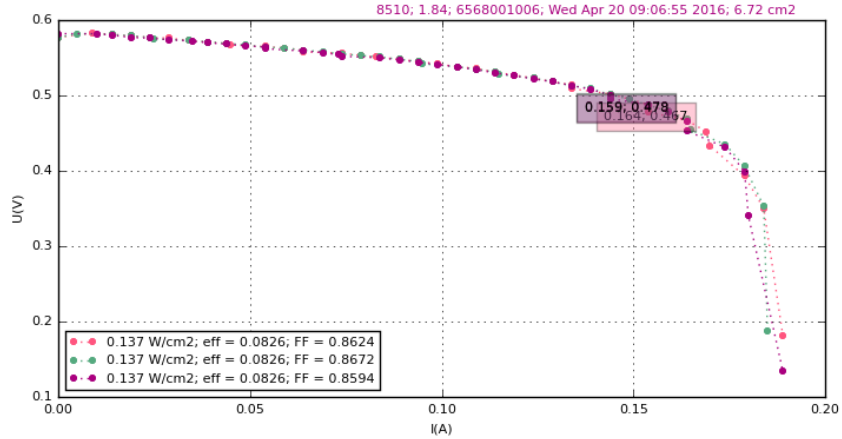


Рисунок 4.22 - ВАХ образца ФЭП №1 с полированной поверхностью и покрытием ZnS, с пористым слоем

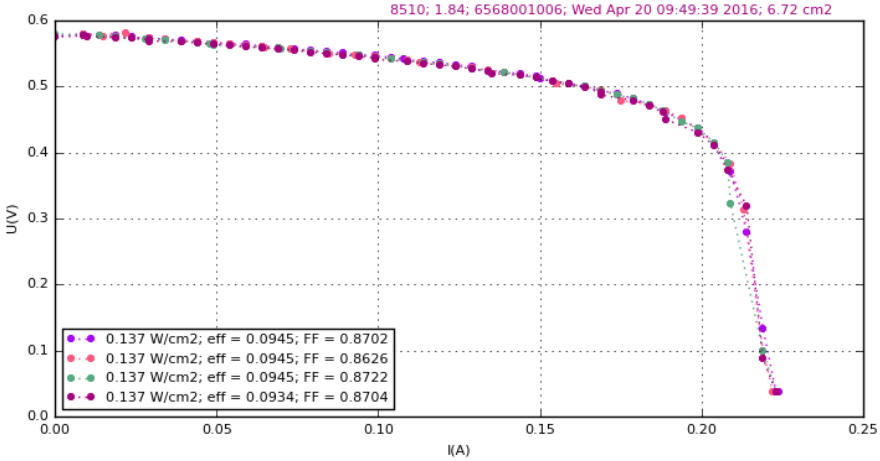


Рисунок 4.23 - ВАХ образца ФЭП №10 с полированной поверхностью и двойным покрытием ZnS и DyF_3, с пористым слоем

Таблица 4.1. Основные характеристики образцов ФЭП.

№	Voc, В	Isc, А	Vmp, В	Imp, А	η	FF	t, °C
1	0,587	0,227	0,4655 ± 0,0021	0,1890	0,1067 ± 0,0006	0,8698 ± 0,0055	30,1116 ± 1,3259
2	0,568	0,209	0,3608 ± 0,0166	0,1230 ± 0,0061	0,0536	0,6246 ± 0,0086	31,2622 ± 0,9362

3	0,570	0,208	0,3682 ± 0,0171	0,1350 ± 0,0061	0,0598	0,6866 ± 0,0201	33,1493 ± 2,3242
4	0,578	0,223	0,4526 ±0,0106	0,1870 ± 0,0050	0,1024 ± 0,0002	0,8469 ± 0,0430	33,0594 ± 1,4554
10	0,588	0,238	0,4670 ± 0,0016	0,1988 ± 0,0005	0,1126 ± 0,0008	0,8631 ± 0,0079	30,4512 ± 1,5585

Из таблицы 4.1 следует, что применение пористого слоя позволяет увеличить эффективность преобразования вдвое.

Таким образом, оптимальным для ФЭП с пористым слоем является двойное покрытие, в котором слой ZnS используется для подлегирования чувствительного слоя, а DyF_3 -для пассивации.

4.3 Исследование стабильности структур в экстремальных условиях

Деградация солнечных элементов под воздействием высокопроникающей радиации - основная проблема при использовании их в космосе. Основным проявлением радиационного повреждения является увеличение концентраций дефектов в полупроводнике, которое обуславливает уменьшение времени жизни неосновных носителей заряда и как следствие – снижение КПД солнечного элемента. Максимально допустимые пределы радиационного повреждения зависят от концентрации и типа легирующей примеси [91].

Проникшая в полупроводник частица высокой энергии создает многочисленные нарушения кристаллической решетки: вакансии, междоузельные атомы и различные вакансионно-примесные комплексы. При количественном рассмотрении влияние радиации на дефектообразование предполагают, что концентрация радиационных дефектов N_r, проявляющих себя в качестве эффективных рекомбиционных центров, линейно зависит от дозы: $N_r=K_o*Ф$, где K_o – число центров, создаваемых на 1 см пути пробега каждой частицы, и Ф – суммарный по времени поток. В зависимости от вида и энергии излучения,

значение Ко варьируется от 10^{-3} до 10^{2} и соответствует интервалу вероятности дефектообразования на 1 прошедшую частицу. Также надо отметить, что диффузионная длина фотогенерированных электронов материале p-типа больше, чем дырок в материале n-типа ($\mu_n > \mu_p$) [92, 93]. Солнечные элементы с n-p-структурой более стойки к радиации. Кроме того, радиационная стойкость снижается при увеличении степени легирования базовой области. Легирующая примесь легко вступает во взаимодействие с радиационными дефектами, образуя рекомбинационные центры. А повышение степени легирования увеличивает вероятность образования таких центров [92,94.].

Мерой радиационной стойкости является критический поток Фс, снижающий на 25% исходные значения КПД солнечного элемента. [93]

Для защиты солнечного элемента от интенсивного потока частиц применяют покрытие из стекла, плавленого кварца и сапфира. Также отметим, что радиационная стойкость кремниевых элементов значительно меньше, чем у прямозонных проводников, таких как GaAs. Однако их стойкость может быть повышена применением специальных технологий.

Структуры, использующие наноразмерные элементы, являются более перспективными для космических приложений, т.к. проявляют более высокую радиационную стойкость. Это связано, во-первых, с увеличением рабочей поверхности, облегчается рекомбинация возникающих радиационных дефектов на поверхности. Во-вторых, наноразмерным структурам термодинамически не выгодно иметь дефекты.

Относительно причины повышенной радиационной стойкости пористых слоев прежде всего очевидно, что чрезвычайно развитая поверхность пористого кремния (до 600 m^2/cm^3) может выступать как область эффективного стока и последующей аннигиляции радиационных дефектов. Кроме того, можно отметить, что при взаимодействии высокоэнергетичных ионов с элементами пористой структуры возможна передача энергии не только отдельным атомам, но и кластерам или частям "кремниевых нитей".

Подобный "коллективный" прием энергии возможен ввиду изменения фононного спектра в нанометровых кремниевых структурах [95]. Энергия, получаемая группами атомов в наноструктурах por-Si, очевидно, будет меньше величины, принимаемой отдельными атомами, что уменьшит разрушающее воздействие.

Было исследовано влияние рентгеновского излучения на свойства структур с пористым слоем.

Образцы облучались на рентгеновском аппарате УРС-55-а. Анодом являлась медь, использовалось CuK –излучение с длиной волны 0,1542 нм (энергия кванта излучения: $W = hc/\lambda = 8$ кэВ), при напряжении Ua 20кВ, анодный ток составлял 10А, время облучения образцов изменялось от 5 до 30 мин.

Время облучения составило: для образца Т -5 минут; для образцов №16 и П - 15 минут; для образцов Ш и Ш3 30 минут. Доза облучения: за 5 сек 100 мкР/час. Доза облучения: за 1 час 72000мкР/час.

На рисунке 61 приведены прямые вольтамперные характеристики образцов с пористым слоем и без него, характеристики измерялись до облучения (линия синего цвета), после облучения (линии красного цвета) и спустя 6 недель хранения образцов на воздухе (линия зеленого цвета).

Из графиков видно, что рентгеновское излучение оказывает разное влияние на ВАХ образцов с пористым и без пористого слоя. Для образца с пористым слоем (образец 16) ток короткого замыкания заметно увеличивается, а для структур без пористого слоя уменьшается. Облучение с такой энергией кванта – 8 кэВ - вызывает в кремнии несколько конкурирующих процессов. С одной стороны, это увеличение концентрации свободных носителей заряда за счет образования и ионизации точечных дефектов (радиационное легирование), с другой стороны – это уменьшение концентрации свободных носителей заряда за счет образования поверхностных рекомбинационных центров. Влияние последнего фактора с течением времени ослабевает, так как концентрация поверхностных центров уменьшается, возвращаясь к равновесной.

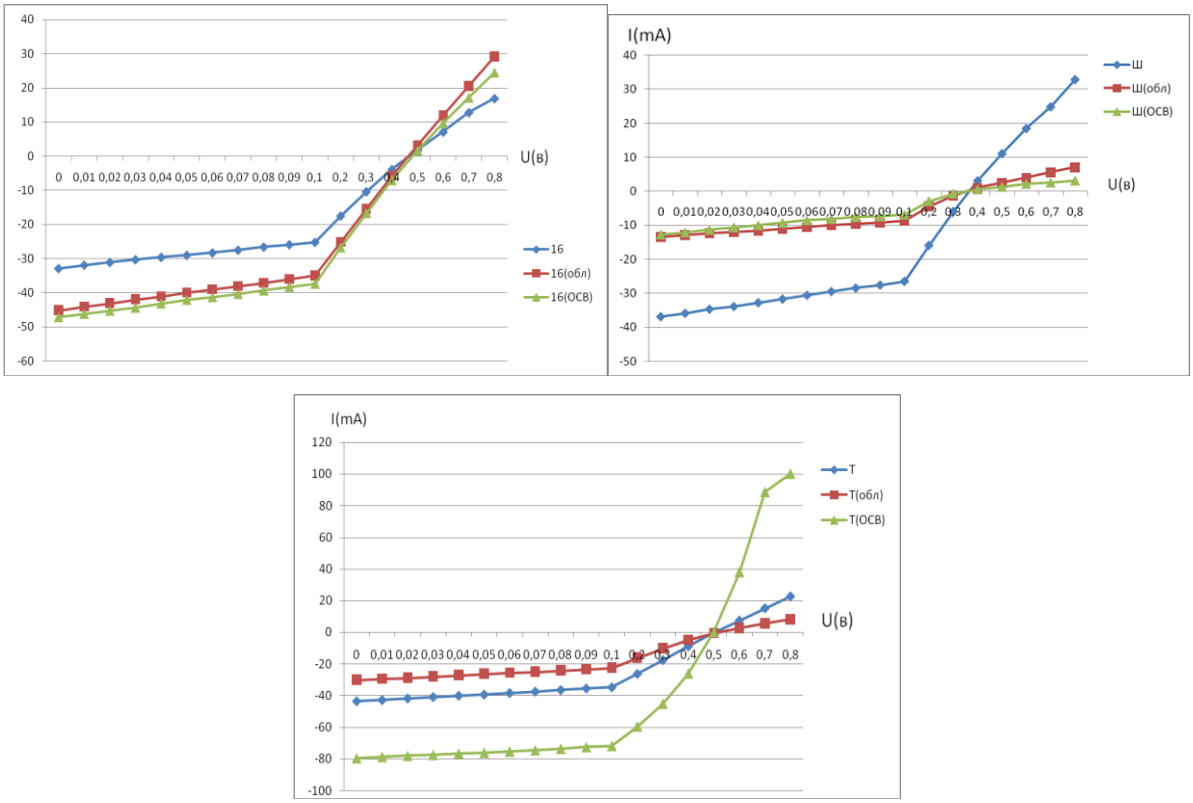


Рисунок 4.24 - ВАХ образцов до и после облучения

Одним из перспективных приложений таких структур является космическая энергетика, поэтому было проведено исследование в условиях открытого космоса.

28 апреля 2016 года на космодроме «Восточный» состоялся запуск спутника «Аист-2Д».

«Аист-2Д» - оптико-электронный аппарат дистанционного зондирования Земли, созданный специалистами ракетно-космического центра «Прогресс» и Самарского национального исследовательского университета имени академика С. П. Королёва.

Сейчас на борту МКА «Аист-2Д» находится солнечная панель, которая состоит из 14 образцов фотоэлектрических преобразователей размером 2х3 см каждый, из них 13 различного типа с пористым слоем и один контрольный образец без пористого слоя. Образцы отличаются друг от друга по составу образующей их многослойной структуры. Различна и геометрия каждого чувствительного слоя.

Основные типы ФЭП представлены в таблице 4.2:

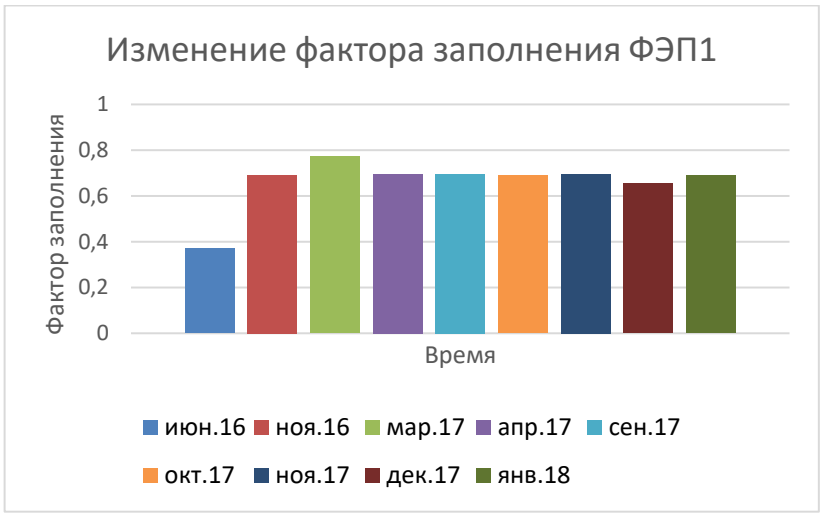
Таблица 4.2. Основные типы ФЭП

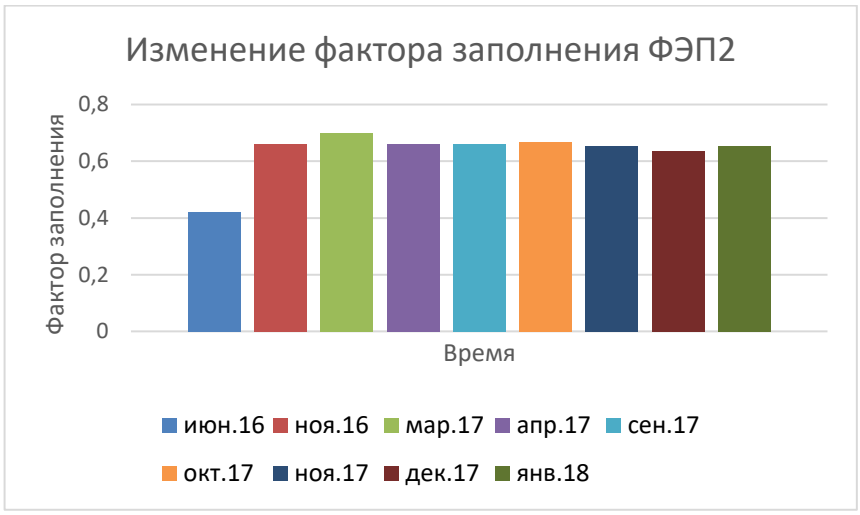
№ п/п	Структура
1	Полированный кремний с пористым слоем, просветляющее покрытие ZnS
2	Полированный кремний с пористым слоем, просветляющее покрытие DyF_3
3	Полированный кремний, просветляющее покрытие ZnS, типовая технология
4	Полированный кремний, просветляющее покрытие DyF_3
5	Текстурированный кремний с пористым слоем, просветляющее покрытие ZnS
6	Полированный кремний с пористым слоем, просветляющее покрытие ZnS
7	Текстурированный кремний, просветляющее покрытие ZnS
8	Текстурированный кремний с пористым слоем, просветляющее покрытие ZnS
9	Шлифованный кремний с пористым слоем, просветляющее покрытие ZnS
10	Полированный кремний с пористым слоем, просветляющее покрытие ZnS+DyF_3
11	Шлифованный кремний, просветляющее покрытие ZnS
12	Шлифованный кремний с пористым слоем, просветляющее покрытие ZnS
13	Карбидизированный пористый кремний, просветляющее покрытие ZnS
14	Карбидизированный пористый кремний, просветляющее покрытие DyF_3

