

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ ELECTRONIC ENGINEERING MATERIALS

УДК 621.315.592.669

Получение наночастиц кремния для использования в солнечных элементах

**Б.Г. Грибов¹, К.В. Зиновьев¹, О.Н. Калашник², Н.Н. Герасименко^{3,4},
Д.И. Смирнов^{3,4}, В.Н. Суханов³, Н.Н. Кононов⁵, С.Г. Дорофеев⁶**

¹ОАО «НИИМЭ и Микрон» (г. Москва)

²ЗАО «НИИ материаловедения» (г. Москва)

³Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

⁴Физический институт им. П.Н. Лебедева

Российской академии наук (г. Москва)

⁵Институт общей физики им. А.М. Прохорова

Российской академии наук (г. Москва)

⁶Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Production of Silicon Nanoparticles for Use in Solar Cells

**B.G. Gribov¹, K.V. Zinov'ev¹, O.N. Kalashnik², N.N. Gerasimenko^{3,4},
D.I. Smirnov^{3,4}, V.N. Sukhanov³, N.N. Kononov⁵, S.G. Dorofeev⁶**

¹Molecular Electronics Research Institute and Mikron Plant, Moscow

²Research Institute of Materials Science and Technology, Moscow

³National Research University of Electronic Technology, Moscow

⁴The Lebedev Physical Institute of the RAS, Moscow

⁵Prokhorov General Physics Institute of the RAS, Moscow

⁶Lomonosov Moscow State University

Разработаны технологический процесс получения наночастиц кремния из монооксида кремния, позволяющий управлять размерами частиц в диапазоне 2–10 нм, а также методы нанесения покрытий из нанокремния на солнечные элементы. Исследовано влияние таких покрытий на эффективность солнечных элементов. Показано, что пленки из нанокремния характеризуются хорошими просветляющими и пассивирующими свойствами и могут успешно использоваться в технологии изготовления солнечных элементов.

Ключевые слова: наночастицы кремния; монооксид кремния; солнечные элементы; просветляющие покрытия.

The technological process for the production of silicon nanoparticles from silicon monoxide, which permits to control the particle size in the 2–10 nm

range, and the methods of nanosilicon coating for solar cells have been developed. It has been shown that the nanosilicon films are characterized by good anti-reflection and passivating properties and can be successfully used in the solar cell production technology.

Keywords: silicon nanoparticles; silicon monoxide; solar cells; anti-reflection coatings.

Введение. В настоящее время применение наноструктурированных материалов в солнечной энергетике является одним из самых перспективных путей снижения стоимости солнечных элементов и повышения их эффективности [1, 2]. Существует ряд экспериментальных и теоретических разработок по созданию новых солнечных элементов с улучшенными характеристиками на основе кремния. Однако такие солнечные элементы и необходимый нанокремний для них промышленно не производятся.

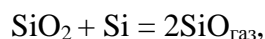
Для использования нанокремния в солнечной фотоэнергетике необходимо, чтобы наночастицы имели строго определенные размеры и микроструктуру, а также стабильную люминесценцию с высоким квантовым выходом. Следует обеспечить формирование качественных тонких пленок из нанокремния на поверхности солнечных элементов, что требует разработки оптимальных методов нанесения покрытий и контроля их свойств.

Цель настоящей работы – разработка технологического процесса получения нанокремния и методов формирования пленок из нанокремния при изготовлении солнечных элементов.

Получение и исследование наночастиц кремния. Разработан и исследован технологический процесс получения нанокремния, позволяющий производить в достаточном количестве наночастицы заданных размеров и микроструктуры [3, 4]. Процесс включает следующие основные стадии:

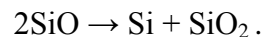
- 1) синтез твердого монооксида SiO;
- 2) диспропорционирование твердого SiO при термообработке;
- 3) выделение частиц кремния из продуктов термообработки SiO.

Первая стадия представляет собой химическую реакцию:



при которой кремний восстанавливает SiO₂ до монооксида кремния, а сам также окисляется до монооксида кремния. Эта реакция проходит в твердой фазе при температуре 1350 °С, а образующийся монооксид кремния сразу возгоняется и поступает в конденсатор для осаждения при температуре 400–600 °С. Осадок SiO представляет собой однородную стекловидную массу темно-коричневого цвета с аморфной структурой [5].

