

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ
Національний університет «Львівська політехніка»

На правах рукопису

УДК 621.382+ 621.315.592 + 539.21; 539.216.2

ХРИПКО СЕРГІЙ ЛЕОНІДОВИЧ

**МОДИФІКУВАННЯ СТРУКТУР СИСТЕМИ КРЕМНІЙ - ПОРИСТИЙ
КРЕМНІЙ - НАНОРОЗМІРНІ ПЛІВКИ ОКСИДІВ
(SiO₂, SnO₂, ZnO) ДЛЯ ПРИСТРОЇВ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ**

05.27.06 – Технологія, обладнання та
виробництво електронної техніки

Дисертація на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Науковий консультант:
доктор технічних наук,
професор Левінзон Давід Іделевич

Львів – 2016

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. ТЕХНОЛОГІЧНІ НАПРЯМКИ ОДЕРЖАННЯ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ПРИЛАДОВИХ СТРУКТУР І АНАЛІЗ ЇХНІХ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ТА ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	21
1.1. Властивості низькорозмірних приладових структур із пористим кремнієм.....	23
1.2. Розгляд властивостей низькорозмірних приладових структур із кремнієвими нанокристаллами в діелектричних матрицях	28
1.3. Аналіз властивостей низькорозмірних приладових структур із тонкими провідними оксидами.....	40
Висновки до розділу 1	65
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ОДЕРЖАННЯ, ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ПРИЛАДОВИХ СТРУКТУР	67
2.1. Технології та методики створення низькорозмірних приладових структур	67
2.1.1. Технологія створення пористого кремнію	67
2.1.2. Методика створення системи SiO ₂ :n-Si	71
2.1.3. Технології створення тонких провідних оксидів для низькорозмірних структур.....	73
2.2. Методики дослідження нанорозмірних приладових структур	78
2.2.1. Методика дослідження параметрів пористого кремнію	78
2.2.2. Методика дослідження морфології поверхні плівок і структур	80
2.2.3. Методика розрахунку розмірів кристалітів за результатами вимірювання ширини дифракційних кривих	81
2.2.4. Методика дослідження оптичних властивостей нанокристалів методом комбінаційного розсіювання світла	82
2.2.5. Методика дослідження електричних властивостей нанокристалів .	87

2.2.6. Розрахунок ширини забороненої зони пористого кремнію з вимірювання спектрів фото-е.р.с.	88
2.3. Моделювання основних чинників, що впливають на ефективність перетворення енергії світла в низькорозмірних структурах.....	95
2.3.1. Моделювання поверхневої рекомбінації в $p-p^+$ переході кремнієвого фотоперетворювача.....	96
2.3.2. Моделювання параметрів перетворення енергії світла.....	99
2.4. Моделювання I-V та P-V характеристик фотоелектричного перетворювача на основі кремнію	110
2.4.1. Вплив послідовного (R_s) та шунтувального (R_{sh}) опору на характеристики сонячних елементів.....	115
2.4.2. Вплив температури та освітлення на характеристики СЕ	117
Висновки до розділу 2.....	120
РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРИНЦИПИ ОДЕРЖАННЯ ПОРИСТОГО КРЕМНІЮ ДЛЯ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР І ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МОДИФІКУВАННЯ ЙОГО ВЛАСТИВОСТЕЙ.....	122
3.1. Дослідження чинників впливу на технологічні процеси одержання пористого кремнію	122
3.1.1. Вплив складу травника на товщину та структуру шарів пористого кремнію.....	126
3.1.2. Вплив концентрації плавикової кислоти на товщину та структуру шарів пористого кремнію	129
3.1.3. Дослідження морфології пористого кремнію, створеного на поверхні високолегованого p^+ кремнію, від концентрації HF в електроліті	132
3.1.4. Дослідження морфології пористого кремнію, створеного на поверхні високолегованого p^+ кремнію, від концентрації HCl в електроліті.....	139
3.1.5. Вплив ізопропілового спирту на параметри шарів пористого кремнію.....	148
3.2. Аналіз та уточнення механізму дисоціації кремнію та створення пор на p^+ кремнії.....	153

3.2.1. Моделювання нанокластерного росту пористого кремнію	156
3.3. Дослідження оптичних властивостей пористого кремнію для світловипромінювальних структур	160
3.3.1. Вплив квантово-розмірних ефектів на форму ліній спектрів раманівського розсіяння	162
3.3.2. Деполяризація спектра люмінесценції пористого кремнію	169
Висновки до розділу 3	176
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ПЛІВКОВИХ ОКСИДІВ SiO_2, МОДИФІКОВАНИХ ІМПЛАНТОВАНИМ КРЕМНІЄМ	179
4.1. Моделювання процесів росту нанокристалів кремнію в нанорозмірній плівці системи $\text{SiO}_2:\text{Si}$ під впливом імплантації кремнію $^{28}\text{Si}^+$	179
4.2. Морфологія поверхні нанорозмірної плівки оксиду кремнію, модифікованої імплантованим кремнієм $^{28}\text{Si}^+$ у системі $\text{SiO}_2:\text{Si}$	182
4.3. Дослідження залежності фотолюмінісцентних властивостей нанокристалів кремнію від впливу імплантації кремнію $^{28}\text{Si}^+$ в системі $\text{SiO}_2:\text{Si}$	186
4.4. Дослідження залежності електролюмінесценції нанокристалів кремнію від впливу імплантації кремнію в системі $\text{SiO}_2:\text{Si}$	190
Висновки до розділу 4	194
РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ПЛІВКОВИХ ОКСИДІВ (SnO_2 ТА ZnO), МОДИФІКОВАНИХ ЛЕГУВАННЯМ F, Sb ТА Al	197
5.1. Дослідження морфології та механізмів зародкоутворення нанокристалів у низько-розмірному плівковому оксиді SnO_2	197
5.2. Дослідження властивостей низькорозмірних плівкових оксидів SnO_2 , модифікованих легуванням F та Sb	201
5.2.1. Електричні та оптичні властивості низькорозмірних плівкових оксидів SnO_2 , модифікованих легуванням сурмою	201

5.2.2. Електричні та оптичні властивості низькорозмірних плівкових оксидів SnO ₂ , модифікованих легуванням фтором	208
5.3. Дослідження морфології та структури низькорозмірного плівкового оксиду ZnO, створеного за технологією спреї-піролізу	213
5.4. Оптичні властивості низькорозмірних плівкових оксидів ZnO, створених за технологією спреї-піролізу	218
5.5. Електрофізичні та оптичні властивості низькорозмірних плівкових оксидів ZnO, модифікованих легуванням Al та Sb	220
5.5.1. Структурні та оптичні властивості плівкових оксидів ZnO, модифікованих легуванням алюмінієм	220
5.5.2. Електрофізичні властивості плівкових оксидів ZnO, модифікованих легуванням алюмінієм	227
5.5.3. Структурні, оптичні та електричні властивості плівкових оксидів ZnO, модифікованих легуванням сурмою	231
Висновки до розділу 5	234
РОЗДІЛ 6. ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНОСТІ МОДИФІКОВАНИХ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ПРИЛАДОВИХ СТРУКТУР	237
6.1. Дослідження електролюмінісцентних властивостей низькорозмірних світловипромінювальних структур, модифікованих пористим кремнієм ..	237
6.2. Дослідження електрофізичних властивостей низькорозмірних транзисторних структур, модифікованих пористим кремнієм	242
6.2.1. Моделювання механізму керування коефіцієнтом підсилення транзистора з квазінейтральною базою	242
6.2.2. Дослідження електрофізичних параметрів нанорозмірних транзисторних структур, модифікованих пористим кремнієм	249
6.3. Розробка сонячних елементів та дослідження їхніх електрофізичних властивостей	256

6.3.1. Розробка сонячних елементів з поверхневим текстурованням, антивідбивним покриттям – низькорозмірною плівковою оксиду та пористим кремнієм у якості гетеруючого шару	256
6.3.2. Розробка сонячних елементів з пористим кремнієм у якості антивідбивного покриття для сонячних елементів	262
Висновки до розділу 6.....	266
ВИСНОВКИ	268
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	272

ВСТУП

Актуальність теми. Одним із найперспективніших напрямів сучасної твердотільної електроніки є наноелектроніка, яка базується на специфічних електрофізичних ефектах, характерних для низькорозмірних приладових структур – двомірних, одномірних та нульмірних. Зниження симетрії або змінення морфології таких структур може сприяти модифікуванню їх оптичних та електрофізичних властивостей, а також появі таких, які не властиві об'ємним напівпровідникам.

Оскільки головним напівпровідниковим матеріалом електроніки є кремній, дослідження його наноструктурованого стану визначається як один із найактуальніших напрямів сучасної фізики, матеріалознавства і технології електронного приладобудування.

Відомо, що одним із найбільш поширених різновидів наноструктурованого кремнію є пористий кремній (далі – ПК), на якому ще в 90-х роках минулого століття була відкрита інтенсивна фотолюмінесценція у видимому діапазоні світла, недоступному для монокристалічного кремнію (далі – МК). ПК набув широкого застосування як основа для фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії, світлодіодів, сенсорних елементів, світловодів, тонкоплівкових польових транзисторів, кольорових дисплеїв тощо. Завдяки високій ефективності рекомбінаційного випромінювання, цей матеріал становить значний інтерес для оптоелектроніки, оскільки ширину його забороненої зони вдається «підлаштувати» під положення енергетичного максимуму у спектрі випромінювання, що надає можливість формування світловипромінювальних структур та утворювати оптичні інтегральні схеми в межах традиційної планарної кремнієвої технології.

Одним із основних недоліків ПК є певна нестабільність його люмінесцентних та електрофізичних характеристик. У сучасних наукових

публікаціях подано велику кількість результатів і спроб подолання пов'язаних з цим труднощів, проте модифікуванню низькорозмірних структур на основі ПК шляхом його поєднання з контактними мережами і гетеруючими або діелектричними шарами в єдину композицію, на наш погляд, приділено недостатньо уваги, що не дає змоги вважати зазначену проблему повністю вирішеною з теоретичної та практичної точок зору.

Вирішення цієї проблеми потребує ґрунтовного вивчення природи фізичних процесів у зазначених структурах, нових підходів до технології їх виготовлення та методик дослідження.

Як засвідчує проведений аналіз, приладові наноструктури на основі ПК доцільно модифікувати шляхом комбінування з оксидними шарами (далі – ОШ) типу ($\text{SiO}_2:\text{Si}$). Такі структури містять кремнієві нанокристаліти у діелектричних матрицях, тобто елементи з різною фрактальною розмірністю, і являють собою системи квантових точок у шарах SiO_2 на кремнієвій підкладці. Останніми роками розроблено чимало способів створення таких структур, серед яких найбільш перспективним є і залишається іонна імплантація кремнію в SiO_2 . Можливість їх практичного застосування залежно від розмірів та концентрації сформованих нанокристалів на сьогодні вже продемонстрована в удосконалених різновидах світловипромінювальних діодів та оптичних підсилювачів.

Серед перспективних напрямів слід виділити створення низькорозмірних гетероструктур з використанням нанорозмірної плівки оксиду (далі – НПО), що виступають у ролі широкозонних напівпровідників. Оскільки такі структури дуже чутливі до методів осадження, параметрів процесу синтезу, складу середовища тощо, виникають додаткові можливості модифікування їхніх властивостей і номенклатури. Найбільш цікавими як провідні матеріали є плівки оксидів InO_x , ZnO , SnO_2 , ITO , Ta_2O_5 тощо, для яких є характерним досить велике співвідношення площі поверхні до об'єму. Легування плівок тонких провідних оксидів дає можливість отримувати матеріали з більш широким набором характеристик внаслідок високого

світлового пропускання та задовільних електричних властивостей (питомий опір) при їх відносно невисокій собівартості. Одним із найбільш цікавих тонких провідних оксидів такого класу є діоксид олова та оксид цинку, які широко використовуються як прозорі провідні електроди та антивідбиттєві шари в сонячних елементах.

Однак до сьогодні не повністю вирішеною залишається проблема підвищення чутливості фотоелектричних перетворювачів шляхом застосування ефективних технологій виготовлення наноструктурованого кремнію, зокрема через управління залежністю ширини забороненої зони від умов електрохімічного травлення й утворення шарів наноструктурованого кремнію в локальних ділянках на поверхні кремнію, які використовуються для ізоляції низькорозмірних приладових структур. Це потребує проведення фундаментальних і прикладних досліджень з метою вивчення та вдосконалення механізмів створення наноструктурованого кремнію та формування щирокозонних тонких провідних оксидів як антивідбиттєвого покриття для сонячних елементів, а також встановлення залежності величини оптичної забороненої зони від хімічної природи і концентрації легуючих домішок для транзисторних, фото- та світловипромінювальних низькорозмірних приладових структур.

Все вищесказане зумовлює наукову й прикладну **актуальність проблеми**, вирішуваної в цій дисертаційній роботі, – розробку та впровадження нових технологічних підходів до виготовлення приладових структур на основі пористого кремнію завдяки встановленню механізмів та особливостей фізичних процесів, які визначають взаємозв'язок їх оптичних і морфологічних властивостей при формуванні нанорозмірних композицій і тонких провідних оксидів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає науковим напрямам діяльності Класичного приватного університету і виконувалась на кафедрі інформаційних технологій згідно з плановою тематикою науково-дослідних робіт: «Оптоелектронні

прилади на основі нанопоруватих сполук A^3B^5 » № держреєстрації 0110U002021 (2010-2012); «Комп'ютерна реалізація моделювання утворення наноструктур» № держреєстрації 0110U003956 (2013-2014); «Розробка технології отримання квантоворозмірних структур і наноструктурованих матеріалів та дослідження їх властивостей» № держреєстрації 0115U002261(2015-2017).

Результати досліджень увійшли в Інноваційний проект «Сонячні елементи майбутнього», який посів II місце й отримав премію Торгово-промислової палати України на Всеукраїнській виставці «Енергія – 2013».

Мета й завдання дослідження. Метою дослідження є розробка керованої технології отримання кремнієвих приладових структур з наперед заданими властивостями, які містять шари нанорозмірних плівок оксидів (SiO_2 , SnO_2 , ZnO) та шари пористого кремнію, що забезпечують підвищення ефективності й функціональності пристроїв електронної техніки.

Для досягнення поставленої мети було вирішено такі наукові **завдання**:

1. З'ясувати фізичні механізми процесів, які відбуваються в низьковимірних системах кремній – пористий кремній – нанорозмірні плівки оксидів (SiO_2 , SnO_2 , ZnO) при формуванні нанокристалітів у процесі їх модифікації шляхом електрохімічного травлення, іонної імплантації та спреї-піролізу.

2. Експериментально й теоретично дослідити причини та форми утворення нанокристалів кремнію під час електрохімічного розчинення поверхні в процесі їх росту й подальших термічних обробок, а також з'ясувати вплив морфології пористого кремнію на особливості електронних і фононних збуджень в наноструктурах та їх оптичні властивості.

3. Виявити закономірності механізмів, відповідальних за випромінювання нанокристалітів кремнію, введених у SiO_2 за допомогою іонної імплантації іонів $^{28}Si^+$ на різних етапах їх структурної трансформації, під час модифікації варіюванням різними технологічними параметрами.

4. Дослідити властивості нанорозмірних плівок оксидів (SiO_2 , SnO_2 , ZnO), отриманих методом спреї-піролізу, та вплив легування їх елементами V та VII групи періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва на структурні, електрофізичні й оптичні властивості.

5. Провести комплексне дослідження впливу різних чинників на електрофізичні, структурні й оптичні властивості розроблених та виготовлених низькорозмірних структур.

6. Розробити і виготовити напівпровідникові прилади (фотоперетворювальні елементи, транзисторні й світловипромінювальні структури тощо) та дослідити їх характеристики за допомогою як стандартного, так і спеціально розробленого обладнання.

Об'єктом дослідження є електрохімічні та хімічні методи формування пористого кремнію й нанорозмірних плівок оксидів для створення випромінювальних, антивідбиттєвих та гетеруючих шарів, а також технологія виготовлення транзисторних, світловипромінювальних структур і сонячних елементів.

Предметом дослідження є структури типу кремній – пористий кремній – нанорозмірні плівки оксидів кремнію, олова, цинку тощо для приладів електронної техніки.

Методи дослідження, які використані в роботі, включають: спектроскопію комбінаційного розсіювання світла (КРС), фотолюмінесценцію (ФЛ), оптичну мікроскопію, атомну силову мікроскопію (АСМ), растрову електронну мікроскопію (РЕМ), оптичне поглинання та електровідбивання (ЕВ), рентгеноструктурний аналіз (DRON-3М); рентгенівську дифрактометрію (РД), методи вимірювання електропровідності й ефекту Холла; методи вольт-амперних і вольт-фарадних характеристик; математичне й комп'ютерне моделювання та теоретичне моделювання, статистичну обробку результатів вимірювань тощо.

Наукова новизна одержаних результатів. У результаті комплексних досліджень фізичних властивостей наноструктур такі наукові результати:

1. На основі кремнієвої технології методами іонної імплантації кремнію в низькорозмірну оксидну плівку кремнію; легуванням фтором, сурмою та алюмінієм низькорозмірних оксидних плівок SnO_2 та ZnO ; анодуванням кремнію створено нові високоефективні елементи електронної техніки, а саме світловипромінювальні елементи для LED, транзисторні структури та сонячні елементи.

2. Встановлено основні закономірності початкового періоду електрохімічної обробки високолегованого $p^+-\text{Si}$ в електроліті з різною концентрацією фтористоводневої кислоти, які відрізняють реальний процес від загальноприйнятих уявлень про механізми дисоціації кремнію й формування пор, а саме: виявлено, що залежність швидкості росту товщини наноструктурованого кремнію має очікувано лінійний характер лише на первинних стадіях процесу поки концентрація кислоти не сягне межі 18%; далі в інтервалі 18–21% спостерігається зменшення швидкості росту кремнію та формування плівки аморфного кремнію, яке ймовірно пов'язане з утворенням вторинного атомарного кремнію внаслідок реакції диспропорціонування; при збільшенні концентрації кислоти в розчині від 21% процес осідання кремнію переноситься з стінок кристалітів на ділянки, де скупчуються дірки (переважно на дно пор і верхівки кристалітів), що зумовлює збільшення швидкості росту пористого кремнію внаслідок утворення додаткової густини струму; концентрація кислоти 18–21% відповідає перехідній ділянці від хімічної реакції пороутворення до реакції електрополірування.

3. Вперше на основі розв'язання одномірного рівняння неперервності для нерівноважних носіїв заряду з граничними умовами у стаціонарному випадку з використанням одержаних у роботі експериментальних значень довжини хвиль фотолюмінесценції встановлено аналітичну залежність ширини забороненої зони наноструктурованого кремнію від технологічних режимів анодування, що дало змогу забезпечити контрольованість процесу одержання пористого кремнію. Встановлено, що зміна густини струму

анодування від $10\text{mA}/\text{cm}^2$ до $40\text{mA}/\text{cm}^2$ призводить до збільшення ширини забороненої зони пористого кремнію від $1,86\text{eV}$ до $2,27\text{eV}$. Довжини хвиль фотолюмінесценції змінюються, відповідно, від $0,552\text{мкм}$ до $0,62\text{мкм}$.

4. На основі результатів досліджень методом КРС отримали подальший розвиток феноменологічні уявлення про морфологічні особливості побудови пористих композицій. Аналіз квантово-розмірних ефектів та випромінювальних процесів у пористому кремнії свідчить, що його морфологію доцільно розглядати як сукупність кристалітів, формування якої визначається ступенем легування матричного матеріалу, концентрацією кислоти в електроліті та температурою росту. Одержані плівки пористого кремнію характеризуються розвиненою мікроструктурою і складаються з кристалітів ниткоподібної ($8\text{--}10\text{ нм}$ у діаметрі) для p⁺-кремнію або близької до сферичної форми ($5\text{--}7\text{ нм}$ у діаметрі) для p-кремнію.

5. Уточнено наукові дані щодо залежності люмінесцентних властивостей низькорозмірної приладової структури $\text{SiO}_2:\text{Si}$, яка містить у шарі SiO_2 надлишковий кремній, від концентрації введеного іонною імплантацією $^{28}\text{Si}^+$ в інтервалі доз від 10^{15} до 10^{18} см^{-2} при температурах відпалу $1100\text{ }^\circ\text{C}$ й $1150\text{ }^\circ\text{C}$. Немонотонне змінювання інтенсивності квантово-розмірної фотолюмінесценції при $700\text{--}900\text{ нм}$ від концентрації кремнію в твердому розчині $\text{SiO}_2:\text{Si}$ пов'язано зі зростанням кількості нанокристалів кремнію та їх коалесценцією при великих дозах і супроводжується збільшенням їх розміру, що призводить до падіння інтенсивності фотолюмінесценції.

6. Набула подальшого розвитку технологія виготовлення плівок тонких провідних оксидів $\text{SnO}_2:\text{F}$ з використанням методу спреї-піролізу спиртового розчину на основі SnCl_4 . Зростання кількості іонів фтору у розчині спричинює падіння величини опору плівки, оскільки фтор у кристалічній ґратці $\text{SnO}_2:\text{F}$ заміщується аніонами O^{2-} , які сприяють утворенню додаткової кількості вільних електронів. Додаткові атоми фтору при цьому не займають відповідні фіксовані положення у вузлах ґратки SnO_2 і, таким чином, не

провокують появу додаткових електронів та збільшують розупорядкованість ґратки, утворюючи локальні рівні захоплення носіїв заряду, що й призводить до зростання електричного опору плівок. Отримано плівки завтовшки 600 нм, які мають покращені значення електрооптичних параметрів: поверхневий опір – 1,85 Ом/кв, питомий опір – 2,4 Ом·см, рухомість носіїв – 37 см²/(В·с), концентрацію носіїв – $5 \cdot 10^{21}$ см⁻³, оптичне пропускання – 85%.

7. Вперше проведено модифікування нанорозмірних плівок оксидів SiO₂, SnO₂, ZnO шляхом інкорпорування в їхню структуру провідних та ізоляційних, плівок і контрольованого легування елементами III–V групи таблиці елементів Д.І. Менделєєва у процесі вирощування з газової фази методом спрею-піролізу та іонного легування підкладки.

8. Вперше встановлено залежність інтенсивності фотолюмінесценції від дози імплантації ²⁸Si⁺ і температури відпалу на основі розробленої математичної моделі, яка враховує сучасні уявлення про гомогенний розпад пересиченого твердого розчину, а також ефект коалесценції нанокристалів і залежність ймовірності міжзонної випромінювальної рекомбінації у квантових точках кремнію від їх розміру. Спектри інтенсивності фотолюмінесценції для температур відпалу 1100 °С та 1150 °С і доз імплантації іонів кремнію в діапазоні від 10¹⁶–10¹⁸ см⁻² мають симетричний вигляд, а їх максимуми розташовані в межах довжин хвиль 740–870 нм (1,42–1,67eВ). Показано можливість точного дозування впроваджених атомів домішки, що дає змогу вправно керувати профілем їх розподілу по глибині підкладки.

9. Для прогнозування електричних характеристик сонячного елемента розроблена математична модель, яка за допомогою пакету Matlab дає змогу встановити залежності його електричних характеристик від зовнішніх умов, температури та сонячної інсоляції, а також від зміни параметрів моделі діода, послідовного та шунтувального опорів.

10. Вперше розроблено й технологічно забезпечено створення нових типів приладових структур, а саме сонячних елементів кремній – пористий

кремній – нанорозмірна плівка оксиду (SnO_2 , ZnO), легованих металами (F, Sb, Al), та встановлено, що ефективність коефіцієнта їх корисної дії сягає досить високих значень (до 16% завдяки керуванню відбивальною та поглинальною властивостями плівок оксидів і до 17% за рахунок додаткового гетерувального ефекту пористого кремнію). При освітленні 100 мВт/см^2 вони характеризуються такими параметрами: $I_{\text{кз}} = 36,3 \text{ мА/см}^2$ $U_{\text{хх}} = 615 \text{ мВ}$ $FF = 79,3$ $\text{ККД} = 17,4\%$.

11. Розроблено нові види елементів мікроелектроніки, а саме транзисторні структури кремній – пористий кремній – нанорозмірна плівка SiO_2 , модифіковані хімічним травленням кремнію в травнику на основі розчину фтористоводневої та соляної кислоти з додаванням органічних сполук, що забезпечує зміну форми пор та процесу травлення. Встановлено, що при варіюванні питомої ваги пористого кремнію від $0,8 \text{ г/см}^3$ до $1,4 \text{ г/см}^3$ густина структурних дефектів в актуальній зоні транзисторної структури зменшується від 10^5 см^{-2} до 10 см^{-2} , що приводить до покращення основних показників якості транзистора: час життя неосновних носіїв заряду становить 50–70 мкс, напруга пробою колектор-база – 22–24 В, напруга пробою емітер-база – 7–9 В.

12. На основі одержаних модифікованих приладових структур пористого кремнію розроблено світловипромінювальні елементи для LED, зокрема, типу кремній – пористий кремній – нанорозмірна плівка оксиду (SiO_2). Показано, що вони характеризуються розширеним спектром електролюмінесценції від 500 до 900 нм при густині струму до 1 А/см^2 , що досягається шляхом керування електролюмінесцентними параметрами пористого кремнію та додатковій випромінювальній рекомбінації носіїв заряду на центрах захоплення в забороненій зоні пористого кремнію завдяки збільшеному квантовому виходу. Показана можливість створення світловипромінювальної структури в межах єдиної традиційної технології мікроелектроніки, що забезпечує проектування та виробництво оптоелектронних інтегральних схем.

Практичне значення одержаних результатів дисертації полягає в такому:

– розроблено принципи побудови і технології виготовлення низькорозмірних приладових структур на основі модифікованого пористого кремнію, які мають задовільні якісні та експлуатаційні характеристики при подальшому їх використанні в нано- й оптоелектронних пристроях;

– визначено технологічні режими отримання плівок тонких провідних оксидів SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ та $\text{SnO}_2:\text{F}$, які забезпечують їх високу прозорість й електропровідність;

– розроблено та виготовлено устаткування для проведення процесу спреї-піролізу, яке в умовах серійного виробництва дає змогу покращити однорідність і відтворюваність параметрів тонких плівок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ та $\text{SnO}_2:\text{F}$, SnO_2 на підкладках діаметром 100 мм, а також зменшити ефект охолодження підкладки під час осадження;

– розроблено технологічний маршрут виготовлення сонячних елементів, який включає процеси осадження плівки тонкого провідного оксиду SnO_2 , легованої фтором, на фронтальну поверхню та формування наноструктурованого кремнію на тильному боці кремнієвої пластини.

Практичні рекомендації дисертації впроваджені у виробництво (ТОВ «Елемент-Перетворювач»; ЧП «Науково-виробнича комерційна фірма «Екотех», ДП ВАТ «Концерн-Електрон» науково-виробничого підприємства «Карат») і в навчальний процес (Класичний приватний університет, м. Запоріжжя; Бердянський державний педагогічний університет, м. Бердянськ), що підтверджено відповідними актами.

Новизна практичних розробок захищена низкою патентів України.

Достовірність та обґрунтованість поданих у дисертації наукових положень, результатів і висновків підтверджується коректною і реальною постановкою завдань та застосуванням сучасних високоточних методик проведення експерименту, а також дотриманням необхідних вимог з їх метрологічного забезпечення. Теоретичні й експериментальні результати

досить добре узгоджуються з даними інших авторів, розроблені математичні моделі відповідають вимогам адекватності.

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертації, що визначають її зміст і висновки, одержані та сформульовані автором самостійно. З праць, опублікованих у співавторстві, використано лише ті наукові положення, що належать особисто здобувачеві. Автором здійснено постановку всіх конкретних завдань, вибір об'єктів, обрано й обґрунтовано методи дослідження, проведено більшість експериментів з оптичних вимірювань, опрацьовано й інтерпретовано результати дослідження та підготовлено матеріали для публікації. Особистий внесок автора визначено у його публікаціях.

У працях, опублікованих у співавторстві, здобувачу належить наступне: постановка завдання та безпосереднє керівництво і виконання досліджень, зокрема виготовлення дослідних зразків, розробка й виготовлення пристроїв для електрохімічного травлення кремнію та ефективного контролю температури електроліту, а саме неперервного відновлення його концентрації поблизу поверхні кремнієвого зразка й контролю за топографічними особливостями рельєфу поверхні пористого кремнію [245, 339], розробка технології електрохімічного травлення в розчині з соляною кислотою та інтерпретація й узагальнення результатів впливу присутності кислоти в розчині на механізми утворення пористого кремнію [249]. Автором виконано вимірювання спектрів фото-Е.Р.С та розрахунок ширини забороненої зони пористого кремнію [222], надано інтерпретацію і узагальнено результати поляризації люмінесценції на виготовлених зразках пористого кремнію [272].

Визначальний внесок належить автору у постановку завдання та безпосереднє керівництво дослідженням, зокрема розробку способу отримання плівок SnO_2 методом спреї-піролізу, модифікованих легуванням фтором [296]. Безпосередньо ним виконано дослідження структурних, електричних і оптичних властивостей нелегованих плівок ZnO [300, 303], електричних та оптичних властивостей плівок SnO_2 , модифікованих

легуванням Sb [290] та легуванням F [297, 298, 299] отриманих методом пульверизації, а також надано інтерпретацію й узагальнення результатів при підготовці відповідних публікацій.

Автору належить: обґрунтування і розробка моделі виникнення аномальної шорсткості поверхні тонких плівок в процесі їх росту [293], створення комп'ютерної моделі травлення поверхні та утворення пористої структури [258, 259], постановку завдання та безпосереднє керівництво моделюванням: кластерного росту пористих структур [261, 263], впливу густини заряду в емітерному переході [321], електричних характеристик фотоперетворювачів [243], методу розрахунку параметрів сонячних елементів [242].

Основоположна роль належить автору у постановці завдання та безпосередньому керівництві дослідженнями, зокрема у розробці технології отримання сонячних елементів на пористому кремнії [335, 337], в інтерпретації й узагальненні результатів дослідження низькорозмірних структур на основі пористого кремнію [334] та параметрів сонячних елементів [5, 34, 249, 336], у розробці технології створення пористого кремнію в прихованих шарах та у дослідженні його впливу на електрофізичні параметри транзисторних структур [319], а також в інтерпретації результатів та написанні статей.

Основну частину результатів автором було оприлюднено на вітчизняних і міжнародних конференціях, семінарах наукових установ та нарадах.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації опубліковано у провідних вітчизняних та зарубіжних профільних періодичних виданнях, а основні результати доповідались та обговорювалися на конференціях, серед них:

- IX International Conference on the Physics and Technology of Thin Films ICPTTF (Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2005); II Международная конференция «Наноразмерные системы строение – свойства – технологии» НАНСИС–2007

(Україна, г. Київ, 2007 г.); XVIII Міжнародна наукова конференція студентів і молодих учених «НАУКА І ВИЩА ОСВІТА» (Україна, м. Запоріжжя, 2007 р.); III Міжнародна конференція «Матеріали електронної техніки та технології» METIT-3 (Україна, м. Кременчук, 2008 р.); IV Міжнародна наукова конференція «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- і наноструктур» (Україна, м. Харків, 2008 р.); III Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» SEMST-3 (Україна, м. Одеса, 2008 р.); XVIII Міжнародна наукова конференція студентів і молодих учених «НАУКА І ВИЩА ОСВІТА» (Україна, м. Запоріжжя, 2008 р.); XXIX Международная научно-техническая конференция «Электроника и нанотехнологии» (Україна, м. Київ, 2009 р.); III Всеукраїнська науково-технічна конференція молодих учених та студентів «Інформаційні технології в економічних та технічних системах» ITETS (Україна, м. Кременчук, 2009 р.); IV Українська конференція з фізики напівпровідників УНКФП-4 (Україна, м. Запоріжжя, 2009 р.); XXX Международная научно-техническая конференция «Электроника и нанотехнологии» (Україна, м. Київ, 2010 р.); XVIII Міжнародна наукова конференція студентів і молодих учених «НАУКА І ВИЩА ОСВІТА» (Україна, м. Запоріжжя, 2010 р.); International Conference on Electronics and Nanotechnology ELNANO (Ukraine, Kyiv, 2011); II International-Science conference «Computing/Computer Science, Education, Teaching Education» (Georgia, Batumi, 2012); II Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» НМІФТ-2013 (Україна, м. Кременчук, 2013 р.); IV Міжнародна науково-практична конференція «Системний аналіз. Інформатика. Управління» САІУ-2013 (Україна, м. Запоріжжя, 2013 р.); XIV Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Україна, м. Івано-Франківськ, 2013 р.); XVIII Міжнародна наукова конференція студентів і молодих учених «НАУКА І ВИЩА ОСВІТА» (Україна, м. Запоріжжя, 2014 р.); Международная научная конференция «Наноструктурные материалы

Беларусь – Россия – Украина» (НАНО-2016) (Беларусь, м. Минск, 2016 р.).
VII Українська конференція з фізики напівпровідників УНКФП-7 (Україна,
м. Дніпро, 2016 р.);

Результати роботи періодично доповідалися й обговорювалися на наукових конференціях та семінарах Класичного приватного університету та Запорізького регіонального наукового семінару НАНУ з фізики, технології та технічних застосувань напівпровідників.

Публікації. Зміст дисертації викладений у 57 друкованих працях, зокрема 25 у спеціалізованих наукових фахових виданнях, 8 – у журналах, які включені до міжнародних науково-метричних баз, у трьох монографіях, 4 патентах та 20 матеріалах конференцій.

Структура й обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, оглядового розділу та шести розділів оригінальних досліджень, висновків, списку використаних джерел. Повний обсяг дисертації – 303 сторінки, із них основний текст займає 271 сторінок, список використаної літератури (339 найменувань) – 32 сторінок. Робота включає 124 рисунка, 25 таблиць.

РОЗДІЛ 1. ТЕХНОЛОГІЧНІ НАПРЯМКИ ОДЕРЖАННЯ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ПРИЛАДОВИХ СТРУКТУР І АНАЛІЗ ЇХНІХ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ТА ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Під час формування низькорозмірних напівпровідникових структур зростає актуальність квантово-розмірних ефектів, які певним чином впливають на їхні фізичні властивості. Змінюючи геометричні розміри та конфігурацію нанооб'єктів у таких структурах, можна керувати характеристиками створюваних активних елементів..

На сьогодні опубліковано результати численних досліджень [100-132], де йдеться про вплив розмірів наночастинок на фізичні властивості металів, напівпровідникових кристалів, тонких плівок тощо, який має місце, коли ефективна маса електронів близька до маси m_0 вільних електронів. При цьому енергія Фермі (кінетична енергія) дорівнює кільком еВ, а довжина хвилі становить 0, 1-1 нм. У напівпровідникових наноструктурах електричні характеристики залежать від розміру та геометричної форми кристалів: чим менший їхній розмір, тим більшою є відстань між енергетичними рівнями. Коли енергія Фермі приблизно дорівнює 0, 1 еВ, а довжина хвилі визначається як $h/\sqrt{2m_{ef}E^*}$, на перший план виходять квантові ефекти, які впливають на магнітні й оптичні властивості. Це пояснюється тим, що в металів і напівпровідників енергія міжатомної і міжмолекулярної взаємодії більша, ніж для ван-дер-ваальсових і молекулярних кристалів.

Експериментальні дані, наведені в зазначених вище публікаціях, свідчать про збільшення електроопору зі зменшенням розміру наночастинок. Діапазон значень електроопору для нанотрубок є доволі широким, а величина його залежить від кута згортання, а також від діаметра трубок.

Однак чітко пояснити електричні властивості наповнених нанотрубок і гібридних композитних наноматеріалів виключно з цих позицій вкрай складно, оскільки треба враховувати те, що при критичному зменшенні

розмірів кристалів квантово-розмірні ефекти призводять до осцилюючого характеру розмірних залежностей електричних властивостей, що необхідно враховувати, розробляючи нанопристрої. Хоча в більшості публікацій результати дослідження оптичних властивостей металевих і напівпровідникових наночастинок та наноплівочок викладено доволі докладно, в них немає однозначної інформації про їхні розмірні залежності.

Для потреб електроніки, яка базується на кремнієвій планарній технології, необхідно впроваджувати нові функціональні принципи та розвивати нові технології, спрямовані на збільшення швидкодії мікросхем і зменшення топологічного розміру активних елементів, розповсюджуючи їх на створення кремнієвих ефективних випромінювачів і детекторів світла. Деякі з цих приладових структур були реалізовані на основі напівпровідників типу A^3B^5 , оскільки для них добре відома зонна структура та визначені ефективні маси носіїв заряду.

Також треба враховувати, що перехід від макроструктури до наноструктури напівпровідників призводить до збільшення ширини забороненої зони через зниження верхнього енергетичного рівня валентної зони та підвищення нижнього розмірного рівня в зоні провідності [27].

Взаємозв'язок між електронною будовою та особливостями структури особливо яскраво виявляється для нанотрубок. Якщо нанокompозити складаються з фаз із різною енергією Фермі (комбінації діркових та електронних напівпровідників, металів і напівпровідників), це розширює можливості варіювання їхньої електронної будови. Саме тому можна керувати фізико-хімічними властивостями нанокompозитів, розміщуючи їх у зовнішньому електричному полі та викликаючи цим виникнення надлишкового заряду.

Деяка нестабільність наноструктур, як показують експериментальні дослідження [102], пояснюється тим, що для них характерним є певне відхилення від стану рівноваги внаслідок поверхневих і об'ємних флуктуацій, які визначають закономірності самоорганізації, тобто спонтанного утворення

та розвитку структури в момент біфуркації. Відомі на сьогоднішній день дані не дають можливості визначити загальні принципи створення стабільних наноструктур.

Отже, актуальною стає проблема розроблення науково обґрунтованих підходів до створення промислових технологій керування стабільністю наноструктур з урахуванням процесів їх самоорганізації, а також інших технологічних, експлуатаційних та економічних чинників.

1.1. Властивості низькорозмірних приладових структур із пористим кремнієм

Перше повідомлення про створення системи пор у монокристалічному кремнії за допомогою низки електрохімічних реакцій засвідчило про появу нового класу матеріалу – пористого кремнію (ПК) і привернуло до нього увагу дослідників [1]. Надалі інтерес до ПК значно зріс, завдяки його різноманітному використанню в електроніці, наприклад, для створення повної діелектричної ізоляції елементів ІС [2, 3], для гетерування точкових дефектів, як низькоомної ділянки високовольтних транзисторів, для створення поглинальної поверхні в сонячних елементах [4, 5, 6], в інтегральних оптичних хвильоводах [7], як детекторів надвисокочастотного електромагнітного випромінювання [8], як фазочутливих сенсорів [9] тощо. Відкриття ефекту фотолюмінесценції в ПК при кімнатній температурі [10] і перспектива його використання в оптоелектроніці викликали неабияку увагу серед значної кількості дослідників, які вивчали властивості ПК, одержаного за допомогою електрохімічного анодування [11].

Плівки ПК, одержані за допомогою електрохімічного травлення, являють собою складний за структурною будовою матеріал, для якого такі фізичні параметри як розмір пор, об'ємна пористість, товщина пористого шару тощо є фундаментальними і визначаються умовами виготовлення:

густиною струму, складом травника, часом травлення, рівнем освітлення, властивостями кремнію тощо [12]. У цих роботах повідомляється про дослідження морфології, товщини, пористості та оптичних властивостей шарів ПК, виготовлених у звичайних спиртово-водних розчинах на основі HF.

З погляду визначення механізмів пороутворення, ланцюга та напрямку хімічних реакцій (електрополірування – перехідна ділянка – пороутворення), а також оцінювання кількісних параметрів рельєфу поверхні, товщини та пористості ПК, особливо важливим стає дослідження процесів пороутворення саме на первинному етапі електрохімічного розчинення, який триває протягом перших декількох секунд. Результати цих досліджень можуть бути використані, зокрема, для одержання нанорозмірних багат шарових поруватих структур під час створення дифракційних ґраток [13].

Значна кількість досліджень з технології та вивчення властивостей ПК здійснюється з використанням традиційних компонентів електроліту HF:H₂O:C₂H₅OH протягом тривалого часу анодування (1хв. – 2 год.).[23]

Автори [24] проводили дослідження деградації ФЛ плівок ПК завтовшки 10-20 мкм, одержаного на слабологованому кремнії в електроліті на основі HF:HCl:C₂H₅OH. На цих матеріалах відзначається підвищення сигналу фотолюмінесценції до рівня, на 2 порядки вищого порівняно з плівками, одержаними за традиційною методикою анодного травлення, та наближення форми сигналу фотолюмінесценції до гаусової, що пов'язано з дотриманням оптимальних технологічних параметрів, які відповідають за товщину та розмір пор, під час отримання ПК. Ці умови, а саме, використання HCl сприяють формуванню структури ПК у вигляді системи протяжних орієнтованих нанокристалів, поверхня яких пасивована тонким шаром SiO₂, який значно зменшує кількість центрів безвипромінювальної рекомбінації.

Пористий кремній, який був уперше описаний у роботах Ухліра А. і Тернера Д. [1, 14] належить до класу напівпровідникових матеріалів зі специфічними та різноманітними властивостями, які залежать від рівня пористості, морфології та характерних розмірів пор.

Ми вважаємо, що ПК може розглядатись як кремнієвий матеріал, який має мережу порожнин. Нанорозмірні порожнини в об'ємі кремнію – це губкоподібна система пор і каналів, оточена сукупністю стовбчастих кремнієвих нанодротів. Фізичні властивості ПК визначаються формою та діаметром пор, товщиною та фазовим складом кремнію, морфологією та мікроструктурою кремнію у сформованому поруватому шарі. Ці параметри залежать від умов виготовлення ПК: густини струму анодування, температури, освітленості, кристалічної орієнтації кремнію, типу та рівня легування кремнію тощо. Додамо, що досягнення необхідних значень вищезазначених параметрів може здійснюватися цілком контрольованим способом. Якщо характерні розміри кремнієвих дотів менші за декілька нанометрів, виникають різноманітні квантово-розмірні ефекти, які надають ПК ще більшої привабливості для досліджень та застосувань.

Різноманітність характеристик ПК робить цей матеріал популярним серед науковців і технологів протягом останніх п'ятнадцяти років.

У 1971 році Ватанабе та Сакаї [15] продемонстрували перше застосування ПК в електроніці, реалізувавши так званий процес повної ізоляції активних елементів ІС окисдованим пористим кремнієм (FIPOS). Пізніше були відкриті нові напрямки використання ПК, наприклад, у технології кремній-на-ізоляторі [16], у технології кремній-на-сапфірі та для створення прихованих металевих шарів [17].

Відкриття Кенхемом Л. [10] у 1990 р. фотолюмінесценції ПК при кімнатній температурі знову збільшило науковий інтерес до ПК внаслідок його великого потенціалу для застосування в оптоелектроніці. За декілька років кількість публікацій значно збільшилось, однак не стільки за рахунок робіт, пов'язаних із технологіями виготовлення ПК, скільки завдяки дослідженням його фізичних і хімічних властивостей та розширенню галузей застосування.

Проте згодом було виявлено серйозний недолік ПК, яким є його старіння через поступове спонтанне окислення. Вперше про цей ефект було

згадано в роботі [18], а пізніше, в роботі [19] було розкрито механізм процесу старіння як повільного хімічного перетворення поверхні пор у природний оксид кремнію. Внаслідок ефекту старіння структурні та оптичні властивості ПК змінюються під час тривалого зберігання [20, 21]. Для запобігання цьому ефекту було запропоновано декілька варіантів окислення (хімічне, анодне сухе, вологе) [22]. Часткове та повне окисдування ПК використовується під час виготовлення оптичних хвилеводів, фотодетекторів, діелектричних фільтрів та фотолюмінісцентних компонентів.

Основною сферою застосування ПК є фотоелектричні перетворювачі сонячної енергії (сонячні елементи), які належать до альтернативних джерел енергії, темпи світового розвитку яких зростають щорічно приблизно на 15% [23].

Зростання цього сегмента світового ринку зараз можна порівняти тільки з ростом комп'ютерного ринку та ринку телекомунікаційних послуг. Об'єм виробництва сонячних елементів і сонячних батарей на основі монокристалічного кремнію забезпечив наприкінці 1900-х та на початку 2000-х років 80% приросту ринку виробництва [24]. Згідно з прогнозом розвитку сонячної енергетики в період 2000-2030 рр. очікується зростання потужностей виробництва від 1 ГВт до 655 ГВт [25]. Інтенсифікація виробництва фотоелектричних перетворювачів обумовлена трьома головними причинами: по-перше, можливістю їх розміщення майже в будь-якій точці земної поверхні, де географічний розподіл середніх надходжень сонячної енергії та розсіяної радіації за рік міститься в межах $6,3 \cdot 10^2 - 2,5 \cdot 10^3$ Дж/см² [26]; по-друге, довготривалою невичерпністю сонячної радіації [27]; по-третє, екологічною чистотою. Сучасний розвиток технологій виготовлення фотоперетворювачів сконцентрований у напрямках досягнення максимальної (рекордної) ефективності без урахування витрат на отримання результату та забезпечення високої ефективності при відносно невисокій собівартості [28].

Традиційні вимоги до сонячних елементів для наземного користування впродовж багатьох років залишаються незмінними [29]: висока ефективність,

технологічність, надійність, рентабельність. Кристалічний кремній залишається домінуючим матеріалом фотоенергетики. Він є одним з найбільш вивчених матеріалів і другим за розповсюдженістю в природі (після кисню). Виготовлення кремнієвих фотоперетворювачів базується на технологічних засадах, відпрацьованих у промисловій мікроелектроніці й адаптованих до специфіки фотовольтаїки.

Мінімізація оптичних втрат у сонячних елементах сприяє покращенню їхньої ефективності. Поверхня монокристалічного кремнію при нормальному падінні сонячного випромінювання в діапазоні 0,4 – 1,2 мкм з енергією фотонів $h\nu > E_g$, де $E_g = 1,12 \text{ eV}$ – ширина забороненої зони кремнію, відбиває майже 30% випромінювання [30].

Для забезпечення зменшення втрат внаслідок відбивання світла використовують різні конструктивні та технологічні рішення. Найпоширенішими з них є такі: утворення поверхні зі спонтанним або періодичним мікрорельєфом, нанесення на поверхню напівпровідника антивідбивного покриття, формування на поверхні напівпровідника шару текстурованого матеріалу аналогічного складу [31]. Відомо також, що використання шарів пористого кремнію, створених на поверхні монокристалічного кремнію, сприяє значному зменшенню оптичних втрат, внаслідок їхніх антивідбивних властивостей [32, 33, 34, 35].

Як уже зазначалося вище, пористий кремній – це прямозонний напівпровідник із забороненою зоною завширшки 2-3 eV, який складається з мікрокристалітів стовбчастої чи сферичної форми діаметром від 2 до 9 нм [36]. Прямі вимірювання на вільних плівках пористого кремнію дають значення питомого опору майже $10^7 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ та дрейфових рухливостей електронів і дірок 10^{-1} та $10^{-3} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, відповідно [37]. Показник заломлення залежить від товщини та пористості та лежить у діапазоні 1,60-2,0 [269, 38].

Широко досліджується ПК та його характеристики, зокрема структура та розмір пор, кристалічність і взаємозв'язок цих характеристик з

фотолюмінісценцією, залежно від різноманітних методів його отримання для того, щоб краще зрозуміти його фізичні властивості [39, 40, 41, 42].

Перелік галузей застосування ПК, які ґрунтуються на нових ідеях, останнім часом значно розширився: біологічні сенсори на підкладках із пористого кремнію [43, 44], конденсатор електроліт-ізолятор-напівпровідник для детектування органічних речовин, селективні хімічні сенсори/каталізатори [45], інтегральні світловипромінювальні діоди [46], п'єзорезистивні сенсори тиску [47], антивідбивні покриття для сонячних елементів [32] тощо.

1.2. Розгляд властивостей низькорозмірних приладових структур із кремнієвими нанокристалами в діелектричних матрицях

З початку 60-х років минулого століття і дотепер кремній залишається основним напівпровідниковим матеріалом мікроелектроніки. Досконало відпрацьовані методи отримання, очищення та обробки монокристалічного кремнію, а також планарна технологія виготовлення інтегральних схем на його основі. Однак традиційна мікроелектроніка вже впритул наблизилася до своїх фізичних меж, що стосується, зокрема, подальшого зменшення мінімальних топологічних розмірів активних елементів інтегральних схем. Такий найважливіший параметр, як швидкодія інтегральної схеми, лімітується затримками, зумовленими опором і ємностями металевих між'єднань, загальна довжина яких різко зростає зі збільшенням ступеня інтеграції. Остання проблема може бути в принципі вирішена шляхом заміни електричних з'єднань на оптичні, причому попутно має відбутися перехід від планарної технології до тривимірної. У зв'язку з цим постає серйозне питання про можливість застосування кремнію для виготовлення інтегральних схем,

що поєднують у єдиному об'ємі функції генерації, передачі та обробки електричних та оптичних сигналів.

Поки ця проблема залишається невирішеною, можна йти традиційним шляхом зменшення мінімальних топологічних розмірів активних елементів, покладаючись на те, що при переході до нанометрового діапазону головну роль мають відігравати квантово-розмірні ефекти (наприклад, резонансне тунелювання), які відкривають принципово нові сфери приладобудування. Наприклад, у розробленні нового покоління елементів енергонезалежної пам'яті можуть відіграти визначальну роль нанокристали кремнію, занурені в тонкі діелектричні шари [48].

Загалом, використання структур у вигляді нанокристалів кремнію, вбудованих у діелектричну матрицю, створює перспективу розвитку нових приладів та інтегральних схем наноелектроніки.

Означений підхід може ефективно використовуватися для створення якісних світловипромінювальних приладів (зокрема лазерів).

На сьогодні визначилися два основні напрямки вирішення цієї проблеми.

Перший шлях ґрунтується на усуненні (чи обмеженні дії) чинників, які забезпечують безвипромінювальну рекомбінацію та поглинання вільними носіями заряду. Найбільш тривіальний та класичний спосіб – це очищення кремнієвого кристала від домішок і дефектів, які є центрами захоплення носіїв. Цей спосіб доволі ефективний, але занадто дорогий та обмежений технологічним домішковим фоном виробництва кремнію.

Для збільшення ефективності світловипромінювання використовується інший спосіб, який полягає у профілюванні поверхні (при цьому кут падіння випромінювання на зовнішню поверхню має бути меншим за критичний кут повного внутрішнього відбиття), а сильно леговані електроні області повинні мати доволі малу площу для мінімізації поглинання вільними носіями.

Обмеження дифузії носіїв заряду і, відповідно, їх захоплення центрами безвипромінювальної рекомбінації було реалізовано в Si шляхом формування

шару дислокаційних петель на поверхні пористого кремнію, що створюють завдяки механічним напруженням енергетичні бар'єри, або впровадженням наночастинок SiO_2 в область р-п переходу за допомогою імплантації кремнію.

Метод наноструктурування виявився найрадикальнішим і дав змогу істотно поліпшити ефективність люмінесценції кремнію.

Він є повністю сумісним із планарною кремнієвою технологією та полягає у формуванні нанокристалів кремнію з розмірами меншими ніж 10 нм, занурених у широкозонну діелектричну матрицю (у найпростішому випадку – SiO_2). При цьому досягається сильне просторове обмеження носіїв заряду, і завдяки квантово-розмірному ефекту збільшується ймовірність міжзонної випромінювальної рекомбінації. Відбувається зміщення значення оптичної щільності у видимій області спектра, при цьому мінімізується поглинання носіїв за рахунок зменшення довжини хвилі випромінювання, тобто, глибина очищення вихідного монокристалічного кремнію перестає бути вирішальною.

Кремній є непрямозонним напівпровідником четвертої групи періодичної системи елементів, позбавлений рекомбінаційного випромінювання у видимій області спектра. В його примітивній комірці містяться два атоми, а сама вона являє собою куб, атоми в якому розташовані в його вершинах, центрах граней та в чотирьох (з восьми) тетраедричних пустотах. Отже, кожний атом в елементарній комірці оточений чотирма сусідами, розташованими навколо нього у вершинах правильного тетраедра. Така тетраедрична структура типу алмазу є наслідком sp^3 – гібридизації, яка породжує чотири зв'язки, спрямовані вздовж ребер тетраедра. Структури типу алмазу мають просторову групу симетрії $O_h^7(Fm\bar{3}m)$ та точкову групу $O_h(m\bar{3}m)$.

Ширина забороненої зони кремнію при $T=300\text{K}$ становить 1,124 еВ. Поблизу точки X зони Бріллюена розташовано шість еквівалентних долин. Компоненти тензора ефективної маси електронів для кожної точки

дорівнюють: повздовжня $m_l/m_0=0,916$ та поперечна $m_t/m_0=0,19$. Відносна ефективна маса електронів провідності m_c/m_0 дорівнює $0,259$.

Така будова електронних зон обумовлює рухливість електронів у нелегованих кристалах Si при кімнатній температурі $1450 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{c})$. Ізоенергетичні поверхні двох валентних зон у Si є виродженими в точці Г зони Бріллюена. Крім того, вони є анізотропними і непараболічними. Однак у багатьох випадках цим фактом нехтують і користуються значеннями ефективних мас легких (lh) і важких (hh) дірок, знайдених у сферичному наближенні ($m_{lh}/m_0=0.159$, $m_{hh}/m_0=0.467$ для Si). Рухливість дірок у нелегованих кристалах Si при $T=300\text{K}$ становить $450 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{c})$.

Для створення на базі кремнію ефективних світловипромінювальних приладів насамперед постає завдання модифікації його випромінювальних властивостей. Засобом, який уможлиблює значне покращення ефективності люмінесценції кремнію, як уже зазначалося, є його наноструктурування за допомогою іонної імплантації $^{28}\text{Si}^+$ в шар діоксиду кремнію [49]. Наступні високотемпературні відпали ініціюють зародження кристалів та їх зростання. В межах планарної технології можна реалізувати різні варіанти застосування кремнієвих нанокристалів у сучасних приладах оптоелектроніки: оптичні мікрорезонатори, хвилеводні структури, МОН діоди, лазери тощо [50, 51, 52].

Нанокристали кремнію утворюються всередині SiO_2 внаслідок розпаду твердого розчину $\text{SiO}_2:\text{Si}$ при ступені перенасичення ≥ 1 ат. % і температурі відпалу понад 900°C [53]. Утворення нанокристалів усередині шару SiO_2 під час іонної імплантації з наступним відпалом залежить від таких параметрів, як доза імплантації, температура зразка під час імплантації, температура та тривалість відпалу після імплантації, товщина та хімічний склад шару SiO_2 тощо.

Іонне легування, як метод введення в поверхневу область напівпровідника різних елементів із наступним термічним відпалом та утворенням хімічних сполук, багато років використовується у фундаментальних і прикладних цілях. Під час імплантації іонів у тверде тіло

відбувається модифікація його поверхневої структури. Це дає можливість утворювати ділянки нанокристалічних включень у поверхневій області [49]. Переваги іонної імплантації для формування нанокристалів кремнію у матриці SiO_2 очевидні: висока контрольованість глибини та кількості впроваджених іонів, чистота процесу, сумісність із планарною технологією.

Останнім часом зросла зацікавленість у вивченні властивостей системи $\text{SiO}_2:\text{ncSi} - \text{Si}$ у зв'язку з перспективами створення на її основі ефективних світлодіодів і лазерів [54, 51]. Задача одержання стабільної люмінесценції в таких системах стала пріоритетним напрямком оптоелектроніки. Зараз проводяться активні дослідження в напрямку використання нанокристалів кремнію у приладах енергонезалежної пам'яті [55].

Нанокристали кремнію утворюються під час розпаду твердого розчину $\text{SiO}_2:\text{ncSi} - \text{Si}$ [56]. Цей процес відбувається за наявності надлишкового кремнію в матриці імплантованого SiO_2 , де виникають дрібні скупчення кремнію [57]. Ступінь перенасичення при цьому становить приблизно 1% і вище, а концентрація кремнію – понад 10^{21}см^{-3} . Після відпалу при температурі понад 800°C дрібні скупчення трансформуються в більші за розміром [58]. Метод електролюмінесценції дає змогу досліджувати системи $\text{SiO}_2:\text{ncSi}-\text{Si}$, які виготовлені за допомогою іонної імплантації та одержувати відомості про зв'язок між смугами випромінювання та дефектами системи.

Одним із традиційних методів планарної технології мікроелектроніки, який використовується для формування системи $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$, є іонна імплантація. Цей метод характеризується чистотою, контрольованістю параметрів (густина струму пучка, час, енергія), відтворюваністю результатів. Нанокристали утворюються під час опромінення швидкими іонами перенасичених твердих розчинів за рахунок розігріву останніх [59, 60] або під час імплантації іонів кисню в кремній з наступним відпалом [61]. Глибина розташування нанокристалів кремнію визначається енергією іонів, яка може змінюватись у межах від одиниць кілоелектронвольт (кеВ) до сотень кеВ, а

кількість імплантованих іонів визначається дозою, яка міститься в межах 10^{15} - 10^{18} см^{-2} .

Процеси розпаду пересиченого твердого розчину $\text{SiO}_2\text{-Si}$ використовуються з початку 70-х років минулого сторіччя, а проблеми, пов'язані з іонним синтезом nc-Si , почали вивчатися в середині 90-х [49, 56, 62, 63, 64, 65, 66, 67]. nc-Si в SiO_2 утворюється під час дифузійно-контрольованого розпаду твердого розчину $\text{SiO}_2\text{-Si}$ при концентрації кремнію, яка перевищує 10^{21} см^{-3} або ступені перенасичення понад 1 ат % та температурах відпалу $> 900^\circ\text{C}$. Але навіть за відсутності відпалу в опромінену шарі SiO_2 при великій концентрації надлишкового кремнію існує ймовірність утворення комплексів і невеликих скупчень фрактального типу, які проявляються на спектрах раманівського розсіяння та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Вони стають зародками кремнієвої фази [49]. Ці скупчення перетворюються на більші кластери a-Si при температурах відпалу, близьких до 800°C , та кристалізуються при високих температурах. Синтез nc-Si відбувається за допомогою імпульсного відпалу шарів SiO_2 , які були опромінені іонами кремнію. У цьому разі виключаються повільні дифузійні процеси, а твердофазна кристалізація спостерігається при температурах понад 1300°C .

Шари SiO_2 , опромінені великими дозами Si^+ , характеризуються максимумами фотолюмінесценції на ділянках 400, 550, 650 нм [15, 60, 53, 68]. Максимум фотолюмінесценції при 600-650 нм гаситься при температурах відпалу понад 600°C , а його інтенсивність корелює з концентрацією парамагнітних центрів типу E (g – фактор $\approx 2,000$) і немісткового атому кисню (g – фактор $\approx 2,009$) [69, 70]. Утворення nc-Si супроводжується в усіх випадках виникненням інтенсивної фотолюмінесценції. Час життя цієї люмінесценції міститься в мікросекундному діапазоні, а загасання інтенсивності фотолюмінесценції описується розтягнутою (stretched) експонентою, яка характерна для взаємодіючих nc-Si або випромінювальних переходів. Поява nc-Si веде також до виявлення парамагнітних P_b центрів (g -

фактор $\approx 2,006$) [53] – типових обірваних зв'язків на межі Si-SiO₂. Вони відіграють роль центрів безвипромінювальної рекомбінації. Воднева пасивація цих центрів на межі нанокристал-SiO₂ за допомогою нагрівання в суміші водню й азоту викликає підсилення червоної інтенсивності фотолюмінісценції. Цей ефект характерний для нанокристалів великих розмірів. Про незалежність місцезнаходження максимуму фотолюмінісценції при 700-800 нм від дози імплантації Si⁺ та часу відпалу було повідомлено в роботах, а також, що голубий зсув спостерігався тільки при малому часі відпалу [61, 69]. Час відпалу впливав лише на інтенсивність фотолюмінісценції, деколи приводячи до її послаблення. У роботі [65] цей ефект за даними зворотного резерфордівського розсіяння пояснювався окисненням нанокристалів під час відпалу в атмосфері азоту. Сталість положення максимуму фотолюмінісценції завдяки очікуваному збільшенню розміру з часом відпалу примусила авторів роботи надати перевагу варіанту механізму випромінювальної рекомбінації через стани на межі SiO₂:nc-Si. Для пояснення поміченого зменшення часу спаду зі зменшенням довжини хвилі випромінювання в спектрі фотолюмінісценції та збільшенням температури вимірювання в роботі [71] запропоновано модель рекомбінації екситонів, захоплених на димерах Si-Si в невпорядкованому поверхневому шарі nc-Si. Застосування методу резонансної фотолюмінісценції до іонно-синтезованих структур SiO₂:nc-Si призвело до неоднозначних результатів. Було показано, що внесок у випромінювальні процеси дають полярні коливання і фонони кристала кремнію [69]. Такі результати свідчать про проявлення квантово-розмірного ефекту та його вплив на оптичні та люмінесцентні властивості іонно-синтезованих nc-Si. Аналіз цих робіт [49, 65] свідчить, що розміри нанокристалів, сформованих при температурі 1000-1100⁰С, дещо змінюються зі збільшенням концентрації надлишкового кремнію до 5-10 ат % і становлять приблизно 3 нм. Проте при більших рівнях перенасичення масив нанокристалів характеризується значним розкидом за розміром (до 10 нм), який може збільшуватись із підвищенням дози імплантації кремнію.

Дослідження за методом електронної мікроскопії у роботі [84] підтвердили ці закономірності для різних концентрацій імплантованого кремнію; така залежність розміру нанокристалів від дози імплантації кремнію пояснює стабільність розташування максимуму фотолюмінесценції при незначних перенасиченнях та наступний червоний зсув інтенсивності фотолюмінесценції, який послаблюється за рахунок зменшення потужності осцилятора чи підсилюється за рахунок одночасного зростання перерізу поглинання у нанокристалах великого розміру [49, 65, 68, 72]. Додаткове окислення системи $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$ у повітрі викликало зменшення розміру нанокристалів, зсув інтенсивності фотолюмінесценції в область більших енергій та зменшення часу загасання фотолюмінесценції [62]. Це також характерно для рекомбінації квантово-обмежених екситонів.

Задовільна кореляція краю оптичного поглинання з енергією фотолюмінесценції у припущенні непрямозонної структури nc-Si була продемонстрована в роботах [62, 65]. Наведені там уявлення про квантово-розмірну природу інтенсивності фотолюмінесценції з урахуванням реального розподілу нанокристалів за розміром дали змогу промоделювати експериментальні спектри фотолюмінесценції.

У дослідженнях, здійснених у роботах [68, 73], вибрано оптимальний температурний режим відпалу (1100°C), діапазон доз імплантації (10^{16} - $3 \cdot 10^{17}$ cm^{-2}), енергію іонів (150 кеВ) та час відпалу (1хв.-16год.). Виявлено закономірності, підтвержені окремими результатами інших дослідників. Середній розмір нанокристалів оцінювався методами раманівського розсіяння та скануючої зондової електронної мікроскопії. Їхнє збільшення від 4 нм до 7 нм зі збільшенням дози імплантації кремнію пояснювалось механічним зімкненням нанокристалів. Зміна інтенсивності фотолюмінесценції була описана за допомогою методу Монте-Карло з урахуванням внеску інших чинників [58].

Експериментально знайдені закономірності зародження, зростання та коалесценції нанокристалів кремнію дозволили авторам [74] підійти до

теоретичного описання та моделювання процесу формування нанокристалів кремнію під час відпалу твердого розчину $\text{SiO}_2:\text{Si}$. При цьому ними з'ясовано, що фазові переходи першого роду, розділяються на дві фази, зокрема в дифузійному процесі утворення зародків нової фази під час розпаду перенасиченого твердого розчину. Одна з них створюється завдяки флуктуаційним процесам утворення зародків із перенасиченого розчину та їх зростанню. Коли ці зародки досягають значного розміру, а перенасичення стає незначним, провідну роль починає відігравати процес коалесценції, який, за Освальдом, відбувається завдяки розчиненню частинок нової фази, що мають розмір, менший від критичного, та їх зростанню до значного розміру. Цей ефект визначається прямуванням системи частинок до мінімуму вільної енергії, тобто, до зменшення площі поверхні стичних фаз. Така система в обмеженому об'ємі є нестійкою з погляду розподілу частинок за розмірами. Кінець кінцем, має встановитися рівновага завдяки випадінню хоча б одного масивного кристала з насиченого розчину [74].

Для теоретичного опису останньої стадії визрівання можна використати наближення середнього поля Лівшиця – Слизова – Вагнера, яке припускає рівномірне перенасичення між зародками нової фази без урахування їх взаємодії. Інший підхід, що ґрунтується на методі Монте-Карло, дозволяє моделювати еволюцію атомів речовини, яка розчиняється. Переваги та недоліки обох підходів обговорюються в роботі [75]. Недоліком першого підходу є можливість його застосування лише до слабких розчинів, оскільки врахування дифузійної взаємодії між частинками у випадку їхньої великої густини може локально модифікувати розподіл рівноважної концентрації в розчині.

Для аналізу початкових стадій зародження та зростання зародків нової фази на використовувати атомістичне моделювання. Щодо моделювання процесів коалесценції, то воно вимагає більш ускладненого обчислювального забезпечення.

Процеси зародження та зростання nc-Si під час відпалу шарів SiO₂ після імплантації Si⁺ досліджувалися в роботах [58, 76]. За методом Монте-Карло у двовимірному просторі моделювалося зростання кремнієвих нанопреципітатів в шарах SiO₂, які містили кілька атомних відсотків надлишкового кремнію. Було встановлено, що існує велика ймовірність утворення подвійних зв'язків Si-Si та центрів зародження, якщо концентрація кремнію перевищує 1 ат. % за відсутності відпалу. При температурах відпалу до 900⁰С процес зародкоутворення переважає над процесом зростання преципітатів.

Для доволі великих концентрацій Si⁺ (>30 ат.%), імплантованого в товсті шари SiO₂, було застосовано тривимірний метод Монте-Карло [75] з використанням розрахункових розподілів TRYDYN [58, 75]. Виявлено, що стадії зародкоутворення, зростання, визрівання нанокристалічного кремнію відповідають моделі Оствальда. Середні розміри нанокристалів зі збільшенням часу відпалу залишаються незмінними завдяки конкуренції процесів коалесценції та стікання надлишкового кремнію до межі з пластиною кремнію. Зростання ступеня перенасичення сприяє розпаду твердого розчину, для якого характерне утворення спочатку довгастих включень кремнію, а потім – суцільного шару кремнію. Цей результат збігається з моделлю зміни спектрів фотолюмінісценції нанокристалів кремнію при великих дозах Si⁺ [77].

У [76] прослідковано за еволюцією морфології нанокристалів кремнію залежно від часу відпалу (при 1100⁰С) та перенасичення (від 1 до 30 ат.%). В основу застосованої математичної моделі покладено наближення середнього поля, яке не враховувало взаємодії між близько розташованими нанокристалами. Також припускалось, що до початку відпалу всі імплантовані атоми кремнію вже утворили пари Si-Si, і в системі існує рівновага між преципітатами й матрицею. У межах цих припущень було прийнято, що, по-перше, середня відстань між нанокристалами перевищує їхні розміри, а по-друге, зростання нанокристалів визначається тільки середнім перенасиченням у матриці. В оцінках середнього розміру та густини

нанокристалів враховувалася швидкість відриву атому від нанокристала, яка визначалася сумою енергій зв'язку та активації дифузії – 2,8 еВ, а також швидкість захвату, пропорційна до ступеня перенасичення. Було виявлено, що середній розмір нанокристалів, утворених в умовах консервативного визрівання за Оствальдом, не залежить від початкової концентрації надлишкового кремнію. Це пояснюється тим, що збільшення початкового перенасичення призводить до зростання кількості центрів зародкоутворення та відповідного зменшення середньої концентрації кремнію в оточуючому їх розчині під час зростання.

Перекрытие градієнтів концентрацій поблизу сусідніх нанокристалів при високій густині преципітатів впливає на кінетику їхнього зростання чи розпаду. Модель вдосконалено шляхом запровадження сфери впливу, радіус якої припускався нескінченним у наближенні середнього поля (хоча це й не цілком справедливо внаслідок незначного коефіцієнта дифузії кремнію в SiO_2) і внесення поправок у вирази для швидкостей відриву та захоплення.

У роботі [76] було доведено відповідність цих розрахунків із результатами електронної мікроскопії. Згідно з цими результатами, зі збільшенням перенасичення від 10 до 30 ат. % спостерігається зростання середнього розміру нанокристалів, що пояснює поведінку інтенсивності фотолюмінісценції, яка пов'язана з квантово-розмірним ефектом у нанокристалах кремнію [73].

Як відомо, нанокристали кремнію утворюються в діелектричній матриці SiO_2 , яка має ширину забороненої зони понад 8 еВ. За таких бар'єрів, а це 3,3 еВ для електронів та 4,3 еВ для дірок [78] і розмірах < 10 нм нанокристал кремнію може вважатися квантовою точкою (КТ), тому що тривимірне обмежування веде до квантування енергетичного спектра носіїв у дозволених зонах кремнію. Відстань між дискретними рівнями розмірного квантування навіть при кімнатній температурі перевищує кТ.

Механізм фотолюмінісценції при такому значенні кТ полягає у збудженні електрона із зайнятих дискретних рівнів валентної зони на один із

рівнів зони провідності, його термалізації (безвипромінювальний перехід в основний стан зони провідності з передачею енергії фононам) та наступної рекомбінації з діркою, розташованою в основному стані валентної зони (рис.1.1).

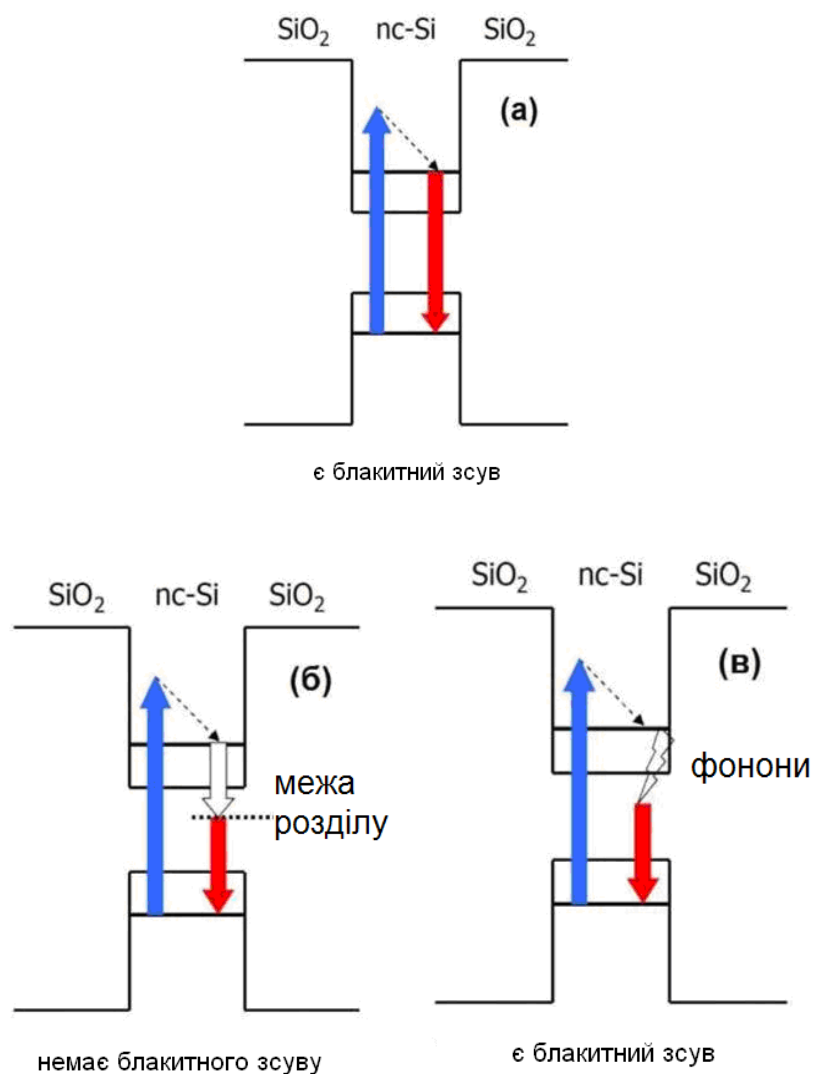


Рис. 1.1. Схема ймовірних механізмів фотолюмінесценції в системі SiO₂:n-Si.[79]

Внаслідок рекомбінації випромінюється квант світла відповідної енергії. Незважаючи на непрямозонну структуру кремнію, такий випромінювальний процес стає більш імовірним, ніж для об'ємного кремнію, тому що, відповідно до співвідношення невизначеностей Гейзенберга, співвідношення невизначеностей не діє – невизначеності значень не спряжених між собою координат і компонентів імпульсу можуть незалежно

мати будь-які значення. Імовірність того, що електрон та дірка матимуть однаковий імпульс, стрімко збільшується. Ця особливість співвідношення невизначеностей набуває неабиякої значущості для аналізу поведінки електронів у нанорозмірних структурах.

Ефективним інструментом для опису енергетичної структури кремнію та ймовірності випромінювальної рекомбінації є теоретичні розрахунки, які були виконані напівемпіричними методами. При цьому використовуються наближення ефективної маси [80], потужного зв'язку [81], локальної густини [82].

1.3. Аналіз властивостей низькорозмірних приладових структур із тонкими провідними оксидами

Практичне використання нанорозмірних плівкових оксидів (НПО) для потреб оптоелектроніки зробило ці матеріали об'єктом інтенсивних досліджень. Історія створення НПО бере початок у 1907 році, коли вперше були виготовлені плівки оксиду кадмію за допомогою термічного оксидування напиленого кадмію [83]. Розвиток технологій сприяв значному прогресу у створенні і вивченні плівок НПО, таких як InO_x , ZnO , SnO_2 , ITO , Ta_2O_5 тощо. Плівки НПО привернули до себе увагу внаслідок високого світлового пропускання, прийнятних електричних властивостей (питома електропровідність/питомий опір), невисокої собівартості. Ці параметри зробили плівки НПО привабливими для різноманітних застосувань: прозорих електродів для сонячних елементів та індикаторних панелей, покриттів для архітектурних стекол, чутливих покриттів для газових сенсорів [84, 85]. Нанорозмірні плівкові оксиди – це широкозонні матеріали, які інтенсивно вивчаються завдяки перспективам їх різноманітних застосувань в електронних приладах [86, 87, 88, 89, 90, 91], зокрема в сонячних елементах

[92, 93, 94]. Ці плівки хімічно інертні та відзначаються механічною міцністю та термічною стійкістю. Їхній опір становить від десятків до тисяч Ом, а оптичні властивості визначаються прозорістю у видимій області спектра ($> 80\%$) та значним коефіцієнтом заломлення ($>1,90$) [95]; їхні характеристики залежать також від стехіометрії, природи та кількості домішок у плівці.

Одним із шляхів підвищення коефіцієнта корисної дії фотоперетворювачів є використання широкозонних ($E_g \approx 2,0-3,7$ eV) напівпровідників, наприклад, In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , In_2S_3 , TiO_2 , CdO , ITO, IFO тощо [96, 97, 98, 99]. Їх застосування обумовлюється достатньою прозорістю ($>80\%$) у видимому діапазоні довжин хвиль, значним коефіцієнтом заломлення ($n \approx 1,6-2,3$), невеликими значеннями поверхневого опору ($R_{\text{пов}} \approx 10-70$ Ом/кв), різноманітністю низькотемпературних технологічних методів виготовлення ($T \approx 390-970$ K) [100]. Властивості плівок широкозонних напівпровідників чутливі до методів та умов їх виготовлення.

Властивості нанорозмірних плівкових оксидів залежать не тільки від методів осадження, але й від параметрів процесу синтезу та складу середовища.

Прозорі провідні оксиди – це клас матеріалів, які мають значення ширини забороненої зони (E_g) понад 3,1 eV та високий рівень прозорості ($>80\%$) [101]. Провідність НПО забезпечується утворенням точкових дефектів типу вакансій кисню і міжвузлових металів та/або легуючих домішок заміщення [102]. Концентрація точкових дефектів залежить від параметрів процесу осадження та режимів наступних термічних обробок. Мінімальне теоретичне значення питомої провідності (σ) 2.5×10^4 (Ом·см)⁻¹ було отримано авторами роботи [103]. Воно визначається стримуванням інтенсивності процесів переносу носіїв заряду внаслідок їхнього розсіювання на іонізованих домішках ($\mu < 90 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) та обмеження концентрації носіїв через зростання оптичного відбивання зі збільшенням концентрації носіїв заряду ($n < 2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ для прозорості $> 90\%$).

Нанорозмірні плівкові оксиди знайшли широке застосування в різних приладах, таких як газові датчики, сонячні елементи, дисплеї, тонкоплівкові транзистори, детектори, акустичні прилади тощо [104]. Для досягнення високої стабільності перетворення випромінювання в сонячних елементах нанорозмірні плівкові оксиди, крім високої прозорості в інтервалі довжин хвиль 350-800 нм і значної провідності, повинні бути шорсткими, що сприятиме розсіянню світла, та хімічно інертними до реакційних сполук, які утворюються під час їх виготовлення.

Леговані НПО – це вироджені широкозонні напівпровідники. Їхня питома електропровідність визначається з виразу [105]:

$$\sigma = n\mu_n e \quad (1.1)$$

Важливим параметром, який характеризує нанорозмірні плівкові оксиди, є поверхневий опір, що являє собою опір квадратної ділянки плівки при проходженні струму паралельно до поверхні плівки:

$$R_{\square} = \rho/d \quad (1.2)$$

де

$$\rho = 1/\sigma \quad (1.3)$$

На підставі виразів (1.1) (1.3) для забезпечення мінімального значення поверхневого опору плівки треба збільшувати її товщину, концентрацію чи рухливість носіїв заряду. Через те, що рухливість обмежується ефективною масою носіїв заряду, яка є фундаментальною властивістю матеріалу, товщина плівки та концентрація носіїв заряду мають безпосередній вплив на оптичні властивості плівки. Відповідно до закону Бера-Ламберта, поглинання світла у плівці НПО зростатиме зі збільшенням товщини плівки.

Кількість електронів також впливає на оптичне поглинання плівок НПО. Ефективна оптична ширина забороненої зони виродженого напівпровідника розширюється зі зростанням концентрації електронів внаслідок заповнення нижчих станів у зоні провідності електронами, збудженими з неглибоких донорних рівнів. Поглинання на цих станах зони провідності заборонене за

принципом Паулі [106]. Для випадків параболічних зон та прямої забороненої зони існує так званий зсув Бурштейна-Мосса [107]:

$$\Delta E_{BM} = \frac{h^2}{8} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (1.4)$$

За експериментальними даними роботи [108] ефект розширення забороненої зони внаслідок зсуву Бурштейна – Мосса є найбільш помітним для легованих плівок оксиду цинку. Звуження забороненої зони, як результат ефекту високих концентрацій і розсіяння на іонізованих домішках, було розраховано в роботі [109].

Поглинання у діапазоні довгих хвиль випромінювання вільними носіями обмежується прозорістю плівок НПО зі зростанням концентрації носіїв заряду. Відповідно до моделі Друде для вільних електронів, поглинання та відбивання електронного газу зростає, а пропускання зменшується на частотах, нижчих за плазмову частоту [110]:

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_\infty \epsilon_0 \pi m_e^*} \right)^{1/2} \quad (1.5)$$

Це так звана плазмова межа НПО, яка міститься у ближній інфрачервоній ділянці. Так, більша електронна густина підвищує питому провідність згідно з (1.1). Водночас зсув плазмової межі в область високих частот (1.5) є наслідком значного поглинання вільних носіїв на коротких хвилях.

Отже, збільшення рухливості – це єдиний шлях до досягнення високої питомої провідності в нанорозмірних плівкових оксидах. Крім того, якщо ефективна маса залежить від зонної структури матеріалу плівки, рухливість носіїв у плівках НПО обмежується ефектом розсіяння на межах зерен у полікристалічному матеріалі, а також на домішках і фононах. Вплив розсіювання на межах зерен уповільнюється зі зростанням розмірів зерен внаслідок зменшення площі міжзеренних меж. За даними роботи [111] для плівок НПО, які використовуються в сонячних елементах, розсіяння на

фононах доволі незначне порівняно з розсіюванням на домішках. Розсіяння на іонізованих домішках є переважаючим ефектом, який обмежує питому провідність високолегованих плівок НПО. Для досягнення доволі великих значень провідності при високій прозорості плівкових матеріалів необхідно підвищити рухливість електронів за умов забезпечення відносно малої їхньої ефективної маси та високої досконалості кристалів.

Вивченню структурних, електричних та оптичних характеристик плівок SnO_2 , ZnO , ITO, FTO, ATO, IZO, AZO присвячено значну кількість робіт [112, 113]. За даними досліджень у роботі [114] було отримано прийнятні значення електричних та оптичних характеристик плівок ITO, FTO та ATO, синтезованих на скляних підкладках. Питомий опір та оптичне пропускання у видимій ділянці оптичного спектра становили: для плівок ITO $3,0 \cdot 10^{-4}$ Ом·см і 80%, для плівок FTO – $5,0 \cdot 10^{-3}$ Ом·см і 75%, для плівок ATO $2,0-3,0 \cdot 10^{-4}$ Ом·см і 70% - 75%, відповідно. Відомо, що у плівках FTO легуючий елемент F заміщує кисень і діє як донорна домішка. [115]

З погляду близькості розмірів іонних радіусів фтор є майже ідеальною домішкою для кисню ($R_{\text{O}^{2-}} = 0,132$ нм і $R_{\text{F}^-} = 0,133$ нм), причому енергії зв'язку Sn-F та Sn-O відрізняються на 13,85% [116]. FTO використовують як альтернативну до ITO структуру з підвищеною хімічною та електричною стабільністю до температури під час виготовлення чи застосування.

Відомо, що оксид олова являє собою анізотропний кристал, який має тетрагональну структуру рутилу з просторовою групою симетрії $R4_2/mnm$ [117]. Елементарна комірка складається з шістьох атомів: двох атомів олова та чотирьох атомів кисню. Кожний атом олова розташовується в центрі октаедра та оточений шістьма атомами кисню, які містяться у кутах цього октаедра. По три атоми олова містяться в кутах рівнобічного трикутника, який оточує кожен атом кисню.