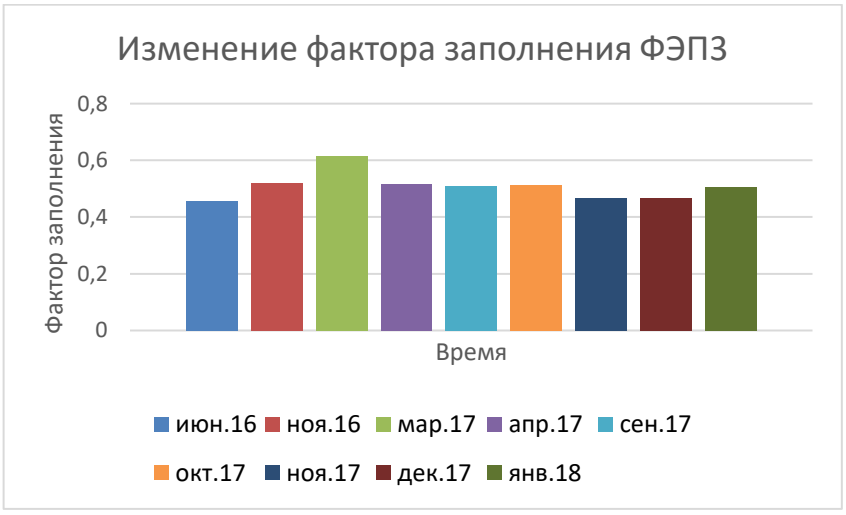
С этих образцов снимаются основные показатели, необходимые для расчета КПД – ток короткого замыкания и напряжение холостого хода. Показания

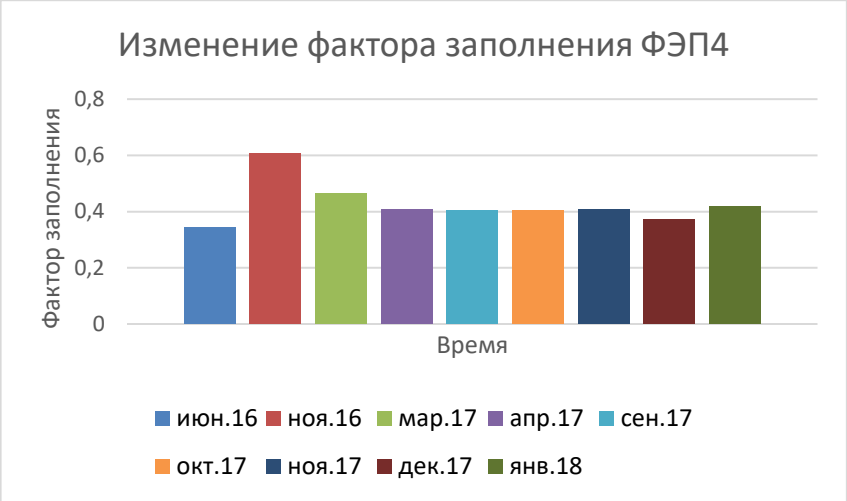
снимаются в одно и то же время, чтобы создать максимально близкие условия. Все это позволит оценить влияние жесткой космической среды на свойства ФЭП.

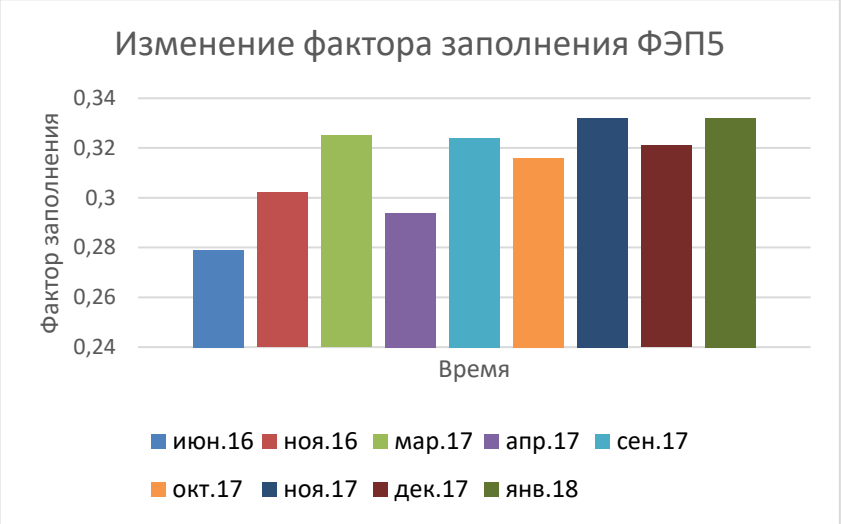
Рассмотрим динамику изменения фактора заполнения каждого образца.

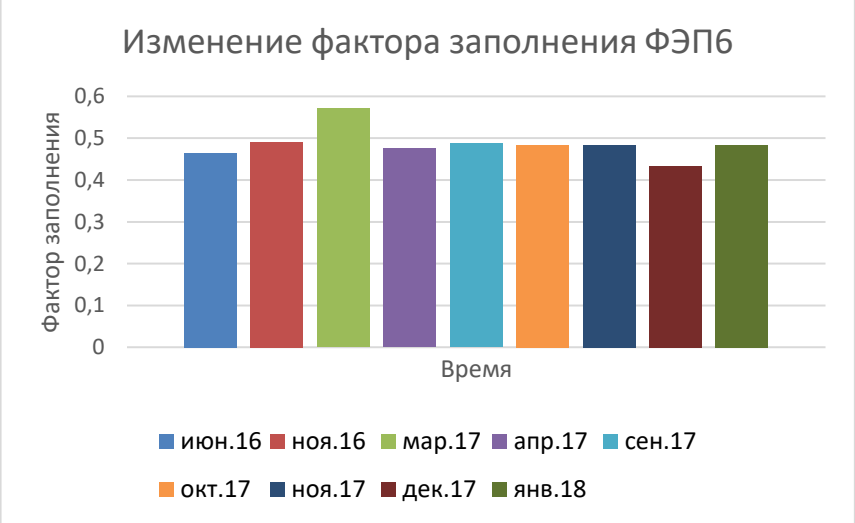


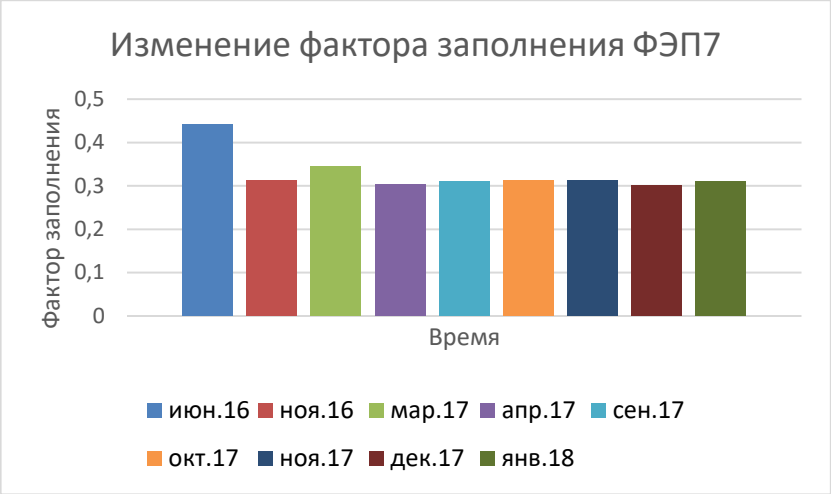


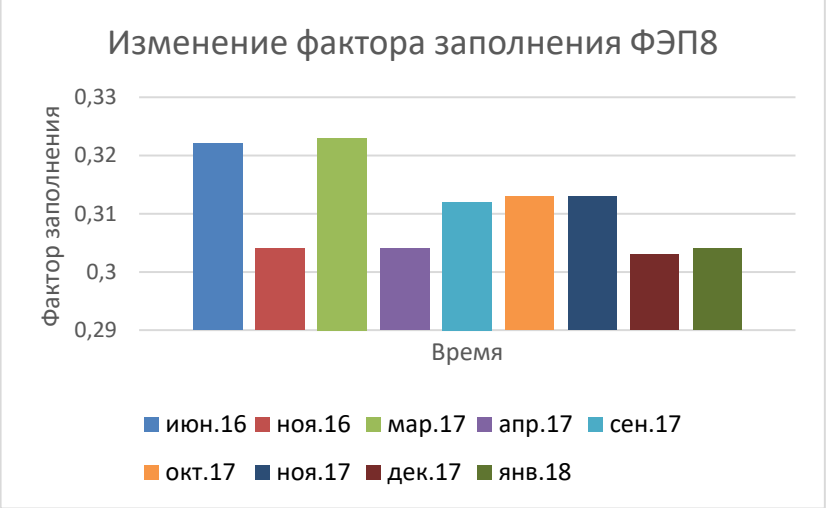


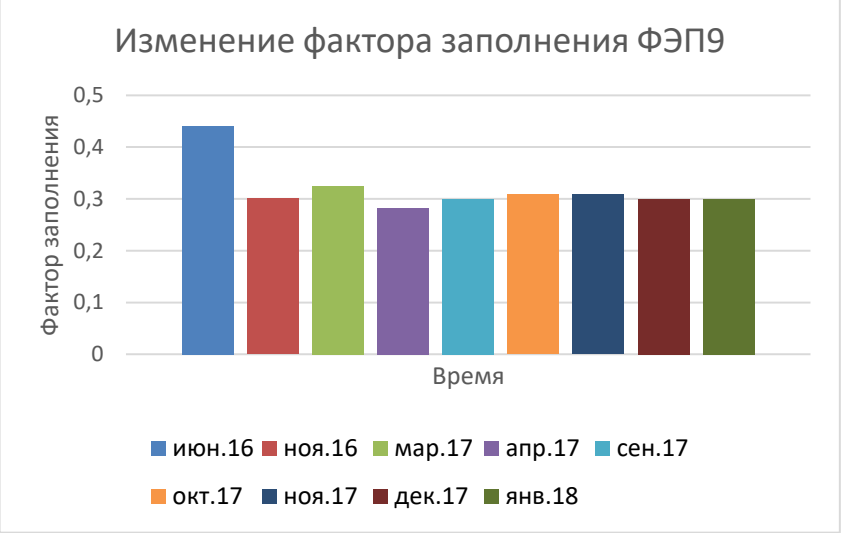

Изменение фактора заполнения ФЭП4
Фактор заполнения
0,8
0,6
0,4
0,2
0
Время
июн.16 ноя.16 мар.17 апр.17 сен.17
окт.17 ноя.17 дек.17 янв.18

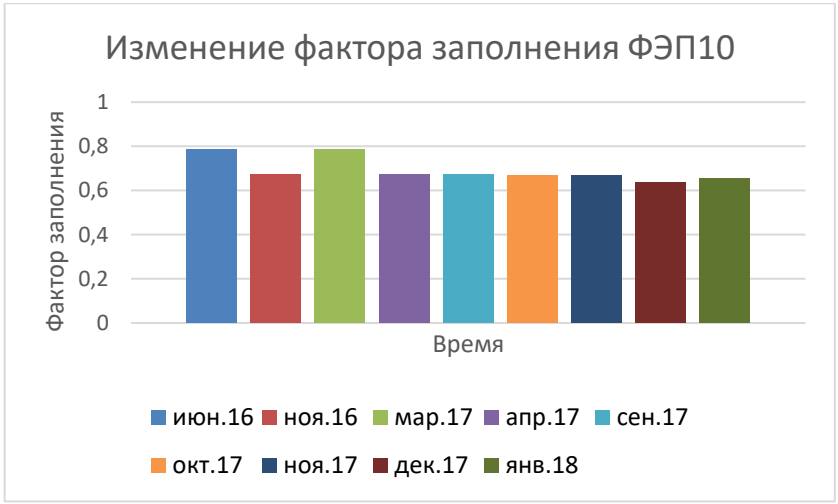

Изменение фактора заполнения ФЭП5
Фактор заполнения
0,34
0,32
0,3
0,28
0,26
0,24
Время
июн.16 ноя.16 мар.17 апр.17 сен.17
окт.17 ноя.17 дек.17 янв.18

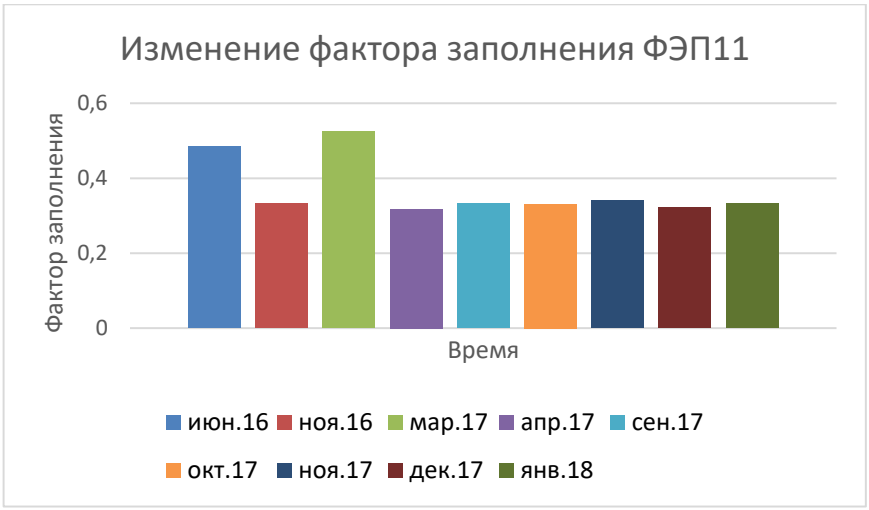

Изменение фактора заполнения ФЭП6
Фактор заполнения
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
Время
июн.16 ноя.16 мар.17 апр.17 сен.17
окт.17 ноя.17 дек.17 янв.18

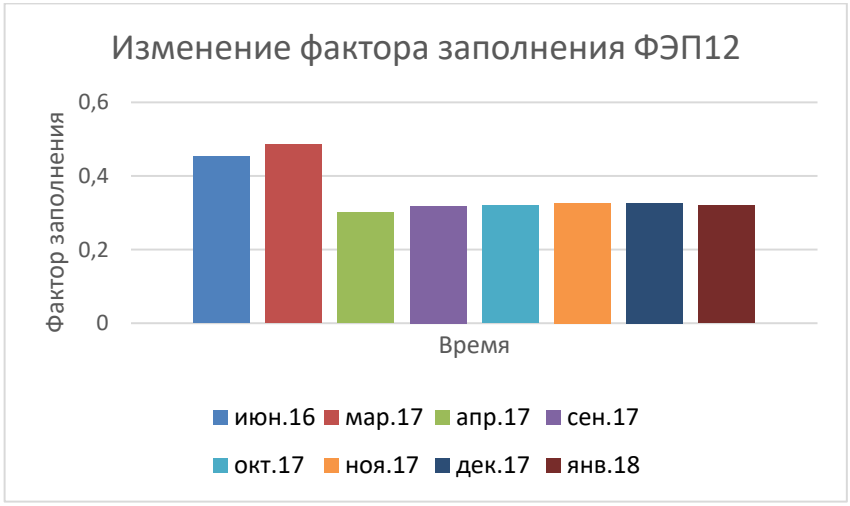

Изменение фактора заполнения ФЭП7
Фактор заполнения
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
Время
июн.16
ноя.16
мар.17
апр.17
сен.17
окт.17
ноя.17
дек.17
янв.18