На второй стадии восстановление монооксида кремния до кремния происходит по реакции диспропорционирования за счет перераспределения атомов кислорода между молекулами SiO (без внешнего восстановителя). При нагревании выше 400 °С твердый монооксид кремния превращается в элементарный кремний и диоксид кремния:



Реакция проходит в твердой фазе на микроструктурном уровне. Мельчайшие частицы (кластеры Si и SiO₂) возникают в матрице монооксида кремния и при термообработке увеличиваются в размерах, но остаются связанными с матрицей SiO. Для выделения наночастиц кремния используют травление продукта состава Si-SiO₂-SiO в растворе плавиковой кислоты с последующей отмывкой и сушкой (третья стадия). При этом частицы SiO₂ и остатки матрицы SiO полностью удаляются.

Нанокремний из твердого монооксида кремния получают при температурах 800–1200 °С с учетом того, что изменение температуры непосредственно влияет на размеры частиц кремния и их структуру. Температура ниже 700 °С малоэффективна, так как близка к температуре осаждения SiO, а при температуре выше 1200 °С начинается спекание частиц Si и SiO₂.

Разработанный способ получения кремния высокой чистоты позволяет проводить эффективную очистку от примесей на всех стадиях процесса получения ультрадисперсного кремния. Так, при возгонке монооксида кремния часть менее летучих примесей остается в исходной шихте (Si + SiO₂), а при конденсации SiO из газовой фазы часть примесей не осаждается вместе с ним, а остается в газовой фазе и удаляется. Далее в процессе получения кремния часть примесей, имеющих в твердом монооксиде кремния, переходит в SiO₂ (поскольку они находятся в форме оксидов), а кремний дополнительно очищается от примесей. Очевидно, что совмещение процессов получения продукта с его очисткой от примесей дает возможность использовать в производстве нанокремния менее чистые сырьевые материалы и, соответственно, снижает производственные затраты.

Исследование наночастиц кремния проводилось методами порошковой дифрактометрии и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Результаты анализа образцов кремния методом порошковой дифрактометрии подтвердили, что кремний находится в кристаллической или аморфной фазе. Для определения размерных характеристик полученных наночастиц кремния использовался метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. В результате исследования большого числа образцов показано, что разработанный процесс получения нанокремния дает возможность варьировать размеры частиц и их структуру за счет изменения условий термообработки монооксида кремния. Диапазон регулирования размеров частиц составляет 5–20 нм, причем частицы размером 5–6 нм имеют низкую объемную долю (~ 50 %) и аморфную структуру [3, 4].

Наночастицы кремния для солнечных элементов. Для использования нанокремния в микроэлектронике и солнечных элементах (фотоэлектрических преобразователях) необходимо получать наночастицы размером менее 3 нм в объемной доле >80 %. Принципиальная возможность получения таких частиц прогнозировалась в работе [3], где рассматривается механизм реакции диспропорционирования SiO на ультрадисперсные кластеры кремния и SiO₂.

В таблице приведены зависимости размеров полученных наночастиц от температуры термической обработки. Длительная термообработка SiO при температурах менее 900 °С способствует процессу кристаллизации кластеров кремния при незначительном изменении их размеров. Из приведенных данных следует, что основное влияние на увеличение размера наночастиц оказывает повышение температуры процесса, что позволяет варьировать размеры от нескольких до десятков нанометров.

Влияние условий термообработки SiO на характеристики нанокристаллов Si

Температура, °С	Время, ч	Средний размер наночастиц, нм	Объемная доля наночастиц, %
800	9	2–3	80
850	6	3–4	80
950	3	6–8	50
1000	3	9–10	>50
1100	3	10–15	>50
1200	3	40–50	>50

Известно, что наноразмерный кремний может эффективно использоваться в качестве излучателя при производстве дисплеев, в оптоэлектронике и солнечной фотоэнергетике благодаря своим люминесцентным свойствам [2, 6]. Монокристаллический кремний является непрямозонным проводником и не люминесцирует в видимой области спектра при нормальных условиях. Кремний начинает люминесцировать в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра при соблюдении двух условий: размер наночастицы должен быть менее 8–10 нм для проявления квантово-размерного эффекта; должны отсутствовать оборванные связи на поверхности для снятия безызлучательной рекомбинации возбуждения.