Параметри кристалічної ґратки SnO_2 такі: $a = b = 0,474$ нм, $c = 0,319$ нм. Співвідношення $c/a = 0,673$. Іонні радіуси O^{2-} та Sn^{4+} дорівнюють 1,40 нм і 0,071 нм, відповідно

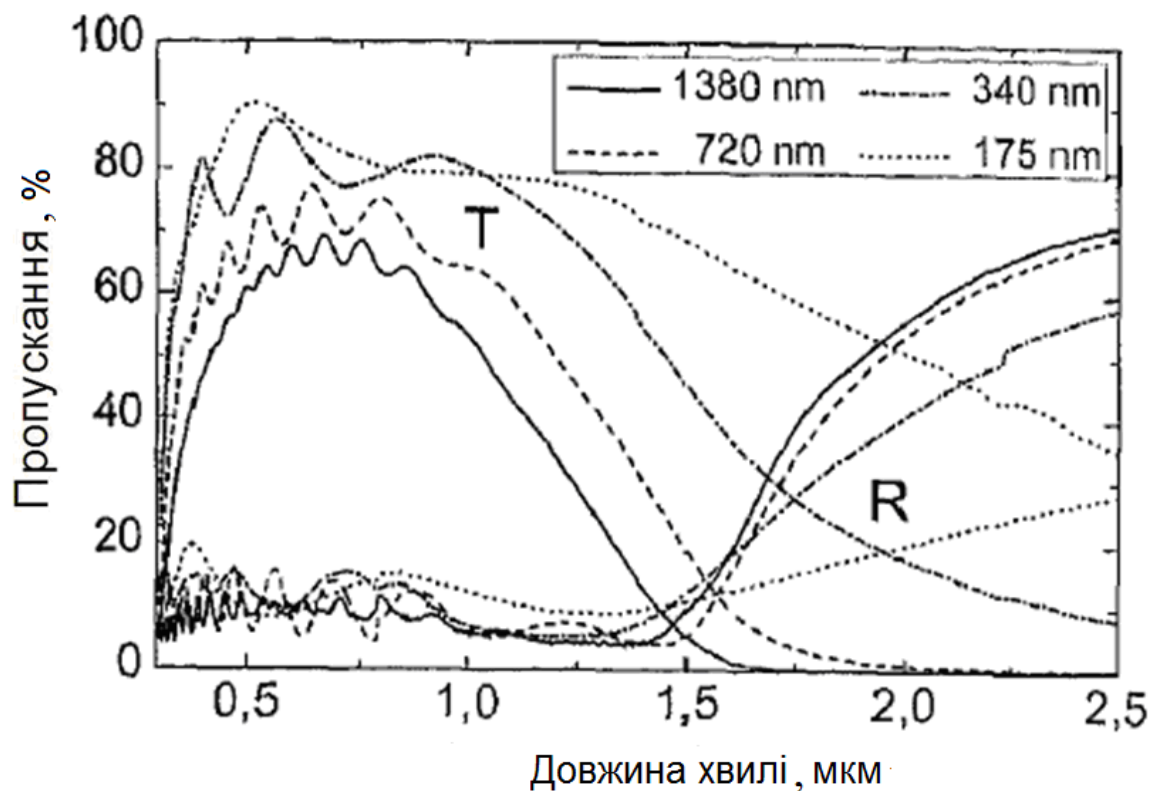


Рис. 1.2. Спектральні залежності плівок FTO різної товщини, виготовлених методом спреї-піролізу [115]

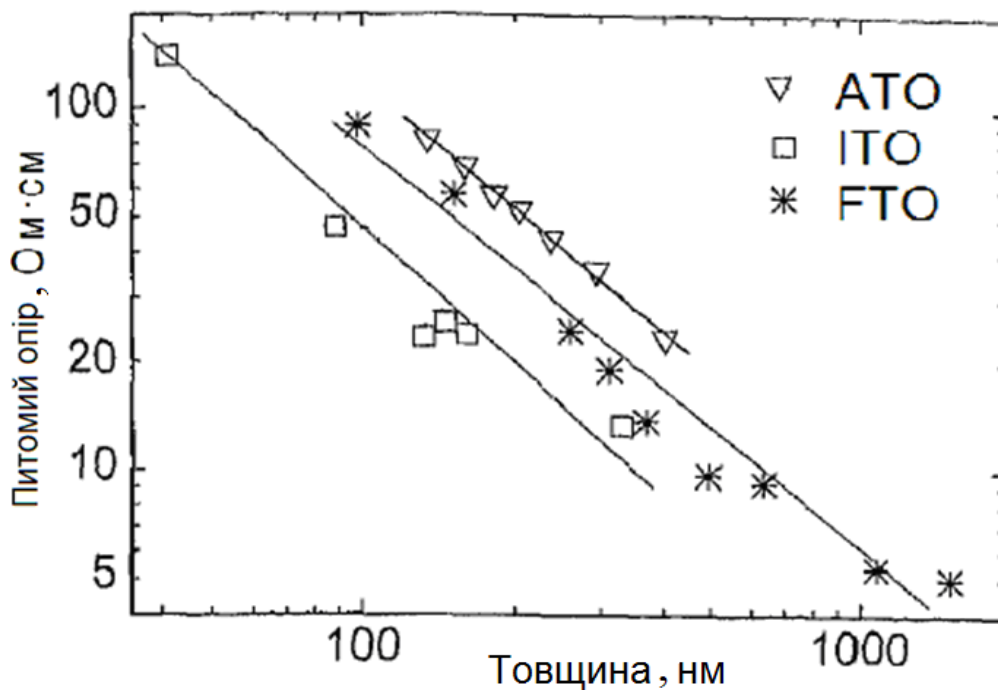


Рис. 1.3. Залежність питомого опору плівок АТО, ІТО, FTO, виготовлених методом спреї-піролізу, від товщини [115]

SnO_2 – це широкозонний напівпровідник n -типу з шириною забороненої зони $E_g = 3,6$ еВ. Такий тип електропровідності пов'язаний з нестехіометрією SnO_2 внаслідок наявності кисневих вакансій.

У роботі [118] повідомляється про результати досліджень плівок FTO завтовшки 900 нм, виготовлених із використанням спиртового розчину хлориду олова у формі пентагідрату $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та водного розчину фтористого амонію (NH_4F), на скляних підкладках при температурах 220°C , 320°C , 440°C .

За даними роботи [119] цей рівень легування становить 20 ваг.% і забезпечує мінімальний питомий опір плівки. На рис.1.2. і рис.1.3 наведено спектральні залежності пропускання та температурну залежність питомого опору плівок FTO, синтезованих методом спреї-піролізу.

Основні властивості SnO_2 наведені у Табл. 1.1 [120, 121].

З цих даних видно, що пропускання плівок, синтезованих при температурах 220°C і 320°C , знаходиться у межах 65%-82%, а плівок, синтезованих при температурі 440°C – у діапазоні 75-93%. Найкращі значення питомого опору ($2,2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$) мають плівки FTO, виготовлені при температурах підкладки 370°C - 440°C .

Інформацію про електричні властивості плівок SnO_2 та AZO зведено у Табл. 1.2 [122].

Нелеговані плівки SnO_2 синтезовано методом спреї-піролізу на скляних і кварцових підкладках у діапазоні температур 250°C – 370°C з використанням спиртового розчину SnCl_4 з концентраціями 0,1М і 0,2М, до якого додано SbCl_3 та HCl .

Дослідження спектральних залежностей оптичного пропускання показали, що плівки, які були виготовлені при температурі підкладки 300°C , мали значення пропускання 70-74% в діапазоні довжин хвиль 350-800нм із максимумом 82% на довжині хвилі 450 нм.

Плівки, які були виготовлені при температурі підкладки 370°C , мали значення пропускання 57-75% у тому самому діапазоні та досягали

максимальної величини 89% на довжині хвилі 450 нм. Значення оптичної ширини забороненої зони для плівок, виготовлених при температурі підкладки 250⁰С та 300⁰С, становили 3,56 еВ і 3,62 еВ, відповідно

Таблиця 1.1

Основні фізичні, електричні та оптичні параметри SnO₂

Властивість	Значення
Стабільна фаза	Тетрагональна структура рутилу
Ширина забороненої зони, еВ	3,6
Густина, г/см ³	6,95
Температура плавлення, ⁰ С	>1927
Діелектрична стала	9.65
Концентрація електронів, см ⁻³	≤ 10 ²⁰
Енергія зв'язку екситону, меВ	32,76
Рухливість Холла (300 К), см ² / (В·с)	5-30
Електронна спорідненість, еВ	4.5
Питомий опір, Ом·см	≥ 10 ⁻³
Показник заломлення	1,87-1,89
Пропускання у видимій ділянці оптичного спектра, %	80-90

Показник заломлення плівок на довжині хвилі 500 нм дорівнював 1,88.

Таблиця 1.2.

Електричні властивості плівок SnO₂ та АТО

Товщина, нм	R _s , Ом/□	ρ, Ом·см	n, см ⁻³	μ, см ² / (В·с)	T, ⁰ С
150	8160	1,22×10 ⁻¹	1,2×10 ¹⁹	4.1	250 (SnO ₂)
130	1300	1,69×10 ⁻²	1,2×10 ²⁰	3.0	370 (SnO ₂)
200	38,7	7,74×10 ⁻⁴	10 ²¹	7.0	350 (АТО)

На рис.1.4 зображено дифрактограми як нелегованих, так і легованих сурмою плівок SnO_2 , з яких видно, що плівки, виготовлені при підвищених температурах, мають досконалішу кристалічну структуру. Аналіз одержаних даних свідчить про те, що електропровідність і полікристалічність плівок прямо залежать від температури підкладки.

Таблиця 1.3

Дані про температурні варіації поверхневого опору SnO_2 [175]

Температура підкладки, $^{\circ}\text{C}$	300	350	400	450	500	525	550	600
Поверхневий опір, Ом/□	4×10^7	10^4	280	80	60	35	40	45

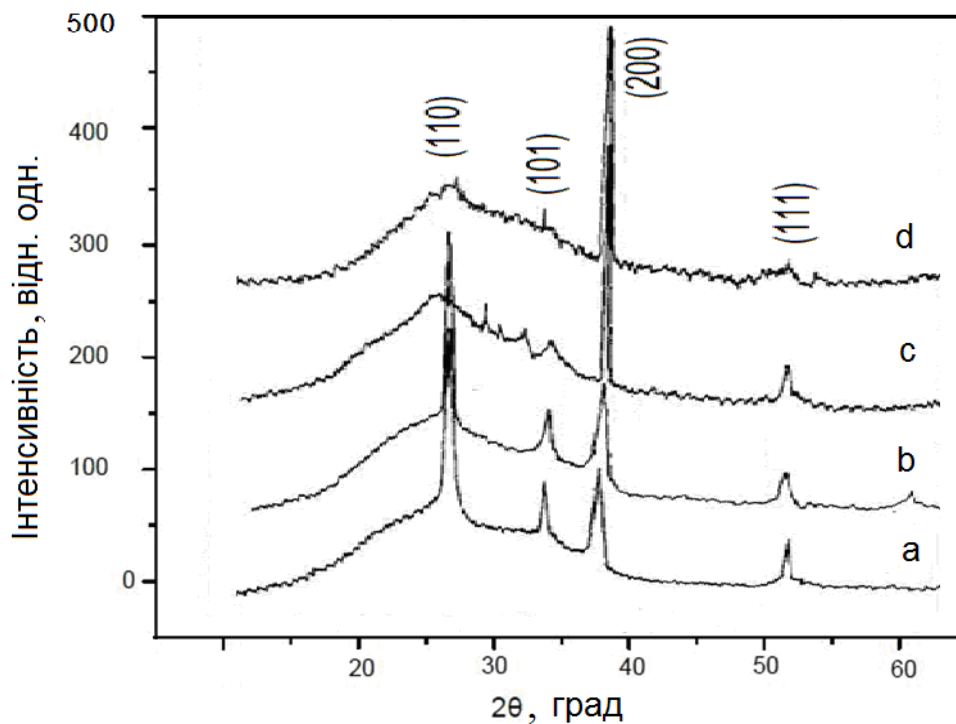


Рис. 1.4. Спектри рентгенівської дифракції тонких плівок SnO_2 , виготовлених методом спреї-піролізу: а – нелегована плівка, одержана при температурі осадження 300°C , б – нелегована плівка, одержана при температурі осадження 370°C , в – легована сурмою плівка, одержана при температурі осадження 300°C (0,09 ваг.% Sb), д – легована сурмою плівка, одержана при температурі осадження 350°C (0,065 ваг.% Sb) [134]

У роботі [123] повідомляється про температурні залежності фізичних властивостей плівок ІТО ($[\text{Sn}]/[\text{In}] = 10$ ваг.%) завтовшки 400 нм – 450 нм. У Табл. 1.3. наведено дані про залежність поверхневого опору плівок від температури скляних підкладок у діапазоні від 300°C до 600°C .

Оксид цинку (ZnO) – прямозонний напівпровідник n-типу з шириною забороненої зони 3,37 еВ при кімнатній температурі широко використовується в електроніці та оптоелектроніці [124]. Тонкі прозорі плівки ZnO застосовуються в сонячних елементах [125, 126, 94, 91, 127, 128], акустичних приладах [129], тонкопліткових транзисторах [130, 131], мікрорезонаторах [132], світловипромінювальних приладах [133], газових сенсорах [134], ультрафіолетових детекторах [135].

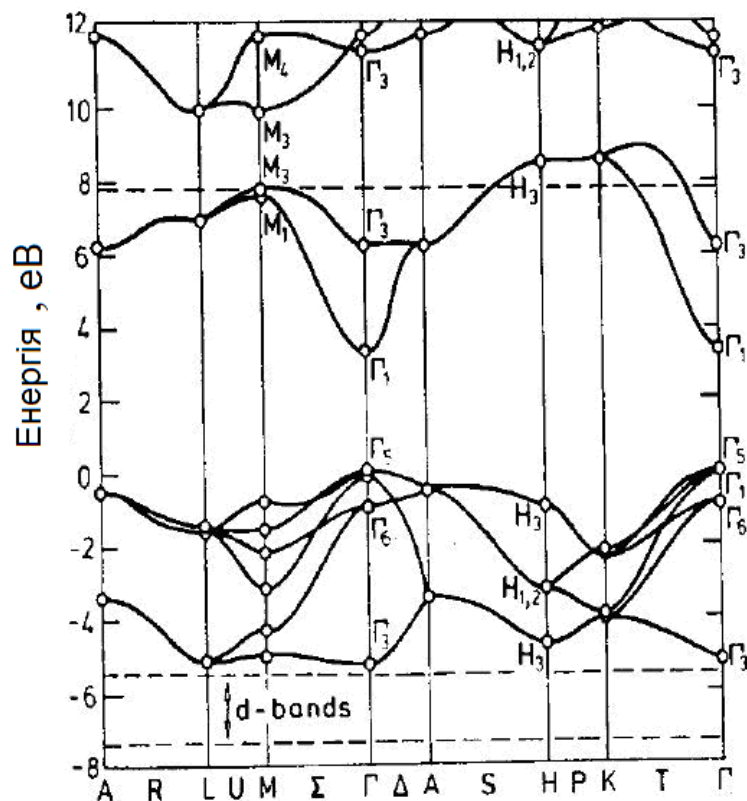


Рис. 1.5. Зонна структура оксиду цинку [159]

Зазначимо, що ZnO привертає значну увагу дослідників, які працюють над проблемами створення детекторів УФ випромінювання тому, що саме цей матеріал має керовані електричні характеристики, є прозорим у видимій та

інфрачервоній області спектра, нешкідливий для навколишнього середовища, термічно та хімічно стійкий [136].

Оксид цинку має аналогічну до GaN кристалічну структуру та оптичні властивості. Проте, порівняно з GaN, оксид цинку характеризується нижчими температурами та простішими технологічними процесами осадження плівок і тому має нижчу вартість [137]. Зазначимо також, що ZnO є більш технологічним матеріалом та існує більше методів його осадження.

Властивості плівок оксиду цинку залежать від методів та умов їх синтезу. На сьогодні розроблено низку таких методів: магнетронне розпилення [91, 132, 138], хімічне осадження з парової фази металоорганічних сполук [139, 140], золь-гель технологія [178, 141], епітаксія [142, 143], електроосадження [144], іонно-променеве випаровування [145], пульверизація (спрей-піроліз) [146, 147, 148, 149].

Оксид цинку широко застосовується в сучасній техніці. Будучи оптично прозорим широкозонним напівпровідником, він використовується для виробництва компонентів високопотужних напівпровідникових приладів (тиристори, варистори), УФ-фільтрів, сонячних батарей тощо. Відносна хімічна та біологічна інертність дає змогу використовувати ZnO як компонент лікарських препаратів.

Останнім часом відновився інтерес до дослідження властивостей структур на основі ZnO-плівкових покриттів, обумовлений можливим їх застосуванням, зокрема в якості електричних контактів із високою прозорістю та буферних шарів у тонкоплівкових сонячних елементах на основі халькопіритних поглиначів [150, 151], а також короткохвильових напівпровідникових діодних випромінювачів [152].

Оксид цинку – один із перспективних широкозонних матеріалів, який характеризується можливістю досягнення високих концентрацій власних дефектів, а саме, кисневих вакансій і міжвузельних атомів цинку, надстехіометричного кисню (вакансій цинку, V_{Zn}), що забезпечує можливість зміни оптичних властивостей і провідності середовища та інтенсивне свічення

в «зеленій», а також люмінесценцію в «червоній» області спектра [153, 154, 155, 156].

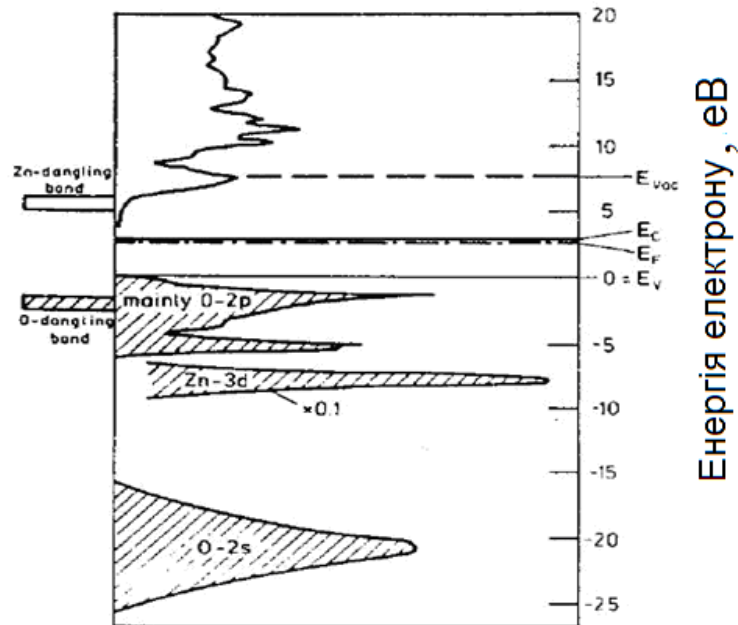


Рис. 1.6. Густина станів оксиду цинку [195]

Оксид цинку за рівноважних умов кристалізується в гексагональній структурі вюртциту з періодами кристалічної ґратки $a = 0,3250$ нм та $c = 0,5205$ нм. Зона провідності сформована $4s$ станами іонів Zn^{2+} (симетрія Γ_1), а валентна зона – $2p$ станами іонів O^{2-} та $3d$ рівнями Zn^{2+} (рис.1.5). Валентна зона під дією кристалічного поля та спін-орбітальної взаємодії розщеплюється на три підзони А (Γ_9v), В (Γ_7v) та С (Γ_7v) (рис.1.6, рис.1.7).[157]

При температурі 4,2 К енергетичні зазори між ними та зоною провідності (Γ_7) становлять: $E_A = 3,437$ еВ, $E_B = 3,442$ еВ, $E_C = 3,481$ еВ [158]. Відповідно з правилами відбору дозволені є електронні переходи з валентних зон А і В в зону провідності для E_{c} та з валентної зони С при $E//c$.

На рис.1.8 наведено спектр рентгенівської дифракції порошку ZnO [160]. Найінтенсивнішими рефlekсами, характерними для ZnO, є: (100), (002), (101).

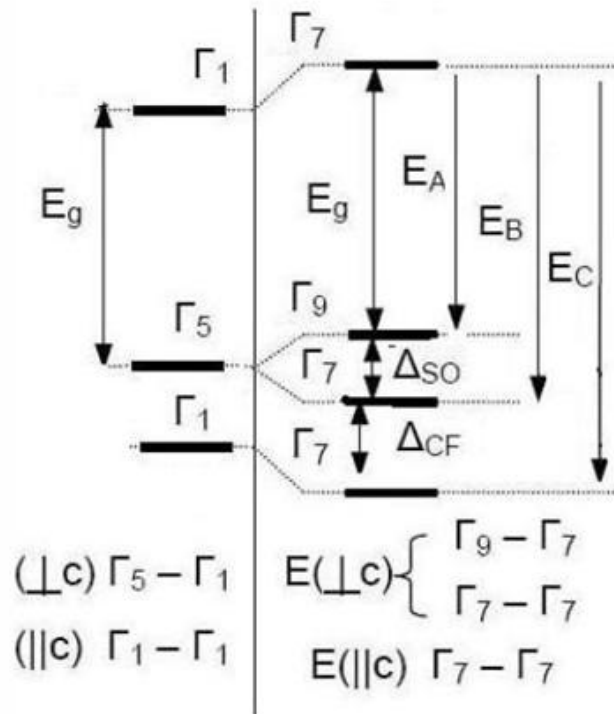


Рис. 1.7. Розщеплення валентної зони завдяки спін-орбітальній взаємодії (Δ_{SO}) та кристалічного поля (Δ_{CF}) в ZnO[158]

Властивості плівок ZnO:Al, виготовлених у різних умовах, вивчались у роботі [159]. Плівки, які були отримані при температурі підкладки 497°C , мали величину оптичного пропускання 87% (рис.1.10) та значення питомого опору в межах $2 \text{ Ом} \cdot \text{см} - 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Нанокристали ZnO:Al мали переважну орієнтацію (002). Ширина забороненої зони ZnO:Al становила 3,39 еВ.

На рис.1.9 показано температурну залежність оптичного пропускання, аналіз якої свідчить, що плівки, осаджені при меншій температурі, мають вищі значення поверхневого опору. Підвищення температури сприяє покращенню оптичного пропускання (близько до 90%) і мінімізації поверхневого опору ($R_{\square} = 35 \text{ Ом}/\square$ при $T = 525^\circ\text{C}$). Зменшення поверхневого

опору автори пов'язують зі зростанням кількості кисневих вакансій при збільшенні температури.

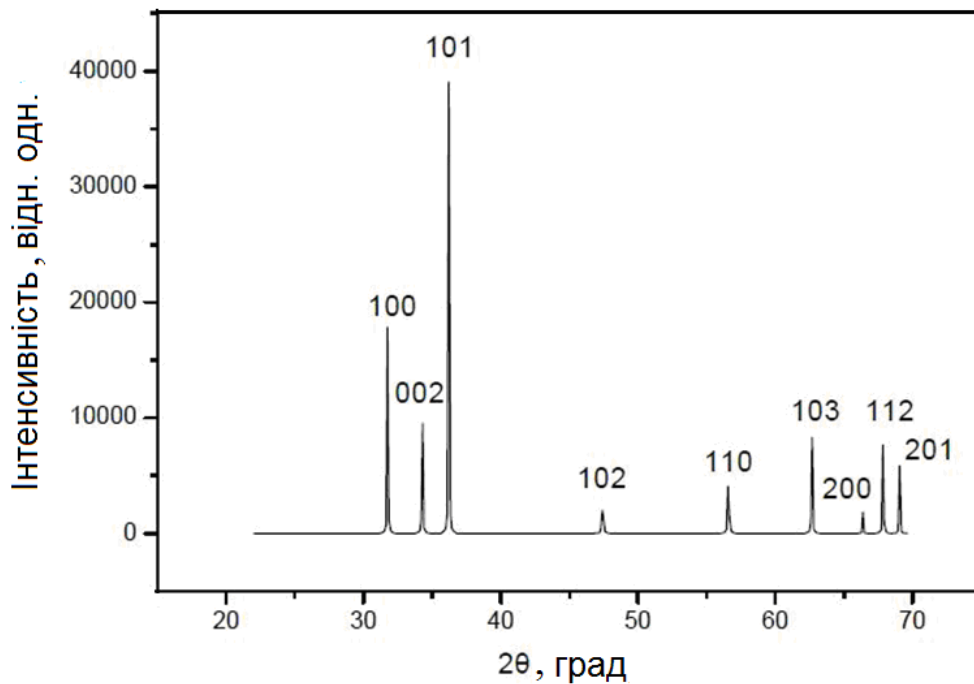


Рис. 1.8. Спектр рентгенівської дифракції порошку ZnO [160].

У роботі [161] також повідомляється про вплив температури підкладки в ході спреї-піролізу на електричну провідність та оптичні характеристики. На плівках ZnO:Al з використанням спиртового розчину $ZnCl_2$ та розчину $AlCl_3$ (0,3 ваг.% Al) при температурі підкладки з боросилікатного скла $430^\circ C$ отримано значення питомої електропровідності $0,3 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ та оптичного пропускання 70%. На чистих плівках ZnO питома електропровідність була меншою $0,023 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$, але оптичне пропускання покращилось (85%). Плівки ZnO були полікристалічними, але зберігали структуру вюртциту з переважними орієнтаціями (002) та (100).

Інформаційний пошук даних про властивості плівок IZO показав їхню недостатню повноту, особливо в питанні визначення оптичних сталих [162, 163, 164].

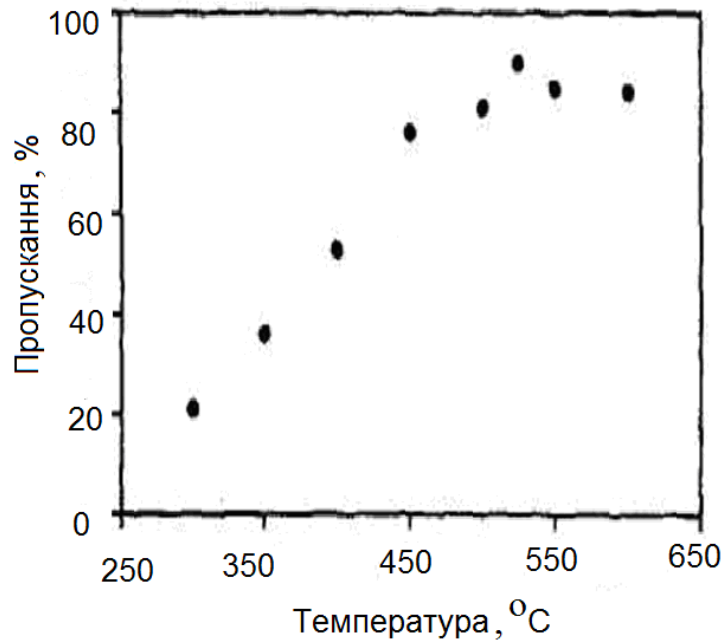


Рис. 1.9. Залежність оптичного пропускання плівок ІТО від температури підкладки на довжині хвилі 550 нм [175].

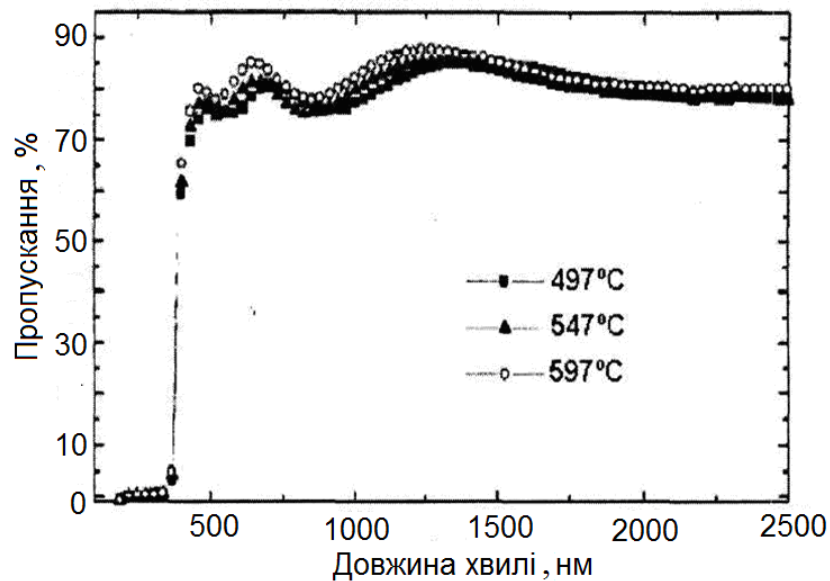


Рис. 1.10. Спектри пропускання плівок ZnO:Al (4 ат.% Al), осаджених при різних температурах методом спреї-піролізу [172]

За даними роботи [165] плівки IZO осаджували методом спреї-піролізу при температурі підкладок 350°C . Середнє значення оптичного пропускання дорівнювало приблизно 84%. Повідомляється про зростання електропровідності з підвищенням температури. Рентгенограми плівки IZO з різною концентрацією індію показують наявність додаткових максимумів

(100), (101) та (110). Їхня інтенсивність значно зростає з концентрацією індію, водночас максимум (002) зменшується.

У високоякісних кристалах і епітаксійних шарах ZnO, крім люмінесценції, обумовленої вільними екситонами, зазвичай спостерігається серія ліній, зумовлена екситонами, зв'язаними на донорах. Парк, Джанг та інші, крім смуг ФЛ при 3,376 і 3,382 еВ, обумовлених рекомбінацією вільних А і В екситонів, відповідно, виявили смуги при 3,360; 3,364; 3,367 і 3,382 еВ, які відповідають екситонам, зв'язаним з нейтральними донорами. Припущено, що ізольовані нейтральні донори являють собою дводефектні комплекси. Найбільш повні дані по випромінювальній рекомбінації пов'язаних екситонів зібрані в огляді [185].

Крім крайової люмінесценції, найчастіше в спектрах люмінесценції епітаксійних плівок і наноструктур на основі ZnO виявляються дві смуги люмінесценції: одна в ультрафіолетовій області спектра при енергії квантів близько 3,31 еВ [181, 190-196], та інша у видимій області з максимумом приблизно 2,4 еВ [197-211].

Смуга ФЛ при 3.31 еВ була виявлена у високоякісних епітаксійних плівках [191-195], в нанокристалічних плівках [181] і наностержнях ZnO [196]. Як джерело цієї смуги люмінесценції були розглянуті різні канали рекомбінації. Проведене пізніше детальне дослідження температурної залежності смуги при $\sim 3,315$ еВ у високоякісних наностержнях ZnO, вирощених на підкладках сапфіру (0001) методом MOCVD, показало, що вона зумовлена рекомбінацією донорно-акцепторних пар [196]. Було визначено енергію зв'язку акцептора, яка становить приблизно 107 MeV, що узгоджується зі значенням, обчисленим відповідно до водневоподібної моделі акцептора.

Смуга випромінювання при 2,4 еВ (так звана зелена смуга) спостерігається в більшості зразків ZnO незалежно від методу вирощування. Що стосується хімічної природи дефектів, які зумовлюють зелену смугу ФЛ в ZnO, більшість дослідників припускають участь вакансій кисню в

випромінювальній рекомбінації. На підставі цього було зроблено висновок про зв'язок цієї смуги ФЛ з вакансіями кисню чи міжвузлями цинку. Більш конкретно зелена люмінесценція в ZnO пов'язується з однократно зарядженими вакансіями кисню. Це припущення підтверджується результатами комплексних досліджень, проведеними методами електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), оптичного поглинання та фотолюмінісценції.

Автори роботи [202] показали, що пасивація фтором нанокристалічних плівок ZnO веде до різкого гасіння зеленої люмінесценції. Цей ефект був пояснений тим, що іони фтору займають у кристалічній ґратці місця однократно заряджених вакансій кисню. Тим не менше, не всі дослідники підтримують думку про провідну роль вакансій кисню в зеленій люмінесценції ZnO. Так, автори [205], вивчаючи люмінесценцію та ЕПР у наноструктурах ZnO, не знайшли ніякого зв'язку між зеленою люмінесценцією та вакансіями кисню. У деяких роботах зелена люмінесценція пов'язується з антиструктурним дефектом O_{Zn} [206, 207] або з домішкою міді [208, 209].

Дослідження наноструктур ZnO показали значну роль поверхневих дефектів у виникненні зеленої люмінесценції [205, 210, 211]. У зв'язку з цим автори роботи [211] для пояснення зеленої люмінесценції в ZnO залучили обидва типи дефектів: і вакансії кисню, і поверхневі дефекти. Була запропонована модель, згідно з якою зелена люмінесценція є результатом рекомбінації між дірками, захопленими поверхневими дефектами, та електронами, захопленими вакансіями кисню.

У нанониток ZnO, синтезованих методом карботермічного відновлення за участю каталізатора на підкладках m-сапфіру, спостерігалися 4 лінії багатофонованого КРС [214]. Була досліджена форма лінії КРС в наближенні Лоренца. Зазначено, що для пояснення форми ліній необхідно враховувати участь не тільки E1, але також і A1 LO фонона. Крім того, виявилось, що ширина ліній КРС не задовольняє співвідношення $X(nLO) = 9n(\text{cm}^{-1})$,

виведене Скоттом. На підставі цих спостережень було зроблено висновок про квантове обмеження фононів у нанонитках ZnO.

Існуючі методи виготовлення тонких плівок можна розділити на дві групи: фізичні та хімічні. До фізичних відносять катодне розпилення, магнетронне напилення, реактивне ВЧ-розпилення, термічне випаровування у вакуумі, електронно-променеве випаровування. До хімічних методів відносять: хімічне газове осадження, пульверизацію, золь-гель метод [166, 167].

Технології парового осадження розділяються на фізичне парове осадження (PVD) та хімічне осадження з парової фази (CVD).

За технологією хімічного парофазного осадження були отримані плівки FTO з питомим опором $5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, концентрацією носіїв заряду $7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ і рухливістю Холла $20 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [168]. Використання технології хімічного парофазного осадження при зниженому тиску та наступного відпалу в атмосфері аргону при температурі 500°C дозволило авторам роботи [169] виготовити плівки IFO, які мали питомий опір $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ і пропускання 85%.

За допомогою пірозоль-технології отримано нелеговані та леговані плівки НПО [170]. Так, за даними роботи [171] тонкі плівки ZnO та AZO мали питомий опір $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ і пропускання 80%. Дослідження електричних властивостей плівок FTO, осаджених на поверхню кремнієвих підкладок із використанням розчинів з різними співвідношеннями F/Sn, виявили мінімальне значення питомого опору $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при F/Sn = 0,75 та температурі 400°C . [172].

Автори роботи [173] виготовляли плівки $\text{SnO}_2:\text{F}$ для CdS/CdTe сонячних елементів на скляних підкладках розміром $10 \text{ см} \times 10 \text{ см}$, використовуючи як джерело олова диметилоловодихлорид. За допомогою ультразвукового вібратора на частоті 1,5 МГц утворювались мілкі бризки водного розчину диметилоловодихлориду. NH_4F та HF, які спрямовувались потоком повітря на скляні підкладки, були розташовані в конвеєрній печі, де підтримувалась

температура 500°C . Плівки синтезувались зі швидкістю 10 нм/с . Плівки $\text{SnO}_2\text{:F}$ завтовшки 500 нм мали питомий опір $3,9 \cdot 10^{-4}\text{ Ом} \cdot \text{см}$, концентрацію носіїв заряду $4,16 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$, рухливість носіїв заряду $38\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, оптичне пропускання 85% . Ефективність сонячних елементів становила 14% .

Одним з методів для виготовлення гомогенних плівок НПО різної площі та товщини є золь-гель технологія. У роботі [174] вивчались електричні та оптичні властивості плівок АТО, отриманих центрифугуванням на підкладки з поліетилентерифталату. Плівки мали мінімальний питомий опір $4,01 \cdot 10^{-1}\text{ Ом} \cdot \text{см}$ і пропускання $>90\%$. Властивості плівок АТО, виготовлених за допомогою $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та SbCl_3 , розчинених у пропіловому спирті з додаванням розчину NH_3 методом занурення на скляних підкладках з наступним відпалом при температурі 600°C , досліджувались у роботі [175]. Плівки АТО мали такі параметри: розмір зерна – 190 нм , пружність 32 МПа , поверхневий опір – $220\text{ Ом}/\square$, щільність носіїв заряду – $4 \cdot 10^{11}\text{ см}^{-2}$, пропускання – 82% .

Плівки ІТО, виготовлені на силікатному склі з використанням неорганічних металевих солей, завтовшки $50\text{-}350\text{ нм}$, мали полікристалічну структуру з розмірами зерен $20\text{-}30\text{ нм}$ залежно від умов термічного відпалу. Кращі значення поверхневого опору плівок ІТО завтовшки 250 нм , відпалених при температурі 400°C у різних середовищах, такі: $6,18 \cdot 10^3\text{ Ом}/\square$ – у повітрі, $1,09 \cdot 10^3\text{ Ом}/\square$ – у азоті, $1,52 \cdot 10^4\text{ Ом}/\square$ – у кисні. Плівки завтовшки 150 нм після відпалу за тією самою температурою показали середнє оптичне пропускання у видимій ділянці спектра у середньому понад 85% незалежно від середовища відпалу. Шорсткість поверхні становила $1,8\text{ нм}$ для плівок завтовшки 50 нм і $2,5\text{ нм}$ для плівок завтовшки 350 нм .

Були виготовлені тонкі плівки FTO за технологією золь-гель із використанням $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та HF у суміші ізопропілового спирту [176]. Аналіз дифракційних спектрів показав, що середній розмір зерна у структурі становив приблизно 6 нм . Розрахунки ширини забороненої зони дали результат $3,34\text{ еВ}$. Питомий опір плівок FTO має значення приблизно $1\text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Аналіз плівок FTO ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; HF; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) зі співвідношенням Sn:F = 90:10, виготовлених за допомогою центрифугування та занурювання [177], виявив їхнє високе оптичне пропускання: 80% для першого методу та 75% для другого. Автори пов'язують це з різною поруватістю плівок: 45% та 20% при центрифугуванні та зануренні, відповідно. Коефіцієнти заломлення плівок FTO, отриманих занурюванням, лежать у межах 1,650–1,803, водночас для зразків, виготовлених методом центрифугування, вони становлять 1,670–1,823. Значення поверхневого опору занурюваних зразків міститься в діапазоні 1,4 – 2500 кОм/□, а центрифугованих 3,3 – 1300 кОм/□.

Автори роботи [178] досліджували структурні та оптичні характеристики плівок ZnO, виготовлених на скляних, кварцових і сапфірових підкладках за методом золь-гель із використанням 2-метоксиетанолу і моноетаноламіну як розчинника та стабілізуючого компонента, відповідно. Плівки відпалювалися при температурі 773 К протягом 30 хвилин. Розрахунки оптичної ширини забороненої зони для плівок ZnO із залежностей коефіцієнта поглинання від енергії фотона дали такі результати: 3,239 еВ для плівок на скляних підкладках, 3,247 еВ для плівок на кварцових підкладках, та 3,262 еВ для плівок на сапфірових підкладках. Також плівки на сапфірових підкладках мали середнє значення пропускання у видимій ділянці оптичного спектра 83%, на кварцових підкладках – 78%, на скляних підкладках – 75%.

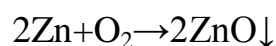
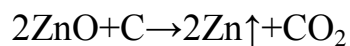
Тонкі плівки AZO, які були виготовлені за золь-гель технологією з використанням центрифугування на підкладках Si (100) та скла мали мінімальні значення поверхневого опору 10^4 Ом/□ при концентрації Al 1,6 моль% і температурі відпалу 700°C . Усі плівки також характеризувались порівняно невеликими (від 80% до 95%) значеннями оптичного пропускання у видимій області спектра [179]. З метою покращення провідності плівок AZO автори роботи [180] запровадили додаткове легування їх наночастинками срібла ($\text{Ag}/\text{Zn} = 0\text{-}0,15$ ат.%). Питомий опір плівок AZO, які містили 0,1 ат.% Ag, після термообробки в атмосфері Ag при 550°C та відпалу у атмосфері водню ($\text{Ag}/\text{H}_2=97/3$) при 500°C і тиску $0,4$ кг/см² становив $1,72 \cdot 10^{-3}$ Ом/□.

Оптичне пропускання плівок, які містили наночастинки Ag, перевищувало 85% у видимій області спектра. Високопровідні та прозорі плівки AZO, виготовлені у спиртовому розчині ацетату цинку та нітрату алюмінію при співвідношенні Al/Zn = 0-5 ат.% і температурах відпалу 0-700⁰С, мали найкращі значення питомого опору – $1,5 \cdot 10^{-4}$ Ом · см та оптичного пропускання – 91% [181].

У роботі [182] вивчалися залежності електричних, структурних та оптичних характеристик плівок IZO від атомного співвідношення Zn/(Zn+In) та температур відпалу. Плівки виготовлялись при співвідношенні Zn/(Zn+In) = 0,33– 0,78. При Zn/(Zn+In) = 0.33 та температурі відпалу 600⁰С питомий опір плівок становив $4,48 \cdot 10^{-2}$ Ом · см, концентрація носіїв заряду – $3,83 \cdot 10^{18}$ см⁻³, рухливість носіїв заряду – $25,54 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$, а структура відповідала стехіометрії Zn₂In₂O₅. Середнє значення оптичного пропускання становило 80%, а максимальне значення у видимій області спектра – 86,8% при Zn/(Zn+In) = 0,50.

Усі методи синтезу нанокристалів ZnO можна розділити на три групи.

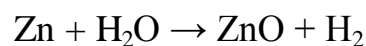
Перша група методів – вирощування з газової фази на різних орієнтованих підкладках (кремній з нанесеними тонкими плівками металів (Au, In) або без жодного покриття, оксид кремнію, нітрид галію, оксид алюмінію). Основна особливість цих методів, пов'язана з тим, що цинк у вигляді металу має невисокі, легко досяжні в лабораторних умовах значення температур плавлення та кипіння (419⁰С і 906⁰С, відповідно), отже, його порівняно легко перевести в газоподібний стан. Зазвичай синтез проводиться з використанням горизонтального циліндрового двозонного реактора, в одній зоні якого відбувається формування пари цинку (безпосередньо з металевого пилу цинку або дрібнодисперсної суміші оксиду цинку і вугілля), а в другій зоні – його окислення та осадження на підкладку у вигляді оксиду:



У роботі [183] виконано синтез нанострижнів ZnO завдовжки 40-150 нм і завтовшки 30 нм на підкладці орієнтованого Si (100) з нанесеним шаром Au (3-20 нм), із використанням методу транспорту через газову фазу з подальшою конденсацією (метод CVTC). Морфологію нанострижнів контролювали, змінюючи товщину золотої плівки та температуру синтезу. При цьому отримані нанострижні оксиду цинку були орієнтовані перпендикулярно до поверхні підкладки.

Синтез нанострижнів оксиду цинку з довільною орієнтацією був здійснений шляхом осадження пари ZnO на кремнієву підкладку в трубчастій печі в потоці аргону при температурі 1380⁰C[184].

Зазначимо, що в низці робіт синтез одновимірних наноструктур ZnO проводять без використання підкладок. Так, наприклад, у роботі [185] повідомляється про можливість отримання квазіодновимірних структур оксиду цинку, утворених завдяки взаємодії металевого цинку та водяної пари відповідно до реакції:

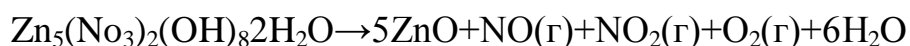


Недоліком цієї групи методів порівняно з наступними є складність отримання наноструктур.

Друга, доволі значна група методів включає отримання наночастинок оксиду цинку з використанням сольових матриць. Синтез проводиться термічним розкладанням солі цинку в інертній сольовій матриці. Цю групу методів можна розподілити на дві підгрупи. У першій підгрупі термічне зростання наночастинок оксиду цинку відбувається, коли температура синтезу нижча за температуру плавлення сольової матриці. Друга підгрупа характеризується тим, що синтез ведеться в сольових розплавах.

У роботі [186] повідомляється про синтез нанорозмірних частинок оксиду цинку (~20 нм) з гідроксонітрату цинку після спільного 15-годинного розмелювання з NaCl і подальшим сушінням при 80⁰C протягом 2 годин.

Сполуку $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$ було синтезовано висушуванням сублімаційного осаду, отриманого методом осадження нітрату цинку водним розчином аміаку. Розмелювання сольових сумішей відбувалося у ваговому співвідношенні $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$ до NaCl, рівному 1:4. Під час розмелювання протікає механохімічна реакція:



Розмір частинок кінцевого матеріалу зменшувався зі збільшенням часу розмелювання початкових сольових сумішей з 200 нм (5 ч.) до 20 нм (15 ч.).

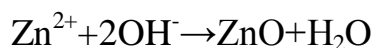
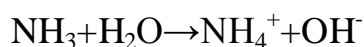
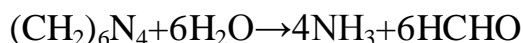
Частинки ZnO розміром приблизно 15 нм утворюються в ході спільного розмелювання гідроксиду цинку з NaCl протягом 12 годин. Гідроксид цинку синтезовано сушінням сублімації осаду, що утворюється після зливання водних розчинів хлориду цинку й аміаку. Зростання частинок відбувається під час відпалу при 600°C. У цьому разі NaCl перешкоджає агрегації частинок гідроксиду цинку під час механічного розмелювання. Середній розмір частинок ZnO зменшується зі збільшенням частки NaCl в сольових помольних сумішах. Мінімального розміру частинок досягнуто при ваговому співвідношенні гідроксиду цинку до хлориду натрію 1:12 [187].

В основі методів третьої групи лежить синтез оксиду цинку з водних розчинів. У суспензіях гідроксиду цинку вже при температурах <90°C відбувається випадання оксиду цинку у вигляді осаду. Перевага таких методів полягає в тому, що синтез відбувається при порівняно низьких температурах, ці методи також дозволяють широко варіювати властивості отримуваних матеріалів. До недоліків методу можна віднести низький ступінь кристалічності цих матеріалів і можливість забруднення кінцевого продукту.

Квазіодновимірні структури ZnO були синтезовані з водних розчинів солей цинку, оброблених концентрованим аміаком у присутності неіоногенної поверхнево активної речовини (ПАР) – поліетиленгліколю [188].

Синтез наночасток оксиду цинку, розміром менших за 10 нм, було проведено зі спиртових розчинів $Zn(AsO)_2$ методом нагріву без використання будь-якого осаджувача [189].

У роботі [190] повідомляється про два нові методи синтезу квазіодновимірних наноструктур з оксиду цинку (завдовжки приблизно 1 мкм та діаметром 0,25 мкм). Методом, коли хімічні реакції були активовані потужним мікрохвильовим нагріванням розчинів нітрату цинку в присутності уротропіну за малий час дії (2 хвилини) і при невисоких температурах (80-90°C), були отримані нанострижні, біподи, триподи та мультиподи ZnO , причому вихід кінцевого продукту перевищував 90%. Показано, що зі зменшенням концентрації використаних розчинів відбувається зменшення діаметра нанострижнів, а також збільшення його довжини зі збільшенням часу дії. Запропонована схема вирощування виглядає так:



Спрей-піроліз – це один із найпоширеніших та найдешевших методів масового виробництва покриттів [191]. Процес спрей-піролізу полягає в генерації дрібних краплинок розчину з одночасним їх спрямуванням на поверхню підкладки та термічним розкладанням (піролізом) на нагрітій підкладці. Пульверизація покриття реалізується за допомогою прикладеного зовнішнього тиску з використанням розпилювача, ультразвуковим або електростатичним методом. Кожна варіація методу дозволяє формувати краплини різного розміру та забезпечує певну швидкість пульверизації та швидкість краплинок. Ці параметри процесу впливають на кінетику росту та якість плівок. Наприклад, розмір краплини залежить від виду та розміру сопла та тиску, прикладеного до розпилювальної системи. Збільшення тиску зменшує розмір краплинки, а склад розчину істотно впливає на

мікроструктуру, кристалічність та морфологію плівок. Формування плівок залежить від температури підкладки, яка повинна бути достатньою для розкладання розчину на краплини, але не занадто високою, щоб не утворювались дрібні зернинки порошку.

Значна частина публікацій свідчить про переваги методу пульверизації для створення якісних плівок, які полягають у використанні нескладного технічного обладнання, простоті у керуванні технологічним процесом, здатності до обробки підкладок великої площі, значній швидкості нанесення покриття, застосуванні безвакуумних технологій тощо [192]. Метод пульверизації реалізується за допомогою розпилення розчину, який містить компоненти сполуки, осаджуваної на поверхню нагрітої підкладки. Там краплини розчину зазнають піролітичного розкладання, внаслідок чого утворюється плівкове покриття.

У роботі [300] були отримані тонкі прозорі плівки ZnO, які відрізнялися порівняно простою та високою відтворюваністю виготовлення в умовах технологічного контролю параметрів питомого опору в межах $\rho = 3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^7$ Ом · см. Вивчення взаємозв'язку електричних характеристик шарів ZnO з параметрами процесу їх нанесення проводилося методами безпосереднього вимірювання величини питомого опору при кімнатній температурі (300 K), шляхом формування низькоомних “точкових” контактів у площині плівки.

Контроль відтворення стехіометричного складу в плівках ZnO здійснювався шляхом вимірювання інтенсивності поглинання (оптичної густини) плівкових зразків у спектральній області крайового поглинання, а також в області прозорості номінально чистих кристалів ZnO.

Аналіз елементного складу розподілу кисню та цинку за товщиною плівок ZnO проводився методом скануючої Оже-спектроскопії.

Структурні та морфологічні властивості плівок ZnO з істотно різними значеннями питомої провідності та характером розподілу кристалів по поверхні та в об'ємі зразків визначалися методами рентгенофазового аналізу та растрової електронної мікроскопії.

Структурний аналіз проводився за результатами досліджень дифракційних спектрів, а саме, вимірювання інтенсивності максимумів та їхньої ширини. Розмір кристаліта розраховувався як функція півширини максимуму інтенсивності (FWHM), місця його знаходження та довжини хвилі.

При довільному напрямку падіння рентгенівського випромінювання на кристал дифракція не виникає. Для того, щоб її спостерігати, необхідно знайти кут ковзання, розвертаючи кристал. Дифракційну картину можна одержати також при довільному розташуванні кристала. Тоді завжди знайдуться довжини хвиль, які відповідають умові (2.4). Для цього треба скористатись безперервним рентгенівським спектром.

Висновки до розділу 1

1. Із проведеного огляду літературних джерел випливає, що одним з основних напрямків сучасної фізики та технології низькорозмірних систем є одержання, дослідження та технічні застосування наноструктурованого кремнію, найбільш потенційно привабливим різновидом якого є пористий кремній. Пористий кремній, що отримують шляхом електрохімічного травлення об'ємного кремнію, за морфологією являє собою матрицю з системою вкраплених нанокристалів кремнію різних розмірів і форм, які характеризуються багатьма унікальними властивостями, зокрема ефективною люмінесценцією у видимій області спектра. Цей матеріал дає змогу істотно наблизитись до вирішення проблеми створення тривимірних оптоелектронних світловипромінювальних інтегральних мікросхем з високою густиною активних і пасивних елементів.

2. Перспективним напрямком у твердотільній електроніці є дослідження та опрацювання технологічних принципів одержання низькорозмірних структур з інкорпорованими в діелектричні матриці кремнієвими нанокристаллами у вигляді композитної системи ($\text{SiO}_2:\text{Si}$), що складається з нанокристалічних включень Si (квантових точок) у SiO_2 на кремнієвій підкладці. Останнім часом розроблено ряд способів створення такої системи.

Серед них найперспективнішим залишається іонна імплантація кремнію в SiO_2 . Водночас існує обмеження цього технологічного напрямку, яке полягає в недостатній глибині проникнення іонів та малій товщині шару з імплантованим кремнієм, що створює необхідність пошуку шляхів підсилення люмінесценції та підвищення температури відпалу. Однак збільшення температури до $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ не завжди є бажаним, зокрема, тому, що при таких температурах спостерігається інтенсивна дифузія дрібних домішок. Вирішення цих проблем відкриває широкі перспективи практичного застосування приладових структур для світловипромінювальних діодів та оптичних підсилювачів.

3. Одним із найперспективніших напрямків фізики та технології низькорозмірних структур є розробка та впровадження систем нанорозмірних провідних оксидів (НПО), які являють собою широкозонні матеріали, чії характеристики залежать від стехіометрії, природи а також кількості домішок у плівці. Розвиток цих технологій повинен сприяти значному прогресу в створенні та вивченні властивостей плівок НПО для потреб оптоелектроніки. На сьогодні все більша увага приділяється вивченню таких матеріалів як InO_x , ZnO , SnO_2 , ITO , Ta_2O_5 тощо, які відзначаються великим співвідношенням площі поверхні до об'єму, а їх легування дає можливість отримувати низькорозмірні структури з модифікованими характеристиками.

Зазначені напрями покладено в основу вирішення комплексу фізичних, матеріалознавчих і технологічних завдань дисертації.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ОДЕРЖАННЯ, ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ПРИЛАДОВИХ СТРУКТУР

Для вивчення властивостей нанокристалічних матеріалів застосовується комплексний підхід. Тому в роботі було використано сучасні експериментальні методи дослідження морфології поверхні (АСМ, РЕМ, рентгенівська топографія), методи дослідження електрофізичних властивостей (ВАХ) та методи дослідження оптичних і люмінесцентних характеристик (ФЛ, ЕЛ). Достовірність одержаних результатів забезпечували комплексний характер досліджень із використанням сучасних експериментальних методів, проведення експериментів у автоматизованому режимі та комп'ютерна обробка результатів.

2.1. Технології та методики створення низькорозмірних приладових структур

2.1.1. Технологія створення пористого кремнію

Як свідчать роботи перших дослідників анодного розчинення напівпровідникового кремнію (Uhlir A. [1] , Turner D. R. [193] та інш.), специфіка електрохімічного травлення кремнію змовлена, насамперед, його високою хімічною активністю та визначається шириною забороненої зони (1,11 еВ при 300 К).

Під час дослідження механізму анодного розчинення кремнію використовують розчини HF і деяких фторидів.

Найбільш вірогідні хімічні взаємодії під час формування пористого кремнію (ПК) відбуваються на межі електроліт–кремній та описуються за допомогою моделі анодної дисоціації кремнію [194].

У більшості експериментів пористі кремнієві структури формувались за допомогою електрохімічного травлення кремнієвих пластин в електролітах на основі фтористоводневої кислоти (HF) та поверхнево активних речовин. Внаслідок того, що полірована та очищена поверхня кремнію гідрофобна, до електроліту додавався спирт. Це призводить до поліпшення змочуваності поверхні та сприяє проникненню електроліту в пори, завдяки чому досягається краща однорідність розподілу поверхневого анодного струму. Під час електрохімічного травлення поверхні кремнію постійно утворюються бульбашки водню, які прикріплюються до поверхні та блокують її. Додавання спирту до складу електроліту сприяє усуненню бульбашок з поверхні завдяки зменшенню поверхневої напруги рідини.

Для синтезу однорідних шарів із високою відтворюваністю анодний струм і час анодування контролювались та підтримувались на постійному рівні впродовж усього періоду проведення електрохімічного травлення.

На рис.2.2 зображено ескіз двокамерної електролітичної ванни, де дві її половини розділені ущільнювальною кремнієвою пластиною, а електроди з платино-родієвого сплаву (Pt-Rh) розташовані симетрично з обох боків [195]. Електроліт постійно циркулює у ванні за допомогою насоса, що сприяє відведенню газових бульбашок від поверхні кремнію та підтримувannya постійної концентрації електроліту в об'ємі. До платино-родієвих електродів від джерела напруги, який працював у режимі стабілізації струму, подавалась постійна напруга, і струм протікав від однієї половини ванни до іншої крізь кремнієву пластину.

На фронтальній поверхні пластини відбувався процес пороутворення. Електричний контакт до тильної поверхні пластини здійснювався завдяки контакту з електролітом. Це забезпечувало високу однорідність розподілу параметрів пористого кремнію в площині та спрощувало підготовку пластини

до анодування, адже в цьому разі немає необхідності в попередньому формуванні на тильній поверхні легованого чи металізованого шару. Для того, щоб підтримувати достатньо високу густину струму крізь ванну, використовувався високолегований кремній.

Оброблені в електроліті зразки промивалися в перекисно-кислотних і перекисно-аміачних сумішах з наступним сушінням у спирті. На цьому останньому етапі спостерігалось розтріскування високопористих або товстих шарів пористого кремнію внаслідок випаровування рідини з пор. Ефект розтріскування пов'язаний із великими капілярними напругами всередині нанометрових пор. Для його усунення чи зменшення досліджувались різні методики сушіння [196]. Найефективніша методика сушіння високопористого кремнію пов'язана з використанням CO_2 при температурі 40°C та тиску 100-162 бар.

Іноді застосовується методика сушіння сублімацією, яка полягає в насиченні зразка водою з подальшим виморожуванням її при температурі – 50°C та наступною фінішною сублімацією у вакуумі.

Ще одна з методик сушіння передбачає поступове випаровування решток води чи спирту, які залишилися після полоскання.

Відома також методика пентанового сушіння, яка полягає в тому, що зразки спочатку промиваються спиртом, а потім їх занурюють у пентан (C_5H_{12}), який разом із залишковою вологою випаровується з пор.

На рис.2.1 наведено схему однокамерної електролітичної ванни. На тильну поверхню пластини заздалегідь за допомогою методу термовакuumного чи магнетронного напилення осаджується шар алюмінію завтовшки 1 мкм та здійснюється його термічний відпал в інертному середовищі для утворення омичного контакту.

Пластина розміщується в електролітичній ванні так, щоб виник щільний контакт між тильною поверхнею та металевим електродом. Зверху пластина притискається кільцем, яке перешкоджає проникненню електроліту під неї. Ванна заповнюється електролітом, і на верхній електрод з платино-родієвого

сплаву подається від'ємний, а на нижній електрод – додатний потенціал. На поверхні кремнієвої пластини, яка не була закрыта кільцем, починає утворюватися шар ПК. По закінченні процесу анодування зразки промиваються та висушуються.

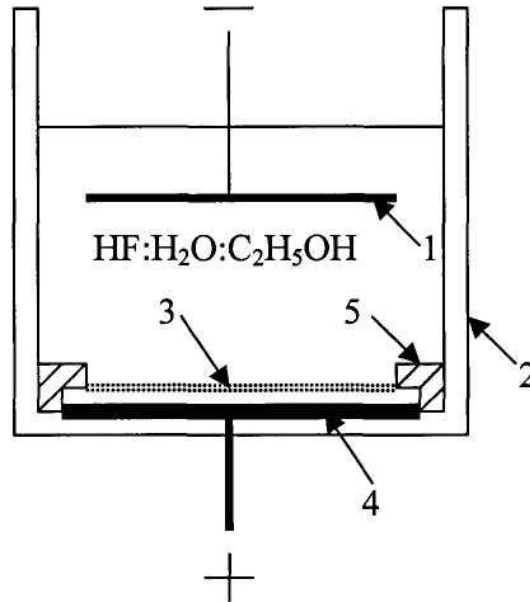


Рис. 2.1. Схема однокамерної електролітичної ванни: 1 – дріт з Pt-Rh сплаву; 2 – ванна з фторопласту; 3 – пластина з шаром пористого кремнію; 4 – пластина з Al; 5 – ущільнювальне кільце.

Властивості ПК, як згадувалося вище, можуть змінюватися під час зберігання. Це явище тісно пов'язане з протіканням хімічних реакцій на поверхні стінок пор і переважно стосується оксидування кремнію, яке відбувається на повітрі та в рідині. Продування осушеними інертними газами та вакуумування здатні уповільнити оксидування зразків ПК. Потрібно дотримуватися вимог до чистоти рідин, особливо фтористоводневої кислоти та спирту, термін використання яких обмежений залежно від умов зберігання кількома годинами чи днями. На характеристики ПК впливають також тривалість зберігання, освітлення, тип пористого шару [197, 198].

Для ефективного контролю температури електроліту, неперервного відновлення його концентрації поблизу поверхні кремнієвого зразка та контролю топографічних особливостей рельєфу поверхні пористого кремнію

нами було розроблено та виготовлено пристрій, схема якого наведена на Рис.2.2.

Розроблений пристрій під час травлення дає змогу за рахунок турбуленції електроліту поблизу нерухокої пластини забезпечити:

- 1) контрольованість і однорідність розподілу температури електроліту;
- 2) оновлення електроліту в суміжних із пластиною шарах;
- 3) уникнення блокування бульбашками водню поверхні зразка;
- 4) вплив обертового параметра електроліту на морфологію ПК.

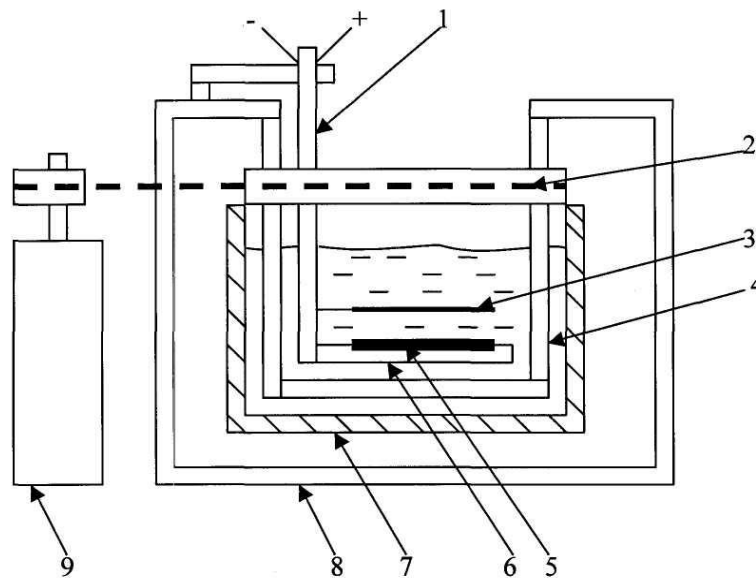


Рис. 2.2. Схема пристрою для електрохімічного травлення кремнію: 1 – стрижень, 2 – пас, 3 – платиновий дріт, 4 – обертова електролітична ванна, 5 – зразок кремнію, 6 – тримач, 7 – термостат, 8 – каркас, 9 – електродвигун.

2.1.2. Методика створення системи $\text{SiO}_2:n\text{-Si}$

Традиційним методом планарної технології мікроелектроніки, який використовується для формування системи $\text{SiO}_2:nc\text{-Si}$, є іонна імплантація. Цей метод характеризується чистотою, контрольованістю параметрів (густина струму пучка, час, енергія), відтворюваністю результатів. Іонна імплантація – добре відомий спосіб легування кремнію в технології СВІС, що поєднується з високотемпературним відпалом ($\geq 1000^\circ\text{C}$) і є цілком придатним для

одержання Si нанокристалів, оскільки вони, як правило, стійкі до цих температур.

Під час імплантації в SiO₂ виникають структурні дефекти, які можуть гальмувати чи стимулювати люмінесценцію, як правило, зеленого чи синього кольору [199, 286]. Після високотемпературного відпалу максимум фотолюмінісценції зміщується в бік червоного або ближнього інфрачервоного кольору [200] у зв'язку з розрощенням нанокристалів.

Формування нанокристалів зазвичай включає в себе два етапи: а) дифузія та кристалізація фази Si; б) подальше розрощування, яке контролюється дифузією.

Ріст нанокристалів в імплантованому кремнії SiO₂ або отриманих методом хімічного осадження з парової фази (CVD) контролюється дифузійними процесами [201] Si в SiO₂ (на ранній стадії відпалу) та описується формулою:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

де $E_a=1,9$ eV, $D_0=1,2 \cdot 10^{-9}$ см²с⁻¹.

Нанокристали утворюються під час опромінення швидкими іонами пересичених твердих розчинів за рахунок розігріву останніх [202, 60] або під час імплантації іонів кисню в кремній з наступним відпалом [203].

У люмінесцентних пристроях імплантовані при високих рівнях опромінювання іони формують у термічних плівках люмінесцентний шар. При середніх та нижчих ніж 200 кеВ рівнях енергії імплантації створюється вужчий профіль імплантації та високі пікові концентрації. За допомогою іонної імплантації є можливість надійно контролювати надлишок концентрації Si, що, однак є трудомістким процесом, оскільки не можна допускати перевищення концентрації надлишкового кремнію більше ніж на кілька відсотків.

Стабільніша люмінесценція Si-наноструктур може бути досягнута шляхом вбудовування Si нанокристалів в SiO₂, або отримання методом іонної імплантації Si в шарі SiO₂ з подальшим високотемпературним відпалом.

Розмір нанокристалів залежить від початкової надлишкової концентрації Si, а мінімальний розмір, який реально спостерігався, становить $d = 2,5$ нм. Це означає, що існує мінімальний вміст Si, необхідний для формування нанокристалів. Насправді, для досягнення необхідної концентрації у кілька атомних відсотків потрібна доза імплантації від 10^{17} см⁻² і вища. Відпал забезпечує надійну пасивацію поверхні у вигляді відмінного інтерфейсу між Si та SiO₂, що має вирішальне значення для забезпечення ефективності люмінесценції, але, як уже повідомлялося, посилення люмінесценції не є обов'язковим [67].

Під час проведення наших досліджень імплантація іонів ²⁸Si⁺ здійснювалася на установці для іонної імплантації УЛІ.П-200 з енергією 120 кеВ та набором доз у межах $10^{16} - 10^{18}$ см⁻². Після імплантації пластини з різними дозами одноразово відпалювалися в атмосфері азоту при температурах 1000⁰С та 1150⁰С протягом 1,5 години.

Вимірювання спектрів стаціонарної фотолюмінісценції відбувались при кімнатній температурі під час збудження світлом від аргонного лазера на довжині хвилі 488 нм. Потужність лазерного випромінювання не перевищувала 50 мВт. Спектри реєструвались за допомогою монохроматора МДР-23. В якості фотоприймача під час реєстрації фотолюмінісценції в діапазоні довжин хвиль 600-1000 нм використовувався фотопомножувач ФЭУ-62.

2.1.3. Технології створення тонких провідних оксидів для низькорозмірних структур

Аналіз літературних джерел щодо використання систем спреї-піролізу, розглянутий нами в першому розділі, показав, що з погляду відтворюваності

та однорідності електричних, оптичних та структурних характеристик плівок ТПО, перевагу мають системи з квазізамкненим об'ємом.

Леговані та нелеговані тонкі плівки НПО в роботі виготовлялися методом спреї-піролізу. Технологія спреї-піролізу порівняно з іншими технологіями є найпростішою, легко керованою, дешевою, високопродуктивною. З її допомогою можна виготовляти плівки на підкладках великого діаметра з властивостями, які задовольняють потреби оптоелектроніки. На властивості плівок впливають такі технологічні фактори: температура підкладки, концентрація вихідних реагентів, рівномірність плівок на поверхні підкладок, швидкість потоку вихідних реагентів, конструктивні особливості системи для спреї-піролізу (особливо геометрія реакційного простору) [204].

Для формування плівок ТПО було розроблено схему технологічного процесу, яка зображена на рис. 2.3.

Підготовка вихідних підкладок
Готування вихідних розчинів
Осадження плівок
Термічний відпал (за необхідністю)
Вимірювання товщини плівок
Вимірювання питомого опору
Отримання спектрів оптичного пропускання
Отримання рентгенівських спектрів

Рис. 2.3. Блок-схема технологічного процесу формування плівок ТПО

Для проведення досліджень нами були використані підкладки зі скла та монокристалічного кремнію. Скляні підкладки мали такі геометричні розміри: площа 20 мм×35 мм, 40 мм×40 мм і товщина 2,0 мм, а пластини кремнію були

виготовлені з монокристалів марок КДБ-1, КДБ 4,5, КЕФ-4,5, КЕФ-1,5 з орієнтаціями поверхні (100) та (111). Діаметр кремнієвих пластин становив 76 мм та 100 мм.

Хімічне очищення скляних пластин від поверхневих забруднень здійснювалося за двома методиками. Згідно з першою скляні підкладки оброблялися в киплячому розчині хромової суміші (100 г $K_2Cr_2O_7$ на 1 л H_2SO_4) протягом 30 хв, а потім промивались у проточній дистильованій воді. Для очищення поверхні скла від лужних катіонів та утворення кремнеземного шару підкладки занурювали в 0,5% розчин азотної кислоти при температурі $80^{\circ}C$ з наступним промиванням дистильованою водою [205]. За другою методикою скляні підкладки спочатку знежирювались у перекисно-аміачному розчині $H_2O_2:NH_4OH = 1:1$, промивались спочатку в кип'яченій дистильованій воді протягом 30 хв, а потім у проточній дистильованій воді [206]. Сушіння здійснювалось у парі етилового спирту.

Фінішна обробка кремнієвих пластин здійснювалась послідовним кип'ятінням у кислотно-перекисному розчині ($HCl:H_2O_2:H_2O = 1:1:4$) та аміачно-перекисному розчині ($NH_4OH:H_2O_2:H_2O$) впродовж 5 хвилин у кожному розчині. Потім пластини промивались у проточній дистильованій воді та сушилися стисненим повітрям.

Відомо, що однорідність плівок залежить від процесів, які відбуваються під час їх осадження [207]. Важливішими чинниками, які впливають на електричні, оптичні та структурні характеристики плівок, є такі [208, 209, 210, 211]:

- компонентний та процентний склад вихідного розчину;
- температура поверхні підкладки;
- дисперсність розпиленних краплинок;
- геометричні параметри реакційного простору.

Схема системи спреї-піролізу, яка була використана в роботі, наведена на рис.2.4. Система розміщувалась у шафі 2Ш-НЖ з примусовою витяжною вентиляцією.

На тримачі (13) міститься ізольований нагрівач (12) круглої форми діаметром 160 мм, з'єднаний із лабораторним трансформатором ЛАТР-1. 25. Це дає можливість регулювати напругу в електричному колі та плавно змінювати температуру нагрівача (12). На нагрівачі розташовані тримач підкладки (13) з підкладкою (8), на яку здійснюється нанесення плівки, та пластина-супутник (9) з приєднаною термопарою (10) хромель-алюмель. Контроль температури здійснювався за допомогою цифрового вимірювача температури (11) АТТ-2000 з точністю 1°C .

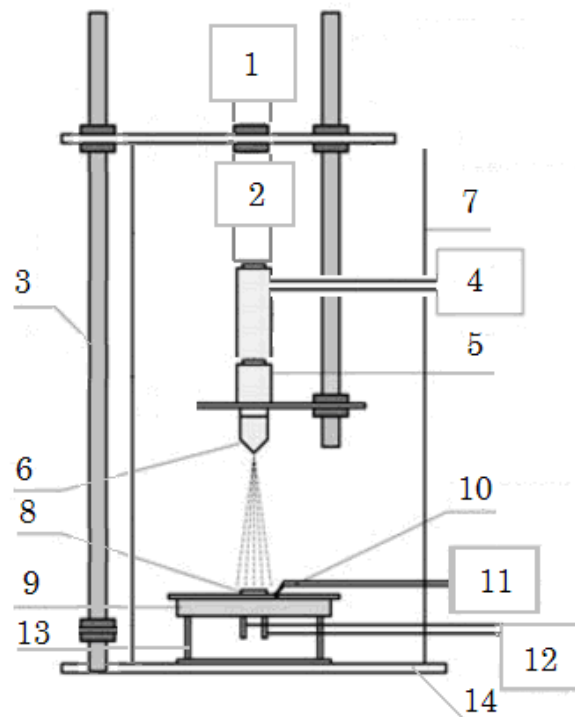


Рис. 2.4. Схема системи спреї-пролізу для осадження плівок ТПО:

1 – ємність з розчином; 2 – регулятор; 3 – штатив; 4 – патрубок до компресора; 5 – ротаметр; 6 – аерограф; 7 – камера; 8 – підкладка; 9 – пластина-супутник; 10 – термопара; 11 – вимірювач температури; 12 – нагрівач; 13 – тримач, 14 – опора

Розчин подається з ємності (1) по системі трубопроводів з регулятором (2) та ротаметром (5) до аерографа (6), за допомогою якого можна регулювати потоки розчину та повітря. Конструкція кріплення аерографа (7) уможливорює його пересування та обертання. Повітря надходить із компресора по

трубопроводу (4). Камера (7) виготовлена з кварцового скла та має специфічну форму: дно кругле а верх має конусоподібне звуження. Така форма верхньої частини камери (7) запобігає стисненню факела розбризкування [212] (рис.2.5). За проведеними розрахунками та експериментами були визначені такі розміри горловини камери: $\alpha = 30^{\circ}$ – 35° , $a = 90$ мм– 110 мм, $b = 48$ мм– 69 мм. Камера (7) розташована на чотирьох напрямних стрижнях, вмонтованих в опору (14). У такий спосіб забезпечується повітрообмін із зовнішнім простором.

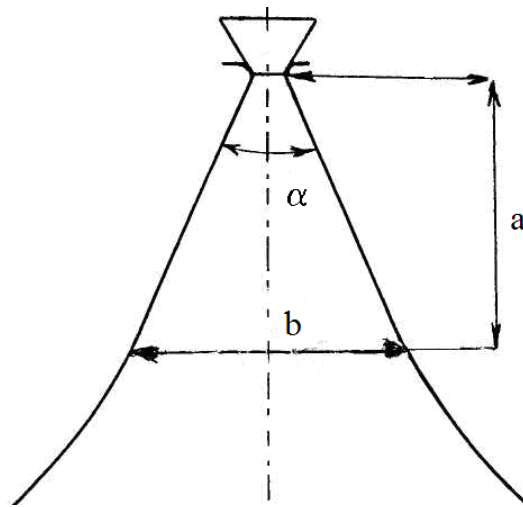


Рис. 2.5. Елемент конструкції з'єднання горловини камери (7) з отвором аерографа (6)

Параметри процесу виготовлення плівок ZnO , $ZnO:Al$, $SnO_2:Sb$, $SnO_2:F$ зведені в Табл. 2.1. Для практичного застосування плівок потрібно досягати найбільших значень пропускання світла та електропровідності. Тому, в реальності потрібно встановлювати оптимальну величину цих показників за допомогою критерію якості (figure of merit) [213]: $\Phi_{TC} = T^{10}/R_s$, де T – пропускання на відповідній довжині хвилі; R_s – поверхневий опір. Показник ступеню 10 введений для того, щоб збільшити варіації величини T порівняно з варіаціями R_s .

Параметри процесу спреї-пролізу

Параметр	Оптимальна величина
Відстань сопло-підкладка	380 мм
Діаметр сопла	0,3 мм
Газ-носії	Повітря
Тиск газу	2 кг/см ²
Швидкість потоку розчину	8 мл/хв
Температура підкладки	300 ⁰ С-550 ⁰ С

Структурні та морфологічні властивості ZnO-плівок з істотно різними значеннями питомої провідності та характером розподілу кристалів по поверхні та в об'ємі зразків досліджувалися методами рентгенофазового аналізу та растрової електронної мікроскопії.

2.2. Методики дослідження нанорозмірних приладових структур

2.2.1. Методика дослідження параметрів пористого кремнію

Контроль пористості матеріалів здійснювався класичним гравіметричним методом, який ґрунтується на вимірюванні втрати маси зразка після анодування.

Пористість шарів ПК визначалася за формулою [12]:

$$\Pi = \frac{\rho_M - \rho_{\Pi}}{\rho_M} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

де $\rho_M = 2,33 \text{ г/см}^3$ та ρ_{Π} - густина монокристалічного кремнію та ПК, відповідно;

$$\rho_{II} = \rho_M \left(1 - \frac{d_{II}}{d_C} \cdot \frac{m_1 - m_2}{m_1}\right) \quad (2.2)$$

де m_1 та m_2 – маса пластини до та після анодування, відповідно, d_{II} – товщина пластини, d_C – товщина шару ПК. Вимірювання зміни маси пластин здійснювали на терезах ВЛА-200. Товщина шарів пористого кремнію вимірювалась за допомогою косоного шліфу під кутом 5° .

Рельєф пористої поверхні кількісно описується середньоквадратичним значенням нерівностей ($H_{скз}$), яке є мірою відхилення величини x вздовж нормалі до поверхні всередині досліджуваної ділянки:

$$H_{скз} = \left(\frac{1}{m \cdot n} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x})^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.3)$$

де $m \cdot n$ – розмір ділянки, за кількістю точок; x_{ij} – висота нерівності в точці ij ; \bar{x} – середнє значення величини x усередині ділянки. Разом з $H_{скз}$ розраховувалась величина $H_{макс}$, яка становила різницю між двома крайніми значеннями висоти нерівностей усередині ділянки. Обидва ці параметри ($H_{скз}$ та $H_{макс}$), хоча й не завжди чітко виявляють характерні особливості морфології поверхні, однак дають інформацію про кількісні значення нерівностей.

Для ідентифікації та кількісного визначення кристалічних фаз у порошкових і твердих зразках, вивчення структури та розміру кристалітів, якості, однорідності твердих матеріалів та тонких плівок було застосовано метод неруйнівного контролю – класичний метод рентгено-дифракційного аналізу (XRD).

У нашій роботі дослідження структури плівок при кімнатній температурі виконувалось за допомогою рентгенівського дифрактометра типу Bruker D8 Advance з монохроматором $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda=0,15406$ нм). Сканування досліджуваних зразків рентгенівським випромінюванням здійснювалось у діапазоні 10° – 90° кутів ковзання 2θ з точністю вимірювання $0,005^\circ$.

2.2.2. Методика дослідження морфології поверхні плівок і структур

Для вивчення морфології, а також якості та однорідності тонких плівок, використовувався скануючий електронний мікроскоп.

Нами використовувався атомно-силовий мікроскоп (АСМ) Nanoscope 3 у режимі “tapping” моди (амплітудному й фазовому). У “tapping” моді використано коливання консолі з частотою 200–300 кГц та амплітудою 50–100 нм. Методика базується на виявленні взаємодій між поверхнею зразка та тонким вістря діаметром приблизно 10 нм, виготовленим з вольфраму, які характеризують морфологію поверхні.

Схему виконання вимірювань морфології поверхні зразків пористого кремнію за допомогою атомного силового мікроскопа наведено на рис.2.6.

Отже, завдяки вертикальному та горизонтальному пересуванню зонда, утворюється тривимірне зображення поверхні зразка.

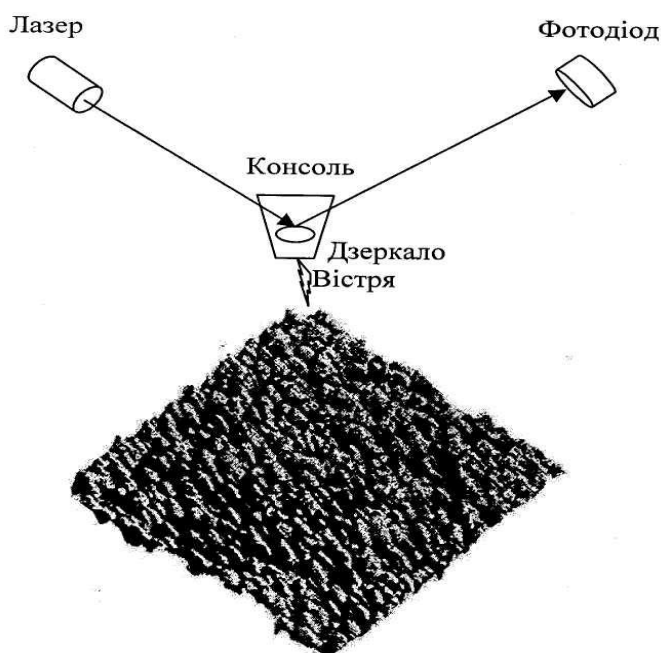


Рис.2.6. Схema виконання вимірювань морфології поверхні зразків пористого кремнію за допомогою атомного силового мікроскопа.

2.2.3. Методика розрахунку розмірів кристалітів за результатами вимірювання ширини дифракційних кривих

Для визначення розмірів кристалітів нами використано методику рентгенівського зондування, яка полягає в тому, що пучок паралельних монохроматичних рентгенівських промінів падає на досліджуваний зразок під кутом ковзання θ , збуджуючи атоми кристалічної решітки, які стають джерелами когерентних вторинних хвиль, що інтерферують між собою. Максимуми інтенсивності спостерігаються в тих напрямках, де відбиті атомними площинами хвилі перебувають в однаковій фазі.

Ці напрямки відповідають відомій формулі Вульфа-Брегга [214]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.4)$$

де $n = 1, 2, 3, \dots$

За результатами аналізу дифракційних спектрів встановлювалась інтенсивність максимумів та їхня ширина. Розмір кристаліта розраховувався як функція півширини максимуму інтенсивності (FWHM), його місцезнаходження та довжини хвилі.

Додамо, що при довільному напрямку падіння рентгенівського випромінювання на кристал дифракція не виникає. Для того, щоб її спостерігати, необхідно шукати кут ковзання, розвертаючи кристал.

Дифракційну картину можна одержати також при довільному розташуванні кристала. Для цього треба скористатись безперервним рентгенівським спектром. Тоді завжди знайдуться довжини хвиль, які задовольняють умову (2.4).

Для розрахунку розмірів кристалітів за результатами вимірювання ширини дифракційних кривих використовується формула Шеррера:

$$\delta = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2.5)$$

де δ – середній розмір кристалів; 0,9 – безрозмірний коефіцієнт форми частинок (постійна Шеррера); λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; B – ширина рефлексу на половині висоти (в радіанах, і в одиницях 2θ); θ – кут дифракції (бреггівський кут).

2.2.4. Методика дослідження оптичних властивостей нанокристалів методом комбінаційного розсіювання світла

Високий рівень інформативності щодо властивостей твердих тіл і напівпровідникових матеріалів надають різноманітні оптичні методи дослідження. Дослідження ефектів поглинання, відбивання, люмінесценції, розсіювання світла тощо в цих об'єктах не тільки дозволяє виявляти особливості їхньої будови, структури та енергетичних спектрів, але також відкриває великі перспективи практичного використання. Оптичні методи є, як правило, неруйнівними та не потребують особливих заходів під час приготування зразків для вимірювань.

Особливого розвитку та популярності набув метод дослідження комбінаційного розсіювання світла (КРС), який застосовувався та вдосконалювався в нашій роботі.

У ході дослідження наноструктур із використанням КРС-спектроскопії реалізуються можливості встановлення природи синтезованих нанокластерів, оцінювання їхньої кристалічної досконалості чи ступеня аморфізації, визначення величин їхніх внутрішніх механічних напружень, визначення усереднених розмірів нанокристалів, величини електрон-фононної взаємодії тощо.

Незважаючи на інтенсивні дослідження пористого кремнію, досі не існує задовільного трактування механізму його люмінесценції у видимому діапазоні світла. На сьогодні існують дві більш-менш прийнятні моделі цього процесу: перша пов'язує виникнення люмінесценції з квантово-розмірними

ефектами в системах кремнієвих кристалітів нитковидної чи сферичної форми, друга – з наявністю хімічних сполук кремнію з воднем і киснем [215].

Важливу інформацію про мікроструктуру пористого кремнію та характерні розміри кристалітів може надати аналіз спектрів раманівського комбінаційного розсіяння.

На відміну від об'ємних кристалів у спектрах КРС нанокристалів спостерігається частотне зміщення, розширення та асиметрія відповідної смуги. Саме за значенням цих параметрів оцінюються середні розміри нанокристалів.

У роботах [216, 217] теоретично встановлено, що закон збереження імпульсу чітко виконується лише для кристалів великого об'єму та високої якості, однак він може порушуватися через збільшення загальної довжини міжкристалічних меж при зменшенні габаритів об'єктів розсіювання до розміру нанокристалів. Внаслідок цього виникає певний кореляційний зв'язок між розмірами нанокристалів та параметрами смуги, який використовується під час вимірювань та оцінювання.