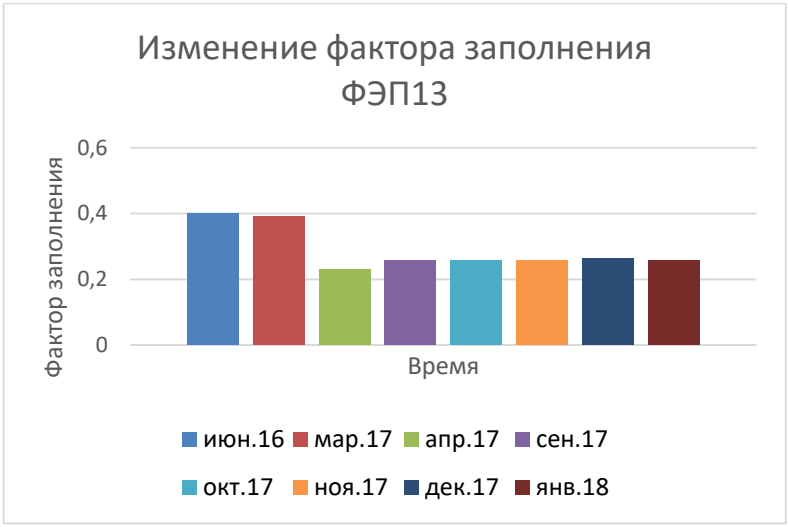

Изменение фактора заполнения ФЭП8
Фактор заполнения
0,33
0,32
0,31
0,3
0,29
Время
июн.16
ноя.16
мар.17
апр.17
сен.17
окт.17
ноя.17
дек.17
янв.18


Изменение фактора заполнения ФЭП9
Фактор заполнения
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
Время
июн.16
ноя.16
мар.17
апр.17
сен.17
окт.17
ноя.17
дек.17
янв.18


Изменение фактора заполнения ФЭП10
Фактор заполнения
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
Время
июн.16 ноя.16 мар.17 апр.17 сен.17
окт.17 ноя.17 дек.17 янв.18


Изменение фактора заполнения ФЭП11
Фактор заполнения
0,6
0,4
0,2
0
Время
июн.16 ноя.16 мар.17 апр.17 сен.17
окт.17 ноя.17 дек.17 янв.18


Изменение фактора заполнения ФЭП12
Фактор заполнения
0,6
0,4
0,2
0
Время
июн.16 мар.17 апр.17 сен.17
окт.17 ноя.17 дек.17 янв.18



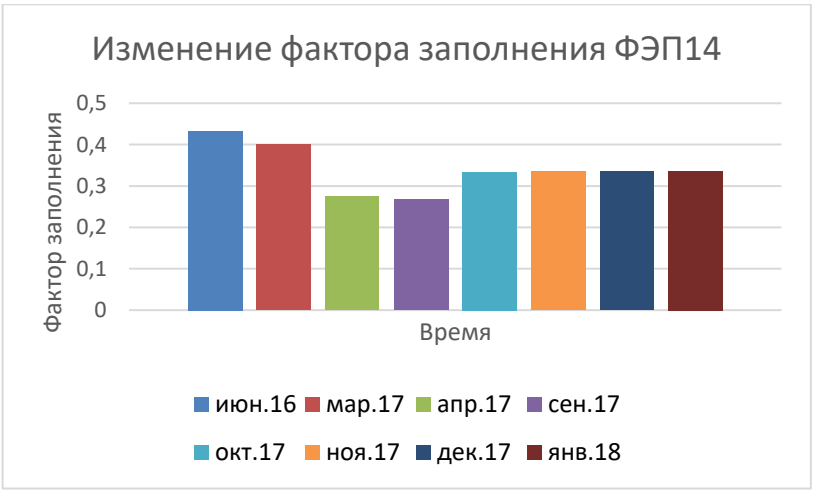


Рисунок 4.25 – Изменение фактора заполнения образцов ФЭП 1-14

Анализ рисунков показывает, что образцы с пористым слоем имеют более высокий фактор заполнения, чем образцы без пористого слоя (1 и 3, 2 и 4, 5 и 7, 9 и 11). Это подтверждает результаты наземных испытаний.

Для каждого образца ФЭП можно заметить некоторые разбросы фактора заполнения в пределах погрешности. Что вполне объяснимо литературными данными и хорошо согласуется с наземным экспериментом.

По данным испытаний, планируется выделить наиболее стабильные структуры для дальнейшей разработки технологии эффективного ФЭП.

Из проведенных исследований динамики характеристик в условиях космоса можно сделать ряд выводов:

1. ФЭП на основе пористого кремния могут быть более устойчивы к воздействию космического излучения, чем ФЭП на основе традиционных полупроводниковых материалов.

2. Исследование характеристик ФЭП до и после облучения показывает, что воздействие рентгеновского излучения с энергией квантов 8кэВ приводит к заметному улучшению фотоэлектрических свойств – увеличению тока короткого замыкания.

3. Повышенные значения тока короткого замыкания сохраняются в течение длительного времени.

Выводы к Главе 4

1. Исследование спектральных зависимостей коэффициента зеркального отражения показало, что создание пористого слоя приводит к значительному снижению коэффициента отражения всех исследованных типов поверхности (шлифованная, полированная, текстурированная), особенно заметному в коротковолновой части спектра.
2. Режимы травления оказывают сильное влияние на ход кривой отражения. Для всех типов исследованных поверхностей определены оптимальные режимы травления.
3. Исследование спектральных характеристик фототока показало, что нанесение покрытий из фторида диспрозия заметно увеличивает фототок практически во всем исследуемом спектральном диапазоне по сравнению с образцами без покрытия. Это объясняется пассивурующими свойствами пленок соединений редкоземельных элементов на поверхности пористого кремния.
4. Нанесение пленки ITO увеличивает сбор фото-носителей заряда, генерированных в том числе за счет поглощения света в нанокристаллах, расположенных на стенках пор.
5. Наибольший фактор заполнения, равный 0.87, наблюдается на пористых структурах с двойным покрытием. В этом случае проявляется дополнительное легирующее свойство покрытия ZnS и пассивирующее свойство покрытия DyF_3.
6. Сравнительный анализ вольтамперных характеристик макетов ФЭП показал, что структуры с пористым слоем имеют вдвое больший коэффициент преобразования излучения, чем структуры без пористого слоя.
7. Сравнительный анализ параметров, рассчитанных из телеметрических данных, полученных с орбиты в июне 2016 г., ноябре 2016 г. и в апреле 2017 г., показал, что для большинства образцов за исследуемый период

времени заметной деградации фотоэлектрических параметров не наблюдается. Более того, для образцов, содержащих пористый слой в своей структуре, наблюдается заметное (от 5 до 50%) увеличение таких фотоэлектрических параметров, как ток короткого замыкания и удельная отдаваемая мощность. Такой результат согласуется с результатами наземных исследований радиационной стойкости пористого кремния, которые были получены при облучении материала жестким рентгеновским излучением и объяснялись возможным радиационным подлегированием пористого слоя.

Глава 5. Моделирование процессов взаимодействия излучения с наносистемами

5.1 Модель поглощения света на микро- и нанорельефной поверхности

Рабочую поверхность фоточувствительных структур можно представить состоящей из двух компонентов с различным коэффициентом отражения: текстурированной и пористой. Микрорельеф на текстурированной поверхности кремния представляет собой полиэдры травления в виде правильных тетрагональных пирамид с боковыми гранями, являющимися естественными поверхностями монокристалла и углом при вершине в 70,5º. Текстурированная поверхность снижает оптические потери за счёт суммарного действия эффектов многократного отражения падающего луча от фронтальной поверхности и многократного полного внутреннего отражения от тыльной и боковой поверхностей. Траектории световых лучей на идеализированной текстурированной поверхности при показателе преломления среды n=1 показаны на рисунке 5.1. Свет, нормально падающий к поверхности, претерпевает несколько отражений, в результате чего интенсивность отраженного света будет уменьшаться как степень кратности. Характер взаимодействия падающего излучения с такой поверхностью будет сильно зависеть от соотношения между длиной волны и геометрическими размерами рельефа. Пока геометрический размер микрорельефа превышает длину волны излучения, действуют законы геометрической оптики, то есть имеют место эффекты многократного отражения. Если высота рельефа сравнима с длиной волны или значительно меньше последней, тогда относительно этого излучения поверхность является совершенно гладкой и проявляет себя как высокоотражающая. При отражении от микрорельефных поверхностей в той области, где излучение «чувствует» микрорельеф наряду с зеркальной составляющей отраженного света существует и диффузно рассеянная. Измерения, проведенные в области длин волн 0,5 - 1,2 мкм дают величину R=5-7%. Нанесение многослойных просветляющих покрытии позволяет уменьшить коэффициент отражения почти до нуля [65].

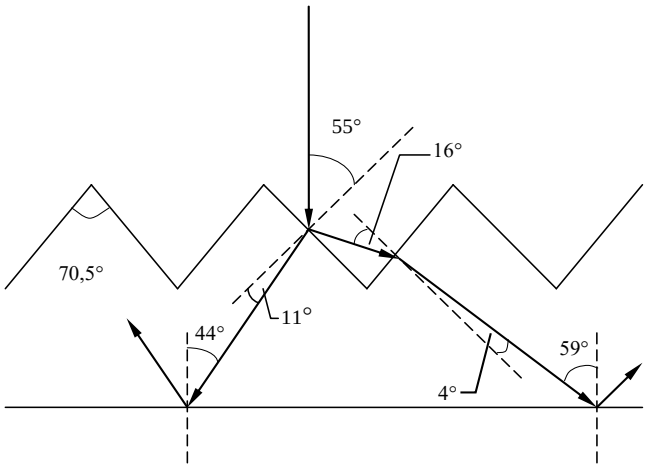


Рисунок 5.1 -Траектория световых лучей на идеализированной текстурированной поверхности солнечного элемента при показателе преломления среды n=1 и n_{si}=3,8.

По данным работы [96] коэффициент отражения может быть определен из соотношения:

$$R = (1 - \delta)r_1 r_2 + \delta r_1 r_2 r_3 \quad (5.1)$$

где δ - часть вторично отраженного света; r_1, r_2, r_3 - коэффициенты отражения от последовательных граней, зависящие от длины волны света. Поскольку грани пирамид являются атомарно гладкими поверхностями, ориентированными по кристаллографической плоскости (111), за численные значения этих коэффициентов можно принять значения коэффициентов отражения от полированной поверхности кремния для данной длины волны.

Отражательная способность поверхности пористого кремния сильно зависит от его пористости. При большой степени пористости коэффициент отражения пористого слоя может быть равен практически нулю во всем видимом диапазоне длин волн падающего излучения.

Для удобства расчета рассмотрим, идеальную текстурированную поверхность, усреднив высоты пирамид:

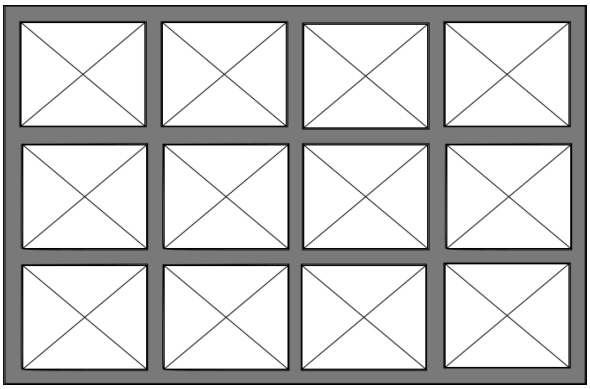


Рисунок 5.2 - Схематичное изображение идеальной поверхности (вид сверху).

Высота таких пирамид составила 2,26 мкм, основание – 3,23 мкм; ширина областей пористого слоя (серый цвет на рис. 5.2) – 1,25 мкм.

Расчеты коэффициента отражения проводились для поверхности, 56,97 % площади которой занимала текстурированная поверхность и 43,03 % площади - поверхность пористого слоя (рис. 5.3). Численные значения долей площади определялись с использованием программы JMicroVisionv1.27 (рис. 67).

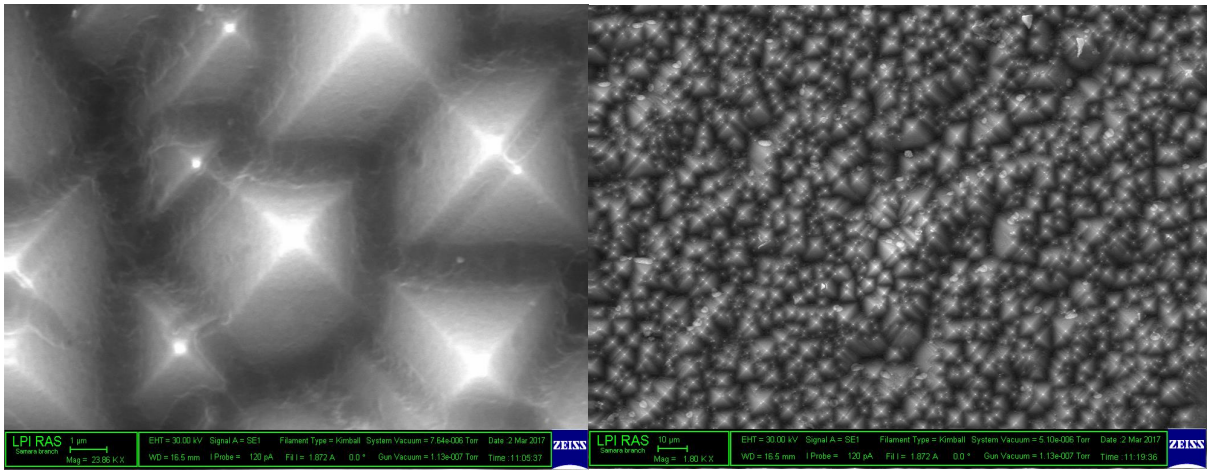


Рисунок 5.3 - РЭМ-изображения моделируемой поверхности в различном масштабе.

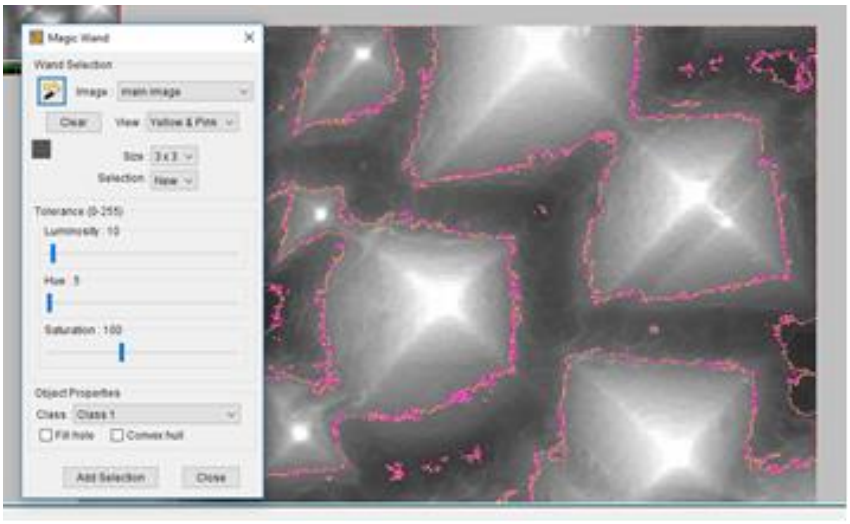


Рисунок 5.4 - Выделение областей с различной отражательной способностью на исследуемой поверхности

Результаты моделирования приведены на рис. 8. Коэффициент отражения R рассчитан при угле падения света на первую грань $\alpha_1\alpha_1$=54°40', на противоположную грань $\alpha_2\alpha_2$=16°, небольшая часть вторично отраженного света (δ δ =10%) возвращается на первую грань под углом $\alpha_3\alpha_3$=86°40'. Расчет выполнен для длин волн 0,4-0,75 мкм. При учете освещенности различных граней коэффициент отражения от текстурированной части поверхности рассчитывается по формуле:

$$R = 0.35[r_1 r_2(1-\delta) + \delta r_1 r_2 r_3] + 0.65 r_1' r_2' \qquad (5.2)$$

Индексы и штрихи при r соответствуют обозначениям углов падения. Коэффициент отражения от пористой части поверхности принимался равным нулю во всем исследуемом диапазоне длин волн.