Многочисленными экспериментальными и теоретическими исследованиями установлено, что когда размер кристалла нанокристаллического кремния становится меньше боровского радиуса экситона (~4,9 нм в макроскопических кристаллах кремния), возникают квантово-размерные ограничения, вызывающие изменение электронной структуры кремния [7]. Квантово-размерные эффекты появляются в виде сдвига полосы люминесценции в сторону высокой энергии. При увеличении размеров частиц от 2,5 до 9 нм энергия фотонов уменьшается от 1,6 до ~1,2 эВ, т.е. максимум полосы испускания сдвигается в длинноволновую область от 775 до 1000 нм. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными в настоящей работе. На рис. 1 приведены спектры люминесценции нескольких образцов нанокремния. Видно, что при увеличении размера частиц от 3–4 до 9–10 нм максимум полосы испускания сдвигается от 795 до 905 нм.

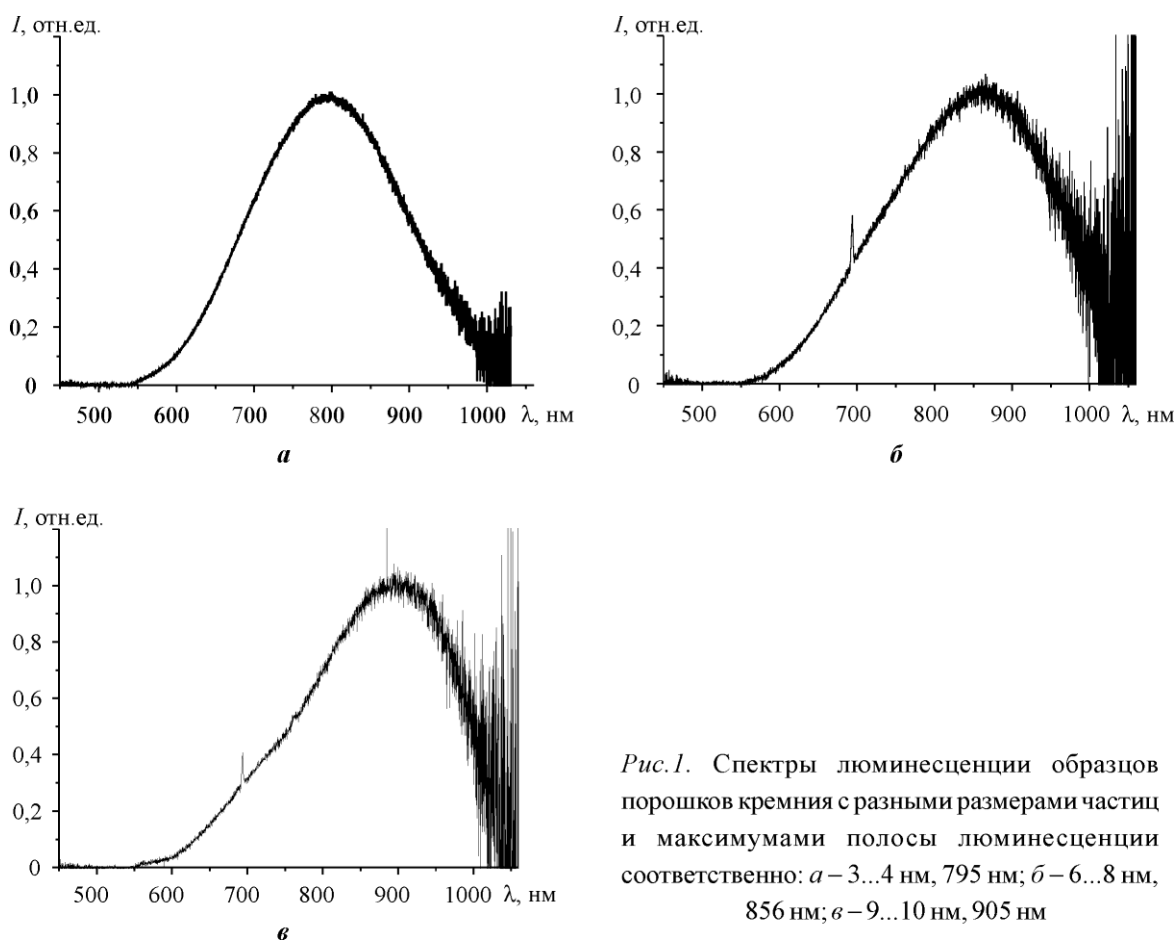


Рис. 1. Спектры люминесценции образцов порошков кремния с разными размерами частиц и максимумами полосы люминесценции соответственно: а – 3...4 нм, 795 нм; б – 6...8 нм, 856 нм; в – 9...10 нм, 905 нм

Таким образом, для использования нанокремния в солнечной фотоэнергетике необходимо четко определить условия термообработки (температуру и время) и травления оксида кремния с целью получения наночастиц кремния размером 6–7 нм и менее, вплоть до 3–4 нм. Получение стабильно люминесцирующих наночастиц кремния с высоким квантовым выходом люминесценции в широком диапазоне волн в течение длительного времени [6] является проблемой в настоящее время.

Известно, что характеристики люминесценции нанокремния связаны с размером наночастиц, а также с их формой и поверхностью. Люминесцентные свойства и стабильность кремниевых наноструктур и их зависимость от пассивации поверхности представляют важный научный и технологический интерес. Эффективным способом стабилизации поверхности частиц и их фотолюминесцирующих свойств является пришивка органического монослоя на водородно-насыщенную поверхность наночастиц путем реакции гидросилилирования [8].

В настоящей работе для повышения эффективности и стабильности фотолюминесценции поверхность синтезируемых наночастиц кремния подвергалась гидросилилированию, в результате которого метастабильные связи (Si–H) на поверхности наночастиц заменялись на устойчивые ковалентные связи (Si–C). Однако стабилизация частиц нужна не только для того, чтобы пассивировать оборванные связи на поверхности, являющиеся ловушками