Для аналізу спектрів КРС нанокристалів Si в більшості робіт використовують модель просторової кореляції фононів. Суть цієї, дещо вдосконаленої нами моделі полягає в тому, що фонон із хвильовим вектором \vec{q} в нескінченному кристалі описується періодичною функцією, яка може бути записана у вигляді:

$$\Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = u(\vec{q}_0, \vec{r}) \cdot e^{-i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}} \quad (2.6)$$

де $u(\vec{q}_0, \vec{r})$ – функція з періодом ґратки. Для нанокристалів кремнію, що мають форму, близьку до сфери діаметром L , фонон виявляється локалізованим. Така локалізація фононів у найпростішому випадку призводить до необхідності заміни хвильової функції $\Phi(\vec{q}_0, \vec{r})$ на нову “обмежену” хвильову функцію $\Psi(\vec{q}_0, \vec{r})$ у вигляді:

$$\Psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = A \exp\left\{-\frac{r^2}{2} / \left(\frac{L}{2}\right)^2\right\} \Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) \cdot u(\vec{q}_0, \vec{r}), \quad (2.7)$$

$$3 \quad |\Psi|^2 = A \exp\left\{-r^2 / \frac{L^2}{4}\right\}. \quad (2.8)$$

Отже, хвильова функція $\Phi(\vec{q}_0, \vec{r})$ локалізується в області $|r| < L$ у вигляді квазірозподілу завширшки $\sqrt{\ln 2} \cdot L$.

Якщо функцію $\Psi'(\vec{q}_0, \vec{r})$ розкласти в ряд Фур'є, вона набуває вигляду:

$$\Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) = \int d^3 q C(\vec{q}_0, \vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad (2.9)$$

де:

$$C(\vec{q}_0, \vec{q}) = -\frac{A \cdot L}{(2\pi)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{1}{2} \left(\frac{L}{2}\right)^2 (q - q_0)^2\right\} \quad (2.10)$$

З (2.9) видно, що власні функції фононів “зважені” за допомогою коефіцієнтів $C(\vec{q}_0, \vec{q})$, які включають гаусовий множник. Це означає, що матричний елемент фононного переходу $\left|\langle \vec{q}_0 | \hat{u} | \vec{q} \rangle\right|^2$ має значення, відмінні від нуля при $\vec{q}_0 \neq \vec{q}$:

$$\left|\langle \vec{q}_0 | \hat{u} | \vec{q} \rangle\right|^2 = \left|\langle \vec{q}_0 | \hat{u} | \vec{q} \rangle\right| C(\vec{q}_0, \vec{q}) \quad (2.11)$$

де \hat{u} – оператор фонон-фононної взаємодії.

Отже, з рівняння (2.11) випливає, що під час локалізації фонона при $\vec{q} \neq 0$ дійсно відбувається порушення правил відбору. На рис.2.7 наведено розрахункову залежність між зсувом $\Delta\omega$ смуги КРС, її півшириною Γ та розмірами нанокристалів L (Å) [212].

Півширина смуги складається з суми власної півширини Γ_0 від фонона центра зони Бриллюена та півширини Γ_1 , обумовленої дисперсією фононів. Із розрахунків, отриманих у рамках цієї моделі, смуга розсіювання повинна мати асиметричний вигляд, що добре узгоджується з експериментальними фактами.

Оцінки усереднених розмірів нанокристалів добре узгоджуються з даними просвічувальної електронної мікроскопії в рамках описаної моделі просторової кореляції фононів

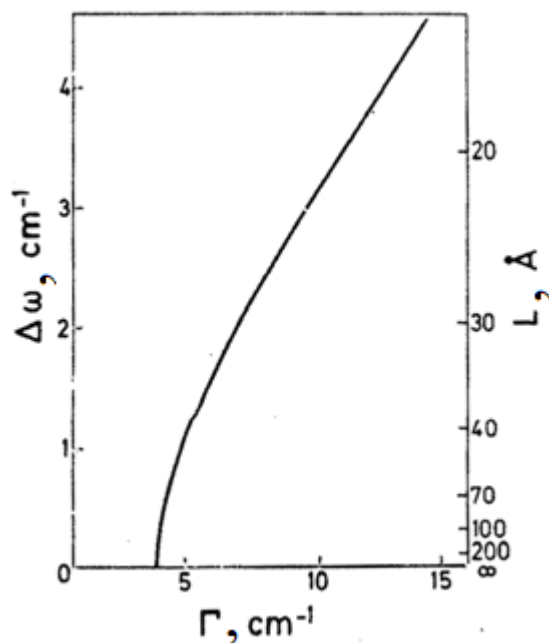


Рис. 2.7. Розрахункові залежності між зсувом $\Delta\omega$ смуги КРС, її півшириною Γ та розміром нанокристала L (Å) для nc-Si. [212]

Відомо, що кремній має структуру типу алмазу, для якої характерна просторова група симетрії O_h^7 (F_m3m) і точкова група O_h ($m3m$). Розрахунок коливного спектра для такої структури, проведений у роботі [218], показав, що при $k=0$ $[v]=A_{1q}+E_{1q}+F_{2q}$. Це свідчить про активність тричі виродженого оптичного коливання F_{2q} для процесів КРС першого порядку.

Матриці тензора КРС таких структур у координатній системі $X=[100]$, $Y=[010]$, $Z=[001]$ можна записати у вигляді:

$$F_{2q}: F_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}; F_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}; F_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.12)$$

де F_x , F_y , F_z характеризують внесок у розсіювання від коливань, що виникають при зміщенні атомів відносно положення рівноваги вздовж осей $0x$, $0y$, $0z$, відповідно. Це свідчить, що смуги TO і LO проявляються в спектрах у певних

поляризаційних умовах збудження, а в іншій координатній системі матриці тензора КРС першого порядку матимуть інший вигляд.

Сформовані в діелектричній матриці нанокристали, як правило, мають довільну кристалографічну орієнтацію в просторі, тому в спектри КРС будуть давати внесок як LO, так і TO фонони. Оскільки дисперсійні гілки для повздовжніх LO та поперечних TO фононів мають різний вигляд у зоні Бриллюена, то форма та інші параметри смуги КРС залежатимуть від величини внеску кожної компоненти. У зв'язку з цим для правильної інтерпретації спектра КРС необхідно проводити поляризаційні вимірювання таких наноструктур.

Під час реєстрації спектрів КРС пористих і нанокристалічних матеріалів потрібно також враховувати те, що збуджуюче випромінювання сильно нагріває нанокристали, особливо якщо вони перебувають у прозорій матриці. В результаті їх нагрівання відбувається розширення та зміщення фононної смуги в низькочастотну область. Щоб уникнути цих ефектів, необхідно значно зменшити інтенсивність випромінювання. Підібрати необхідну інтенсивність можна в такий спосіб: потрібно записати кілька спектрів КРС зі стоксовою та антистоксовою компонентами, збільшуючи в кожному наступному вимірюванні інтенсивність випромінювання та зареєструвати інтенсивність випромінювання, при якій починається низькочастотний зсув смуг через нагрівання матеріалу. Зі зміною температури матеріалу буде змінюватися також відношення інтенсивностей I_S/I_{AS} .

Реальну температуру зразка можна оцінити за формулою [219]:

$$T = \frac{ch\nu}{K} \left[\ln\left(\frac{I_S}{I_A}\right) + 4 \ln\left(\frac{\nu_0 + \nu}{\nu_0 - \nu}\right) \right] \quad (2.13)$$

де ν_0 – частота збуджуючого випромінювання, ν – частота оптичного фонуна; c , h , K – швидкість світла, стала Планка, стала Больцмана, відповідно.

Інтенсивність збуджуючого випромінювання під час вимірювання спектрів КРС нанокристалів повинна бути такою, щоб їхня температура,

визначена відповідно до формули (1. 18), була меншою за температуру, при якій починається зсув смуги та збільшення її півширини.

Однак існують інші чинники, які зумовлюють внесок у спектр розсіювання від поверхневих атомів нанокластерів, зв'язаних із матрицею, та від аморфних кластерів, смуга від яких перекривається зі смугою від нанокластерів з розмірами $\sim 1-2$ нм. Також потрібно враховувати розсіювання від кластерів, які мають великий розкид за розмірами.

Вплив механічних напружень у кристалічних матеріалах на активні оптичні фонони в спектрах КРС почав вивчатися ще з 1970 років. Відомо [127], що наявність одно- або двовісної деформації в кубічних кристалах призводить до анізотропічних змін сталої ґратки, кубічна симетрія порушується і, як наслідок, триплетна мода розщеплюється на синглетну та дублетну; при цьому змінюються також їхні частоти.

2.2.5. Методика дослідження електричних властивостей нанокристалів

Для визначення питомого опору напівпровідника, рухливості, типу та концентрації носіїв заряду ми використовували класичні зондові методи та ефект Холла, схема вимірювання якого наведена на рис.2.8.

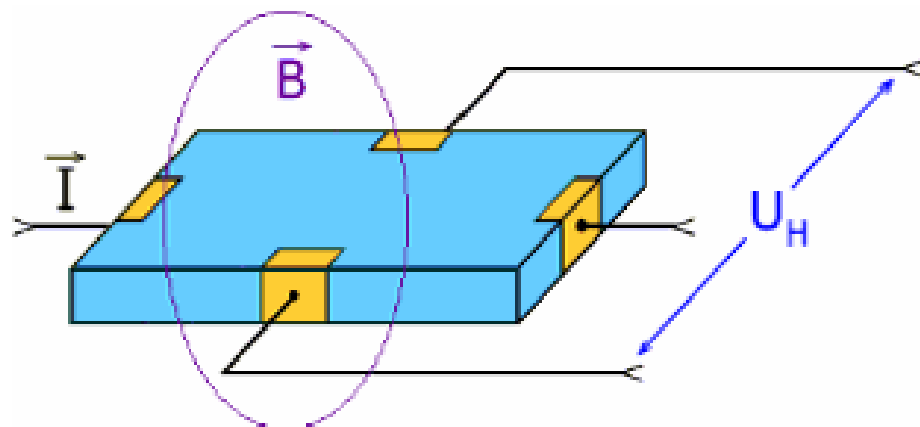


Рис. 2.8. Схема вимірювання ефекту Холла.

2.2.6. Розрахунок ширини забороненої зони пористого кремнію з вимірювання спектрів фото-е.р.с.

Ширину забороненої зони пористого p-Si можна визначити з вимірювань спектрів фотоелектрорушійної сили.

Фотон, який падає на досліджуваний зразок, має енергію:

$$E_{ph} = h\nu \quad (2.14)$$

Поглинаючись і розсіюючись, він може взаємодіяти з чотирма типами носіїв: електронами на внутрішній оболонці атомів, валентними електронами, вільними носіями, електронами, зв'язаними локалізованими домішками та дефектами [220, 221]. Процес фундаментального поглинання, який можна використати для аналізу ширини забороненої зони та типу переходу (прямий дозволений, прямий заборонений, непрямий дозволений, непрямий заборонений), спостерігається тоді, коли валентний електрон підніметься до вищого енергетичного стану, тобто, до зони провідності. [222].

Для аналізу ширини забороненої зони спочатку треба виміряти оптичне пропускання та відбивання за допомогою спектральних кривих. За цими даними можна розрахувати коефіцієнт поглинання за формулою:

$$\alpha = 1/d \cdot \ln(1/T) \quad (2.15)$$

Якщо коефіцієнт відбиття – величина постійна на ділянці спектра, то

$$A \sim I - T \quad (2.16)$$

З іншого боку,

$$A = I - T - R \quad (2.17)$$

Для дозволених прямих переходів між параболічними зонами:

$$\alpha \sim (h\nu - E_g)^{0.5} \quad (2.18)$$

Для заборонених прямих переходів:

$$\alpha \sim (h\nu - E_g)^{1.5} \quad (2.19)$$

В оптичних переходах беруть участь тільки ті фонони, які забезпечують необхідну зміну імпульсу. Це поздовжні та поперечні акустичні фонони, кожний з яких має певну енергію. Під час переходу від початкового до

кінцевого стану фонон або випускається, або поглинається. У випадку непрямих переходів можливі переходи з будь-якого зайнятого стану валентної зони в будь-який стан зони провідності. Оскільки у випадку $h\nu > E_g + E_p$ існують переходи як з випусканням, так і з поглинанням фононів, коефіцієнт поглинання можна записати у вигляді:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_s(h\nu) \propto \frac{(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (2.20)$$

Для високих температур:

$$\alpha(h\nu) \approx \alpha_a(h\nu) \propto (h\nu - E_g + E_p)^2 \quad (2.21)$$

Для низьких температурах:

$$\alpha(h\nu) \approx \alpha_s(h\nu) \propto (h\nu - E_g - E_p)^2 \quad (2.22)$$

Для заборонених непрямих переходів між параболічними зонами:

$$\alpha(h\nu) \propto \frac{(h\nu - E_g + E_p)^3}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g - E_p)^3}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (2.23)$$

Як і у випадку дозволених переходів, заборонені переходи між параболічними зонами залежать від температури.

Для високих температур:

$$\alpha(h\nu) \approx \alpha_a(h\nu) \propto (h\nu - E_g + E_p)^3 \quad (2.24)$$

Для низьких температур:

$$\alpha(h\nu) \approx \alpha_s(h\nu) \propto (h\nu - E_g - E_p)^3 \quad (2.25)$$

Екстраполяція функції α^n ($n = 2, 2/3, 1/2, 1/3$) до нуля дає величини $E_g - E_p$ та $E_g + E_p$.

Для сильно легованих напівпровідників місцезнаходження рівня Фермі в зоні характеризується величиною ξ_n (у матеріалі n -типу – в зоні провідності) (Рис.2.9).

Через те, що стани, розташовані нижче ніж ξ_n , заповнені, власне поглинання, пов'язане з переходами на ці стани, стає неможливим.

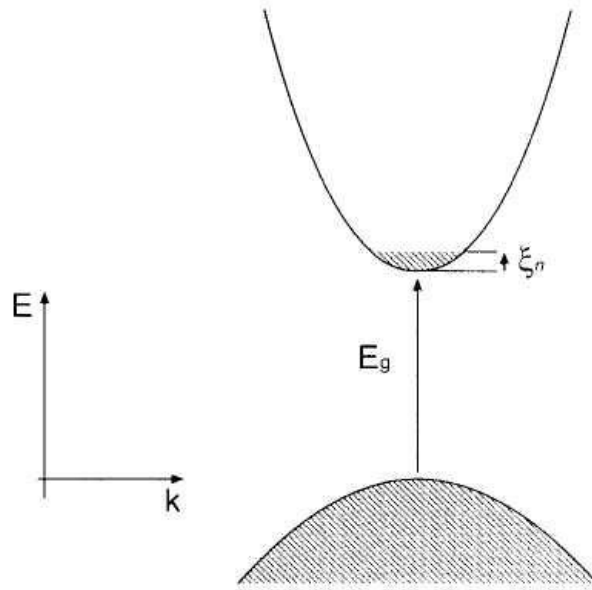


Рис. 2.9. Схема залежності енергії від хвильового вектора для сильно легованого напівпровідника.

Отже, край поглинання повинен бути зсунутий в область більших енергій на величину ξ_n . Зсув краю поглинання, пов'язаний із заповненням зон, відомий як зсув Бурштейна-Мосса [223].

При незначному струмі рівняння неперервності для електронів в одновимірному випадку має вигляд:

$$\frac{\partial \Delta n_M}{\partial t} = g_M + \frac{1}{e} \frac{\partial J_{nM}}{\partial x} - \frac{\Delta n_M}{\tau_n}, \quad (2.26)$$

де Δn_M – концентрація надлишкових електронів, t – час,

$$g_M = \alpha \eta_\lambda (1 - R_{\lambda M}) Q \exp(-\alpha_M x) \quad (2.27)$$

де g_M – об'ємна швидкість генерації носіїв заряду випромінюванням, e – заряд електрона, τ_n – час життя електронів, J_{nM} – густина електронного струму, $\alpha_M = (L_M)^{-1}$ – коефіцієнт поглинання випромінювання напівпровідником, $\eta_{\lambda M}$ – квантовий вихід внутрішнього фотоефекту, R_λ – коефіцієнт відбиття поверхні, Q – потік фотонів на поверхню, x – вісь координат, спрямована від поверхні вглибину напівпровідника, L_M – глибина оптичного поглинання; індекс M – відноситься до малої інтенсивності випромінювання.

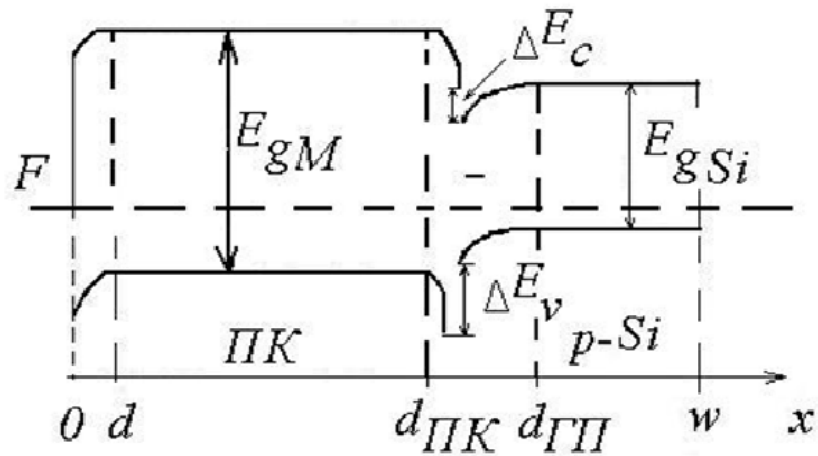


Рис. 2.10. Енергетична зонна діаграма гетеропереходу (ГП) p-ПК/ p-Si.

Розглянемо енергетичну зонну діаграму $p - \text{ПК} / p - \text{Si}$ (рис.2.10), яка наведена раніше в [224], та запровадимо такі позначення: d – ширина поверхневого бар'єра, $d_{\text{ПК}}$ – межа області збіднення в ПК, d_{Si} – межа області збіднення гетеропереходу ПК/Si, w – товщина системи ПК/Si. Для стаціонарного випадку $\frac{\partial \Delta n_M}{\partial t} = 0$, тобто

$$g_M + D_{nM} \frac{\partial^2 \Delta n_M}{\partial x^2} - \frac{\Delta n_M}{\tau_{nM}} = 0. \quad (2.28)$$

Граничні умови для стаціонарного стану мають вигляд

$$\begin{aligned} x = d, \quad D_{nM} \frac{\partial \Delta n_M}{\partial x} &= s \Delta \Delta_M; \\ x = d_{\text{ПК}}, \quad \Delta n_M &= 0; \end{aligned} \quad (2.29)$$

де s – швидкість поверхневої рекомбінації. Розв'язок рівняння (2.30) для густини електронного струму носіїв у межах поверхневого бар'єра d матиме вигляд:

$$J_{n_{dM}} = J_{n_{0M}} \left(e^{\frac{eU_M}{kT}} - 1 \right) \quad (2.30)$$

де $J_{ndM} = J_{ndrM} + J_{ndifM}$ – повна густина електронного струму, J_{n0M} – густина струму насичення [225]. Рівняння, яке визначає фотоелектрорушійну силу (фото-е.р.с.) для кімнатної температури, можна записати як:

$$U_M = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{J_{ndM}}{J_{n0M}} + 1 \right), \quad (2.31)$$

де k – стала Больцмана, T – температура.

Розглядаючи випадок малої інтенсивності освітлення ($J_{ndM} < J_{n0M}$) та значного рівня поглинання, вираз (2.31), можна переписати:

$$U_M \approx \frac{kT}{e} \frac{J_{ndM}}{J_{n0M}}. \quad (2.32)$$

Повна густина електронного струму за таких умов визначається тільки дифузійною складовою, яка залежить від градієнта концентрації носіїв. У цьому разі скористаємось першою умовою, наведеною в (2.29):

$$J_{ndifM} = eD_{nM} \frac{dn_M}{dx} = es\Delta n_M. \quad (2.33)$$

Підставимо (2.30) у (2.32) та одержимо вираз для фото-е.р.с. у поверхневому шарі d :

$$U_M = kT \frac{s}{J_{n0M}} \Delta n_M. \quad (2.34)$$

Тепер одержимо розв'язок рівняння (2.34) при $d_{ПК} \gg L_M$:

$$\Delta n_M = g_M (1 - R_{\lambda M}) \left(\frac{L_M^2}{D_{nM} + L_M s} \right) \left(\frac{L_M}{\sqrt{D_{nM} \tau_{nM}} + L_M} \right) \quad (2.35)$$

Підставимо праву частину рівняння (2.33) у вираз (2.35) та одержимо

$$U_M = kT \frac{s}{J_{n0M}} g_M (1 - R_{\lambda M}) \left(\frac{L_M^2}{D_{nM} + L_M s} \right) \left(\frac{L_M}{\sqrt{D_{nM} \tau_{nM}} + L_M} \right) \quad (2.36)$$

Відомо, що на краю власного поглинання коефіцієнт α для кремнію визначається різницею між енергією фотона та шириною забороненої зони у ступеню $3/2$. Така залежність справедлива тільки для переходів у напівпровідниках зі сферичними поверхнями енергії та екстремумами, які лежать у центрі зони Бриллюена. Але, якщо ймовірність переходу електрона з

одиночного об'єму k_1 – простору в одиночний об'єм k_2 – простору не залежить від швидкості руху $\frac{h\bar{k}}{m}$ (m – ефективна маса носіїв заряду, \bar{k} – хвильовий вектор), то необхідно використовувати функції Блоха замість хвиль де Бройля. У цьому разі залежність α від $(h\nu - E_g)$ істотно змінюється.

Прямі переходи дають таку залежність $\alpha = \alpha_0 \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}$, де h – стала Планка, ν – частота, α_0 – стала. Для ПК, який дає прямі переходи,

$$\alpha = \alpha_0 \frac{(h\nu - E_{gM})^{1/2}}{h\nu}. \quad (2.37)$$

Перетворення рівнянь (2.35) та (2.36) веде до виразу

$$\frac{U_M}{U_{0M} - U_M} = \alpha_0 \frac{(D_{nM} \tau_{nM})^{1/2} (h\nu - E_{gM})}{h\nu}, \quad (2.38)$$

де U_{0M} – фото електрорушійна сила на довжині хвилі λ_{0M} .

Отже, одержуємо рівняння спектральної залежності ширини забороненої зони ПК

$$E_{gM} = h \frac{\left[\left(\frac{\nu_1}{\nu_2} \cdot \frac{U_{1M}}{U_{2M}} \cdot \frac{U_{0M} - U_{2M}}{U_{0M} - U_{1M}} \right)^2 - \nu_1 \right]}{\left(\frac{\nu_1}{\nu_2} \cdot \frac{U_{1M}}{U_{2M}} \cdot \frac{U_{0M} - U_{2M}}{U_{0M} - U_{1M}} \right)^2 - 1}, \quad (2.39)$$

де ν_1, ν_2 – частоти випромінювання; U_{1M}, U_{2M} – відповідні фотоелектрорушійні сили.

Для перевірки розрахунків нами досліджувались гетеропереходи, одержані за допомогою анодування поверхні (111) p – Si з питомим опором 10 Ом·см у розчині HF:C₂H₅OH (1:2) при густині струму $J_A = 20 - 40$ мА/см² протягом 60 хвилин. Однорідність шару ПК по площині забезпечувалась спеціальною конструкцією експериментального термостатованого пристрою з фторопластовою посудиною, яка оберталася зі швидкістю 40 об/хв. Після анодування зразки промивались у чистій воді та висушувались. На тильний бік пластин напильовали плівку алюмінію, а потім проводили її термообробку.

Вимірювання спектрів фотоелектрорушійної сили здійснювалось за допомогою імпульсного освітлення зразків при кількості падаючих фотонів 10^{12}см^{-2} з довжиною хвиль $\lambda_M = 0,5\text{--}1,0$ мкм. Додаткова інформація була одержана під час вимірювання поглинання світла на одержаних у такий спосіб плівках та відділених від пластини через короткочасне підвищення струму до 500 мА/см^2 . Одночасно визначались такі параметри ПК: товщина, пористість, щільність, ефективна валентність.

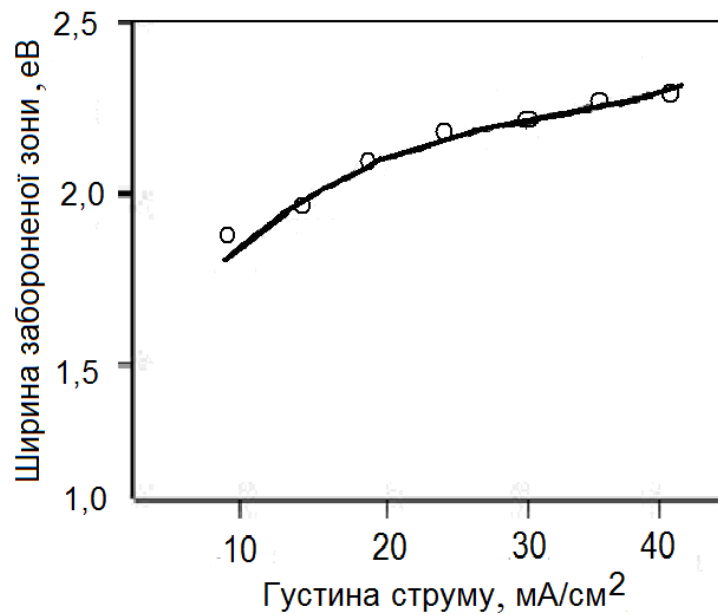


Рис. 2.11. Залежність ширини забороненої зони ПК від густини струму анодування.

Для розрахунків ширини забороненої зони ПК були використані спектри фотоелектрорушійної сили на відповідних довжинах хвиль. Ширина забороненої зони ПК розраховувалась за формулою:

$$E_{gIII} = \frac{hc}{\lambda_M}, \quad (2.40)$$

де λ_M — довжина хвилі фотолюмінесценції ПК, c — швидкість світла.

Результати розрахунків ширини забороненої зони ПК та одержані експериментальні значення довжини хвиль фотолюмінесценції наведені на

рис.2.11. Одержані дані корелюють із результатами вимірювання спектрів фотоелектрорушійної сили, наведеними в [226].

Отже, умови створення впливають на ширину забороненої зони пористого кремнію, а саме, змінювання струму анодування від 10 мА/см^2 до 40 мА/см^2 при відповідній концентрації розчину призводить до збільшення E_{gPK} від 1,86 еВ до 2,27 еВ. Довжини хвиль фотолюмінісценції, відповідно, змінюються від 0,552 мкм до 0,62 мкм. Як показали дослідження, під час зростання J_A розміри кристалітів поступово зменшуються, що стає причиною певних змін енергетичної структури ПК.

Отже, отримано нове рівняння для розрахунку ширини забороненої зони пористого кремнію внаслідок розв'язування одномірного рівняння неперервності для нерівноважних носіїв заряду з граничними умовами у стаціонарному випадку. На ширину забороненої зони впливають умови електрохімічного травлення, зокрема густина анодного струму. Наведені аналітичні вирази дають змогу одержати залежності ширини забороненої зони пористого кремнію від величини фотоелектрорушійної сили та оптичних параметрів.

2.3. Моделювання основних чинників, що впливають на ефективність перетворення енергії світла в низькорозмірних структурах

У низькорозмірних структурах на ефективність перетворення світла на електричну енергію впливають такі фактори, як поглинання світла в поверхневому шарі; рекомбінація носіїв заряду в об'ємі напівпровідника чи області просторового заряду; наявність послідовного та шунтувального опорів; нагрівання за наявності надлишкової енергії фотона; наскрізне проходження фотонів тощо [227, 228, 229].

2.3.1. Моделювання поверхневої рекомбінації в $p-p^+$ переході кремнієвого фотоперетворювача

Одним із важливих параметрів, що впливає на ефективність фотоелектричних перетворювачів (ФП) є швидкість поверхневої рекомбінації неосновних носіїв заряду (s) [230]. Вплив поверхневої рекомбінації на час життя неосновних носіїв заряду стає значним, коли кількість електронно-діркових пар, які рекомбінують на поверхні за одну секунду, становить значну частку від загальної кількості носіїв заряду. Тому вплив поверхневої рекомбінації буде особливо помітним у тонких шарах, які мають велике співвідношення поверхні до об'єму. Проблема точного визначення s особливо важлива для кремнієвих ФП з вбудованим електричним полем з тильної поверхні. Тому в деяких роботах використовують вимірне значення s [231, 232], однак в більшості випадків його розраховують самостійно чи використовують теоретичні дані, одержані іншими авторами [233, 234]. Розроблені моделі, як правило, не враховують одночасного впливу на s таких факторів, як рекомбінація неосновних носіїв заряду в високолегованій p^+ -області, рекомбінація неосновних носіїв заряду в області просторового заряду (ОПЗ) $p-p^+$ -переходу, вбудоване електричне поле в $p-p^+$ -переході.

Метою дослідження є одержання виразу для розрахунків швидкості поверхневої рекомбінації неосновних носіїв заряду в $p-p^+$ -переході ФП з урахуванням ефектів рекомбінації та вбудованого поля і в порівнянні одержаних результатів обчислень з експериментальними значеннями.

Структура кремнієвого n^+-p-p^+ – ФП, яка наведена на рис.2.12, складається з n^+-p – переходу, високоомної бази та ізотопного $p-p^+$ – переходу.

Запишемо рівняння Пуассона [105] для ділянок $-a$ та $+a$ окремо

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{dE}{dx} = \frac{e[p(x) - N_A]}{\epsilon_r}, \quad (2.41)$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{dE}{dx} = -\frac{e[p(x) - N_{A+}]}{\epsilon_r}, \quad (2.42)$$

де ϕ – електричний потенціал в ОПЗ; E – електричне поле; x – координата; e – заряд електрона; $p(x)$ – концентрація дірок вздовж осі x ; N_A та N_{A+} – концентрація акцепторних домішок у p та p^+ – ділянках, відповідно; $\varepsilon_r = \varepsilon \cdot \varepsilon_0$; ε – відносна діелектрична проникність напівпровідника; ε_0 – електрична стала, знак мінус стосується ділянки, розташованої ліворуч від p - p^+ – переходу.

Ширина збідненої ділянки з кожного боку переходу обернено пропорційна до відповідної концентрації домішок. Для розв'язання рівнянь (2.41) та (2.42) потрібно врахувати неперервність електричного поля E та потенціалу ϕ в точці $x=0$, а також відсутність електричного поля поза ОПЗ та на межах $E(-a)$ і $E(a)$.

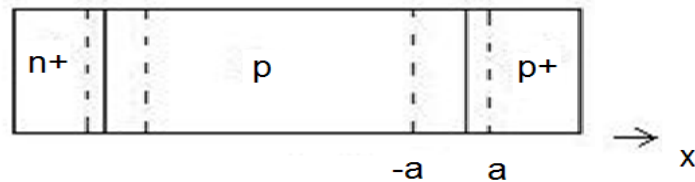


Рис. 2.12. Структура кремнієвого ФП.

Для знаходження концентраційного розподілу дірок ліворуч та праворуч від p - p^+ – переходу можна використати розподіл Максвелла – Больцмана та умови Шоклі. У цьому разі одержимо:

$$p(x) = N_A \exp\left[\frac{e(\varphi_p - \phi)}{kT}\right], \quad (2.43)$$

$$p(x) = N_{A+} \exp\left[-\frac{e(\varphi_d - \varphi_p + \phi)}{kT}\right], \quad (2.44)$$

де φ_p, φ_d – потенціали на електронейтральному краю збідненої ділянки ліворуч та праворуч від p - p^+ – переходу, відповідно, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура. За допомогою інтегрування рівнянь (2.41) і (2.42) одержимо вирази для ділянок ліворуч і праворуч, відповідно

$$E = \left(\frac{2eN_A}{\varepsilon_r} \cdot \left(\phi + \frac{kT}{e} \cdot \exp\left(\frac{e\varphi_p}{kT}\right) \cdot \left(\exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right) - 1 \right) \right) \right)^{1/2}, \quad (2.45)$$

$$E = \left(\frac{2eN_{A+}}{\varepsilon_r} \cdot \left((\phi + \varphi_d - \varphi_p) + \frac{kT}{e} \cdot \left(\exp\left(-\frac{e(\phi + \varphi_d - \varphi_p)}{kT} \right) - 1 \right) \right) \right), \quad (2.46)$$

Далі використаємо рівняння неперервності для неосновних носіїв заряду в ОПЗ ($p \gg n$)

$$\frac{dJ_n}{dx} = -e \frac{n(x)}{\tau_{n0}}, \quad (2.47)$$

де τ_{n0} – час життя неосновних носіїв заряду в ОПЗ, $n(x) = n_0 \exp\left(\frac{e\phi}{kT}\right)$.

Інтегрування рівняння (2.47) веде до густини рекомбінаційного струму

$$J_r = -\frac{en_0}{\tau_{n0}} \int \frac{\exp\left(\frac{e\phi}{kT}\right)}{\frac{d\phi}{dx}} dx, \quad (2.48)$$

З рівняння (8) можна одержати два рівняння для густин рекомбінаційних струмів ділянок, розташованих ліворуч і праворуч від $p-p^+$ -переходу, відповідно

$$J_{np+} = -\frac{eD_{np+}}{L_{np+}} (n_K - n_{p+}) \operatorname{cth}\left(\frac{x}{L_{np+}}\right), \quad (2.49)$$

де D_{np+} – коефіцієнт дифузії електронів на p^+ – ділянці, L_{np+} – дифузійна

довжина електронів на p^+ – ділянці, $n_K = \frac{(n_0 + N_A)n_0}{N_{A+}} \gg n_{p+}$,

$$J_{np} = -es(n_0 - n_p), \quad (2.50)$$

Для перевірки одержаного виразу ми використали експериментальні результати вимірювання s у роботі [232]. Для ФП з кремнію p – типу з питомим опором 2 Ом·см, концентрацією бору в базі $N_A = 7 \cdot 10^{15} \text{см}^{-3}$, концентрацією бору в p^+ – ділянці $N_{A+} = 2 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$, $\tau_{mz} = (0,8 - 3,5) \cdot 10^{-4} \text{с}$, $L_{np} = (1 - 2) \cdot 10^{-4} \text{с}$ експериментальні значення s становили 170–473 см/с, а значення, одержані в нашій роботі становили 160–480 см/с. Розбіжність становить 5%. Теоретичні значення повністю охоплюють діапазон експериментальних і перебувають у повній відповідності. [235]

Отже, маємо остаточний вираз для розрахунків s :

$$s = \frac{N_A D_{np+}}{N_{A+} L_{np+}} \operatorname{cth} \left(\frac{x}{L_{np+}} \right) + \frac{n_K D_{np+}}{N_{A+} L_{np+}} \operatorname{cth} \left(\frac{x}{L_{np+}} \right) + \frac{\pi}{4 \tau_{nA}} \left(\frac{2kT \epsilon_r}{e^2 (N_A + n_0)} \right)^{1/2} + \frac{1,46 (N_A + n_0)}{\tau_{nD} N_{A+}} \left(\frac{2kT \epsilon_r}{e^2 N_{A+}} \right)^{1/2} \quad (2.51)$$

де τ_{nA}, τ_{nD} – час життя неосновних носіїв заряду на ділянці ліворуч і праворуч від $p-p^+$ – переходу.

Отже, вперше отримано вираз для швидкості поверхневої рекомбінації неосновних носіїв заряду на $p-p^+$ ділянці, який враховує рекомбінаційні процеси у високолегованій p^+ -області та в області просторового заряду (ОПЗ) $p-p^+$ - переходу, а також вбудоване електричне поле в $p-p^+$ - переході. Експериментальні значення s становили 160-480 см/с. Швидкість поверхневої рекомбінації визначається переважно рекомбінаційними процесами в ОПЗ $p-p^+$ - переходу. Інші механізми менше впливають на швидкість поверхневої рекомбінації.

Практично, це дає можливість точніше розраховувати спектральний відгук, струм короткого замикання та напругу холостого ходу фотоперетворювачів з бар'єром поблизу тильної поверхні.

2.3.2. Моделювання параметрів перетворення енергії світла

Для оцінювання досконалості та контролю якості сонячних елементів важливо знати такі параметри сонячних елементів, як послідовний опір (R_s), шунтувальний опір (R_{sh}), струм насичення (I_s), фактор якості (n), коефіцієнт заповнення вольт-амперної характеристики (ВАХ) (FF). Існують різні теоретичні методи визначення цих параметрів. [236, 237]. Вони базуються на розгляданні вимірних світлових і темнових вольт-амперних характеристик, застосуванні апроксимацій параметрів із використанням числових методів, отриманні параметрів на основі опису нелінійної електричної моделі сонячного елемента. До цих методів ставляться такі вимоги, як максимальне

погодження з експериментальними результатами, простота, точність, достовірність мінімальність додаткової інформації про інші числові параметри.

У цьому розділі розвинуто прямий аналітичний метод для отримання таких параметрів, як R_s , R_{sh} , I_s та метод множників Лагранжа для визначенні фактору заповнення ВАХ сонячних елементів.

Світлова ВАХ сонячного елемента, згідно з однодіодною моделлю сонячного елемента (рис.2.13), описується за допомогою виразу [238]:

$$I = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{U + IR_s}{n\phi_T}\right) - 1 \right] - \frac{U + IR_s}{R_{sh}} \quad (2.52)$$

де I – струм, що тече крізь навантаження; I_{ph} – фотострум; $\phi_T = \frac{kT}{e}$ – термічний потенціал; T – температура; e – заряд електрона; U – напруга.

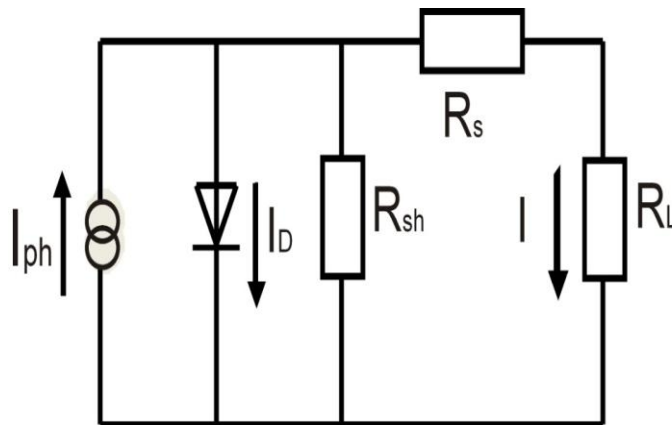


Рис. 2.13. Еквівалентна електрична схема сонячного елемента.

На рис.2.14 зображено загальний вигляд ВАХ сонячного елемента для ідеалізованого випадку з відповідними позначеннями, необхідними для подальшого застосування.

Встановлення вищезазначених параметрів (R_s , R_{sh} , I_s) базується на точному визначенні місцеположень трьох точок експериментальної ВАХ, а саме, струму короткого замикання (I_{sc}), напруги холостого ходу (U_{oc}), максимальної потужності (P_m).

Знання інформації про розташування цих трьох точок на кривій уможлиблює проведення розрахунку динамічного опору в точці струму короткого замикання:

$$R_{sho} = - \left(\frac{dU}{dI} \right)_{I=I_{sc}}, \quad (2.53)$$

динамічного опору в точці напруги холостого ходу

$$R_{so} = - \left(\frac{dU}{dI} \right)_{U=U_{oc}}, \quad (2.54)$$

максимального струму (I_m), максимальної напруги (U_m), максимальної потужності

$$P_m = I_m \cdot U_m, \quad (2.55)$$

коефіцієнта заповнення ВАХ

$$FF = \frac{I_m U_m}{I_{sc} U_{oc}}. \quad (2.56)$$

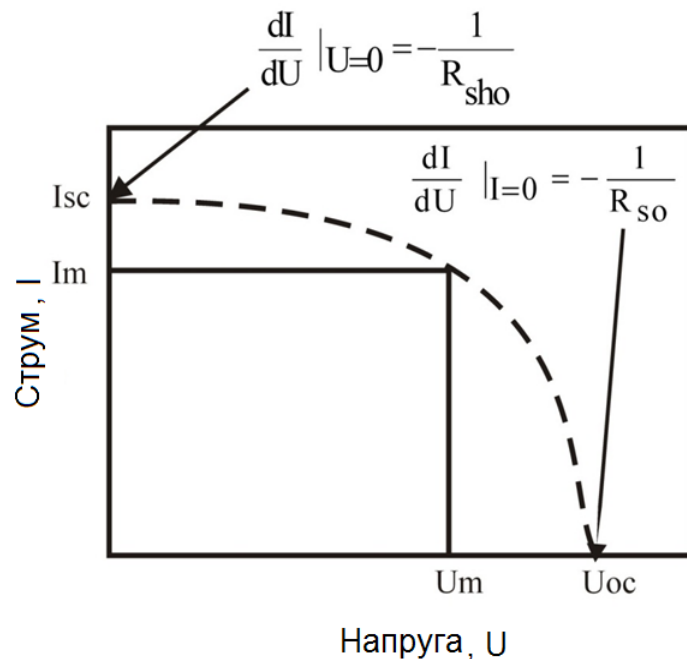


Рис. 2.14. ВАХ сонячного елемента.

Параметри, які описують ВАХ сонячного елемента (2.52) можуть бути отримані за допомогою п'яти нелінійних рівнянь [239]:

$$I_s \exp\left[\left(\frac{U_{oc}}{n\varphi_T}\right) - 1\right] - I_s \exp\left[\left(\frac{I_{sc}R_s}{n\varphi_T}\right) - 1\right] - I_{sc}\left(\frac{R_{sh} + R_s}{R_{sh}}\right) + \frac{U_{oc}}{R_{sh}} = 0 \quad (2.57)$$

$$(R_{s0} - R_s) \left[\frac{1}{R_{sh}} + I_s \frac{1}{n\varphi_T} \exp\left(\frac{U_{oc}}{n\varphi_T}\right) \right] - 1 = 0 \quad (2.58)$$

$$(R_{sh0} - R_s) \left[\frac{1}{R_{sh}} + I_s \frac{1}{n\varphi_T} \exp\left(\frac{I_{sc}R_s}{n\varphi_T}\right) \right] - 1 = 0 \quad (2.59)$$

$$I_{sc}\left(\frac{R_{sh} + R_s}{R_{sh}}\right) - I_s \left[\exp\left(\frac{U_{oc}}{n\varphi_T}\right) - \exp\left(\frac{I_{sc}R_s}{n\varphi_T}\right) \right] - \frac{U_{oc}}{R_{sh}} = 0 \quad (2.60)$$

$$I_{sc} \exp\left(\frac{U_{oc}}{n\varphi_T}\right) + \frac{U_{oc} - U_m}{R_{sh}} - I_{sc}\left(\frac{U_m + I_m R_s}{n\varphi_T}\right) - I_m\left(\frac{R_{sh} + R_s}{R_{sh}}\right) = 0. \quad (2.61)$$

Для зручності в записах скористаємось відповідними замінами:

$\exp\left(\frac{U_{oc}}{n\varphi_T}\right) = a$, $n\varphi_T = b$, $\exp\left(\frac{I_{sc}R_s}{n\varphi_T}\right) = c$, $\exp\left(\frac{U_m + I_m R_s}{n\varphi_T}\right) = d$. Вираз (2.59) після заміни набуде вигляду відносно R_{sh} :

$$R_{sh} = \frac{b(R_{sh0} - R_s)}{b - cI_s(R_{sh0} - R_s)} \quad (2.62)$$

У виразі (2.62) невідомим параметром є I_s , вираз для якого отримаємо з рівняння (2.58):

$$I_s = \frac{b}{a} \cdot \frac{R_{sh} - R_{s0} + R_s}{R_{sh}(R_{s0} - R_s)} \quad (2.63)$$

Підставимо вираз (2.62) у вираз (2.63), звідки будемо мати:

$$I_s = \frac{\frac{b(R_{sh0} - R_s)}{b - cI_s(R_{sh0} - R_s)} - R_{s0} + R_s}{\frac{b(R_{sh0} - R_s)}{b - cI_s(R_{sh0} - R_s)} \cdot (R_{s0} - R_s)} \cdot \frac{b}{a} =$$

$$\frac{R_{sh0} - R_s - (R_{s0} - R_s) \left[1 - \frac{c}{b} I_s (R_{sh0} - R_s) \right]}{(R_{sh0} - R_s)(R_{s0} - R_s)} \cdot \frac{b}{a} =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{R_{sh0} - R_s - R_{s0} \left[1 - \frac{c}{b} I_s (R_{sh0} - R_s) \right] + R_s \left[1 - \frac{c}{b} I_s (R_{sh0} - R_s) \right]}{(R_{sh0} - R_s)(R_{s0} - R_s)} \cdot \frac{b}{a} = \\
&= \frac{b(R_{sh0} - R_s) - R_{s0} [b - cI_s(R_{sh0} - R_s)] + R_s [b - cI_s(R_{sh0} - R_s)]}{b(R_{sh0} - R_s)(R_{s0} - R_s)} \cdot \frac{b}{a}. \quad (2.64)
\end{aligned}$$

Після розкриття дужок та перекомпонування чисельника маємо:

$$I_s = \frac{\frac{c}{a} \cdot I_s (R_{sh0} - R_s)(R_{s0} - R_s) + \frac{b}{a} \cdot (R_{sh0} - R_{s0})}{(R_{sh0} - R_s)(R_{s0} - R_s)}. \quad (2.65)$$

Остаточно, після заміни a , b , c рівняння (2.65) набуває вигляду:

$$I_s = n\varphi_T \cdot \frac{(R_{sh0} - R_{s0})}{(R_{sh0} - R_s)(R_{s0} - R_s)} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{U_{oc}}{n\varphi_T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{I_{sc}R_s - U_{oc}}{n\varphi_T}\right)}. \quad (2.66)$$

У рівнянні (2.66) розрахунку підлягають n та R_s . Вираз для параметра n було одержано в роботі [240]:

$$n = \frac{U_m + R_{s0}I_m - U_{oc}}{\varphi_T \left[\ln\left(I_{sc} - \frac{U_m}{R_{sh0}}I_m\right) - \ln\left(I_{sc} - \frac{U_{oc}}{R_{sh}}\right) + \frac{I_m}{\left(I_{sc} - \frac{U_{oc}}{R_{sh0}}\right)} \right]}. \quad (2.67)$$

У цьому виразі потрібно розрахувати R_{sh} . Для цього використаємо вираз (2.62), який після підстановки рівняння (2.66) набуває вигляду:

$$\begin{aligned}
R_{sh} &= \frac{b(R_{sh0} - R_s)}{b - \frac{cb}{a\left(1 - \frac{c}{a}\right)} \cdot \frac{(R_{sh0} - R_s)(R_{sh0} - R_{s0})}{(R_{sh0} - R_s)(R_{s0} - R_s)}} = \\
&= \left(1 - \frac{c}{a}\right) \cdot \frac{(R_{sh0} - R_s)(R_{s0} - R_s)}{\frac{c}{a} \cdot (R_s - R_{sh0}) + (R_{s0} - R_s)} = \\
&= \left[1 - \exp\left(\frac{I_{sc}R_s - U_{oc}}{n\varphi_T}\right) \right] \cdot \frac{(R_{sh0} - R_s)(R_{s0} - R_s)}{\exp\left(\frac{I_{sc}R_s - U_{oc}}{n\varphi_T}\right) (R_s - R_{sh0}) + (R_{s0} - R_s)}. \quad (2.68)
\end{aligned}$$

Параметр R_s можна визначити за допомогою рівняння (2.60), яке з використанням (2.68) записується, як

$$\frac{I_{sc} \cdot \left\{ \left(1 - \frac{c}{a}\right) (R_{s0} - R_s)(R_{sh0} - R_s) + R_s \left[1 - \frac{c}{a}\right] (R_{sh0} - R_s) - (R_{sh0} - R_{s0}) \right\} - (a-c) \cdot \frac{b}{a} (R_{sh0} - R_{s0}) - U_{oc} \left[\left(1 - \frac{c}{a}\right) (R_{sh0} - R_s) - (R_{sh0} - R_{s0}) \right]}{\left(1 - \frac{c}{a}\right) \cdot (R_{sh0} - R_s)(R_{s0} - R_s)} = 0.$$

Після обчислень у чисельнику отримаємо вираз:

$$(U_{oc} - I_{sc} R_s) \left[(R_{sh0} - R_s) - \left(1 - \frac{c}{a}\right) (R_{sh0} - R_{s0}) \right] + b(R_{sh0} - R_{s0}) - I_{sc} (R_{sh0} - R_s)(R_{s0} - R_{s0}) = 0$$

Звідки, розкриваючи дужки та розв'язуючи відносно R_s , отримаємо:

$$R_s (I_{sc} R_{sh0} - U_{oc}) = R_{s0} (I_{sc} R_{sh0} - U_{oc}) - n\varphi_T (R_{sh0} - R_{s0})$$

або

$$R_s = \frac{R_{s0} (I_{sc} R_{sh0} - U_{oc}) + n\varphi_T (R_{sh0} - R_{s0})}{(I_{sc} R_{sh0} - U_{oc})} \quad (2.69)$$

Для визначення FF використаємо метод множників Лагранжа [241]. Це задача про знаходження найбільшого за площиною прямокутника, розташованого всередині ВАХ. Нехай потрібно знайти максимум функції двох змінних $\Phi(I, U) = I \cdot U$ за умовою

$$I - I_{ph} + I_s \left[\exp\left(\frac{U + IR_s}{n\varphi_T}\right) - 1 \right] + \frac{U + IR_s}{R_{sh}} = \phi(I, U) = 0. \quad (2.70)$$

Будемо вважати, що обидві функції неперервно диференційовані, а рівняння (2.70) задає гладку криву на площині (U, I) . У цьому разі задача зводиться до знаходження екстремуму функції $\Phi(I, U)$ на кривій. Вважатимемо також, що крива не проходить крізь точки, в яких градієнт Φ обертається на нуль. Введемо безрозмірні змінні, значення яких містяться всередині інтервалу $[0; 1]$: $i = \frac{I}{I_{sc}}$ та $u = \frac{U}{U_{oc}}$. Тоді функція $\Phi(I, U)$ перетвориться на іншу

функцію $\Psi(i, u) = I_{sc} \cdot i \cdot U_{oc} \cdot u$, а рівняння (2.70) матиме вигляд:

$$I_{SC} \cdot i - I_{ph} + I_s \left[\exp \left(\frac{U_{oc} \cdot u + I_{SC} \cdot i \cdot R_s}{n \cdot \varphi_T} \right) - 1 \right] + \frac{U_{oc} \cdot u + I_{SC} \cdot i \cdot R_s}{R_{sh}} = \phi(i, u) = 0 \quad (2.71)$$

Запишемо функцію Лагранжа у вигляді лінійної комбінації функцій $\Psi(i, u)$ та $\Phi(I, U)$:

$$L(i, u, \lambda) = \Psi(i, u) + \lambda \cdot \phi(i, u), \quad (2.72)$$

де λ – довільне дійсне число. Необхідною умовою її екстремуму є рівність нулю градієнта: $\nabla L(i, u, \lambda) = 0$. Запишемо систему рівнянь, прирівнявши до нуля часткові похідні функції Лагранжа:

$$\begin{cases} \frac{\partial L(i, u, \lambda)}{\partial i} = \frac{\partial \Psi(i, u)}{\partial i} - \lambda \frac{\partial \phi(i, u)}{\partial i} = 0, \\ \frac{\partial L(i, u, \lambda)}{\partial u} = \frac{\partial \Phi(i, u)}{\partial u} - \lambda \frac{\partial \phi(i, u)}{\partial u} = 0, \\ \frac{\partial L(i, u, \lambda)}{\partial \lambda} = \phi(i, u) = 0. \end{cases} \quad (2.73)$$

Послідовно візьмемо часткові похідні $\frac{\partial \Phi}{\partial i}$, $\frac{\partial \Phi}{\partial u}$, $\frac{\partial \phi}{\partial i}$, $\frac{\partial \phi}{\partial u}$, $\frac{\partial L}{\partial i}$, $\frac{\partial L}{\partial u}$:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial i} = I_{SC} \cdot U_{oc} \cdot u \quad (2.74)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial u} = I_{SC} \cdot U_{oc} \cdot i \quad (2.75)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial i} = I_{SC} + \frac{R_s}{R_{sh}} \cdot I_{SC} + \frac{R_s \cdot I_{SC}}{n \cdot \varphi_T} \cdot I_s \cdot \exp \left(\frac{U_{oc} \cdot u + R_s \cdot I_{SC} \cdot i}{n \varphi_T} \right) \quad (2.76)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial u} = \frac{U_{oc}}{R_{sh}} + \frac{U_{oc}}{n \varphi_T} \cdot I_s \cdot \exp \left(\frac{U_{oc} \cdot u + R_s \cdot I_{SC} \cdot i}{n \varphi_T} \right) \quad (2.77)$$

Після цього можна записати вирази для $\frac{\partial L}{\partial i} = 0$ та $\frac{\partial L}{\partial u} = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial i} &= I_{SC} \cdot U_{oc} \cdot u - \lambda \left[I_{SC} + \frac{I_{SC} \cdot R_s}{R_{sh}} + \frac{I_{SC} \cdot R_s}{n \varphi_T} \cdot I_s \cdot \exp \left(\frac{U_{oc} \cdot u + I_{SC} \cdot R_s \cdot i}{n \varphi_T} \right) \right] = \\ &= I_{SC} \cdot \left\{ U_{oc} \cdot u - \lambda \left[1 + \frac{R_s}{R_{sh}} + \frac{R_s}{n \varphi_T} \cdot I_s \cdot \exp \left(\frac{U_{oc} \cdot u + I_{SC} \cdot R_s \cdot i}{n \varphi_T} \right) \right] \right\} = 0 \end{aligned} \quad (2.78)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial u} &= I_{sc} \cdot U_{oc} \cdot i - \lambda \left[\frac{U_{oc}}{R_{sh}} + \frac{U_{oc}}{n\varphi_T} \cdot I_s \cdot \exp\left(\frac{U_{oc} \cdot u + I_{sc} \cdot R_s \cdot i}{n\varphi_T}\right) \right] = \\ &= U_{oc} \cdot \left\{ I_{sc} \cdot i - \lambda \left[\frac{1}{R_{sh}} + \frac{1}{n\varphi_T} \cdot I_s \cdot \exp\left(\frac{U_{oc} \cdot u + I_{sc} \cdot R_s \cdot i}{n\varphi_T}\right) \right] \right\} = 0 \end{aligned} \quad (2.79)$$

Оскільки $I_{sc} \neq 0$ та $U_{oc} \neq 0$, остаточно матимемо:

$$\frac{\partial L}{\partial i} = \left\{ U_{oc} \cdot u - \lambda \left[1 + \frac{R_s}{R_{sh}} + \frac{R_s}{n\varphi_T} \cdot I_s \cdot \exp\left(\frac{U_{oc} \cdot u + I_{sc} \cdot R_s \cdot i}{n\varphi_T}\right) \right] \right\} = 0 \quad (2.80)$$

$$\frac{\partial L}{\partial u} = \left\{ I_{sc} \cdot i - \lambda \left[\frac{1}{R_{sh}} + \frac{1}{n\varphi_T} \cdot I_s \cdot \exp\left(\frac{U_{oc} \cdot u + I_{sc} \cdot R_s \cdot i}{n\varphi_T}\right) \right] \right\} = 0 \quad (2.81)$$

З останніх двох рівнянь можна елементарно отримати вираз для множника Лагранжа:

$$\lambda \approx U_{oc} \cdot u - I_{sc} \cdot i \cdot R_s > 0 \quad (2.82)$$

Перепишемо у виразі (2.81):

$$\frac{\lambda}{n\varphi_T} \cdot I_s \cdot \exp\left(\frac{U_{oc} \cdot u + R_s \cdot I_{sc} \cdot i}{n\varphi_T}\right) = I_{sc} \cdot i - \frac{\lambda}{R_{sh}} \quad (2.83)$$

$$I_s \cdot \exp\left(\frac{U_{oc} \cdot u + R_s \cdot I_{sc} \cdot i}{n\varphi_T}\right) = n\varphi_T \left(\frac{I_{sc} \cdot i}{\lambda} - \frac{1}{R_{sh}} \right) \quad (2.84)$$

Тепер перемістимо цей експоненціальний вираз до рівняння (2.71), перегрупуємо його та отримаємо:

$$\begin{aligned} i^2 \cdot \left[-i I_{sc}^2 R_s \cdot \left(\frac{R_s}{R_{sh}} + 1 \right) \right] + i \cdot \left[I_{sc} \left(I_s R_s + I_{ph} R_s + n\varphi_T \frac{R_s}{R_{sh}} + n\varphi_T \right) + u \cdot (I_{sc} U_{oc}) \right] \\ + u^2 \cdot \left(\frac{U_{oc}^2}{R_{sh}} \right) - u \cdot \left[U_{oc} \cdot \left(I_s + I_{ph} + n\varphi_T \frac{1}{R_{sh}} \right) \right] = 0. \end{aligned} \quad (2.85)$$

Рівняння (2.85) є звичайним квадратним рівнянням, яке має два розв'язки, один з яких може бути прийнятним, тому що він менший за

одиницю за умови $i = \frac{I}{I_{sc}} < 1$:

$$i(u) = \frac{I_{sc}R_s I_s + I_{sc}R_s I_{ph} + I_{sc}n\varphi_T \frac{R_s}{R_{sh}} + I_{sc}n\varphi_T + I_{sc}U_{oc} \cdot u}{2I_{sc}^2 R_s \cdot \left(\frac{R_s}{R_{sh}} + 1 \right)} -$$

$$- \left[\frac{I_{sc}R_s I_s + I_{sc}R_s I_{ph} + I_{sc}n\varphi_T \frac{R_s}{R_{sh}} + I_{sc}n\varphi_T + I_{sc}U_{oc}u}{2I_{sc}^2 R_s \cdot \left(\frac{R_s}{R_{sh}} + 1 \right)} \right] \times$$

$$\times \left\{ \frac{8I_{sc}^2 R_s \cdot \left(\frac{R_s}{R_{sh}} + 1 \right) \cdot \left[\frac{U_{oc}^2}{R_{sh}} \cdot u^2 - U_{oc}u \left(I_s + I_{ph} + n\varphi_T \frac{1}{R_{sh}} \right) \right]}{\left[I_{sc}U_{oc}u + I_{sc}R_s \left(I_{sc}R_s I_s + I_{sc}R_s I_{ph} + I_{sc}n\varphi_T \frac{R_s}{R_{sh}} + I_{sc}n\varphi_T \right) \right]^2} + 1 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

У рівнянні (2.86) фотострум можна розрахувати за допомогою рівняння:

$$I_{ph} = I_s \cdot \exp\left(\frac{I_{sc}R_s}{n\varphi_T} - 1\right) + I_{sc} \cdot \left(\frac{R_s}{R_{sh}} + 1\right). \quad (2.87)$$

Для побудови залежностей $i(u)$ та $\Psi(i, u)$ ми скористались експериментальними даними параметрів сонячних елементів. У табл.2.2 зведено експериментальні дані щодо параметрів сонячних елементів, виміряних при температурі $T=300$ К та освітленості 100 мВт/см². Результати розрахунків параметрів за результатами наших вимірювань подано в Табл.2.3. [242]

Результати теоретичних розрахунків, проведених за допомогою пакета MathCad, можна спостерігати на рис.2.15 та рис.2.16. На рис.2.16 зображено теоретичну залежність $i(u)$, отриману за допомогою рівняння (2.86) та даних таблиць 2.2 та 2.3.

На рис.2.16 зображено теоретичну залежність фактору заповнення вольт-амперної характеристики $\Psi(i, u)$ кремнієвого сонячного елемента. За

даними таблиці 2.2 теоретичне значення фактору заповнення становить 73,72%, а експериментальне значення – 73,57%. Проведені порівняльні розрахунки параметрів за експериментальними даними робіт показали розбіжність у значеннях параметрів, яка не перевищує 2%.

Таблиця 2.2

Експериментальні дані, отримані на кремнієвих сонячних елементах при температурі $T=300\text{K}$ та освітленості 100 мВт/см^2 .

Параметр	Позначення	Розмірність	Значення
Напруга холостого ходу	U_{OC}	В	0,536
Струм короткого замикання	I_{SC}	А	0,1023
Обернена величина нахилу в точці короткого замикання	R_{sho}	Ом	1000,0
Обернена величина нахилу в точці холостого ходу	R_{so}	Ом	0,45
Напруга в точці максимальної потужності	U_m	В	0,437
Струм у точці максимальної потужності	I_m	А	0,0925

Таблиця 2.3.

Розрахункові значення параметрів.

Параметр	Позначення	Розмірність	Значення
Фактор якості	n		1,5051
Послідовний опір	R_s	Ом	0,0695
Шунтувальний опір	R_{sh}	Ом	1003,2
Струм насичення	I_s	А	$1,045 \cdot 10^{-7}$
Фотострум	I_{ph}	А	0,1023

Зазначимо, що зростання множника Лагранжа пов'язане з підвищенням якості сонячного елемента, зі зменшенням послідовного опору та збільшенням напруги. За всіма даними, які ми отримали, та у відповідності з рівнянням (2.82) множник Лагранжа λ становить 0,4306.

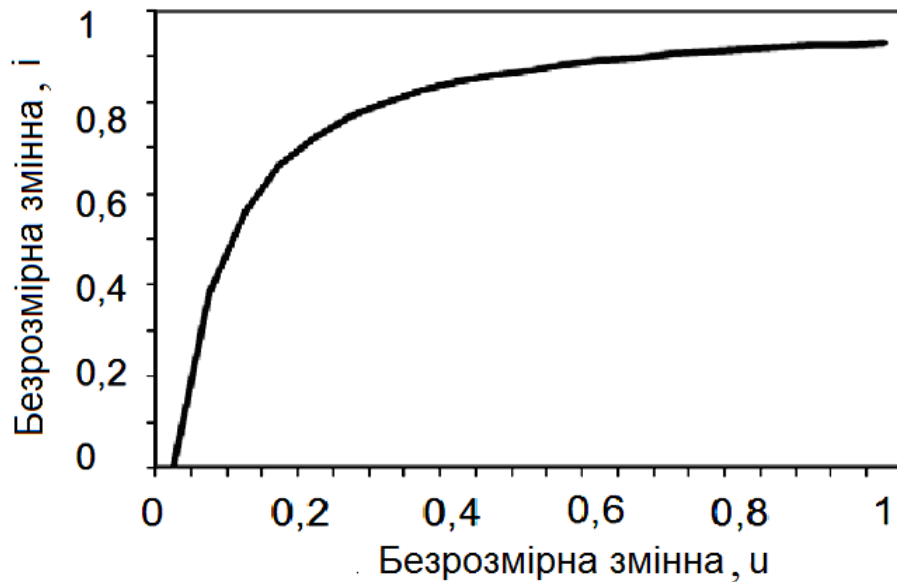


Рис. 2.15. Теоретична залежність $i(u)$ монокристалічного кремнієвого сонячного елемента, розрахована за допомогою рівняння (2.86).

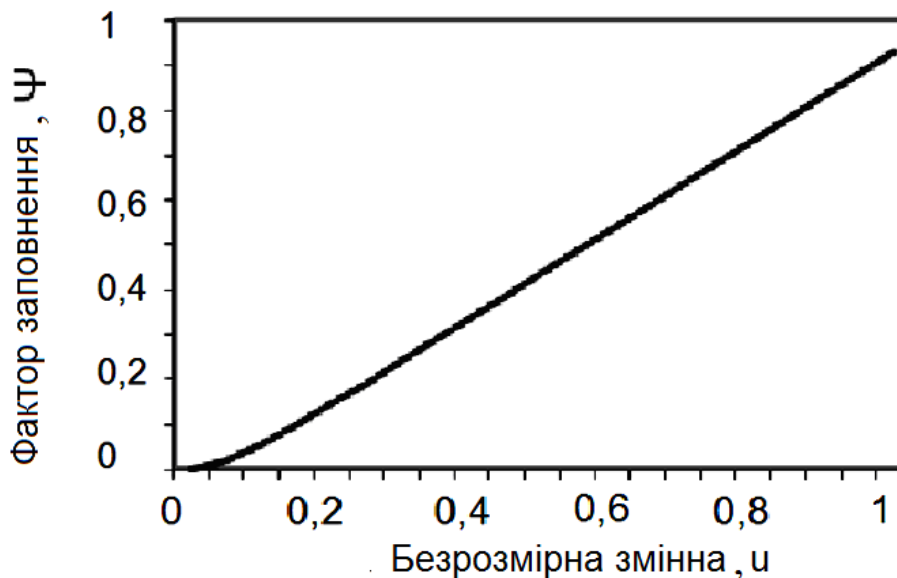


Рис. 2.16. Теоретична залежність фактору заповнення $\Psi(i,u)$.

Отже, отримано рівняння для розрахунку таких параметрів, як послідовний опір (R_s), шунтувальний опір (R_{sh}), струм насичення (I_s) за допомогою прямого аналітичного методу та визначено фактор заповнення ВАХ (FF) сонячних елементів методом множників Лагранжа. Теоретичні розрахунки проводилися за допомогою пакета MathCad. Порівняно теоретичні

значення фактору заповнення з експериментальними значеннями, які становлять 73,72% та 73,57% відповідно.

Аналітичний метод розрахунків ключових параметрів сонячних елементів уможливує одержання достовірної та швидкої інформації про їхнє значення з точністю, яка не перевищує 2,0%.

2.4. Моделювання I-V та P-V характеристик фотоелектричного перетворювача на основі кремнію

Перетворення енергії в СЕ базується на фотоелектричному ефекті, який виникає в неоднорідних напівпровідникових структурах внаслідок дії на них світлового випромінювання. Задану неоднорідність структури СЕ (*p-n* перехід) можна отримати, наприклад, за допомогою легування напівпровідника різними типами домішок (донорними чи акцепторними). Кванти сонячного світла з енергією, яка перевищує ширину забороненої зони напівпровідника, утворюють пари носіїв заряду [238]. Носії, утворені на відстані, меншій за дифузійну довжину, роз'єднуються внутрішнім полем (рис.2.17), причому електрони прямують до *n*-, а дірки – до *p* - області переходу. Отже, на металевих електродах виникає різниця потенціалів, яка викликає електричний струм крізь *p-n* перехід. Потенціальний бар'єр у структурі зменшується, що призводить до протікання електричного струму від *n* до *p* області.

Розрахунки СЕ здійснюються за допомогою двох основних моделей електричної схеми: однодіодної чи дводіодної.

Нами було вибрано модель одного діода (рис.2.18). Вихідний струм (I_{PH}) від джерела (G) пропорційний до кількості світла, яка на нього падає. За відсутності освітлення СЕ працює як звичайний діод, тобто крізь нього не протікає струм. Але при поєднанні з зовнішнім джерелом він генерує струм

діода (I_D) або темновий струм. Головні параметри, які описують модель СЕ це: струм насичення $I_0=f(T)$, фотострум $I_{PH}=f(T)$, напруга холостого ходу, послідовний опір R_S , шунтувальний опір R_{SH} , коефіцієнт ідеальності вольт-амперної характеристики (ВАХ) n . Для ідеального СЕ $R_S=R_{SH}=0$.

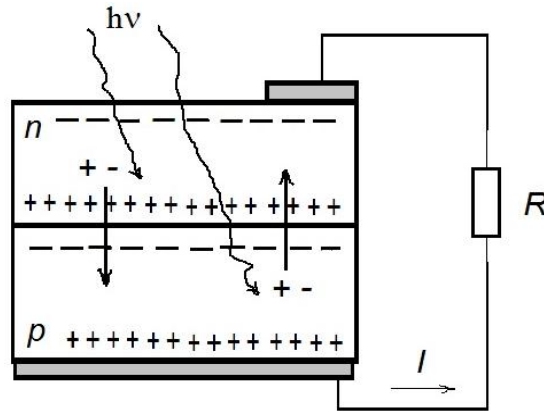


Рис. 2.17. Структура сонячного елемента

Для розрахунку СЕ використаємо два основні параметри: струм короткого замикання (I_{SC}) та напругу холостого ходу (U_{OC}). При замиканні контактів СЕ в зовнішньому колі ($R \rightarrow 0$) вихідний струм визначається як струм короткого замикання $I_{PH}=I_{SC}$. При розімкнутому зовнішньому колі ($R \rightarrow \infty$) струм $I \rightarrow 0$, а напруга, яка утворюється на p - n переході, визначається як напруга холостого ходу (U_{OC}).[243]

Загальний струм СЕ визначається за допомогою рівняння $I = I_{PH} - I_D - I_{SH}$. Вольт-амперна характеристика СЕ за моделлю одного діода з урахуванням шунтувального та послідовного опорів, набуває вигляду:

$$I = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{U + IR_s}{nkT} q\right) - 1 \right] - \frac{U + IR_s}{R_{sh}} \quad (2.88)$$

де U – напруга; I – струм, що протікає крізь СЕ; T – температура; n – фактор ідеальності випрямного p - n переходу; I_s – струм насичення.

На типовій ВАХ СЕ можна виділити три головних параметри – це струм короткого замикання I_{SC} , напруга холостого ходу U_{OC} та максимальна потужність P_{max} .

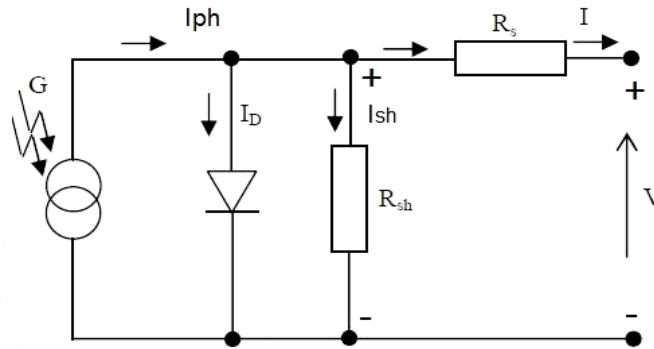


Рис. 2.18. Еквівалентна схема СЕ за моделлю одного діода

У точці $U = U_{oc}$ вольт-амперної характеристики видно, що $I = I_{sc} = 0$.

Після підстановки цих параметрів у вираз (2.88) отримуємо:

$$0 = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{qU_{oc}}{n_0 kT}\right) - 1 \right] - \frac{U_{oc}}{R_{sh}} \quad (2.89)$$

або

$$I_{ph} = I_s \left[\exp\left(\frac{qU_{oc}}{n_0 kT}\right) - 1 \right] - \frac{U_{oc}}{R_{sh}}. \quad (2.90)$$

У точці $I = I_{sc}$ вольт-амперної характеристики вираз (2.88) набуває вигляду:

$$0 = I_s \left[\exp\left(\frac{qU_{oc}}{n_0 kT}\right) - \exp\left(\frac{qI_{sc}R_s}{nkT}\right) \right] - I_{sc} \left(1 + \frac{R_s}{R_{sh}} \right) + \frac{U_{oc}}{R_{sh}} \quad (2.91)$$

де $n_0 \geq 1$, якщо фотострум майже весь протікає крізь $p-n$ перехід (дифузійний струм); $n_0 \geq 2$, якщо незначний струм протікає крізь $p-n$ перехід (низький рівень інжекції).

У точці $I=I_{max}$, $U=U_{max}$ на вольт-амперній характеристиці потужність $P_{max}=I_{max} \cdot U_{max}$, що віддається навантаженню, набуває максимальної величини, а вираз (2.88) перетворюється на:

$$I_{max} = I_{PH} - I_s \left[\exp\left(\frac{U_{max} + I_{max}R_s}{n_{max}kT} q\right) - 1 \right] - \frac{U_{max} + I_{max}R_s}{R_{sh}} \quad (2.92)$$

або

$$0 = I_s \left[\exp\left(\frac{qU_{oc}}{n_0 kT}\right) - \exp\left(\frac{U_{max} + I_{max} R_s}{n_{max} kT} q\right) \right] - I_{max} \left(1 + \frac{R_s}{R_{SH}}\right) + \frac{U_{oc} - U_{max}}{R_{SH}} \quad (2.93)$$

де n_{max} – фактор ідеальності в точці максимуму.

Нахил ВАХ СЕ у точці $U = U_{oc}$ можна описати рівнянням:

$$\frac{qI_0}{n_0 kT} \exp\left(\frac{qU_{oc}}{n_0 kT}\right) = \frac{1}{R_{s0} - R_s} - \frac{1}{R_{SH}} \quad (2.94)$$

де n_0 та n_s – фактор ідеальності діода в точках холостого ходу та короткого

замикання відповідно, $R_{s0} = -\frac{\partial U}{\partial I} \Big|_{U=U_{oc}}$, а нахил ВАХ у точці $I = I_{sc}$ відповідно:

$$\frac{qI_0}{n_s kT} \exp\left(\frac{qI_{sc} R_s}{n_s kT}\right) = \frac{1}{R_{s0} - R_s} - \frac{1}{R_{SH}} \quad (2.95)$$

де $R_{SH0} = -\frac{\partial U}{\partial I} \Big|_{I=I_{sc}}$. На практиці $\exp(qU_{oc}/n_0 kT) \gg \exp(qI_{sc} R_s/n_s kT)$.

За допомогою перетворень рівнянь (2.89)- (2.95) отримаємо:

$$I_{ph} = I_{sc} + \frac{I_{sc} R_s}{R_{SH}} + I_s \left[\exp\left(\frac{qI_{sc} R_s}{n_{max} kT}\right) - 1 \right] \quad (2.96)$$

де струм насичення – $I_0 = (I_{sc} - U_{oc}/R_{SH}) \cdot \exp(-qU_{oc}/n_{max} kT)$, шунтувальний опір – $R_{SH} = R_{SH0} - R_s$, послідовний опір – $R_s = R_{s0} - \exp(-qU_{oc}/n_{max} kT) \times \times n_s kT/qI_0$, фактор якості –

$$n_{max} = \frac{(U_{max} + I_{max} R_s - U_{oc})q}{kTLn \left[\frac{(I_{sc} - I_{max})(1 + R_s/R_{SH}) + (U_{oc} - U_{max})/R_{SH}}{I_{sc}(1 + R_s/R_{SH}) - U_{oc}/R_{SH}} \right]}$$

Фотони, що падають на поверхню СЕ, генерують фотострум:

$$I_{PH} = [I_{PH} + K_I (T - 298)]G \quad (2.97)$$

де струм I_{sc} прямо пропорційний до інтенсивності освітлення G (Вт/м²):

$I_{sc|G} = (G/G_0) \cdot I_{sc|G_0}$, $G_0 = 1000$ Вт/м² – потужність сонячного випромінювання

при атмосферній масі АМ 1, 5 і температурі 298 К, T – поточна температура

СЕ, $K_I = [I_{sc}(T) - I_{sc}(25)] / (T - 25)$ (А/°С) – температурний коефіцієнт струму

короткого замикання. Залежність фотоструму від температури лінійна.

Зазначимо, що зворотний струм насичення залежить від температури СЕ за формулою:

$$I_0(T) = I_0(298) \cdot \left(\frac{T}{298}\right)^{3/n} \cdot \exp\left(\frac{qE_g}{nk\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)}\right) \quad (2.98)$$

де E_g – ширина забороненої зони напівпровідника (eВ).

Максимальну потужність, що виробляється СЕ, можна оцінити за допомогою виразу:

$$P_{\max} = I_{\max} \cdot U_{\max} = FF \cdot I_{SC} \cdot U_{OC} \quad (2.99)$$

де FF – коефіцієнт заповнення ВАХ СЕ.

Параметри фотоелектричного перетворювача за стандартними умовами: $G_0 = 1000 \text{ Вт/м}^2$; АМ 1,5; $T = 298 \text{ К}$.

Таблиця 0.4

Розрахункові характеристики сонячного елемента

Параметр	Позначення	Величина
Максимальна потужність	P_{\max}	$2,63 \pm 0,03 \text{ Вт}$
Струм короткого замикання	I_{SC}	$4,77 \text{ А}$
Напруга холостого ходу	U_{OC}	$0,62 \text{ В}$
Максимальний струм	I_{\max}	$4,71 \text{ А}$
Максимальна напруга	U_{\max}	$0,53 \text{ В}$

Розрахунки характеристик СЕ були здійснені за допомогою створеної нами комп'ютерної програми. Розраховувались такі параметри, як I , I_0 , n , R_S , R_{SH} , K_I . Для моделювання використовувались монокремнієві фотоперетворювачі К5М165L-N класу L263 з параметрами, які наведені в Таблиця 0.4.

Розглянемо в точній моделі різноманітні впливи на параметри СЕ.

2.4.1. Вплив послідовного (R_S) та шунтувального (R_{sh}) опору на характеристики сонячних елементів

Згідно з рис.2.18 основні втрати електричної потужності відбуваються на опорах R_S і R_{sh} . Збільшення послідовного опору R_S призводить до різкого погіршення форми ВАХ та зниження вихідної потужності СЕ (рис.2.19,

рис.2.20). Це можна помітити через відповідне збільшення нахилу кривих біля точки U_{oc} .

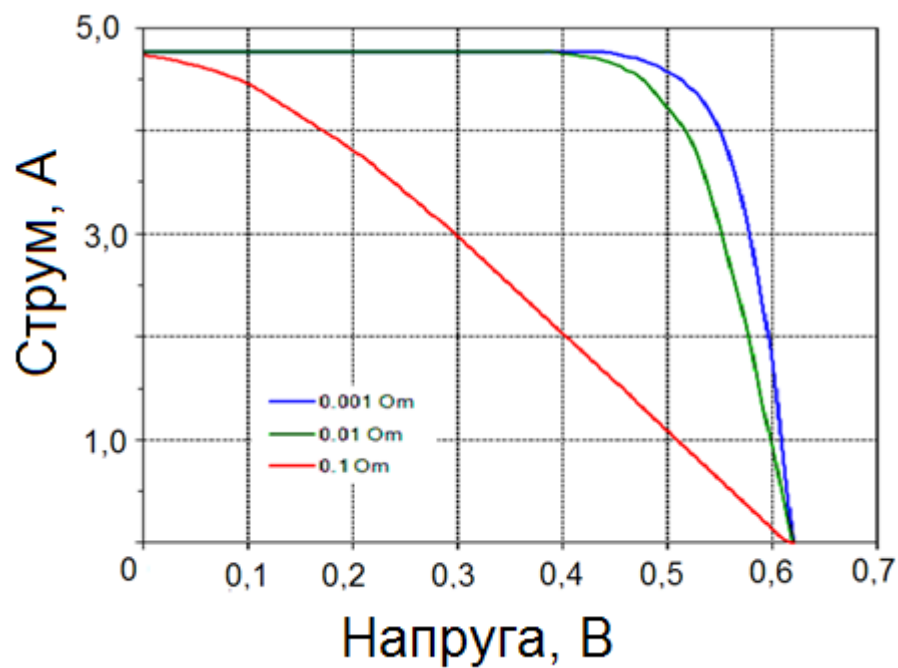


Рис. 2.19. I-V характеристика СЕ при різних значеннях R_{SH}

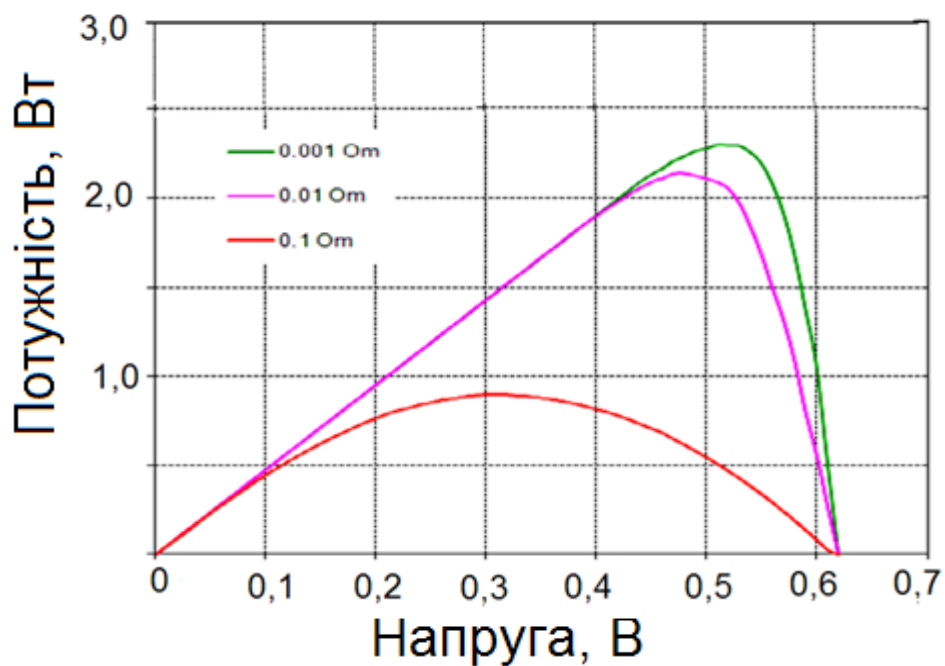


Рис. 2.20. P-V характеристика СЕ при різних значеннях R_{SH}

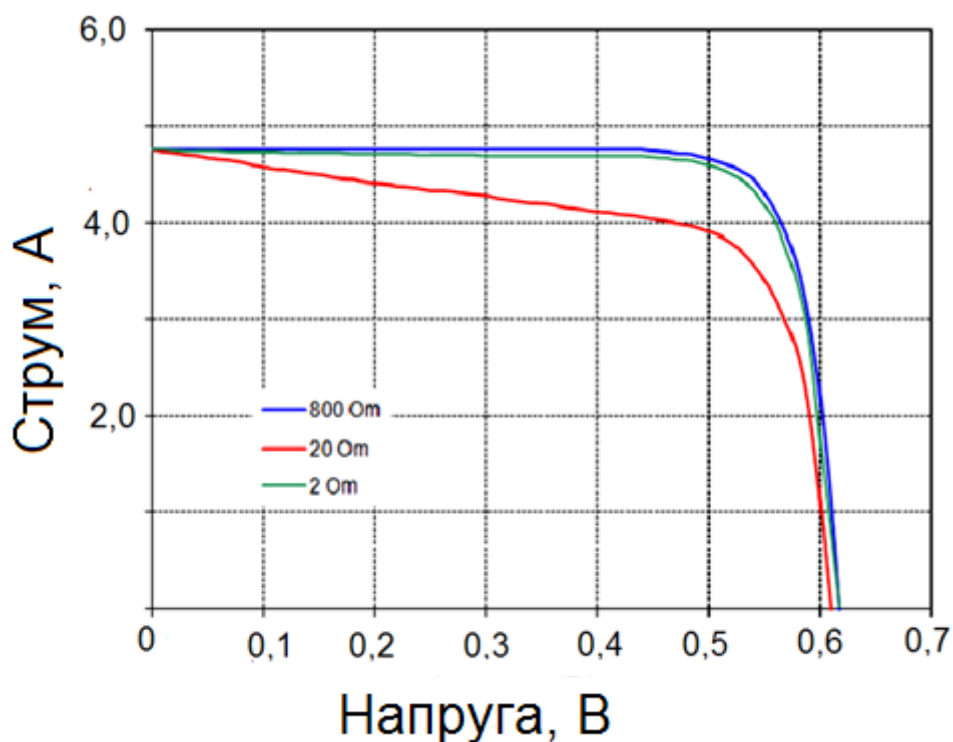


Рис. 2.21. I-V характеристики СЕ при різних значеннях R_s

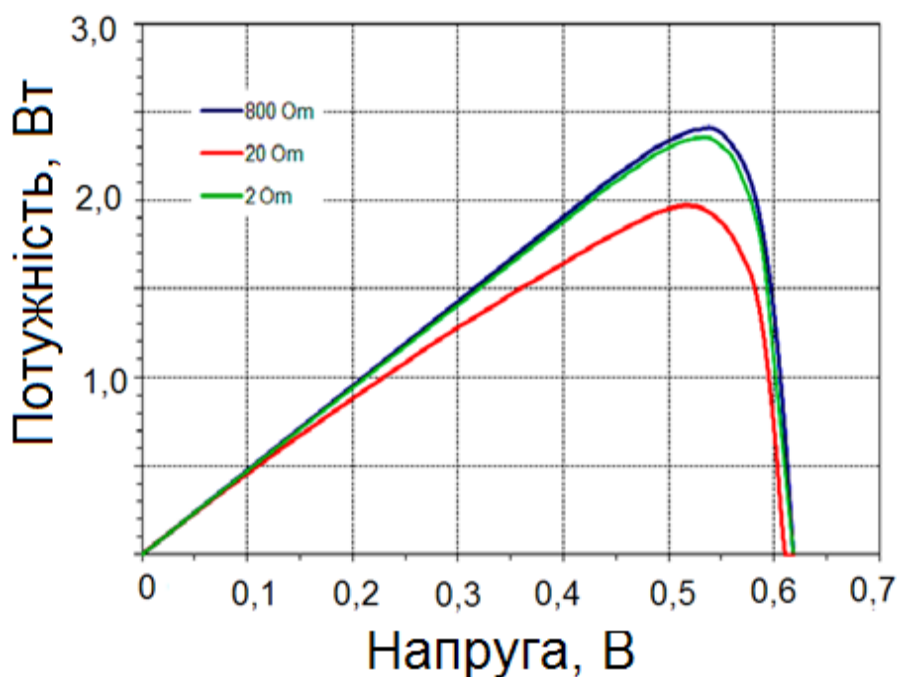


Рис. 2.22. P-V характеристики СЕ при різних значеннях R_s

Водночас зменшення шунтувального опору R_{sh} від $1\text{ k}\Omega$ до $10\ \Omega$ порівняно мало впливає на форму ВАХ (рис.2.21, рис.2.22). За розрахунками коефіцієнт ідеальності ВАХ становить $n_{\max} = 1,22$. Отже, для підвищення

вихідної потужності СЕ потрібно забезпечувати підвищення R_{Sh} та зменшення R_s .