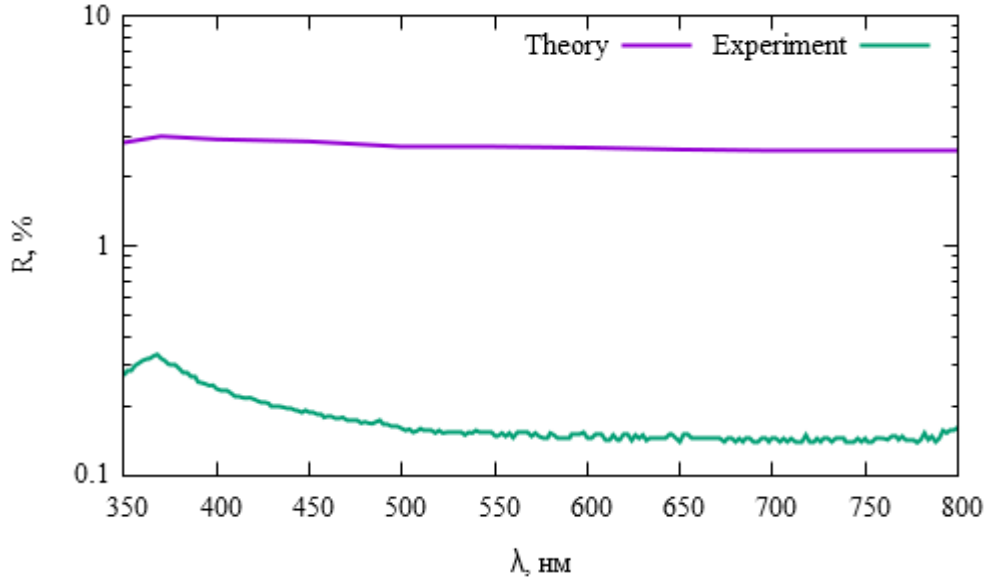


Рисунок 5.5 -Спектральная зависимость коэффициента отражения образцов с заполняемостью 43% поверхности пористым слоем. и экспериментальная кривая.

Анализируя полученные данные, можно сказать, что коэффициент отражения, определенный экспериментально, при заданной степени заполнения намного ниже теоретического. Это можно объяснить тем, что реально грани пирамид не являются атомарно гладкими. В результате электрохимического травления на них появляется слабо выраженный рельеф, который заметно снижает их коэффициент отражения, что наблюдается и в работах других авторов [97]. Следует отметить, что значения экспериментального коэффициента отражения для текстурированной поверхности кремния с пористым слоем, полученные в работе [97], заметно выше полученных в данной работе, что объясняется существенно меньшей долей поверхности, занятой пористым слоем

5.2 Модель поглощения света в многослойной структуре

Моделирование отражающих свойств многослойной структуры позволяет выявить оптимальные параметры слоев, приводящие к снижению коэффициента отражения во всем исследуемом спектральном диапазоне. В данной работе было проведено моделирование отражающих свойств многослойной структуры с

пористым слоем с применением метода оптических матриц. Такой подход был использован авторами работ [98,99] для структур с однослойным антиотражающим покрытием из пористого кремния и показал хорошее согласие с экспериментом.

5.2.1 Распространение света в многослойных диэлектрических системах.

Рассмотрим случай падения света на многослойную диэлектрическую систему, состоящую из m прозрачных однородных и изотропных слоев, каждый из которых характеризуется показателем преломления n_j и оптической толщиной $n_j d_j$ (Рисунок 5.6). Многослойная система ограничена полубесконечными средами с показателями преломления n_0 и n_m. Угол падения света на многослойную систему α_0. Фронт волны будем считать плоским для того, чтобы можно было пренебречь дифракционными явлениями на краях покрытия. Строгое решение задач определения амплитуды (энергии) отраженной и прошедшей электромагнитных волн для непоглощающих покрытий может быть осуществлено на основе метода суммирования многократных отражений, использовании принципа суперпозиций, соотношений Стокса и уравнений Максвелла с определенными граничными условиями. Последний метод в настоящее время становится наиболее строгим и обеспечивает полный и последовательный учет интерференционных и поляризационных эффектов в любых пленочных многослойных системах.

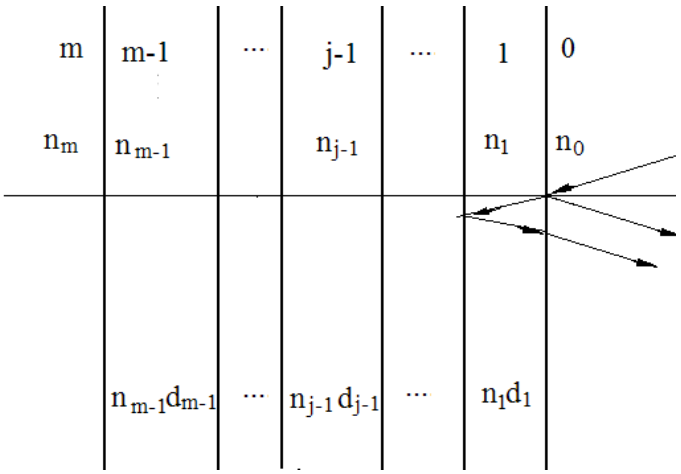


Рисунок 5.6- Схема распространения излучения в многослойной системе

Пусть в направлении Z на многослойную систему падает излучение с плоским волновым фронтом. Т.к. на каждой границе раздела существуют отраженная и прошедшая волны, внутри многослойной системы возникают интерференционные эффекты. Для j слоя общий вид решения для электрического и магнитного полей может быть написан в виде суммы двух синусоидальных волн, распространяющихся в противоположных направлениях:

$$\begin{cases} E_{(z,t)} = a_j \ \exp\left(\mathrm{i}\left(\omega t - \frac{2\pi n_j z_j}{\lambda} + \alpha_j\right)\right) + b_j \exp(\mathrm{i}\left(\omega t - \frac{2\pi n_j z_j}{\lambda} + \beta_j\right) \\ H_{(z,t)} = \ n_j[a_j \ \exp\left(\mathrm{i}\left(\omega t - \frac{2\pi n_j z_j}{\lambda} + \alpha_j\right)\right) + b_j \exp(\mathrm{i}\left(\omega t - \frac{2\pi n_j z_j}{\lambda} + \beta_j\right)] \end{cases} \quad (5.3)$$

Здесь a_j, b_j, α_j, β_j – постоянные, которые определяются из условий непрерывности тангенциальных составляющих напряженностей электрического и магнитного полей E(z) H(z) на каждой границе раздела. Условие непрерывности тангенциальных составляющих E и H векторов на j-1 границе раздела может быть записано в следующем виде:

$$a_j \ \exp\left(\mathrm{i}\left(\alpha_j - \frac{2\pi n_j z_{j-1}}{\lambda}\right)\right) + b_j \exp\left(\mathrm{i}\left(\beta_j - \frac{2\pi n_j z_{j-1}}{\lambda}\right)\right) ==$$

$$a_{j-1} \ \exp\left(\mathrm{i}\left(\alpha_{j-1} - \frac{2\pi n_{j-1} z_{j-1}}{\lambda}\right)\right) + b_j \exp\left(\mathrm{i}\left(\beta_{j-1} - \frac{2\pi n_{j-1} z_{j-1}}{\lambda}\right)\right), \quad (5.4)$$

$$n_j \left[a_j \ \exp\left(\mathrm{i}\left(\alpha_j - \frac{2\pi n_j z_{j-1}}{\lambda}\right)\right) + b_j \exp\left(\mathrm{i}\left(\beta_j - \frac{2\pi n_j z_{j-1}}{\lambda}\right)\right)\right] =$$

$$= n_{j-1} \left[a_{j-1} \ \exp\left(\mathrm{i}\left(\alpha_{j-1} - \frac{2\pi n_{j-1} z_{j-1}}{\lambda}\right)\right) + b_j \exp\left(\mathrm{i}\left(\beta_{j-1} - \frac{2\pi n_{j-1} z_{j-1}}{\lambda}\right)\right)\right]$$

Для удобства анализа введем новую систему обозначения волновых полей:

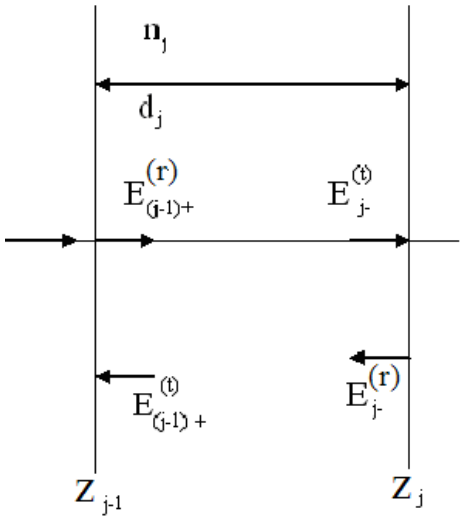


Рисунок 5.7 - Система обозначения волновых полей

$$E_{j^-}^{(t)} = a_j \ \exp\left(\mathrm{i}\left(\alpha_j - \frac{2\pi n_j z_j}{\lambda}\right)\right)$$

$$E_{(j-1)^+}^{(t)} = a_j \ \exp\left(\mathrm{i}\left(\alpha_j + \frac{2\pi n_j z_{j-1}}{\lambda}\right)\right), \qquad (5.5)$$

$$E_{j^-}^{(r)} = b_j \exp\left(i\left(\beta_j + \frac{2\pi n_j z_j}{\lambda}\right)\right)$$

$$E_{(j-1)^+}^{(r)} = b_j \ \exp\left(\mathrm{i}\left(\beta_j + \frac{2\pi n_j z_{j-1}}{\lambda}\right)\right)$$

Из этой записи следует, что:

$$E_{(j-1)^+}^{(t)} = E_{j^-}^{(t)}\exp(i\varphi) \qquad (5.6)$$

$$E_{(j-1)^+}^{(r)} = E_{j^-}^{(r)}\exp(-i\varphi)$$

где: $\varphi_j = \frac{2\pi}{\lambda} n_j\left(z_j - z_{j-1}\right)$.

Величина φ_j – фазовая толщина слоя. Учитывая (5.5, 5.6) условия непрерывности на j-1 границе раздела могут быть переписаны в следующем виде:

$$\begin{cases} E_{(j-1)^-}^{(t)} + E_{(j-1)^-}^{(r)} = E_{j^-}^{(t)}\exp(i\varphi) + E_{j^-}^{(r)}\exp(-i\varphi) \\ E_{(j-1)^-}^{(t)} - E_{(j-1)^-}^{(r)} = \frac{n_j}{n_{j-1}}\left(E_{j^-}^{(t)}\exp(i\varphi) - E_{j^-}^{(r)}\exp(-i\varphi)\right) \end{cases} \qquad (5.7)$$

Решая систему уравнения относительно $E^{(t)}_{(j-1)^-}$ и $E^{(r)}_{(j-1)^-}$ легко получить рекуррентные соотношения, связывающие волновые поля на j и j-1 границах раздела:

$$E^{(t)}_{(j-1)^-} = \frac{1}{2}\left(1+\frac{n_j}{n_{j-1}}\right)E^{(t)}_{j^-}\exp(i\varphi) + \frac{1}{2}\left(1-\frac{n_j}{n_{j-1}}\right)E^{(r)}_{j^-}\exp(-i\varphi) \quad (5.8)$$

$$E^{(r)}_{(j-1)^-} = \frac{1}{2}\left(1-\frac{n_j}{n_{j-1}}\right)E^{(t)}_{j^-}\exp(i\varphi) + \frac{1}{2}\left(1+\frac{n_j}{n_{j-1}}\right)E^{(r)}_{j^-}\exp(-i\varphi)$$

Граничные условия на (m-1) границе раздела вытекают из условий непрерывности на этой границе. Если вспомнить, что в m среде (подложка) вследствие ее неограниченности в направлении z отсутствует отраженная волна (т.е. $E^{(r)}_{(m)^+} = 0$), и положить для определенности $E^{(t)}_{(m)^+} = 1$, то:

$$\begin{cases} E^{(t)}_{(m)^-} = \frac{1}{2}\left(1+\frac{n_m}{n_{m-1}}\right) \\ E^{(r)}_{(m)^-} = \frac{1}{2}\left(1-\frac{n_m}{n_{m-1}}\right) \end{cases} \quad (5.9)$$

Уравнения (5.8) являются основными рекуррентными соотношениями для электрических полей отраженной и преломленной волны. Вводя амплитудные коэффициенты отражения и пропускания слева от координаты точки z, и обозначая их через r_{z^-} и t_{z^-} имеем:

$$r_{z^-} = \frac{E^{(r)}_{z^-}}{E^{(t)}_{z^-}}; \quad t_{z^-} = \frac{E^{(r)}_{m^+}}{E^{(t)}_{z^-}}$$

из рекуррентных соотношений (5.8) получим:

$$\begin{cases} r_{(j-1)^-} = \frac{f_{j-1}+r_{j^-}\exp(-2i\varphi_j)}{1+f_{j-1}r_{j^-}\exp(-2i\varphi_j)} \\ t_{(j-1)^-} = \frac{g_{j-1}t_{j^-}\exp(-i\varphi_j)}{1+f_{j-1}r_{j^-}\exp(-i\varphi_j)} \end{cases} \quad (5.10)$$

где $f_{j-1} = \frac{n_{j-1}-n_j}{n_{j-1}+n_j}$; $g_{j-1} = \frac{2n_{j-1}}{n_{j-1}+n_j}$ – амплитудные (френелевские) коэффициенты отражения и пропускания j-1 границы раздела.

Граничные условия на последней границе раздела в этом случае имеют вид:

$$t_{(m)^-} = g_m; r_{(m)^-} = f_m \quad (5.11)$$

Определение амплитудных коэффициентов отражения и пропускания многослойной системы по рекуррентной процедуре при граничных условиях начинается с последнего слоя, для которого определены френелевские коэффициенты на обеих границах раздела. На границе раздела с подложкой – это граничные условия (5.11), на передней границе – френелевские коэффициенты отражения и пропускания границы раздела сред с показателями преломления n_{m-1} и n_{m-2}. В результате использования формулы (5.10) мы получаем коэффициент отражения $r_{(m-1)}^{-}$, который определяет отражение от слоя, находящегося на подложке. Дальнейшие расчеты мы проводим, используя этот коэффициент отражения $r_{(m-1)}^{-}$ и характеристики следующего слоя, лежащего на подложке. Рекуррентную процедуру проводим до тех пор, пока не достигнем слоя, граничащего со средой из которой падает свет. Теперь мы определили амплитудные коэффициенты отражения и пропускания многослойной системы.