и центрами безызлучательной рекомбинации, но и чтобы обеспечить возможность образования золей – коллоидных растворов наночастиц в различных растворителях. Приготовление таких золей является очень важным этапом для исследования свойств наночастиц, особенно их фотолюминесценции, а также для нанесения покрытий (пленок) на различные объекты, в том числе и на солнечные элементы. Гидросилилирование и приготовление золей проводились по методике, описанной в работе [8]. В результате получены устойчивые золи нанокремния в таких растворителях, как толуол, хлороформ и гексан. Эти золи обеспечивают длительное хранение наночастиц кремния в инертной защитной среде и полную готовность к использованию в любое время. Именно золи нанокремния являлись исходными материалами для осаждения ультратонких пленок.

Существуют различные методы осаждения покрытий из золей: окунание, полив, пульверизация, центрифугирование, электрораспыление и др. Выбор наиболее пригодного метода проводится обычно экспериментально, по параметрам получающихся пленок. Опробованы три метода нанесения: с помощью центрифуги, создающей ускорение 2000 G, посредством высоковольтного электрораспыления и методом спин-коатинга.

Пленки, полученные в результате осаждения наночастиц Si из коллоидных растворов с помощью центрифуги, довольно неоднородны по толщине. Исследования, проведенные с помощью атомно-силового микроскопа, показали, что высота неоднородностей пленки изменяется в пределах 140 нм. Пленки, полученные в результате высоковольтного электрораспыления, обнаруживают существенно лучшую структуру. Во-первых, в них менее выражена островковость, характерная для пленок, осажденных в центрифуге, и, во-вторых, рельеф таких пленок более ровный, высоты неоднородностей изменяются в пределах 10 нм.

Метод спин-коатинга – это осаждение пленок на вращающуюся подложку. Несколько капель раствора (~0,5 мл) достаточно для получения пленки при скорости вращения 3000–4000 об./мин и времени 15–20 с. Растворитель при этом испаряется за несколько секунд.

Качество пленок нанокремния, нанесенных методом спин-коатинга, существенно зависит от числа слоев. Наилучшая однородность достигается при однослойном покры-

тии, а с увеличением наносимых слоев однородность существенно ухудшается. Преимущества метода спин-коатинга – простота и оперативность, поэтому он выбран как основной. Показана возможность формирования равномерных и однородных пленок толщиной 50–300 нм из зольей, содержащих наночастицы Si.