З виразу (2.97) випливає прямо пропорційна залежність фотоструму I_{PH} від рівня інсоляції при постійній температурі.

2.4.2. Вплив температури та освітлення на характеристики СЕ

Зростання температури СЕ виявляється: у незначному збільшенні струму короткого замикання відповідно до рівняння (2.97); у підвищенні струму насичення відповідно до рівняння (2.98); у лінійному спаді напруги холостого відповідно до залежності $U_{OC} \sim (E_g/q) - \ln(T^3/I_{SC})$.

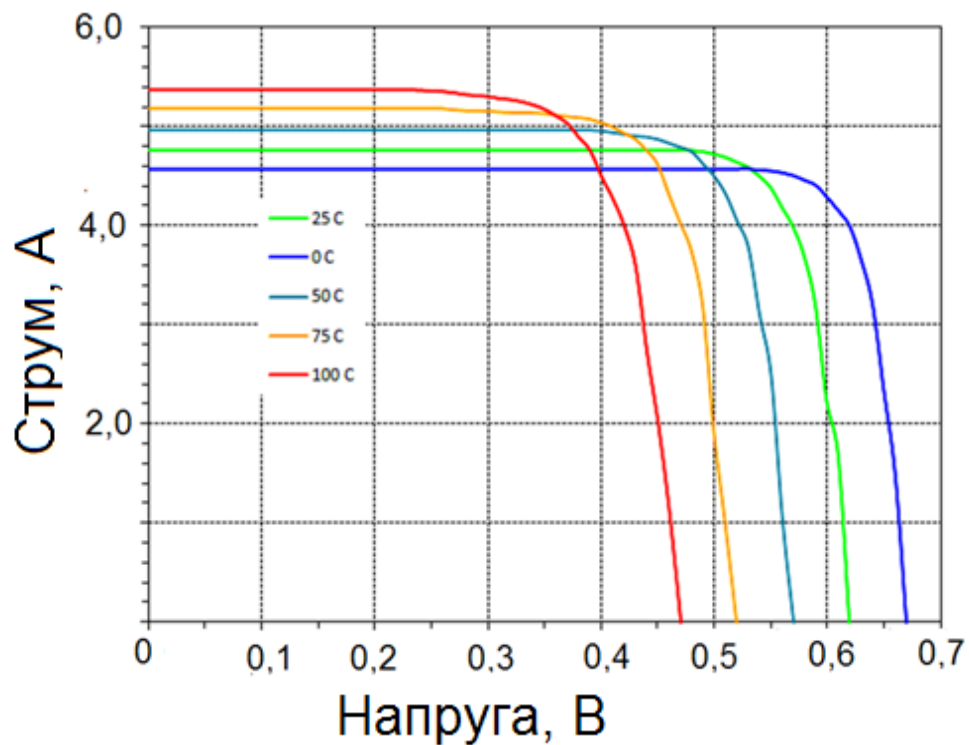


Рис. 2.23. I-V характеристики СЕ при різних значеннях температури

За нашими розрахунками температурний коефіцієнт струму короткого замикання становить $K_I=0,0027 \text{ A}/^\circ\text{C}$, а температурний коефіцієнт напруги холостого ходу – $K_V=0,074 \text{ V}/^\circ\text{C}$.

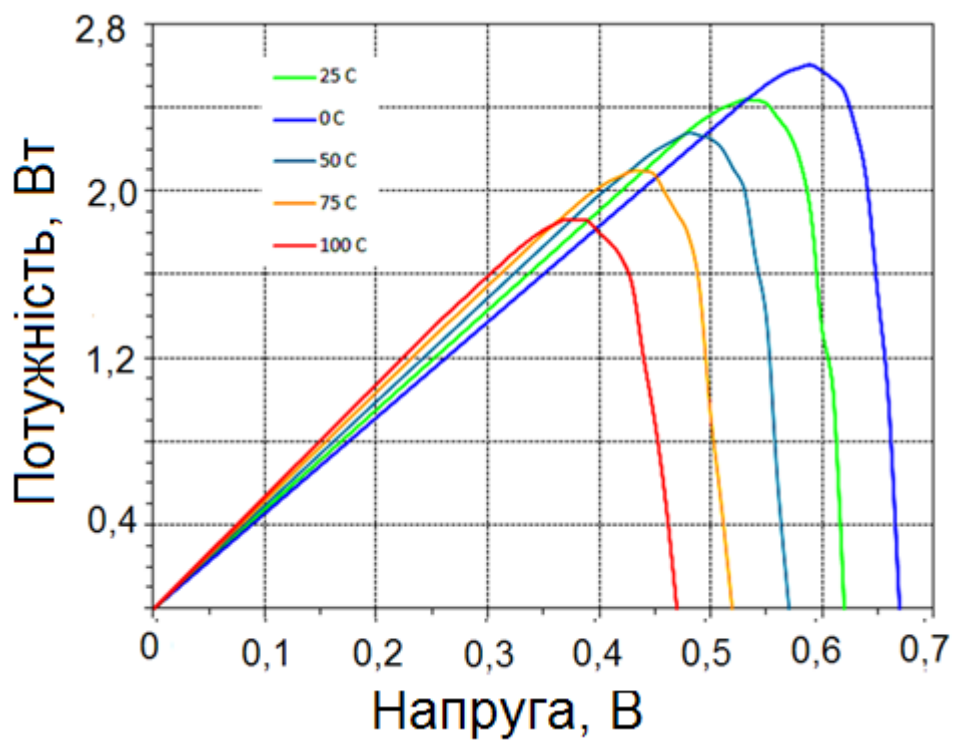


Рис. 2.24. P-V характеристики СЕ при різних значеннях температури

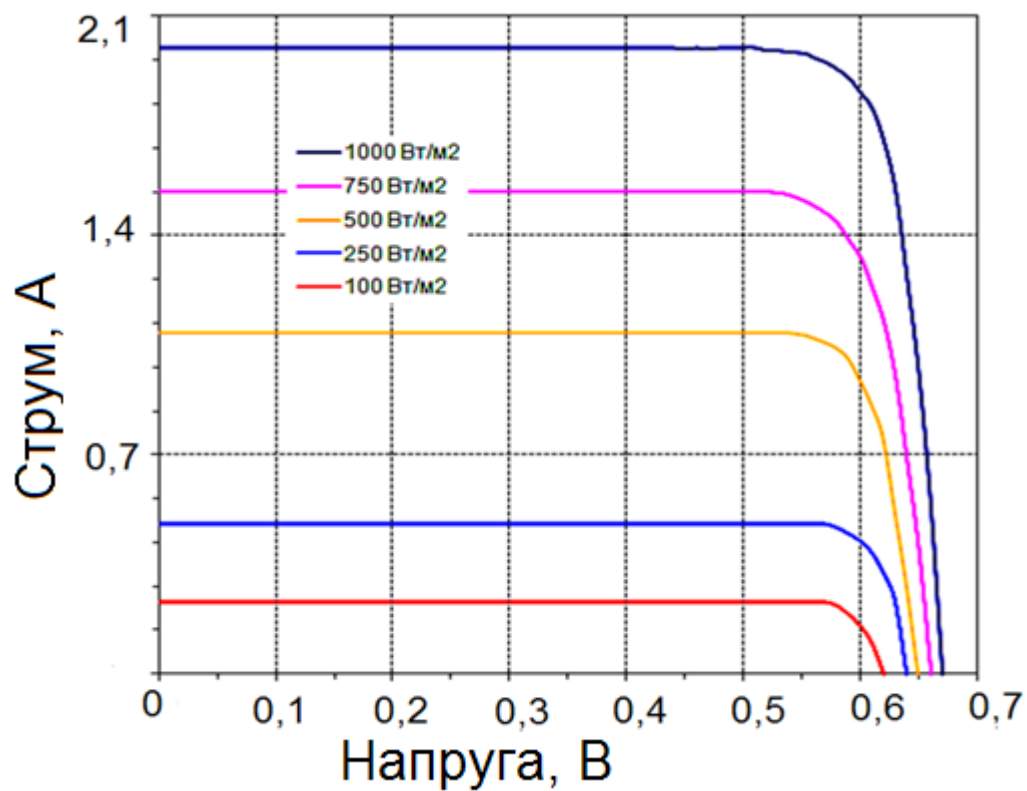


Рис. 2.25. I-V характеристики СЕ при різному освітленні

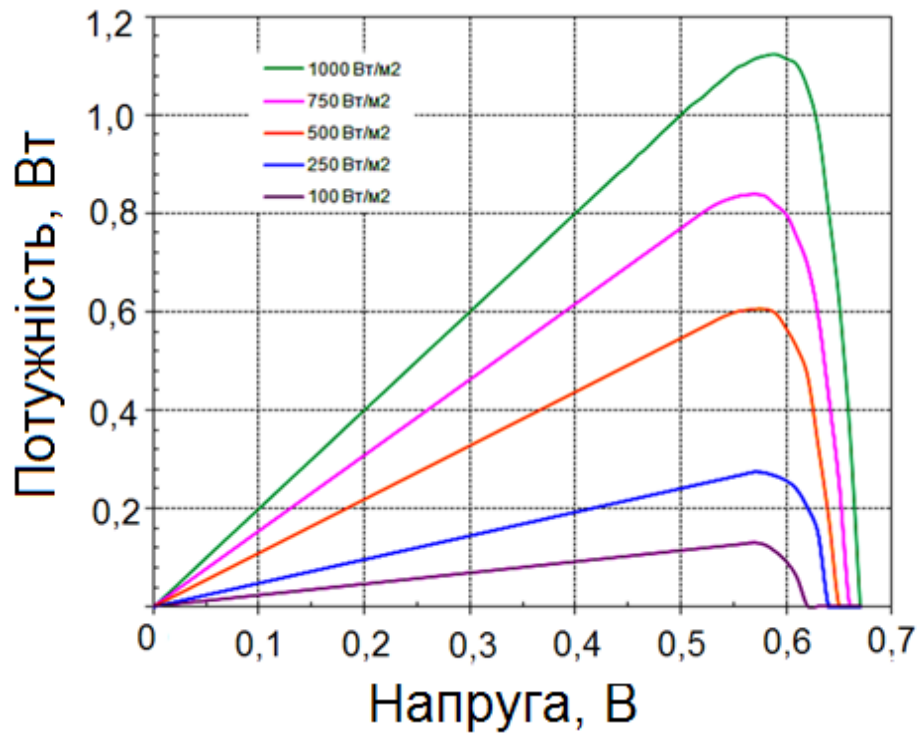


Рис. 2.26. P-V характеристика СЕ при різному освітленні

Результати впливу рівня освітлення G на характеристики СЕ наведено на рис.2.25, рис.2.26. Можна констатувати, що з підвищенням рівня інсоляції зростає струм короткого замикання та збільшується вихідна потужність. Це можна пояснити логарифмічною залежністю напруги холостого ходу від сонячної інтенсивності, а також струму короткого замикання від променевої енергії. Розрахунки показують, що зі збільшенням сонячної інтенсивності I_{SC} та U_{OC} збільшуються, однак зміна напруги холостого ходу не така значна, як зміна струму короткого замикання, який змінюється майже прямо пропорційно.

Висновки до розділу 2

1. Для вивчення рекомбінаційних процесів в ОПЗ р-р+-переході структури вперше отримано вираз для розрахунку швидкості поверхневої рекомбінації неосновних носіїв заряду в р-р+-ділянці, який враховує рекомбінаційні процеси у високолегованій р+-області та в області просторового заряду (ОПЗ) р-р+-переходу, а також вбудоване електричне

поле в p–p+-переході. Показано, що швидкість поверхневої рекомбінації визначається переважно рекомбінаційними процесами в ОПЗ та має значення 160–480 см/с.

2. Запропоновано простий метод розв'язання системи нелінійних рівнянь для отримання формул розрахунку таких ключових параметрів СЕ як послідовний опір (R_s), шунтувальний опір (R_{sh}) і струм насичення (I_s). Визначено фактор заповнення ВАХ (FF) сонячних елементів методом множників Лагранжа. Теоретичні розрахунки проведено за допомогою пакета MathCad. Розраховані значення фактору заповнення становлять 73,72%, а експериментальні – 73,57% .

3. Для прогнозування електричних характеристик сонячного елемента розроблено математичну модель сонячного елемента, яка за допомогою пакета Matlab дає змогу встановити залежності його електричних характеристик від зовнішніх умов: температури та сонячної інсоляції, а також від зміни параметрів моделі діода, зокрема послідовного та шунтувального опорів.

РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРИНЦИПИ ОДЕРЖАННЯ ПОРИСТОГО КРЕМНІЮ ДЛЯ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР І ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МОДИФІКУВАННЯ ЙОГО ВЛАСТИВОСТЕЙ

Для вивчення властивостей низькорозмірних структур застосовувався комплексний підхід. Тому в роботі було використано низку сучасних експериментальних методів дослідження морфології поверхні (АСМ, РЕМ, рентгенівська топографія), методи дослідження електрофізичних властивостей (ВАХ) та методи дослідження оптичних та люмінесцентних характеристик (ФЛ, оптичне відбивання). Достовірність одержаних результатів забезпечували комплексний характер досліджень із використанням сучасних експериментальних методів, проведення експериментів у автоматизованому режимі та комп'ютерна обробка результатів.

3.1. Дослідження чинників впливу на технологічні процеси одержання пористого кремнію

Головними технологічними параметрами, які впливають на кількість розчиненого кремнію, є час анодування, густина анодного струму та концентрація фтористоводневої кислоти в розчині [244].

Дослідження були виконані на пластинах монокристалів кремнію, виготовлених за методом Чохральського, р-типу провідності, легованих бором, з питомим опором $0,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ і n+-типу провідності, легованих сурмою з питомим опором $0,01 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Пористі плівки кремнію були одержані за допомогою анодної обробки передньої поверхні кремнію в електроліті з різним вмістом HF. Густина анодного струму змінювалася від 1,0 до

30 мА/см². Час анодної обробки не перевищував 10 хвилин. Інтенсивність освітлення для анодної обробки зразків n-типу становила 20 МВт/см².

Структуру пористого кремнію, отриману за допомогою електронного мікроскопа, зображено на рис.3.1.

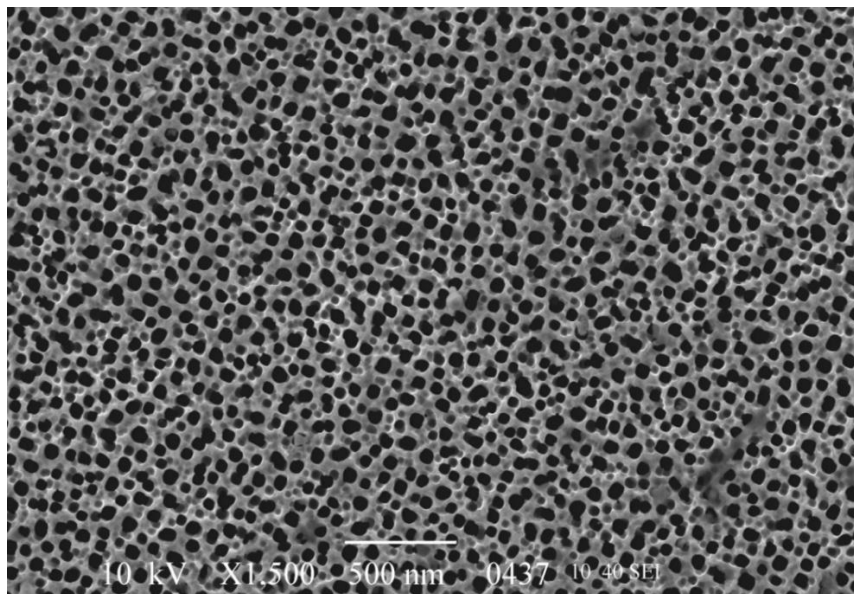


Рис. 3.1. РЕМ зображення структури пористого кремнію.

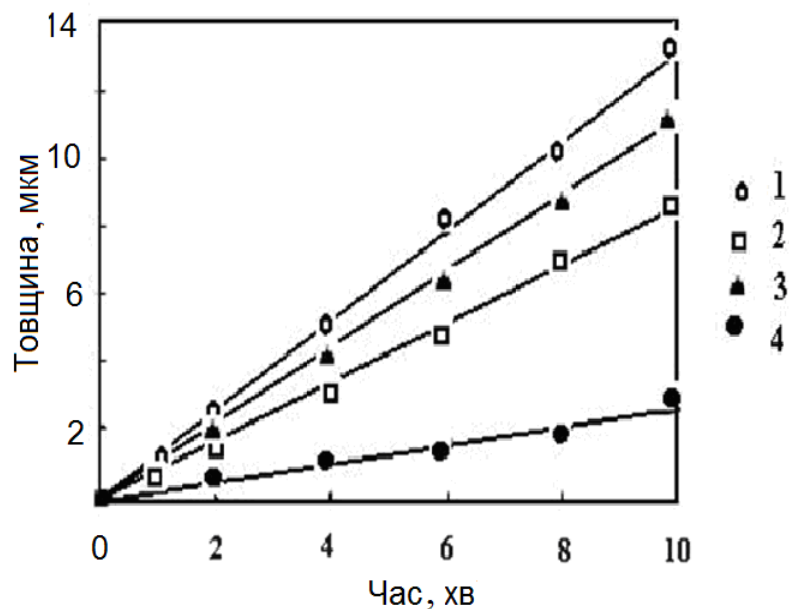


Рис. 3.2. Залежність товщини плівки пористого кремнію від часу обробки в 15% розчині кислоти при різній густині анодного струму: 1 – 1 мА/см², 2 – 5 мА/см², 3 – 10 мА/см², 4 – 15 мА/см². Питомий опір зразків n+-типу – 0,01 Ом·см.

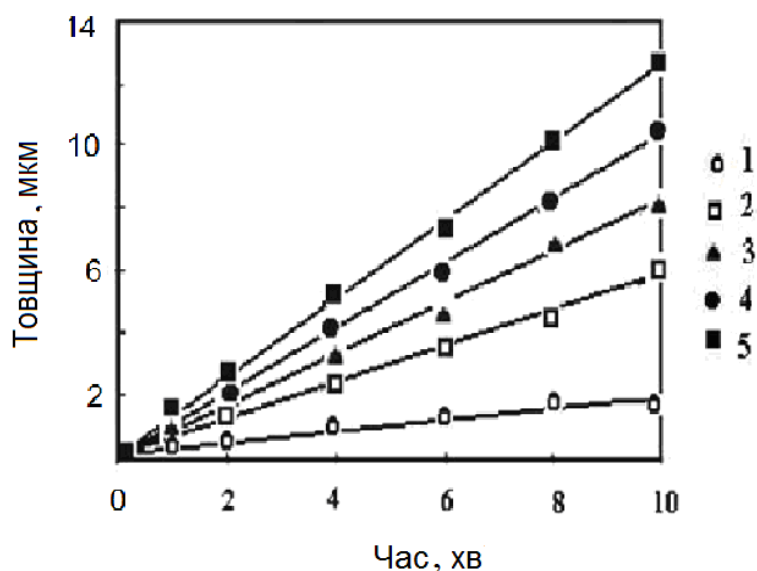


Рис. 3.3. Залежність товщини плівки пористого кремнію від часу анодної обробки в 49% розчині HF при різній густині анодного струму: 1 – 20 мА/см², 2 – 15 мА/см², 3 – 10 мА/см², 4 – 5 мА/см², 5 – 1 мА/см². Питомий опір зразків р-типу – 0,5 Ом·см.

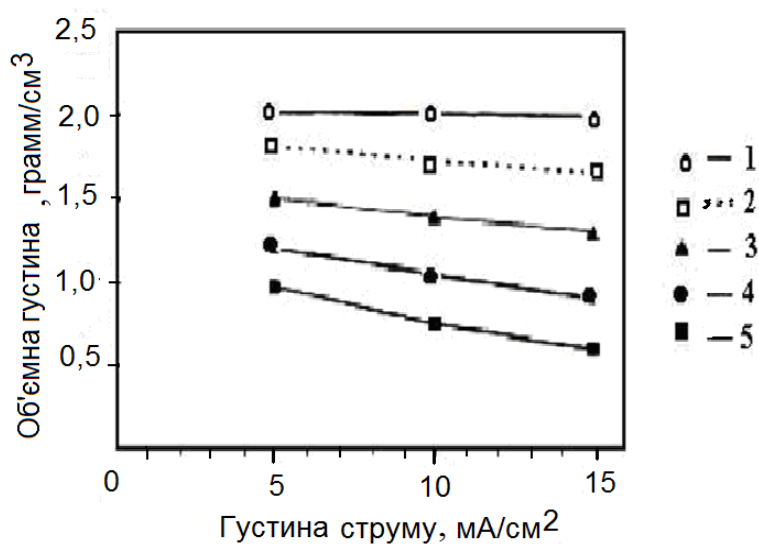


Рис. 3.4. Залежність об'ємної густини пористого p+ -типу кремнію від густини анодного струму для плівок різної товщини (мкм): 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 4,0; 4 – 6,0; 5 – 8,0.

Контроль пористості матеріалу проводився вимірюванням втрати маси зразка після анодування.

Товщина плівок ПК вимірювалась на мікроінтерферометрі МІІ-4 після травлення частини ПК, який не був захищений лаком, і становила від 5-8 мкм. Пористість плівок ПК становила 20-75 % з точністю 2 %

Електролітичне анодування відбувалося в спеціальному пристрої, однокамерній електролітичній ванні, схема якого наведена в розділі 2.

Залежність товщини пористих плівок кремнію від часу анодної обробки в 15% розчині HF для зразків p+-типу показано на рис.3.2. Видно, що товщина пористої плівки кремнію лінійно зростає зі збільшенням тривалості процесу анодної обробки. Ділянка нахилу збільшується з ростом густини анодного струму. Швидкість росту пористих кремнієвих плівок лінійно зростає в зазначеному інтервалі і становить: ділянки 1 – 4,3 нм/с, ділянка 2 – 4,2 нм/с, ділянка 3 – 19,0 нм/с, ділянка 4 – 21,6 нм/с.

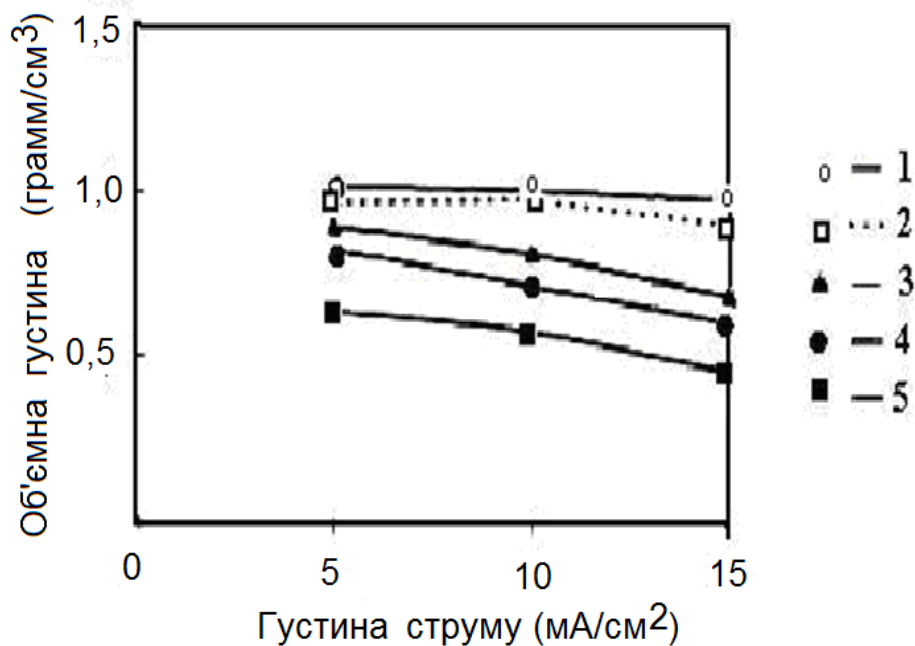


Рис. 3.5. Залежність об'ємної густини пористого кремнію p+-типу від густини анодного струму для різної товщини плівок (мкм): 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 4,0; 4 – 6,0; 5 – 8,0.

На рис.3.3 показано залежності товщини пористих кремнієвих плівок, отриманих на зразках кремнію p-типу з питомим опором 0,5 Ом·см від часу анодної обробки в концентрованому розчині HF (49%). У цих умовах обробки

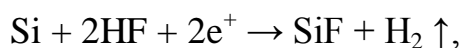
швидкість росту плівок пористого кремнію становить для ділянки 1 – 2, 2 нм/с, ділянки 2 – 10, 8 нм/с, ділянки 3 – 15, 0 нм/с, ділянки 4 – 18, 3 нм/с, ділянки 5 – 21, 4 нм/с.

Лінійна залежності товщини плівки пористого кремнію від часу анодування свідчить про постійну швидкість росту плівки при стабільній густині анодного струму.

Зміна швидкості росту пористого кремнію пов'язана зі збільшенням густини анодного струму, що відповідає збільшенню кількості іонів в розчині, які беруть участь у його протіканні.

Процес формування пористого кремнію визначається в основному двома чинниками: поставкою іонів F на поверхню з утворенням фториду кремнію та наявністю позитивних носіїв заряду у поверхневому шарі кремнію. Таким чином, процес анодної обробки n- і p-типу кремнію відрізняється концентрацією рухливих позитивних носіїв заряду.

Кількість основних носіїв заряду та їхня концентрація в розглянутому випадку є достатніми для реакції:



тому основний вплив на анодування визначається механізмом поставки іонів F, оскільки концентрація дірок мала.

3.1.1. Вплив складу травника на товщину та структуру шарів пористого кремнію

Особливо важливою проблемою є пояснення механізмів пороутворення на початковій стадії електрохімічного розчинення, яка триває впродовж кількох секунд, оскільки саме в цей інтервал часу визначається напрямок і послідовність основних стадій хімічних реакцій: електрополірування – перехідна ділянка – пороутворення з формуванням рельєфу поверхні.

Результати цих досліджень можуть бути використані, зокрема, для одержання нанорозмірних багат шарових пористих структур під час створення дифракційних ґраток.

Досліджувався вплив складу травника на товщину та структуру шарів ПК, створених на поверхні високолегованого p^+ кремнію в перехідній ділянці між хімічними реакціями пороутворення та електрополірування.

Шари пористого кремнію створювались на пластинах високолегованого монокристалічного кремнію p -типу з питомим опором $0,05 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ та орієнтацією (100) за розробленими в дисертації методикою та обладнанням, які описані в попередніх розділах.

Структура поверхні досліджувалась за допомогою атомно-силового мікроскопа Nanoscope в амплітудному та фазовому режимах.

На рис.3.6 наведено залежності товщини ПК від концентрації HF. Для зразків, які оброблялись у розчині, характерна майже постійна швидкість росту ПК, яка становила приблизно 2 нм/с , поки концентрація HF не досягала 10%. Далі спостерігалось пришвидшення зростання ПК (приблизно до 11 нм/с), яке тривало доти, доки концентрація HF не перевищувала 17%. Від цієї межі до концентрації 25% швидкість зростання ПК залишалася стабільною (приблизно 21 нм/с).

Характер зростання товщини ПК, показаний на рис.3.6, можна пояснити згідно з моделлю Тернера [16] та результатами робіт [1, 17-19].

З них випливає, що на початку процесу розчинення кремнію, коли струм розподіляється відносно рівномірно, на поверхні створюється тонкий шар з кремнію низької валентності, який складається з гідридів, фторидів, аморфного кремнію, оксифторидів та двооксиду кремнію у відповідності з ланцюгом хімічних реакцій [1, 4, 16, 17]. Товщина цих шарів, за даними наших досліджень, становить $150\text{-}200 \text{ нм}$ незалежно від сили струму та часу анодування в межах лінійної кінетики росту ПК.

Створення неоднорідних за складом та електропровідністю продуктів оксидування зумовлює наявність у ПК локальних ділянок невеликої товщини

з покращеною провідністю. На цих ділянках відбувається електричний пробій плівки внаслідок локального збільшення густини струму та створення пор. Для протікання електрохімічних реакцій необхідна постійна присутність дірок та іонів фтору.

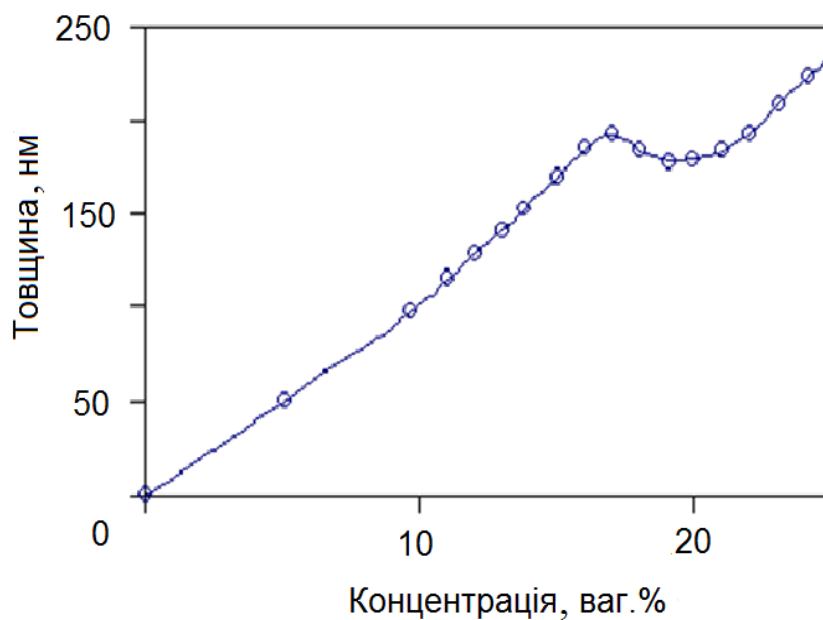


Рис. 3.6. Залежність товщини шарів ПК від концентрації HF.

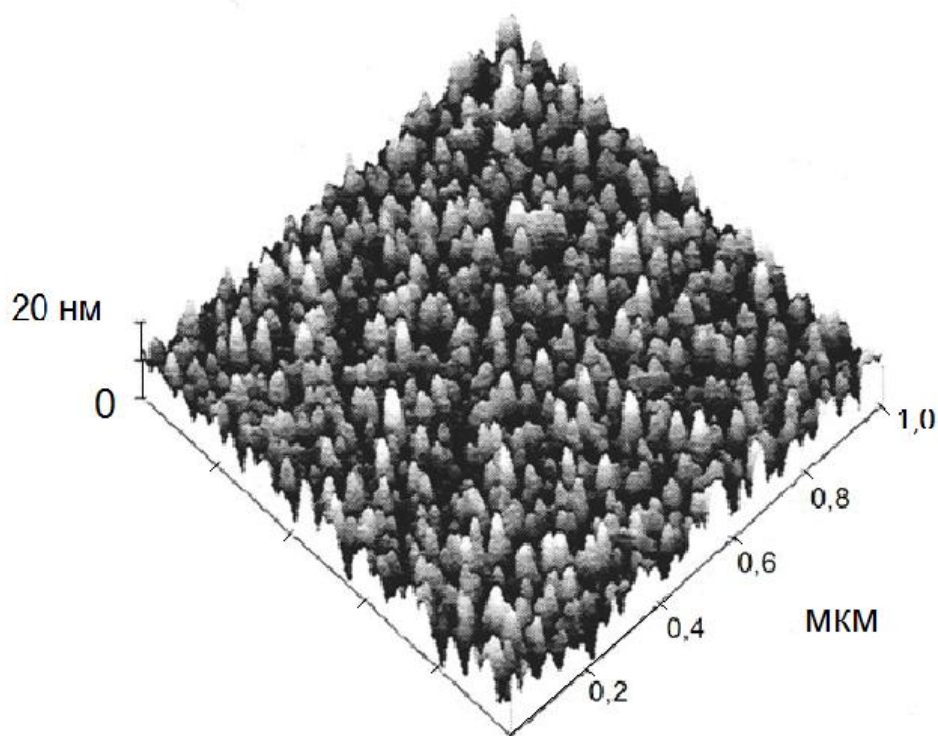


Рис. 3.7. Структура поверхні ПК.

На рис.3.7 наведено зображення морфології поверхні ПК, отримане за допомогою атомно-силового мікроскопа, яка була сформована, коли концентрація HF в електроліті становила 11, 5%. Видно, що ПК являє собою стовбчасту кристалічну структуру з поруватістю 65%.

Порушення лінійності при концентрації HF > 19%, яке спостерігається на рис.3.6, свідчить про початок ослаблення процесу розчинення кремнію та перехід до реакції електрополірування. Структура поверхні ПК, створеного на цієї перехідній ділянці хімічних реакцій при концентрації HF 17% у системі кремній – електроліт, зображена на рис.3.7.

Встановлено, що ПК виявляє чітко визначену стовбчасту кристалічну структуру з великим об'ємом пор (понад 75%).[245]

3.1.2. Вплив концентрації плавикової кислоти на товщину та структуру шарів пористого кремнію

Досліджувалися шари пористого кремнію із поруватістю від 3 до 70%, які мали різну морфологію пор.

На рис.3.8 наведено залежності пористості та товщини шарів ПК від концентрації HF в електроліті. Для зразків, які оброблялись у розчині, характерна майже постійна швидкість росту пористого кремнію, що становить приблизно 2 нм/с, доки концентрація HF не перевищує 10%. Далі спостерігається збільшення швидкості росту пористого кремнію (приблизно 11 нм/с), яке триває до тих пір, поки концентрація HF не досягає 17%; потім з підвищенням концентрації до 21% має місце навіть деякий її спад, але врешті підвищення швидкості росту ПК продовжується, аж поки вона не стабілізується на рівні приблизно 21 нм/с.

На рис.3.9, рис.3.10 наведено електронно-мікроскопічні світлини поверхні пористого кремнію, сформованого при різних режимах анодування.

На поверхні ПК до досягнення значення концентрації HF 18%, виявлено наявність вірогідно аморфізованої плівки, яка в режимі формування контрасту

вторинних електронів має білий колір і для якої є характерним значний розкид пор за величиною їх діаметра.

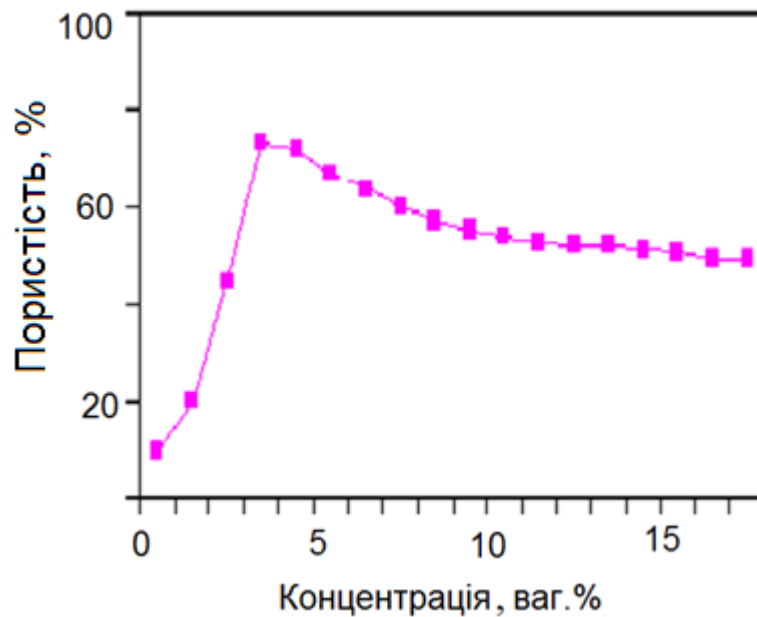


Рис. 3.8. Залежність пористості шарів ПК від концентрації HF.

Збільшення товщини ПК та формування аморфного кремнію на поверхні можна пояснити в рамках класичної моделі Тернера-Меммінга-Сквондта [246], за якою аморфізація відбувається внаслідок перетворення нестабільного біфториду кремнію на стабільний тетрафторид кремнію.

На нашу думку, це явище можна також зв'язати з утворенням вторинного атомарного кремнію [37] внаслідок того, що на початковій стадії електрохімічного травлення атом кремнію, приєднуючи 2 дірки, трансформується у нестійкий іон Si^{2+} , а потім відбувається реакція диспропорціонування, результатом якої стає виникнення фази аморфного кремнію.[37]

Отже, величина товщини шарів ПК за даними більшості дослідників майже лінійно залежить від густини струму та часу анодування і становить 150-200 нм, що, як показано вище, цілком підтверджується нашими експериментами.

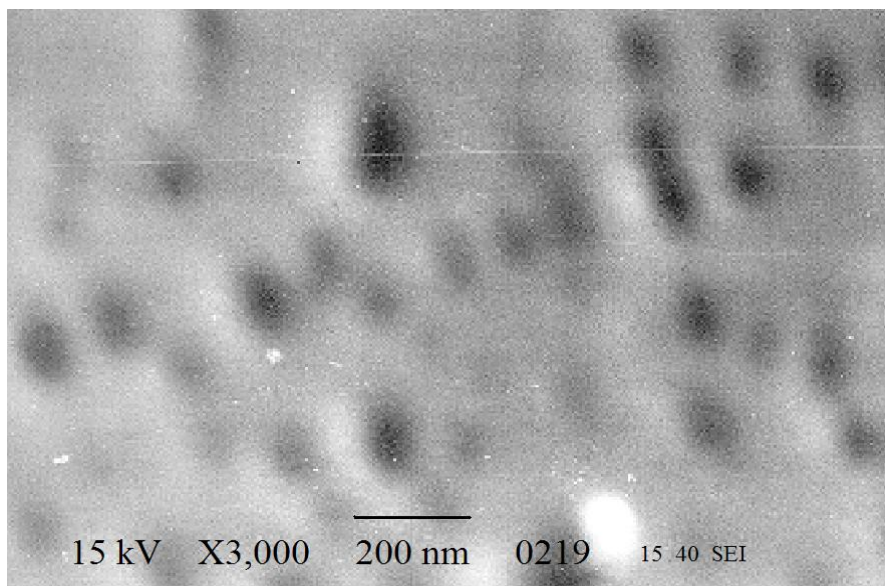


Рис. 3.9. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні пористого кремнію.

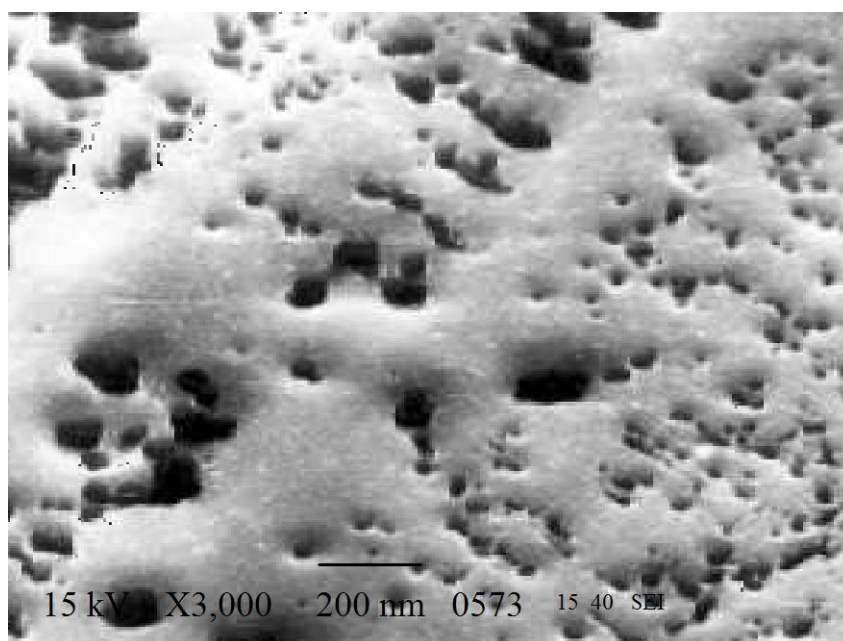


Рис. 3.10. Аморфна плівка на поверхні пористого кремнію.

Однак не можна ігнорувати неминуче утворення на шарах ПК тонких (0,2- 3,0 мкм) поверхневих плівок, що являють собою доволі складні та недостатньо вивчені композиції, основою яких є залишкові продукти електрохімічних реакцій та аморфний кремній. Поява аморфних плівок супроводжує процеси електрохімічного травлення кремнію в електролітах із

великим вмістом HF, і вони практично відсутні у разі використання розбавлених розчинів плавикової кислоти. [247]

У початковий період електрохімічної обробки високолегованого p^+ -Si протягом перших 10 с утримується майже постійна швидкість зростання пористого кремнію.

Коли концентрація HF досягає 17%, спостерігається гальмування швидкості травлення, яке потім посилюється при збільшенні концентрації до 21%. На нашу думку, в цьому інтервалі починається утворення аморфної плівки на пористому кремнії завтовшки 0,2-3 мкм, залежно від умов анодування, а саме, від тривалості анодної обробки, густини струму анодування, інтенсивності освітлення та рівня легування вихідного кремнію.

Було також встановлено, що між характером розташування та розміром пор в аморфній плівці та в шарі ПК не існує жодного зв'язку. Досліджені шари ПК відрізняються не тільки ступенем пористості та морфологією пор, але й наявністю (чи відсутністю) на їхній поверхні та в об'ємі фазових включень продуктів електрохімічних реакцій.

3.1.3. Дослідження морфології пористого кремнію, створеного на поверхні високолегованого p^+ кремнію, від концентрації HF в електроліті

Під час дослідження чинників, які визначають товщину, пористість і морфологію шарів ПК, створених на поверхні високолегованого p^+ кремнію, дуже важливим є з'ясування ролі травника HF:H₂O:C₂H₅OH у перші декілька секунд анодування та визначення ділянок хімічних реакцій, відповідальних за параметри ПК [293]. Для проведення досліджень впливу складу травника HF:H₂O:C₂H₅OH на товщину, пористість і морфологію шарів ПК були використані пластини монокристалічного кремнію, вирощеного методом Чохральського, p – типу провідності, леговані бором, з питомим опором 0,03 Ом · см, діаметром 76 мм, завтовшки 380 мкм і кристалографічною орієнтацією поверхні (100).

Хімічна обробка пластин виконувалась у перекисно-кислотній ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$) та перекисно-аміачній ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$) сумішах. Потім пластини промивались у деіонізованій воді та сушилися у центрифугі. Металеві суцільні покриття на зворотному боці пластин наносилися за допомогою магнетронного напилення алюмінієвої плівки завтовшки 1 мкм під тиском $7 \cdot 10^{-5}$ Па на автоматизованому агрегаті безперервної дії Ораторія 2М з наступним відпалом при температурі 550°C протягом 15 хвилин. Підготовлені в такий спосіб пластини розрізались на прямокутні зразки площею 3 см^2 , які розміщувались у спеціальному тримачі на дні електролітичної ванни, де забезпечувався надійний захист металізованих плівок та притискного контакту від попадання електроліту.

Для ефективного контролю температури електроліту, неперервного відновлення його концентрації поблизу поверхні кремнієвого зразка та контролю топографічних особливостей рельєфу поверхні пористого кремнію нами було розроблено та виготовлено пристрій, схема якого наведена в розділі 2.

В експериментах використовувались 40% фтористоводнева кислота та 96% спирт. Наявність спирту в складі електроліту деякою мірою сприяє усуненню молекул водню, що утворюються на поверхні ПК. Катодом слугував платиновий дріт діаметром 0,3 мм. Електрохімічне травлення поверхні кремнієвих зразків здійснювалось у гальваностатичному режимі в електролітах з різними співвідношеннями $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Склад розчину в електроліті змінювали від 0,4:2,6:7 до 2,4:3:6 вагових частин. Густина струму анодування становила 50 mA/cm^2 , а тривалість анодування – 8 с. Для одержання повної картини впливу концентрації HF на товщину шарів ПК та об'ємну пористість експерименти починалися з нульової концентрації HF з послідовним покроковим (2 ваг. %) її підвищенням [248].

Структура поверхні досліджувалась за допомогою атомно-силового та електронного мікроскопів за методикою, викладеною в розділі 2.

Рельєф пористої поверхні кількісно визначався за допомогою середнього квадратичного значення нерівностей ($H_{скз}$), яке є відхиленням величин x вздовж нормалі до поверхні всередині досліджуваної ділянки за методикою, викладеною в розділі 2 (рис. 3.11, рис. 3.12).

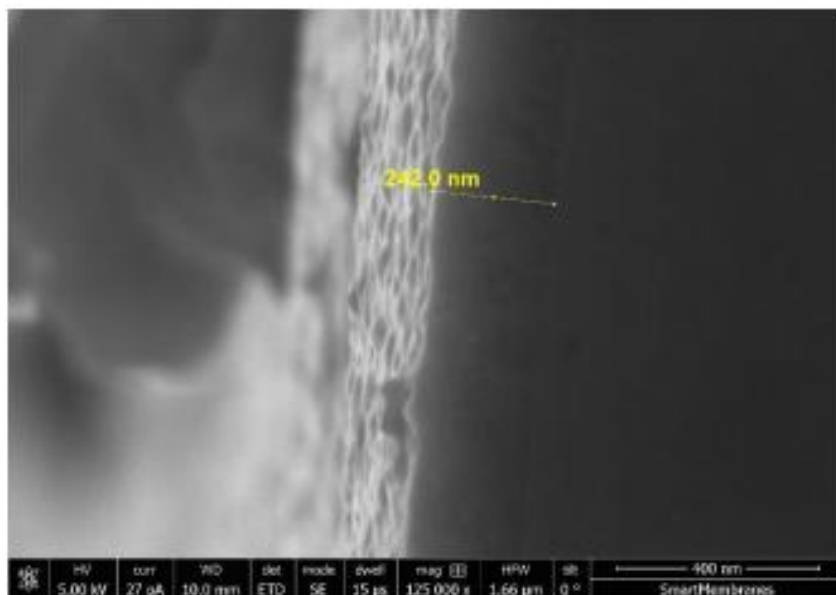


Рис. 3.11. Морфологія поверхні зразка пористого p^+ кремнію, одержаного в розчині $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ з 24 % HF (скол).

У таблиці 3.1 наведено виміряні значення параметрів ПК, які одержано в ході дослідження їхньої залежності від концентрації HF . Для зразків характерне майже постійне зростання товщини (δ) від 9 нм до 49 нм та пористості (Π) від 32% до 74%, поки концентрація HF в електроліті не перевищувала 12%. Далі спостерігалось швидке зростання товщини до 108 нм та пористості до 74 %, яке тривало до тих пір, поки концентрація HF в електроліті не досягала 14%. Після цього зростання товщини ПК дещо уповільнювалось, і вона майже лінійно зростала до 277 нм, причому пористість зменшувалась від 74 % до 52 %.

Таблиця 3.1

Результати вимірювання параметрів пористого p^+ кремнію

Концентрація електроліту, ваг. ч.	Пористість (П), %	Товщина (δ), нм	Середньоквадратичне значення нерівностей ($H_{скз}$), нм	Максимальне значення нерівностей ($H_{макс}$), нм	Ділянка розчинення
0,4:2,6:7	32	9	0,11	7,2	Електрополірування
0,6:2,4:7	48	16	0,46	18,51	Електрополірування
0,8:2,2:7	58	23	1,16	23,92	Перехідна
1:2:7	66	32	2,0	35,06	Перехідна
1,2:2:6,8	69	54	3,6	47,12	Пороутворення
1,4:2,2:6,4	74	108	5,46	64,29	Пороутворення
1,6:2,4:6	70	132	4,16	55,52	Пороутворення
1,8:2,6:5,6	63	155	2,04	37,11	Пороутворення
2:2,8:5,2	58	191	1,17	24,38	Пороутворення
2,2:3:4,8	54	234	0,85	23,22	Пороутворення
2,4:3:4,6	52	277	0,53	22,57	Пороутворення

На підставі результатів дослідження зв'язку концентрації HF з морфологією поверхні ПК нами встановлено, що для сильно легованого кремнію процес електрополірування відбувається при значних густинах струму (до 50 мА/см²) та при відносно невеликій концентрації HF (4-6%) і супроводжується рівномірним розчиненням кремнію з утворенням майже дзеркальної поверхні. У цьому випадку кількість генерованих та наявних на поверхні дірок перевищує кількість іонів фтору, які завдяки дифузії пересуваються вздовж електричного поля та лімітують процес травлення. На поверхні вони взаємодіють з виступами та згладжують їх. Ділянка електрополірування характеризується мінімальними значеннями нерівностей $H_{скз}$ та $H_{макс}$.

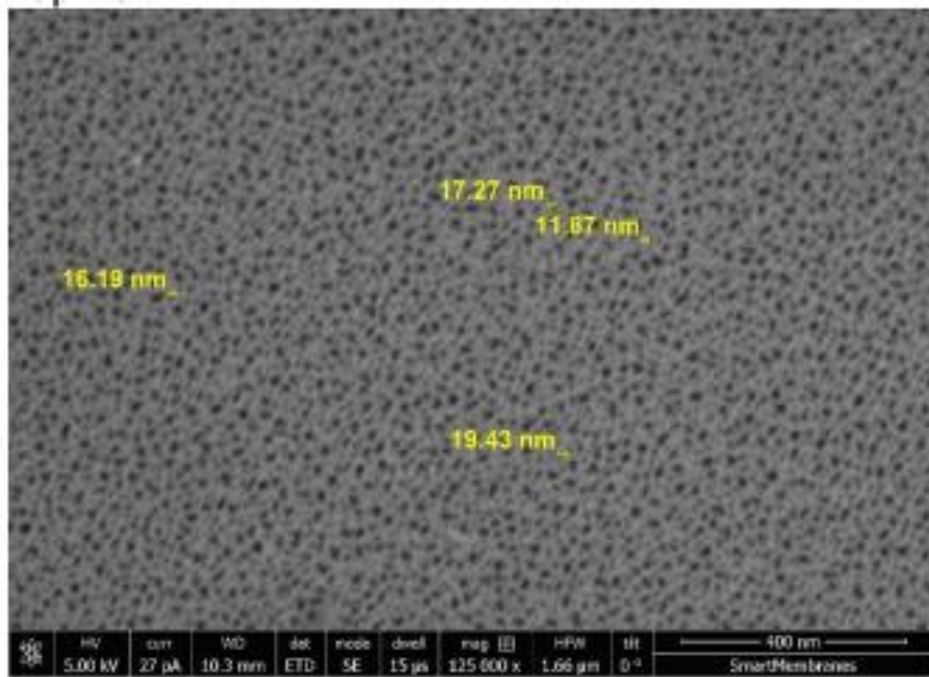


Рис. 3.12. Морфологія поверхні зразка пористого p+ кремнію, одержаного в розчині HF:H₂O:C₂H₅OH з 24 % HF.

Процес травлення зі збільшенням вмісту іонів фтору від 8% до 10% супроводжується частковим розчиненням поверхні кремнію, що пов'язано з недостатністю загальної кількості іонів фтору, необхідних для забезпечення реакції з усіма поверхневими атомами кремнію. Розчинення кремнію здійснюється насамперед на поверхневих дефектах структури та локальних концентраційних неоднорідностях. Цей етап електрохімічної взаємодії HF⁻-Si можна розглядати як перехідну ділянку між двома конкуруючими процесами електрополірування та пороутворення.

Утворення пор та формування характерної типової структури ПК активується в нашому експерименті з того моменту, коли концентрація HF в електроліті перевищує 12%. Це означає, що реакція електрополірування поверхні починає домінувати над процесом пороутворення. При цьому розчинення кремнію локалізується на стінках кристалітів, розмір нерівностей досягає максимальних значень, а пори збільшуються в діаметрі (рис.3.13).

При подальшому збільшенні концентрації фтору в розчині до 24% процес розчинення кремнію переміщується зі стінок кристалітів на ті ділянки поверхні, де скупчуються дірки.

Розчинення кремнію лімітується процесом дифузії дірок, які осідають переважно на верхівках кристалітів та на дні пор. Саме там з найбільшою швидкістю відбуваються процеси дисоціації, які супроводжуються розчиненням вершин кристалітів і зменшенням $H_{скз}$ від 5,46 нм до 0,53 нм та $H_{макс}$ від 64,29 нм до 22,57 нм. Товщина шару ПК, як видно з таблиці, зростає від 108 нм до 277 нм, а структура поверхні, зображена на рис.3.14, характеризується квазіоднорідним розподілом пор.

На підставі результатів проведених нами досліджень можна зробити деякі уточнення до розглянутих механізмів електрохімічного травлення.

На наш погляд, під час анодування кремнію дірки з його об'єму можуть досягати поверхні двома шляхами. Перший шлях – це рух дірок безпосередньо до дна ПК, а другий – це рух дірок крізь структуру кремнієвих ниток до поверхні.

У першому випадку дірки рухаються без значного опору і швидко досягають межі кремній – електроліт на дні пор, де беруть участь у реакції. В іншому випадку діркам необхідно подолати опір між об'ємним кремнієм та шаром ПК. При цьому, рухаючись крізь систему кремнієвих ниток, дірки утворюють незначну (через високу ефективну площу поверхні) густину струму на поверхні пор, внаслідок чого електрохімічне травлення активніше відбувається на дні пористої структури.

Встановлено, що впродовж перших 8 с електрохімічні процеси, відповідальні за морфологію пористого кремнію, відбуваються в межах кінетичних механізмів електрополірування – пороутворювання.

За результатами кількісних досліджень з'ясовано, що зі збільшенням концентрації фтору в розчині до 24% відбувається зміна морфології поверхні, а саме, зменшується середнє квадратичне значення нерівностей ($H_{скз}$) від

5,46 нм до 0,53 нм та параметра H_{max} від 64,29 нм до 22,57 нм, причому товщина ПК зростає від 108 нм до 277 нм.

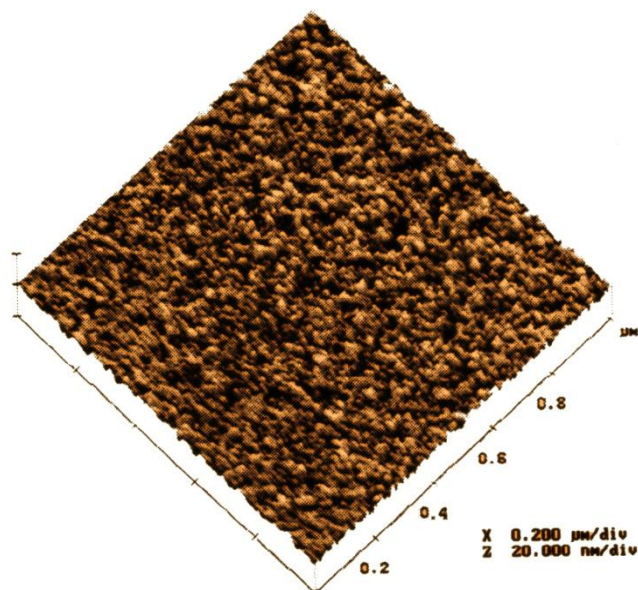


Рис. 3.13. Морфологія поверхні зразка пористого р+ кремнію, одержаного в розчині $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ з 14 % HF .

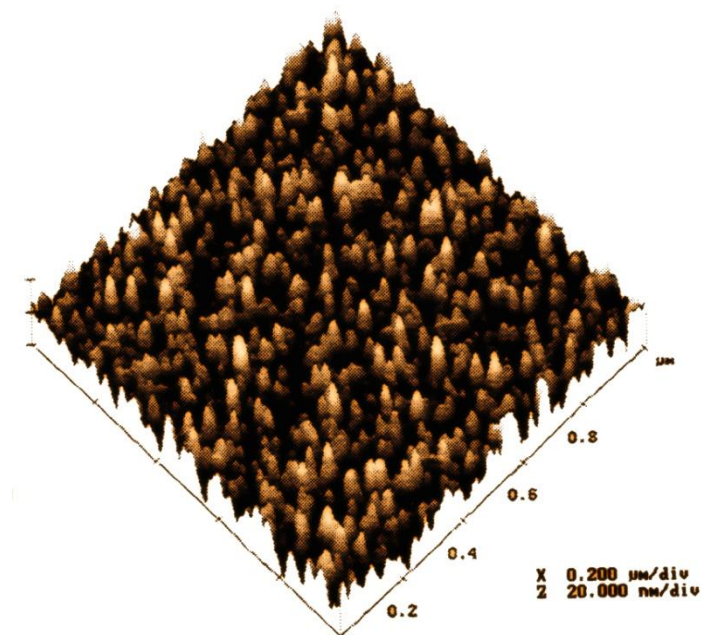


Рис. 3.14. Морфологія поверхні зразка пористого р+ кремнію, одержаного в розчині $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ з 24 % HF .

Отже, в роботі вперше проаналізовано та встановлено важливі з погляду подальшого пороутворення особливості початкового періоду електрохімічної обробки високолегованого p^+ – кремнію в електроліті з різною концентрацією плавикової кислоти.

3.1.4. Дослідження морфології пористого кремнію, створеного на поверхні високолегованого p^+ кремнію, від концентрації HCl в електроліті

У ході пошуку нових ефективних технологічних напрямків одержання якісного ПК нам видається важливим дослідити вплив концентрації HF та HCl в електроліті HF:H₂O:HCl:C₂H₅OH на товщину та структуру шарів, створених на поверхні високолегованого p^+ кремнію з питомим опором 0,05 Ом·см та орієнтацією (100). [249]

Спочатку зразки оброблялись у перекисно-аміачній, а потім у перекисно-кислотній сумішах, після чого промивались у деіонізованій воді та висушувались в центрифугі. Підготовлені в такий спосіб зразки розміщувались у спеціальному тримачі на стінці ванни, який забезпечував надійну ізоляцію металізованих плівок (алюміній був напилений та впалений заздалегідь) та притискного контакту від електроліту. У якості катоду застосовувався платиновий дріт діаметром 0,3 мм. Було використано електроліт HF:H₂O:HCl:C₂H₅OH. Загальна місткість ванни становила 100 мл. Склад розчину електроліту змінювався від 1,5:3,5:1,5:3,5 до 3,0:3,5:0:3,5(ваг. ч.) Густина струму анодування становила 40 мА/см², а тривалість анодування – 10 с. Для одержання повної картини впливу концентрації HF на пористість шарів ПК ми починали експерименти з нульової концентрації HF до 10% з кроком 5 ваг. %. Потім крок становив 1 ваг.%

На початку процесу травлення спостерігається різке зростання товщини ПК до концентрації HF 11,5%. Потім зі збільшенням концентрації HF (відповідно зі зменшенням концентрації HCl) зростання товщини уповільнюється. При концентрації HF 17% зростання ПК припиняється і

навіть стає від'ємним. Подальше збільшення кількості компоненту HF і, відповідно, зменшення компоненту HCl веде до стрімкого зростання товщини ПК. Отже, коли концентрація HCl становить 2-3%, травник діє як звичайний (водно-спиртовий). Цей результат показує вплив HCl на кінетику розчинення кремнію, а саме, гальмування процесу електрохімічного розчинення кремнію. За даними ІЧ спектроскопії та атомно-силової мікроскопії досліджуваний ПК має стовбчасту нанокристалічну структуру заввишки 24-28 нм, пористість 55-70%, тонкий пристінний шар зі зв'язками типу SiH (O₃), SiH (O₂), SiH₂ (SiO). Інтенсивність смуг поглинання на ІЧ спектрах, обумовлених наявністю осцилюючих груп Si-H, Si-O, зростає зі збільшенням товщини шару ПК. Аналіз впливу зміни кількості HCl в електроліті (при концентрації HF 10%), на товщину пористого кремнію виявив прискорення зростання товщини ПК у зразках зі зниженою поруватістю.

В [245] наведено виміряні значення параметрів ПК, отримані під час досліджень зразків, оброблених у розчинах на основі HF:H₂O:C₂H₅OH. Характерним для зразків є майже постійне зростання товщини (δ) від 9 нм до 49 нм та пористості (Π) від 32 % до 74 %, поки концентрація HF в електроліті не досягає 12%. Далі спостерігається швидке зростання товщини до 108 нм і пористості до 74 %, яке триває до тих пір, поки концентрація HF в електроліті не досягає 14%. Потім зростання товщини ПК уповільнюється, і вона майже лінійно зростає до 277 нм, а пористість зменшується від 74 % до 52 %.

Відповідно до наших спостережень зв'язку концентрації HF та морфології поверхні ПК встановлено, що для сильно легованого кремнію процес електрополірування відбувається за значних струмів (50 мА/см²) та невеликої концентрації HF (4% – 6%) і супроводжується рівномірним розчиненням кремнію з майже дзеркальною поверхнею. У цьому випадку кількість генерованих та наявних на поверхні дірок перевищує кількість іонів фтору, тому процес травлення лімітується дифузією іонів фтору, які пересуваються вздовж електричного поля. На поверхні вони взаємодіють з

виступами та згладжують їх. Ділянка електрополірування характеризується мінімальними значеннями нерівностей $H_{скз}$ та H_{max} .

Процес травлення зі збільшенням кількості іонів фтору від 8% до 10% супроводжується частковим розчиненням поверхні кремнію, що теж пов'язано з дефіцитом іонів фтору, необхідних для вступу в реакцію з усіма поверхневими атомами кремнію. Розчинення кремнію насамперед здійснюється на поверхневих дефектах структури та локальних концентраційних неоднорідностях. На цьому етапі електрохімічної взаємодії HF-Si, який можна характеризувати, як перехідну ділянку, відбуваються два конкуруючі процеси, а саме: електрополірування – пороутворення.

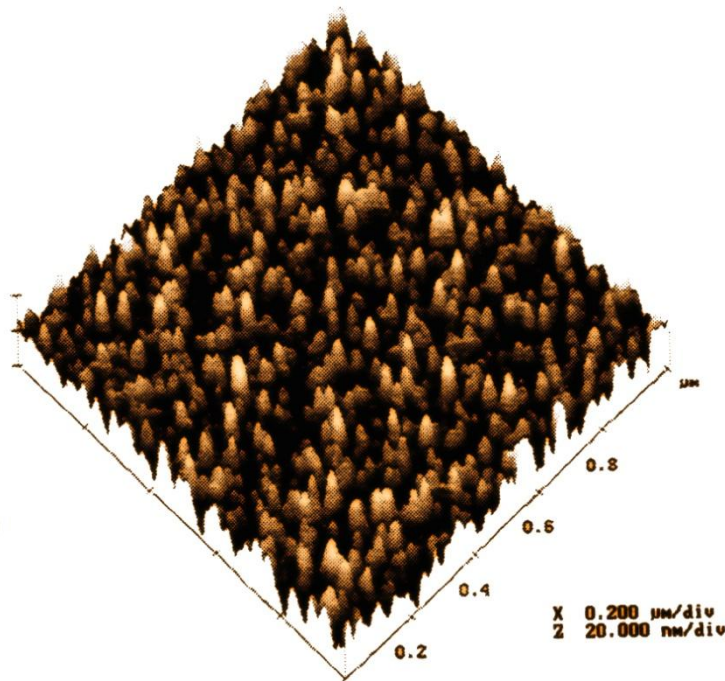


Рис. 3.15. Морфологія поверхні зразка пористого p+ кремнію, виготовленого в розчині HF:H₂O:C₂H₅OH з 24 % HF.

Утворення пор та характерної структури кристалів активується в той момент, коли концентрація HF в електроліті в нашому експерименті перевищує 12%. Електрохімічна реакція переміщується від електрополірування до пороутворення поверхні. Починається швидке зростання пористості, товщини ПК, висоти нерівностей. Електрохімічна реакція розчинення кремнію відбувається на стінках кристалітів, розмір

нерівностей яких досягає максимального значення, а пори збільшуються в діаметрі (рис.3.15).

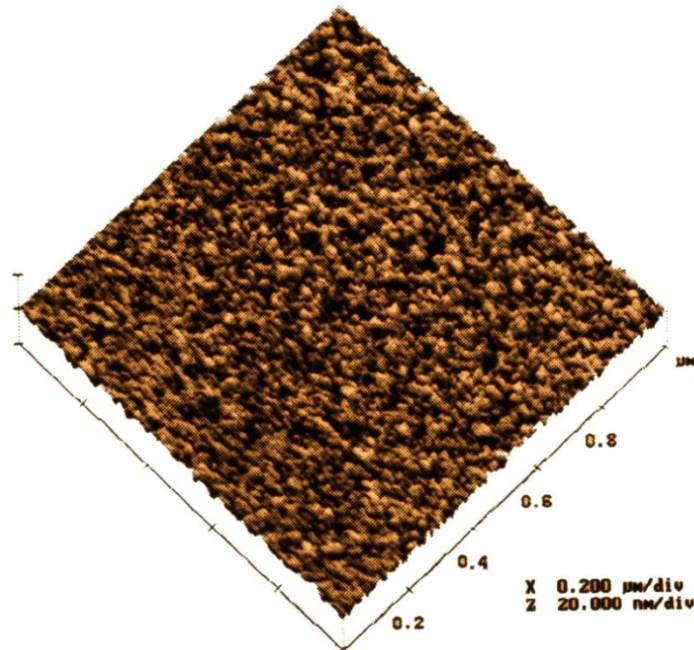


Рис. 3.16. Морфологія поверхні зразка пористого p+ кремнію, виготовленого в розчині HF:H₂O:C₂H₅OH з 14 % HF.

У разі подальшого збільшення концентрації фтору в розчині до 24% процес розчинення кремнію зсувається зі стінок кристалітів на ті ділянки поверхні, де скупчуються дірки. Розчинення кремнію лімітується дифузією дірок, які концентруються переважно на верхівках кристалітів та на дні пор, і саме там з найбільшою швидкістю відбуваються процеси дисоціації, які супроводжуються розчиненням вершин кристалітів та зменшенням $H_{скз}$ від 5,46 нм до 0,53 нм й H_{max} від 64,29 нм до 22,57 нм. Товщина ПК зростає, як видно з таблиці, від 108 нм до 277 нм, а структура поверхні, зображена на рис.3.16, характеризується квазіоднорідним розподілом пор.

Найбільш вірогідні хімічні взаємодії під час формування ПК, які відбуваються на межі електроліт – кремній, описуються за допомогою моделі анодної дисоціації кремнію [250].

До цієї моделі потрібно додати деякі уточнення. Як вже зазначалося вище, частина дірок рухається без значного опору та швидко досягає межі

кремній – електроліт на дні пор, де вони беруть участь у реакції, а решта дірок, долаючи опір між об'ємним кремнієм і пористим шаром і рухаючись крізь систему кремнієвих ниток, утворює незначну густину струму на поверхні пор через досить велику ефективну площу поверхні. Внаслідок цього електрохімічне травлення активніше відбувається на дні пористої структури.

Таблиця 0.2

Результати вимірювання параметрів пористого кремнію, виготовленого в електроліті $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Склад електроліту, ваг. ч.	Пористість (П), %	Товщини (δ), нм	Середньо квадратичне значення нерівностей ($H_{\text{скз}}$), нм	Максимальне значення розкиду вершин нерівностей (H_{max}), нм	Ділянка розчинення кремнію
0,4:2,6:7	32	8	0,11	7,2	Електрополірування
0,6:2,4:7	48	16	0,46	18,51	Електрополірування
0,8:2,2:7	58	23	1,16	23,92	Перехідна
1:2:7	66	32	2,0	35,06	Перехідна
1,2:2:6,8	69	54	3,6	47,12	Пороутворення
1,4:2,2:6,4	74	108	5,46	64,29	Пороутворення
1,6:2,4:6	70	132	4,16	55,52	Пороутворення
1,8:2,6:5,6	63	155	2,04	37,11	Пороутворення
2:2,8:5,2	58	191	1,17	24,38	Пороутворення
2,2:3:4,8	54	234	0,85	23,22	Пороутворення
2,4:3:4,6	52	277	0,53	22,57	Пороутворення

У Табл.3.3. та Табл. 3.4. наведено результати вимірювань пористості та товщини плівок пористого кремнію I та II груп залежно від концентрації HF

та HCl в електроліті [249]. Зразки I групи виявляють зростання товщини та стійке зменшення пористості.

Таблиця 0.3

Результати вимірювання пористості та товщини у зразках пористого кремнію I групи, виготовлених у розчині HF:H₂O:HCl:C₂H₅OH на ділянці пороутворення

Склад електроліту, ваг.ч.	Пористість (П), %	Товщина (δ), нм
1:3:1:5	75	160
1,1:3:0,9:5	72	166
1,2:3:0,8:5	70	172
1,3:3:0,7:5	67	177
1,4:3:0,6:5	65	183
1,5:3:0,5:5	63	186
1,6:3:0,4:5	62	200
1,7:3:0,3:5	61, 5	176
1,8:3:0,2:5	61	155
1,9:3:0,1:5	60	168
2:3:0:5	59	174

Вони виготовлялись з додержанням умови зниження вагової концентрації HCl і збільшення концентрації HF у рівних частках. Незначні зміни товщини та пористості порівняно з даними таблиці 3.2 свідчать, що зменшення концентрації HCl дещо компенсується збільшенням концентрації HF у електроліті. Зразки II групи були виготовлені в електроліті з постійною концентрацією HF (10 ваг.% HF). Збільшення концентрації HCl (див. Табл. 3.4.) сприяє поступовому зростанню товщини та зменшенню пористості зразків. Ці дані свідчать про активну роль HCl у процесі пороутворення.

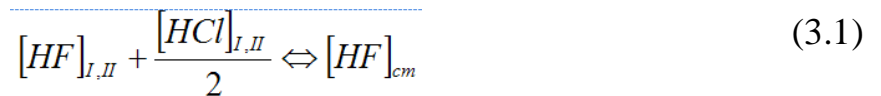
Результати вимірювання пористості та товщини у зразках пористого кремнію II групи, виготовлених у розчині HF:HCl:H₂O:C₂H₅OH на ділянці пороутворення

Склад електроліту, ваг.ч.	Пористість (П), %	Товщина (δ), нм
1:0:3:6	65	31
1:0,1:3:5,9	66	31
1:0,2:3:5,8	68	31
1:0,3:3:5,7	73	56
1:0,4:3:5,6	78	84
1:0,5:3:5,5	77	108
1:0,6:3:5,4	76	120
1:0,7:3:5,3	75	129
1:0,8:3:5,2	74	137
1:0,9:3:5,1	72	144
1:1:3:5	71	152

За цим ефектом можна спостерігати, якщо дослідити динаміку зміни товщини в Табл.3.3, де HCl повільно заміщує HF, особливо, якщо ці результати порівняти з даними Табл.3.2. Така сама тенденція у зміні рівня пористості спостерігається на цих же зразках. Зміна пористості на зразках II групи (Табл.3.4), особливо коли концентрація HCl збільшується від 0 до 2ваг.%, менша ніж при відповідних змінах на зразках. Водночас тут спостерігається порівняно велика зміна товщини пористого кремнію. Однак варіація концентрації HF (Табл.3.2) стає причиною значної зміни товщині та пористості. Отже, суміші цих двох кислот можна використовувати для більшої контрольованості процесу пороутворення, ніж у звичайній практиці з використанням стандартного розчину HF:H₂O:C₂H₅OH.

Тепер рзглянемо пористість зразків, виготовлених за відповідними складами електроліту: $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1,6:2,4:6$ (Табл.3.2) та $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1,2:3:0,8:5$ (табл.3.4), а також $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1,4:2,2:6,4$ (табл.3.3) та $\text{HF}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:0,8:3:5,2$ (Табл.3.4). Видно, що пористості відповідних зразків практично однакові.

Звідси випливає, що пористість у зразках, які виготовлялись у стандартному розчині (Табл.3.3), може бути відтворена електролітом, який містить HCl , що можна записати як:



де $[\text{HF}]_{I,II}$ та $[\text{HCl}]_{I,II}$ – концентрації HF та HCl у вагових відсотках у розчинах під час виготовлення зразків I та II груп; $[\text{HF}]_{cm}$ – концентрація HF у вагових відсотках під час виготовлення зразків у стандартному розчині. Отже, згідно з цим виразом, HF можна замінити подвійною кількістю HCl для отримання подібного значення пористості, як під час використання стандартного розчину.

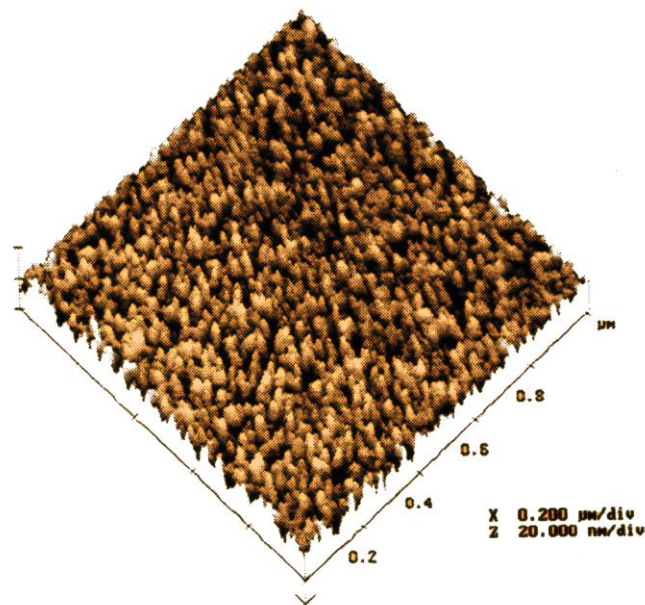


Рис. 3.17. АСМ зображення поверхні зразка пористого кремнію, отриманого в електроліті зі складом $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1,2:3:0,8:5$.

Інший випадок маємо, розглядаючи вплив HCl на товщину зразків пористого кремнію. HCl сприяє збільшенню товщини зразків, пористість яких описується виразом (3.1). Це показує, що HCl активно реагує не тільки на стінках пор, але й на межі пористий кремній – кремній. Вивчення процесу анодного окислення пористого кремнію в розчинах HCl [24] підтверджує, що оксид утворюється переважно на інтерфейсі ПК/Si внаслідок присутності носіїв заряду в цій області. Утворення оксиду на інтерфейсі навіть під час його травлення фтористоводневою кислотою можна пояснити конкуруючою роллю HCl у процесі травлення.

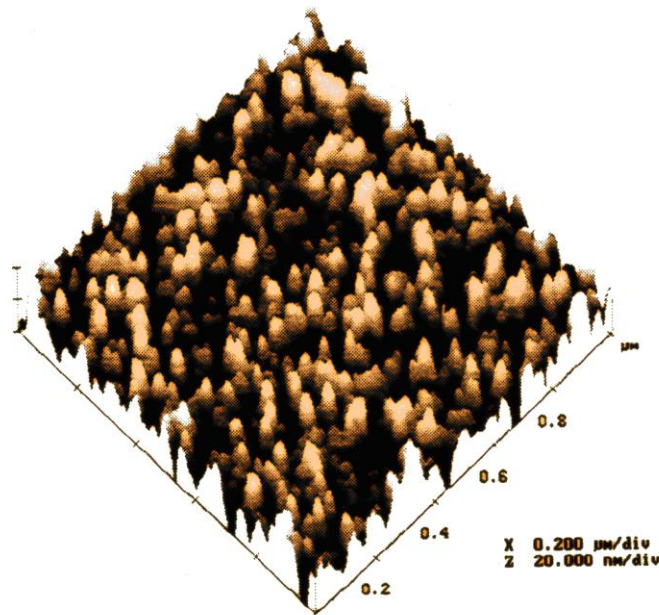


Рис. 3.18. АСМ зображення поверхні зразка пористого кремнію, отриманого в електроліті зі складом $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:3:0.4:5,6$.

На рис.3.15, рис.3.16 наведено АСМ зображення морфології поверхні ПК, створених за такими концентраціями: $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1,2:3:0,8:5$ та $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:3:0.4:5,6$. Видно, що розміри пор і кремнієвих стовпчиків зразків менші ніж на рис.3.17, рис.3.18. Це свідчить про присутність у складі розчину HCl. Проте кількість HCl у розчині може змінювати не тільки пористість й товщину, але й розподіл пор за розмірами. Щоб пересвідчитись у цьому, потрібно уважно розглянути рис.3.17, рис.3.18 та рис.3.15, рис.3.16.

Значення нерівностей $H_{скз}$ та H_{max} для зразків, зображених на рис.3.17, становлять 3,54 нм і 32,17 нм, відповідно. Ці самі значення нерівностей для зразків, зображених на рис.3.16, становлять 7,26 нм і 96,47 нм, відповідно. Значення нерівностей $H_{скз}$ та H_{max} для зразків, зображених на Рис. , становлять 3,54 нм і 32,17 нм, відповідно. Ці самі значення нерівностей для зразків, зображених на рис.3.18, становлять 7,26 нм та 96,47 нм, відповідно.

Отже, вперше проаналізовано початковий період електрохімічної обробки високолегованого p+-Si в електроліті з різною концентрацією соляної кислоти. Протягом перших 8 с відбуваються електрохімічні процеси в межах кінетичних механізмів електрополірування – пороутворювання, відповідальні за морфологію пористого кремнію. Результати експериментів показали, що HCl відіграє важливу роль у механізмі утворення пористого кремнію. Зміна концентрації HF у електролітах, які не містять HCl, сприяє варіаціям товщини та пористості, але співвідношення HCl/HF має більший вплив на морфологію поверхні пористого кремнію.

З'ясовано, що зі зменшенням концентрації HCl у розчині відбувається зміна морфології поверхні, а саме, за результатами кількісного дослідження збільшується середнє квадратичне значення нерівностей ($H_{скз}$) від 3,54 нм до 7,26 нм та параметра H_{max} від 32,17 нм до 96,47 нм, а значення товщини ПК зменшується від 172 нм до 84 нм.

3.1.5. Вплив ізопропілового спирту на параметри шарів пористого кремнію

Досліджувався вплив опору кремнію p-типу, густини струму анодування та часу анодування від пористості, товщини та умов формування пористого кремнію. Зразки готували в сумішці електроліту фтористоводневої кислоти (48% HF) та ізопропілового спирту ($CH_3CH(OH)CH_3$). На пластинах, легуваних бором, з опором 0,005-40 Ом·см можна отримати шари пористого кремнію завтовшки 0,5-10 мкм і пористістю 10-40%.

Для досліджень використовували монокристалічні кремнієві пластини діаметром 76 мм, леговані бором, які мали такі значення опору: 40 Ом·см, 7 Ом·см, 0,5 Ом·см, 0,1 Ом·см, 0,04 Ом·см, 0,01 Ом·см, 0,005 Ом·см.

Робоча сторона пластин полірувалась, а зворотний бік обробляли хімічним травленням. На зворотному боці пластини методом двоступеневої дифузії бору створювали р-шар завтовшки 1 мкм з поверхневою концентрацією бору 10^{20} см^{-3} .

Після промивання деіонізованою водою та сушіння в центрифугі пластини зважували на лабораторних вагах. Анодування відбувалося в електролітичному пристрої (описаному в розділі 2), де робоча сторона пластини перебувала в контакті з електролітом, а неробоча мала пружний контакт із металевим анодом. Платиновий катод, виготовлений у вигляді сіток, був частиною ванни травлення. Як електроліт використовували суміш фтористоводневої кислоти (48% HF) та ізопропілового спирту (10% $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$). Процес анодування відбувався за відсутності світла. Після анодування пластини висушували, а потім зважували.

Товщину пористого кремнію вимірювали, використовуючи тонкий зріз під кутом 50° .

На рис.3.19 показано експериментальну залежність швидкості росту густини шарів пористого кремнію від питомого опору (ρ) монокристалічних кремнієвих пластин. Анодування проводили при густині струму 25 mA/cm^2 протягом 50с. Товщина пористого кремнію становила 2,2 мкм. Показано, що пористість становить 10% для кремнієвих пластин із питомим опором 0,005 Ом·см та збільшується до 85% для зразків із питомим опором 40 Ом·см. На зразках з низькою густиною пористого кремнію морфологія уявляє собою переважно мережу з нанокристалів, в той самий час на зразках із високою густиною спостерігається система нанопор.

У той же час зразки, отримані в таких же умовах, демонструють протилежний вид залежності утворення товщини шарів пористого кремнію від питомої опору кремнію (Рис. 3.20).