Энергетические коэффициенты отражения и пропускания, а также изменение фазы света при отражении и пропускании будет определяться следующими соотношениями:

$$R = |r_0^-|^2;\ T = \frac{n_m}{n_0}|t_0^-|^2; \rho = \arg r_0^-; \tau = \arg t_0^- \qquad (5.12)$$

Рассмотрим случай наклонного падения света. В этом случае необходимо, как и ранее определять энергетические коэффициенты отражения и пропускания через световой поток, отнесенный к единице площади поверхности раздела. При наклонном падении необходимо учитывать направление колебаний вектора поля, т.е. рассматривать отдельно p- и s- компоненты электромагнитного поля. Пусть угол падения света на покрытие, как и раньше α_0. Тогда выражения для тангенциальных компонент полей в любой точке j слоя по форме в точности совпадают с выражениями (5.3), если в экспоненциальных множителях для вектора E заменить n_j на $n_j \cos \alpha_j$, где

$$cos \propto_j = \left[1 - \frac{n_0^2\, sin^2 \propto_0}{n_j^2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

и n_j перед квадратной скобкой в выражении для вектора H на $\frac{cos\propto_j}{n_j}$ для p-поляризации и $n_j cos\propto_j$ для s-поляризации. Эти компоненты должны удовлетворять тем же условиям непрерывности, что и в случае нормального падения.

В результате получается следующая система основных соотношений, применимая к любой комбинации однородных и изотропных, в том числе поглощающих пленок, при любой длине волны λ и любом угле падения $\propto_0$, включая $\propto_0 = 0$.

Граничные условия на последней границе раздела будут иметь вид:

$$\begin{cases} E_{(m)^+}^{(t)} = 1;\ E_{(m)^-}^{(t)} = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\widetilde{n_m}}{\widetilde{n_1}}\right) \\ E_{(m)^-}^{(r)} = 0;\ E_{(m)^+}^{(r)} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\widetilde{n_m}}{\widetilde{n_1}}\right), \end{cases} \tag{5.13}$$

Рекуррентные соотношения, связывающие электрические поля на (j+1) и j границах раздела можно представить в виде:

$$\begin{cases} E_{(j-1)^-}^{(t)} = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\widetilde{n_j}}{\widetilde{n_{j-1}}}\right) E_{j^-}^{(t)} \exp\left(i\widetilde{\varphi_j}\right) + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\widetilde{n_j}}{\widetilde{n_{j-1}}}\right) E_{j^-}^{(r)} \exp\left(-i\widetilde{\varphi_j}\right) \\ E_{(j-1)^-}^{(r)} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\widetilde{n_j}}{\widetilde{n_{j-1}}}\right) E_{j^-}^{(t)} \exp\left(i\widetilde{\varphi_j}\right) + \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\widetilde{n_j}}{\widetilde{n_{j-1}}}\right) E_{j^-}^{(r)} \exp\left(-i\widetilde{\varphi_j}\right) \end{cases} \tag{5.14}$$

Энергетические соотношения для многослойной системы, содержащей, в том числе поглощающие слои:

$$R = \frac{\left|E_{0^-}^{(r)}\right|^2}{\left|E_{0^-}^{(t)}\right|^2}; T = \frac{Re\tilde{n}_m}{\tilde{n}_0\left|E_{0^-}^{(t)}\right|^2}$$

$$A_j = \frac{Re\tilde{n}_m}{\tilde{n}_0\left|E_{0^-}^{(t)}\right|^2}\left\{\left|E_{(j-1)^+}^{(t)}\right|^2 - \left|E_{(j-1)^+}^{(r)}\right|^2 - \left|E_{j^-}^{(t)}\right|^2 + \left|E_{j^-}^{(r)}\right|^2\right\} + \frac{2Jm\tilde{n}_m}{\tilde{n}_0\left|E_{0^-}^{(t)}\right|^2}\left\{Jm\left[E_{(j-1)^+}^{(r)} \times E_{(j-1)^+}^{(t)}\right] - Jm\left[E_{j^-}^{(r)} \times E_{j^-}^{(t)}\right]\right\} \tag{5.15}$$

Изменения фазы для электрических полей отраженной и прошедшей волн (разность фаз между падающей и отраженной или прошедшей волнами) определяются следующими соотношениями:

$$\begin{cases} \rho = \arg \frac{E_{0^-}^{(r)}}{E_{0^-}^{(t)}} \\ \tau = \arg \frac{1}{E_{0^-}^{(t)}} \end{cases} \quad (5.16)$$

В этих соотношениях

$$\widetilde{n_j} = \begin{cases} \dfrac{cos \propto_j}{n_j} & \text{для } p - \text{поляризации} \\ \widetilde{n_j} = n_j cos \propto_j & \text{для } s - \text{поляризации} \end{cases}$$

$$\widetilde{\varphi_j} = \varphi_j cos \propto_j - \text{для обеих поляризаций}$$

В случае систем, содержащих поглощающие слои:

$$cos \propto_j = \left[\frac{\left(p_j^2 + q_j^2\right)^{1/2} + p_j}{2}\right]^{1/2} - i\left[\frac{\left(p_j^2 + q_j^2\right)^{1/2} - p_j}{2}\right]^{1/2}$$

где:

$$p_j = 1 + \left(k_j^2 - n_j^2\right)\left(\frac{n_0 \sin \propto_0}{n_j^2 + k_j^2}\right)^2$$

$$q_j = -2n_j k_j \left(\frac{n_0 \sin \propto_0}{n_j^2 + k_j^2}\right)^2$$

k_j - показатель поглощения j-слоя.

Во всех случаях при вычислениях здесь необходимо использовать положительное значение корней.

5.2.2 Метод матричного описания оптических свойств многослойных интерференционных систем.

Ранее полученные рекуррентные формулы, связывающие электрические поля на j и (j-1)- границах раздела при нормальном падении света, были записаны в следующем виде:

$$\begin{cases} E_{(j-1)^-}^{(t)} = \frac{n_{j-1}+n_j}{2n_{j-1}} E_{j^-}^{(t)} \exp(i\varphi) + \frac{n_{j-1}-n_j}{2n_{j-1}} E_{j^-}^{(r)} \exp(-i\varphi) \\ E_{(j-1)^-}^{(r)} = \frac{n_{j-1}-n_j}{2n_{j-1}} E_{j^-}^{(t)} \exp(i\varphi) + \frac{n_{j-1}+n_j}{2n_{j-1}} E_{j^-}^{(r)} \exp(-i\varphi) \end{cases} \quad (5.17)$$

Их можно переписать в более удобном виде, если вспомнить, обобщенные коэффициенты Френеля f_{j-1} и g_{j-1} для j-1 границы раздела:

$$f_{j-1} = \frac{n_{j-1}-n_j}{n_{j-1}+n_j};\ g_{j-1} = \frac{2n_{j-1}}{n_{j-1}+n_j}$$

тогда:

$$\begin{cases} E^{(t)}_{(j-1)^-} = \frac{\exp(i\varphi)}{g_{j-1}} E^{(t)}_{j^-} + \frac{f_{j-1}}{g_{j-1}} E^{(r)}_{j^-} \exp(-i\varphi) \\ E^{(r)}_{(j-1)^-} = \frac{f_{j-1}}{g_{j-1}} E^{(t)}_{j^-} \exp(i\varphi) + \frac{\exp(-i\varphi)}{g_{j-1}} E^{(r)}_{j^-} \end{cases} \quad (5.18)$$

Эти рекуррентные формулы можно переписать в виде эквивалентного матричного уравнения, связывающего электрические поля на j и (j-1) границах раздела:

$$\begin{bmatrix} E^{(t)}_{(j-1)^-} \\ E^{(r)}_{(j-1)^-} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\exp(i\varphi)}{g_{j-1}} & \frac{f_{j-1}}{g_{j-1}} \exp(-i\varphi) \\ \frac{f_{j-1}}{g_{j-1}} \exp(i\varphi) & \frac{\exp(-i\varphi)}{g_{j-1}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E^{(r)}_{j^-} \\ E^{(t)}_{j^-} \end{bmatrix} = \square_j \begin{bmatrix} E^{(r)}_{j^-} \\ E^{(t)}_{j^-} \end{bmatrix} \quad (5.19)$$

Введение матричной формы записи явилось существенным шагом вперед в развитии оптики тонких пленок.

Удобство матричной записи состоит в простоте и компактности рекуррентной процедуры, связывающей $E^{(t)}_{(j-1)^-}$ и $E^{(r)}_{(j-1)^-}$ с $E^{(t)}_{j^-}$ и $E^{(r)}_{j^-}$. Используя установленные правила перемножения матриц, легко установить связь $E^{(t)}_{(j-2)^-}$ и $E^{(r)}_{(j-2)^-}$ с $E^{(t)}_{j^-}$ и $E^{(r)}_{j^-}$, которая, конечно, согласуется с результатами непосредственной алгебраической подстановки:

$$\begin{bmatrix} E^{(t)}_{(j-1)^-} \\ E^{(r)}_{(j-1)^-} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\exp(i\varphi_{j-1})}{g_{j-2}} & \frac{f_{j-2}}{g_{j-2}} \exp(-i\varphi_{j-1}) \\ \frac{f_{j-2}}{g_{j-2}} \exp(i\varphi) & \frac{\exp(-i\varphi_{j-1})}{g_{j-2}} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \frac{\exp(i\varphi_j)}{g_{j-1}} & \frac{f_{j-1}}{g_{j-1}} \exp(-i\varphi_j) \\ \frac{f_{j-1}}{g_{j-1}} \exp(i\varphi_j) & \frac{\exp(-i\varphi_j)}{g_{j-1}} \end{bmatrix}$$

$$\times \begin{bmatrix} E^{(r)}_{j^-} \\ E^{(t)}_{j^-} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} E^{(r)}_{j^-} \\ E^{(t)}_{j^-} \end{bmatrix}$$

где:

$$A = \frac{exp(i(\varphi_{j-1} + \varphi_j)) + f_{j-1}f_{j-2}exp(-i(\varphi_{j-1} - \varphi_j)}{g_{j-1}g_{j-2}}$$

$$B = \frac{f_{j-1}exp(i(\varphi_{j-1} - \varphi_j)) + f_{j-2}exp(-i(\varphi_{j-1} + \varphi_j)}{g_{j-1}g_{j-2}}$$

$$C = \frac{f_{j-2}exp(i(\varphi_{j-1} + \varphi_j)) + f_{j-1}exp(-i(\varphi_{j-1} - \varphi_j)}{g_{j-1}g_{j-2}}$$

$$D = \frac{exp(-i(\varphi_{j-1} + \varphi_j)) + f_{j-1}f_{j-2}exp(i(\varphi_{j-1} - \varphi_j)}{g_{j-1}g_{j-2}}$$

Очевидно, что путем последовательного применения этой рекуррентной процедуры можно получить амплитуды электрического поля отраженной и прошедшей волн со стороны среды, из которой падает свет, с учетом граничных условий на m-ой границе раздела, в следующей форме.

$$\begin{bmatrix} E_{0^-}^{(t)} \\ E_{0^-}^{(r)} \end{bmatrix} = \square_1\square_2\square_3\dots\square_{m-1}\begin{bmatrix} E_{(m)^-}^{(r)} \\ E_{(m)^-}^{(t)} \end{bmatrix} = \square\begin{bmatrix} \frac{1}{2}\left(1 + \frac{n_m}{n_{m-1}}\right) \\ \frac{1}{2}\left(1 - \frac{n_m}{n_{m-1}}\right) \end{bmatrix} \qquad (5.20)$$

где $\square = \prod_{j=1}^{m-1}\square_j$

Здесь особенно ярко выявляются значительные преимущества матричной записи, например, изменение фазовой толщины слоя φ_j, j-слоя влияет только на j матрицу, тогда как изменение показателя преломления n_j оказывает влияние на $\square_j$ и $\square_{j-1}$. При этом, частные произведения $\prod_{k=1}^{j-1}\square_k$ и $\prod_{k=j+1}^{m-1}\square_k$ не изменяются. Таким образом, если при проектировании системы необходимо знать влияние такого изменения, эти частные произведения могут быть рассчитаны отдельно и не требуется полного перерасчета всего произведения.

Матричная форма записи играет еще более важную роль, если в качестве переменных использовать $E_{(z)}$ и $H_{(z)}$. Ранее мы записывали электрический и магнитный вектор в j слое на j-границе раздела следующим образом:

$$E_j = E_{j^-}^{(t)} + E_{j^-}^{(r)}$$

$$H_j = n_j E_{j^-}^{(t)} - n_j E_{j^-}^{(r)} \tag{5.21}$$

или в эквивалентной матричной форме:

$$\begin{bmatrix} E_j \\ H_j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ n_j & -n_j \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} E_{j^-}^{(t)} \\ E_{j^-}^{(r)} \end{bmatrix} \tag{5.22}$$

Таким образом:

$$\begin{bmatrix} E_{j^-}^{(t)} \\ E_{j^-}^{(r)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ n_j & -n_j \end{bmatrix}^{-1} \times \begin{bmatrix} E_j \\ H_j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2n_j} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2n_j} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} E_j \\ H_j \end{bmatrix} \tag{5.23}$$

Чтобы получить связь между электрическим и магнитным полями в (j-1) слое и электрическим и магнитными полями в j-слое, запишем электрическое и магнитное поле в (j-1) слое на (j-1) границе раздела, используя (5.22):

$$\begin{bmatrix} E_{j-1} \\ H_{j-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ n_{j-1} & -n_{j-1} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} E_{(j-1)^-}^{(t)} \\ E_{(j-1)^-}^{(r)} \end{bmatrix}$$

С учетом (5.19):

$$\begin{bmatrix} E_{j-1} \\ H_{j-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ n_{j-1} & -n_{j-1} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \frac{exp(i\varphi_j)}{g_{j-1}} & \frac{f_{j-1}}{g_{j-1}} exp(-i\varphi_j) \\ \frac{f_{j-1}}{g_{j-1}} exp(i\varphi_j) & \frac{exp(-i\varphi_j)}{g_{j-1}} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} E_{j^-}^{(r)} \\ E_{j^-}^{(t)} \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} \frac{1+f_{j-1}}{g_{j-1}} exp(i\varphi_j) & \frac{1+f_{j-1}}{g_{j-1}} exp(-i\varphi_j) \\ n_{j-1} \frac{1-f_{j-1}}{g_{j-1}} exp(i\varphi_j) & -n_{j-1} \frac{1-f_{j-1}}{g_{j-1}} exp(-i\varphi_j) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} E_{j^-}^{(r)} \\ E_{j^-}^{(t)} \end{bmatrix}$$

Так как $\frac{1+f_{j-1}}{g_{j-1}} = 1$, а $\frac{1-f_{j-1}}{g_{j-1}} = \frac{n_j}{n_{j-1}}$, то

$$\begin{bmatrix} E_{j-1} \\ H_{j-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} exp(i\varphi_j) & exp(-i\varphi_j) \\ n_j\, exp(i\varphi_j) & -n_j\, exp(-i\varphi_j) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} E^{(r)}_{(j-1)^-} \\ E^{(t)}_{(j-1)^-} \end{bmatrix} ==$$

$$\begin{bmatrix} exp(i\varphi_j) & exp(-i\varphi_j) \\ n_j\, exp(i\varphi_j) & -n_j\, exp(-i\varphi_j) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 2^{-1} & (2n_j)^{-1} \\ 2^{-1} & -(2n_j)^{-1} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} E^{(r)}_{j^-} \\ E^{(t)}_{j^-} \end{bmatrix} =$$

$$\begin{bmatrix} \cos\varphi_j & \frac{i}{n_j}\sin\varphi_j \\ in_j \sin\varphi_j & \cos\varphi_j \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} E_j \\ H_j \end{bmatrix} \quad (5.24)$$

Многослойная система также может быть представлена произведением матриц. В этом случае компоненты E, H вектора в среде, из которой падает свет, связаны с компонентами E, H вектора в среде, в которую свет распространяется, следующим соотношением:

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix} = M_1 M_2 M_3 \ldots M_{m-1} \begin{bmatrix} E_m \\ H_m \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} E_m \\ H_m \end{bmatrix}, M = \prod_{j=1}^{m-1} M_j \quad (5.25)$$