Размер частиц нанокремния не оказывал заметного влияния на равномерность и однородность пленок, а также на их адгезию к подложке. Не удалось обнаружить также зависимости плотности и пористости этих пленок от размера частиц, хотя совсем исключить такую зависимость нельзя. Если пленки состоят из наночастиц диаметром меньше 10 нм, их суммарные характеристики определяются не только свойствами вещества, из которого состоят наночастицы, но и свойствами атомов, находящихся на поверхности этих частиц [2, 9]. Другими словами, подобные пленки в среднем необходимо рассматривать как многокомпонентную среду, вклад в свойства которой дают ядра наночастиц, поверхностные атомы и молекулы, а также воздушные поры, являющиеся составной частью пленок. По-видимому, физические свойства таких пленок могут быть сходны со свойствами пленок на основе пористого кремния [9]. Поскольку морфология пленок нанокремния могла оказывать влияние на их оптические свойства, необходимо исследовать эти свойства для оценки пригодности в технологии солнечных элементов.

Известно, что оптические свойства пленок нанокремния зависят прежде всего от размеров нанокристаллов [2, 6], поэтому представляет интерес сравнение характеристик пленок с различным размером наночастиц. Для сравнения выбраны образцы нанокремния со значительной разницей в размерах, а именно 2,5 и 10 нм. Все операции по приготовлению зольей и нанесению пленок из этих образцов идентичны, что позволяет объективно оценить их характеристики применительно к солнечным элементам.

Солнечные элементы – фотоэлектрические преобразователи на основе монокристаллического кремния *p*-типа с диффузионным *p-n*-переходом и лицевой полированной поверхностью с тонким просветляющим покрытием (типа Ta₂O₅). Повышение эффективности таких элементов может быть достигнуто либо за счет увеличения поглощения света, либо за счет уменьшения токов утечки. Пленки нанокремния наносятся на лицевую сторону солнечных элементов (вместо просветляющего покрытия) и поэтому должны были иметь высокую антиотражающую способность и хорошую прозрачность в видимой области спектра.

Для того чтобы оценить величину отражения света от лицевой поверхности солнечного элемента, проведены измерения соответствующих спектров отражения (рис.2).

Из анализа кривых следует, что в области длин волн больше 450 нм отражение от чистой лицевой поверхности солнечного элемента и от поверхности монокристаллического кремния превышает 35 %. Нанесение пленки из частиц размером 10 нм уменьшает отражение до 4–9 %. Радикальное уменьшение отражения достигается при нанесении комбинированной пленки наночастиц размерами 2,5 и 10 нм. В этом случае отражение от лицевой поверхности солнечного элемента не превышает 4 %.

На рис.2 (кривая 5) показан спектр отражения от солнечного элемента со стандартным просветляющим покрытием, используемым для уменьшения световых потерь при промышленном производстве солнечных батарей. Из сравнения кривых 4 и 5 видно, что отражение от комбинированной пленки из наночастиц в отличие от стандартного просветляющего покрытия практически не меняется во всей области светового спектра. Отметим, что величина отражения в этой области либо существенно меньше, либо сравнима с отражением от стандартного покрытия.