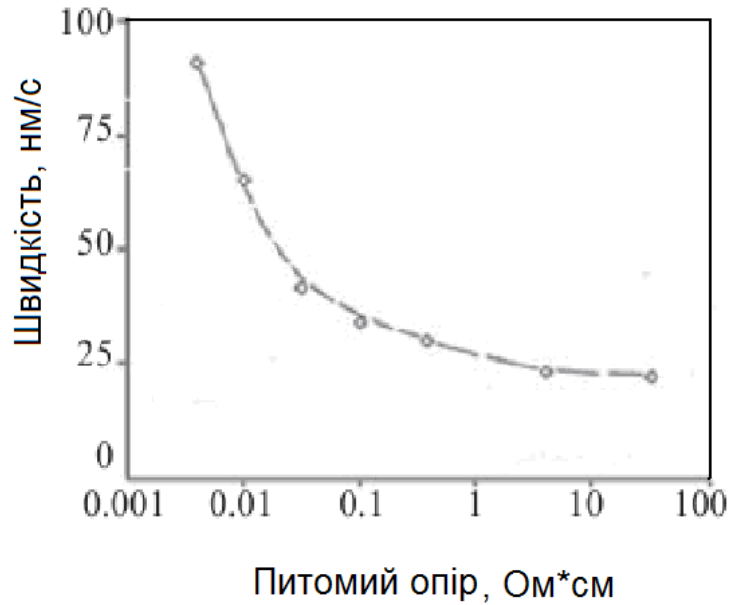


Рис. 3.19. Залежність швидкості росту густини шарів пористого кремнію від питомого опору кремнію

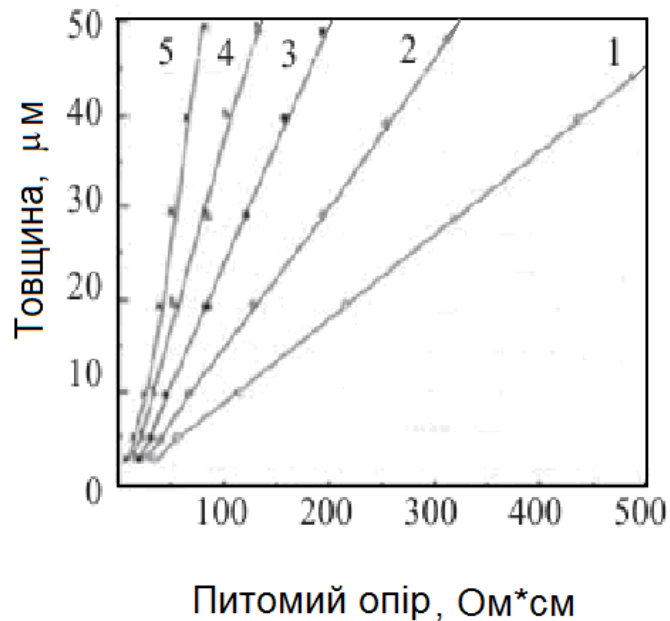


Рис. 3.20. Залежність товщини шарів пористого кремнію для різних значень густини анодного струму: 1 – 5 мА/см²; 2 – 15 мА/см²; 3 – 25 мА/см²; 4 – 50 мА/см²; 5 – 100 мА/см².

Зразки мають швидкість травлення в 3 рази вище (80 нм/с) для низькоомних зразків та 25 нм/с для високоомних зразків, ми відносимо цей

факт наявністю більшої кількості дирок в p⁺-типу кремнію, які беруть участь в процесі анодування.

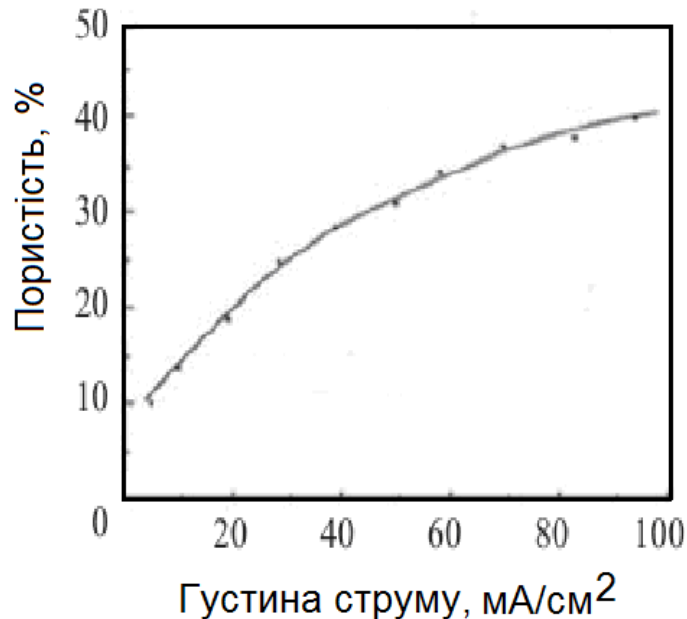


Рис. 3.21. Залежність пористості пористого кремнію від густини анодного струму

Основними чинниками, які впливають на пористість і товщину пористого шару є густина анодного струму та час анодування. Травлення кремнію проводили в гальваностатичному режимі при густині струму в межах 5-100 мА/см², час анодування змінювався від 15 до 500 с. На Рис.3.21 показано залежність пористості від густини анодного струму.

Як бачимо, зростання густини анодного струму призводить до збільшення пористості шарів кремнію за слабкою квадратичною залежністю, яка досягає свого максимуму при 100 мА/см² і становить приблизно 42%. Ці результати були отримані, коли товщина шарів пористого кремнію становила 2 мкм.

Цей факт обумовлений тим, що на цьому етапі анодування на межі розділу кремній – пористий кремній концентрація електроліту підтримується постійною і обмежувальним процесом тут є електрохімічна реакція.

За результатами вимірювань і розрахунків густина шарів пористого кремнію, отриманих у травнику з ізопропіловим спиртом, змінюється в межах $0,98-2,22 \text{ г/см}^3$ в залежності від умов анодування.[251]

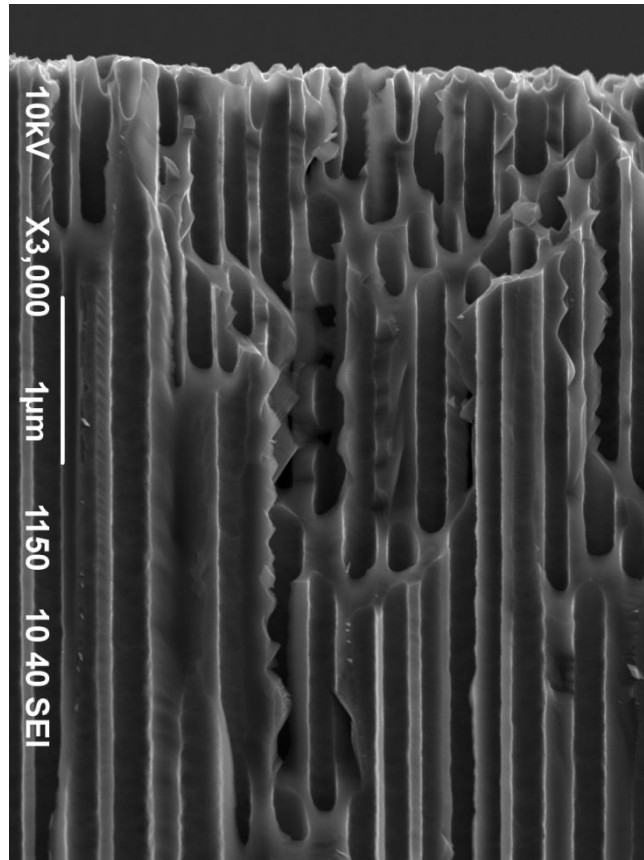


Рис. 3.22. Скол пористого кремнію.

Отже:

1. Виявлено лінійну залежність товщини пористого кремнію для різних значень густини анодного струму.

2. Зростання густини анодного струму 5 мА/см^2 призводить до збільшення пористості шарів ПК за слабкою квадратичною залежністю, яка досягає свого максимуму при 100 мА/см^2 і становить приблизно 42%.

3. Використовуючи в розчині плавикову кислоту та ізопропіловий спирт, можна отримати шари пористого кремнію завтовшки $10 \dots 100 \text{ нм}$, пористістю 10-40% на пластинах, легованих бором з питомим опором $0,005-40 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, при густині анодного струму до 100 мА/см^2 в інтервалі часу від 15-500 с.

3.2. Аналіз та уточнення механізму дисоціації кремнію та створення пор на р⁺ кремнії

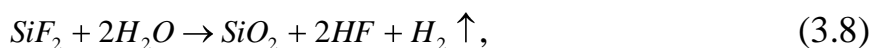
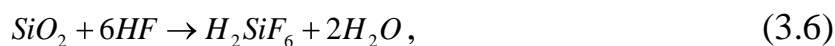
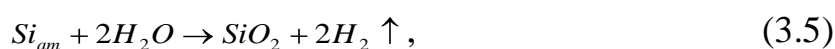
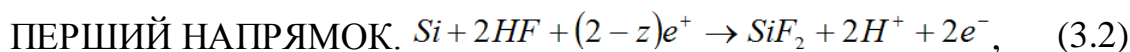
На відміну від ПК монокристалічний кремній будь-якого типу електропровідності завжди зберігає стабільність кристалічної структури під час катодної поляризації [252].

Хоча теорія розчинення кремнію в електролітах на основі HF під час анодування ще не розвинута в усіх деталях, точно встановлено, що для здійснення електрополірування чи формування пор потрібна певна кількість дірок та іонів фтору.

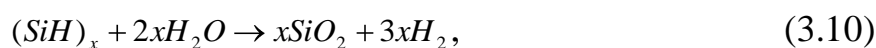
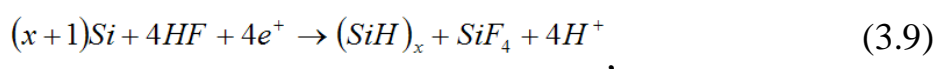
Перша модель механізму утворення пор була запропонована Д. Тернером у [14] і розвинута далі в роботі [246].

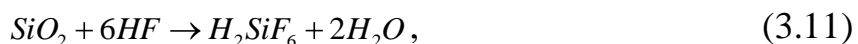
Систематизуючи підходи авторів згаданих робіт, нами в [300] зроблено спробу уточнити та вдосконалити цю модель.

Будемо виходити з того, що розчинення кремнію відбувається у двох напрямках:



де $z \leq 2$ – ефективна валентність кремнію. Поряд з цими реакціями можуть утворюватись гідриди та оксиди кремнію [253]:

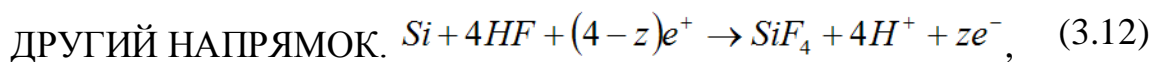




де $x=3-12$.

Властивості поверхневих плівок на ПК описані в [12], а в [37] зазначається, що аморфні шари кремнію утворюються в електролітах з великою концентрацією HF завдяки переходу нестабільного біфториду кремнію в стабільний тетрафторид кремнію згідно з реакцією (3.3).

Якщо переважають реакції (3.12) і (3.13), то кремній розчиняється рівномірно, і відбувається його електрополірування згідно з другим напрямом розчинення:



де $z \leq 4$ – ефективна валентність кремнію.

У роботі [254] стверджується, що утворення аморфного кремнію відбувається за реакцією диспропорціювання, на початковій стадії якої атом кремнію приєднує 2 дірки та створює спочатку нестабільний іон Si^{2+} , а потім вторинний атомарний кремній :



Розташування та розмір пор у поверхневій аморфній плівці, утвореній на підкладці, яка являє собою пластину монокристалічного кремнію марки КЕФ-4, 5, при густині струму анодування $J = 45 \text{ мА/см}^2$ та концентрації 45% HF у розчині, наведено на рис.3.10.

Для цієї поверхневої плівки характерні пори діаметром від 0,05 мкм до 3 мкм. Їхня аморфна структура підтверджується вивченням рентгенівських дифрактограм [255]. Згідно з реакціями першого напрямку, на поверхні утворюється тонка пориста плівка кремнію до складу якої входять гідриди, фториди, оксифториди, оксиди кремнію та аморфний кремній.

За моделлю, представленою в роботі [256], під час анодної поляризації позитивно заряджена поверхня Si взаємодіє з іонами F^- з утворенням іонних комплексів $[\text{SiF}_6]^-$

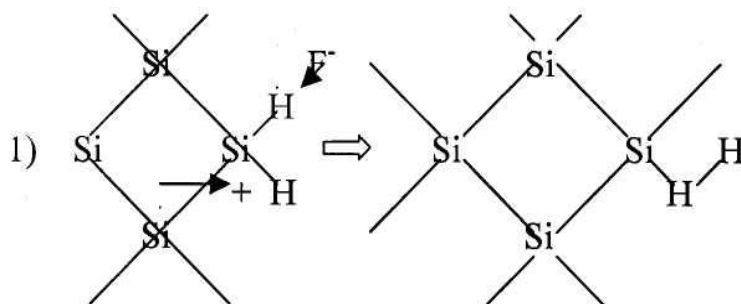


Схема руху іонів F^- до поверхні та захоплення дірок.

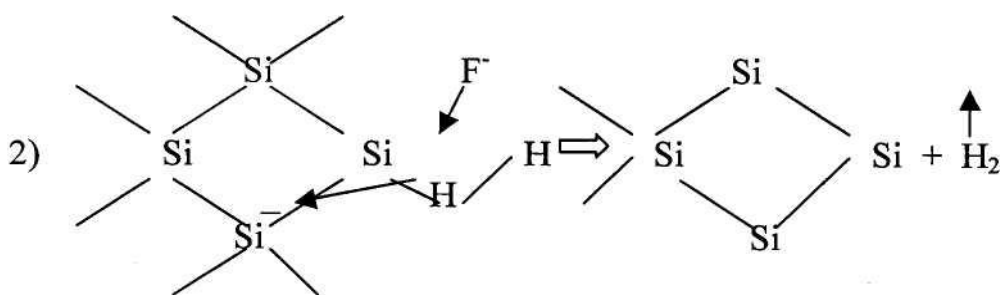


Схема руху іонів F^- до поверхні, розрив зв'язків Si-H, інжекція дірок у кремній та утворення газоподібного H_2 .

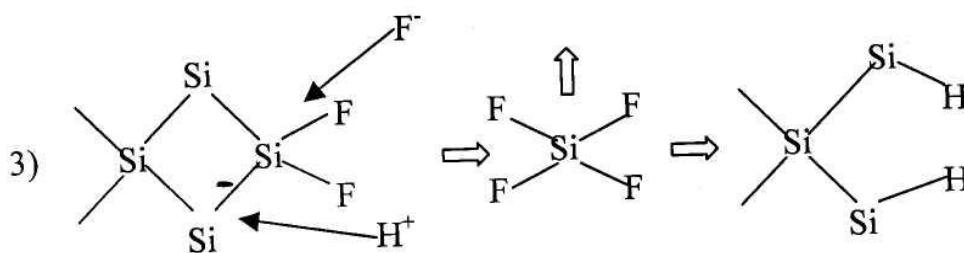


Схема розриву зв'язків Si-Si, утворення молекул SiF_4 та дифузія їх у розчин. Утворення зв'язків Si-H з поверхневими атомами кремнію.

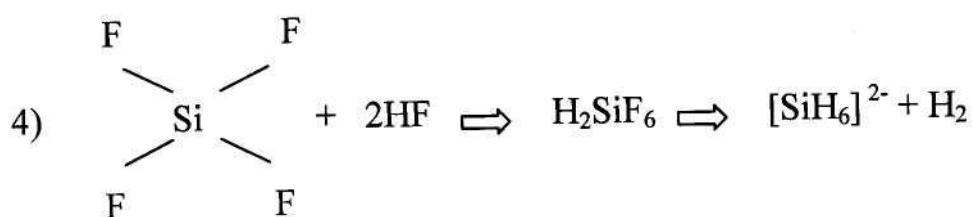
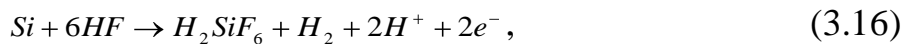


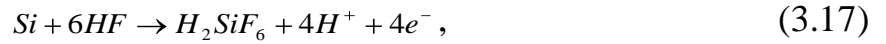
Рис. 3.23. Схема утворення водорозчинного комплексу.

Реакції в цьому разі йдуть у двох напрямках:

1) пороутворювання :



2) електрополірування



3.2.1. Моделювання нанокластерного росту пористого кремнію

Для підтвердження уточненої моделі та практичних результатів нами було проведено моделювання нанокластерного росту пористого кремнію.

Формування пористого простору в різних напівпровідникових кристалах пов'язане з утворенням кластерів. Формування кластерів на одній із плоских меж прямокутної області, покритої квадратною сіткою, відбувається, коли між протилежними плоскими межами прикладається потенціал. Якщо розглядати випадкове блукання часток у постійному потенціальному полі та закономірності локалізації кластера в умовах впливу потенціального поля та поля самого кластера, можливе формування вертикальних, відособлених кластерів.[257, 258, 259]

Для розробки програми використовувався алгоритм, який приводить до формування не ізольованих кластерів, що з'єднуються між собою в основі. Частинка в полі випадкових швидкостей у найпростішому випадку описується системою звичайних диференціальних рівнянь першого порядку:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{U}(\vec{r}, t), \quad \vec{r}(t_0) = \vec{r}_0, \quad (3.18)$$

де $\vec{U}(\vec{r}, t) = \vec{u}_0(\vec{r}, t) + \vec{u}(\vec{r}, t)$, $\vec{u}_0(\vec{r}, t)$ – детермінована складова поля швидкостей, а $\vec{u}(\vec{r}, t)$ – випадкова складова. [260]

На рух частинки при цьому впливає детермінована та стохастична складова. Детермінований компонент визначає поле, створене потенціалом між голчастим електродом та зразком, а стохастична компонента руху частинки, приводить до випадкових блукань по квадратній сітці. Блукання будемо описувати за відомим алгоритмом Метрополіса [261]. Імовірність переміщення в сусіднє положення визначається через градієнт потенціалу у відповідних навколишніх точках, у такий спосіб, що ймовірність стрибка в бік стану з вищим потенціалом більша [262].

Розрахунок розподілу потенціалу розраховувався за методом Ламе. Моделювання проводилося в прямокутній області $2 \cdot (D+d_{max}) \cdot (\lambda_{max}-\lambda_{mix})$, розбитій на квадрати зі стороною Δx . Кожній клітці ставилося у відповідність значення розрахованого поля, і в підсумку ми одержали дискретний розподіл потенціалу електродів φ_{ij} .

Ріст кластера відбувався за рахунок переміщення частки по квадратній комірці з нижньої плоскої межі до верхньої, де розташовувався електрод. Для обчислення траєкторії руху частинки, що перебуває в клітці розглядався окіл, що складався з чотирьох найближчих сусідів, які мають спільні границі з осередком (ij) . Потім обчислювалася ймовірність переходу з осередку (ij) в осередок $(i'j')$ у зазначеному околі за формулою:

$$p[(i, j) \rightarrow (i', j')] = \frac{\varphi_{(i,j)(i',j')}}{\sum_{\Pi} \varphi_{(i,j)(i',j')}}$$

$$\varphi_{(i,j)(i',j')} = \frac{1}{n} + \frac{|i,j - i',j'|}{|r_{i,j} - r_{i',j'}|}$$

де r_{ij} , $r_{i'j'}$ - потенціал поля в точках (i, j) та (i', j') відповідно; $n \leq 4$ - кількість доступних для переходу граток, Π - обрис ґратки (ij) .

Перехід частинки (ij) у стан $(i'j')$ відбувається відповідно до обчисленої ймовірності цього переходу. Процес повторюється доти, поки не буде досягнута верхня межі або поки частинка не дістанеться до кластера, що формується. Щоб частинка дісталася до кластера, досить того, щоб відношення кількості точок кластера в радіусі дорівнювало кількості найближчих осередків, які мають загальні вершини. Зупинена частинка формує кластерну структуру. Відстань, на якому зростаючий кластер впливає на частинку, визначався параметром R_{xap} . Усі точки кластера, що потрапили в коло радіусом R_{xap} , вносять відповідний вклад у статичний потенціал, створений для кожної комірки з найближчого околу, за формулою:

$$\psi_{ij}(i', j') (r_{ij} - r_{i'j'}) = \frac{\sigma_{i'j'}}{|r_{ij} - r_{i'j'}|} e^{-\beta(r_{ij} - r_{i'j'})}$$

так що

$$\psi_{ij} = \sum_{|r_{ij} - r_{i'j'}| < R_{\text{хар}}} \frac{\sigma_{i'j'}}{|r_{ij} - r_{i'j'}|} e^{-\beta(r_{ij} - r_{i'j'})}$$

де $\sigma_{ij} = \sigma$ – величина заряду елементарної комірки, $\beta = 1/r_0$ – стала екранування, r_0 – радіус екранування. Потенціал ψ додається до потенціалу φ , створеного електродом. Подібні закономірності відзначені в експерименті [28, 29].

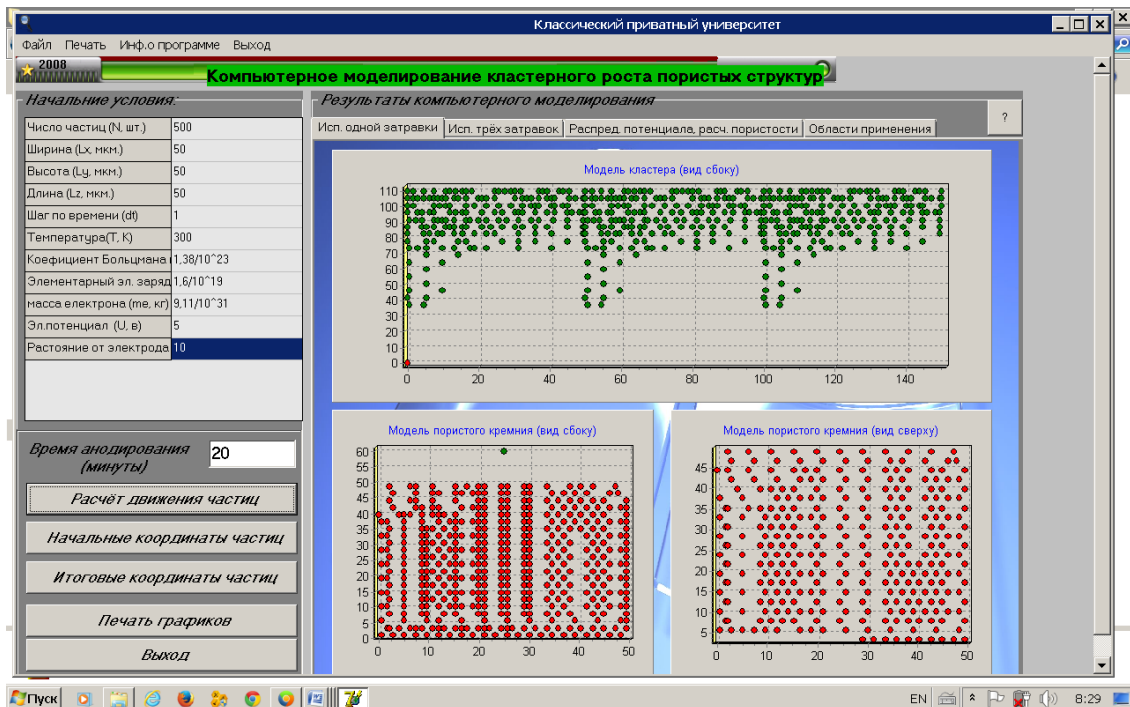


Рис. 3.24. Модель кластерного роста пористої структури з використанням однієї комірки

Розроблено комп'ютерну програму моделювання нанокластерного росту пористого кремнію, яка враховує зміну розчинення кремнію зі збільшенням концентрації кислоти в розчині понад 21%, а саме, коли процес переноситься зі стінок кристалітів на ділянки, де скупчуються дірки (переважно на дно пор і верхівки кристалітів), що веде до збільшення швидкості росту пористого кремнію.

Для реалізації моделі кластерного росту була створена комп'ютерна програма (рис.3.24). Запуск програми відбувається із середовища Microsoft Windows.

Програма працює при таких мінімальних вимогах: персональний комп'ютер, сумісний із IBM PC, що має процесор Intel Pentium 100MHz або сумісний, оперативна пам'ять об'ємом не меншим ніж 128 Мб, вільний дисковий простір 5 Мб, монітор, клавіатура, маніпулятор “миша”, принтер.

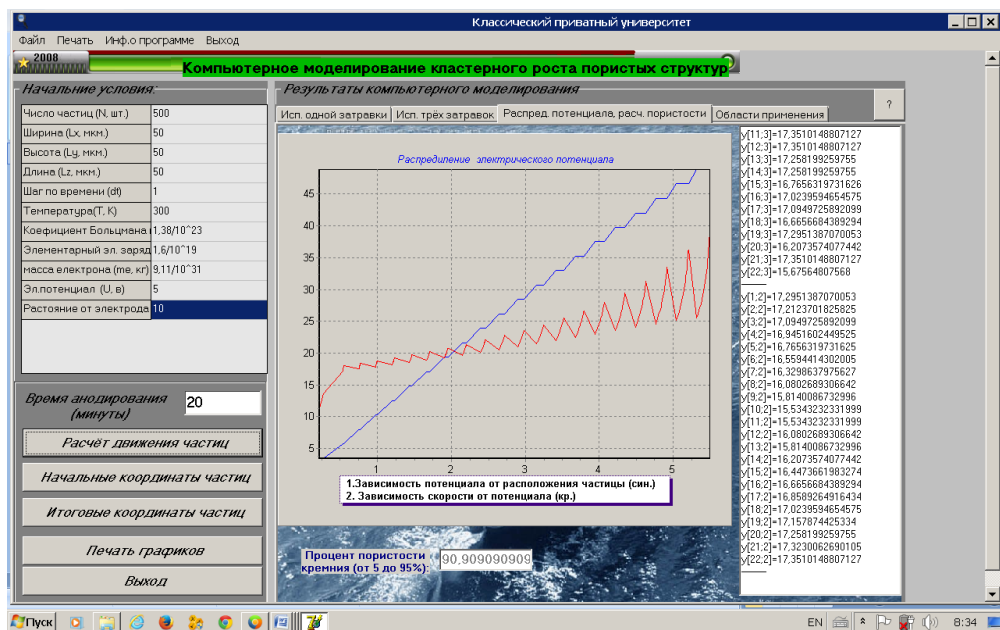


Рис. 3.25. Розрахунок пористості кремнію

Обов'язковою вимогою для роботи програми є введення початкових даних змінних, необхідних для моделювання. Дані вводяться у верхній лівій частині форми. Крім цього, користувач повинен ввести кількість кроків розрахунку руху частинки за методом Метрополіса, тобто, скільки разів необхідно перемістити кожену частинку. Права частина форми призначена для виведення результатів розрахунку, вона має чотири вкладки, які можна змінювати натисканням на них курсором мишки.

Після введення початкових даних необхідно натиснути кнопку “Расчёт движения частиц”. Після закінчення розрахунків на форму буде виведено графічні зображення нашого дослідження до та після анодування. [263]

На першій вкладці відображається модель кластерного росту пористої структури. Крім зображення моделі отриманого пористого кремнію, для нас важливий також процент пористості кремнію.

Ні цій формі можна також побачити залежність потенціалу від розташування частинки щодо електрода, залежність швидкості частинки від потенціалу, який на неї діє. Потенціал, який діє на частинку, також виводиться у форму у вигляді таблиці (рис.3.25).

За допомогою кнопок “Начальные координаты частиц” та “Итоговые координаты частиц” можна відкрити форму з таблицями значень координат кожної частинки до та після проведення анодування.

3.3. Дослідження оптичних властивостей пористого кремнію для світловипромінювальних структур

Найбільш інформативними у вивченні властивостей твердих тіл і напівпровідникових матеріалів є оптичні методи дослідження. У різних механізмах взаємодії електромагнітного випромінювання з напівпровідниками проявляються особливості їхньої енергетичної структури та енергетичного спектра різних типів збуджень – електронних (зокрема домішкових), екситонних, фононних, плазмонних тощо, що зумовлюють їхнє багатогранне практичне використання. Дослідження поглинання, відбивання, люмінесценції, розсіяння світла (пружного та непружного) завжди має дослідницький і прикладний аспект. Можливість спостереження багатьох традиційних для напівпровідників оптичних ефектів, та дослідження їхніх особливостей, зумовлених розмірними обмеженнями, роблять їх унікальними. З іншого боку, в цих структурах можуть реалізуватися оптичні властивості й ефекти, не характерні для стандартних об'ємних напівпровідникових зразків. Оскільки оптичні методи, як правило, неруйнівні та не потребують

особливого приготування зразків для вимірювань, вони є особливо актуальними для діагностики нанометричних систем. Поєднання оптичних методів і лазерів як джерел збудження спектрів із використанням сучасних чутливих детекторів випромінювання кількісно та якісно змінило можливості такого популярного оптичного методу дослідження, як комбінаційне розсіяння світла (КРС).

У ході досліджень наноструктур із використанням спектроскопії КРС існує можливість встановлення природи синтезованих нанокластерів; оцінювання їхньої кристалічності чи ступеня аморфізації; визначення існуючих у них величин механічних напружень; оцінювання середніх розмірів нанокристалів та величини електрон-фононної взаємодії тощо.

Незважаючи на інтенсивні дослідження пористого кремнію, зараз немає точної відповіді на питання про природу його видимої люмінесценції. Існують дві моделі: перша пов'язує виникнення люмінесценції з квантовими розмірними ефектами в системах кремнієвих кристалітів нитковидної чи сферичної форми, друга – з наявністю хімічних сполук кремнію з воднем та киснем [215]. Раманівське комбінаційне розсіяння може надати важливу інформацію про мікроструктуру пористого кремнію та характерні розміри кристалітів.

Для оцінки розмірів нанокристалів в спектрах проявляється частотне зміщення, розширення та асиметрія смуги КРС ці параметри смуги порівнюють із смугою від об'ємного кристалу. За величиною цих параметрів смуги можна оцінити середні розміри нанокристалів. У роботах [216, 261] було теоретично встановлено порушення закону збереження імпульсу, яке виникає зі зменшенням об'єму та обумовлене межами нанокристалу, що доводить кореляцію між розмірами нанокристалів та параметрами смуги. Закон збереження імпульсу строго виконується лише для кристалів великого об'єму та високої якості. При цьому лінії КРС можуть розширюватися, а їхні максимуми зміщуватися за частотою залежно від вигляду фононних дисперсійних гілок досліджуваних матеріалів. Для аналізу спектрів КРС

нанокристалів Si в більшості робіт використовують модель просторової кореляції фононів.

Як зазначалося вище, кремній є основним матеріалом сучасної мікроелектроніки. Проте його використання в оптоелектроніці є обмеженим, оскільки внаслідок непрямозонної електронної структури ефективність випромінювання дуже низька. Інтенсивні дослідження світловипромінювальних матеріалів на основі Si почалися ще в 90-х роках минулого сторіччя, коли була відкрита фотолюмінісценція (ФЛ) пористого кремнію (por-Si) у видимому діапазоні світла. Водночас після відкриття ФЛ por-Si почали розроблятися та досліджуватися інші структури з нанокристалічними кремнієвими кластерами в діелектричних прозорих матрицях. Перевагою Si-SiO₂ структур порівняно з por-Si є їхня механічна та хімічна стійкість і повна сумісність із сучасною кремнієвою технологією. Інтенсивний розвиток технології кремнієвих наноструктур зумовлений насамперед необхідністю створення світловипромінювальних діодів і лазерів для кремнієвих інтегральних мікросхем, для яких необхідно сформуванню неперервний ланцюжок: підсилення електричного сигналу – генерація випромінювання та його реєстрація. З іншого боку, дослідження напівпровідників розмірами в декілька нанометрів, коли стають актуальними квантово-розмірні ефекти, становить фундаментальний інтерес та дозволяє на практиці перевірити розроблені теоретичні моделі, які передбачають зміну фізичних властивостей напівпровідників за таких розмірів.

3.3.1. Вплив квантово-розмірних ефектів на форму ліній спектрів раманівського розсіяння

У цьому розділі досліджувались спектри раманівського розсіяння на ПК з різною поруватістю, створеного з використанням високо- та низьколегованих кремнієвих пластин з орієнтацією поверхні (111).

Плівки ПК були одержані за допомогою анодної обробки монокристалічного кремнію, легovanого бором, з питомим опором 0,01 Ом·см

та $10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ і з орієнтацією поверхні (111), в спиртових розчинах HF з концентрацією фтористоводневої кислоти від 20 до 50%. Анодну обробку проводили при густині струму $40 \text{ мА}/\text{см}^2$.

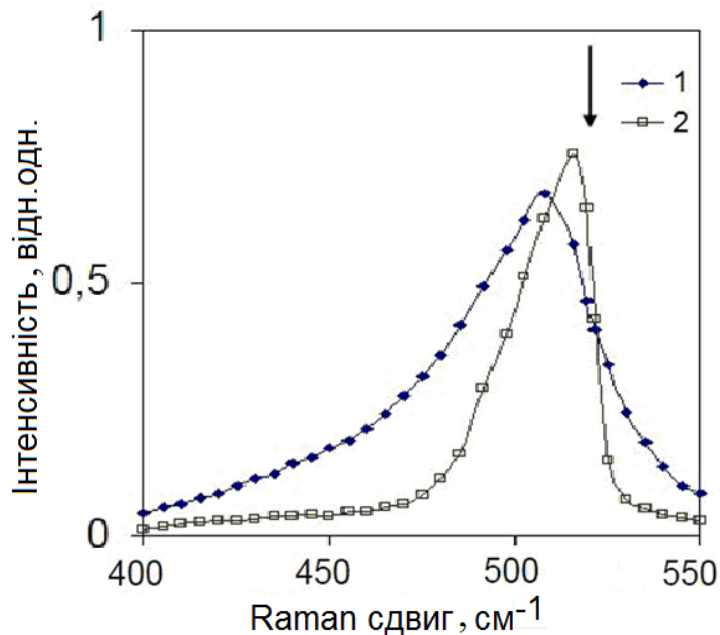


Рис. 3.26. Спектри КРС зразків пористого кремнію з поруватістю 70% на пластинах кремнію p – типу з різним питомим опором: 1 – $10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, 2 – $0,01 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Стрілкою вказано місцезнаходження раманівської лінії в монокристалічному кремнії ($520,5 \text{ см}^{-1}$).

Товщина плівок ПК вимірювалась на мікроінтерферометрі МП-4 після травлення частини ПК, не захищеної лаком, і становила від 5-8 мкм. Пористість плівок ПК становила 20-75 % з точністю 2 %. Спектри КРС від монокристалічного кремнію та ПК вимірювались при температурі 300 К в геометрії зворотного розсіяння [264]. Для запису спектрів використовували подвійний монохроматор ДФС-24, систему підрахунку фотонів на базі ФЭУ-79 та комп'ютерну реєстрацію. Для збудження комбінаційного розсіяння в геометрії “на відбивання” використана лінія 488 нм (2,54 еВ) аргонного лазера. Потужність збуджуючого світла на зразках не перевищувала 30 мВт. Спектральна ширина щілини становила 2 см^{-1} . Для мінімізації теплових ефектів потужність збуджуючого світла на зразках не перевищувала 30 мВт.

Додатково якість та однорідність структури шарів ПК контролювалась методом реєстрації розсіяного світла. [265]

Спектри КРС від зразків зі значеннями питомого опору 0,01 та 10 Ом·см наведені на рис.3.26. Спільною ознакою спектральних ліній є зсув їхніх максимумів у низькочастотну область, збільшення асиметрії та ширини ліній зі зростанням пористості. На зразках, які мають невелику пористість, у межах 20-40%, лінії КРС мають півширину приблизно 10 см^{-1} , а їхній червоний зсув становить усього 3 см^{-1} . Для зразків з високою пористістю (70 %) червоний зсув ліній КРС у 2–2,5 разів менший за зсув ліній зразків з невеликою пористістю.

Спектри КРС для зразків із різними питомими опорами та з підвищеною поруватістю істотно відрізняються. Так, величина червоного зсуву ліній КРС для зразків з питомим опором 10 Ом·см становить приблизно 12 см^{-1} , а для зразків з питомим опором 0,01 Ом·см – приблизно 6 см^{-1} . Півширина ліній КРС для слаболегованих зразків становить, за нашими даними, $24\text{--}37 \text{ см}^{-1}$, а для високолегованих зразків $12\text{--}19 \text{ см}^{-1}$.

У цьому разі ми маємо різні види спектрів КРС залежно від рівня легування зразків кремнію. Спектри від низьколегованих зразків відрізняються від спектрів високолегованих більшою пологістю та більшим зсувом в низькочастотну область. Отже, ми маємо два типи спектрів КРС: перший (рис.3.26) характеризується широкими асиметричними лініями з півшириною ($\delta\omega$) від 12 до 37 см^{-1} та зсувом частоти ($\Delta\omega$) від 3 до 12 см^{-1} , другий (рис.3.27) характеризується вузькими, майже симетричними лініями з півшириною ($\delta\omega$) від 7 до 14 см^{-1} та меншим ніж у першого типу зсувом частоти ($\Delta\omega$) від 1 до 5 см^{-1} .

Частотний зсув лінії КРС пористого кремнію щодо монокристалічного визначався як $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_{ПК}$, де $\omega_{ПК}$ – максимум лінії КРС для пористого кремнію. $\Delta\omega$ та $\delta\omega$ значною мірою залежать від величини пористості та розміру кристалітів стовбчастої чи сферичної форми.

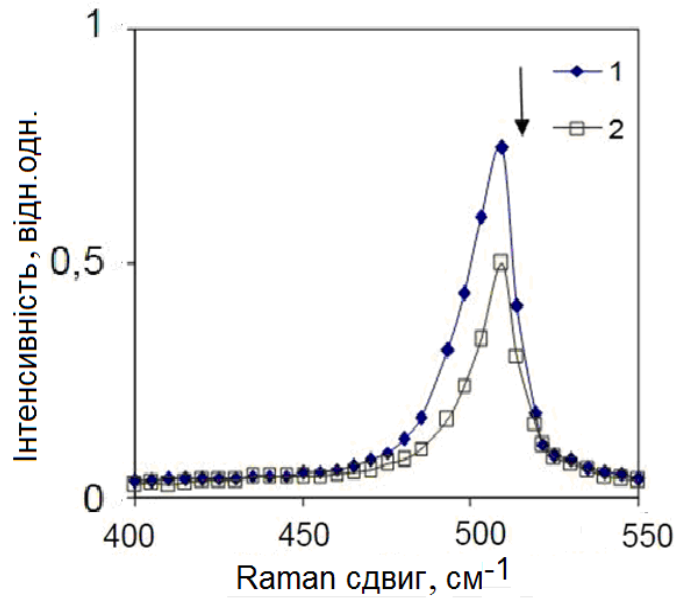


Рис. 3.27. Спектри КРС зразків пористого кремнію з поруватістю 40% на пластинах кремнію p – типу з різним питомим опором: 1 – 10 Ом·см, 2 – 0,01 Ом·см. Стрілкою вказано місцезнаходження раманівської лінії в монокристалічному кремнії ($520,5 \text{ см}^{-1}$).

Для пояснення впливу квантово-розмірних ефектів на форму ліній КРС для кристалів сферичної та стовбчастої структури були проведені розрахунки відповідно до напівемпіричної моделі просторового обмеження фононів (phonon confinement theory).

Інтенсивність раманівського спектра для сферичної $I_{cf}(\omega)$ та стовбчастої $I_{ct}(\omega)$ конфігурації кристалітів описується такими рівняннями [266]:

$$I_{cf}(\omega) \cong \iint \frac{|C(0, q)|^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} d^3 q \quad (3.19)$$

та

$$I_{ct}(\omega) \cong \iint \frac{|C(0, q_1, q_2)|^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} dq_1 dq_2 \quad (0.20)$$

де Γ_0 – хвильовий вектор фотона. Для розрахунків була вибрана обмежуюча функція Гауса у вигляді

$$G = \exp\left(-\frac{8\pi^2 r^2}{L^2}\right) \quad (3.21)$$

де L – діаметр кристала. Рівнянню (0.22) відповідають такі коефіцієнти Фур'є

$$|C(0, q)|^2 \approx \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{16\pi^2}\right) \quad (3.23)$$

та

$$|C(0, q_1, q_2)|^2 \approx \exp\left(-\frac{q_1^2 L_1^2}{16\pi^2}\right) \exp\left(-\frac{q_2^2 L_2^2}{16\pi^2}\right) \left|1 - \operatorname{erf}\left(\frac{iq_2 L_2}{\sqrt{32\pi}}\right)\right|^2 \quad (3.24)$$

Розрахунки дисперсійної залежності частоти фонона були проведені у відповідності з апроксимацією, наданою в роботі [267]:

$$\omega(q) = 520,5 - 120 \left(\frac{q}{q_0}\right)^2, \quad (3.25)$$

де

$$q = \sqrt{q_1^2 + q_2^2}, \quad q_0 = \frac{2\pi}{a_0}, \quad a_0 = 0,54 \text{ нм}. \quad (3.26)$$

Експериментальні результати залежності зсуву максимуму лінії КРС від її півширини та розрахункові значення величини $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_{ПК}$, які були отримані з рівнянь (0.27) та (0.28), зображено на рис.3.28.

Морфологія пористої структури для p^- – кремнію з орієнтацією (111) характеризується розвинутою мікроструктурою, яка складається переважно з кристалітів ниткоподібної форми (6-9 нм у діаметрі), характерної для p^+ -кремнію або кристалітів із формою, близькою до сферичної (3-5 нм у діаметрі), характерної для зразків p^- – кремнію з високою ($\geq 65\%$) поруватістю. Лінії КРС для зразків пористого кремнію, які були виготовлені на сильно легуваних пластинах кремнію з орієнтацією (111) мали менший зсув та ширину, що властиво кристалітам з великими характерними розмірами.

На рис.3.29 показано спектри КРС, розраховані за рівнянням (0.29), для кристалітів сферичної форми діаметром 3; 3,5 та 4 нм, які були сформовані в ПК з поруватістю 70 % та завтовшки 5 мкм. Вони цілком містяться в просторі

виміряних спектрів на рис.3.26. Спектр КРС для кристалітів діаметром 3 нм краще описується моделлю просторового обмеження фононів за рівнянням (0.30).

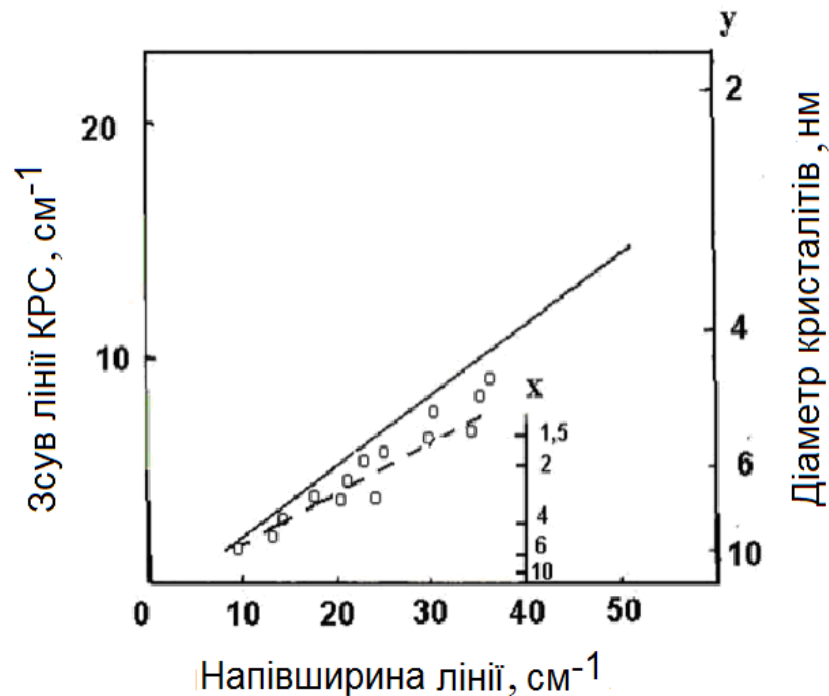


Рис. 3.28. Експериментальна залежність зсуву максимуму лінії КРС ($\Delta\omega$) від її півширини ($\delta\omega$) в пористому кремнії (o). Обчислені значення за моделлю просторового обмеження фононів для кристалітів сферичної конфігурації (y) та стовбчастої конфігурації (x) позначені неперервною та переривчастою лініями, відповідно. Стрілкою вказано місцезнаходження раманівської лінії в монокристалічному кремнії ($520,5 \text{ см}^{-1}$)

Залежність спектрів КРС пористого кремнію, виготовленого на пластинах кремнію *p* – типу з орієнтацією (111), від рівня легування кремнію можна, на наш погляд, пояснити наявністю різних морфологічних структур сферичної або стовбчастої форми в поруватому кремнії. На низьколегованих пластинах пористий кремній, який переважно складається з кристалітів сферичної форми, дає більшу величину червоного зсуву та меншу крутизну спектру КРС ніж пористий кремній стовбчастої структури на високолегованих пластинах.

Отже, за допомогою методу КРС під час вивчення мікроструктури та випромінювальних процесів у поруватому кремнії, одержаному на пластинах p – типу з орієнтацією (111) встановлено, що морфологія пористої структури залежить від рівня легування вихідного матеріалу та складається з кремнієвих нанониток для низьколегованого кремнію та кремнієвих наносфер для високолегованого кремнію.

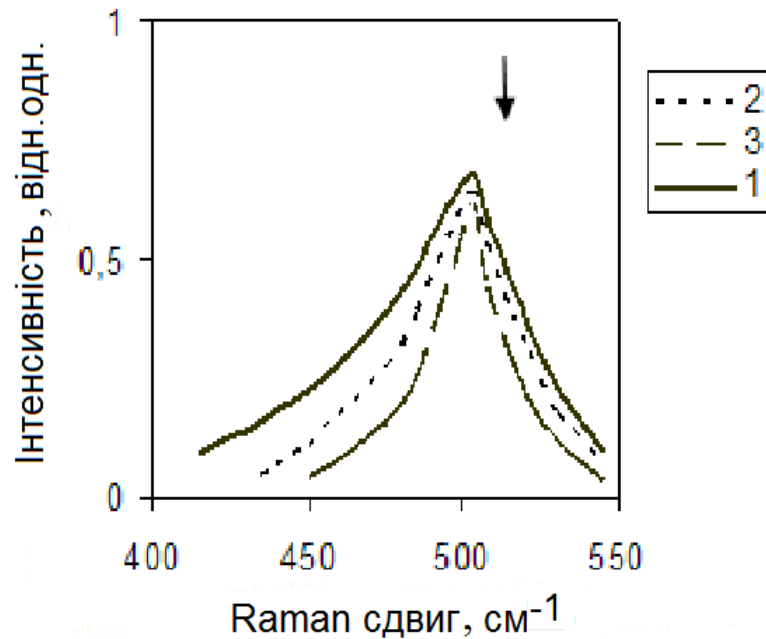


Рис. 3.29. Спектри КРС, розраховані за моделлю просторового обмеження фононів (рівняння 3.19), для кристалітів сферичної форми діаметром 3 нм (суцільна лінія (1)), 3,5 нм (штрихова лінія (2)), 4 нм (штрихпунктирна лінія (3)) для ПК, сформованого на низьколегованих пластинах кремнію.

Отже, на підставі проведених досліджень морфологія пористої структури для p –кремнію характеризується розвинутою мікроструктурою, яка складається переважно з кристалітів ниткоподібної (8-10 нм у діаметрі) або близької до сферичної форми (5-7 нм у діаметрі) [268], характерної для p^+ - та p^- кремнію, відповідно. Переважний червоний зсув спектрів КРС для зразків p^+ зумовлюється, ймовірно, сферичною морфологією та внутрішніми напругами.

3.3.2. Деполяризація спектра люмінесценції пористого кремнію

Метою дослідження є вивчення природи деполяризації спектра люмінесценції за допомогою порівняння спектрів комбінаційного розсіяння світла (КРС) і спектрів фотолюмінесценції

Поляризаційні властивості спектра люмінесценції в поруватому кремнії досліджувались у роботах [269], в яких автори пояснювали це явище, деполяризацією спектра люмінесценції еліпсоїдальної форми внаслідок присутності кремнієвих нанокристалів в матриці SiO₂. Фактор деполяризації (ρ_d), згідно з [270], визначається як співвідношення інтенсивності при схрещених поляризаціях збуджуючого та розсіяного світла до інтенсивності при паралельних поляризаціях $\frac{I_{xy} - I_{xx}}{I_{xx} + I_{xy}}$, де x і y – осі кристалітів кремнію. Для кремнієвих нанокристалів діаметром 6 нм він становить 0,33. У рідинах, де молекули довільно орієнтовані, значення ρ становить приблизно 0,142, а в полікристалічних та аморфних тілах міститься в межах від 1,0 (кристалічна фаза) до 1,0. Значення фактору деполяризації вказує на ступінь упорядкованості в нанокристалітах кремнію.

Для вивчення природи деполяризації досліджувались деполяризації спектра люмінесценції шарів пористого кремнію за допомогою порівняння спектрів комбінаційного розсіяння світла (КРС) і спектрів фотолюмінесценції.

Для проведення досліджень були використані пластини монокристалічного кремнію, вирощеного за методом Чохральського, p – типу провідності, леговані бором із питомим опором 0,03 Ом·см, діаметром 75 мм, завтовшки 380 мкм, з кристалографічною орієнтацією поверхні (100). Хімічна обробка пластин виконувалась у перекисно-кислотній (HCl:H₂O₂:H₂O=1:1:5) та перекисно-аміачній (NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:5) сумішах. Потім пластини промивались у деіонізованій воді та сушилися у центрифугі. Металеві суцільні покриття на зворотному боці пластин утворювались за допомогою магнетронного напилення алюмінієвої плівки завтовшки 1 мкм під тиском

$7 \cdot 10^{-5}$ Па на автоматизованому агрегаті безперервної дії Ораторія 2М з наступним відпалом при температурі 550°C протягом 15 хвилин. Підготовлені в такий спосіб пластини розрізались на прямокутні зразки площею 3 см^2 , які розміщувались у спеціальному тримачі на дні електролітичної ванни, де забезпечувався надійний захист металізації та притискного контакту від електроліту.

Електролітичне анодування відбувалось у спеціальному пристрої. В експериментах використовувались 40% фтористоводнева кислота та 96% спирт. Як катод було використано платиновий дріт діаметром 0,3 мм. Електрохімічне травлення поверхні кремнієвих зразків здійснювалось у гальваностатичному режимі в електроліті на основі 12% HF в спиртовому розчині. Густина струму анодування становила 40 mA/cm^2 , а час анодування – 3-20 хв.

Спектри КРС від монокристалічного кремнію та ПК вимірювались при температурі 300 К в геометрії зворотного розсіяння, для запису спектрів використовували подвійний монохроматор ДФС-24, систему підрахунку фотонів на базі ФЭУ-79 та комп'ютерну реєстрацію. Для збудження комбінаційного розсіяння в геометрії “на відбивання” використана лінія 488 нм аргонного лазера. Спектральна ширина щілини становила 2 см^{-1} . Для мінімізації теплових ефектів потужність збуджуючого світла на зразках не перевищувала 30 мВт.

Ступінь деполяризації ρ , що визначався як I_{\perp}/I_{\parallel} , для частоти 318 см^{-1} становив 0,70, що не залежить від довжини хвилі розсіяння. I_{\perp} та I_{\parallel} відносяться до поляризації перпендикулярних та паралельних площини розсіяння. У роботі точність експериментальних значень ρ становила приблизно 5%. Ми перевіряли чутливість приладів на кожній довжині хвилі розсіяння та визначали ρ з максимуму та мінімуму кривої, генерованої обертанням падаючого поляризованого променя в інтервалі 10° відносно осей

х та у кристалічного кремнію. Деякі зразки відпалювалися на повітрі протягом 1 години.

На рис.3.30 наведені експериментальні спектри КРС зразків ПК, які були отримані зі зразків, що мали пористість 40%, 60%, 80% відповідно.

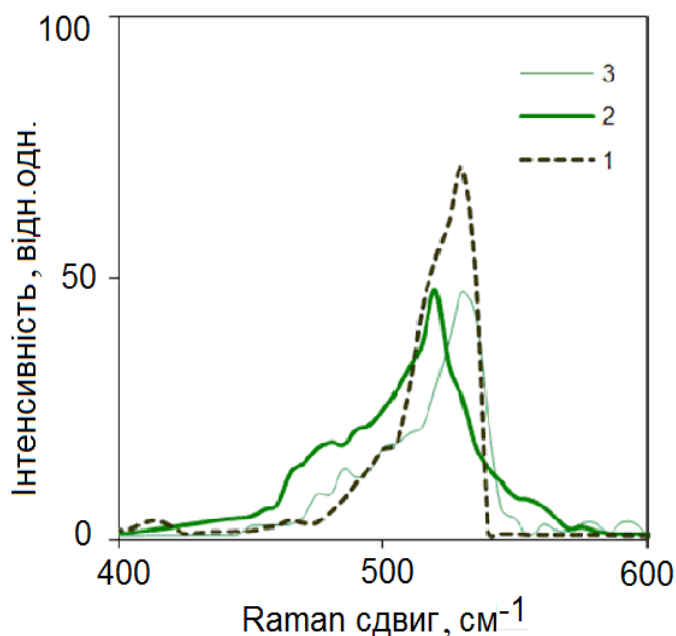


Рис. 3.30. Спектри КРС зразків із різною поруватістю: 1 – 40%, 2 – 60%, 3 – 80%.

Розмір кристалітів ПК за на підставі положення максимумів та півширини фононного спектра для зразків з поруватістю 40%, 60%, 80% становив: 8 нм, 4 нм, 2 нм, відповідно. Зразок, пористість якого була 80%, на спектрі має два максимуми на частотах 475 cm^{-1} і $520,5 \text{ cm}^{-1}$, що відповідає аморфній та кристалічній структурі. На рис.3.31 наведено розрахункові залежності фактору деполяризації від енергії розсіяння для зразків з вищезазначеною поруватістю.

Якщо фактор деполяризації для монокристалічного кремнію прийняти за 1, то збільшення розупорядкування веде до зменшення ρ внаслідок девіації форми та розміру нанокристалів. Якщо довжина хвилі зменшується, глибина проникнення падаючого променя зменшується до величини приблизно 2 мкм від поверхні. Тому ρ , яка є функцією енергії збудження, надає інформацію про

міру розупорядкування, як функцію глибини. На рис. 3.30 можна спостерігати за зменшенням ρ для зразків із поруватістю 40% та збільшенням ρ для зразків ПК з поруватістю 60% та 80% залежно від енергії збудження.

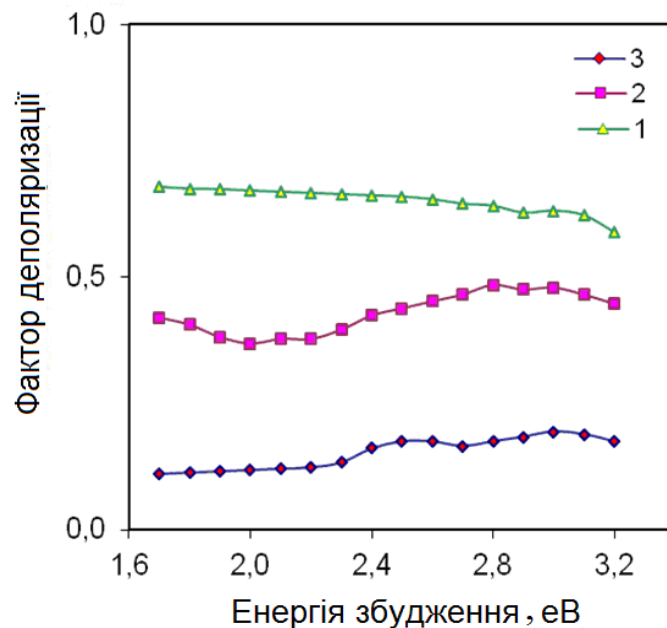


Рис. 3.31. Енергетична залежність фактору деполаризації для зразків із різною поруватістю: 1- 40%, 2 - 60%, 3- 80%.

Ефект проникнення променя зменшується зі збільшенням енергії збудження в зв'язку зі зменшенням частинок поблизу поверхні. Це може бути пов'язано з тим, що менші частинки, розташовані поблизу поверхні, мають близьку до сферичної форму, яка може бути відповідальною за зменшення ρ поблизу поверхні у випадку шарів ПК з поруватістю понад 40%. Необхідно брати до уваги той факт, що максимуми спектрів від монокристалічного кремнію та нанокристалічного кремнію з поруватістю 80% майже збігаються. На цих зразках ми не спостерігали виразного максимуму на частоті 500 см^{-1} . Проте за фононна поляризація зумовлюється порушенням порядку. Це порушення порядку відображається на аморфному та кристалічному максимумах. Максимум від нанокристалічного кремнію також повинен показувати відповідну розупорядкованість середовища, хоча й слабку.

На рис.3.32 зображено спектри КРС плівки ПК з поруватістю 60% для різних температур відпалу.

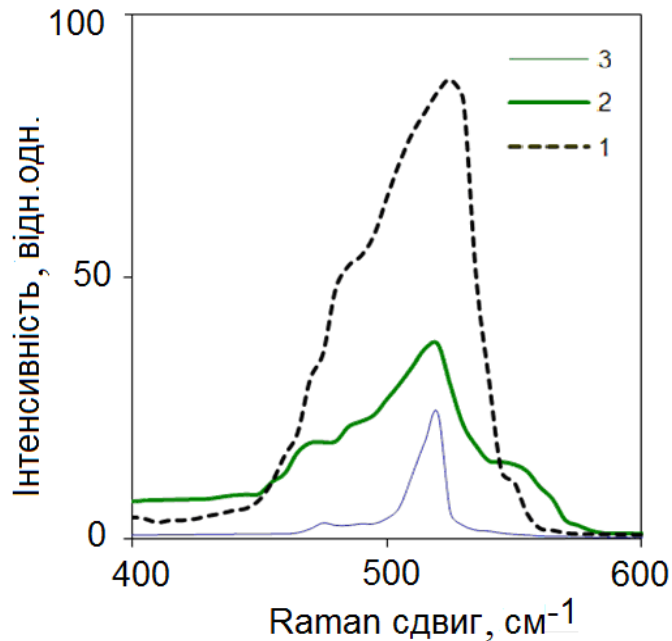


Рис. 3.32. Температурні залежності спектрів КРС шарів ПК з поруватістю 60% при різних температурах відпалу протягом 1 години: 1–22⁰С, 2–300⁰С, 3–500⁰С.

З підвищенням температури відпалу фонний спектр стає різкішим, тому що шар ПК більш однорідний, а розширення спектру від 500 см⁻¹ до 450 см⁻¹ подібно спектру від аморфного кремнію. Спостережувані зсув та розширення спектра з підвищенням температури відпалу можна пояснити зменшенням розміру нанокристалів кремнію внаслідок окислення. Збільшення температури до 900⁰С сприяє зсуву максимуму від 512 см⁻¹ до 528 см⁻¹.

При цьому фактор деполяризації зразка ПК з пористістю 60% зменшується від 0,4 до 0,3. Це свідчить про полікристалічність шару ПК. Смуга люмінесценції при високих температурах відпалу майже зникає. Отже, фонна складова в спектрі 512 см⁻¹ відповідає наявності нанокристалів кремнію розміром приблизно 4 нм (рис.3.32). Фактор деполяризації

зменшується зі збільшенням температури відпалу, хоча зменшення розмірів нанокристалів кремнію не спостерігається.

Результати досліджень спектрів деполаризації для смуг люмінесценції від шарів ПК з поруватістю 60% та 80% зображені на рис.3.33.

На наведених залежностях ми спостерігаємо зростання фактору деполаризації на коротких довжинах хвиль емісії: до $\rho=0,09$ при $\lambda_{em}=640$ нм для П=65%, до $\rho=0,075$ при $\lambda_{em}=580$ нм для П=75%/

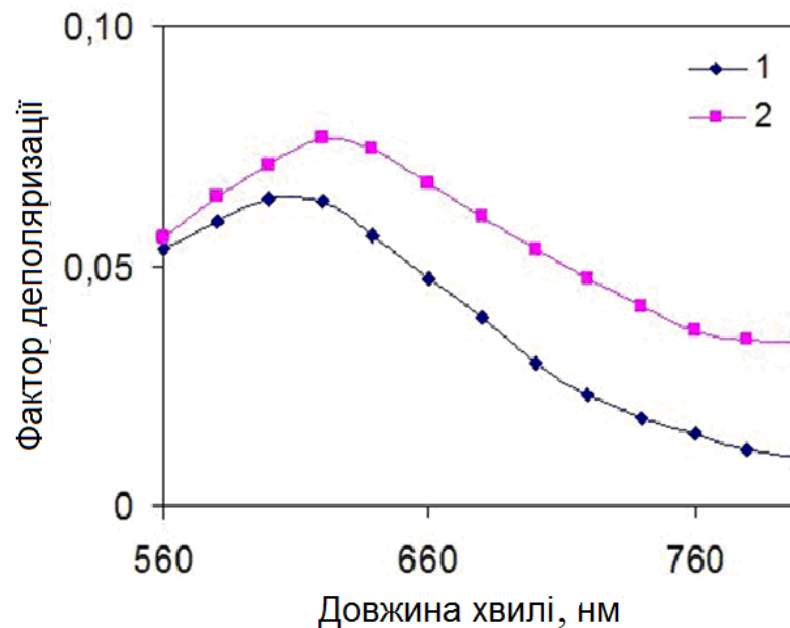


Рис. 3.33. Спектр деполаризації смуги люмінесценції шарів ПК з різною поруватістю: 1 – 60%, 2 – 80%.

Далі, зі зростанням довжини хвилі емісії для зразків різної пористості спостерігається зменшення фактору деполаризації. Проте на довжині хвилі емісії 800 нм значення фактору деполаризації для зразків ПК з поруватістю 65% становить 0,04, а для зразків ПК з поруватістю 75% – 0,02.

Така поведінка фактору деполаризації може бути пояснена, на нашу думку, захопленням електронів на ненасичені зв'язки та їх звільненням звідти в шарах ПК з малою ефективністю фотолюмінесценції. Такі процеси переорієнтують диполь, пов'язаний зі смугою емісії.

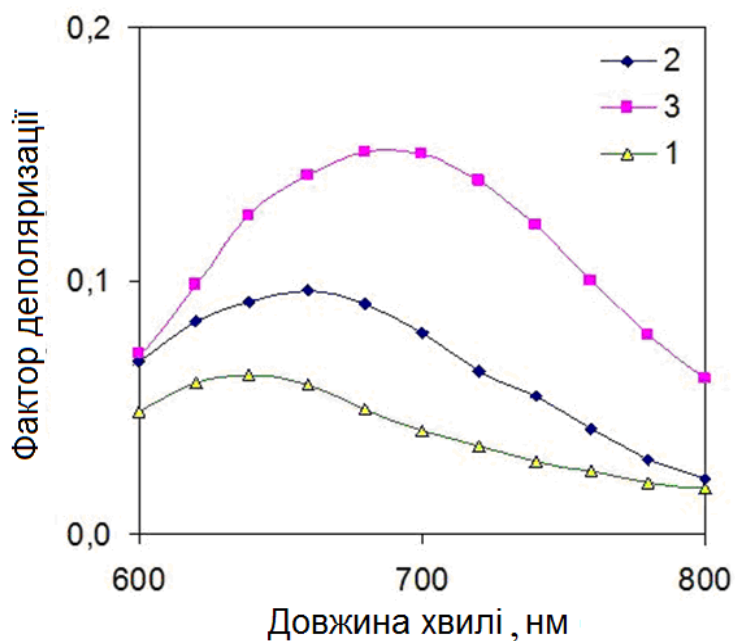


Рис. 3.34. Спектральна залежність фактору деполаризації шару ПК з поруватістю 60% при температурах: 1 – 22°C, 2 – 350°C, 3 – 550°C.

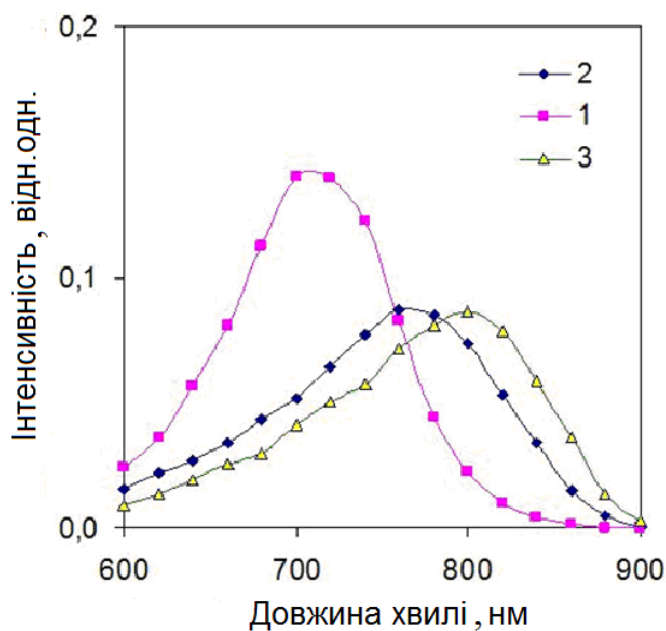


Рис. 3.35. Спектри фотолюмінесценції шарів ПК з поруватістю 60% при температурах: 1 – 22°C, 2 – 350°C, 3 – 550°C.

У роботах [271] пояснюється, що фактор деполаризації залежить від форми та орієнтації нанокристалів кремнію. Кремнієві нанокристаліти визначаються як такі, що мають форми випадково орієнтованих еліпсоїдів з

однією головною віссю та двома допоміжними, вбудованими в матрицю SiO_2 . Фактор деполяризації залежить від того, як головна вісь еліпсоїду орієнтована згідно з напрямком росту $\langle 001 \rangle$. Результати нашої роботи збігаються з результатами наведених робіт, коли поляризація падаючої хвилі міститься в площині xy зразка, тобто, електричне поле падаючої хвилі перпендикулярне до напрямку росту. Майже збігаються значення фактору деполяризації, що дорівнює приблизно 0,07-0,08.

На рис.3.34 та рис.3.35 показано спектри деполяризації та фотолюмінесценції, відповідно, при різних температурах відпалу.

Зменшення ефективності фотолюмінесценції виявляється для шарів ПК зі спадаючими значеннями фактору деполяризації внаслідок захоплення електронів на ненасичені зв'язки та їх звільнення. Відпал переорієнтовує та змінює форму кремнієвих нанокристалів. Тут можна використати для інтерпретації поведінки спектра деполяризації модель випадково орієнтованих еліпсоїдів: зменшення значення фактору деполяризації зі збільшенням пористості може бути пов'язане з розупорядкуванням системи нанокристалів за формою та розмірами. Це припущення потребує експериментальної перевірки, особливо на зразках ПК з поруватістю в межах 60%-80%. Фактор деполяризації показує, як поводить себе фононна мода, коли трансляційна симетрія порушена внаслідок зростання розупорядкування.

Отже, з досліджень деполяризації та спектрів фотолюмінесценції випливає, що ступінь деполяризації залежить від рівня розупорядкування шарів ПК, який зростає зі збільшенням його пористості [272]. Відпали протягом 1 години збільшують розупорядкованість шарів ПК, що доведено нами за допомогою спектрів КРС та смуг емісії від пористого кремнію.

Висновки до розділу 3

1. Встановлено, що реальний процес електрохімічного формування пористого кремнію високолегованого $p^+-\text{Si}$ в електроліті з різною

концентрацією кислоти (HF) відрізняється від механізму дисоціації кремнію та формування пор, у якому враховується зміна процесу розчинення кремнію, що веде до збільшення швидкості зростання пористого кремнію переважно на дні пор і верхівці кристалітів за рахунок утворення додаткової густини струму під час пересування дірки крізь систему кремнієвих ниток, що забезпечує контрольоване створення заданого розміру перехідної ділянки хімічних реакцій пороутворення – електрополірування. Це дає змогу формувати діелектричні плівки з використанням шарів пористого кремнію, причому цей процес відбувається при температурах менших ніж при традиційному термічному окисленні, що суттєво знижує домішково-дефектний фон при створенні приладових структур.

2. Розроблено комп'ютерну програму моделювання нанокластерного росту пористого кремнію, яка базується на формуванні пористого простору за рахунок утворення кластерів на одній із плоских меж прямокутної області внаслідок випадкового переміщення частинок у постійному потенціальному полі та враховує зміну процесу розчинення кремнію, що призводить до збільшення швидкості зростання пористого кремнію переважно на дні пор і верхівках кристалітів.

3. На основі аналізу квантово-розмірних ефектів та випромінювальних процесів у пористому кремнії та результатів дослідження методом КРС показано, що морфологію пористої структури потрібно описувати як систему нанокристалів, яка залежить від ступеня легування вихідного матеріалу, концентрації кислоти в розчині та температури їхнього росту. Морфологія характеризується розвинутою мікроструктурою та складається переважно з кристалітів ниткоподібної (8-10 нм у діаметрі) або близької до сферичної форми (5-7 нм у діаметрі), характерної для p^+ - та p^- - кремнію, відповідно, що позитивно впливає на якість електропровідних каналів при виготовленні уніполярних транзисторів.

4. Зменшення ефективності фотолюмінесценції спостерігається для шарів ПК зі спадаючими значеннями фактору деполяризації внаслідок

захоплення електронів на ненасичені зв'язки та їх звільнення. Відпал переорієнтовує та змінює форму кремнієвих нанокристалів. Тут можна використати для інтерпретації поведінки спектра деполяризації модель випадково орієнтованих еліпсоїдів: зменшення значення фактору деполяризації зі збільшенням пористості може бути пов'язане з розупорядкуванням системи нанокристалів за формою та розмірами.

5. На основі розв'язання одновимірного рівняння неперервності для нерівноважних носіїв заряду з граничними умовами у стаціонарному випадку вперше виявлено закономірність залежності та отримано нове рівняння для розрахунку ширини забороненої зони пористого кремнію від технологічних режимів анодування, що забезпечує контрольованість процесу створення пористого кремнію (розмір пор, товщина шару, щільність). Показано, що зміна густини струму від $10\text{mA}/\text{cm}^2$ до $40\text{mA}/\text{cm}^2$ призводить до збільшення ширини забороненої зони пористого кремнію від 1,86 до 2,27eV, що дозволяє створювати транзисторні та фотоперетворювальні приладові структури підвищеної ефективності.

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ПЛІВКОВИХ ОКСИДІВ SiO₂, МОДИФІКОВАНИХ ІМПЛАНТОВАНИМ КРЕМНІЄМ

4.1. Моделювання процесів росту нанокристалів кремнію в нанорозмірній плівці системи SiO₂:Si під впливом імплантації кремнію ²⁸Si⁺

Згідно з даними роботи [273] атоми імплантованого кремнію дифундують і утворюють двохатомні комплекси, які стають зародками нанокристалів Si.

Це призводить до зростання кількості нанокристалів кремнію на першій ділянці залежності фотолюмінесценції від дози, до їх механічного зімкнення на другій та до відповідної зміни інтенсивності фотолюмінесценції [61, 274]. Означений механізм підтверджується результатами проведеного чисельного моделювання в роботі [275].

Розглянемо процес росту нанокристалів як фазовий перехід першого роду у перенасиченому твердому розчині з урахуванням таких припущень [60]: процес утворення нанокристалів має гомогенний характер і відбувається в області лімітації дифузії; нанокристали ростуть у вигляді сферичних включень з радіусом r , а їхній просторовий розподіл описується за законом Пуассона; зростання двох або більше сферичних зародків (коалесценція) відбувається, якщо відстань між їхніми центрами менша ніж $2l_{dif}$ (подвійна довжина дифузії); внесок в інтенсивність фотолюмінесценції нанокристали дають у відповідності з темпом випромінювальної рекомбінації.

На перших стадіях конденсації зародки перебувають у метастабільній рівновазі, тобто, процеси відривання та приєднання до них атомів здійснюються незалежно від наявності інших зародків на ділянці з розмірами $l_{dif} = (D \cdot t)^{1/2}$, де D – коефіцієнт поверхневої дифузії атомів, t – час дифузії [68].

Темп зародкоутворення прямо пропорційний до ймовірності зіткнення атомів, що дифундували, та експоненціально залежить від температури відпалу (T_{an}) та енергії зв'язку між сусідніми атомами (E_c). Кількість центрів зародкоутворення за умови здійснення відпалу становить:

$$N_c = 8\pi r_c n_s^2 t_{an} D \exp\left(-\frac{E_b}{kT_{an}}\right), \quad (4.1)$$

де $r_c \approx r$ – радіус сфери захоплення атомів кремнію; n_s – концентрація надлишкового кремнію, імплантованого в кристал; $t_{an} \approx t$ – час відпалу.

З урахуванням відомої залежності: $n_s = \Phi^2/d^2$, де Φ – доза імплантації; $d = R_p + \Delta R_p$ – товщина шару; R_p – середній проєкційний побіг; ΔR_p – розкид іонів, можна рівняння переписати у вигляді:

$$N_c = 8\pi r_c \frac{\Phi^2}{d^2} t_{an} D \exp\left(-\frac{E_b}{kT_{an}}\right), \quad (4.2)$$

З (4.2) випливає, що зі збільшенням дози імплантації кремнію відстань між центрами нуклеації зменшується, а кількість утворень, які беруть участь у коалесценції, збільшується. При цьому нанокристали укрупнюються і дають менший внесок в інтенсивність фотолюмінесценції внаслідок меншої ймовірності випромінювальної рекомбінації.

Отже, все це веде до падіння інтенсивності фотолюмінесценції при великих дозах імплантації.

Для пошуку залежності інтенсивності фотолюмінесценції від дози імплантації $^{28}\text{Si}^+$ та температур відпалу умовно розділимо об'єм кристала на прямокутні комірки з розташованими в них утвореннями кремнію, які містяться в межах дифузійних сфер з об'ємом:

$$V_{\text{диф}} = \frac{4}{3} \pi (Dt_{an})^{3/2} \quad (4.3)$$

Загальна кількість таких комірок становитиме:

$$N_{\text{ком}} = \left[\frac{4}{3} \pi (Dt_{\text{ан}})^{3/2} \right]^{-1} \quad (4.4)$$

З урахуванням рівнянь (4.2) та (4.4) середня кількість центрів зародкоутворення на одну комірку дорівнюватиме:

$$N_y = N_c \cdot V_{\text{диф}} = \frac{32}{3} \pi^2 r_c \frac{\Phi^2}{d^2} t_{\text{ан}} D \exp\left(-\frac{E_b}{kT_{\text{ан}}}\right) (Dt_{\text{ан}})^{3/2} \quad (4.5)$$

За допомогою розподілу Пуассона [276] визначимо ймовірність наявності η центрів у межах дифузійної сфери:

$$P(\eta, N_y) = (N_y^\eta / \eta!) \exp(-N_y), \quad (4.6)$$

де $\eta = 1, 2, 3, \dots$. Кількість дифузійних сфер, у яких містяться центри, що беруть участь у процесі коалесценції, визначимо, як $N_{\text{диф.сф.}} = N_y \cdot P(\eta)$. Розрахунки часу випромінювальної рекомбінації можна провести через ймовірність електронно-діркової рекомбінації за участю фононів у другому порядку теорії збурень та розв'язування рівняння Шредингера для випадку потенціальної ями з нескінченною глибиною [74]:

$$\tau^{-1} = \frac{C}{\nu} \left(\frac{a_0}{r} \right)^3 \text{cth} \left(\frac{\hbar \nu}{2kT} \right), \quad (4.7)$$

де C – параметр, що не залежить від T та r , ν – частота поперечних оптичних фононів з енергією 57,5 меВ, $a_0 = 0,543$ нм – параметр ґратки кремнію, T – температура вимірювань.

Наші розрахунки в діапазоні 0-273 К дають значення часу випромінювальної рекомбінації 10^5 - 10^6 с⁻¹ для нанокристалів розміром 2-5 нм [277].

Розмір нанокристала, утвореного під час коалесценції, визначався, як $r = r_0 \cdot m^{1/3}$, де m – кількість утворень з радіусом r_0 в межах дифузійної сфери, а інтенсивність фотолюмінесценції набуває вигляду:

$$I \propto N_{\text{ком}} \sum_{m=0}^{\infty} P(T_{\text{ан}}, m, \Phi) \tau^{-1}(m) \quad (4.8)$$

З використанням експериментальних залежностей інтенсивності фотолюмінесценції від дози (рис.4.5) для двох температур відпалу 1100°C та 1150°C отримуємо: енергія зв'язку між сусідніми атомами $E_c = 2,31$ еВ, коефіцієнт поверхневої дифузії атомів $D = 1,9 \cdot 10^{-13} \text{ EXP}(-0.68/kT_{\text{ан}})$ [283].

Отже, запропоновано та розроблено модель, яка описує залежність інтенсивності фотолюмінесценції від дози імплантації $^{28}\text{Si}^+$ і температури відпалу на підставі уявлень про гомогенний розпад перенасиченого твердого розчину з урахуванням коалесценції нанокристалів і залежності ймовірності міжзонної випромінювальної рекомбінації у квантових точках кремнію від їхнього розміру, та отримано задовільний збіг з експериментальними залежностями.

4.2. Морфологія поверхні нанорозмірної плівки оксиду кремнію, модифікованої імплантованим кремнієм $^{28}\text{Si}^+$ у системі $\text{SiO}_2:\text{Si}$

Необхідно було незалежними дослідженнями підтвердити те, що спостережувані nanoострівці та кластери в системі $\text{SiO}_2:\text{Si}$ насправді є включеннями іншої фази в матриці термічного оксиду внаслідок імплантації іонів Si^+ у тонкий шар SiO_2 .

Для цього були проведені дослідження електролюмінесценції оксидних плівок, створених на пластинах монокристалічного кремнію, вирощеного методом Чохральського, n -типу провідності, легованих фосфором із питомим опором $1,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ та $4,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ і кристалографічною орієнтацією поверхні (100).

Досліджувані зразки виготовлено за методиками, описаними у попередніх розділах дисертації.

На рис.4.1 наведено АСМ зображення поверхні шарів термічного оксиду SiO_2 після імплантації кремнію та відпалу.

Поверхні, що вивчалися, характеризує достатньо високий ступінь планарності, яка не міняється при всіх обробках, що проводилися для зразків. Важливою умовою успішності запропонованого способу виявлення нанокристалів Si в об'ємі оксиду було додержання планарності поверхні: максимальний перепад висот на площі приблизно 1 мкм^2 не повинен перевищувати 1-10 нм.

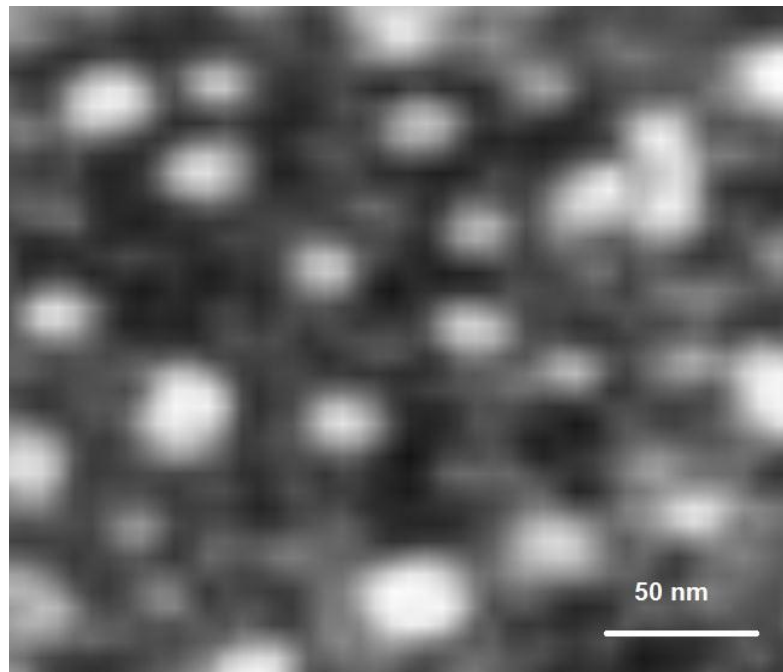


Рис. 4.1. Морфологія імплантованих нанокристалів кремнію Si^+ на поверхні SiO_2

На початковій стадії оксидування на робочій поверхні нанокристалів Si не спостерігалось. Надалі на поверхні оксиду з'являється зростаюча кількість наногорбків заввишки до 4-5 нм, які, ймовірно, є нанокристалітами Si , утвореними на поверхні шару оксиду внаслідок імплантації іонів Si^+ з наступним високотемпературним відпалом.

Спостерігалися випадки перевищення значень ширини наногорбків над величиною діаметрів нанокристалів Si, що досягають 30-40 нм для найвищих горбків, що, на наш погляд, пояснюється ефектом розширення АСМ-зображень, викликаним кінцівкою радіусу закруглення вершини зондуєчої піраміди.

Величина приладового розширення при АСМ реєстрації наногорбків визначається виразом $L_{розши} = 2 \cdot (2Rh)^{1/2}$ [278], де R – радіус заокруглення вершини піраміди, а h – висота наногорбка. Підставляючи сюди характерний параметр зондів $R = 30$ нм, для висоти горбка $h = 4,5$ нм отримуємо оціночне значення $L_{spread} = 33$ нм, близьке до експериментально спостережуваного значення.

З даних Рис. 4.2 видно, що наногорбки та кластери відрізняються кольором (темніші ділянки відповідають меншій амплітуді коливань прогину закріпленого зонда), вершини кластерів є майже плоскими, а їхня протяжність (100-200 нм) у рази перевищує діаметр заокругленої вершини зондувальної піраміди.

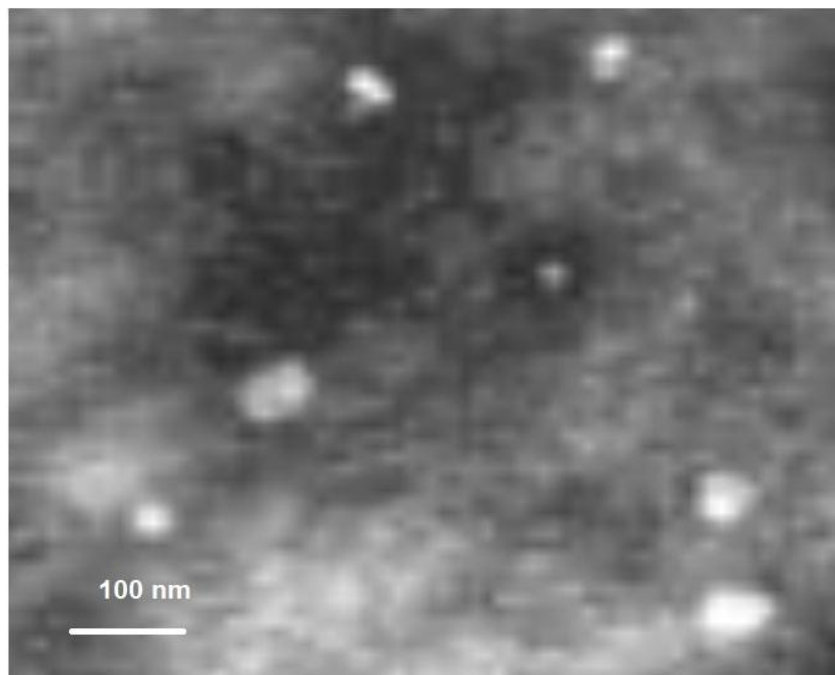


Рис. 4.2. Нанокристали кремнію та кластери, утворені на поверхні SiO₂.