Если вспомнить граничные условия на нулевой и m-границах раздела:

$$E_0 = E^{(t)}_{0^-} + E^{(r)}_{0^-}$$

$$H_0 = n_0 E^{(t)}_{0^-} - n_0 E^{(r)}_{0^-} \quad (5.26)$$

$$E^{(t)}_{(m)^+} = 1$$

$$H_m = n_m E^{(t)}_{(m)^+} = n_m$$

Перепишем в виде:

$$\begin{bmatrix} E^{(t)}_{0^-} + E^{(r)}_{0^-} \\ n_0 E^{(t)}_{0^-} - n_0 E^{(r)}_{0^-} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} & im_{12} \\ im_{21} & m_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ n_m \end{bmatrix} \quad (5.27)$$

Перемножив матрицы в правой части, получим эквивалентную систему уравнений:

$$E^{(t)}_{0^-} + E^{(r)}_{0^-} = m_{11} + in_m m_{12} \quad (5.28)$$

$$n_0 E^{(t)}_{0^-} - n_0 E^{(r)}_{0^-} = m_{21} + in_m m_{22}$$

Решим систему уравнений, найдем выражения для электрических полей отраженной и прошедшей волн через элементы характеристической матрицы:

$$E_{0^-}^{(t)} = \frac{1}{2}\left[(m_{11} + in_m m_{12}) + \frac{1}{n_0}\,(m_{21} + in_m m_{22})\right] \tag{5.29}$$

$$E_{0^-}^{(r)} = \frac{1}{2}\left[(m_{11} + in_m m_{12})\; - \frac{1}{n_0}\,(m_{21} + in_m m_{22})\right]$$

Амплитудные и энергетические коэффициенты отражения и пропускания многослойной интерференционной системы, выраженные через элементы характеристической матрицы, имеют следующий вид:

$$r_{0^-} = \frac{E_{0^-}^{(r)}}{E_{0^-}^{(t)}} = \frac{n_0(m_{11}+in_m m_{12}) - (m_{21}+in_m m_{22})}{n_0(m_{11}+in_m m_{12}) + (n_m m_{22}+im_{21})};$$

$$t_{0^-} = \frac{1}{E_{0^-}^{(t)}} = \frac{2n_0}{n_0(m_{11}+in_m m_{12}) + (n_m m_{22}+im_{21})} \tag{5.30}$$

$$R = |r_{0^-}|^2, T = \frac{n_s}{n_0}|t_{0^-}|^2 \tag{5.31}$$

Изменения фазы электрических полей отраженной и прошедшей через многослойную систему волн могут быть представлены в следующем виде:

$$tg\rho = -\frac{2n_0(m_{11}m_{21} - n_m{}^2 m_{22}m_{12}}{n_0^2\,(m_{11})^2 - n_m^2\,(m_{22})^2 + n_0^2 n_m^2\,(m_{12})^2 - (m_{21})^2} \tag{5.32}$$

$$tg\tau = -\frac{n_0 n_m m_{12} + m_{21}}{n_0 m_{11} + n_m m_{22}}$$

Выражения могут быть использованы для расчета в том случае, если элементы матрицы m_{11}, m_{12}, m_{21}, m_{22} действительные числа, т.е. для непоглощающей пленочной системы.

Амплитудные и энергетические коэффициенты отражения и пропускания, а также изменения фазы электрических полей отраженной и прошедшей электромагнитных волн при наклонном падении излучения на многослойную диэлектрическую систему слоев, могут быть получены из формул аналогичных (5.30-5.32). Для этого в них фазовую толщину слоев необходимо заменить на $\frac{2\pi n_j d_j}{\lambda_j} cos\alpha_j$, а показатели преломления на «эффективные» значения, различные для

s- и p- компонент излучения $n_j^{(p)} = \frac{cos\,\alpha_j}{n_j}$ и $n_j^{(s)} = n_j cos\,\alpha_j$. При наличии поглощающих элементов матрицы становятся комплексными числами и формулы приобретают более сложный вид.

Метод оптических матриц можно использовать для расчета коэффициента отражения в довольно сложных покрытиях. Такой подход позволяет применить оптический матричный метод для оценки отражательной способности покрытия пористый кремния.

Рассмотрение покрытия пористого кремния в виде однородного слоя не обеспечивает хорошего согласования между рассчитанными значениями R и измеренными значениями в УФ части спектра в случае однородного слоя ПК. Чтобы устранить расхождения в ультрафиолетовой области, мы провели расчеты для структуры ПК, рассматривая ее как стопку тонких слоев. Пористый слой кремния представляет собой в основном некоторую апериодическую структуру, состоящую из большого количества потенциальных ям с различной глубиной, разделенных барьерами от диоксида кремния. Последние являются проницаемыми для излучения и носителей заряда, генерируемых там под действием света или инжектированных в зерно. Поскольку нанокристаллы могут быть представлены в виде квантованных ячеек, спектр энергетических состояний квантуется. В некоторых случаях размеры нанокристаллов различны и уменьшаются при удалении от монокристаллической подложки. Тогда пористая структура кремния может быть представлена в виде градуированной запрещенной зоны. Наиболее эффективный выброс в такой структуре может быть реализован в условиях двойной инжекции.

Модель предполагает образование в слоях ПК нанокристаллов и пор различных размеров. Предполагается, что меньшие нанокристаллы располагаются вблизи поверхности и их концентрация уменьшается с глубиной. Это вызывает градиент пористости, что в свою очередь, приводит к градиентам макроскопической диэлектрической функции и показателя преломления. Поэтому

ПК можно рассматривать как полупроводник с изменяющейся запрещенной зоной (градиентные полупроводниковые щели) или, в соответствии с нашим случаем, как стопка слоев с разными показателями преломления, увеличивающийся к внутренней поверхности раздела с кремниевой подложкой.

Одним из важных применений ПК ARC (antireflection coating) является p-n^+ мелкий переход с частично пористым эмиттером n^+, который интенсивно изучалась в последние годы [100,101]. Реализация одно- и двухслойных структур с оптимальными просветляющими свойствами стала возможной благодаря контролю морфологии и толщины слоя ПК [102,103]. Штрелке и соавторы [102,103]. ранее выяснили влияние окисного слоя на коэффициент отражения ПК. Два условия [102] использовались для формирования ПК ARC в n^+-эмиттере p-n^+ мелкого перехода. Первое условие представляет собой идею полупрозрачного покрытия, хорошо известного из оптики, и служит для уменьшения отражательной способности на границе воздушной поверхности. Показатель преломления такого покрытия должен быть равен

$$n_{arc} = \sqrt{n_{c-Si}} \tag{5.33}$$

Второе условие обеспечивает толщина покрытия, при которой волна определенной длины волны, λ_{min}, отраженная от верхнего и нижнего слоев, подвергается разрушающей интерференции:

$$nd = \frac{\lambda_{min}}{4} \tag{5.34}$$

Пористый кремний может иметь любое значение показателя преломления n_{ARC} (от 1 воздуха до $n_{c\text{-}Si}$ объемного Si) и, следовательно, легко выполнить уравнение (12). Пористость ПК, которая соответствует необходимому показателю преломления, может быть установлена из уравнения Бруггемана.

Для определения параметров (плотности тока, времени травления) для ПК с оптимальными свойствами был изготовлен комплект образцов [102]. Установлено, что слои ПК с пористостью 60% удовлетворяют первому условию, R_{min} таких пленок ПК достигает нуля при λ_{min}=430 нм. Однако положение R_{min}=0 для

эффективной ARC должно быть расположено в области, где поток солнечных фотонов высок (то есть λ_{min}=650-700 нм). Толщина слоя должна быть увеличена для смещения λ_{min} с 430 нм. В качестве критерия оптимального ПК эффективная отражательная способность R_E нормализовала поток фотонов солнечного спектра в стандартных условиях AM 1.5. Показано, что слой ПК, сформированный за 3,5 с, снижает эффективную отражательную способность до 7,3% в области 400-1150 нм. Однако очевидно, что необходимо иметь многослойную структуру для покрытия широкого диапазона длин волн и получить широкую полосу с низким коэффициентом отражения. В работе Штрелке [103] двухслойная ARC была исследована для дальнейшего уменьшения коэффициента отражения. Для оптимальной двухслойной ARC вместо первого условия для показателей преломления мы получаем следующее условие:

$$n_{L2} = n_{c\text{-}Si}^{1/2} n_{L1}, \tag{5.35}$$

которая имеет место, когда

$$n_{L1} = n_{c-Si}^{1/4}, n_{L2} = n_{c-Si}^{3/4} \tag{5.36}$$

где индексы L1 и L2 обозначают число слоев.

Условия, которые определяют d_{L1} и d_{L2} в этом случае, аналогичны второму условию для одного слоя. Расчет оптических параметров n_{L1}, d_{L1}, n_{L2} и d_{L2} для разных длин волн в диапазоне 500-700 нм и соответствующего эффективного коэффициента отражения RE показал, что двухслойная ARC с λ_{min} при 550 нм является наиболее эффективным покрытием (R_E=2,72%). Пористости верхних (78%) и нижних (38%) слоев оптимальной ARC были определены с использованием приближения эффективной среды Бруггемана. Вероятно, вместо двухслойной структуры из-за большого времени травления (100 с) нижних слоев верхний слой, который остается в электролите в течение более длительного времени, подвергается дальнейшему растворению и, вероятно, на практике представляет собой структуру с тремя слоями. Штрелке и его коллеги [102,103] рассудили, что

это приводит к структуре с градиентом пористости. Параметры такой трехслойной структуры были получены путем моделирования экспериментальных данных. В наших расчетах мы используем те же параметры, но с некоторым отличием. Чтобы получить хорошее согласие, мы внесли некоторые изменения в нашу модель. Во-первых, мы учли зависимость диэлектрической функции от частоты, а не постоянную величину, которую мы использовали в нашем предыдущем рассмотрении, и которая является довольно хорошим приближением в области 400-1200 нм, где она плавно изменяется. Тогда в формуле Бруггемана мы учли мнимую часть «путем записи вместо показателя преломления комплексного показателя преломления, обычно обозначаемого как

$$\tilde{n} = n + ik \tag{5.37}$$

Комплексная часть $\tilde{n}$ радикально отличается от нуля для $\lambda < 400$ нм. Значения пористости и толщины верхнего, промежуточного и нижнего слоев в настоящее время составляют 71% и 77 нм, 56% и 37 нм и 37% и 47 нм, соответственно

Интерференционные пики наблюдались по спектрам отражения анодированных образцов. С помощью этих пиков была определена толщина пористого слоя. В соответствии с условием интерференции следует, что

$$\frac{1}{2nd} = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} = \Delta E/1.24 \tag{5.38}$$

где λ_1 и λ_2 - длины волн двух последовательных максимумов (соответствующих разности в энергии Δ E), n - действительная часть показателя преломления, d - толщина пористого слоя. Толщина пористого слоя для слоев, полученных в оптимальных технологических режимах, определенных таким образом с использованием известных данных для показателя преломления ($n \approx 2.2$ [104]), равна $d \leq 1{,}2$ μм. Это значение не превышает глубину p-n-перехода, но близко к нему в образцах группы 3.

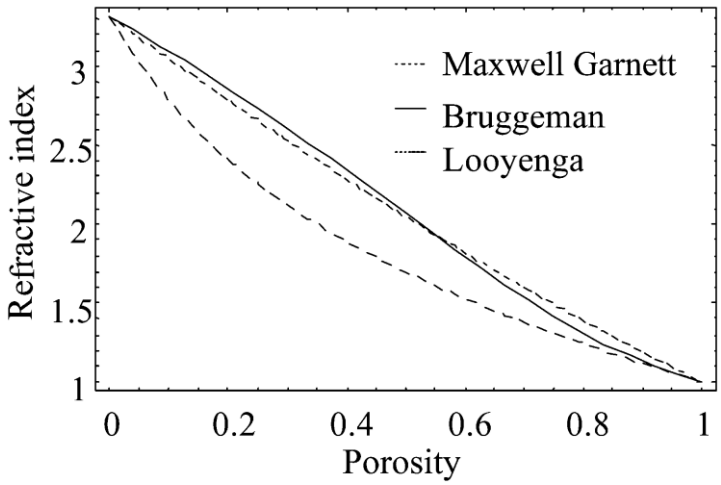


Рисунок 5.8 – Зависимость коэффициента преломления от пористости [103]

Рассмотрим структуру с пористым слоем и пленками ZnS и DyF_3 (Рисунок 5.9).

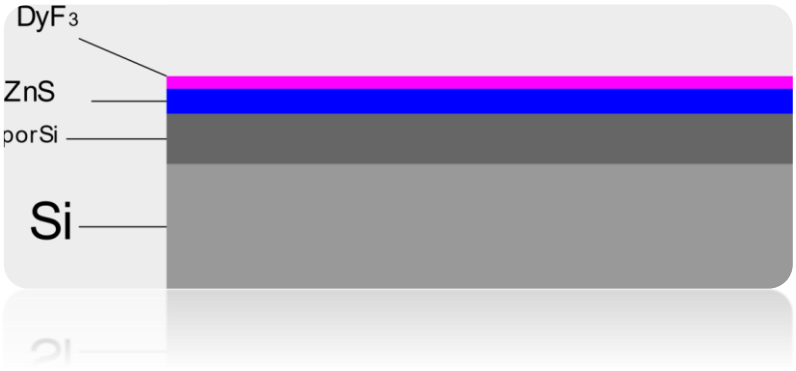


Рисунок 5.9- Общий вид структуры

Оптимальные толщины пленок и коэффициенты преломления представлены в таблице.

Таблица 5.1. Оптимальные толщины пленок и коэффициенты преломления

	Si	por-Si	ZnS	DyF_3
n	3.42	2.5	2.2	1.6
d, мкм	270	2	0.056	0.13

Пусть пористый кремний задан одним слоем, тогда:

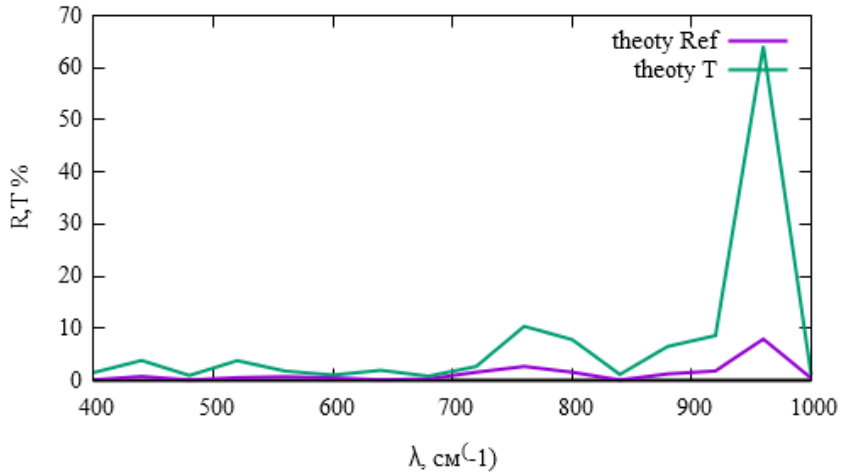


Рисунок 5.10- Спектральная зависимость многослойной структуры (4 слоя) отражения (фиол.) и пропускания (зел.)