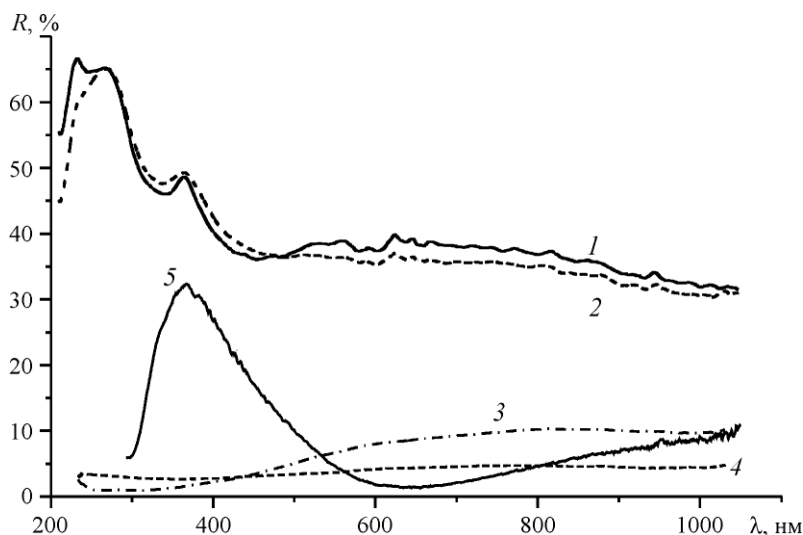


Рис.2. Спектры отражения света от лицевой поверхности солнечного элемента с различным покрытием: 1 – пластина кремния *p*-типа; 2 – чистая поверхность; 3 – пленка из наночастиц размером 10 нм; 4 – комбинированная пленка с размерами частиц 2,5 и 10 нм; 5 – стандартное просветляющее покрытие

Установлена степень прозрачности пленок для нанесения на лицевую поверхность солнечных элементов. Для этого проведены измерения аналогичных по составу и толщине пленок, нанесенных на покровные стекла фирмы «Витрум». Измеренные спектры пропускания представлены на рис.3. Из анализа приведенных зависимостей следует, что наименьшее пропускание достигается в области длин волн 340–350 нм, причем для излучения с длиной волны 463 нм оно составляет 80, 77 и 74 % (см. рис.3, кривые 1, 2, 3 соответственно). В диапазоне более длинных волн пропускание составляет 80–95 % для всех пленок.

Таким образом, пленки из наночастиц кремния достаточно прозрачны для падающего светового излучения и могут уменьшать величину отражения от лицевой поверхности солнечного элемента до 4 %.

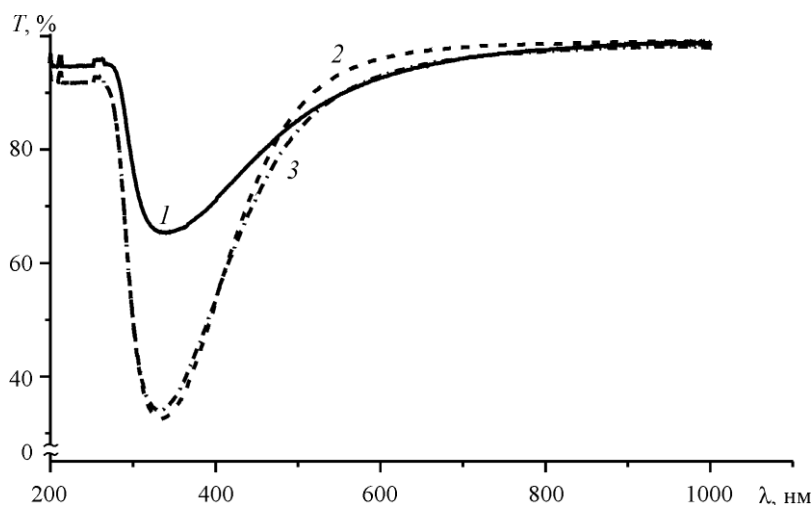


Рис.3. Спектры пропускания пленок из наночастиц кремния разных размеров, нанесенных на поверхность солнечного элемента: 1 – 10 нм; 2 – 2,5 нм; 3 – комбинированная пленка

Заключение. Полученные результаты показали пригодность пленок нанокремния для нанесения на серийно выпускаемые солнечные элементы с целью повышения их КПД. Специальные исследования, проводимые на таких солнечных элементах по стандартным методикам, позволили установить, что нанесение пленок из наночастиц кремния увеличивает КПД солнечных элементов на 12 %. При этом повышение эффективности преобразования (КПД) происходит за счет пассивации наночастицами дефектов на лицевой поверхности солнечного элемента и уменьшения отражения света от него. Более подробно результаты специальных исследований изложены в работе [10].