Дослідження також показують, що виявлені кластери та наногорбки мають дещо відмінну від матриці природу матеріалів, з яких вони складаються і яку не можна пояснити виключно зміною форми поверхні. Зазначимо також, що більш ретельний аналіз будови кластерів показує, що в їхній структурі присутні декілька горбків. У кластерах також є і порожнечі, які на знімку виглядають як темні ділянки на світлому фоні. Основним матеріалом горбків і кластерів логічно вважати Si, який цілеспрямовано вводиться в термічний оксид SiO_2 під час імплантації в значних кількостях.

Зазначимо, проте, що нанокристаліти Si та кластери, які формуються в результаті імплантації на поверхні оксиду, схильні до доволі швидкого та практично повного окислювання завдяки тому, що товщина природного оксиду на поверхні Si незначна (4 нм) [279], і за величиною близька до середнього діаметра нанокристалів Si.

З відомих моделей формування нанокристалів Si в імплантованих іонами Si^+ шарах SiO_2 [277] випливає, що під час відпалу імплантований кремній повинен збиратися переважно всередині шару оксиду, де й формується велика частина нанокристалів Si.

Для отримання нанокристалів Si нами були використані звичайні рівні імплантації та режими відпалу [280].

Імплантовані кремнієм шари SiO_2 після відпалу показали характерну для нанокристалів Si інтенсивність фотолюмінесценції, а виконані АСМ-дослідження виявили наявність нанокристалів Si очікуваних розмірів.

Оригінальні результати дало спостереження процесів об'єднання окремих нанокристалів Si у крупні кластери. На основі одержаної топографічної інформації та вивчення спектрів фотолюмінесценції було встановлено факт формування кремнієвих включень на зрізах шарів оксиду кремнію та зроблено висновок про паралельне формування кластерів різних типів.

Відзначено, що кластери зростають у формі плоских протяжних пластинок незначної нанометрової товщини, яка не перевищує 30 нм, у шарі

оксиду, що не має кристалічної структури. При цьому ланцюжки кластерів розташовуються паралельно до поверхні оксиду і тягнуться на великі відстані, до 300 нм. Кристалографічна орієнтація цих ланцюжків задається планарним характером розподілу імпантованого кремнію в шарі оксиду, причому їхня густина змінюється в напрямку, перпендикулярному до поверхні шару.

З'ясовано, що залежно від дози імпантациї, а також температури та часу відпалу фазове виділення кремнію, імпантованого в SiO_2 , може протікати двома шляхами: спочатку у фазі зародкового зростання в формі нанокристалів, а після перевищення певної концентрації імпантованого Si (приблизно 10%) – з формуванням протяжних кластерів.

Важливо також, що області із вмістом кремнію понад критичне значення можуть виникнути як завдяки доволі великій початковій дозі імпантациї, так і при менших дозах через подальший перерозподіл кремнію під час відпалу в товщі шару оксиду. Отже, в другому випадку в оксиді можуть розміщуватися поряд шари з кремнієм у різному структурному стані у вигляді нанокристалів Si та кластерів, а також перехідні шари, що містять обидва види структурних станів Si. Ми вважаємо, що цей другий випадок якраз і виявляється в нашому експерименті.

4.3. Дослідження залежності фотолюмінісцентних властивостей нанокристалів кремнію від впливу імпантациї кремнію $^{28}\text{Si}^+$ в системі $\text{SiO}_2:\text{Si}$

Проведено серію досліджень з метою визначення та пояснення закономірностей зміни фотолюмінісцентних властивостей системи $\text{SiO}_2:\text{Si}$, яка містить у шарі SiO_2 надлишковий кремній, введений за допомогою іонної імпантациї $^{28}\text{Si}^+$ та наступного відпалу.

Були використані пластини монокристалічного кремнію, вирощеного методом Чохральського, *n*-типу провідності, леговані фосфором з питомим опором 1,5 Ом·см, діаметром 100 мм і з кристалографічною орієнтацією поверхні (100). Термічне оксидування виконувалось у дифузійній однозонній системі СДОМ-3/100-004 при температурі 1000⁰С в циклі “сухий-вологий-сухий” кисень. Було отримано плівки термічного SiO₂ завтовшки 400 нм. Імплантація іонів ²⁸Si⁺ здійснювалась на установці іонної імплантації УЛИ.П-200 з енергією 120 кеВ та набором доз у межах 10¹⁶-10¹⁸ см⁻². Після імплантації пластини з різними дозами одноразово відпалювалися в атмосфері азоту при температурах 1000⁰С та 1150⁰С протягом 1,5 годин.

Вимірювання спектрів стаціонарної фотолюмінесценції здійснювались при кімнатній температурі при збудженні світлом від аргонного лазера на довжині хвилі 488 нм. Потужність лазерного випромінювання не перевищувала 50 мВт. Спектри реєструвались за допомогою монохроматора МДР-23. У якості фотоприймача під час реєстрації інтенсивності фотолюмінесценції в діапазоні довжин хвиль 600-1000 нм використовувався фотопомножувач ФЭУ-62.

На Рис. 4.3 і Рис. 4.4 наведено спектри інтенсивності фотолюмінесценції для температур відпалу 1100⁰С та 1150⁰С та доз імплантації іонів кремнію в діапазоні 10¹⁶-10¹⁸ см⁻², які мають симетричний вигляд, а їхні максимуми розташовані в межах довжин хвиль 740-870 нм (1,42-1,67 еВ). Максимальна інтенсивність фотолюмінесценції спостерігалася при температурі відпалу 1100⁰С у випадку використання меншої, ніж при температурі 1150⁰С, дози імплантації. Таку поведінку кривих можна пояснити тим, що збільшення дози імплантації Si⁺ до 10¹⁷ см⁻² (що відповідає ступеню перенасичення до 10 ат.%) сприяє зростанню кількості нанокристалів кремнію. За даними роботи [73] відповідне зростання кількості нанокристалів кремнію відбувається зі збереженням їхніх характерних розмірів (близько 2,7-3,0 нм). Подальше зростання характерних розмірів нанокристалів кремнію (>3,0 нм) при дозах імплантації Si⁺ понад 10¹⁷ см⁻², яке може здійснюватись під час їх об'єднання у

більші конгломерати, призводить до збільшення часу спадання інтенсивності фотолюмінесценції.

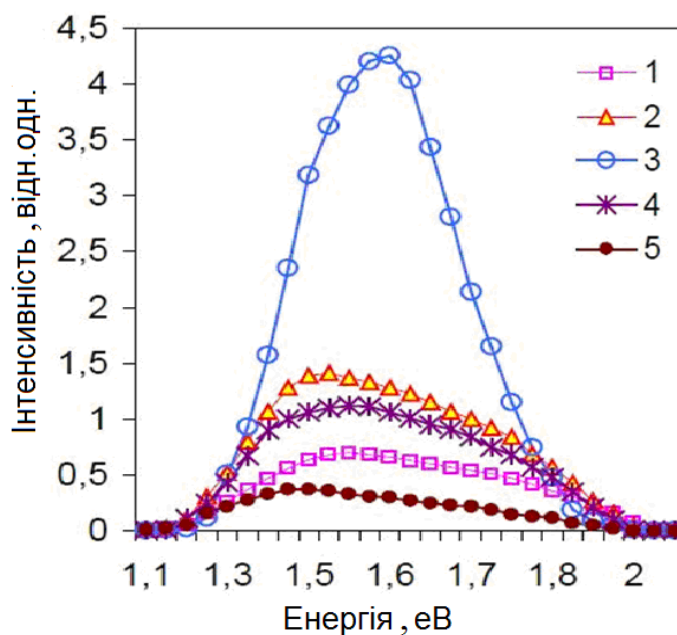


Рис. 4.3. Спектри інтенсивності фотолюмінесценції зразків $\text{SiO}_2:\text{Si}$, отриманих при різних дозах імплантації іонів Si^+ : 1) $5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$, 2) $7 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$, 3) $2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$, 4) $5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$, 5) 10^{18}cm^{-2} . Температура відпалу після імплантації становила 1100°C .

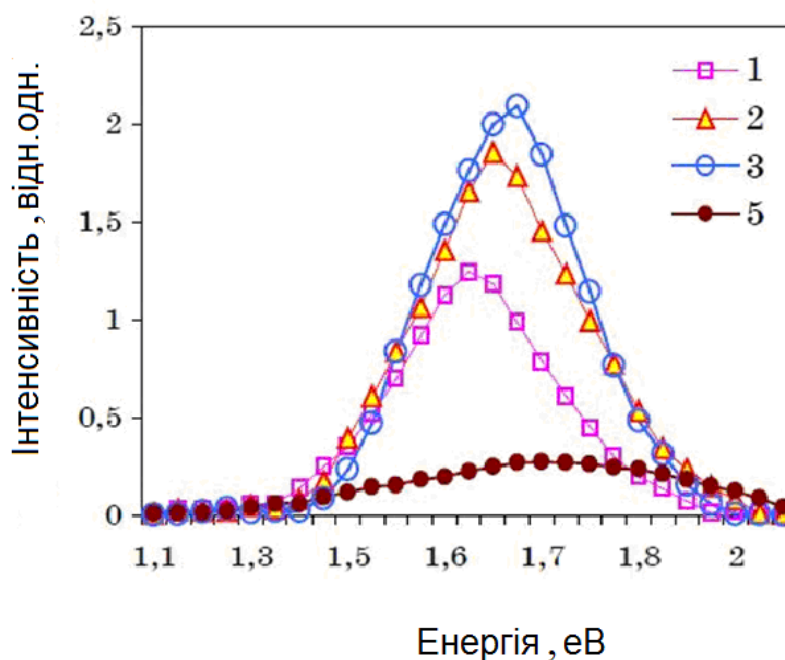


Рис. 4.4. Спектри інтенсивності фотолюмінесценції зразків $\text{SiO}_2:\text{Si}$, отриманих при різних дозах імплантації іонів Si^+ : 1) 10^{17}cm^{-2} , 2) $7 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$,

3) $5 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$, 5) 10^{16}см^{-2} . Температура відпалу після імплантації становила 1150°C .

Що стосується спектральних залежностей інтенсивності фотолюмінесценції при температурі 1150°C (Рис. 4.4), то максимальна кількість нанокристалів кремнію в SiO_2 спостерігається при дозі імплантації $5 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$, тобто, для ступеня перенасичення 5%.

Короткохвильовий зсув максимуму інтенсивності фотолюмінесценції у зв'язку зі зростанням на 50°C температури відпалу зразків після імплантації іонів кремнію пояснюється зменшенням розмірів нанокристалів.

При вищих температурах їхня кількість зменшується внаслідок прискорення процесів дифузії Si, який активніше витрачається на утворення нанокристалів Si, (Рис. 4.5; а, б).

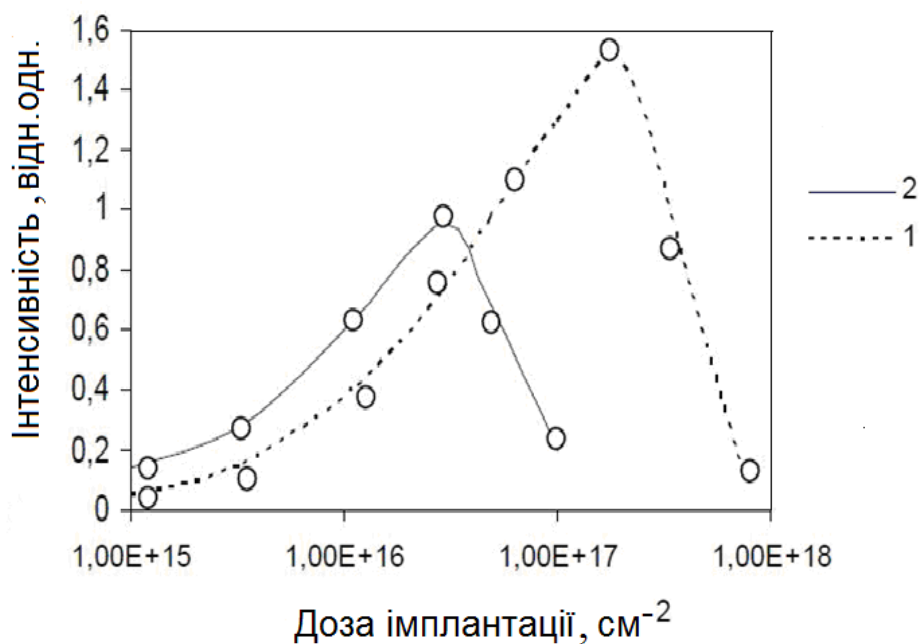


Рис. 4.5. Залежність інтенсивності фотолюмінесценції від дози системи $\text{SiO}_2:\text{Si}$ для різних температур відпалу: 1) $T = 1100^\circ\text{C}$, 2) $T = 1150^\circ\text{C}$.

Отже, експериментально досліджено люмінесцентні властивості системи $\text{SiO}_2:\text{Si}$, утвореної в інтервалі доз імплантації $^{28}\text{Si}^+$ $10^{15}-10^{18} \text{см}^{-2}$ при температурах відпалу 1100°C та 1150°C . Встановлено, що немонотонний

характер залежності інтенсивності квантово-розмірної фотолюмінесценції при 700-900 нм від концентрації Si в твердому розчині $\text{SiO}_2:\text{Si}$ пояснюється зростанням концентрації нанокристалів кремнію та їхньою коалесценцією при великих дозах, що супроводжується збільшенням розміру нанокристалів і падінням інтенсивності фотолюмінесценції

4.4. Дослідження залежності електролюмінесценції нанокристалів кремнію від впливу імплантації кремнію в системі $\text{SiO}_2:\text{Si}$

Останнім часом зростає інтерес до електролюмінісцентних (ЕЛ) властивостей систем $\text{SiO}_2:\text{Si}$, створених за допомогою імплантації іонів Si^+ у тонкий шар SiO_2 .

Для проведення досліджень були використані пластини монокристалічного кремнію, вирощеного методом Чохральського, *n*-типу провідності, легованого фосфором, з питомим опором 4,5 Ом·см та кристалографічною орієнтацією поверхні (100).

Хімічна обробка пластин виконувалась у перекисно-кислотній ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$) та перекисно-аміачній ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$) сумішах. Потім пластини промивались у деіонізованій воді та сушилися у центрифугі. Шари SiO_2 завтовшки 450 нм на поверхні кремнієвих пластин були створені методом термічного оксидування в циклі „сухий-вологий-сухий” кисень з використанням дифузійної системи СД.ОМ-3/100-004. Імплантація іонів кремнію здійснювалась в установці для іонної імплантації УЛІ.П-200 з енергією 140 кеВ та набором доз у межах 10^{16} - $4 \cdot 10^{17}$ см⁻². Густина струму пучка становила 4,0мА/см². Ступінь перенасичення відповідно до обраних доз імплантації становив від 5 до 30 ат.%. Після імплантації пластини відпалювалися в атмосфері азоту при температурі 1000⁰С протягом 7 годин. Спектри ЕЛ реєструвались на довжинах хвиль 250-800 нм (енергії

випромінювання від 5.0 еВ до 1.54 еВ) в системі $1\text{H}(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})\text{-SiO}_2\text{:ncSi-Si}$ за методикою, викладеною в роботі [281].

На Рис. 4.6 зображено спектри ЕЛ систем $\text{SiO}_2\text{:Si}$ для різних доз імплантації кремнію. З аналізу цих спектрів встановлено наявність трьох смуг випромінювання з різною інтенсивністю: 280 нм (4,4 еВ); 460 нм (2,70 еВ); 660 нм (1,87 еВ) та постійність у співвідношенні максимальної інтенсивності між цими трьома смугами.

Широка смуга випромінювання в ультрафіолетовій ділянці спектра така сама як і звичайних структурах $\text{SiO}_2\text{-Si}$ [282], але в системі $\text{SiO}_2\text{:ncSi-Si}$ зі збільшенням дози імплантації (ступеня перенасичення смуги ЕЛ) спостерігається більш „розмитий” профіль.

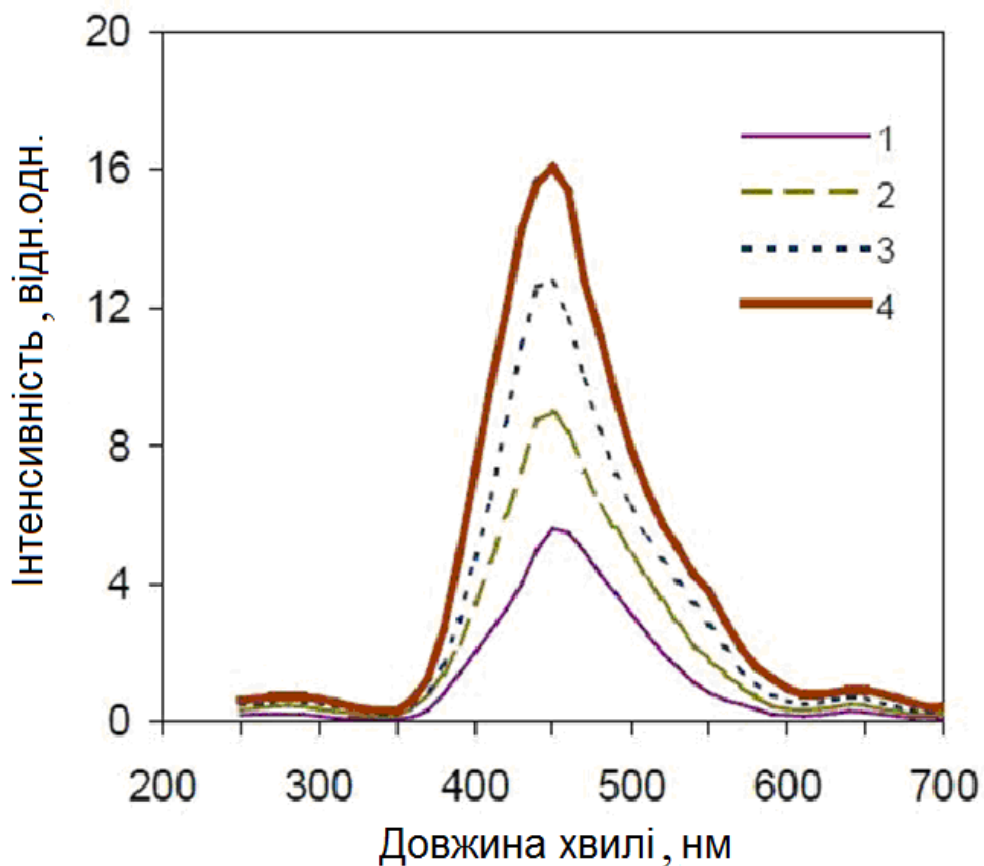


Рис. 4.6. Спектри електролюмінесценції систем $\text{SiO}_2\text{:ncSi-Si}$, отриманих імплантацією іонами кремнію шару SiO_2 з різними дозами: 1 – $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; 2 – $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; 3 – $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; 4 – $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

За даними роботи [282] центри люмінесценції, відповідальні за ЕЛ в ультрафіолетовій ділянці спектра, розташовані на межі $\text{SiO}_2 - \text{Si}$.

Особливістю форми смуг ЕЛ на червоній ділянці (>650 нм) є те, що інтенсивність спектра в системах $\text{SiO}_2:\text{ncSi-Si}$ менша ніж інтенсивність звичайних структур $\text{SiO}_2\text{-Si}$, а центри люмінесценції утворюють сполуки кремнію, водню та кисню, розташовані у приповерхневих ділянках SiO_2 .

Інтенсивну смугу ЕЛ, яка спостерігається на довжині хвилі 460 нм (місцезнаходження максимуму інтенсивності: 2,7 еВ), пов'язують із утворенням дефектів у матриці SiO_2 внаслідок іонної імплантації [283].

Розглянемо результати досліджень динаміки спектрів ЕЛ після проведення термічного відпалу (Рис. 4.7). На спектрах ЕЛ різних зразків можна спостерігати дві чітко визначені смуги: 770 нм (1,6 еВ) та 460 нм (2,7 еВ). Перша належить до систем $\text{SiO}_2:\text{ncSi-Si}$, отриманих внаслідок опромінення дозами імплантації від $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ до $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, а друга – до систем $\text{SiO}_2:\text{ncSi-Si}$, отриманих при опромінюванні дозами імплантації від $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ до $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Щодо смуги 770 нм (1,6 еВ) то на основі аналізу спектрів інтенсивності фотолюмінесценції [77], відзначимо дозову залежність нанокристалів кремнію середнього розміру, яка характеризується зростанням від 2 нм до 3 нм для доз $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ – $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ та до характерного розміру (приблизно 4 нм) для доз $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ – $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Така поведінка пояснюється збільшенням кількості нанокристалів кремнію при початкових дозових залежностях (Рис. 4.6, криві 1-3) та їх коалесценцією на наступних (Рис. 4.6, криві 4-6). При цьому зменшення інтенсивності люмінесценції пояснюється зростанням розміру нанокристалів кремнію та пов'язаним з ним зменшенням сили осцилятора випромінювальних переходів.

Виникнення смуги випромінювання 460 нм (2,7 еВ), на наш погляд, можна пояснити наявністю дефектів у структурі SiO_2 , утворених внаслідок

пружних (ядерних) та непружних (електронних) зіткнень іонів кремнію з атомами мішені [284].

Термічний діоксид кремнію можна розглядати як сукупність з'єднаних між собою тетрадрів, у вершинах яких розташовані двовалентні атоми кисню, а в центрі – чотиривалентні атоми кремнію.

Головні види дефектів, які виникають у SiO_2 під час його утворення чи радіаційної обробки, є такими: трикоординований кремній $\equiv \text{Si}\cdot$ (E'-центр), двокоординований кремній = Si: (НКД – нейтральна киснева дивакансія), кремній-кремнієвий зв'язок $\equiv \text{Si-Si}\equiv$ (НКМ – нейтральна киснева моновакансія), однокоординований атом кисню = SiO (НАК – немістковий атом кисню) [285].

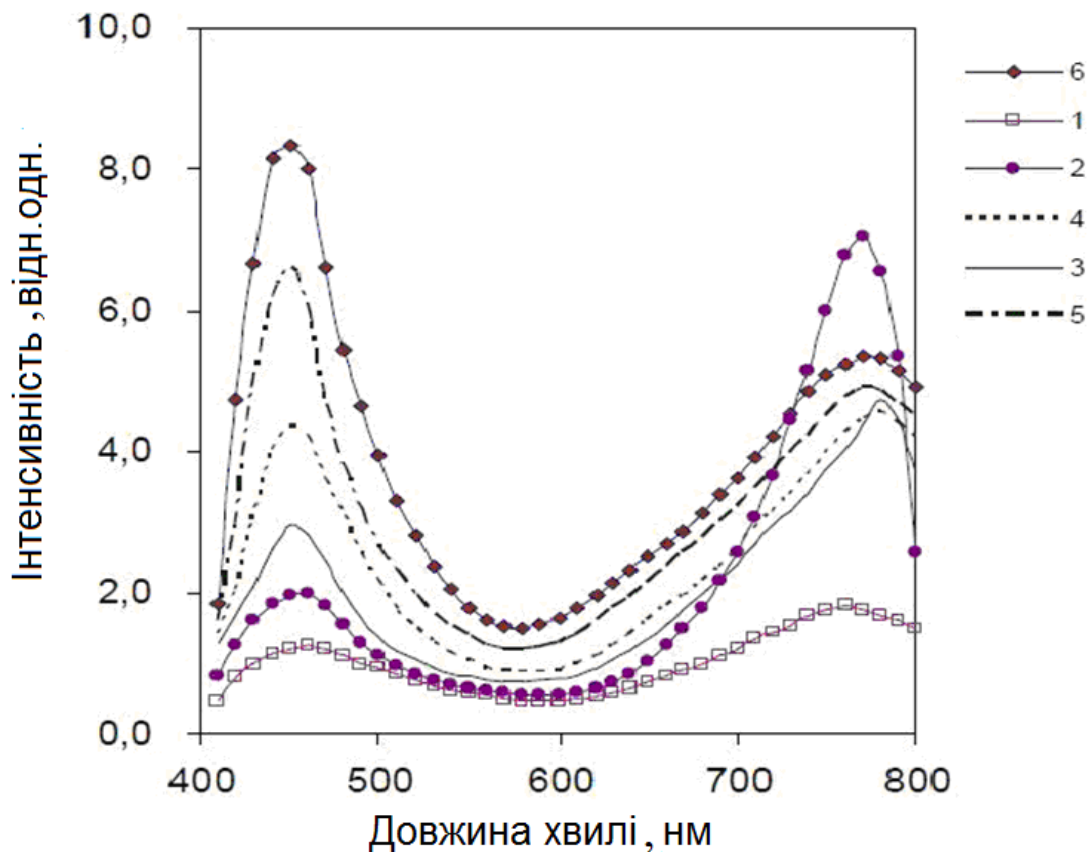


Рис. 4.7. Спектри електролюмінесценції систем $\text{SiO}_2:\text{ncSi} - \text{Si}$, отримані імплантацією іонами кремнію шару SiO_2 з різними дозами після відпалу при 1000°C : 1 – $5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$; 2 – 10^{17}cm^{-2} ; 3 – $1,5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$; 4 – $2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$; 5 – $2,5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$; 6 – $3 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$.

Як свідчать результати розрахунків [286, 287], два з'єднані між собою атоми кремнію за наявності дефектів типу НКМ зумовлюють виникнення зв'язуючих і антизв'язуючих станів внаслідок комбінації sp^3 -гібридизованих орбіталей кожного атома кремнію. Головну роль у поглинанні світла відіграють: основний синглетний стан S_0 , перший збуджений триплетний стан T_1 та синглетний стан S_1 . Перехід $S_0 \rightarrow S_1$, відповідальний за поглинання при 5 еВ, та супроводжується швидким переходом, з випромінюванням $S_0 \rightarrow S_1$ з часом життя 10^{-9} с та енергією 4,4 еВ. Перехід $T_1 \rightarrow S_0$ веде до більш слабкого та уповільненого випромінювання з часом життя 10^{-3} с, оскільки він заборонений правилами відбору за спіном, хоча ця заборона частково знімається за рахунок спін-орбітальної взаємодії.

Енергія переходу $T_1 \rightarrow S_0$ у випадку рівнів НКМ залежить від відстані між взаємодіючими атомами кремнію та змінюється в межах 2,3-2,7 еВ (460-540 нм). Отже, максимуми люмінесценції при 4,4 еВ та 2,7 еВ можна приписати дефектам типу НКМ. [288]

Отже, встановлено, що іонна імплантація кисню в шар SiO_2 сприяє утворенню в ньому центрів люмінесценції зі смугами 4,4 еВ та 2,7 еВ, пов'язаними з дефектами типу двокоординований кремній, а причина появи в структурі $\text{SiO}_2:\text{ncSi}$ центра люмінесценції зі смугою випромінювання ЕЛ 1,6 еВ пояснюється дефектами, які утворюються під час термообробки, типу трикоординований кремній.

Висновки до розділу 4

1. Проведено модифікування структури нанорозмірної плівки оксиду SiO_2 кремнієм $^{28}\text{Si}^+$ методом імплантації, вперше встановлено закономірність залежності фотолюмінесценції від дози імплантації та температури відпалу на засаді уявлень про гомогенний розпад перенасиченого твердого розчину з урахуванням коалесценції нанокристалів і залежності ймовірності міжзонної випромінювальної рекомбінації у квантових точках кремнію від їхнього

розміру. Показано, що кластери чи великі конгломерати утворюються за рахунок зростання кількості нанокристалів кремнію та їхнього об'єднання. Отримано енергію зв'язку між сусідніми атомами $E_c=2,31$ eV та коефіцієнт поверхневої дифузії атомів $D = 1.9 \cdot 10^{-13} \exp(-0,68/kT)$. Розбіжність з експериментальними залежностями не перевищує 5%.

2. Проведено модифікування структури нанорозмірної плівки оксиду SiO_2 кремнієм $^{28}\text{Si}^+$ методом імплантації, встановлено морфологію нанокристалів кремнію та кластерів. Показано, що на початку зародкоутворення імпантований кремній переважно збирається всередині шару оксиду та виділяється у формі нанокристалів як включення іншої фази в матрицю оксиду, а при перевищенні концентрації кремнію понад 10^{17}см^{-2} відбувається формування протяжних кластерів, які мають пласку форму й нанометрову товщину та тягнуться паралельно до поверхні оксиду. Показано, що отримані нанокристали мають розмір 4–5 нм, а кластери мають товщину приблизно 30 нм і тягнуться на 10–300 нм, що дозволяє при їх вбудовуванні у актуальні області кремнієвих інтегральних мікросхем суттєво підвищувати їх ефективність.

3. Модифікування структури нанорозмірної плівки оксиду SiO_2 кремнієм $^{28}\text{Si}^+$ методом імплантації проводить до зміни інтенсивності квантово-розмірної фотолюмінесценції. Встановлено, що максимум інтенсивності фотолюмінесценції при температурі відпалу 1100°C спостерігається при дозі імплантації $5 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$, а при температурі відпалу 1150°C він спостерігається при дозі імплантації $2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$, що пояснюється зменшенням розмірів нанокристалів внаслідок прискорення процесів дифузії зі збільшенням температури, яка витрачається на утворення нанокристалів.

4. Проведено модифікування структури нанорозмірної плівки оксиду SiO_2 кремнієм $^{28}\text{Si}^+$ методом імплантації, встановлено закономірність залежності електролюмінесценції від дози імплантації та температури відпалу. Зростання кількості нанокристалів кремнію та їхня коалесценція супроводжується збільшенням їхнього розміру. При дозах імплантації 10^{15} –

10^{18}cm^{-2} в твердому розчині $\text{SiO}_2:\text{Si}$ відбувається зміна інтенсивності квантово-розмірної фотолюмінесценції при 700–900 нм. Показано, що утворення центрів люмінесценції зі смугами 4,4 еВ, 2,7 еВ та 1,87 еВ, пов'язані з появою дефектів виду двокоординованого кремнію (нейтральна киснева дивакансія) та дефектів виду трикоординованого кремнію. Вперше встановлено, що причиною виникнення смуги електролюмінесценції 4,4 еВ та 2,7 еВ у структурі $\text{SiO}_2:\text{ncSi-Si}$ є два види дефектів, які належать до радіаційних пошкоджень і властиві іонній імплантації. За певних умов ці дефекти можуть спричиняти інтерференційні переходи між квантовими мінімумами адіабатичної енергії, що відкриває нові перспективи їхнього застосування у якості структурних елементів з двома можливими станами (кубіти у квантових системах).

РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ
ПЛІВКОВИХ ОКСИДІВ (SnO_2 ТА ZnO), МОДИФІКОВАНИХ
ЛЕГУВАННЯМ F, Sb ТА Al

5.1. Дослідження морфології та механізмів зародкоутворення нанокристалів у
низько-розмірному плівковому оксиді SnO_2

У зв'язку з розробленням мініатюрних джерел (лазерних і люмінесцентних), детекторів і перетворювачів випромінювання видимого діапазону постійно зростає інтерес до широкозонних кристалічних композицій із керованою високою концентрацією термо-, фото- і радіаційних стабільних та оптично активних дефектів (власних і домішкових), що забезпечують можливість прогнозованої зміни фізичних (оптичних, електричних) параметрів середовища.

Для виготовлення тонких плівок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ готували вихідний розчин змішуванням в одному літрі етилового спирту 75 г $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,26 М). Осадження плівок відбувалось на поверхню скляних та кремнієвих пластин методом пульверизації при разовому розпиленні протягом 5-7 с при температурах 380°C , 460°C й 500°C . Товщина досліджуваних у роботі плівок SnO_2 становила 400-600 нм і вимірювалась за допомогою профілографа-профілометра Tencor P-10. Спектри пропускання плівок реєструвались за допомогою спектрофотометра Hitachi U-4100 UV-VIS-NIR у діапазоні довжин хвиль 500-2500 нм. Дослідження структури плівок виконувалось із використанням рентгенівського дифрактометра Bruker D8 Advance з монохроматором CuK_α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) при кімнатній температурі. Робота прискорювача відбувалась в режимі 40 кВ/35 мА. Поверхневий опір ($R_{\text{кв}}$) плівок вимірювали за допомогою чотиризондового метода, а питомий опір

визначали як $\rho = R_{кв} \cdot d$ [289]. Рухливість і концентрацію носіїв заряду вимірювали методом Холла [290].

Нами встановлено, що під час отримання тонких плівок SnO₂ методом пульверизації відбувається конденсація парової фази розчину з переведенням її у твердий стан. Конденсація починається з моменту об'єднання кількох адсорбованих атомів у невеликі скупчення за умови, що парціальний тиск газоподібного матеріалу повинен дорівнювати тиску пари цього матеріалу над конденсованою фазою при певній температурі. Зародкові центри в ході їх утворення мають доволі велику поверхневу рухливість, внаслідок чого навіть через тривалий час після виникнення зародків на підкладці утворюються яскраво виражені острівці матеріалу плівки. Зрештою, ці острівці зливаються між собою, і після досягнення товщини принаймні в кілька атомних шарів утворюють монолітну плівку.

Плівки SnO₂ мають дуже добру адгезією до напівпровідникових і діелектричних підкладок. Оксид олова – це напівпровідник *n*-типу з шириною забороненої зони 3,6 еВ [291]. Провідність *n*-типу SnO₂ пов'язана з нестехіометрією хімічного складу, обумовленою кисневими вакансіями в її об'ємі [292].

Основними структурними параметрами плівки є розмір і орієнтація кристалітів, що формують поверхню. Середній розмір кристалітів визначався за формулою Шеррера. Виявилось, що текстура отриманих плівок істотно залежить від її товщини, також від швидкості та температури осадження (Рис. 5.1).

Зі збільшенням товщини плівок відбувається зміна домінуючої орієнтації кристалітів, які формують матрицю плівки. [293]

Розміри кристалітів становлять 30-200 нм. Цей факт є важливим з погляду забезпечення необхідної структури. Одержані нами плівки є монолітними. Розмір критичного зародка *i*, отже, зернистість плівки сильно залежать від природи металу; в нашому випадку зародки повинні стати доволі великими, перш ніж вони стануть стійкими, оскільки їхня стійкість зі

збільшенням розміру росте дуже повільно, і при цьому дисоціація чи повторне випаровування залишаються ймовірними.

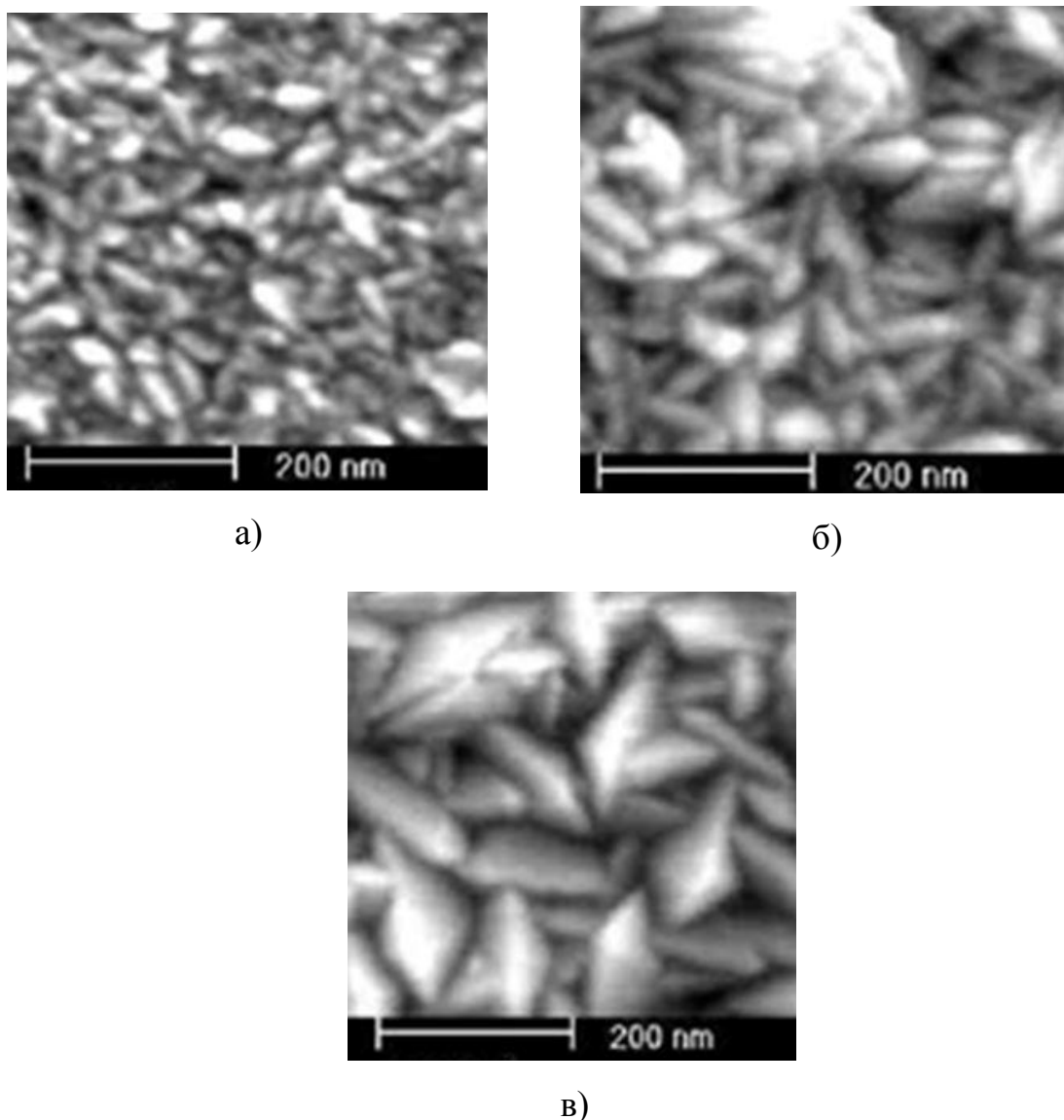


Рис. 5.1. Мікрофотографії тонких плівок SnO₂ отриманих при $t=600^{\circ}\text{C}$:
а) $d = 42$ нм; б) $d = 250$ нм; в) $d = 600$ нм

Критичні зародки мають більший розмір, якщо поверхнева енергія конденсованого матеріалу велика, а матеріалу підкладки – мала. Чим сильніший зв'язок між атомами та підкладкою, тим менший критичний розмір зародку і тим більша частота зародкоутворення.

Збільшення температури підкладки призводить до збільшення розміру критичного зародка. Крім того, острівцева структура зберігається до більших середніх товщин, ніж ті, які відповідають низьким температурам.

Збільшення швидкості осадження спричиняє збільшення швидкості зародкоутворення та утворення більш дрібних острівців. Частинки SnO_2 , отримані цим методом, як видно з мікроскопічних знімків, зберігають розміри та форму частинок прекурсор. Коалесценція для малих зародків характеризується зменшенням повної площі проекції зародків і збільшенням їхньої висоти. Зародки з чітко вираженими кристалографічними формами під час зрощення округлюються.

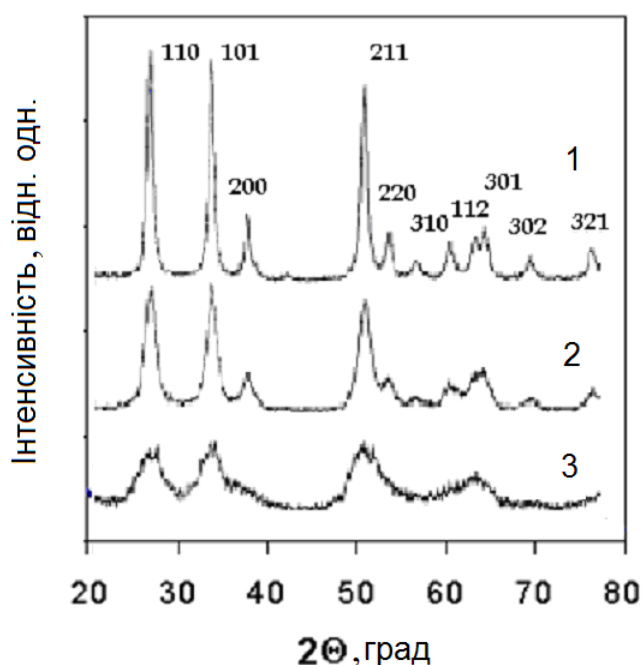


Рис. 5.2. Рентгенограми плівок SiO_2 , отриманих при різних температурах: 1 – 600°C , 2 – 400°C , 3 – 200°C .

Одержаний острівець знову набуває кристалографічної форми, якщо він доволі довгий час не взаємодіє з сусідніми острівцями.

На стадії зародкоутворення кристаліти переважно мають форму трикутників. У міру зростання острівців ступінь округлення після їх зрощення зменшується. Значні зміни форми обмежуються областями в безпосередній близькості від місця з'єднання.

При збільшенні острівці витягуються з утворенням сітчастої структури, в конденсований матеріал якій розділено довгими, вузькими каналами неправильної форми завширшки 50-200 Å. Заростання каналів відбувається за механізмом утворення вторинних зародків; при дотику до стінок каналу утворюються містки, які швидко розростаються. В результаті утворюється плівка з безліччю дрібних дірок, заростання яких відбувається за аналогічним механізмом через утворення вторинних зародків і шляхом їх зрощення, приєднання до плівки, очищення отвору та утворення нових вторинних зародків і так далі, до повного заповнення отвору.

Рентгено-дифрактометричні дослідження кристалічної структури плівки SnO₂ (Рис. 5.2) показали, що вона відповідає тетрагональній будові типу рутилу. Рентгенограма має головний максимум (101) і максимумами (110), (200), (211), (220) та (301) меншої інтенсивності. Стала ґратки в плівці SnO₂ становить 0,5244 нм.

Середній розмір зерна нанокристалів SnO₂ оцінювався за формулою Шеррера і становив приблизно 31 нм.

5.2. Дослідження властивостей низькорозмірних плівкових оксидів SnO₂, модифікованих легуванням F та Sb

5.2.1. Електричні та оптичні властивості низькорозмірних плівкових оксидів SnO₂, модифікованих легуванням сурмою

Для покращення електрофізичних та оптичних параметрів плівок SnO₂ використовують різні легуючі домішки, найпоширенішими з яких є індій, фтор та сурма. Метою нашого дослідження було визначення електричних та оптичних властивостей плівок SnO₂, легованих Sb. Метою дослідження є визначення електричних та оптичних властивостей плівок SnO₂, легованих Sb.

Для виготовлення тонких плівок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ використовували розчин 75 г $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,26M) в одному літрі етилового спирту з додаванням трихлористого олова (SbCl_3) для забезпечення необхідної концентрації сурми (N_{sb}) у межах від 0 до 6 ваг. %.

Спектри пропускання в діапазоні довжин хвиль 500-2500 нм плівок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, виготовлених при температурах 320°C , 380°C та 440°C , показано на рис.5.3, рис.5.4 та рис.5.5, відповідно.

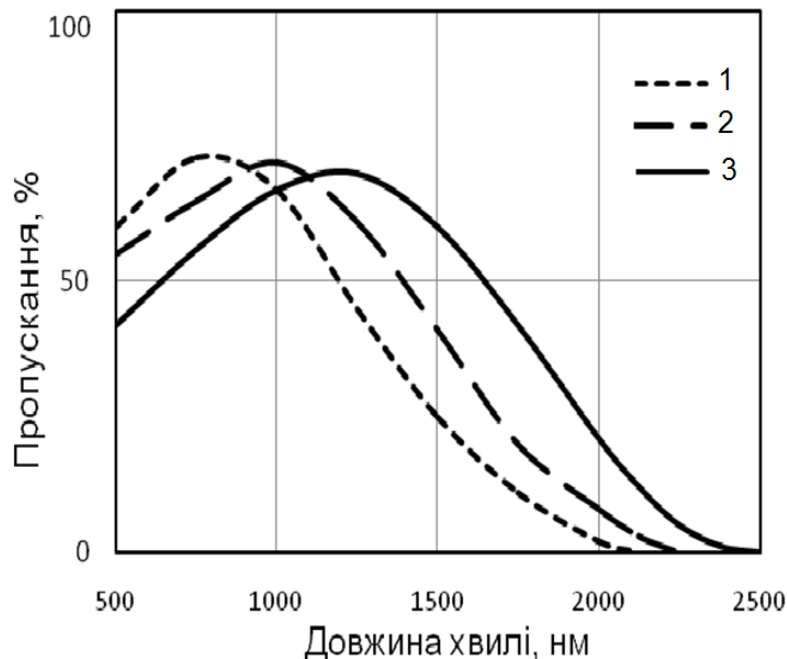


Рис. 5.3. Спектри пропускання плівок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, виготовлених при концентрації сурми 0,5 ваг.%, при різних температурах: 1 – 320°C , 2 – 380°C , 3 – 440°C .

Максимального значення (73%) пропускання набуває на довжині хвилі 825 нм при мінімальних значеннях температури осадження (320°C) та концентрації сурми (0,5 ваг. %). З підвищенням температури на цій самій довжині хвилі пропускання зменшується до 67% при температурі 380°C або до 60% при температурі 440°C . Максимуми пропускання зі збільшенням температури зсуваються в область більших довжин хвиль, однак цей зсув

уповільнюється з підвищенням концентрації сурми (рис.5.3, рис.5.4). При концентрації сурми 3,5% зсув зовсім незначний (рис.5.4).

Високі температури осадження в діапазонах досліджених концентрацій сурми зменшують пропускання плівок, але збільшують рухливість носіїв заряду та поверхневий опір. Зазначимо також, що зростання концентрації сурми зменшує пропускання плівок при будь-яких температурах осадження, що можна пояснити підсиленням поглинання світла плівкою [294].

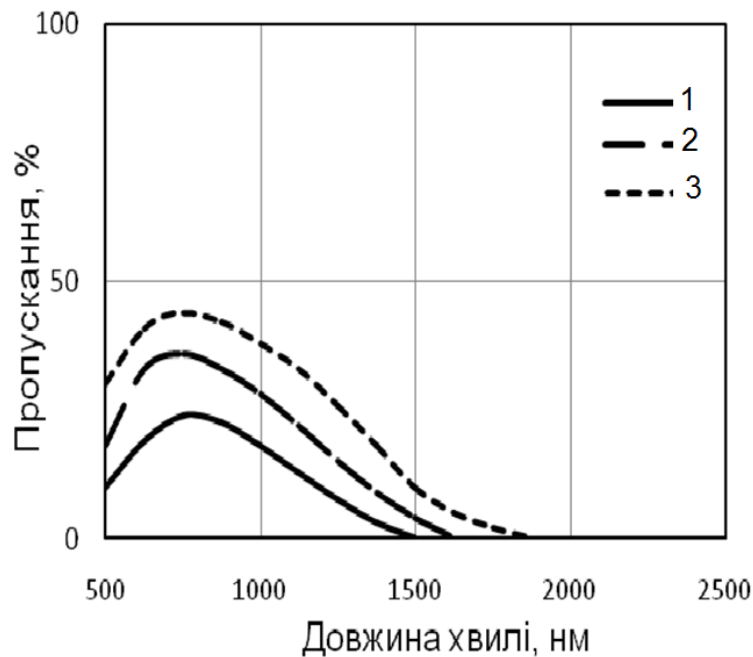


Рис. 5.4. Спектри пропускання плівок SnO₂:Sb з концентрацією сурми 1,8 ваг.%, виготовлених при різних температурах: 1 – 440⁰С, 2 – 380⁰С, 3 – 320⁰С.

Дослідження властивостей плівок SnO₂:Sb, отриманих методом спреї-піролізу показали, що мінімальні значення поверхневого та питомого опорів (2,7Ом/□ та 3,5Ом · см, відповідно) досягаються при концентрації Sb 1,8 ваг.% і температурі осадження 440⁰С. Максимальне пропускання (73%) на довжині хвилі 825 нм одержано при мінімальній температурі осадження 320⁰С та концентрації сурми 0,5 ваг.%.

Визначення питомого опору, рухливості, типу та концентрації носіїв заряду у плівках здійснювалося вимірюванням ефекту Холла.

Отримані плівки мали гладку поверхню без плям, сторонніх частинок, порожнин тощо.

На рис.5.6, рис.5.7 зображено концентраційні залежності поверхневого та питомого опорів при трьох значеннях температури осадження: 320⁰С, 380⁰С та 440⁰С.

Незалежно від температури спостерігаються ідентичність поведінки кривих, а саме: при малих концентраціях сурми – круте падіння, досягнення мінімуму, а потім повільний підйом. Високі значення питомого опору можуть бути обумовлені утворенням у плівках ізолюючої фази (наприклад, оксиду), який хаотично розподіляється по всій плівці під час її формування.

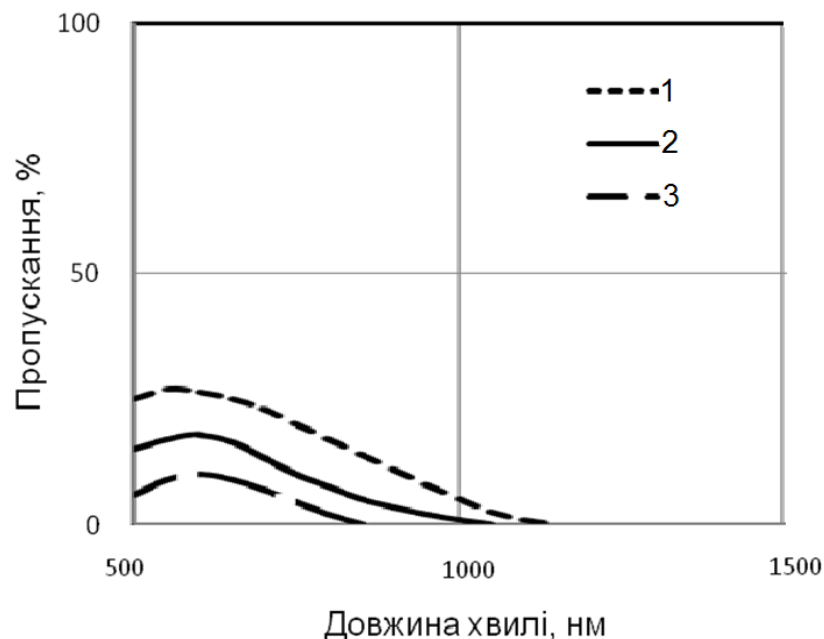


Рис. 5.5. Спектри пропускання плівок SnO₂:Sb з концентрацією сурми 3,5 ваг.%, виготовлених при різних температурах: 1 – 440⁰С, 2 – 320⁰С, 3 – 380⁰С.

Відомо, що сурма має два ступені окислення: +5 та +3 [295], відповідно у плівках SnO₂ вона може існувати в двох станах Sb⁵⁺ та Sb³⁺.

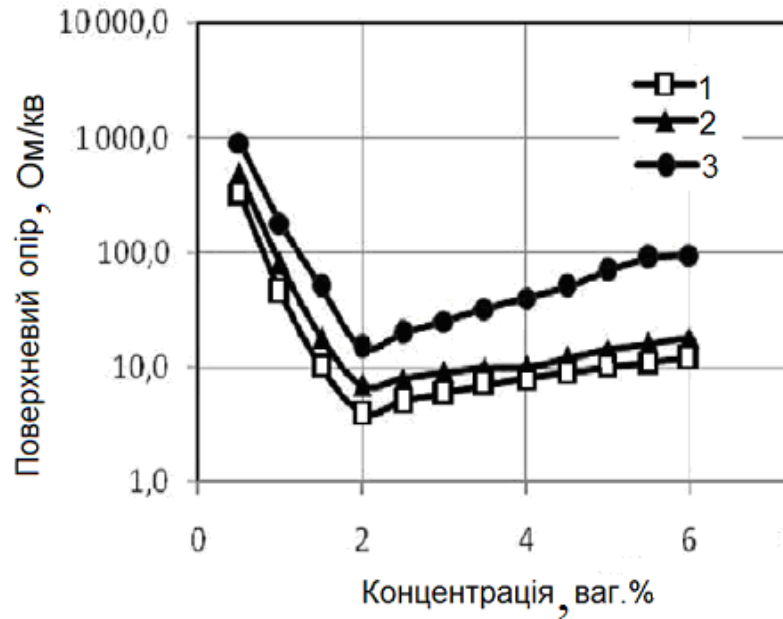


Рис.5.6. Залежності поверхневого опору від концентрації сурми для плівок $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ товщиною $d= 500$ нм при різних температурах осадження: 1 – 440°C , 2 – 380°C , 3 – 320°C .

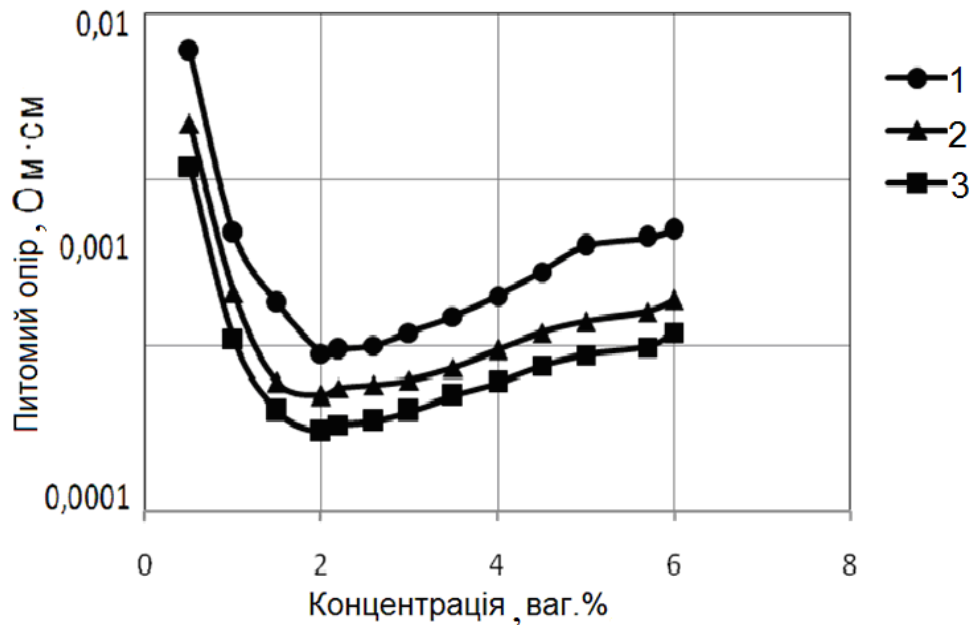


Рис.5.7. Залежності питомого опору від концентрації сурми для плівок $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ товщиною $d= 500$ нм при різних температур осадження: 1 – 320°C , 2 – 380°C , 3 – 440°C .

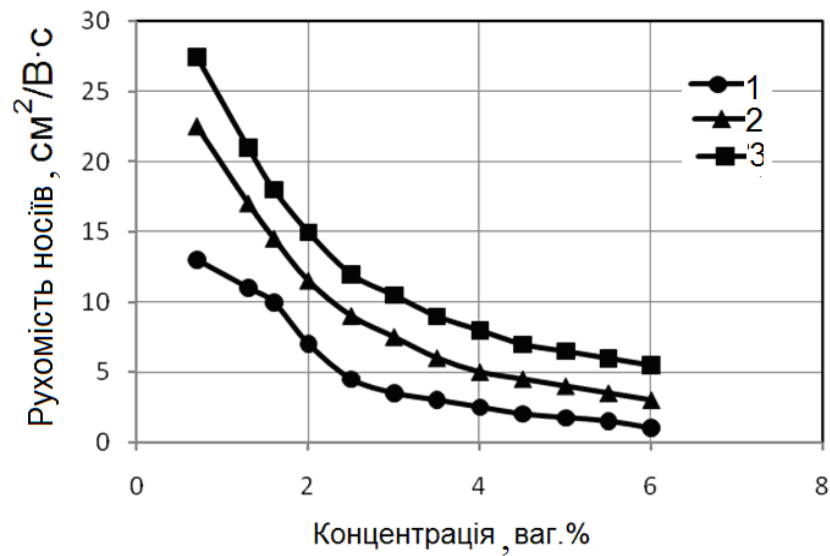


Рис. 5.8. Залежності рухливості носіїв заряду від концентрації сурми для плівок SnO₂:Sb товщиною $d = 500$ нм при різних температурах осадження: 1 – 320°C, 2 – 380°C, 3 – 440 °C.

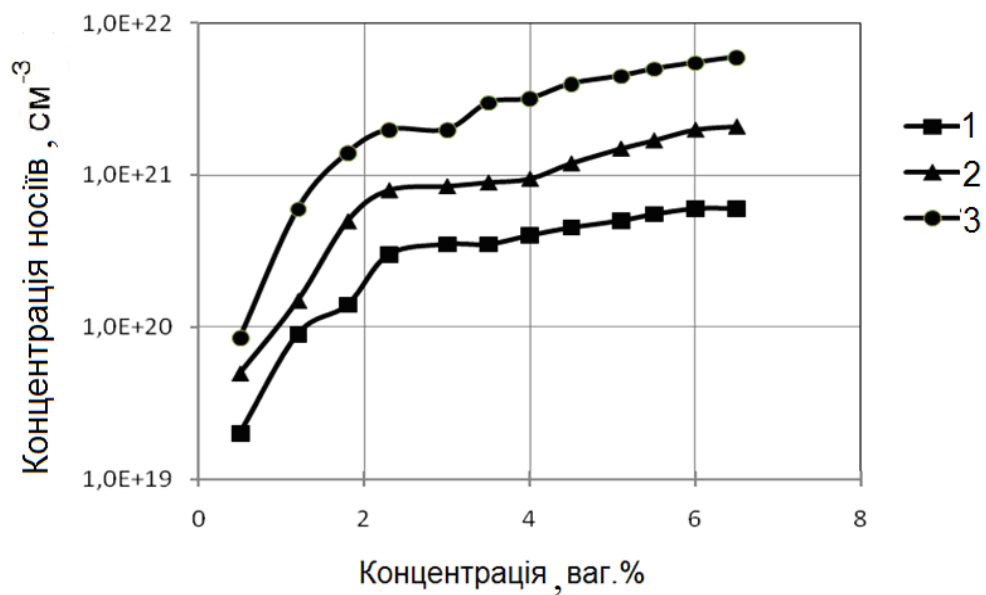


Рис. 5.9. Залежності концентрації носіїв заряду від концентрації сурми для плівок SnO₂:Sb товщиною $d = 500$ нм при різних температурах осадження: 1 – 440°C, 2 – 380°C, 3 – 320 °C.

Залежності холлівської рухливості (μ) та концентрації носіїв заряду (n), для плівок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ завтовшки 500 нм від кількості сурми в розчині (N_{Sb}) та температури процесу показано на рис.5.8, рис.5.9.

Додавання невеликих концентрацій (Sb^{5+}) до кристалічної ґратки SnO_2 супроводжується заміщенням олова у вузлах сурмою та збільшенням кількості вільних носіїв (електронів). Внаслідок цього поверхневий опір зменшується до певної межі (мінімуму). Потім зі збільшенням концентрації сурми та досягненням межі розчинності Sb^{5+} у кристалічній ґратці діоксиду олова вільні міста займає Sb^{3+} . Це призводить до збільшення поверхневого та питомого опору. Мінімальні значення поверхневий та питомий опори набувають при концентрації сурми 1,9-2,0 ваг.% для трьох температур.

З одержаних результатів видно, що незалежно від температури рухливість носіїв заряду монотонно зменшується, а їхня концентрація збільшується зі збільшенням рівня легування. При фіксованому вмісті Sb у розчині значення рухливості носіїв заряду для зразків, отриманих при меншій температурі, нижчі, ніж для зразків, отриманих при вищих температурах. Наприклад, значення рухливості $10 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, отримане для концентрації сурми 1,5 ат.% при температурі 320°C , можна збільшити до $19 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при аналогічній кількості сурми, підвищивши температуру до 440°C . Аналогічно, значення концентрації носіїв заряду 10^{21} см^{-3} для плівок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ з кількістю сурми в розчині 1,5 ат.% при невисокій температурі процесу 320°C можна зменшити майже на порядок внаслідок збільшення температури процесу. Концентрація носіїв заряду в плівках, одержаних при підвищених температурах, менша, ніж у плівках, виготовлених при менших температурах. При низьких температурах осадження плівок (320°C) їхній високий опір може зумовлюватися аморфною структурою, а відповідно, малою рухливістю носіїв заряду. Підвищення температури сприяє зростанню кристалічності та рухливості.

Отже, збільшення концентрації сурми та досягнення межі розчинності Sb^{5+} у кристалічній ґратці діоксиду олова сприяє тому, що вільні місця в ній

займає Sb^{+3} . Це призводить до збільшення поверхневого та, відповідно, питомого опорів. Дослідження властивостей плівок $SnO_2:Sb$, отриманих за методом спрею-піролізу, показали, що мінімальні значення поверхневого та питомого опорів ($2,7 \text{ Ом}/\square$ та $3,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, відповідно) можна отримати при концентрації Sb 1,8 ваг.% і температурі осадження 440°C . При аналогічних концентрації сурми та температурі рухливість і концентрація носіїв заряду становлять $18 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ і $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, відповідно. Незалежно від температури рухливість монотонно зменшується, а концентрація носіїв збільшується зі збільшенням кількості легуючого компоненту.

5.2.2. Електричні та оптичні властивості низькорозмірних плівкових оксидів SnO_2 , модифікованих легуванням фтором

Розчин для виготовлення тонких плівок $SnO_2:F$ готували, розчиняючи 2,3 г $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ у 5 мл 2М HCl та 20 мл етилового спирту.

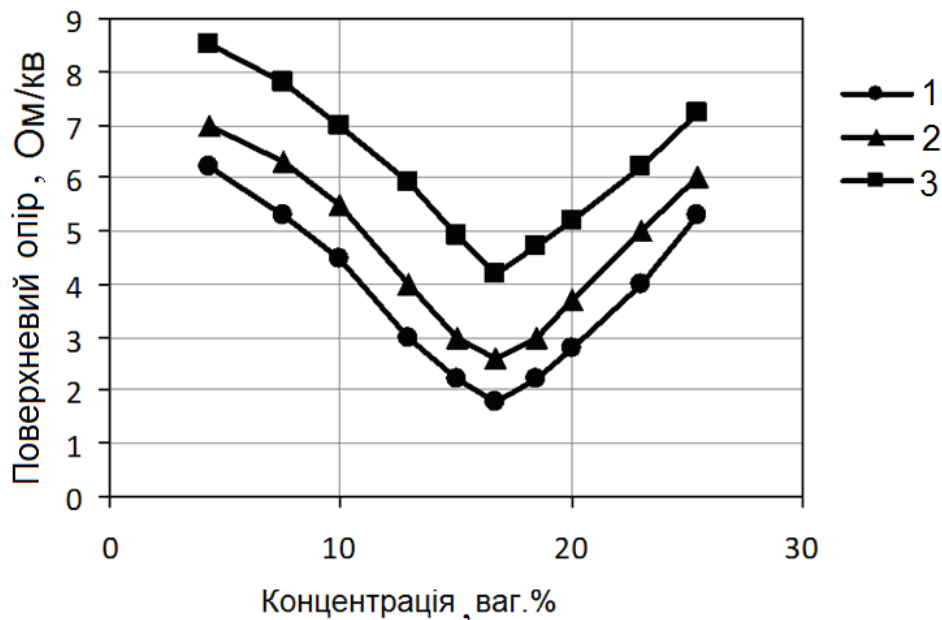


Рис. 5.10. Залежності поверхневого опору плівок SnO_2 : товщиною $d=600$ нм F від концентрації фтору при різних температурах осадження: 1 – 460°C , 2 – 500°C , 3 – 380°C .

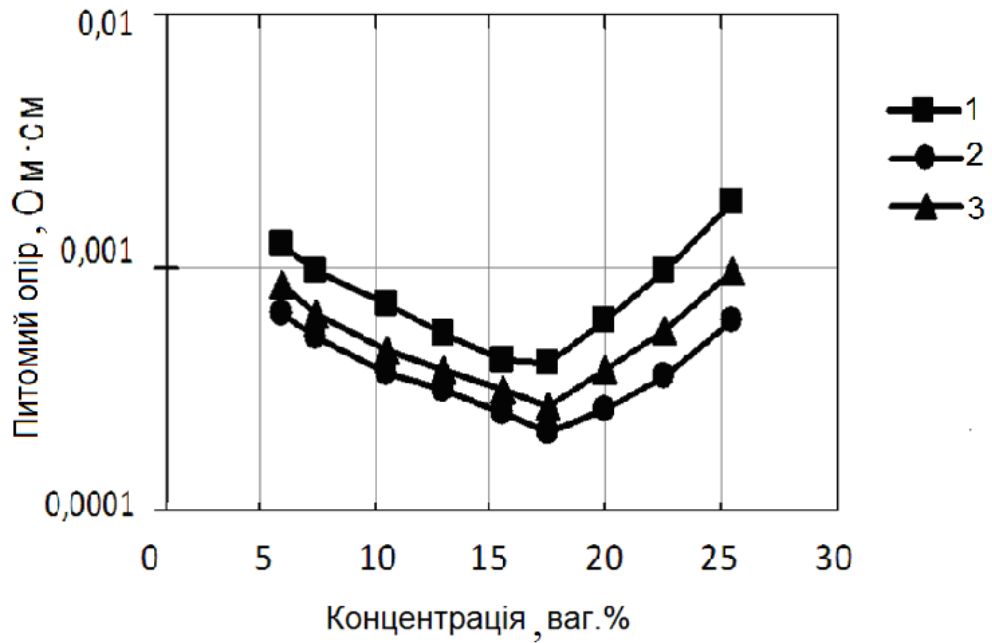


Рис. 5.11. Залежності питомого опору плівок $\text{SnO}_2 : \text{F}$ товщиною $d=600$ нм від концентрації фтору при за різних температурах осадження: 1 – 380°C , 2 – 460°C , 3 – 500°C .

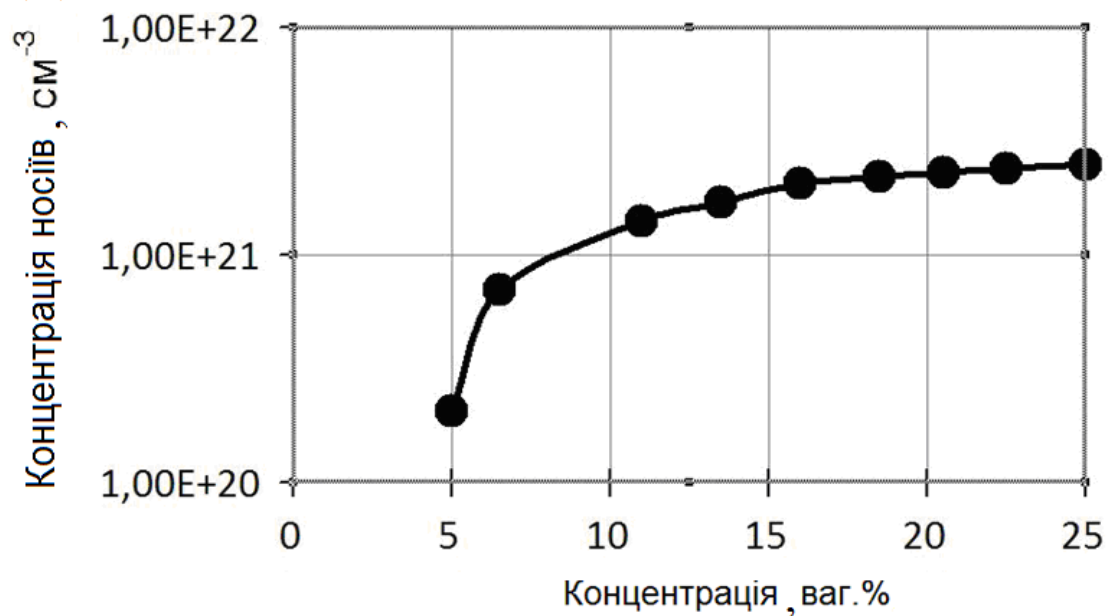


Рис.5.12. Залежність концентрації носіїв заряду від концентрації фтору при температурі осадження: 460°C для плівки $\text{SnO}_2:\text{F}$ товщиною $d=600$ нм.

У якості джерела фтору було використано фтористий амоній (NH_4F), який додавався до розчину у визначених пропорціях (F:Sn, ваг.%), від 5 ваг.%

до 25 ваг.%. Перед початком виконання процесу пульверизації розчин прогрівався до 90°C протягом 15 хв.

Величини R_{\square} та ρ монотонно зменшуються зі збільшенням N_F у розчині до мінімального значення. Мінімальні значення $R_{\square} = 1,85$ Ом/кв. та $\rho = 2,40$ Ом·см досягаються при $N_F = 17$ ваг.% і при температурі поверхні підкладки $T = 460^{\circ}\text{C}$. Збільшення N_F призводить до зростання опору плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$. Зростання кількості іонів фтору в розчині зумовлює зменшення величини опору плівки, тому що аніони F^- у кристалічній ґратці $\text{SnO}_2:\text{F}$ заміщують аніони O^{2-} , які сприяють утворенню додаткової кількості вільних носіїв – електронів [296]. Подальше збільшення $N_{F>17}$ ваг.% може бути пов'язане з досягненням межі розчинності фтору в кристалічній ґратці діоксиду олова. Додаткові атоми фтору не займають стабільних позицій у вузлах кристалічної ґратки SnO_2 і тому не сприяють утворенню додаткових електронів, а навпаки, збільшують розупорядкованість ґратки, утворюючи локальні рівні захоплення носіїв, що сприяє збільшенню опору плівок [297, 298].

На рис.5.12, рис.5.13 зображено залежності рухливості Холла та концентрації носіїв заряду від концентрації легуючого компонента в розчині при температурі підкладки 460°C .

Графік залежності впливу концентрації фтору (N_F) на поверхневий та питомий опору плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$, виготовлених при температурах 380°C , 460°C та 500°C , показано на рис.5.10, рис.5.11. Плівки, які були отримані за розробленими режимами, мали гладку поверхню без плям, сторонніх частинок і порожнин.

Наведені графіки демонструють зменшення значень рухливості Холла та зростання концентрації носіїв заряду зі збільшенням кількості атомів фтору в розчині. Ці залежності описуються відомою формулою $\rho = (n \cdot e \cdot \mu_n)^{-1}$ [105].

Пропускання зі збільшенням кількості фтору зростає та досягає найбільших значень у діапазоні довжин хвиль 700-1100 нм. Так, при концентрації фтору 15% пропускання становить 82%, а при концентрації фтору 25% воно дорівнює 88%.

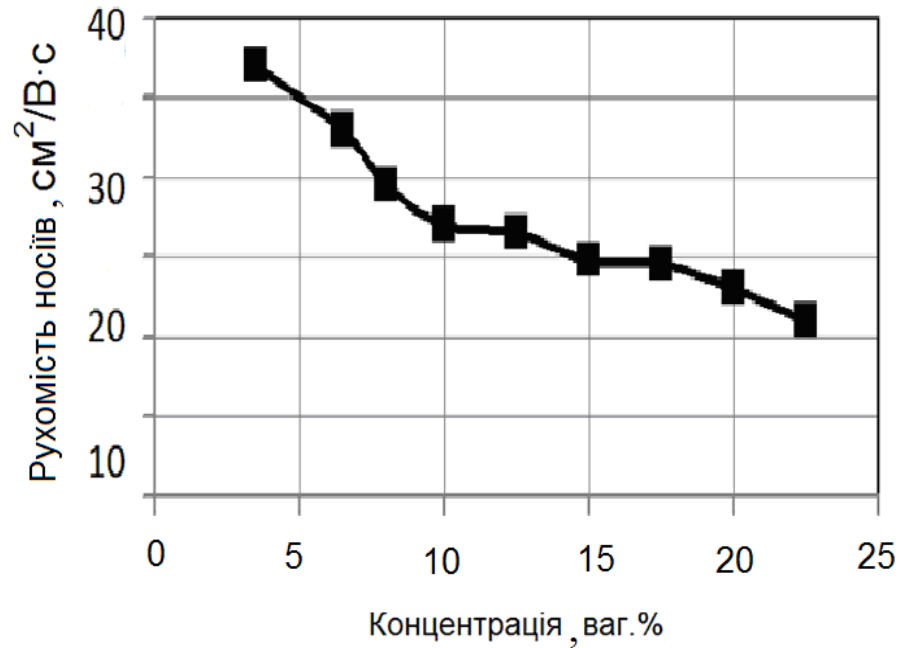


Рис.5.13. Залежність рухливості носіїв заряду від концентрації фтору при температурі осадження: 460°C для плівки $\text{SnO}_2:\text{F}$ товщиною $d=600$ нм.

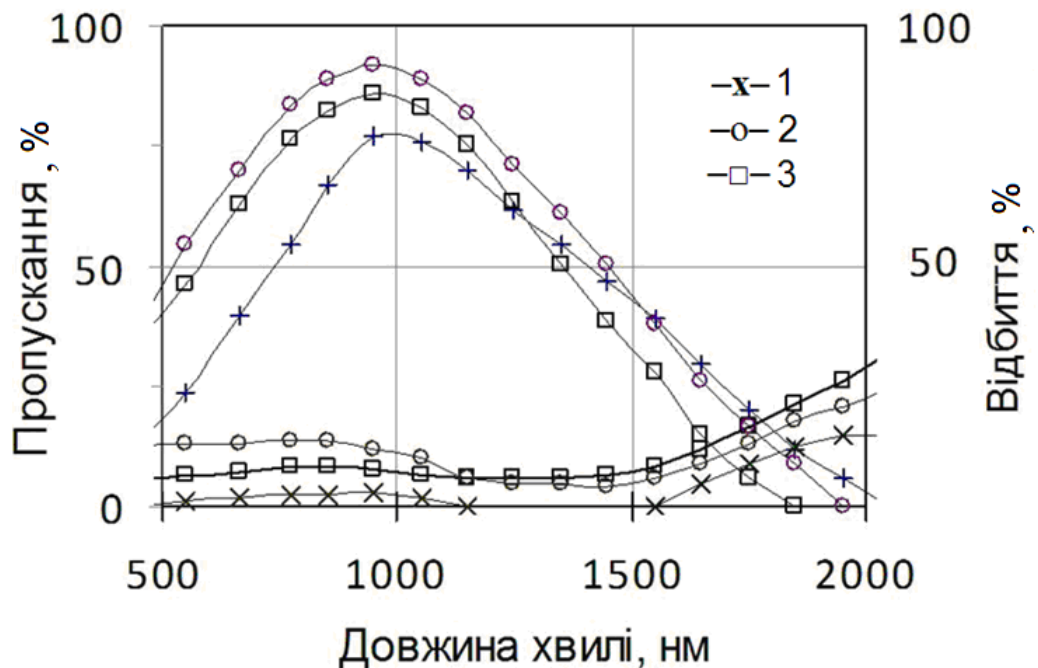


Рис. 5.14. Спектри пропускання плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$, виготовлених при температурі 460°C для різних концентрацій фтору в розчині: 1 – 5 ваг.%; 2 – 15 ваг.%; 3 – 25 ваг.%.

Зменшення пропускання в інфрачервоному діапазоні за даними роботи [168] пов'язують зі збільшенням рівня легування плівок фтором.

Таблиця 5.1

Електричні та оптичні властивості плівок SnO₂:F

Параметри	[F]/[Sn], ваг. %				T, °C
	5	10	15	20	
R _□ , Ом/□	8,35	6,85	4,90	5,30	380
	6,15	4,70	2,10	3,00	460
	7,05	5,40	3,20	3,80	500
ρ, Ом*см, 10 ⁻⁴	11,00	7,50	6,20	6,50	380
	7,00	6,50	2,80	2,90	460
	8,50	5,20	3,50	3,80	500
μ, см ² / (В с)					380
	37,00	31,00	27,00	24,00	460
					500
n, 1/см ³ , 10 ²¹					380
	0,70	1,40	4,00	5,00	460
					500
Φ _{ТС} , Ом ⁻¹					380
	0,00916	0,01558	0,06545	0,06562	460
					500
d, нм	600	600	600	600	380
	600	600	600	600	460
	600	600	600	600	500
T					380
	0,75	0,77	0,82	0,85	460
					500

Спектри пропускання (*T*) та відбивання плівок SnO₂:F, виготовлених при різних концентраціях фтору при температурі підкладки 460⁰C, наведено на рис.5.14.

Для практичного застосування плівок SnO₂:F у сонячних елементах потрібно досягати найбільших значень пропускання та електропровідності.

На жаль, між цими параметрами існує обернено пропорційний зв'язок. Тому доводиться встановлювати їхні оптимальні величини за допомогою критерію якості (figure of merit – перекл. з англ. добротність) [213]: $\Phi_{TC} = T^{I0}/R_{\square}$, де T – пропускання на відповідній довжині хвилі; R_{\square} – поверхневий опір. Показник T^{I0} введений для того, щоб збільшити варіації величини T порівняно з R_{\square} , тому що варіації T значно менші ніж R_{\square} .

У Таблиці 5.1. для порівняння наведено окремі значення параметрів, досліджених у роботі. Нами встановлено, що оптимальними технологічними параметрами процесу пульверизації можна вважати такі: температура – 460⁰С, концентрація фтору – від 13 ваг.% до 17 ваг.%.

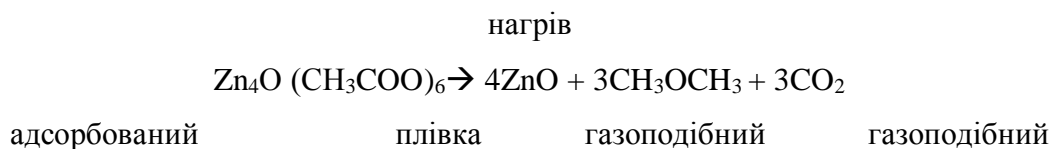
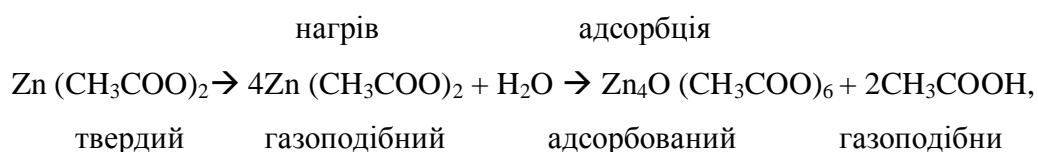
Отже, продемонстровано можливість виготовлення тонких плівок SnO₂:F задовільної якості з використанням технології спреї-піролізу спиртово-водного розчину на основі SnCl₄. Зростання кількості іонів фтору в розчині призводить до зменшення опору плівки через те, що аніони F⁻ у кристалічній ґратці SnO₂:F заміщують аніони O²⁻, які сприяють утворенню додаткової кількості вільних носіїв – електронів і захоплення носіїв. Отримані плівки завтовшки 600 нм мають такі найкращі значення електрооптичних параметрів: поверхневий опір – 1,85 Ом/□, питомий опір – 2,4 Ом·см, рухливість носіїв – 37 см²/(В·с), концентрація носіїв – 5·10²¹ см⁻³, оптичне пропускання – 85% [299]

5.3. Дослідження морфології та структури низькорозмірного плівкового оксиду ZnO, створеного за технологією спреї-піролізу

Перехід оксиду цинку в нанорозмірний стан цікавий тим, що він супроводжується зміною існуючих і виникненням принципово нових функціональних властивостей цього матеріалу. Зокрема, зменшення розмірів частинок оксиду цинку до значень, наближених до радіусу екситону, може призвести до прояву квантово-розмірних ефектів.

Внаслідок цього останнім часом виникає значний інтерес до наноматеріалів на основі ZnO [300, 301]. Так, оксид цинку на сьогодні розглядається як один із найбільш перспективних фотокаталізаторів, оскільки зменшення розмірів частинок забезпечує істотне підвищення його фотокаталітичної активності. До того ж, значна площа контакту наноструктурованих електродів на основі ZnO з електролітом сприяє істотному збільшенню ККД відповідних фотоелектричних елементів.

Для одержання плівок ZnO використовувався розчин 0,15 М ацетату цинку $Zn(CH_3COO)_2$ із сумішшю ізопропілового спирту $CH_3CH(OH)CH_3$ та дистильованої води. Плівка ZnO утворювалася за такими хімічними реакціями [302]:



Наведемо деякі найважливіші параметри та умови процесу осадження плівок ZnO: точність вимірювання температури була не меншою ніж $\pm 5\%$; швидкість потоку розчину під час пульверизації підтримувалась на рівні 7-10мл/хв.; відстань від сопла розпилювача до поверхні пластини була встановлена експериментальним шляхом і становила 23 см; діаметр отвору сопла, з якого розпилюється розчин, не перевищував 0,5 мм. Повітря використовувалось як газ-носій і подавалося за допомогою компресора переривчасто порціями по 3-4 с для запобігання охолодження поверхні пластини. Процес пульверизації тривав 3-4 хв. при разовому розпиленні протягом 5-7 с. Компресор підтримував тиск повітря приблизно 5 кПа.

Осадження плівок відбувалось на поверхню скляних (4см×4 см) та кремнієвих (Ø 76 мм) пластин.

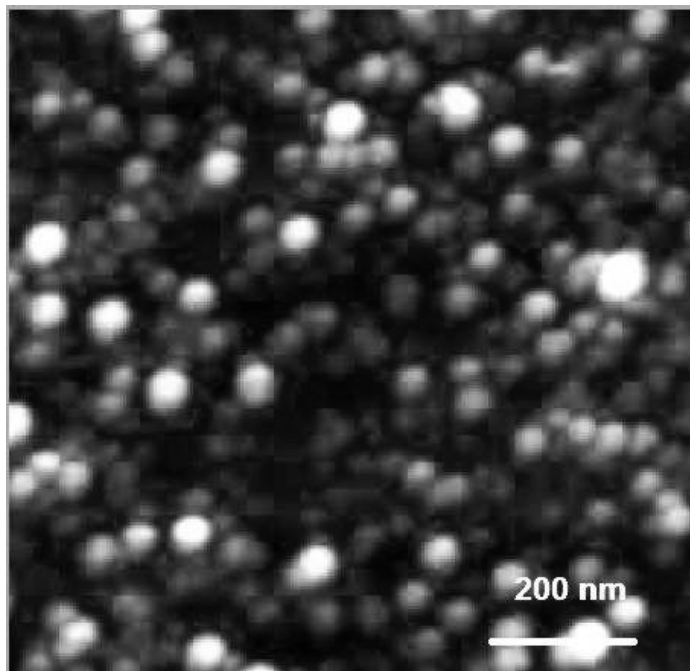


Рис. 5.15. Структура нанокристалів ZnO

На підкладки у вигляді пластин монокристалічного кремнію (КЭФ-18 [100]) наносилися шари, які досліджувалися методом скануючої електронної та атомно-силової мікроскопії. На рис.5.15 показано морфологію отриманих нанокристалів оксиду цинку, які доволі рівномірно розподілені по поверхні.