Картина меняется, когда пористый кремний представляется в виде стопки слоев (Рисунок 5.11) с различным показателем преломления (Рисунок 5.12):

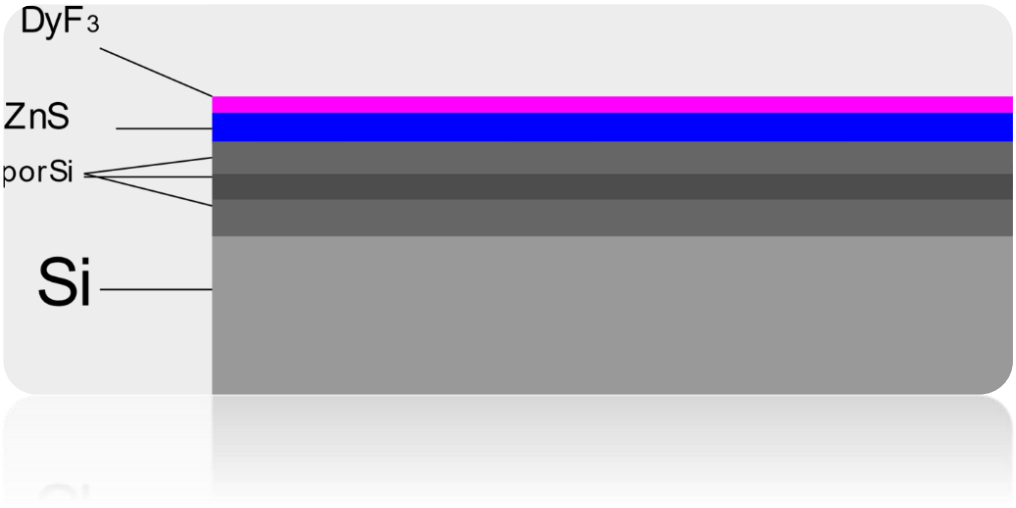


Рисунок 5.11 – Общий вид структуры с несколькими слоями пористого кремния

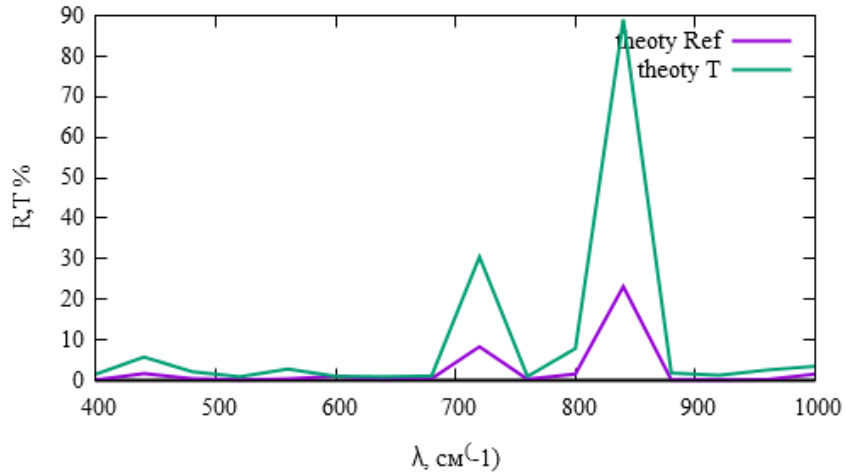


Рисунок 5.12 - Спектральная зависимость многослойной структуры (6 слоев) отражения (фиол.) и пропускания (зел.)

Характер кривой согласуется с результатами, опубликованными в работе [99]. Более низкий коэффициент поглощения, полученный в рамках данной модели связан с поглощением света в нанокристаллах кремния. Анализ полученных данных показал, что теоретическая кривая отражения лежит ниже полученных экспериментальных данных для полированных пластин (Рисунок 5.13).

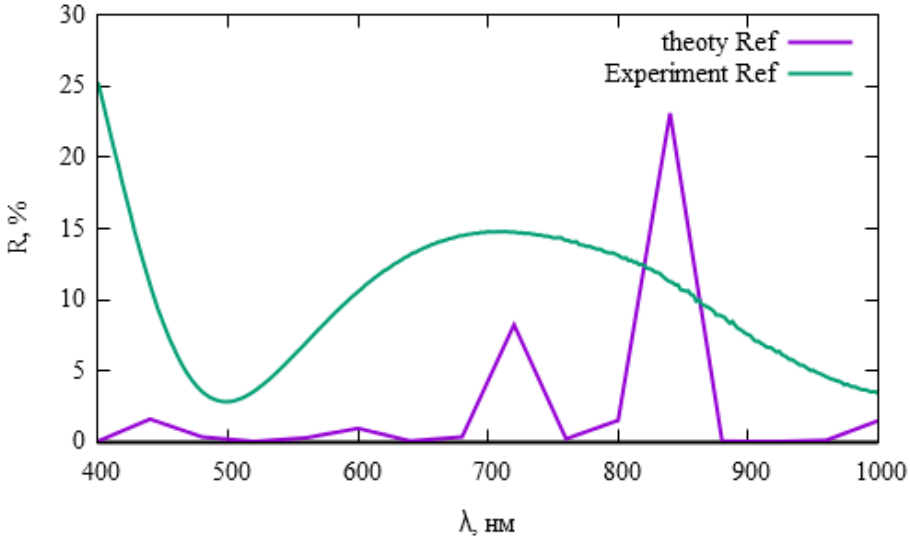


Рисунок 5.13 – Экспериментальные данные отражения структур с пористым слоем и пленками

Это можно объяснить сложным технологическим процессом создания покрытий в реальных условиях. В действительности, пористый слой не является равномерным слоем, т.к. на полированной пластине он образуется локально, в местах скопления дефектов. Результаты хорошо согласуются с результатами, полученными в работах [98, 99].

Выводы к Главе 5

1. Коэффициент отражения, определенный экспериментально, при заданной степени заполнения намного ниже теоретического. Это можно объяснить тем, что реально грани пирамид не являются атомарно гладкими. В результате электрохимического травления на них появляется слабо выраженный рельеф, который заметно снижает их коэффициент отражения
2. Рассмотрение покрытия ПК в виде однородного слоя не обеспечивает хорошего согласования между рассчитанными значениями R и измеренными значениями в УФ части спектра в случае однородного слоя ПК. Чтобы устранить расхождения в ультрафиолетовой области, мы провели расчеты для структуры ПК, рассматривая ее как стопку тонких слоев, в которых показатель преломления меняется от кремния к воздуху.

Основные выводы и результаты

Проанализированы современные подходы конструирования эффективных кремниевых солнечных элементов третьего поколения и свойства, используемых в них материалов.

Проведен анализ физико-химических процессов, лежащих в основе технологии изготовления фоточувствительных структур с пористым кремнием и покрытиями фторида диспрозия, сульфида цинка и гетероструктур SiC/porSi.

Исследованы спектральные характеристик оптических и фотоэлектрических параметров фоточувствительных структур с пористым кремнием и покрытиями фторида диспрозия, сульфида цинка и гетероструктур SiC/porSi. Приведены результаты вольтамперных характеристик структур, спектральные характеристики коэффициента отражения и поглощения, квантовой эффективности, токовой фоточувствительности.

Проведена оценка возможности моделирования отражения и поглощения излучения в многослойных фоточувствительных структурах, содержащих слои пористого кремния, сульфида цинка, фторида диспрозия с использованием метода оптических матриц и пакета Wolfram Mathematica 9.

Проведенные исследования показали:

1. Исследование спектральных зависимостей коэффициента зеркального отражения показало, что создание пористого слоя приводит к значительному снижению коэффициента отражения всех исследованных типов поверхности (для шлифованной от 0.4 до 0.2%, для полированной от 45 до 25%, для текстурированной от 0.2 до 0.1%), особенно заметному в коротковолновой части спектра
2. Режимы травления структур оказывают сильное влияние на ход кривой отражения. Для всех типов исследованных поверхностей определены оптимальные режимы травления Так для текстурированных подложек при времени травления 5 минут коэффициент отражения снижается до 0.05%; для

шлифованных пластин при времени травления 15 минут - 0.12%; для полированных пластин при времени травления 10 минут отражение 15-20%.

3. Исследование спектральных характеристик фототока показало, что нанесение покрытий из фторида диспрозия увеличивает фототок практически во всем исследуемом спектральном диапазоне по сравнению с образцами без покрытия (с 0.35 до 0.50 μA/mW). Это объясняется пассивирующими свойствами пленок соединений редкоземельных элементов на поверхности пористого кремния.
4. Порядок операций при формировании p-n- перехода в пористом кремнии оказывает значительное влияние на фотоэлектрические свойства получаемых структур. Образцы, в которых порообразование проводилось после диффузии, обладали более высокой чувствительностью (до 2.1 μA/mW), чем образцы, в которых диффузия проводилась в пористый слой, что объясняется нарушением пористой структуры при проведении высокотемпературной диффузии.
5. Нанесение пленки ITO увеличивает сбор фото-носителей заряда, генерированных в том числе за счет поглощения света в нанокристаллах, расположенных на стенках пор (с 60% до 80% для полированных пластин, с 63% до 86% для текстурированных пластин).
6. Наибольший фактор заполнения, равный 0.87, наблюдается на пористых структурах с двойным покрытием. В этом случае проявляется дополнительное легирующее свойство покрытия ZnS и пассивирующее свойство покрытия DyF_3.
7. Сравнительный анализ вольтамперных характеристик макетов ФЭП показал, что структуры с пористым слоем имеют вдвое больший коэффициент преобразования излучения, чем структуры без пористого слоя.
8. Рассмотрение покрытия ПК в виде однородного слоя не обеспечивает хорошего согласования между рассчитанными значениями R и измеренными значениями в УФ части спектра.

Список использованной литературы

1. Герасименко, Н.Н. Кремний — материал нанотехнологий /Н.Н. Герасименко, Ю.Н. Пархоменко. - М. Техносфера, 2007.
2. G.Q. Ding, W.Z. Shen, M.J. Zheng, W.L. Xu, Y.L. He, Q.X. Guo. J. Cryst. Growth. – 2005. - 283, 339.
3. M. Morales, Y. Leconte, R. Rizk, D. Chateigner. J. Appl. Phys. – 2005. – V.97 34 - p.307.
4. M. Archer, M. Christophersen, P.M. Fauchet. Biomed. Microdevices. -2004. – V.63. - p. 203.
5. M. Hiruoka, K. Stato, K. Hirakuri. J. Appl. Phys.- 2007. V102, 024 308.
6. G. Conebeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho,E.-C. Cho, C.-W. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y.Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav, K.-L. Lin. Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells. //Thin Solid Films – 2006.–V.511-512.–P.654-662
7. Трегулов, В. В. Особенности структуры пленок пористого кремния с развитой поверхностью/ В. В. Трегулов// Вестник МГОУ. Серия: Физика-Математика. - 2015. - №1
8. http://esco-ecosys.narod.ru/2005_11/art07_33.htm
9. Аношин, Ю.А. Высокоэффективные кремниевые фотопреобразователи / Ю. А. Аношин// Итоги науки и техники. - 1989. - Т.25. - С.133.
10. Дмитрук, Н.Л., Мамонтова, И.Б. Фотоэлектрические преобразователи солнечного излучения с текстурированной поверхностью / Н.Л. Дмитрук, И.Б. Мамонтова// Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. - 2000. - Вып.35. - С.67-89
11. Васильев, А.Д., Горбач, Н.И., Котова, Н.В., Свечников, С.В. Направленное микропрофилирование кремния / А.Д. Васильев, Н.И. Горбач, Н.В. Котова, С.В. Свечников// Микроэлектроника. - 1996. - Т.6. - Вып.3. - С.249.

12. Ваганов, В.И., Гончарова, Н.И. Оптимальные режимы анизотропного травления кремния в водных растворах щелочей / В.И. Ваганов, Н.И. Гончарова // Электронная техника. – 1980. - Сер.3. Вып.1. - С.93
13. Стребков, Д.С. Перспективы развития крупномасштабной солнечной энергетики [Электронный ресурс]/Д.С. Стребков// Газета «Энергетика и промышленность России» №2. –, 02. 2005. – С. 54. – Режим доступа: http://www.eprussia.ru/
14. Латухина, Н.В. Фотоэлектрические свойства кремниевых структур с текстурированной поверхностью и покрытием из фторида редкоземельного элемента / Н.В. Латухина // V Международная научно-техническая конференция. «Электроника и информатика» МИЭТ, г. Зеленоград. – 2005.
15. Латухина, Н.В., Нечаева, Н.А., Храмков, В.А, Волков, А.В., Агафонов, А.Н. Структуры с макропористым кремнием для фотопреобразователей на кремниевой подложке / Н.В. Латухина, Н.А. Нечаева, В.А. Храмков, А.В. Волков, А.Н. Агафонов// Тонкие пленки в оптике и наноэлектронике. Сборник докладов 18 междеународного симпозиума. Харьков. - 2006. – Т.2. – С. 207 — 211
16. Латухина, Н.В., Дереглазова, Т.С., Ивков, С.В., Волков А.В., Деева, В.А. Фотоэлектрические свойства структур с микро- и нано-пористым кремнием / Н.В. Латухина, Т.С. Дереглазова, С.В. Ивков, А.В. Волков, В.А. Деева// Известия Самарского научного центра РАН. - 2009. – Т. 11. - № 3 (29). - С. 66 – 71
17. Латухина, Н.В., Писаренко, Г.А., Волков, А.В., Китаева, В.А. Фоточувствительная матрица на основе пористого микрокристаллического кремния/ Н.В. Латухина, Г.А. Писаренко, А.В. Волков, В.А. Китаева Вестник Самарского государственного университета. – 2011 г. - №5(86.) с. 115-120.
18. Латухина, Н.В., Чепурнов, В.И., Писаренко, Г.А. Новые перспективы старых материалов: кремний и карбид кремния/ Н.В. Латухина, В.И. Чепурнов, Г.А.

Писаренко // Электроника наука технология, бизнес. – 2013. - №4 (00126). - с.104-110.

19. Старков, В.В., Цейтлин, В.М., Конли, И. // Микросистемная техника. - 2001.- № 7. С. 35–39
20. Старков, В.В., Старостина, Е.А., Конли, И. // Микросистемная техника. - 2001. - № 8. - С. 34–38
21. Старков, В.В., Редькин, А.Н., Дубонос, С.В. Нановолокнистый углерод в градиентно-пористой структуре кремния / В.В. Старков, А.Н. Редькин, С.В. Дубонос// Письма в ЖТФ. – 2006. - том 32. - вып.2.
22. M. Yamaguchi, Y. Ohshita, K. Arafune, H. Sai, M. Tachibana. Present status and future of crystalline silicon solar cells in Japan //Solar Energy. – 2006. – V. 80. – P. 104-110
23. Гайнутдинов, И.С., Несмелов, Е.А., Хайбуллин, И.Б. Интерференционные покрытия для оптического приборостроения / И.С. Гайнутдинов, Е.А. Несмелов, И.Б. Хайбуллин. - Казань: изд. «Фэн», 2002. - 592 с.
24. Кард, П.Г. Анализ и синтез многослойных интерференционных пленок/ Кард П.Г, Кокс Дж.Т., Хасс Г. //Сб. Физика тонких пленок. – 1967. - Т.2. - с. 186-253.
25. Кард, П., Несмелов, Е., Конюхов., Иванов, В. Просветление трехслойным симметричным покрытием/ П. Кард, Е. Несмелов, Г. Конюхов., В. Иванов// Известия АН Эстонской ССР. - 1969. - Т.18. - №2. - с. 186-192.
26. Риттер, Э. Пленочные диэлектрические материалы для оптических применений / Э. Риттер // Физика тонких пленок. - 1972. -Т. 8. - С. 7-60.
27. Колтун, М.М. Селективные оптические поверхности преобразователей солнечной энергии/ М.М. Колтун. – М.: Наука, 1987. - 215 С.
28. Макарчук, М.В., Королев, А.П. Физика тонких пленок. Конспект лекций. — Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2013. — 44 с.
29. Шалимова М.Б. Эффект переключения проводимости с памятью и фотоэлектрические явления в слоистых структурах на основе пленочных

фторидов РЗЭ: дис…. канд.физ.-мат. наук: 01.04.10/ Шалимова Маргарита Борисовна. – С., 1997. – 188 с.