Литература

1. Nanosilicon / *Ed. V. Kumar*. – Elsevier Science. – 2nd ed. – 2016. – 464 p.
2. *Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А.* Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. – М.: Физматлит, 2011. – 648 с.
3. Выращивание нанокристаллического кремния из матрицы аморфного монооксида кремния / *Б.Г. Грибов, К.В. Зиновьев, О.Н. Калашник и др.* // Изв. вузов. Электроника. – 2012. – № 4. – С. 13–17.
4. Способ получения кремния высокой чистоты / *Б.Г. Грибов, К.В. Зиновьев, О.Н. Калашник и др.* // Патент РФ №2497753. – 2013. – Бюл. № 31.
5. Структура и фазовый состав монооксида кремния / *Б.Г. Грибов, К.В. Зиновьев, О.Н. Калашник и др.* // Изв. вузов. Электроника. – 2011. – №.4. – С. 3–8.
6. *Владимиров А.Г., Коровин С.Б., Пустовой В.И.* Люминесценция кремниевых наночастиц // Сб. тез. докл. Первого международного форума по нанотехнологиям «Rusnanotech-08». – М., 2008. – С. 767–769.
7. *Fujii M.* Optical properties of intrinsic and shallow impurity-doped silicon nanocrystals / Ed. By L. Pavesi, R. Turan // Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications. – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGa, 2010. – Ch. 3. – P. 43–68.
8. Нанокристаллический кремний, полученный из SiO / *С.Г. Дорофеев, Н.Н. Кононов, Г.В. Фетисов и др.* // Инженерный журнал «Нанотехника». – 2010. – № 3(20). – С. 3–12.
9. Диэлектрические и транспортные свойства тонких пленок, осажденных из золей, содержащих наночастицы кремния / *Н.Н. Кононов, С.Г. Дорофеев, А.А. Ищенко и др.* // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т.45. – Вып. 3. – С. 1068–1078.
10. Применение тонких пленок из наночастиц кремния для увеличения эффективности солнечных элементов / *С.Г. Дорофеев, Н.Н. Кононов, В.М. Звероловлев и др.* // ФТП. – 2014. – Т.48. – Вып.3. – С. 375–383.

Статья поступила
10 марта 2016 г.

Грибов Борис Георгиевич – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, советник генерального директора ОАО «НИИМЭ и Микрон» (г. Москва). *Область научных интересов:* электронное материаловедение – исследование, получение и применение особо чистых материалов.

Зиновьев Константин Владимирович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник ОАО «НИИМЭ и Микрон» (г. Москва). *Область научных интересов:* получение особо чистых материалов для солнечных элементов, восстановление летучих соединений кремния.

Калашник Олег Николаевич – доктор технических наук, старший научный сотрудник, начальник научно-производственной лаборатории ЗАО «НИИ материаловедения» (г. Москва). *Область научных интересов:* получение и применение особо чистых материалов в электронике.

Герасименко Николай Николаевич – доктор физико-математических наук, профессор, начальник лаборатории радиационных методов технологии и анализа МИЭТ, ведущий научный сотрудник лаборатории рентгенооптических методов ди-

агностики наноструктур ФИАН (г. Москва). *Область научных интересов:* ионная имплантация в полупроводники, процессы формирования структур (самоорганизация) в твердых телах при облучении.

Смирнов Дмитрий Игоревич – научный сотрудник лаборатории рентгенооптических методов диагностики наноструктур ФИАН (г. Москва), инженер лаборатории радиационных методов технологии и анализа МИЭТ. *Область научных интересов:* рентгеновские методы анализа многослойных наноструктур, радиационные процессы в твердотельных структурах.

Суханов Валерий Николаевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Научно-образовательного центра «Зондовая микроскопия и нанотехнология» МИЭТ. *Область научных интересов:* технология получения и методы контроля полупроводниковых материалов. **E-mail: suhi61@mail.ru**

Кононов Николай Николаевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (г. Москва). *Область научных интересов:* нанокремний, люминесценция, транспортные свойства.

Дорофеев Сергей Геннадиевич – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник химического факультета МГУ им. М.И. Ломоносова. *Область научных интересов:* нанокремний, легированные квантовые точки, люминесценция.

Информация для читателей журнала «Известия высших учебных заведений. Электроника»

Вы можете оформить подписку на 2017 г. в редакции с любого номера. Стоимость одного номера – 1000 руб. (с учетом всех налогов и почтовых расходов).

Адрес редакции: 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1, МИЭТ, комн. 7231.

Тел.: 8-499-734-62-05. E-mail: magazine@miee.ru

<http://www.miet.ru>