Щодо скляних підкладок, то для очищення їхньої поверхні від забруднень підкладки спочатку кип'ятили в розчині 100 г $K_2Cr_2O_7$ у 1 л H_2SO_4 , а потім промивали в дистильованій воді. Для очищення поверхневого шару скла від катіонів лужних металів пластини витримували 3 години в 0,5 Н розчині азотної кислоти, а потім відмивали у проточній дистильованій воді та сушили.

Дослідження фазового складу та структурних характеристик ZnO плівок проводилися на установці ДРОН-3М (CuK α випромінювання, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) з графітовим монохроматором у діапазоні $2\theta = 10-90^\circ$. Ідентифікація фазового складу плівок здійснювалася методом порівняння експериментально

встановлених міжплощинних відстаней з даними (Joint Committee on Powder Diffraction Standard - JCPDS, ZnO Card No. 067848).

Спектри пропускання плівок реєструвались за допомогою спектрофотометра Hitachi U-4100 UV-VIS-NIR. Дослідження структури плівок виконувалося з використанням рентгенівського дифрактометра Bruker D8 Advance при кімнатній температурі, з монохроматором CuK_α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Робота прискорювача відбувалась в режимі 40 кВ/35 мА. Поверхневий опір плівок (R_s) вимірювали за допомогою чотиризондового методу з використанням приладу ИУС-3. Товщину плівок ZnO (d) визначали за допомогою профілографа-профілометра Tencor P-10.

Середній розмір зерна нанокристалів ZnO (D) було оцінено за формулою Шеррера [303]:

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$

де k – стала (0,9), λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), B – повна кутова ширина рефлексу на половині висоти максимального з аналізованих максимумів (002 рефлекс при $2\theta=34,41^\circ$).

Рентгено-дифрактометричні дослідження кристалічної структури плівки ZnO (рис.5.16) показали, що вона має полікристалічну природу з гексагональною кристалічною ґраткою типу вюртциту. Головний максимум (002) рентгенограми спостерігається на куті $2\theta=34,41^\circ$ і пов'язаний із переважним ростом кристалів ZnO вздовж c -осі. Максимуми (101), (102) та (103) мають меншу інтенсивність і відповідають кутам $2\theta=36,22^\circ$; $47,49^\circ$ та $62,81^\circ$. Стала ґратки вздовж кристалографічної c -осі в плівці ZnO становила 0,5173 нм.

Середній розмір зерна нанокристалів ZnO (D) дорівнює приблизно 42 нм.

Для опису переважної орієнтації розраховували текстурний параметр, $TC(hkl)$, за допомогою виразу [304]:

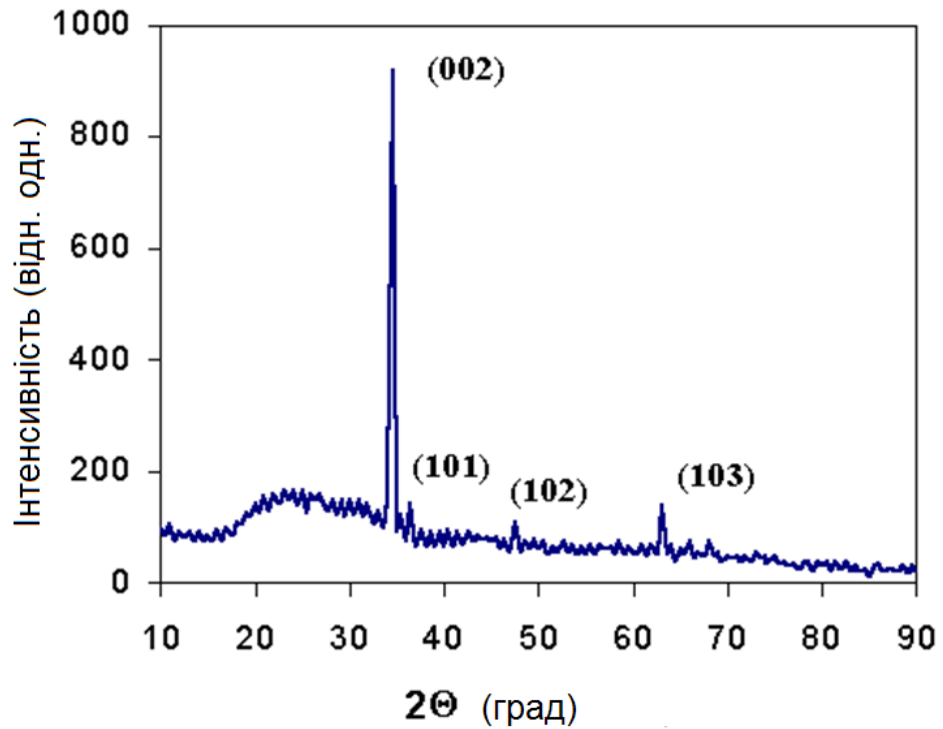


Рис. 5.16. Рентгенограма плівки ZnO, отриманої при температурі 400⁰С

$$TC(hkl) = \left[\frac{I(hkl)}{I^*(hkl)} \right] / \left[\sum_n \frac{I(hkl)}{I^*(hkl)} \right],$$

де $I(hkl)$ та $I^*(hkl)$ – інтенсивності рентгенівської дифракції (hkl) – орієнтації, які були отримані експериментально з урахуванням даних таблиць JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), n – кількість дифракційних максимумів. Значення текстурних параметрів для площин (hkl) становлять: для (002) – 5.2447, для (101) – 0.1394, для (102) – 0.0367, для (103) – 0.0851. Найбільше значення текстурного параметра має площина (002) . Встановлено, що будова плівок відповідає переважно (002) орієнтації. Діаметр зерен становить приблизно 42 нм.

Отже, встановлено, що плівки ZnO, отримані методом спреї-піролізу, мають полікристалічну будову з гексагональною кристалічною ґраткою типу вюртциту. Стала ґратки вздовж кристалографічної c -осі в плівці ZnO становить 0,5173 нм, а середня величина діаметра зерен дорівнює 42 нм.

5.4. Оптичні властивості низькорозмірних плівкових оксидів ZnO, створених за технологією спреї-піролізу

На 5.17 наведено спектри пропускання та поглинання плівки ZnO. Видно, що поглинання спочатку швидко зменшується зі збільшенням довжини хвилі в межах 340-510 нм, а потім цей процес дещо уповільнюється.

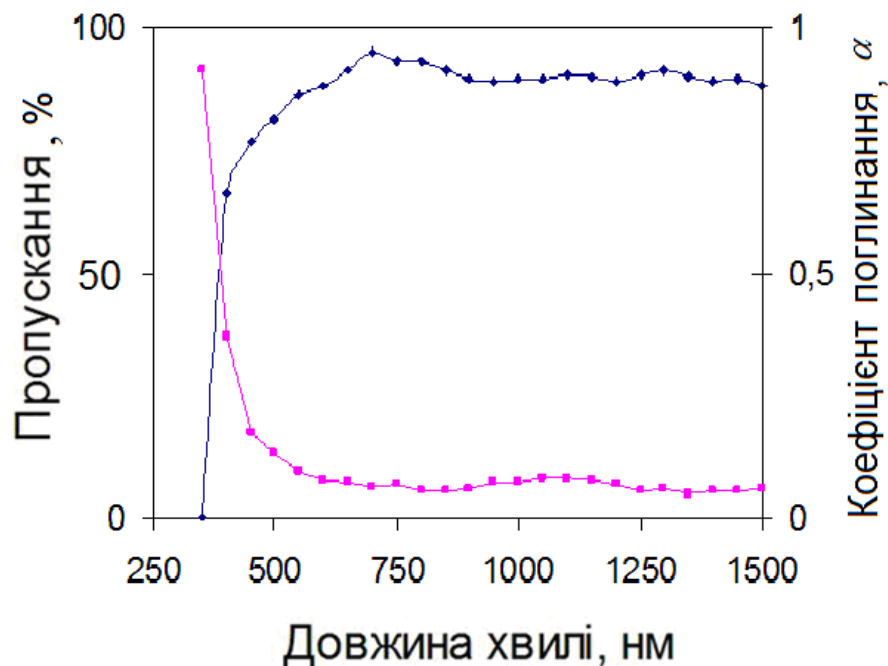


Рис. 5.17. Спектральні залежності пропускання та поглинання плівки ZnO

Пропускання плівки доволі високе (90-96 %) у видимій та інфрачервоній ділянках.

Коефіцієнт оптичного поглинання (α), який був використаний для оцінювання ширини забороненої зони ZnO, розраховується за математичним виразом закону Бюргера-Ламберта: $I=I_0(-\alpha \cdot d)$, де I та I_0 – інтенсивності поглинутого та падаючого світла, відповідно, d – товщина плівки ZnO [305]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

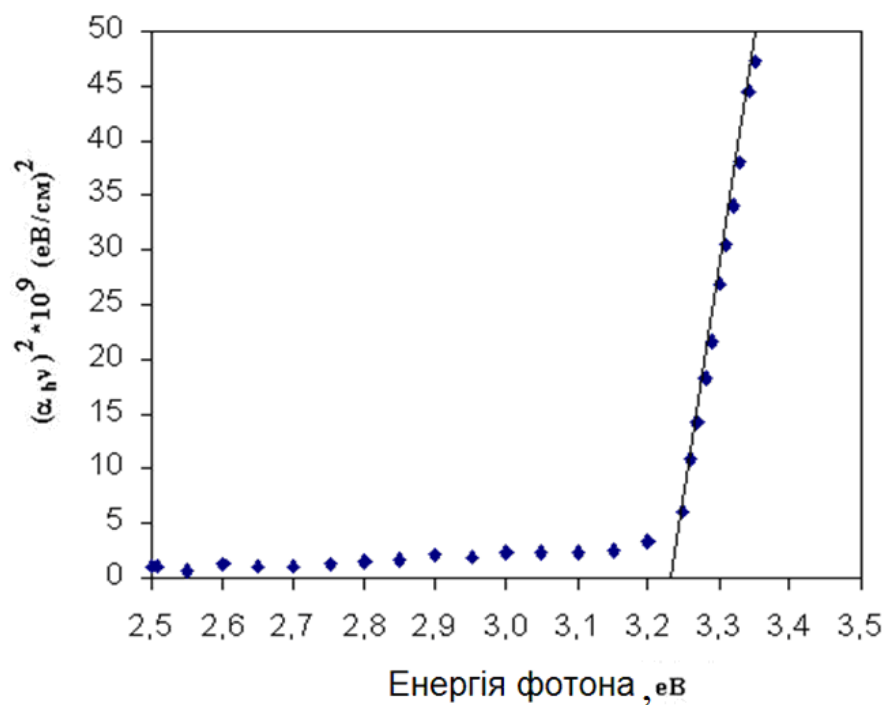


Рис. 5.18. Графік залежності $(\alpha h\nu)^2$ від енергії фотона для плівки ZnO

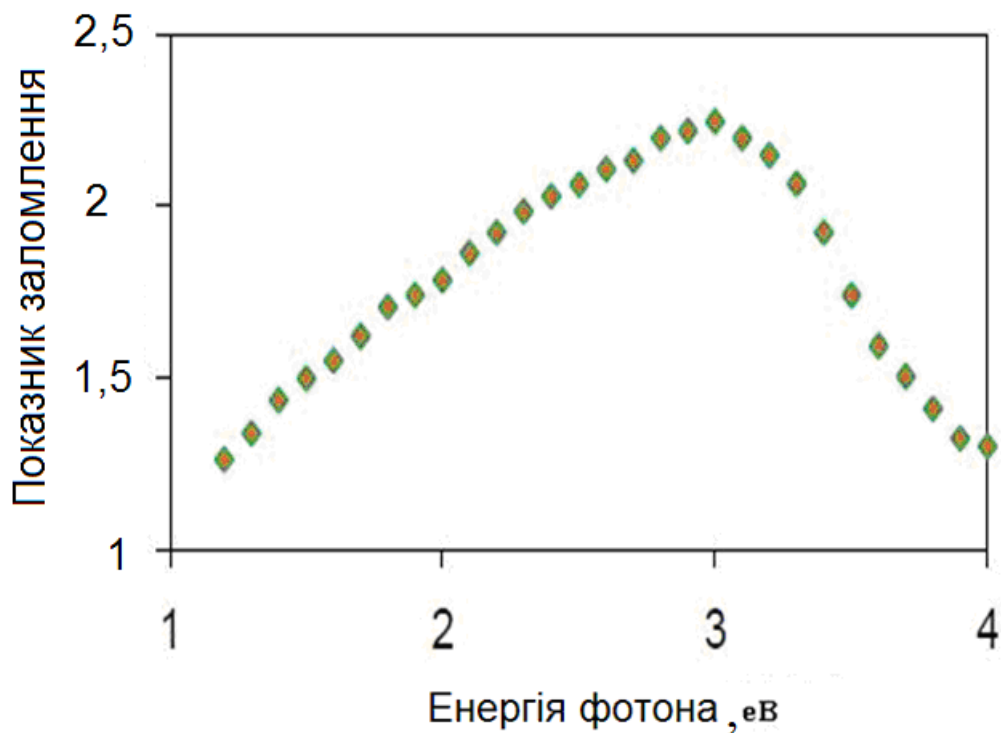


Рис. 5.19. Залежність показника заломлення (n) плівки ZnO від енергії фотона.

Ширина забороненої зони (E_g) ZnO для прямих переходів визначається за допомогою співвідношення [312]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A^*(h\nu - E_g)$$

де A^* – стала, h – стала Планка, ν – частота фотона. Значення забороненої зони було отримане за допомогою екстраполяції відрізка прямої до $(\alpha h\nu)^2=0$ (рис.5.18). Для плівки ZnO завтовшки 124 нм ширина забороненої зони становить 3,23 еВ. Ці результати добре збігаються з даними, наведеними у роботі [306].

Для розрахунку показника заломлення (n) була використана методика побудови дотичних до кривої спектра пропускання [304]:

$$n = \left[N + (N^2 - n_s^2)^{1/2} \right]^{1/2}$$

де $N = \frac{(n_s^2 + 1)}{2} + \frac{2n_s(T_{\max} - T_{\min})}{T_{\max}T_{\min}}$, $n_s = 1,52$ – показник заломлення скла, T_{\min} , T_{\max} – мінімальне та максимальне значення пропускання на визначених довжинах хвиль, відповідно. На рис.5.19 зображено спектральну залежність показника заломлення плівки ZnO. Максимальне значення показника заломлення 2,25 відповідає енергії фотона 2,9 еВ, що підтверджується даними роботи [302].

5.5. Електрофізичні та оптичні властивості низькорозмірних плівкових оксидів ZnO, модифікованих легуванням Al та Sb

5.5.1. Структурні та оптичні властивості плівкових оксидів ZnO, модифікованих легуванням алюмінієм

Нами одержано методом пульверизації плівки ZnO, леговані алюмінієм, та детально вивчено їхні структурні та оптичні властивості.

Аналіз дифрактограм зразків легованих алюмінієм плівок ZnO (рис.5.20) свідчить про зростання піку інтенсивності від орієнтацій (002) та

(101) і зниження піку інтенсивності від орієнтації (100) при концентраціях від 1.5 ат.% до 4.5 ат.% Після досягнення концентрації алюмінію 4.5 ат.% інтенсивності максимумів (100), (002) та (101) практично вирівнюються внаслідок зниження рівня кристалічності плівок ZnO зі збільшенням концентрації алюмінію.

Результати наших досліджень добре узгоджуються з даними інших авторів [307, 308, 309], зокрема підтверджено висновок про переважну орієнтацію (002).

Під час вимірювання опору розтікання було встановлено, що частинки нанесеного шару ZnO погано проводять електричний струм і мають ВАХ «напівпровідникового» типу. Алюміній належить до третьої групи періодичної системи елементів, тому його атоми заміщують атоми Zn^{+2} і діють як донори. Наведені факти схиляють нас до висновку, що низький опір на ділянках між частинками оксиду цинку пояснюється тим, що його шар або дуже тонкий, або майже відсутній.

Спектри оптичного пропускання в залежності від температури підкладки плівок ZnO:Al з концентрацією алюмінію 1% зображені на рис.5.21 у діапазоні довжин хвиль від 350 нм до 1000 нм. Видно, що пропускання зростає зі збільшенням температури.

Також нами встановлено, що пропускання зменшується, якщо концентрація алюмінію в плівках збільшується, що пояснюється розсіянням фотонів на дефектах, утворених легуючими домішками, а також поглинанням фотонів вільними носіями [310, 306].

Для оцінювання ширини забороненої зони спочатку з аналізу спектральних кривих було визначене оптичне пропускання та відбивання і розраховано коефіцієнт поглинання за формулою:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (5.1)$$

В оптичних переходах беруть участь тільки ті фонони, які забезпечують необхідну зміну імпульсу.

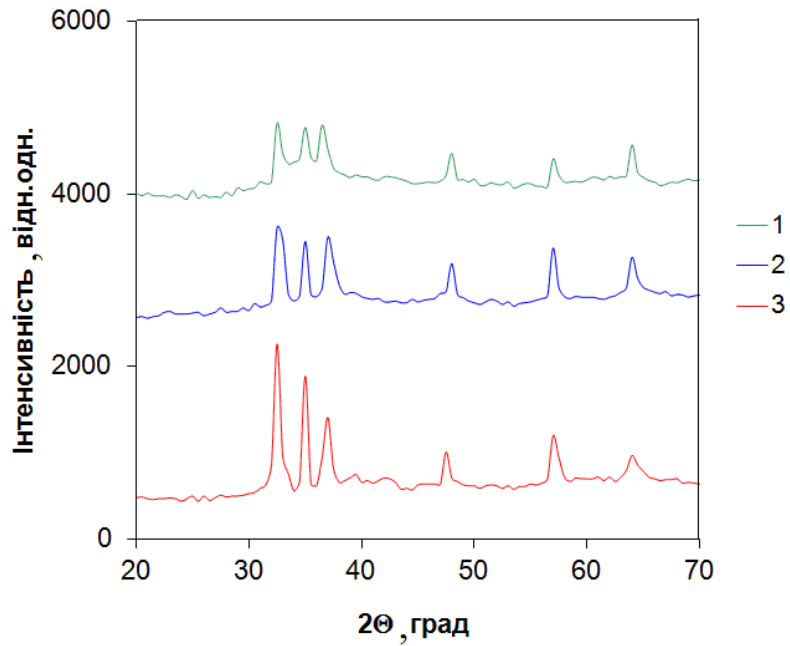


Рис. 5.20. Рентгенівські дифрактограми тонких плівок ZnO:Al, отриманих при температурі підкладок 450⁰С: 1 – [Al]/[Zn] = 4.5 ат.%, 2 – [Al]/[Zn] = 3.0 ат.%, 3 – [Al]/[Zn] = 1.5 ат.%

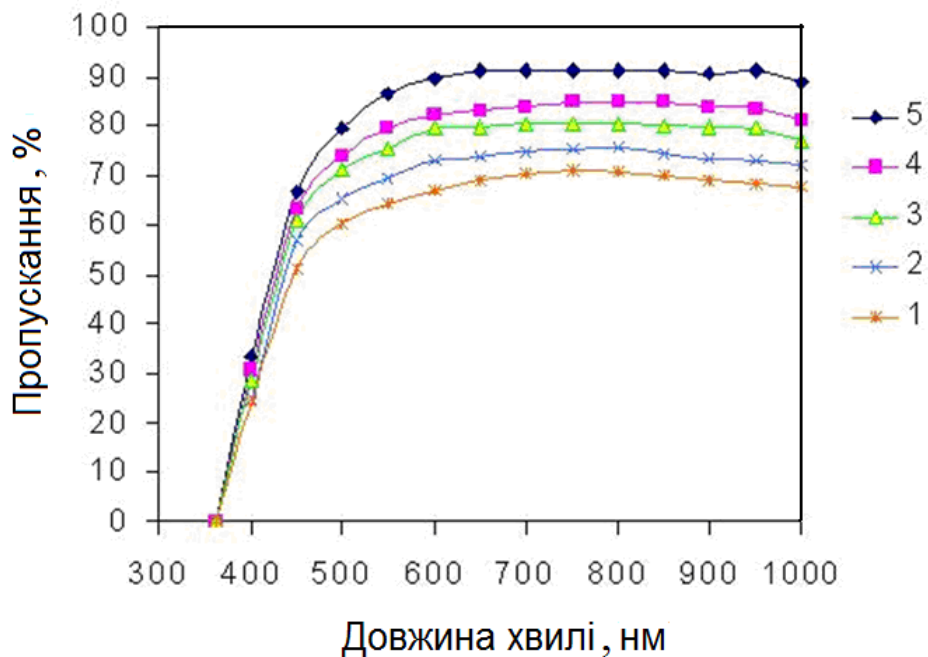


Рис. 5.21. Залежності оптичного пропускання плівок ZnO:Al з концентрацією алюмінію 1% при різних температурах: 1 – 400⁰С, 2 - 450⁰С, 3 – 500⁰С, 4 – 550⁰С, 5 – 600⁰С.

Це поздовжні та поперечні акустичні фонони, кожен з яких має певну енергію. Під час переходу з початкового до кінцевого стану фотон або випромінюється, або поглинається. У випадку непрямих переходів можливі переміщення з будь-якого зайнятого стану валентної зони у будь-який стан зони провідності. Оскільки у випадку $h\nu > E_g + E_p$ можливі переходи, як з випусканням, так і з поглинанням фононів коефіцієнт поглинання можна записати у вигляді:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \propto \frac{(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (0.2)$$

При високих температурах:

$$\alpha(h\nu) \approx \alpha_a(h\nu) \propto (h\nu - E_g + E_p)^2 \quad (0.3)$$

При низьких температурах:

$$\alpha(h\nu) \approx \alpha_e(h\nu) \propto (h\nu - E_g - E_p)^2 \quad (0.4)$$

Для заборонених непрямих переходів між параболічними зонами:

$$\alpha(h\nu) \propto \frac{(h\nu - E_g + E_p)^3}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g - E_p)^3}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (0.5)$$

Як і дозволені переходи, заборонені переходи між параболічними зонами також залежать від температури.

При високих температурах:

$$\alpha(h\nu) \approx \alpha_a(h\nu) \propto (h\nu - E_g + E_p)^3 \quad (0.6)$$

При низьких температурах

$$\alpha(h\nu) \approx \alpha_e(h\nu) \propto (h\nu - E_g - E_p)^3 \quad (0.7)$$

Екстраполяція функції α^n ($n = 2, 2/3, 1/2, 1/3$) до нуля дає величини $E_g - E_p$ та $E_g + E_p$.

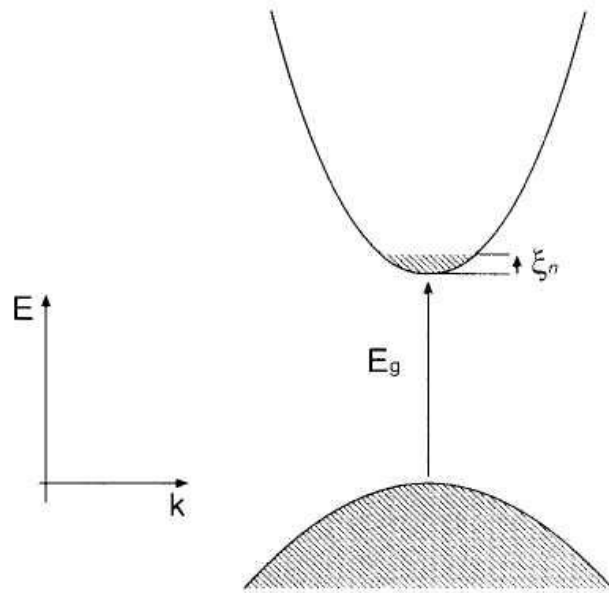


Рис. 5.22. Діаграма залежності енергії від хвильового вектора для сильно легovanого напівпровідника

Для сильно легованих напівпровідників місцезнаходження рівня Фермі в зоні характеризується величиною ξ_n (у матеріалі n -типу – у зоні провідності).

Через те, що стани, розташовані нижче ніж ξ_n , заповнені, власне поглинання, пов'язане з переходами на ці стани, стає неможливим. Отже, край поглинання повинен бути зсунутий в область більших енергій на величину ξ_n (рис.5.22). Зсув краю поглинання, який пов'язаний із заповненням зон, відомий з літератури як «зсув Бурштейна-Мосса» [311].

За допомогою виразу $(ahv)^{2/n} = C (hv - E_g)$, де C – функція, яка залежить від показника заломлення матеріалу, ефективної маси електрона та швидкості променя у вакуумі, можна визначити величину оптичної забороненої зони плівки ZnO:Al. Для плівок ZnO характерні переходи безпосередньо між валентною зоною та зоною провідності, тому $n=1$. На рис.5.23 та рис.5.24 наведено залежності $(ahv)^2$ від hv для плівок ZnO:Al, виготовлених при температурах підкладки 400°C , 500°C і 600°C з концентрацією алюмінію 1% та при температурі підкладки 450°C з концентрацією алюмінію 1.5%, 3.0% і 4.5%, відповідно.

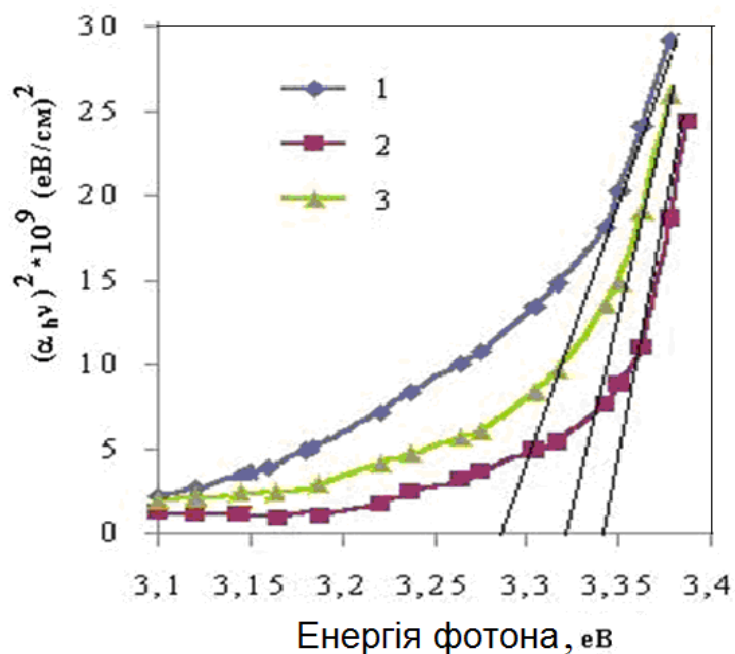


Рис. 5.23. Залежності $(\alpha h\nu)^2$ від енергії фотона для визначення оптичної ширини забороненої зони тонких плівок ZnO:Al з концентрацією алюмінію 1%, виготовлених при температурах: 1 – 400°C, 2 – 500°C, 3 – 600°C

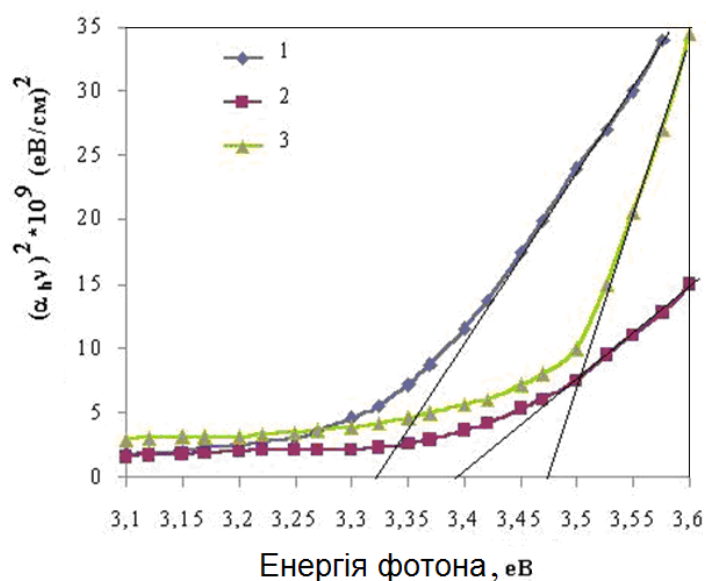


Рис. 5.24. Залежності $(\alpha h\nu)^2$ від енергії фотона для визначення оптичної ширини забороненої зони тонких плівок ZnO:Al, виготовлених при температурі підкладки 450°C з концентрацією алюмінію: 1 – 1,5%, 2 – 3,0%, 3 – 4,5%

Збільшення температури та концентрації алюмінію веде до зростання оптичної ширини забороненої зони [312] (табл. 5.2).

Таблиця 0.2

Дані про оптичну ширину забороненої зони плівок ZnO:Al

T, °C	N _{Al} , ат.%	E _g , eV
450	1.5	3.31
	3.0	3.39
	4.5	3.47
N _{Al} , ат.%	T, °C	E _g , eV
1	400	3.28
	500	3.32
	600	3.34

Отже, нами вперше оцінено величину оптичної забороненої зони плівки ZnO, легованої Al, яка при температурі 450⁰C становить 3,31-3,47 eV залежно від концентрації алюмінію. Збільшення температури від 400 до 600⁰C та концентрації алюмінію від 1,5% до 4,5% призводить до зростання оптичної ширини забороненої зони від 2,5 до 3,5 eV.

5.5.2. Електрофізичні властивості плівкових оксидів ZnO, модифікованих легуванням алюмінієм

У Таблиці 5.3 наведено результати вимірювання поверхневого опору плівок ZnO, виготовлених при різних температурах підкладки. Видно, що поверхневий опір спочатку зменшується, а потім збільшується зі зростанням температури, що, на нашу думку, пояснюється накопиченням доволі значної частки полікристалічної фази у складі плівки.

Оскільки алюміній належить до третьої групи періодичної системи елементів, його атоми заміщують атоми Zn⁺² і діють як донори [313]. Вимірювання підтвердили, що виготовлені плівки мають провідність

n-типу. Низький електричний опір плівок ZnO:Al можна пояснити не тільки підвищеною концентрацією електронів, але й нестехіометрією складу. Висока ефективність легування, за даними [306], досягається, коли іонні радіуси легуючої домішки дорівнюють іонному радіусу Zn⁺² або менші від нього. В нашому випадку іонні радіуси Zn⁺² та Al⁺³ становлять 0,083 нм та 0,053 нм, відповідно [314].

Таблиця 0.3

Зміна поверхневого опору (R_s , Ом/□) плівок ZnO завтовшки 424 нм, отриманих при температурах від 300⁰С до 450⁰С методом пульверизації.

T, °C	300	350	400	450
R_s , Ом/□	$1,8 \cdot 10^6$	$6,8 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^5$	$9,6 \cdot 10^5$

На рис.5.25 зображено залежності питомого опору плівок ZnO:Al завтовшки 400 нм, осаджених при температурах 400⁰С, 450⁰С, 500⁰С, 550⁰С, 600⁰С при рівнях легування від 0.5 ат.% до 5 ат.%. Значення питомого опору плівок ZnO:Al становлять 1,5 Ом·см – $1,7 \cdot 10^{-2}$ Ом·см.

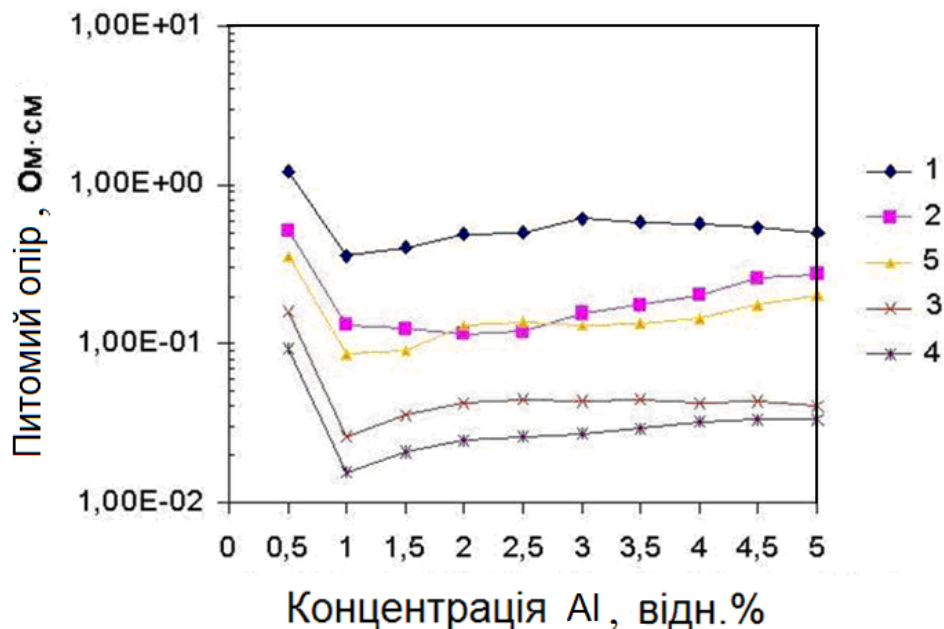


Рис. 5.25. Залежності питомого опору плівок ZnO:Al від концентрації алюмінію при різних температурах: 1 – 400⁰С, 2 – 450⁰С, 3 – 500⁰С, 4 – 550⁰С, 5 – 600⁰С

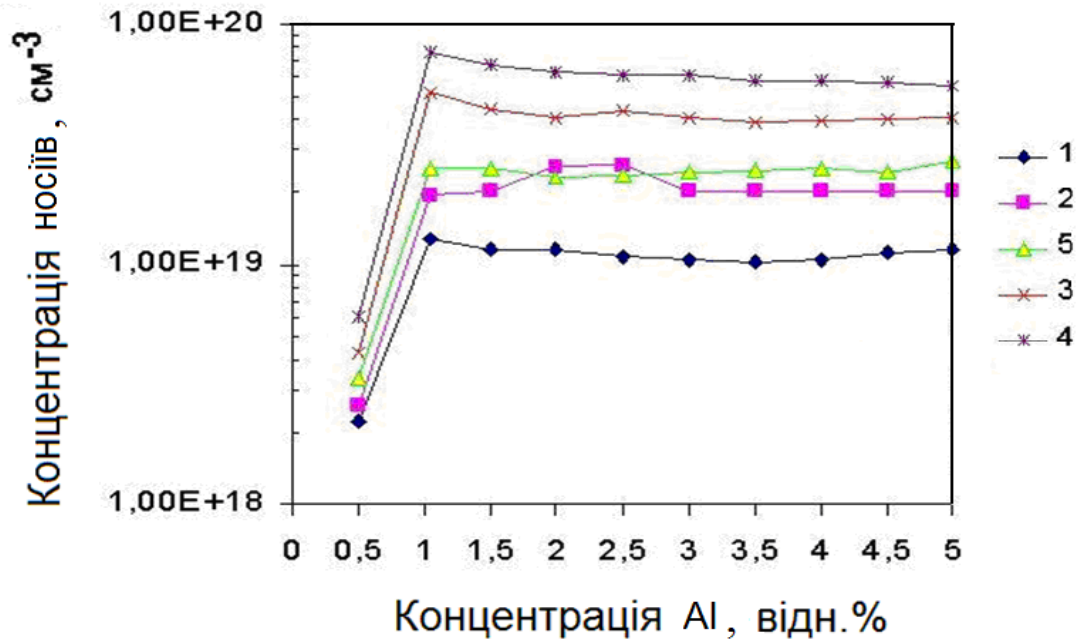


Рис. 5.26. Залежності концентрації носіїв заряду в плівках ZnO:Al від концентрації алюмінію при різних температурах: 1 – 400°C, 2 – 450°C, 3 – 500°C, 4 – 550°C, 5 – 600°C

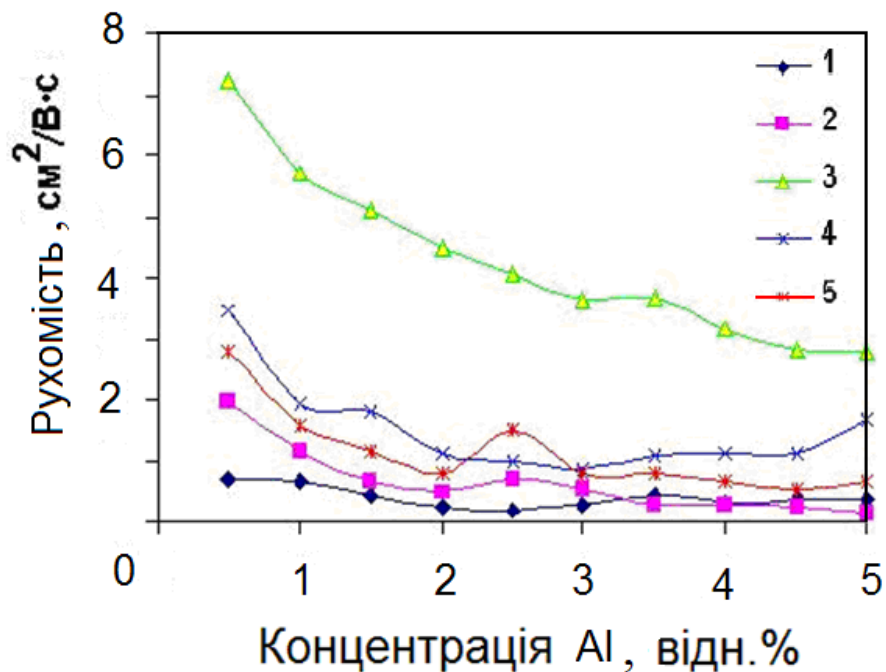


Рис.5.27. Залежності рухливості носіїв заряду в плівках ZnO:Al від концентрації алюмінію при різних температурах: 1 – 400°C, 2 – 450°C, 3 – 500°C, 4 – 550°C, 5 – 600°C.

Значення критерію якості плівок ZnO:Al

T, °C	Концентрація N _{Al} , ат.%	Поверхневий опір R _s , Ом/□	Пропускання Tr, %	Показник якості Φ _{ТС} , Ом ⁻¹
400	1	9.5×10 ³	71	3.25×10 ⁻⁶
450		3.2×10 ³	74	1.52×10 ⁻⁵
500		7.50×10 ²	79	1.35×10 ⁻⁴
550		4.25×10 ²	82	3.23×10 ⁻⁴
600		2.12×10 ³	91	1.83×10 ⁻⁴
400	1.5	10 ⁴	74	4.92×10 ⁻⁶
450		3.75×10 ³	78	2.22×10 ⁻⁵
500		7.50×10 ²	83	2.07×10 ⁻⁴
550		6.0×10 ²	88	4.64×10 ⁻⁴
600		3.50×10 ³	95	1.71×10 ⁻⁴

Найменші значення питомого опору мають плівки, які були виготовлені при температурі 550⁰C та концентрації алюмінію 1%.

З результатів, представлених на рис.5.26 та рис.5.27, видно, що концентрація носіїв заряду впливає не тільки на питомий опір, але й на рухливість. Леговані алюмінієм плівки мають менший розмір кристалітів ($\delta = 21\text{-}28$ нм) порівняно з нелегованими ($\delta = 42$ нм). Це можна пояснити різницею іонних радіусів Zn⁺² та Al⁺³, розсіянням на дефектах структури, а також сегрегацією домішок на межах зерен і локалізацією алюмінію в міжвузельних станах [312, 302].

Дані про показники якості для деяких експериментальних зразків зібрані в Таблиця 0.4.

Для аналізу показників якості плівок використовувалася методика, описана в другому розділі дисертації. Найкраще значення показника якості плівки оксиду цинку завтовшки 424 нм, виготовленої при температурі

підкладки 400°C , становить $2,217 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}$. Найякісніші плівки були леговані алюмінієм.

5.5.3. Структурні, оптичні та електричні властивості плівкових оксидів ZnO, модифікованих легуванням сурмою

Для утворення плівок ZnO використовувався розчин 0,15 М ацетату цинку $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ в ізопропіловому спирті та дистильованій воді. Легування плівок здійснювали додаванням у розчин трихлористої сурми (SbCl_3) і наступним нанесенням шару цієї суміші за допомогою вже описаного у попередніх розділах лабораторного пристрою для пульверизації. Концентрація сурми (N_{Sb}) змінювалась від 0 до 10 ваг. %.

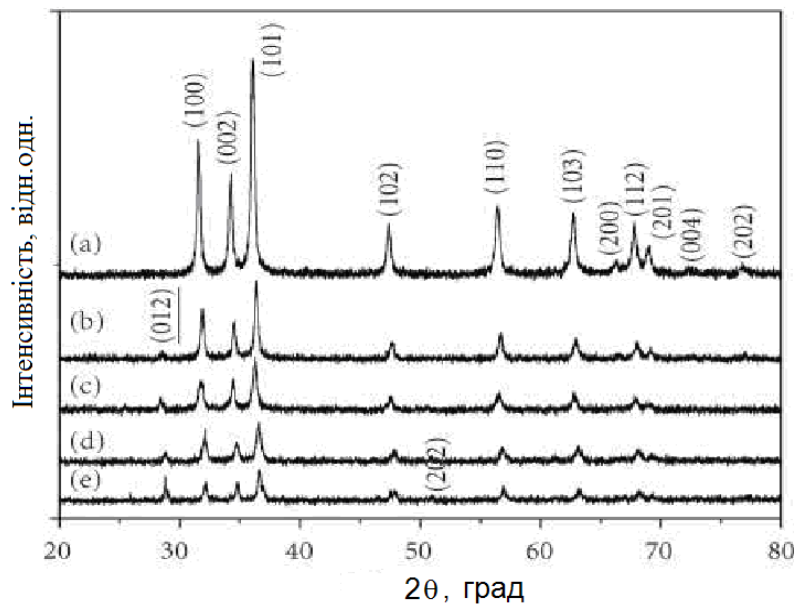


Рис. 5.28. Рентгенівські дифрактограми тонких плівок $\text{ZnO}:\text{Sb}$, отриманих при температурі підкладок 350°C : а – ZnO , б – $[\text{Sb}]/[\text{Zn}] = 1,5 \%$, с – $[\text{Sb}]/[\text{Zn}] = 3,0 \%$, д – $[\text{Sb}]/[\text{Zn}] = 4,5 \%$, е – $[\text{Sb}]/[\text{Zn}] = 10 \%$

За даними рентгенівських досліджень, отримані при кімнатній температурі нанострижні належать до фази ZnO зі структурою вюртциту. Аналіз дифрактограм зразків плівок ZnO, легованих сурмою (рис. 5.28), свідчить про загальне зменшення інтенсивності від кристалітів з орієнтацією

(002), (100) і (101) та збільшення її від кристалітів орієнтації (101), що однозначно пояснюється залежністю від концентрації сурми.

За даними растрової електронної мікроскопії отримані зразки являють собою нанострижні, завдовжки до 2 мкм і діаметром приблизно 50 нм. Електронна дифракція з окремого наностержня має точкову картину та відповідає структурі оксиду цинку.

За допомогою виразу $(\alpha h\nu)^{2/n} = C(h\nu - E_g)$, де C – функція, яка залежить від показника заломлення матеріалу, ефективної маси електрона та швидкості променя у вакуумі, можна визначити величину оптичної забороненої зони плівки ZnO:Sb. Для плівок ZnO характерні переходи безпосередньо між валентною зоною та зоною провідності, тому $n=1$. Показано, що такий механізм пояснюється високою концентрацією носіїв заряду в плівці.

Величину оптичної ширини забороненої зони визначено за допомогою екстраполяції прямої до перетину з віссю енергії фотона.

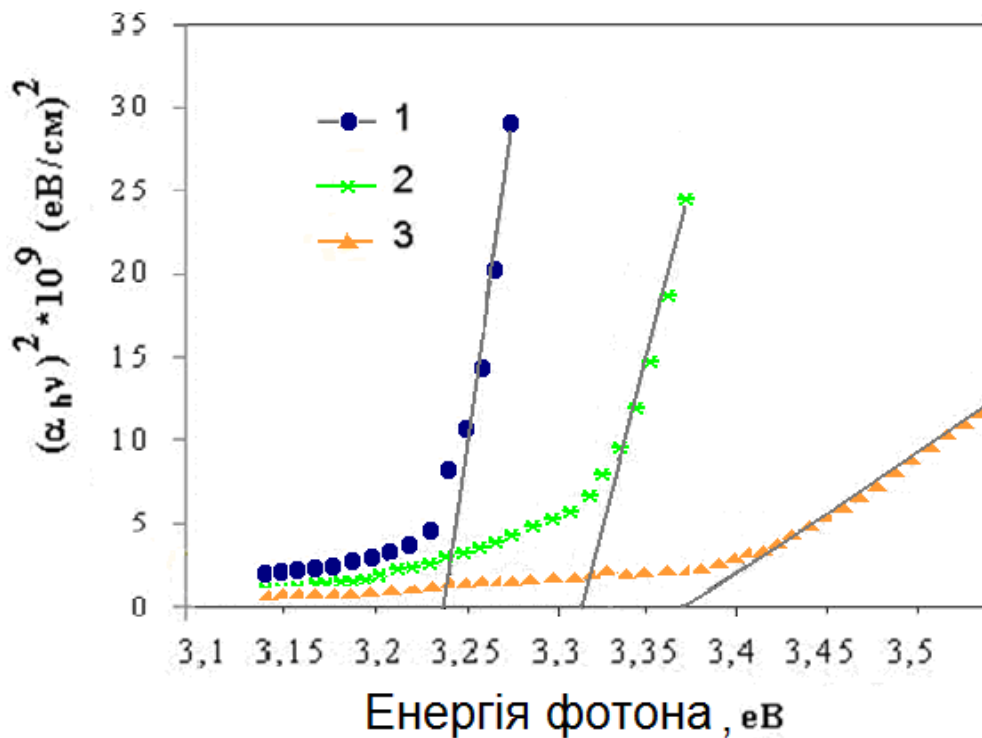


Рис. 5.29. Залежності $(\alpha h\nu)^2$ від енергії фотона для визначення оптичної ширини забороненої зони тонких плівок ZnO:Sb, виготовлених при температурі підкладки 350°C з концентрацією сурми: 1 – 4,5 %, 2 – 3,0 %, 3 – 1,5 %

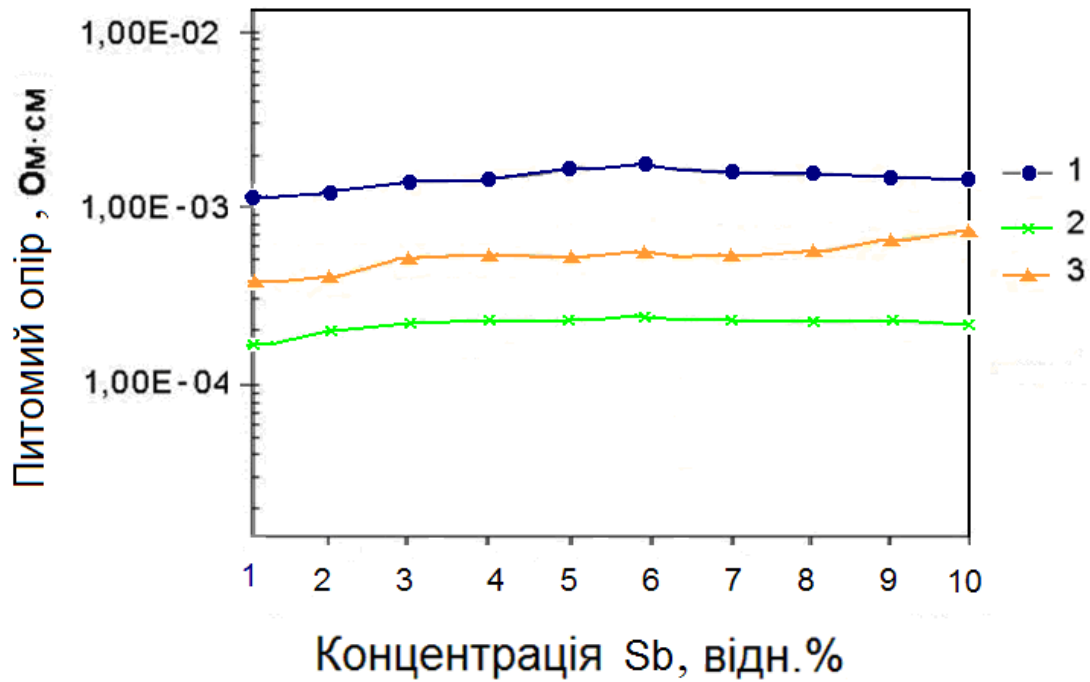


Рис. 5.30. Залежності питомого опору плівок ZnO:Sb від концентрації алюмінію при різних температурах підкладок: 1 – 400⁰C, 3 – 500⁰C, 5 – 600⁰C

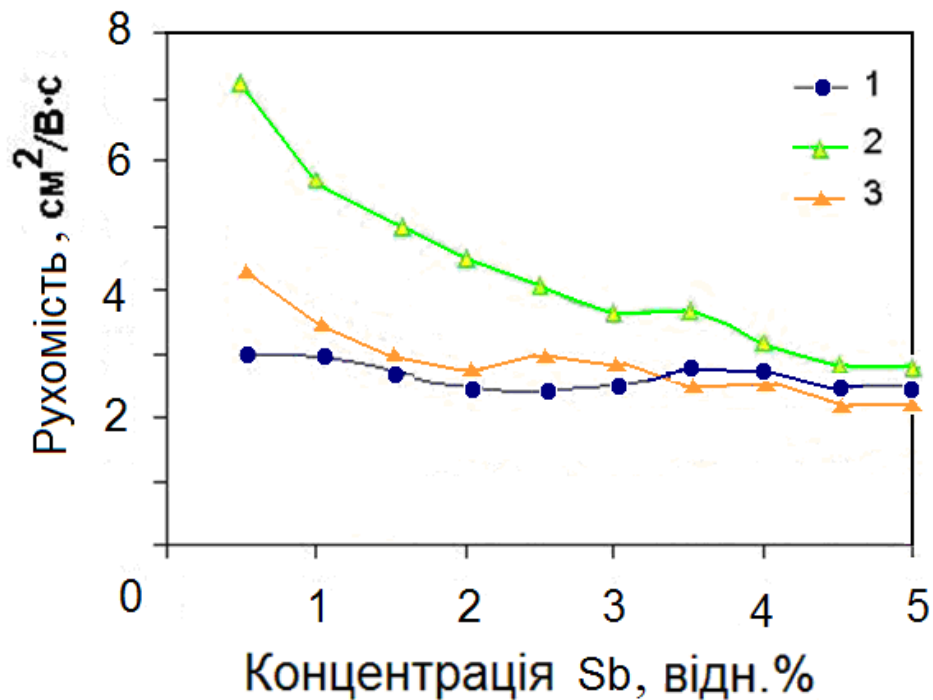


Рис.5.31. Залежності рухливості носіїв у плівках ZnO:Sb від концентрації алюмінію при різних температурах підкладок: 1 – 400⁰C, 2 – 500⁰C, 3 – 600⁰C.

На рис. 5.29 наведено залежності $(ah\nu)^2$ від $h\nu$ для плівок ZnO:Sb, виготовлених при температурах підкладки 400°C з концентрацією сурми: а – 1, 5 %, б – 3.0 %, с – 4, 5.0 %, д – 10.0 %. Збільшення температури та концентрації сурми призводить до зростання оптичної ширини забороненої зони.

Розрахована оптична ширина забороненої зони залежно від рівня легування сурмою знаходилась у межах 3,25-3,35 eV [315]

Висновки до розділу 5

1. Встановлено залежність розміру утворених кристалітів, які були отримані методом спреї-піролізу при легуванні фтором тонких плівок SnO_2 , від концентрації фтору. Частинки SnO_2 , отримані цим методом, зберігають розміри та форму. Коалесценція для малих зародків характеризується зменшенням повної площі проекції зародків і збільшенням їхньої висоти. Зародки з чітко вираженими кристалографічними формами під час зрощення округлюються. Збільшення швидкості осадження призводить до збільшення швидкості зародкоутворення та утворення дрібних острівців. Збільшення температури підкладки приводить до збільшення розміру критичного зародка.

2. Розроблено технологію модифікування структури тонкої плівки SnO_2 легуванням фтором методом спреї-піролізу. Встановлено, що збільшення у плівках SnO_2 концентрації іонів фтору збільшує розупорядкування ґратки, утворюючи локальні рівні захоплення носіїв, за рахунок заміщення аніонів O^{2-} , збільшення швидкості осадження зумовлює збільшення швидкості зародкоутворення й утворення дрібніших острівців, а збільшення температури підкладки призводить до збільшення розміру критичного зародка. Показано, що завдяки подібності іонних радіусів фтору та кисню отримані плівки мають значення поверхневого опору $1,85 \text{ Ом/кВ}$, питомого опору $2,4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Рухливість і концентрація носіїв становлять $37 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ та $5\cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ відповідно, при концентрації фтору 5 ваг. % і температурі осадження 460°C .

Завдяки покращенню оптичного пропускання 85% у діапазоні хвиль 700–1100 нм плівки використовувались як антивідбивні покриття для сонячних елементів, які забезпечили ефективність КПД 16%.

3. Розроблено технологію модифікування структури тонкої плівки SnO₂ легуванням сурмою. Вперше встановлено, що збільшення в плівках SnO₂ концентрації сурми приводить до досягнення межі розчинності Sb⁵⁺ у кристалічній ґратці діоксиду олова, що зумовлює збільшення швидкості зародкоутворення й утворення дрібніших острівців, а збільшення температури підкладки призводить до збільшення розміру критичного зародка. Показано, що мінімальні значення поверхневого та питомого опорів становили 2,7 Ом/см та 3,5 Ом·см відповідно. Рухливість і концентрація носіїв заряду становить 18 см²/(В·с) і 2·10²⁰см⁻³ відповідно. При концентрації сурми 1,8 ваг. % та температурі осадження 440 °С максимальне пропускання плівок становило 73% при температурі осадження 320 °С на довжині хвилі 825 нм.

4. Розроблено технологію отримання плівки ZnO методом спреї-піролізу з водно-спиртового розчину 0,15М ацетату цинку, що має полікристалічну природу з гексагональною кристалічною ґраткою типу вюрциту, стала ґратки вздовж кристалографічної с-осі становить 0,5173 нм, середній розмір діаметра зерен – 42 нм. Ширина забороненої зони становить 3,23 еВ. Показано, що використання плівки у видимій та інфрачервоній ділянці можливе завдяки оптичному пропусканню 90–96% та критерію якості плівки 2.2·10⁻⁶Ом⁻¹.

6. Розроблено технологію модифікування структури плівки оксиду ZnO, легованої алюмінієм. Вперше було визначено величину оптичної забороненої зони плівки, яка становила 3,31–3,47 еВ. Зростання оптичної ширини забороненої зони залежить від збільшення температури та концентрації алюмінію, що пов'язано з переходами безпосередньо між валентною зоною та зоною провідності та зсувом краю поглинання в напрямку більших енергій, а подальше збільшення свідчить про зниження

рівня кристалічності плівок. Показано, що плівки ZnO, леговані алюмінієм, із забороненою зоною завширшки 3,32 eV мають найменше значення питомого опору $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, рухливість носіїв $1,8 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при концентрації алюмінію 1 ваг. % та температурі осадження $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Оптичне пропускання в межах 90–96% у видимій та інфрачервоній ділянці забезпечує застосування плівок як прозорих і буферних шарів у тонкоплівкових сонячних елементах.

7. Отже, нами отримані значення питомого опору плівок ZnO:Sb у межах $1,5 \text{ Ом} \cdot \text{см} - 1,7 \times 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Найменші значення питомого опору належать плівкам, виготовленим при температурі $550 \text{ }^\circ\text{C}$ та концентрації алюмінію 1%. Кількість носіїв заряду впливає не тільки на питомий опір, але й на рухливість. Леговані алюмінієм плівки мають менший розмір кристалітів ($\delta = 21-28 \text{ нм}$) ніж нелеговані ($\delta = 42 \text{ нм}$). Це можна пояснити різницею іонних радіусів Zn^{+2} та Al^{+3} , дефектами структури, сегрегацією домішок на межах зерен та локалізацією алюмінію в міжвузельних станах.

РОЗДІЛ 6. ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНОСТІ МОДИФІКОВАНИХ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ПРИЛАДОВИХ СТРУКТУР

6.1. Дослідження електролюмінесцентних властивостей низькорозмірних світловипромінювальних структур, модифікованих пористим кремнієм

Незважаючи на значний об'єм досліджень з вивчення різних властивостей пористого кремнію, ще недостатньо вивчено та зроблено на шляху його безумовно перспективного використання в якості люмінесцентного матеріалу для виробництва світловипромінювальних приладів.

Проблема полягає в тому, що, хоча максимальний досягнутий зовнішній квантовий вихід інтенсивності фотолюмінесценції окремих зразків є задовільним і становить майже 10%, ефективність електролюмінесценції замала для практичного застосування структур ПК в оптоелектроніці. До того ж, якість світловипромінювальних діодів помітно залежить від стабільності люмінесценції, механічних і термічних властивостей пористого кремнію та особливостей конструкції, яка не завжди сприяє підвищенню коефіцієнту інжекції носіїв заряду.

Тому є сподівання, що поглиблене дослідження люмінесцентних характеристик світловипромінювальних структур на ПК допоможе відкрити шляхи до створення оптичних інтегральних схем з тривимірною інтеграцією.

Під час проведення досліджень нами були використані в якості підкладок для нанесення шарів ПК пластини монокристалічного кремнію, вирощеного методом Чохральського, *p*-типу провідності, леговані бором, з питомим опором 10 Ом·см, діаметром 76 мм, завтовшки 380 мкм та з кристалографічною орієнтацією поверхні (100). Хімічна обробка пластин

здійснювалася в перекисно-кислотній ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$) та перекисно-аміачній ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$) сумішах. Потім пластини промивались у деіонізованій воді та висушувались у центрифугі Плівки SiO_2 товщиною 0,6 мкм отримували термічним оксидуванням кремнію в атмосфері сухий-вологий-сухий кисень з використанням дифузійної системи СД.ОМ-3/100-003. Для створення емітерних ділянок завдовжки 1,1 см, завширшки 5,5 мкм, просторово розподілених на відстані 30 мкм, застосовувалась лінія фотолітографії „Лада-125”. Іонна імплантація миш'яку з енергією 160 кеВ та дозою $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ здійснювалася в установці іонної імплантації УЛІ.П-200. Після іонної імплантації відбувався термічний відпал при температурі 1000°C для створення *p-n* переходу на глибині від 0,4 до 30 нм. Поверхневий опір n^+ -шару становив 30 м/кв. Після хімічної обробки та сушіння тильна поверхня піддавалась імплантації бору з енергією 150 кеВ та дозою 10^{15} см^{-2} з наступним відпалом при температурі 1000°C . Металеве суцільне покриття на тильному боці пластин утворювалось методом магнетронного напилення алюмінієвої плівки в системі „Оратория-2М” під тиском $7 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$ з відпалом при температурі 550°C протягом 15 хвилин. Підготовлені в такий спосіб пластини розрізались на прямокутні зразки площею $1,2 \times 1,2 \text{ см}^2$, частина яких (експериментальні зразки) розміщувалась у спеціальному тримачі на дні електролітичної ванни, що забезпечувала надійний захист металізованого шару та притискного контакту від електроліту. Електролітичне анодування відбувалось за відсутності освітлення, в спеціальному пристрої, описаному у першому розділі.

В експериментах використовувались 20% фтористоводнева кислота, деіонізована вода та 96% етиловий спирт. Наявність спирту в складі електроліту деякою мірою сприяє усуненню молекул водню, які утворюються на поверхні ПК під час анодування. У якості катоду було використано платиновий дріт діаметром 0,3 мм.

Тривалість анодування становила від 20 хвилин, а густина струму – від 20 мА/см^2 . Однорідність шару пористого кремнію забезпечувалась

відповідною формою та розташуванням електрода, а також інтенсивним перемішуванням електроліту. Після проведення анодування експериментальні та звичайні (без анодування) зразки промивались у спирті та піддавались вакуумуванню. Металеві контакти круглої форми діаметром 1,3 мм та завтовшки 0,6 мкм утворювались на фронтальному боці крізь маску за допомогою магнетронного напилення алюмінію та наступного відпалу. Контактні виводи до алюмінію з обох боків зразків приварювались на установці ультразвукового зварювання УСЗ.П-01.

Пористість шарів ПК становила 45-75%, а густина – 1,6-1,9 г/см³. Товщина шарів ПК вимірювалась методом косоного шліфа під кутом 5° і становила від 2 до 35 мкм.

Структура поверхні досліджувалась за допомогою атомно-силового мікроскопа Nanoscope 3 в “tapping” моді (амплітудному та фазовому режимах) (Рис. 6.1). Розміри нанокристалів кремнію за даними вимірювання спектрів комбінаційного розсіяння світла становили 2,5-5 нм [316].

Статичні вольт-амперні характеристики вимірювались за відсутності освітлення відповідно до методики, викладеної в роботі [14].

На Рис. 6.2 наведено вольт-амперні характеристики зразків пористого кремнію завтовшки 35 мкм. Видно, що вольт-амперна характеристика звичайних зразків (Рис. 6.2, 2) має майже симетричний вигляд та розташована на ділянці невеликих значень струмів (10^{-7} - $7 \cdot 10^{-6}$ А).

Експериментальні зразки мали доволі високий коефіцієнт інжекції. Основна частина струму інjektується крізь перехід n^+ -ПК, незважаючи на значну площу контакту метал-ПК. Форма вольт-амперних характеристик експериментальних зразків не залежить від товщини ПК. Оскільки величина струму була більшою в експериментальних зразках з малою товщиною ПК, спектри люмінесценції вимірювались нами на зразках ПК завтовшки від 2 мкм до 4,5 мкм.

Електролюмінісценція спостерігалась на звичайних та експериментальних зразках неозброєним оком у темряві. Значення поданих

струмів при цьому для звичайних зразків були вищими принаймні втричі. Спектри інтенсивності електролюмінесценції та фотолюмінесценції, виміряні на всіх експериментальних зразках, мали майже однакову форму, на них спостерігався короткохвильовий зсув максимумів електролюмінесценції (Рис. 6.3), який підтверджує те, що випромінювання є наслідком рекомбінації носіїв у ПК.

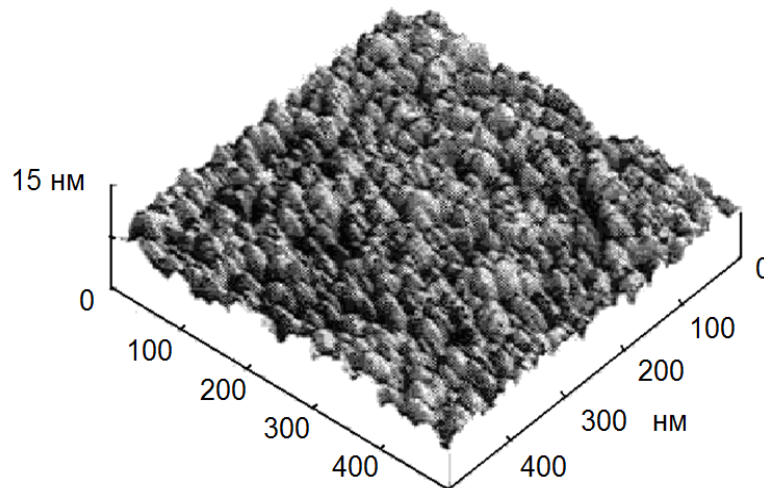


Рис. 6.1. Морфологія поверхні зразка пористого p - кремнію, виготовленого в електроліті з 20 % HF.

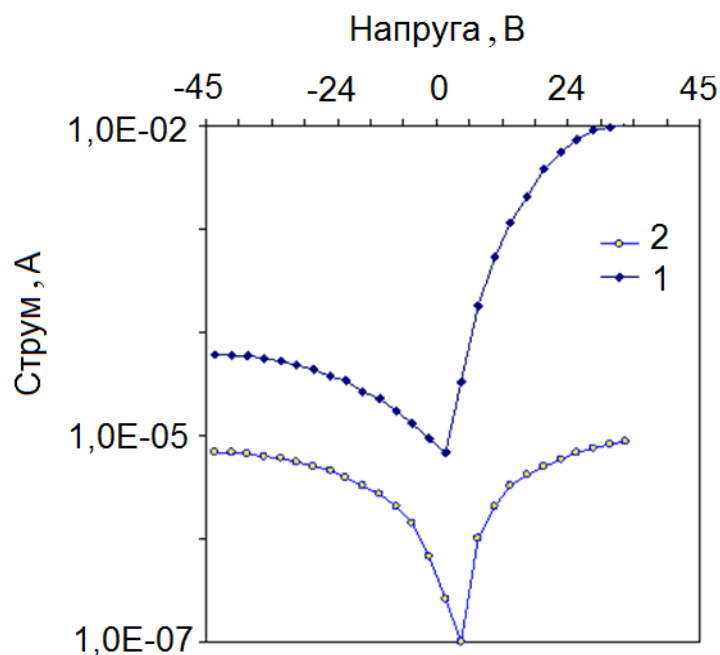


Рис. 6.2. Вольт-амперні характеристики експериментального (1) та звичайного (2) зразків.

Наявність смуг з n^+ -шарами сприяє підвищенню зовнішньої квантової ефективності [317]. Електролюмінісценція стає видимою при густині струму, близькій до 1 А/см^2 . На звичайних зразках площа випромінювання має форму круга. На експериментальних зразках випромінювання поширюється від усієї імплантованої ділянки, але значна кількість світлових плям розташована на периферії імплантованої ділянки.

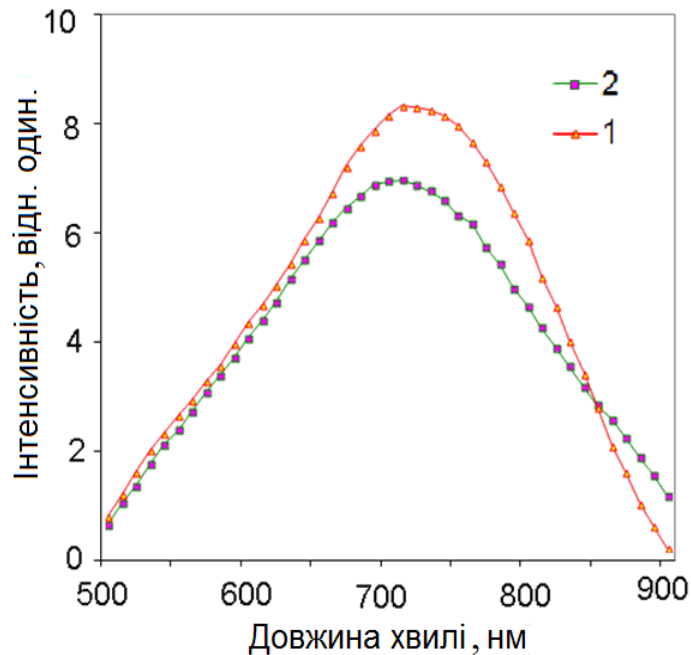


Рис. 6.3. Спектри інтенсивності електролюмінісценції (1) та фотолюмінесценції (2) світловипромінювальної структури.

Для пояснення результатів скористаємось енергетичною зонною діаграмою для звичайної структури, яка наведена в роботі [224]. У попередніх роботах не було виявлено залежності параметрів бар'єра Шотткі метал-ПК від типу металу, що пов'язано з фіксацією рівня Фермі внаслідок великої кількості поверхневих електронних станів. Це дозволяє нехтувати вигином зон ПК на межі метал-ПК, а також розглядати контакт Al-ПК як омичний. Електрони інжектуються з металу на центри захоплення в забороненій зоні ПК. Далі вони одержують енергію, достатню для руху до станів у зоні провідності. Наслідком цього є симетрична ВАХ (Рис. 6.2, крива 2) та значення струму (приблизно $0,65 \text{ А}$) при появі видимої електролюмінісценції.

В експериментальних зразках перехід n^+ -Si – ПК працює як звичайний гетероперехід, тобто електрони інжектуються безпосередньо в зону провідності. Це стає можливим тому, що межа n^+ -Si – ПК має меншу кількість дефектних центрів ніж межа Al-ПК. Більшу ефективність інжекції (Рис. 6.2, крива 1) можна пояснити кращими здатностями переносу електронів між станами в зоні провідності. Цією моделлю можна пояснити підвищення квантової ефективності на експериментальних зразках, припускаючи, що електрони інжектуються на стани в забороненій зоні, звідки вони рекомбінують з випромінюванням.

6.2. Дослідження електрофізичних властивостей низькорозмірних транзисторних структур, модифікованих пористим кремнієм

6.2.1. Моделювання механізму керування коефіцієнтом підсилення транзистора з квазінейтральною базою

Підвищення ступеня інтеграції мікросхем та покращення їхніх частотних властивостей потребують вдосконалення транзисторних структур, які входять до їх складу в якості активних елементів. Зазначену проблему можна вирішити, створюючи в цих структурах доволі вузьку квазінейтральну базу із заданим градієнтом концентрації легуючих домішок і високолегований емітер [105, 318].

Для цього ми поставили за мету здійснити моделювання впливу прямого зсуву емітер – база (U_{EB}) на величину густини вбудованого заряду Q_B та на коефіцієнт підсилення за струмом транзистора з шириною бази, яка не перевищує 0,5 мкм. Під час виготовлення транзисторів потрібно контролювати густину вбудованого заряду основних носіїв у квазінейтральній базі

$$Q_B = q \int_0^{x_B} N_{aB}(x) dx \quad (6.1)$$

де q – заряд електрона, $N_{aB}(x)$ – концентрація акцепторних домішок у базі, x_B – ширина квазінейтральної області бази. Відомо, що чим меншим буде вбудований заряд, тим більшою буде величина струму при фіксованій напрузі зсуву [319].

З рівняння (6.1) випливає, що величина Q_B залежить від закону розподілу акцепторних домішок $N_{aB}(x)$ у базі та її ширини. У роботі [320] доведено, що Q_B не залежить від прямого зсуву емітер–база, якщо ширина бази перевищує 0,5 мкм.

Розглянемо n - p - n біполярний транзистор, виготовлений методом подвійної дифузії. На Рис. 6.4 наведено розподіл концентрацій легуючих домішок у такій транзисторній структурі.

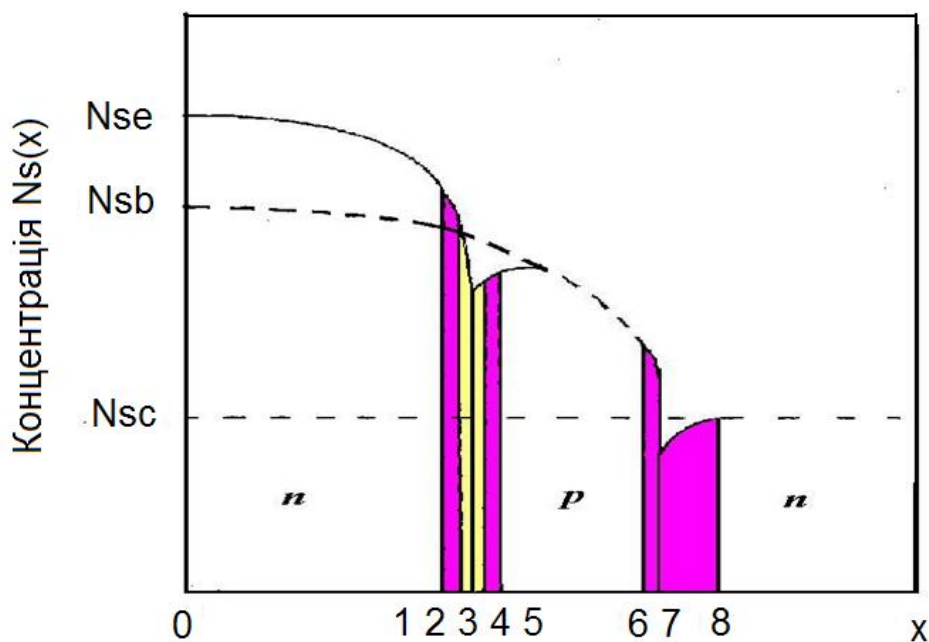


Рис. 6.4. Розподіл концентрацій легуючих домішок у транзисторній структурі (де 1– X_{E01} ; 2– X_{E1} ; 3– X_E ; 4– X_{E2} ; 5– X_{E02} ; 6– X_{C01} ; 7– X_C ; 8– X_{C02}).

Внаслідок нерівномірного розподілу домішок в базі існують потоки електронів і дірок, спрямовані назустріч один одному. Вони створюють електричне поле в базі, яке прискорює рух інжектованих носіїв заряду від

емітера до колектора. Припустимо, що колектор легований донорними домішками з постійною концентрацією, тобто, $N_{dC} = \text{const}$. Беремо до уваги, що в одномірному випадку розподіл акцепторних домішок у базі вздовж координати x описується кривою Гауса

$$N_{aB}(x) = N_{sB} \exp\left(-\frac{x^2}{x_p^2}\right) \quad (0.2)$$

де x_p – характеристична довжина акцепторів, N_{sB} – поверхнева концентрація акцепторних домішок у базі транзистора. Емітер створюється дифузією донорних домішок з високою поверхневою концентрацією. Концентраційний профіль домішок в емітері також описується кривою Гауса

$$N_{dE}(x) = N_{sE} \exp\left(-\frac{x^2}{x_n^2}\right) \quad (0.3)$$

де x_n – характеристична довжина донорів. N_{sE} – поверхнева концентрація донорних домішок в емітері транзистора.

Для розрахунку основних параметрів транзистора необхідно знати залежність величини $|N_a(x) - N_d(x)|$ від координати x на ділянках бази та емітера, з визначенням металургійних меж $p-n$ переходів та ділянок просторових зарядів з обох боків переходів. Для цього скористаємось фундаментальною системою рівнянь і методикою, викладеною в роботі [321].

Параметри транзисторної структури наведено в Табл. 6.1.

Таблиця 6.1

Параметр	N_{SC}	N_{SB}	N_{SE}	$X_C - X_E$	ΔE_g
Розмірність	см^{-3}	см^{-3}	см^{-3}	мкм	меВ
Діапазон	$10^{15} \dots 10^{16}$	$5 \cdot 10^{17} \dots 10^{19}$	$5 \cdot 10^{19} \dots 3 \cdot 10^{20}$	0, 15...0, 7	105...240

Для розрахунку зарядів у квазінейтральних ділянках бази (Q_{B0}) та емітера (Q_{E0}) при нульовому зсуві використовуємо вирази [322]:

$$Q_{B0} = q \int_{x_{E02}}^{x_{C01}} N_{aB}(x) dx \quad (6.4)$$

$$Q_{E0} = q \int_0^{x_{E01}} N_{dE}(x) \exp\left[-\frac{\Delta E_g}{kT}\right] dx \quad (6.5)$$

де ΔE_g – звуження ширини забороненої зони емітера, k – стала Больцмана, T – температура. Експериментальні та теоретичні залежності ширини забороненої зони в кремнії наведено в роботах [323, 324]. Для неvirодженого кремнію при кімнатній температурі

$$\Delta E_g = 22,5 \left(\frac{n}{10^{18}}\right)^{1/2} \text{ меВ}, \quad (6.6)$$

а для virодженого кремнію

$$\Delta E_g = 162 \left(\frac{n}{10^{20}}\right)^{1/6} \text{ меВ}, \quad (6.7)$$

Після прикладання прямого зсуву до емітерного переходу ($U_{EB} > 0$) ділянка просторового заряду, розташована в межах від x_{E01} до x_{E01} , при $U_{EB} = 0$, буде звужуватись від x_{E1} до x_{E2} . Внаслідок цього ефекту заряди в збіднених ділянках, розташовані ліворуч і праворуч від металургійної межі, змінюватимуться на однакову величину ΔQ . Враховуючи залежність ΔE_g від концентрації з боку емітера, можна записати

$$\Delta Q = q \int_{x_{E01}}^{x_{E1}} N_{dE}(x) \exp\left[-\frac{\Delta E_g(x)}{kT}\right] dx \quad (6.8)$$

Аналогічно з боку колектора

$$\Delta Q = q \int_{x_{E2}}^{x_{E02}} N_{aB}(x) dx \quad (6.9)$$

Отже, після подання прямого зсуву на емітерний перехід густина заряду в квазінейтральній базі Q_B буде становити суму двох складових, тобто,

$$Q_B = Q_{B0} + \Delta Q \quad (6.10)$$

де Q_{B0} – величина заряду у квазінейтральній ділянці бази; ΔQ – величина зміннення густини заряду в збіднених ділянках, розташовані ліворуч і праворуч від металургійної межі

Високий рівень легування емітера сприяє зміні власної концентрації n_i , яка зв'язана з ефективною власною концентрацією n_{ieff} при температурах понад 250°C згідно з виразом: [325]

$$n_{ieff}^2 = n_i^2 \exp\left[\frac{\Delta E_g}{kT}\right] \quad (6.11)$$

З останнього виразу видно, що n_{ieff} завжди більше ніж n_i , як цього можна було очікувати для вузької забороненої зони. Зміна власної концентрації веде до виникнення додаткової складової електричного поля в дифузійному емітері. Отже, рівень легування емітера впливатиме на розподіл електричного поля в квазінейтральній ділянці емітера. Густина електронного струму, інжектованого до бази при напрузі $U_{EB} > kT/q$, можна розрахувати за формулою:

$$J_n = q\bar{D}_n n_i^2 \left\{ \frac{\left[\exp\left(\frac{qU_{EB}}{kT}\right) - 1 \right]}{\int_{x_{E2}}^{x_{C01}} N_{aB}(x) dx} \right\} \quad (6.12)$$

де \bar{D}_n – середнє значення коефіцієнта дифузії електронів в базі. Для транзисторів з високим коефіцієнтом підсилення за струмом (h_E) можна вважати, що коефіцієнт переносу дорівнює одиниці, а тому за відсутності лавинного множення $h_E \approx \gamma_E$, де γ_E – ефективність емітера.

Тоді у випадку сильного легування емітера для діркової складової струму будемо мати

$$J_p = q \overline{D}_p n_i^2 \left\{ \frac{\left[\exp\left(\frac{qU_{EB}}{kT}\right) - 1 \right]}{\int_0^{x_{E1}} N_{dE}(x) \left[\exp\left(-\frac{\Delta E_d}{kT}\right) \right]} \right\} \quad (6.13)$$

де \overline{D}_p – середнє значення коефіцієнта дифузії дірок в емітері. Для коефіцієнта підсилення за струмом одержимо рівняння

$$h_E = \frac{J_n}{J_p} = \frac{\int_0^{x_{E01}} N_{dE}(x) \left[\exp\left(-\frac{\Delta E_g}{kT}\right) \right] dx + \int_{x_{E01}}^{x_{E1}} N_{dE}(x) \left[\exp\left(-\frac{\Delta E_g}{kT}\right) \right] dx}{\int_{x_{E2}}^{x_{E02}} N_{aB}(x) dx + \int_{x_{E02}}^{x_{C01}} N_{aB}(x) dx} \quad (6.14)$$

З урахуванням рівнянь (6.4), (6.5), (6.8), (6.9) маємо

$$h_E = \left(\frac{\overline{D}_n}{\overline{D}_p} \right) \left(\frac{Q_{E0} + \Delta Q}{Q_{B0} + \Delta Q} \right) \approx \left(\frac{\overline{D}_n}{\overline{D}_p} \right) \left(\frac{Q_{E0}}{Q_{B0} \frac{Q_B}{Q_{B0}}} \right) = \frac{h_{E0}}{\left(\frac{Q_B}{Q_{B0}} \right)} \quad (6.15)$$

Для розрахунків домішкових профілів, залежностей ΔE_g , h_E/h_{E0} , Q_B/Q_{B0} від концентрації легуючих домішок в емітері та базі, а також від прикладеної прямої напруги U_{EB} нами були розроблені спеціальні комп'ютерні програми. На Рис. 6.5 наведено теоретичну залежність співвідношення Q_B/Q_{B0} від $N_{SB}(\text{см}^{-3})$ та $N_{SE}(\text{см}^{-3})$.

Такий вигляд залежності справедливий для всіх транзисторів з різною товщиною бази.

Збільшення рівня легування бази веде до зменшення ширини ділянки збіднення емітер – база, що згідно з рівнянням (6.4), має призвести до зростання Q_{B0} , яке, у свою чергу, відповідно до рівняння (6.15) має зменшити співвідношення Q_B/Q_{B0} , а також ΔQ відповідно до виразу (6.10).

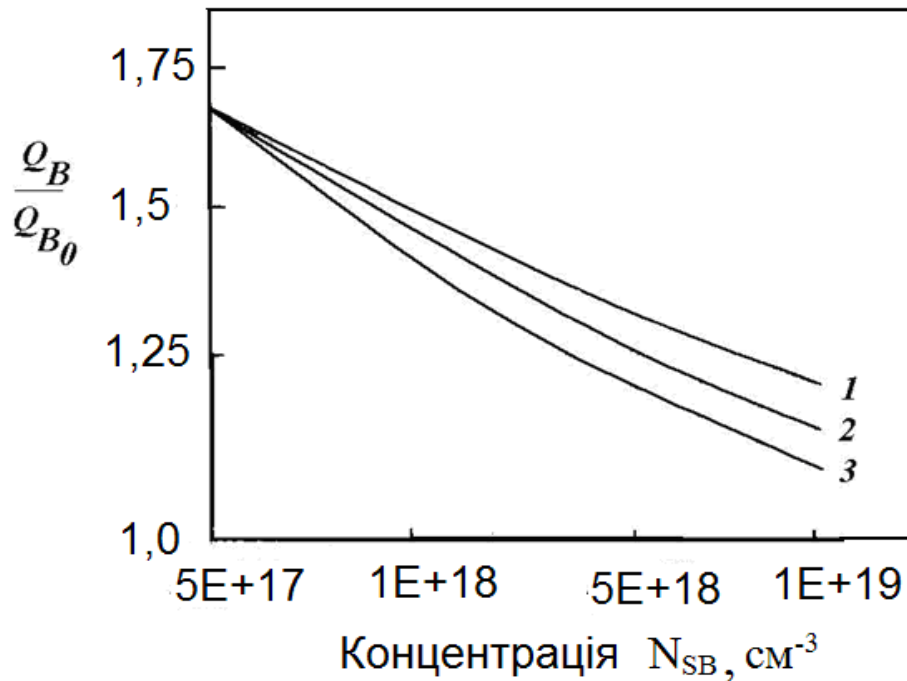


Рис. 6.5. Теоретична залежність співвідношення Q_B/Q_{B0} від N_{SB} (cm^{-3}) при $N_C=5 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$; $X_C-X_E = 0,3$ мкм та N_{SE} , (1 – $N_{SE} = 5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$; 2 – $N_{SE} = 1 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$; 3 – $N_{SE} = 3 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$)

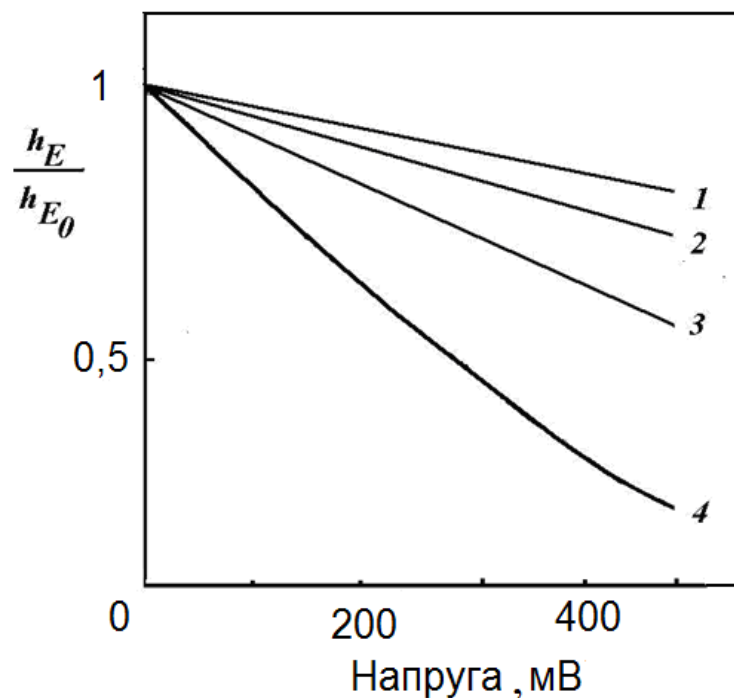


Рис. 6.6. Залежність h_E/h_{E0} від прямої напруги емітер – база (де 1 – $N_C=10^{16} \text{cm}^{-3}$ та $X_C-X_E = 0,7$ мкм; 2 – $N_C = 10^{16} \text{cm}^{-3}$ та $X_C-X_E = 0,5$ мкм; 3 – $N_C = 10^{16} \text{cm}^{-3}$ та $X_C-X_E = 0,3$ мкм; 4 – $N_C = 10^{15} \text{cm}^{-3}$ та $X_C-X_E = 0,15$ мкм; при $N_{SB} = 2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$; $N_{SE} = 2 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$)

Загалом, зміна рівня легування емітера мало впливає на розподіл домішок у базі, а тому майже не змінює Q_B/Q_{B0} . Відповідно до рівняння (6.15) співвідношення h_E/h_{E0} перебуває в оберненій залежності від Q_B/Q_{B0} .