30. Троян, П.Е. Прозрачные проводящие покрытия с контролируемыми значениями коэффициента пропускания и поверхностного сопротивления / П.Е. Троян, Ю.В. Сахаров, Ю.С. Жидик // Доклады ТУСУРа. - 2014. - №1. – С.99-102
31. Колтун, М.М. Оптика и метрология солнечных элементов / М.М. Колтун. – М.: "Наука".,1985. – С.122-125
32. Крылов, П.Н. Оптические свойства пленок ITO, полученных высокочастотным магнетронным напылением с сопутствующей ионной обработкой / П.Н. Крылов, Р.М. Закирова, И.В. Федотова // ФТП. - 2013. - Т.47. - Вып. 10. - С.1421-1424
33. Курбатов, Д.И. Электрофизические свойства пленок сульфида цинка, полученных методом вакуумной сублимации в замкнутом объеме/ Д.И. Крубатов// Физика и техника полупроводников. - 2013. – Т.47. - №9. -с.1175-1180
34. Морозова, Н.К., Кузнецова, В.А. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Н.К. Морозова, В.А. Кузнецова. - М.: Наука, 1987. – 220 с.
35. Hill J., Lewis K.L., Cullis A. The Defect and Band Structure of CVD-grown ZnS // Proc. 6ht Intern. Conf. on CVD. 1977. – p.276-282
36. Панков, Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Ж. Панков. - М.: Мир, 1973. – 212 с.
37. Бонч-Бруевич, В.Л. Вопросы электронной теории неупорядочных полупроводников / В.Л. Бонч-Бруевич// Успехи физических наук. – 1983. – Т.140. – Вып.4 – с.583-637
38. Liang A.X., Rishi R. Effect of Hot-Pressing Temperature on the Optical Transmission of Zinc Sulfide // Appl. Phys. Lett. – 1991. – vol. 58. - №5. – P.441-443

39. Борен К., Хаффман Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хаффман. - М.: Мир, 1986. – 660 с

40. Matsuura H. Hydrogenated amorphous silicon/crystalline silicon heterojunctions: properties and applications. IEEE Trans. On electr. Devices. V. 36. N 12 (1989). P. 2908–2914.

41. Development of a-Si/c-Si heterojunction solar cells: ACJ-HIT (artificially constracted junction-heterojunction with intrinsic thin-layer) / M. Tanaka, M. Taguchi, T. Matsuyama et al // Jpn. J. Appl. Phys. V. 31. № 11. Pt 1. 1992. P. 3518–3522.

42. High-efficiency a-Si/c-Si heterojunction solar cell / T. Sawada, N. Terada, S. Tsuge et al // 1 WCPEC. Dec. 5–9, 1994. Hawaii. P. 1219–1226.

43. Jagannathan B., Anderson W. A. Defect study in amorphous silicon/ crystalline silicon solar sells by thermally stimulated capacitance // J. Appl. Phys. 82(4). 1997. P. 1930–1935.

44. Rösch M., Brüggemann R., Bauer G. H. Influence of interface defects on the current-voltage characteristics of amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cells // Proc. of the 2nd World conf. on Solar energy conversion. 1998. P. 964–967.

45. Effects of very high hydrogen dilution at low temperature on hydrogenated amorphous silicon germanium / M. Shima, A. Terakawa, M. Isomura et al // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 227–230. P. 442–46.

46. Тарала, В.А. Физические принципы осаждения из газовой фазы аморфных, нанокристаллических и микрокристаллических пленок алмазоподобного углерода и карбида кремния. Дис.… д-ра физ.-мат. наук. Ростов-на-Дону, 2013.

47. Street R.A. Hydrogen chemical potential and structure of a-Si:H / R.A. Street // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol. 43. – P. 2454-2457

48. Павликов, А.В., Латухина, Н.В., Чепурнов, В. И., Тимошенко, В. Ю. Структурные и оптические свойства нанонитей карбида кремния,

полученных высокотемпературной карбидизацией кремниевых наноструктур / А.В. Павликов, Н.В. Латухина, В. И. Чепурнов, В. Ю. Тимошенко // ФТП. – 2017. – Т. 51. - В.3. – с. 421-425.

49. Карбид кремния. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/228#.D0.AD.D0.BB.D0.B5.D0.BA.D1.82.D1.80.D0.BE.D0.BD.D0.B8.D0.BA.D0.B0_.D0.B8_.D1.8D.D0.BB.D0.B5.D0.BA.D1.82.D1.80.D0.BE.D1.82.D0.B5.D1.85.D0.BD.D0.B8.D0.BA.D0.B0 (01.02.2018)
50. Патент РФ №2005139163/28 от15.12.2005. Способ самоорганизующейся эндотаксии моно 3C–SiC на Si подложке. Чепурнов В.И. – опубл.20.10.2009, 8 (RU2370851).
51. Чепурнов, В.И. Концентрация точечных дефектов в Si-фазе, сопряженной с SiC-фазой, сформированной методом эндотаксии полупроводниковых гетероструктур/ В.И. Чепурнов // Вестник Мордовского университета. - 2014. - №1-2. - с.28-42.
52. Чепурнов, В.И., Сивакова, К.П. Анализ точечного дефектообразования в гомогенной фазе SiC, формирующейся в процессе эндотаксии гетероструктуры SiC/Si/ В.И. Чепурнов, К.П. Сивакова// Вестник СамГУ. Естественно-научная серия. – 2006. - №9 (49). - с.72–91.
53. 3. Ваннер, В. И., Матвеев, С. А., Семенова, О. В., Юзова, В. А. Исследование режимов получения наноразмерных кремниевых структур // Сб. науч. труд.: В 2 ч. Ч 2 / Под ред. Ю.В. Коловского. - Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2002. - С. 286.
54. Матвеева, С. А., Семенова, О. В., Юзова, В. А., Паршин, А. С. Разработка технологических приемов получения пористого кремния. Современные проблемы радиоэлектроники: Сб. научн. тр. / Под научн. ред. А. В. Сарафанова. Красноярск: ИПЦ КГТУ, - 2003. - С. 334-336
55. Горячев, Д.Н., Беляков, Л.В., Сресели, О.М. Электролитический способ изготовления пористого кремния с использованием внутреннего источника

тока/ Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели //Физика и техника полупроводников. – 2003 г. – Т.37. - №4

56. A. Volance. Phys. Rev. B, 55, 9706 (1997).

57. M. Rausches, H. Spohn. Phys. Rev. E, 64, 031 604 (2001).

58. Xiaoge Gregory Zhang. Electrochemistry of Silicon and Its Oxide (N. Y., Boston−Dordrecht−London−Moscow, Kluwer Academic Publishers, 2004).

59. V. Lehman, R. Stengl, A. Luigart. Mater. Sci. Engin. B, 69−70, 11 (2001).

60. J. Carstensen, R. Prange, G.S. Popkirov, H. Foll. Appl. Phys. A, 67, 459 (1998).

61. M.I.J. Beale, N.G. Chew, M.J. Uren, A.G. Cullis, J.D. Benjamin. Appl. Phys. Lett., 46 (1), 1095 (1985).

62. O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Surf. Sci. Rep., 38, 1 (2000)

63. Пленки пористого кремния. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.studfiles.ru/preview/5701968/page:13/ 14.09.2016

64. Кашкаров, П.К. Необычные свойства пористого кремния / П.К. Кашкаров// Соросовский Образовательный Журнал. - 2001. № 1. - С. 102-107

65. Горбач, Т.Я., Свечников, С.В., Котова, Н.В., Подлисный, Е.В. Селективные свойства анизотропно-травленной поверхности / Т.Я. Горбач, С.В. Свечников, Н.В. Котова, Е.В. Подлисный // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1986. – Вып.10.– С. 649-653.

66. Горбань, А.П. Электрофизические и структурные свойства системы Si–SiO2 с текстурированной поверхностью / А.П. Горбань, // Микроэлектроника. – 1996г. – Том 25. – №3. – С.211.12.

67. Рожков, В.А., Петров, А.И., Шалимова, М.Б. Просветляющие покрытия из фторидов лантана, самария и диспрозия для кремниевых фотоэлектрических приборов / В.А. Рожков, А.И. Петров, М.Б. Шалимова // Известия ВУЗов. Физика. – 1994. – № 4. – С. 7-10.

68. Аношин, Ю.А., Петров, А.И., Рожков, В.А., Шалимова, М.Б. Просветляющие и пассивирующие свойства пленок оксидов и фторидов редкоземельных

элементов / Ю.А. Аношин, А.И. Петров, В.А. Рожков, М.Б. Шалимова // Журнал технической физики. – 1994. – Т. 64, № 10. – С. 118-123

69. Аношин, Ю.А., Петров, А.И., Рожков, В.А., Романенко, Н.Н., Шалимова М.Б. Просветление и пассивация кремниевых фотоэлектрических преобразователей пленками оксидов редкоземельных элементов / Ю.А. Аношин, А.И. Петров, В.А. Рожков, Н.Н. Романенко, М.Б. Шалимова // Гелиотехника. – 1992. – № 5. – С. 13-16.
70. Рожков, В.А., Пирюшов, В.А., Родионов, М.А. Электрофизические и функциональные свойства кремниевых МДП-систем с диэлектрическими пленками из оксидов редкоземельных элементов / В.А. Рожков, В.А. Пирюшов, М.А. Родионов// Труды восьмой Международной научно-технической конференции "Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники". - 2002. - С. 148 - 151
71. Латухина, Н.В., Рогожин, А.С., Саед, С., Чепурнов, В.И. Фоточувствительные гетероструктуры на основе пористого нанокристаллического кремния/ Н.В. Латухина, А.С. Рогожин, С. Саед, В.И. Чепурнов. //Известия вузов. Материалы электронной техники, № 4, 284 (2014)
72. Амосова, Л.П., Исаев, М.В. Магнетронное напыление прозрачных электродов ITO из металлической мишени на холодную подложку/ Л.П. Амосова, М.В. Исаев// Журнал технической физики. – 2014. – Т.84. - №10
73. Salcedo W.J., Fernandez F.R., Rubimc J.C. Influence of laser extraction on Raman and photoluminescence spectra and FTPR study of porous silicon layers// Brasilian Jornal of Physics
74. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Р.А. Лидин.- М.: КолоС, 2006. - 480с
75. S. Nakashima, H. Harima. Phys. Status Solidi A, 162, 39 (1997)
76. Xinfa Qiang, Hejun Li, Yulei Zhang, Song Tian, Jianfeng Wei. Mater. Lett., 107, 315 (2013)

77.H. Campbel, P.M. Fauchet. Solid State Commun., 58, 739 (1986)

78.A. Shalav, B. Richards, T. Trupke. Appl. Phys. Lett., 86, 013505 (2005)

79.Yang C.C., Li G., Jiang Q.// J. of Physics C: Condensed Matt. 2003. Vol.15. N 29. P.4961-4965

80. Timoshenko V. Yu., Ditrich Th., Sieber I. et all.// Phys.Status.Sil. (a). 2000. Vol. 182. P. 325-330

81.Wautelet M. ||J. Physics D: Appl. Phys.1991. Vol. 24 N3. P.343-346.

82. Wen Z., Zhao m. Jiang Q.// J. Physics CCL Condensed Matt. 2000, Vol.12, N41 p.9=8819-8824

83.Yang C.C. Li G Jiang Q .// J. Physics CCL Condensed Matt. 2003, Vol.15, N29 p. 4961-4965

84.Валов П.М., Лейман В. И.// Письма в ЖЭТФ. 1997. Т.66, №7. С.481-486

85.Wautelet M.// J. of Physics C: Condensed Matt. 2004. Vol. 16, p.163-166

86.Bilyk T.Yu., Improvement of silicon solar cells performance by using of nanostructured silicon layer / Bilyk T.Yu., Melnichenko M. M., Shmyryeva O.M., Svezhentsova K.V.// Электроника и связь.- 2010.- № 6. - 101-105.

87.Волков, А.В. Особенности процесса воздействия лазерного излучения на тонкие пленки молибдена / А.В. Волков, Н.Л. Казанский, О.Ю. Моисеев, С.Д. Полетаев, И.В. Чистяков // Журнал технической физики. – 2016. – Т.86. – Вып.4. – С.101-105.

88. Яровой, Г.П., Латухина, Н.В., Рогожин, А.С., Гуртов, А.С., Ивков, С.В., Миненко, С.И. Кремниевые фотоэлектрические преобразователи для космической и авиационной отрасли / Г.П. Яровой, Н.В. Латухина, А.С. Рогожин, А.С. Гуртов, С.В. Ивков, Миненко, С.И. // Известия СНЦ РАН. – 2012. – Т.14. - №1(2). – с.521-524.

89.Latukhina N., Rogozin A., Puzyrnaya G., Lizunkova D., Gurtov A., Ivkov S. Efficient Silicon Solar Cells for Space and Ground-Based Aircraft// Procedia Engineering 12/2015; 104. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.04.107 2015

90. Fahrenbrugh A. L., Bube R. H. Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion. New York, 1983.

91. Шатковскис, Э., Аномальное увеличение коэффициента заполнения вольт-амперной характеристики в коротковолновой области солнечного спектра у кремниевого фотоэлемента, содержащего структуру из пористого кремния / Э. Шатковскис, Р. Миткявичюс, В. Загадский, И. Ступакова// Письма в ЖТФ. – 2013.- т.39. - вып. 21. – с. 23-29.

92. Мордкович, В. Н. Радиационные дефекты [Электронный ресурс]/ В.Н. Мордкович // Электронная Физическая энциклопедия. Режим доступа: URL:http://www.femto.com.ua/articles/part_2/3234.html

93. Вологдин, Э.Н., Лысенко, А.П. Радиационные эффекты в некоторых классах полупроводниковых приборов: Учебное пособие/ Э.Н. Вологдин, А.П. Лысенко – М.: Наука, 2001. – С. 112.

94. Старков, В.И., Конли, И.С., Престинг, Х. // IV Международное совещание "Радиационная физика твёрдого тела"- С. 63—68.

95. Решина, И.И., Гук, Е.Г. Комбинационное рассеяние и люминесценция пористого кремния/ И.И. Решина, Е.Г. Гук// ФТП. - 1993. - Т. 27. - №5. –с.728-735.

96. Borodina N.M. Silicon photoconverters with a textured surface and their properties / N.M. Borodina, A.K. Zaitseva, E.A. Marasanova, A. A. Polisman // Helio Technique, 1982. №3, p.6-11

97. Hyukyong Kwon. Investigation of Antireflective Porous Silicon Coating forSolar Cells/ Hyukyong Kwon, Jaedoo Lee, Minjeong Kim, and Soohong Lee// International Scholarly Research Network ISRN Nanotechnology, V. 2011, p.1-4

98. V.M. Aroutiounian, K.R. Maroutyan, A.L. Zatikyan, K.J. Touryan. Calculations of the reflectance of porous silicon and other antireflection coating to silicon solar cells// Thin Solid Films 403 –404 (2002) 517–521

99. Z.N. Adamian, A.P. Hakhoyan, V.M. Aroutiounian,R.S. Barseghian, K. Touryan. Investigations of solar cells with porous silicon as antireflection layer //Solar Energy Materials & Solar Cells 64 (2000) 347-351

100. S. Bastide, A. Albu-Yaron, S. Strehlke, C. Le´vy-Cle´ment, Solar Energy Mater. Solar Cells 57 (1999) 393

101. S. Strehlke, S. Bastide, O. Polgar, M. Fried, C. Le´vy-Cle´ment, J. Electrochem. Soc. 147 (2) (2000) 636

102. S. Strehlke, S. Bastide, C. Le´vy-Cle´ment, Solar Energy Mater. Solar Cells 58 (1999) 399.

103. S. Strehlke, S. Bastide, J. Guillet, C. Le´vy-Cle´ment, Mater. Sci.Eng. B 69-70 (2000) 81.

104. S. Bastide, A. Albu-Yaron, S. Strehlke, C. Levy-Clement, Solar Energy Mater. Solar Cells 57 (1999) 393