На Рис. 6.6 зображено залежність h_E/h_{E0} від прямої напруги емітер – база.

Звідси видно, що збільшення прямої напруги U_{EB} в межах 300-500мВ. істотно змінює h_E/h_{E0} для транзисторів, які мають вузьку базу. Як і очікувалося, важливу роль у залежності h_E від U_{EB} відіграє, згідно з рівнянням (6.14), товщина бази.

На наш погляд, зменшити товщину бази можна, використовуючи для колектора високоомний кремній. Це може призвести до такої ситуації, коли активна база розташовуватиметься між широкими збідненими ділянками, і характеристична довжина x_p в експоненціальній функції (0.2) зменшиться, що узгоджується з висновком робіт, у яких йде мова про суттєвий вплив високого легування колектора на Q_{B0} . [326, 327]

Отже, проведене моделювання показало, що на величину густини вбудованого заряду в квазінейтральній вузькій базі суттєво впливає пряма напруга зсуву емітер – база, яка є також ключовим чинником впливу на коефіцієнт підсилення струму особливо при використанні високоомного або пористого кремнію для виготовлення транзисторів та мікросхем з підвищеною ступеню інтеграції.

6.2.2. Дослідження електрофізичних параметрів нанорозмірних транзисторних структур, модифікованих пористим кремнієм

Нами досліджувався вплив умов анодування на властивості ПК, створеного на поверхні високолегованого p^+ кремнію, а також вплив властивостей ПК на структурну досконалість епітаксійних шарів та параметри транзисторної структури.

Для проведення досліджень були використані пластини монокристалічного кремнію, вирощеного методом Чохральського, p – типу провідності, леговані бором, з питомим опором $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, діаметром 76 мм , завтовшки 380 мкм , розорієнтовані на 4° відносно площини (111). Хімічна обробка пластин виконувалася в перекисно-кислотній ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$) та перекисно-аміачній ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$) сумішах. Потім пластини промивались у деіонізованій воді та сушилися у центрифугі. На першій (контрольній) партії пластин (25 штук) у дифузійній однозонній системі СД.ОМ-3/100-001 методом відкритої труби з використанням рідкого дифузанта VBr_3 здійснювався двостадійний процес легування бором з метою створення дифузійних шарів завтовшки від $2,0$ до $20,0 \text{ мкм}$ і поверхневим опором 400 Ом/кв .

Ці пластини використовувалися тільки для досліджень впливу параметрів процесу анодування (часу, густини електричного струму, концентрації фтористоводневої кислоти) на товщину та пористість шарів ПК. На другій партії пластин (25 штук) за планарно-епітаксійною технологією виготовлялись транзисторні структури з окремими n^+ та p^+ прихованими шарами, легованими сурмою та бором, відповідно. Нарощування епітаксійних плівок, легованих фосфором, завтовшки $1,5 \text{ мкм}$ з питомим опором $0,7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ здійснювалось на другій партії пластин за реакцією піролізу силану (SiH_4) в потоці водню при температурі 1080°C на установці нарощування епітаксійних шарів УНЕС-2ПКА. Базові та емітерні ділянки транзисторів створювалися за допомогою іонної імплантації бору та миш'яку на установці іонної імплантації Везувій 3М з наступним відпалом. Їхні поверхневі опори становили 420 Ом/кв та 35 Ом/кв , а товщини – $1,0 \text{ мкм}$ та $0,5 \text{ мкм}$, відповідно. Після термообробки при 1150°C товщина n^+ прихованих шарів становила $6,0 \text{ мкм}$, а поверхневий опір – 70 Ом/кв . Металева розводка формувалася за допомогою магнетронного напилення алюмінію з попереднім іонним травленням поверхні кремнієвих пластин на автоматизованому агрегаті безперервної дії Ораторія 2М.

Формування шарів ПК здійснювалося методом електрохімічної обробки в електроліті на основі фтористоводневої кислоти в гальваностатичному режимі при густині струму в межах $5\text{-}50\text{ мА/см}^2$. На пластинах із другої партії заздалегідь, перед процесом анодування, локальні n^+ ділянки вкривались плівкою фоторезисту ФП РН-7 з використанням фотолітографії. Після проведення анодування локальних p^+ ділянок, фоторезист знімався в диметилформаміді $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$ при температурі 60°C . Фінішне очищення пластин виконувалось у перекисно-кислотних сумішах з остаточною обробкою у фтористоводневій кислоті при кімнатній температурі протягом 60 хвилин для усунення гідридів з поверхні каналів (пор). Досліджувана транзисторна структура схематично представлена на Рис. 6.7.

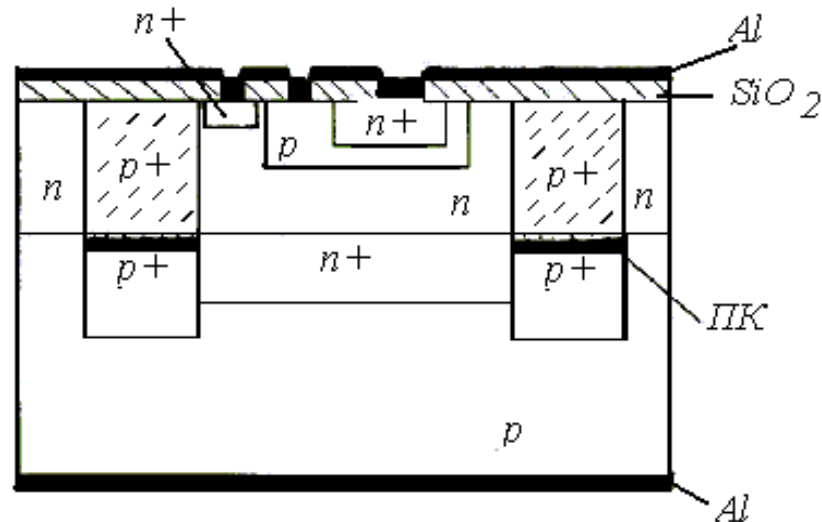


Рис. 6.7. Транзисторна структура з прихованим шаром пористого кремнію.

Кожна пластина з другої партії була розділена на 418 ділянок (далі – кристалів) площею $8,75\text{ мм}^2$ ($3,5\text{ мм}\times 2,5\text{ мм}$) кожна. На кристалі було сформовано 840 транзисторів. Вимірювались напруги пробою колектор-база (U_{CB}), емітер-база (U_{EB}) в транзисторних структурах.

Товщини епітаксійних шарів та плівок ПК вимірювались методом косого шліфа під кутом 5° . Для підготовки зразків до вимірювання використовувалась алмазна паста АСМ-2/1 та хромовий травник.

Густина структурних дефектів у транзисторних структурах визначалася за допомогою оптичної мікроскопії після травлення зразків у травнику Сиртля. Досконалість кристалічної структури зразків досліджувалася за допомогою електроннографії. Розміри кристалітів ПК вимірювалися за допомогою растрового електронного мікроскопа ZPM – 12.

Час релаксації нерівноважної ємності вимірювали на МОН структурах, виготовлених на п'яти пластинах першої партії, для розрахунку значень генераційного часу життя (τ_g) за методикою, викладеною в роботах [328, 329].

На Рис. 6.8 і Рис. 6.9 наведено залежності товщини ПК від цих факторів для пластин із контрольної партії [330]. Спостерігається лінійний характер залежності збільшення товщини ПК від відповідних параметрів. Це пояснюється тим, що на цьому етапі анодування, концентрація HF на межі кремній – електроліт підтримується постійною, а обмежувальним процесом тут є електрохімічна реакція. Під час проведення експериментів постійно здійснювалось вимірювання втрати маси ($m_1 - m_2$). За результатами вимірювань та обчислень за формулою (2.2) ρ_{II} становить близько $0,80 - 2,12 \text{ г/см}^3$ залежно від умов анодування.

Залежність густини анодного струму від пористості при використанні 25% HF характеризується її нелінійним зростанням (Рис. 6.10). Це, ймовірно, можна пояснити тим, що зі зростанням густини струму збільшується кількість пор, які мають значні розміри.

Електронно-мікроскопічні дослідження поверхні пластин та сколів показали, що діаметр пор становить 10-30 нм і залежить не тільки від густини струму, але й від концентрації HF (Рис. 6.11).

Пористість зменшується зі збільшенням концентрації HF. Тут також була помітна зміна розмірів пор від 10 до 3 нм зі збільшенням концентрації

HF від 10 до 50 % і падіння пористості від 48 до 20 % при густині струму анодування 10 мА/см².

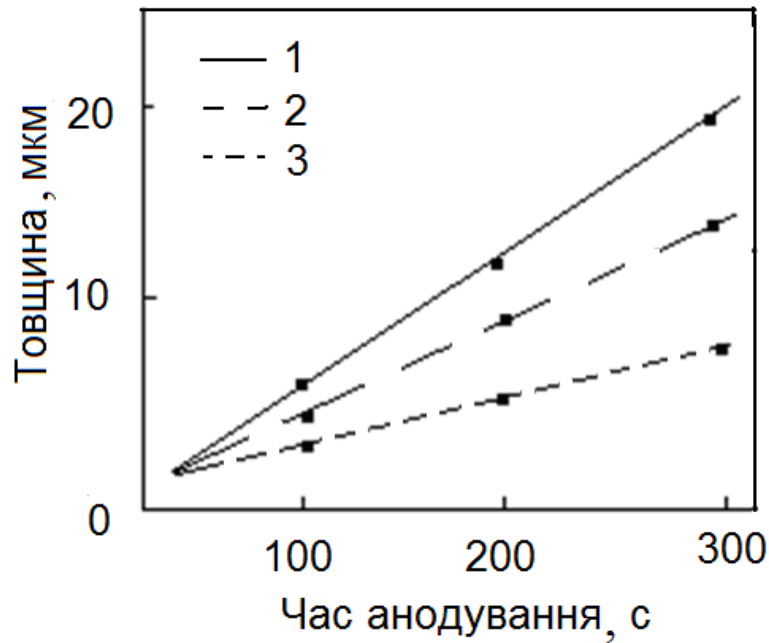


Рис. 6.8. Залежність товщини пористого кремнію від часу анодування при використанні 40 % HF при різних значеннях густини струму анодування: 1 – 50 мА/см², 2 – 25 мА/см², 3 – 10 мА/см².

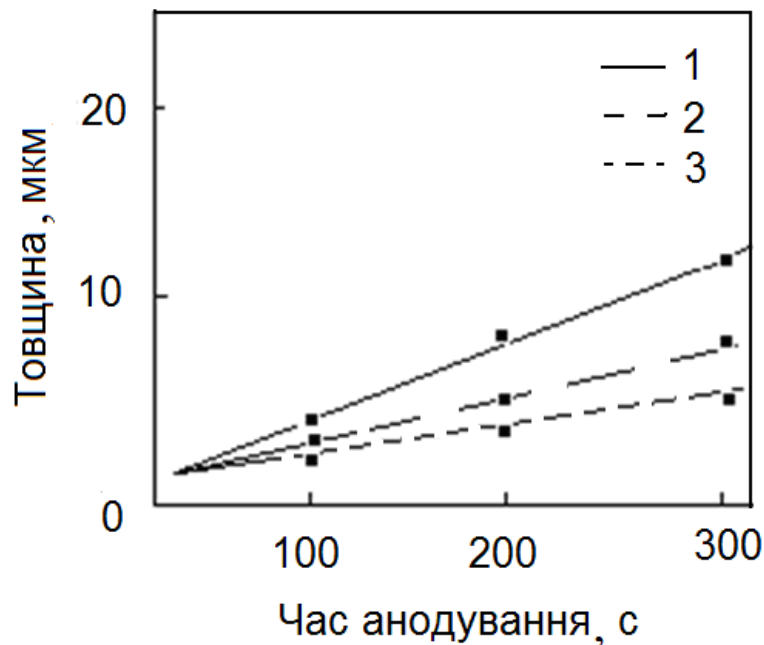


Рис. 6.9. Залежність товщини пористого кремнію від часу анодування при густині анодного струму 40 мА/см² та різних значеннях концентрації HF: 1 – 49%, 2 – 25%, 3 – 10%.

Отже, змінюючи режими анодування дифузійних $p+$ шарів кремнію (час, густину струму, концентрацію HF) можна одержувати плівки ПК з параметрами, контрольованими в доволі широких межах.

Вплив густини ПК на усереднені електричні параметри транзисторної структури прослідковується у Табл. 6.2. Епітаксійний ріст плівок на кристалах, які мають різну морфологію поверхні, характеризується реалізацією двох механізмів зародкоутворення. На чистій (не анодованій) поверхні монокристалічна плівка утворюється за механізмом двомірного зарощування сходинок.

Швидкість зарощування мономолекулярних сходинок поверхні залежить від кута її нахилу відносно кристалографічної площини (111). На ділянках ПК утворюються тривимірні зародки кремнію, розміри та густина яких залежать від ступеня розупорядкування поверхні.

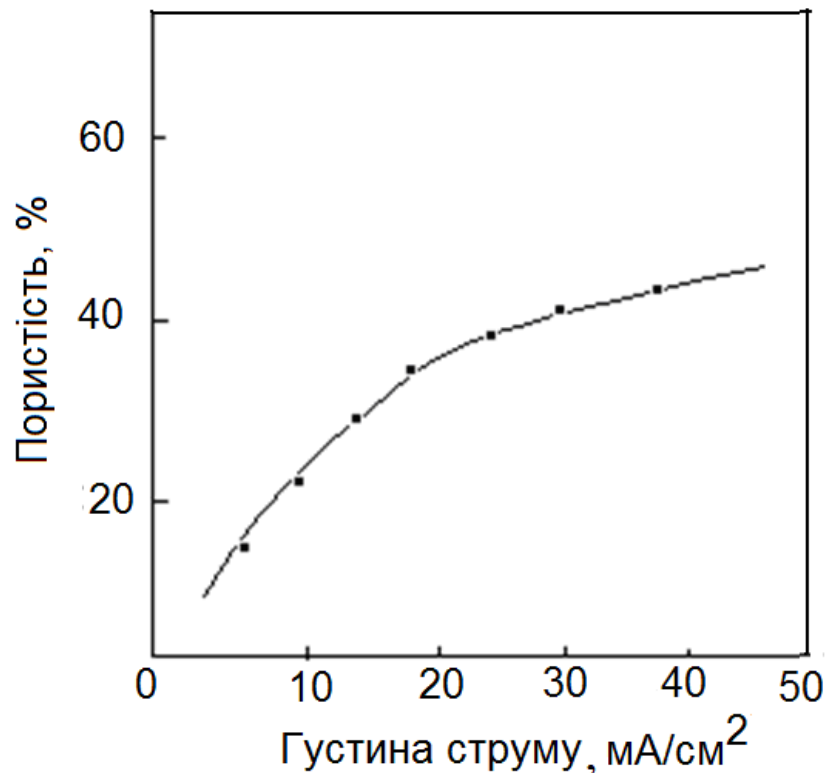


Рис. 6.10. Залежність пористості ПК від густини анодного струму в 25 % HF.

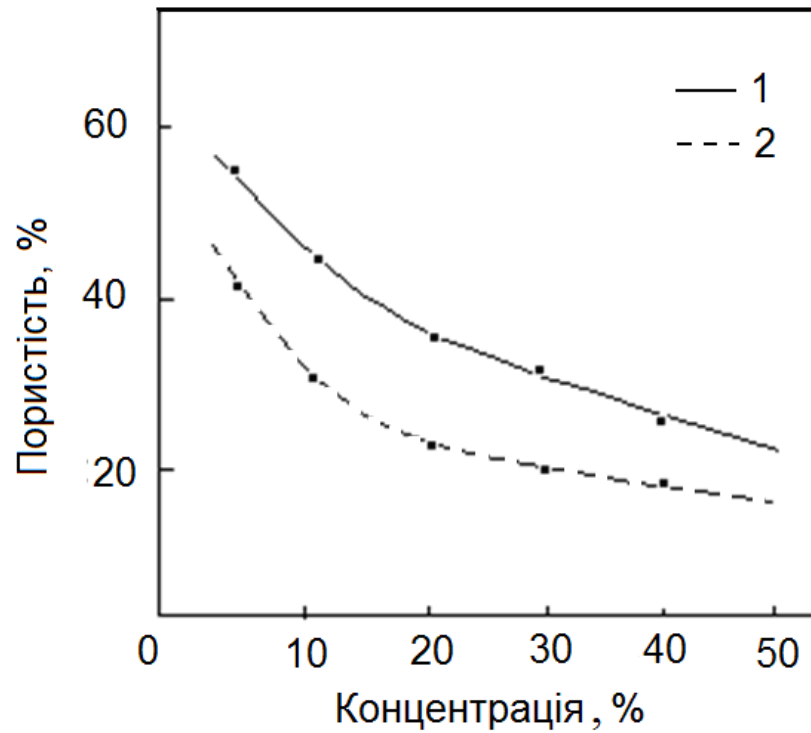


Рис. 6.11. Залежність пористості ПК від концентрації HF при різних значеннях густини струму: 1 – 20 мА/см², 2 – 40 мА/см²

Таблиця 6.2

Результати досліджень залежності електрофізичних параметрів транзисторних структур від густини пористого кремнію

Густина ПК, г/см ³	2,12-1,9	1,8-1,6	1,5-1,2	1,1-0,8
Густина структурних дефектів в активних елементах транзисторної структури, см ⁻²	10 ² –5·10 ²	8·10 ¹ –2·10 ²	≤4·10 ¹	≥10 ³
Час життя нерівноважних носіїв заряду в ділянках над n ⁺ схованими шарами, мкс	50-70	70-100	140-220	≤30
Напруга пробою колектор–база, В	22-24	23-25	24-27	≤17
Напруга пробою емітер–база, В	7-9	8-11	10-12	≤5

Зі зменшенням густини ПК зменшуються характерні розміри кристалітів, які стають центрами зародкоутворення під час епітаксійного нарощування, як відомо з роботи [331, 332], а їхня густина зростає. На такій поверхні рухливість зародків кремнію падає, а процес епітаксійного нарощування відбувається за тривимірним механізмом.

Отже, густина ПК, а також параметри процесу анодування (передусім густина струму та концентрація HF), від яких вона залежить, зумовлюють досконалість структури епітаксійної плівки. За нашими даними, густина структурних дефектів в епітаксійних плівках кремнію, вирощених на ПК, змінюється від 10^5 см^{-2} до 10^1 см^{-2} при зміні густини ПК від $0,8 \text{ г/см}^3$ до $1,4 \text{ г/см}^3$. Отже, густина ПК істотно впливає на механізми зародкоутворення епітаксійних шарів, структура яких змінюється від монокристалічної до майже полікристалічної. Це створює умови для виникнення механічних напружень на межі розділу епітаксійних шарів.

У табл. 6.2 надано інформацію про одержані значення генераційного часу життя в епітаксійних шарах, де розташовані елементи транзисторної структури. Видно чітку кореляцію між структурною досконалістю епітаксійних шарів, одержаних на ПК, та параметрами транзисторної структури.

6.3. Розробка сонячних елементів та дослідження їхніх електрофізичних властивостей

6.3.1. Розробка сонячних елементів з поверхневим текстуруванням, антивідбивним покриттям – низькорозмірною плівковою оксиду та пористим кремнієм у якості гетеруючого шару

На сьогодні ПК використовується та розглядається як перспективний матеріал для кремнієвої сонячної енергетики завдяки малому значенню

коефіцієнта відбиття, ефектів фотолюмінесценції, модуляції ширини забороненої зони в широкому діапазоні енергій. [333, [334]]

Застосування ПК у фотоперетворювачах має дві головні перспективи. Перша з них пов'язана з ефектом багаторазового відбивання від фронтальної поверхні та багаторазового повного внутрішнього відбивання від структурних меж. Завдяки цьому збільшується ефективна довжина оптичного шляху всередині сонячного елемента, що дає змогу ефективніше використовувати падаюче випромінювання та керувати відбивальними та поглинальними властивостями матеріалу.

Друга перспектива базується на гетеруючій здатності пористого кремнію [328].

Нами досліджувалось використання в сонячних елементах пористого кремнію в якості гетеруючого покриття та вплив на їхні параметри текстурування поверхні під час її анізотропного розчинення в 9%-му водному розчині КОН при температурі 70⁰С.

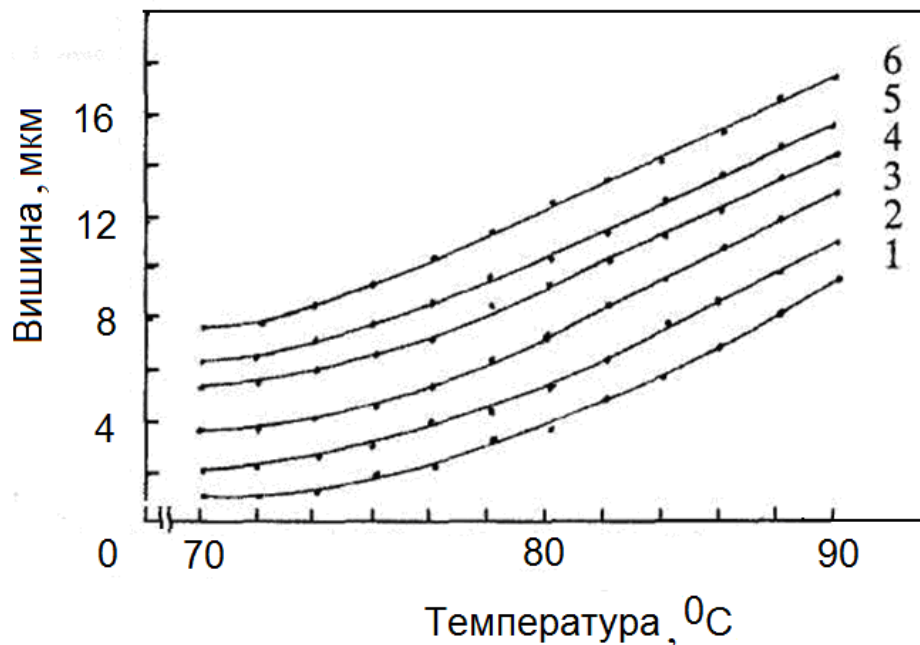


Рис. 6.12. Залежності висоти пірамід травлення від температури для 9% КОН та часу травлення: 2 хв (1), 4 хв (2), 6 хв (3), 8 хв (4), 10 хв (5), 12 хв (6).

Для виготовлення сонячних елементів було використано пластини монокристалічного кремнію діаметром 100 мм, вирощеного методом Чохральського, n – типу електропровідності, леговані бором, з питомим опором 4 Ом·см, завтовшки 280 мкм та кристалографічною орієнтацією поверхні (100) [335]. Хімічна обробка пластин здійснювалась у перекисно-кислотній ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$) та перекисно-аміачній ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$) сумішах. Потім пластини промивались у деіонізованій воді та сушилися у центрифугі (Рис. 6.13, а). Відкриття вікон під анізотропне травлення кремнію здійснювалось методом контактної фотолітографії з використанням фоторезисту ФП-383 (Рис. 6.13, b і c).

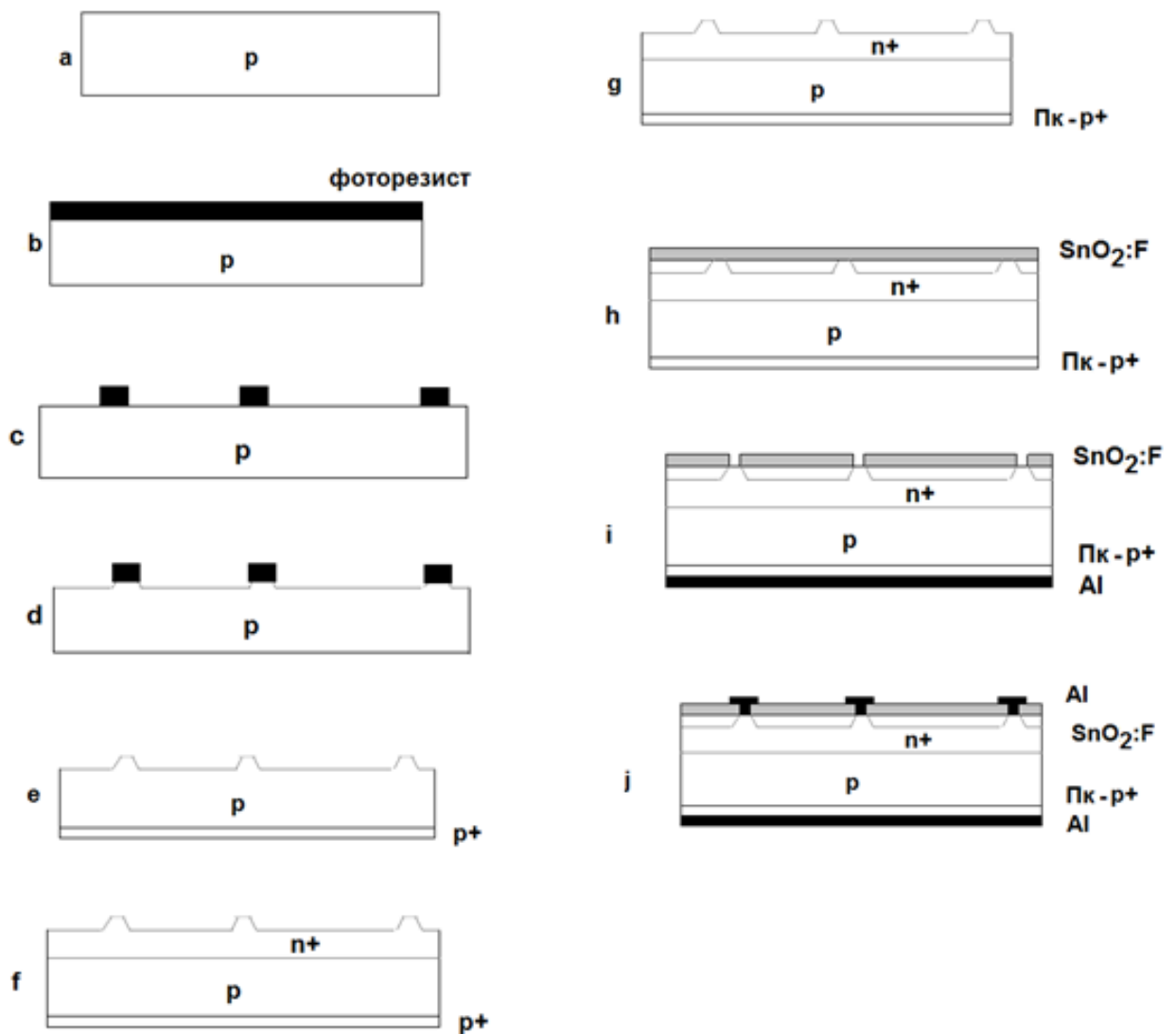


Рис. 6.13. Технологічна схема виготовлення сонячних елементів

Мікрорельєф на поверхні кремнію (100) був отриманий під час її анізотропного розчинення в 9%-му водному розчині КОН при температурі 70°C (Рис. 6.13, d). Пірамідальний рельєф утворюється за перші 10-20 с травлення. Протягом цього часу виникає більш-менш однорідний рельєф, який складається з пірамід заввишки 20-40 нм. Висоту пірамід обчислювали за формулою $a = \sqrt{1/2l}$. Однорідність рельєфу зберігається при температурі травлення кремнію 70°C - 76°C , але при вищих температурах поруч із фоновими пірамідами спостерігаються такі, що мають висоту понад 1 мкм. Їхня кількість становила від 5% до 15%. Збільшення часу травлення сприяє інтенсивному зростанню пірамід. Так, зі збільшенням часу травлення від 2 хв. до 12 хв. при температурах 70°C – 72°C їхня висота зростає майже в 7 разів (Рис. 6.12). Вплив температури від 82°C до 92°C виявляється не тільки у зростанні висоти пірамід, але й у виникненні значної кількості (25-30%) нових фігур травлення заввишки 2-5 мкм.

Співвідношення геометричних розмірів відносно рельєфу та довжини хвилі променів розділяє рельєфи на поглинальні та відбивальні. Якщо геометричний розмір рельєфу перевищує довжину хвилі випромінювання, то діють закони геометричної оптики, тобто спостерігаються ефекти багаторазового відбивання. Якщо висота рельєфу менша за довжину хвилі випромінювання або дорівнює їй, то така поверхня є відбивальною.

На зворотному боці пластин утворювали p^+ шар завтовшки 2 мкм дифузією бору з джерела BBr_3 при температурі 1000°C (Рис. 6.13, e). n^+ емітер був сформований дифузією фосфору з джерела POCl_3 при температурі 850°C . Товщина емітеру становила 0, 3 мкм, а поверхневий опір – 60 Ом/□ (Рис. 6.13, f).

Плівки пористого кремнію на зворотному боці пластин утворювались за допомогою розробленого нами методу електролітичного анодування в розчині $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1.2:3:0.8:5$ (Рис. 6.13, g). Густина пористого кремнію становила 1,54-1,62 г/см³ а товщина – 2, 5 мкм.

На наступному етапі методом спреї-піролізу осаджувалась тонка плівка $\text{SnO}_2\text{:F}$ завтовшки 600 нм при температурі 460°C (Рис. 6.13). Далі, методом фотолітографії створювались вікна для формування фронтальної металевої сітки (Рис. 6.13, і). На останньому етапі за допомогою магнетронного напилення на установці „Ораторія-2М” послідовно, спочатку на зворотному, а потім на фронтальному боках осаджували плівки алюмінію та відпалювали їх. За допомогою фотолітографії остаточно формували фронтальну сітку (Рис. 6.13, j). Далі пластини розрізали за допомогою скрайбера на зразки площею 1cm^2 .

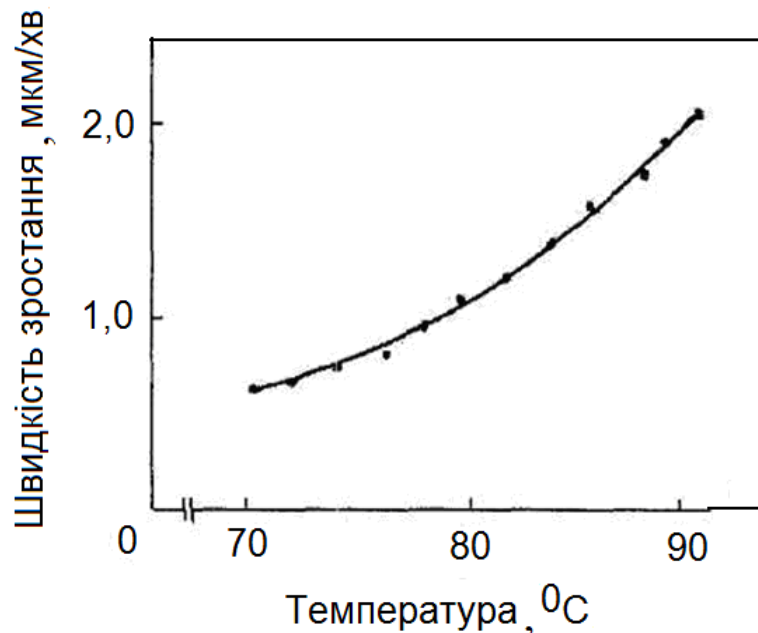


Рис. 6.14. Температурна залежність швидкості зростання пірамід у 9% КОН

На Рис. 6.14 зображено експериментальну залежність швидкості зростання пірамід від температури травника, яка має експоненціальний характер, що збігається з основними положеннями теорії розчинення твердих тіл. Значення швидкості травлення містяться в межах 0,7 -2,1 мкм/хв. Встановлено, що при температурах понад 92°C , травлення стає поліруючим [336].

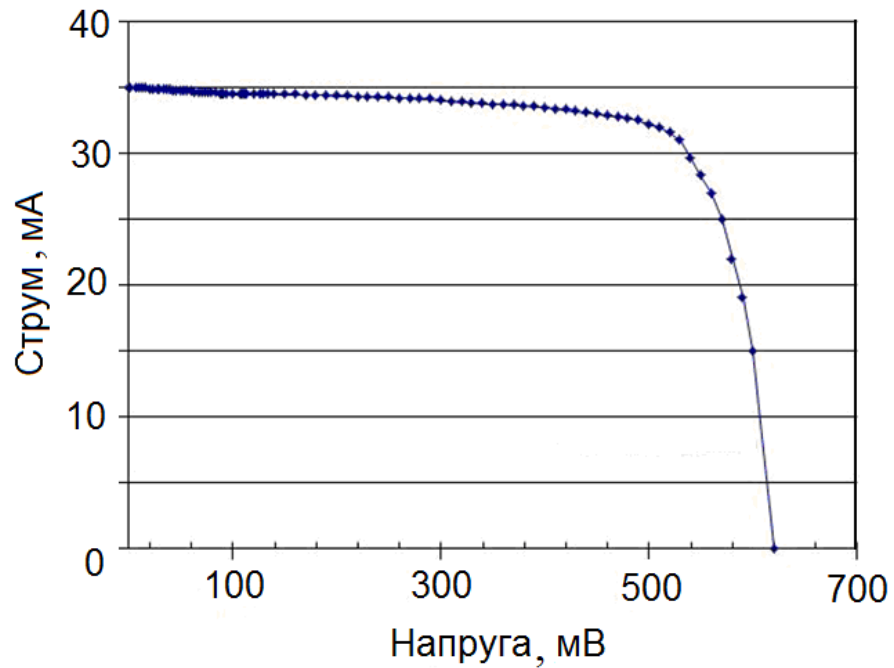


Рис. 6.15. ВАХ сонячного елемента з ефективністю 17.4%.

Вимірювання ВАХ сонячних елементів здійснювалось при постійній потужності освітлення 100 мВт/см^2 . На рис.6.15 наведена ВАХ одержаного сонячного елемента з ефективністю 17,4%.

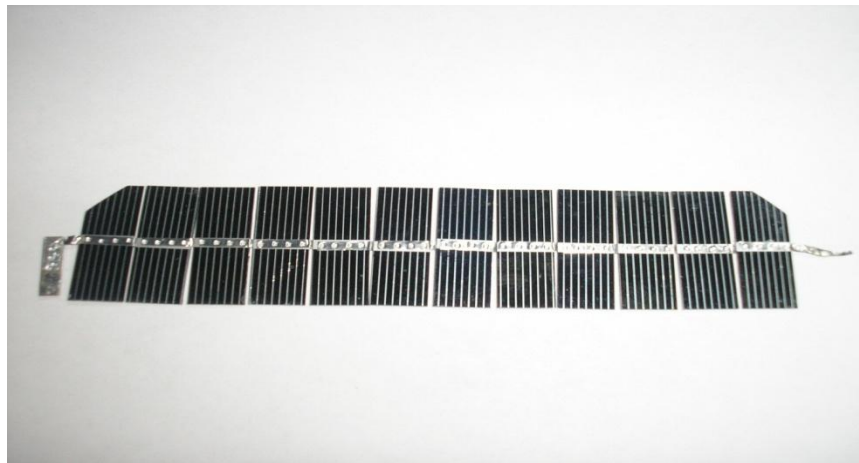


Рис. 6.16. Світлина 12 сонячних елементів, послідовно з'єднаних у сонячну батарею

Світлину сонячної батареї з виготовлених сонячних елементів наведено на Рис.6.16. У таблиці 6.3. наведено параметри сонячних елементів, виготовлених у різних умовах.

Параметри сонячних елементів

Номер	J_{sc} , мА/см ²	U_{oc} , мВ	FF	η , %
C-1	36.0	597	78.0	16.8
C-2	36.1	599	77.5	16.5
C-3	35.3	587	76.6	16.2
C-3	36.6	621	79.3	17.4
C-4	34.2	605	78.4	15.5
C-5	35.7	613	79.0	16.9
C-6	36.7	622	79.5	17.1
C-7	36.8	622	79.1	17.3
C-8	36.1	601	79.4	17.0
C-9	36.3	608	79.4	17.2
C-10	36.3	615	79.3	17.4
C-11	36.2	611	78.8	17.2
C-12	36.4	617	79.1	17.3

Експериментальні залежності густини дефектів у епітаксійному шарі кремнію від густини шару пористого кремнію над областями, обробленими або не обробленими анодним травленням, показують, що при густині ПК від 1,54 до 1,62 г/см³ густина дефектів пакування та дислокацій над p⁺-областями становить 4·10⁵см⁻²-1,1·10⁶см⁻²; при цьому густина дефектів над n⁺-областями становить 8·10⁰см⁻²-1,1·10¹см⁻².

6.3.2. Розробка сонячних елементів з пористим кремнієм у якості антивідбивного покриття для сонячних елементів

Для повноти картини застосування ПК при виготовлені СЕ наведемо результати наших досліджень по його використанню в якості антивідбивного покриття в елементах n+-р типу з тонким (300 нм) емітером. [337, 338]

При виготовленні сонячних елементів були використані пластини монокристалічного кремнію, вирощеного методом Чохральського, леговані бором з питомим опором $0,2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, орієнтацією (100), завтовшки 300 мкм , діаметром 75 мм . Хімічна обробка пластин виконувалась послідовно в перекисно-кислотній ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$) та перекисно-аміачній ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$) сумішах. Потім пластини промивались у деіонізованій воді та сушилися у центрифугі. n^+ емітер створювався на фронтальній поверхні за допомогою одностадійної дифузії фосфору при температурі 850°C в озонній дифузійній системі СД.ОМ-3/100-002. Як дифузанти використовували POCl_3 . Товщина n^+ шару становила $0,3 \text{ мкм}$, а поверхневий опір – 20 Ом/кв . На тильній поверхні створювали p^+ шар за допомогою одностадійної дифузії бору (дифузанти BBr_3) при температурі 950°C завтовшки $1,0 \text{ мкм}$ з поверхневим опором 55 Ом/кв . Після цього дифузійні структури розрізалися на зразки з площею $3 \times 1,7 \text{ мм}^2$, оброблялися послідовно в сумішах $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ та $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:5$, а потім промивались у деіонізованій воді та сушилися у центрифугі. Електрохімічне травлення зразків кремнію здійснювалось у спеціальному пристрої [339].

В експериментах використовувались 48% фтористоводнева кислота та 96% спирт. Як катод було використано платиновий дріт діаметром $0,3 \text{ мм}$. Електрохімічне травлення поверхні кремнієвих зразків здійснювалось у гальваностатичному режимі в електроліті з різними співвідношеннями $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=2:1:1$. Густина струму анодування становила 50 мА/см^2 , а тривалість анодування – від 3 до 14 с. Товщина шарів пористого кремнію в експериментах становила $25\text{-}130 \text{ нм}$.

Після анодування зразки ополіскували в деіонізованій воді, обдували в потоці гарячого азоту та зберігали в темряві. Частина зразків була використана для подальших досліджень структурних, фізичних та оптичних властивостей, а друга частина – для виготовлення сонячних елементів. Контактна сітка на фронтальній поверхні та суцільна плівка на тильній поверхні кремнієвого зразка створювались методом магнетронного напилення

алюмінієвої плівки завтовшки 1 мкм під тиском $7 \cdot 10^{-5}$ Па на автоматизованому агрегаті безперервної дії Ораторія 2М з наступним відпалом при температурі 550°C протягом 15 хвилин. Після напилення алюмінію здійснювалась фотолітографія з використанням лінії “Лада-125”.

За даними гравіметрії та електронно-мікроскопічних спостережень пористість пористого кремнію становила приблизно 50%. Зразки були розподілені на дві групи: перша група складалась із сонячних елементів, які містили пористий кремній; друга група – з сонячних елементів без пористого кремнію. У кожній групі було 16 сонячних елементів.

Результати вимірювання повного коефіцієнта відбиття (R), як функції довжини хвилі (λ), для сонячних елементів з різною товщиною шарів пористого кремнію зображено на Рис. 6.17.

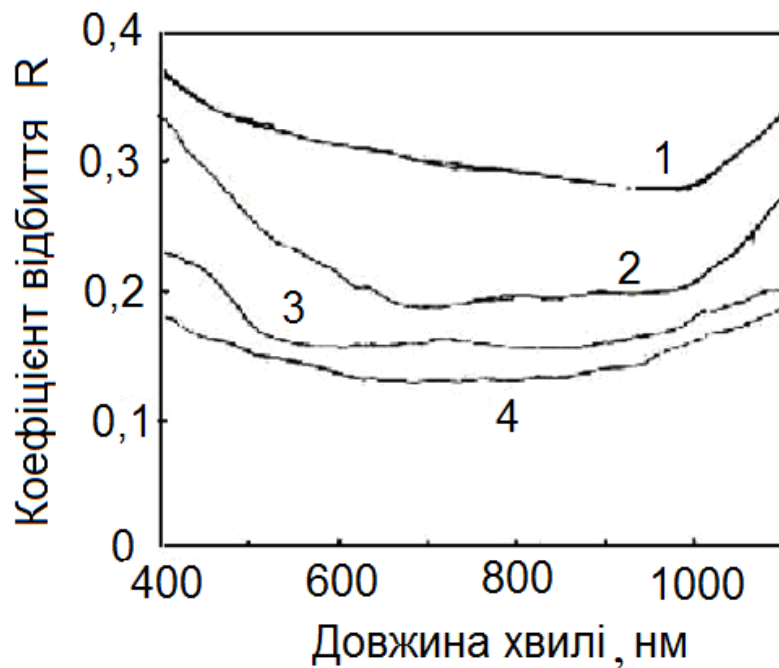


Рис. 6.17. Повний коефіцієнт відбиття, як функція довжин хвиль для полірованого кремнію (1) та шару пористого кремнію завтовшки: 25 нм (2); 80 нм (3); 130 нм (4).

Спостерігається явне збільшення поглинальної здатності пористого кремнію зі зростанням його товщини, що прямо свідчить про можливість використання цього матеріалу в сонячних елементах.

На Рис. 6.18 наведено експериментальні залежності струму короткого замикання ($I_{кз}$) та напруги холостого ходу ($U_{хх}$) сонячних елементів із пористим кремнієм завтовшки 130 нм і пористістю 50% від температури. Температурний коефіцієнт напруги холостого ходу для сонячних елементів із пористим кремнієм $dU_{хх}/dT$ дорівнює 2,5 мВ/град. Струм короткого замикання в сонячних елементах із пористим кремнієм у температурних межах 20-100⁰С зростає приблизно на 6%.

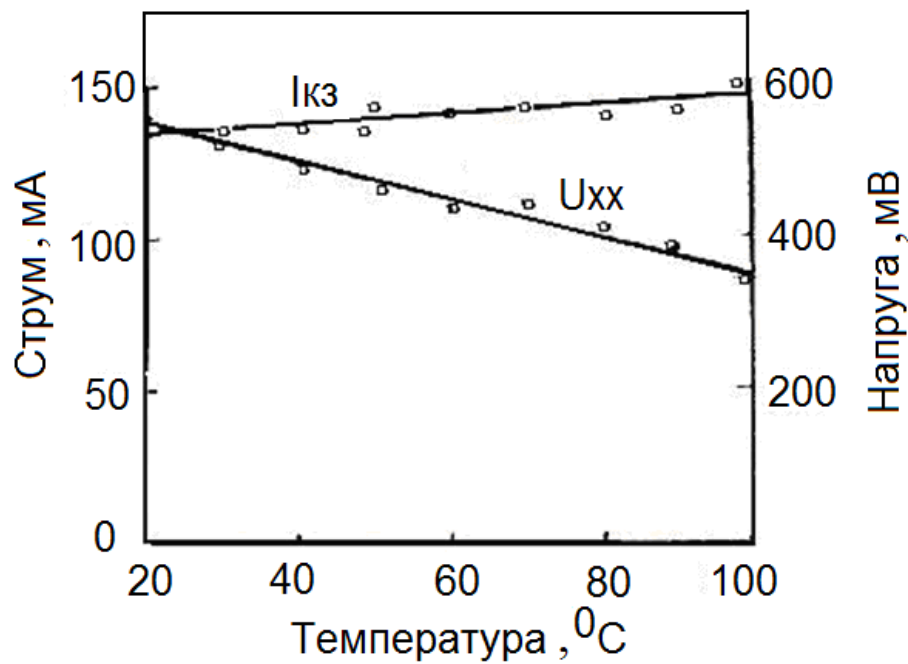


Рис. 6.18. Залежність струму короткого замикання ($I_{кз}$) та напруги холостого ходу ($U_{хх}$) сонячних елементів із пористим кремнієм від температури.

Експериментальні вольт-амперні характеристики кремнієвих сонячних елементів із пористим кремнієм завтовшки 130 нм і пористістю 50% та без пористого кремнію вимірювалися на зразках площею $3 \times 1,7$ мм² при інтенсивності випромінювання 1000 Вт/м² і температурі 18⁰С.

Отже, струм короткого замикання в сонячних елементах із пористим кремнієм, використаним у якості антивідбивного покриття, збільшився приблизно на 15%, водночас напруга холостого ходу не змінилась. На наш погляд, певне поліпшення параметрів можна пояснити збільшенням активної

площини поверхні пористого кремнію, завдяки чому зменшуються втрати світла на межі повітря – кристал та генерацією додаткових фотонів у ПК внаслідок більшої ніж у монокристалічному кремнії ширини забороненої зони.

Висновки до розділу 6

1. Розроблено світловипромінювальні структури для LED з модифікованою структурою системи кремній – пористий кремній – нанорозмірна плівка оксиду (SiO_2), які характеризуються розширеним спектром електролюмінесценції від 500 до 900 нм при густині струму до 1 A/cm^2 та мають збільшений квантовий вихід інтенсивності за рахунок центрів захоплення в забороненій зоні пористого кремнію, звідки вони рекомбінують з випромінюванням. Показано можливість створення світловипромінювальної структури в межах єдиної кремнієвої технології, що забезпечує проектування та виробництво оптичних інтегральних схем.

2. Одержані рівняння, які описують вплив прямої напруги емітер – база біполярного транзистора з вузькою базою на коефіцієнт підсилення за струмом. Моделювання показало, що на величину густини вбудованого заряду в квазінейтральній вузькій базі істотно впливає пряма напруга зсуву емітер – база, яка є також переважаючим чинником впливу на коефіцієнт підсилення струму, особливо в разі використання високоомного кремнію чи пористого кремнію під час виготовлення транзисторів і мікросхем із підвищеним ступенем інтеграції.

3. Встановлено, що плівки пористого кремнію густиною $1,54\text{-}1,62 \text{ г/см}^3$ та завтовшки $2,5 \text{ мкм}$ можуть сприяти гальмуванню процесів твердотільної дифузії легуючих домішок із сильнолегованих у слаболеговані шари та виявляють гетеруючі властивості до точкових дефектів і домішок, що швидко дифундують, в епітаксійних структурах, а створення текстурованої поверхні у вигляді пірамід травлення призводить до збільшення співвідношення

геометричних розмірів рельєфу та довжини хвилі променів до спектрального інтервалу, що приводить до ефекту багаторазового відбивання.

4. Розроблено транзисторні структури з модифікованою структурою системи кремній – пористий кремній – нанорозмірна плівка SiO_2 . Встановлено, що при змінюванні густини пористого кремнію від $0,8 \text{ г/см}^3$ до $1,4 \text{ г/см}^3$ зменшується щільність структурних дефектів в епітаксійних плівках кремнію, вирощених на пористому кремнії від 10^5 см^{-2} до 10 см^{-2} . Показано, що відбувається покращення таких основних параметрів транзистора, як час життя неосновних носіїв заряду в ділянках з n^+ прихованим шаром, що становить 50–70 мкс, а також збільшення напруги пробою колектор-база від 22 до 24 В та напруги пробою емітер-база від 7 до 9 В.

5. Створено сонячні елементи з модифікованою структурою системи кремній – пористий кремній – нанорозмірна плівка (SnO_2). Встановлено, що ефективність елементів збільшується до 16% за рахунок керування відбивальною та поглинальною властивістю плівки оксиду, а також збільшується до 17% за рахунок керування гетеруючими властивостями пористого кремнію. При освітленні густиною потоку енергії 100 мВт/см^2 вони характеризуються такими параметрами: $I_{\text{кз}} = 36,3 \text{ мА/см}^2$; $U_{\text{хх}} = 615 \text{ мВ}$; $FF = 79,3$; $\text{ККД} = 17,4\%$.

6. Запропоновано нову методику створення шарів ПК в локальних ділянках на поверхні кремнію, які використовуються для ізоляції напівпровідникових приладів та розроблено технологію створення транзисторів, виготовлених за планарно-епітаксіальною технологією. Результати можуть бути корисними для виробників напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем.

ВИСНОВКИ

У дисертації вирішено наукову проблему встановлення механізмів та особливостей фізичних процесів, які визначають формування різних типів низькорозмірних наноструктур, та взаємозв'язок їхніх морфологічних характеристик зі структурними та оптичними властивостями.

На підставі аналізу проведених досліджень можна сформулювати такі основні результати та висновки роботи:

1. Встановлено, що реальний процес електрохімічного формування пористого кремнію високолегованого p^+-Si в електроліті з різною концентрацією плавикової кислоти відрізняється від механізму дисоціації кремнію та формування пор, у якому враховується зміна процесу розчинення кремнію, що веде до збільшення швидкості зростання пористого кремнію переважно на дні пор і верхівці кристалітів за рахунок утворення додаткової густини струму під час пересування дірки крізь систему кремнієвих ниток, що забезпечує контрольоване створення заданого розміру перехідної ділянки хімічних реакцій пороутворення – електрополірування. Розроблений процес забезпечує формування діелектричних плівок з шаром пористого кремнію при температурах менших ніж при традиційному термічному окисленні, що суттєво знижує домішково-дефектний фон при створенні пристроїв електронної техніки.

2. На основі аналізу квантово-розмірних ефектів та випромінювальних процесів у пористому кремнії та результатів дослідження методом КРС показано, що морфологію пористої структури потрібно описувати як систему нанокристалів, яка залежить від ступеня легування вихідного матеріалу, концентрації кислоти в розчині та температури їхнього росту. Морфологія характеризується розвинутою мікроструктурою та складається переважно з кристалітів ниткоподібної (8-10 нм у діаметрі) або близької до сферичної форми (5-7 нм у діаметрі), характерної для p^+ - та p^- - кремнію, відповідно, що позитивно впливає на властивості електропровідних каналів при виготовленні уніполярних транзисторів.

3. На основі розв'язання одномірного рівняння неперервності для нерівноважних носіїв заряду з граничними умовами у стаціонарному випадку вперше виявлено закономірність залежності та отримано нове рівняння для розрахунку ширини забороненої зони пористого кремнію від технологічних режимів анодування, що забезпечує контрольованість процесу створення пористого кремнію (розмір пор, товщина шару, густина). Показано, що зміна густини струму від $10\text{mA}/\text{cm}^2$ до $40\text{mA}/\text{cm}^2$ призводить до збільшення ширини забороненої зони пористого кремнію від 1,86 до 2,27eV, що забезпечує створення транзисторних та фотоперетворювальних приладових структур підвищеної ефективності.

4. Проведено модифікування структури нанорозмірної плівки оксиду SiO_2 кремнієм $^{28}\text{Si}^+$ методом імплантації, вперше встановлено закономірність залежності фотолюмінесценції від дози імплантації та температури відпалу на засаді уявлень про гомогенний розпад перенасиченого твердого розчину з урахуванням коалесценції нанокристалів і залежності ймовірності міжзонної випромінювальної рекомбінації у квантових точках кремнію від їхнього розміру. Показано, що кластери чи великі конгломерати утворюються за рахунок зростання кількості нанокристалів кремнію та їхнього об'єднання. Отримано енергію зв'язку між сусідніми атомами $E_c=2,31\text{ eV}$ та коефіцієнт поверхневої дифузії атомів $D=1,9\cdot 10^{-13}\exp(-0,68/kT)$. Розбіжність з експериментальними залежностями не перевищує 5%.

5. Проведено модифікування структури нанорозмірної плівки оксиду SiO_2 кремнієм $^{28}\text{Si}^+$ методом імплантації, встановлено морфологію нанокристалів кремнію та кластерів. Показано, що на початку зародкоутворення імпантований кремній переважно збирається всередині шару оксиду та виділяється у формі нанокристалів як включення іншої фази в матрицю оксиду, а при перевищенні концентрації кремнію понад 10^{17}cm^{-2} відбувається формування протяжних кластерів, які мають плоску форму й нанометрову товщину та тягнуться паралельно до поверхні оксиду. Отримані нанокристали розміром 4-5 нм та кластери на їх основі товщиною приблизно

30 нм тягнуться на 10-300 нм, що забезпечує їх вбудовування у робочі області кремнієвих інтегральних мікросхем.

6. Проведено модифікування структури нанорозмірної плівки оксиду SiO_2 кремнієм $^{28}\text{Si}^+$ методом імплантації, встановлено закономірність залежності електролюмінесценції від дози імплантації та температури відпалу. Зростання кількості нанокристалів кремнію та їхня коалесценція супроводжується збільшенням їхнього розміру. При дозах 10^{15} - 10^{18}см^{-2} імплантації в твердому розчині $\text{SiO}_2:\text{Si}$, відбувається зміна інтенсивності квантово-розмірної фотолімінесценції при 700-900 нм. Показано, що утворення центрів люмінесценції зі смугами 4,4 еВ, 2,7 еВ та 1,87 еВ, пов'язані з появою дефектів виду двокоординованого кремнію (нейтральна киснева дивакансія) та дефектів виду трикоординованого кремнію. Вперше встановлено, що причиною виникнення смуги електролюмінесценції 4,4 еВ та 2,7 еВ у структурі $\text{SiO}_2:\text{ncSi-Si}$ є два види дефектів, які належать до радіаційних пошкоджень і властиві іонній імплантації. За певних умов ці дефекти можуть спричиняти інтерференційні переходи між квантовими мінімумами адіабатичної енергії, що відкриває нові перспективи їхнього застосування у якості структурних елементів з двома можливими станами (кубіти у квантових системах).

7. Для забезпечення заданої інтенсивності квантово-розмірної фотолімінесценції проведено модифікування структури нанорозмірної плівки оксиду SiO_2 кремнієм $^{28}\text{Si}^+$ методом імплантації. Встановлено, що максимум інтенсивності фотолімінесценції при температурі відпалу 1100°C спостерігається при дозі імплантації $5 \cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$, а при температурі відпалу 1150°C – при дозі імплантації $2 \cdot 10^{17}\text{см}^{-2}$, що пояснюється зменшенням розмірів нанокристалів внаслідок прискорення процесів дифузії зі збільшенням температури, яка витрачається на утворення нанокристалів.

8. Розроблено технологію модифікування структури тонкої плівки SnO_2 легуванням фтором методом спреї-піролізу. Встановлено, що збільшення у плівках SnO_2 концентрації іонів фтору збільшує розупорядкування ґратки, утворюючи локальні рівні захоплення носіїв, за рахунок заміщення аніонів

O^{-2} , збільшення швидкості осадження зумовлює збільшення швидкості зародкоутворення й утворення дрібніших острівців, а збільшення температури підкладки призводить до збільшення розміру критичного зародка. Показано, що завдяки подібності іонних радіусів фтору та кисню отримані плівки мають значення поверхневого опору 1,85 Ом/кВ, питомого опору 2,4 Ом·см. Рухливість і концентрація носіїв становлять $37 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ та $5\cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ відповідно, при концентрації фтору 5 ваг. % і температурі осадження 460 °С. Створенні плівки як антивідбивні покриття для сонячних елементів, з оптичним пропускання 85% у діапазоні хвиль 700–1100 нм, забезпечили ефективність КПД 16%.

9. Розроблено технологію модифікування структури тонкої плівки SnO_2 легуванням сурмою. Вперше встановлено, що збільшення в плівках SnO_2 концентрації сурми приводить до досягнення межі розчинності Sb^{5+} у кристалічній ґратці діоксиду олова, що зумовлює збільшення швидкості зародкоутворення й утворення дрібніших острівців, а збільшення температури підкладки призводить до збільшення розміру критичного зародка. Показано, що мінімальні значення поверхневого та питомого опорів становили 2,7 Ом/см та 3,5 Ом·см відповідно. Рухливість і концентрація носіїв заряду становить $18 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ і $2\cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ відповідно. При концентрації сурми 1,8 ваг. % та температурі осадження 440 °С максимальне пропускання плівок становило 73% при температурі осадження 320 °С на довжині хвилі 825 нм.

10. Розроблено технологію отримання плівки ZnO методом спреї-піролізу з водно-спиртового розчину 0,15М ацетату цинку, що має полікристалічну природу з гексагональною кристалічною ґраткою типу вюрциту, стала ґратки вздовж кристалографічної с-осі становить 0,5173 нм, середній розмір діаметра зерен – 42 нм. Ширина забороненої зони становить 3,23 еВ. Показано, що використання плівки у видимій та інфрачервоній ділянці можливе завдяки оптичному пропусканню 90–96% та критерію якості плівки $2,2\cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}$.

11. Розроблено технологію легування алюмінієм плівок оксиду ZnO . Вперше було визначено величину оптичної забороненої зони плівки, яка

становила 3,31–3,47 eV. Зростання оптичної ширини забороненої зони залежить від збільшення температури та концентрації алюмінію, що пов'язано з переходами безпосередньо між валентною зоною та зоною провідності та зсувом краю поглинання в напрямку більших енергій, а подальше збільшення свідчить про зниження рівня кристалічності плівок. Показано, що плівки ZnO, леговані алюмінієм, із забороненою зоною завширшки 3,32 eV мають найменше значення питомого опору $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, рухливість носіїв $1,8 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при концентрації алюмінію 1 ваг. % та температурі осадження 550°C . Оптичне пропускання в межах 90–96% у видимій та інфрачервоній ділянці забезпечує застосування плівок як прозорих і буферних шарів у тонкоплівкових сонячних елементах.

12. Для вивчення рекомбінаційних процесів в ОПЗ p–p+–переході структури вперше отримано вираз для розрахунку швидкості поверхневої рекомбінації неосновних носіїв заряду в p–p+–ділянці, який враховує рекомбінаційні процеси у високолегованій p+–області та в області просторового заряду p–p+–переходу, а також вбудоване електричне поле в p–p+–переході. Показано, що швидкість поверхневої рекомбінації визначається переважно рекомбінаційними процесами в ОПЗ та має значення 160–480 см/с.

13. Для прогнозування електричних характеристик сонячного елемента розроблена математична модель, яка за допомогою пакету Matlab дає змогу встановити залежності його електричних характеристик від зовнішніх умов, температури та сонячної інсоляції, а також від зміни параметрів моделі діода, послідовного та шунтувального опорів.

14. Розроблено світловипромінювальні структури для LED з модифікованою структурою системи кремній – пористий кремній – нанорозмірна плівка оксиду, які характеризуються розширеним спектром електролюмінесценції від 500 до 900 нм при густині струму до 1 А/см^2 та мають збільшений квантовий вихід інтенсивності за рахунок центрів захоплення в забороненій зоні пористого кремнію, звідки вони рекомбінують з випромінюванням. Показано можливість створення світловипромінювальної

структури в межах єдиної кремнієвої технології, що забезпечує проектування та виробництво оптичних інтегральних схем.

15. Створено сонячні елементи з модифікованою структурою системи кремній – пористий кремній – нанорозмірна плівка. Встановлено, що ефективність елементів збільшується до 16% за рахунок керування відбивальною та поглинальною властивістю плівки оксиду, а також збільшується до 17% за рахунок керування гетеруючими властивостями пористого кремнію. При освітленні густиною потоку енергії 100 мВт/см^2 отримані структури характеризуються: $I_{\text{кз}} = 36,3 \text{ мА/см}^2$; $U_{\text{хх}} = 615 \text{ мВ}$; $\text{FF} = 79,3$; $\text{ККД} = 17,4\%$.

16. Розроблено транзисторні структури з модифікованою структурою системи кремній – пористий кремній – нанорозмірна плівка SiO_2 . Встановлено, що при змінюванні густини пористого кремнію від $0,8 \text{ г/см}^3$ до $1,4 \text{ г/см}^3$ зменшується щільність структурних дефектів в епітаксійних плівках кремнію, вирощених на пористому кремнії від 10^5 см^{-2} до 10 см^{-2} . Показано, що відбувається покращення таких основних параметрів транзистора, як час життя неосновних носіїв заряду в ділянках з n^+ прихованим шаром, що становить 50–70 мкс, а також збільшення напруги пробою колектор-база від 22 до 24 В та напруги пробою емітер-база від 7 до 9 В.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

-
- 1 Uhler A. Electrolytic shaping of germanium and silicon // *Bell Syst. Techn. Jour.* – 1956. – Vol. 35. – P. 333 – 347.
 - 2 Imai K., Unno H. Full isolation by porous oxidized silicon: technology and its application to LSI's // *IEEE Transactions on Electron Devices.* – 1984. – Vol. ED-31. №3. – P.297 – 302.
 - 3 Imai K. A new dielectric isolation method using porous silicon // *Solid-state electronics.* – 1981. – Vol. 24. – P. 159 – 164.
 - 4 Мельниченко М.М., Свеженцова К.В., Шмирева О.М. Використання субмікронних шарів поруватого кремнію в сонячних елементах // *Електроника и связь.* – 2003. №20. – С.204 – 207.
 - 5 Khrypko S.L. Solar Elements on the Base of Low-dimensional Composite Structures / S. L. Khrypko, V. V. Kidalov // *IJERAS.* – 2016. – Vol. 1. – № 6. – P. 9–13.
 - 6 Хрипко С.Л. Сонячні батареї створенні на основі низько-розмірних нанокompatитних структур / С. Л. Хрипко, В. В. Кидалов // *Journal of Nano-and Electronic Physics.* 2016. – V.8, N4. – P. 04071-1 - 04071-10.
 - 7 Бондаренко В.П., Яковцева В.А., Долгий Л.И. и др. Легированный эрбием окисленный пористый кремний для интегральных оптических волноводов // *Письма в ЖТФ.* – 1999. – Т. 25. №17. – С.69 – 73.
 - 8 Ашмонтас С., Градаускас И., Загадский В. и др. Детекторы сверхвысокочастотного электромагнитного излучения из пористого кремния // *Письма в ЖТФ.* – 2006. – Т. 32. №14. – С.8 – 14.
 - 9 Bratkowski A., Korcala A., Lukasiak Z. etc. Novel gas sensor based on porous silicon measured by photovoltage, photoluminescence and admittance spectroscopy // *Opto-Electronics review.* – 2005. – Vol. 13. №1. – P. 35 – 38.
 - 10 Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 57. №10. – P. 1046 – 1048.

-
- 11 Зимин С.П. Классификация электрических свойств пористого кремния // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34. №3. – С.359 – 363
- 12 Хрипко С. Л. Структура и свойства нанокристаллического кремния полученного методом анодным электрохимическим травлением : монография / С. Л. Хрипко, В. В. Кидалов. – Запорожье : Акцент Инвест-Трейд, 2012. – 370 с.
- 13 Kordas K., Beke S., Pap A. etc. Optical properties of porous silicon. Part II. Fabrication and investigation of multilayer structures // Optical Materials. – 2003. – Vol. 25. – P. 257 – 260.
- 14 Turner D. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solution // J. Electrochem. Soc. – 1958. – Vol.5. – P.402 – 405.
- 15 Watanabe Y., Sakai T. Application of a thick avoided film to semiconductor devices // Rev. Electron. Commun. Labs. – 1971. – Vol.19. – P. 899 – 903.
- 16 Takai H., Itoh T. Porous silicon layers and its oxidt for the silicon-on-insulftr structure // J. Appl. Phys. – 1986. – Vol.60. – P.222 – 225.
- 17 Ito T., Yamama A., Hiraki A., Satou M. Stability in photoluminescence of the fabrication of a buried metal layer // Appl. Surf. Sci. – 1989. – Vol.41. – P.301 – 305.
- 18 Beckmann K.H. Investigation of the chemical properties of stain films on silicon by means of infrared spectroscopy // Surf. Sci. – 1965. – Vol.3. – P. 314 – 322.
- 19 Harrison H.D., Diminriev S. Ultra-thin dielectrics for semiconductor applications – growth and characteristics // Microelectronics Jour.. – 1991. – Vol.22, №2. – P.3 – 38.
- 20 Astrova E.V., Ratnikov V.V., Remenyuk A.D., Shulpina I.L. Starins and crystal lattose defects arising in macroporous silicon under oxidation // Semiconductors. – 2002. – Vol.36. №9. – P.1033-1042.
- 21 Karacali T., Cakmak B., Efeoglu M. Aging of porous silicon and the origin of blue syift / Optics Express. – 2003. – Vol.11. – P.1237 – 1242.
- 22 Rossi A.M., Amato G., Camarchia V., Boarnio L., Borini S. High-quality porous silicon buried waveguides // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol.78. № 20. – P.3003 – 3005.

23 Шмырева А.Н. Фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии // *Электроника и связь. Тематический выпуск “Проблемы электроники” Ч.2.* – 2005. – С.56 – 64.

24 Каган М.Б., Полисан А.А. Солнечная энергетика: современное состояние и перспективы развития // *Материалы электронной техники.* – 2003. – №3. – С.15 – 19.

25 Марончук И.И., Цыбуленко В.В., Воронин А.Г., Марончук А.И. Выращивание наногетероструктур с КТ для ФЭП третьего поколения // *Нові технології.* – 2006. – №2. – С.99 – 103.

26 Васильев А.М. Полупроводниковые преобразователи / А. М. Васильев, А. П. Ландсман. – М.: Советское радио, 1971. – 248 с.

27 Соминский М.С. Солнечная энергетика / М. С. Соминский. – М.: Наука, 1965. – 212 с.

28 Khrypko S. L. Investigation of the Solar Cells with Films of Porous Silicon and β -Diketonates / S. L. Khrypko // *Journal of Crystallization Process and Technology.* – 2013. – Vol. 3. – № 3. – P. 81–86.

29 Колтун М.М. Солнечные элементы / М.М. Колтун. – М.: Наука, 1987. – 192 с.

30 Prasad A., Balakrishnan S., Jain S.K., Jain G.C. Porous silicon oxide anti-reflection coating for solar cells // *J. Electrochem. Soc.* – 1982. – Vol.129. №3. – P.596 – 598.

31 Дмитрук Н.Л., Мамонтова И.Б. Фотоэлектрические преобразователи солнечного излучения с текстурированной поверхностью // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.* – 2000. №35. – С.67 – 90.

32 Aroutionian V.M., Martirosyan K., Soukissian P. Low reflectance of diamond-like carbon~porous silicon double layer antireflection coating for silicon solar cells // *Journ. Phys.* – 2004. – Vol. D37. №19. – P.L25 – L28.

33 Panek P. Effect of macroporous silicon layer on opto-electronics parameters of multicrystalline silicon solar cell // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol.12. №1. – P.45 – 48.

34 Khrypko S. L. Effect of β -diketonates aluminum films and porous silicon on solar cells parameters / S. L. Khrypko, V. V. Kidalov // *Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research.* – 2014. – Vol. 1. – № 3. – P. 179–184.

35 Properties and application of film coatings in solar energy converters / S. L. Khrypko, D. I. Levinson, G. K. Zholudev // 4-th Internat. Symp. On Space Means for Power Utilities. – Montreal. 1997. – P.131 – 133.

36 Решина И.И., Гук Е.А. Комбинационное рассеяние и люминесценция пористого кремния // Физика и техника полупроводников. – 1993. – Т.27. – Вып.5. – С.728 – 735.

37 Горячев Д.Н., Полицкий Г., Сресели О.М. Механизмы переноса и инжекции носителей в пористый кремний при его электролюминесценции в электролитах // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т.34. №2. – С.227 – 233.

38 Krotkus A., Grigoras K., Pacebutas V. et al. Efficiency improvement by porous silicon coating of multicrystalline solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1997. – Vol.45. – P.267 – 273.

39 Вяткин А.Ф. Материаловедческие и технологические аспекты получения макропористого кремния // Материалы электронной техники. – 2003. – №3. – С.58 – 61.

40 Suntao W., Yanhua W., Qihua S. Measurement and analysis of the characteristic parameters for the porous silicon - silicon using photovoltage spectra // Appl. surface Sci.. –1999. – Vol. 158. – P. 268 – 274.

41 Pincik E., Bartos P., Jergel M. etc. The metastability of porous silicon / crystalline silicon structure // Thin solid films. – 1999. – Vol. 343 – 344. – P.277 – 280.

42 Хрипко С.Л. Дослідження впливу діаметру пор (~15 нм) поруватого кремнію на параметри сонячних елементів / С. Л. Хрипко, В. В. Кидалов // 7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (USCPS-7, Ukraine, Dnipro): матеріали конференції. – Кременчук: Видавець ПП Щербатих О.В., 2016. – С. 534–535.

43 Dzhafarov T.D., Oruc C., Aydin S. Humidity-voltaic characteristics of Au-porous silicon interfaces // J. Phys. – 2004. – Vol.D37. – P.404 – 408.

44 DeLouise L.A., Miller B.L. Quantitative assessment of enzyme immobilization capacity in porous silicon // Anal. Chem. – 2004. – Vol.76. №23. – P.6915 – 6920.

45 Sailor M.J. Sensor applications of porous silicon / L. Canham // Properties of porous silicon – London: INSPEC, – 1997. –P.364 – 370.

46 Nakajima Y., Uchida T., Toyama H., Kojima A., Gellos D., Koshida N. A solidstate multicolor light-emitting device based on ballistic electron excitation // *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1.* – 2004. – Vol.43. №4. — P.2076 – 2079.

47 Pramanic C. Design, fabrication, testing and simulation of porous silicon based smart MEMS pressure sensor / C. Pramanic, H.Islam, H.Saha, J. Bhattacharya, S. Banerjee, S. Dey // *Proceedings of the 18th International Conference on VLSI Design held jointly with 4th International Conference on Embedded Systems Design: (3-7 Jan. 2005, Washington) / IEEE Computer Soc. – Washington, 2005.– P.235 – 240.*

48 Кравченко А.Ф. Электронные процессы в твердотельных системах пониженной размерности / А.Ф. Кравченко, В.Н. Овсянко. – Новосибирск: Изд-во Новосиб. Ун-та. – 2000. – 448с.

49 Качурин Г.А., Яновская С.Г., Володин В.А., Кеслер В.Г., Лейер А.Ф., Rauault M.-O. О формировании нанокристаллов кремния при отжиге слоев SiO₂, имплантированных ионами Si // *Физика и техника полупроводников.* – 2002. – Т.36. №6. – С.685 – 689.

50 Iacona F., Pacifici D., Irrera A., Miritello M., Franzo G., Priolo F., Sanfilippo D., Di Stefano G., Falicca P.G. Electroluminescence at 1,54 μm in erbium-doped Si nanoclusters-based devices // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol.81. – P.3242 – 3244.

51 Rong H., Jones R., Liu A., Cohen O., Hak D., Fang A., Paniccia M. A continuous-wave Raman silicon laser // *Nature.* – 2005. – Vol.433. – P.725 – 728.

52 Han H.-S., Seo S.-Y., Shin J.H. Optical gain at 1,54 μm in erbium-doped silicon nanocluster sensitized waveguide // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol.79. – P.4568 – 4570.

53 Guha S., Pace M.D., Dunn D.N., Singer I.L. Visible light emission from Si nanocrystals grown by ion implantation and subsequent annealing // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol.70. – P.1207 – 1209.

54 Емельянов А.М., Соболев Н.А., Мельникова Т.М., Pizzini S. Эффективный кремниевый светодиод с температурно-стабильными характеристиками // *Физика и техника полупроводников.* – 2003. – Т.37. №6. – С.756 – 761.

55 De Blauwe J. Nanocrystal nonvolatile memory devices // *IEEE Trans. Nanotechnology.* – 2002. – Vol.1. №1. – P.72 – 77.

56 Качурин Г.А., Тыщенко И.Е., Скорупа В., Янков Р.А., Журавлев К.С., Праздигов Н.А., Володин В.А., Гутаковский А.К., Лейер А.Ф. Фотолюминесценция слоев SiO_2 имплантированных ионами Si^+ и отожженных в импульсном режиме // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т.31. №6. – С.730 – 734.

57 Королёв Д.Н., Волков А.Е. Образование нановыделений при распаде пересыщенных твердых растворов в треках быстрых тяжелых ионов // Журнал теоретической физики. – 2004. – Т.74. №10. – С.64 – 68.

58 Muller T., Heinig K.-H., Moller W. Size and location control of silicon nanocrystals at ion beam synthesis in thin SiO_2 films // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol.81. №16. – P.3049 – 3051.

59 Mohanty T., Pradhan A., Gupta S., Kanjial D. Nanoprecipitation in transparent matrices using an energetic ion beam // Nanotechnology. – 2004. – Vol.15. – P.1620 – 1624. 82.

60 Barthou C., Duong P.H., Oliver A., Cheang-Wong J.C., Rodrigues-Fernandes L., Crespo-Sosa A., Itoh T., Lavallard P. Silicon nanocrystals and defects produced by silicon-and-gold implantation in silica // Jour. Appl. Phys. – 2003. – Vol.93. – 10110 – 10113.

61 Afanasev V.V., Stesmans A. Photoionization of silicon particles in SiO_2 // Phys. Rev. B. – 1999. – B.59. – P.2025 – 2034.

62 Guha S. Characterization of Si^+ ion-implanted SiO_2 films and silica glasses // Jour. Appl. Phys. – 1998. – Vol.84. – P.5210 – 5217.

63 Tetelbaum D.I., Gorshkov O.N., Trushin S.A., Revin D.G., Gaponova D.M., Eclshtein W. The enhancement of luminescence in ion implanted Si quantum dots in SiO_2 matrix by means of dose alignment and doping // Nanotechnology. – 2000. – Vol.11. – P.295 – 297.

64 Zhuravlev K.S., Gilinsky A.M., Kobitsky A.Y. Mechanism of photoluminescence of Si nanocrystals fabricated in a SiO_2 matrix // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 73. – P.2962 – 2964.

65 Guha S., Qadri S.B., Musket R.G., Wall M.A., Shimszu-Iwayama T. Characterization of Si nanocrystals grown by annealing SiO_2 films with uniform concentrations of implanted Si // Jour. Appl. Phys. – 2000. – Vol.88. – P.3954 – 3961.

66 Withrow S.P., White C.W., Meldrum F., Budai J.D., Hembree D.M., Barbour J.C. Effects of hydrogen in the annealing environment on photoluminescence from Si nanoparticles in SiO₂ // *Jour. Appl. Phys.* – 1999. – Vol.86. – P.396 – 401.

67 Cheylan S., Elliman R.G., Effect of particle size on the photoluminescence from hydrogen passivated Si nanocrystals in SiO₂ // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol.78. – P.1912 – 1914.

68 Garcia C., Garrido B., Pellegrino P., Ferre R., Moreno J.A., Morante J.R., Pavesi L., Cazzanelli M. Size dependence of lifetime and absorption cross section of Si nanocrystals embedded in SiO₂// *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V.82. – P.1595 – 1597.

69 Porteanu H.E., Lifshitz E., Dittrich T., Petrova-Koch V. Sidebands in nontunable photoluminescence of Si⁺-implanted SiO₂ // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol.60. – P.15538 – 15541.

70 Valakh M.Y., Yukhimchuk V.A., Bratus V.Y., Konchits A.A., Hemment P.L.F., Komoda T. Optical and electron paramagnetic resonance study of light-emitting Si⁺ ion implanted silicon dioxide layers // *Jour. Appl. Phys.* – 1999. – Vol.85. – P.168 – 173.

71 Kobitski A.Yu., Zhuravlev K.S., Wagner H.P., Zahn D.R.T. Self-trapped exciton recombination in silicon nanocrystals // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V.63. – P.115 – 123.

72 Pellegrino P., Garrido B., Garcia C., Arbiol J., Morante J.R., Melchiorri M., Daldosso N., Pavesi L., Scheid E., Sarrabayrouse G. Low-loss rib waveguides containing Si nanocrystals embedded in SiO₂ // *Jour. Appl. Phys.* – 2005. – Vol.97. – P.274 – 312.

73 Fernandes B.G., Lopez M., Garcia C., Perez-Rodriguez A., Morante J.R., Bonafos C., Carrada M., Claverie A. Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO₂ // *Jour. Appl. Phys.* – 2002. – Vol.91. – P.798 – 807.

74 Лифшиц И.М., Слезов В.В. О кинетике распада пересыщенных твердых растворов // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* – 1958. – Т.35. – С.479 – 492.

75 Strobel M., Heinig K.-H., Moller W. Three-dimensional domain growth on the size scale of the capillary length: Effective growth exponent and

comparative atomistic and mean-field simulations // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol.64. – P.245 – 252.

76 Altibelli A., Carrada M., Ben Assayag G., Garrido B., Lopez M., Perez-Rodriguez A., Morante J.R., Claverie A. Kinetic study of group IV nanoparticles ion beam synthesized in SiO₂ // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* – 2001. – Vol.178. – P.17 – 24.

77 Трушин С.А. Закономерности формирования и свойства ионно-синтезированных систем на основе нанокристаллических включений кремния в двуокиси кремния и аморфном кремнии: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 05.27.01 / С.А. Трушин; НГУ им. Н.И.Лобачевского. – Н. Новгород. 2002. – 150 с.

78 Бурдов В.А. Зависимость ширины оптической щели кремниевых квантовых точек от их размера // *Физика и техника полупроводников.* – 2002. – Т.36. – С.1233 – 1236.

79 Михайлов А.Н. Люминесцентные свойства систем на основе оксидов с ионно-синтезированными нанокристаллами кремния : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 05.27.01 / А. Н. Михайлов; НГУ им. Н.И.Лобачевского. – Н. Новгород. 2006. –153 с.

80 Takagahara T., Takeda K. Theory of quantum confinement effect on exciton in quantum dots of indirect-gap materials // *Phys. Rev. B.* – 1992. – Vol.23. – P.15578 – 15581.

81 Delerue C., Allan G., Lannoo M. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol.15. – P.11024 – 11036.

82 Allan G., Delerue C., Lannoo M. Nature of impurity states in doped amorphous silicon // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V.61, N.15. – P. 10206 – 10210.

83 Bädeker K. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen // *Annals of Physics. (Leipzig).* – 1907. – Vol.22. – P.749 – 766.

84 Kiriakidis G., Bender M., Katsarakis N., Gagaoudakis E., Hourdakis E., Douloufakis E., Cimalla V. Ozone Sensing Properties of Polycrystalline Indium Oxide Films at Room Temperature // *Physica Status Solidi (A).* – 2001. – Vol.185. №1. – P.27 – 32.

85 Granqvist C.G. Handbook of inorganic electrochromic materials / C.G. Granqvist. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 633 p.

86 Ferekides C.S., Mamazza R., Balasubramanian U., Morel D.L. Transparent conductors and buffer layers for CdTe thin film solar cells // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol.480 – 481. – P.466 – 470.

87 Korotchenkov G. Practical aspects in design of one-electrode semiconductor gas sensors: Status report // *Sensors and Activators B*. – 2007. – Vol.121. – P.664 – 678.

88 Diebold U. The surface Sci. of titanium dioxide // *Surface Sci. reports*. – 2003. – Vol.48. – P.53 – 229.

89 Gumus C., Ozkendir O.M., Kavak H., Ufuktepe Y. Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method // *Jour. of Optoelectronics and Advanced materials*. – 2006. – Vol.8. №1. – P.299 – 303.

90 Gu F., Wang S.F., Lu M.K., Qi Y.X., Zhou G.J., Xu D., Yuan D.R. Luminescent properties of Mn²⁺-doped SnO₂ nanoparticles // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2003. – Vol.6. – P.882 – 885.

91 Залесский В.Б., Леонова Т.Р., Гончарова О.В., Викторов И.А., Гременок В.Ф., Зарецкая Е.П. Получение тонких пленок оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления и исследование их электрических и оптических характеристик // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2005. – Т.6. №1. – С.44 – 49.

92 Lee J.Y. Application of various surface passivation layers in solar cells // *Jour. of the Korean Physical Soc.*. – 2004. – Vol.45. №2. – P.558 – 563.

93 Рожков В.А., Родионов М.А., Гурьянов А.М., Пашин А.В. Просветляющие свойства пленок оксидов гольмия и скандия // *Вестник Сам ГУ. Естественнонаучная серия*. – 2005. №2 (36). – С.200 – 206.

94 Николаев Ю.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Теруков Е.И., Fuhs W., Froitzheim A. Фотоэлектрические явления в солнечных элементах ZnO (ITO)/a-Si:H (n)/c-Si (p)/Al // *Физика и техника полупроводников*. – 2002. – Т.36. №9. – С.1128 – 1132.

95 Diaz-Flores L.I., Ramirez-Bon R., Mendoza-Galvan A., Prokhorov E., Gonzalez-Hernandez J. Impedance spectroscopy studies on SnO₂ films prepared by the sol-gel process // *Jour. of Physics and Chemistry Solids*. – 2003. – Vol.64. – P.1037 – 1042.

96 Dakhel A.A., Henary F.Z. Optical characterization of thermally evaporated thin CdO films // *Crystal Research and Technology*. – 2003. – Vol.38. №11. – P.979 – 985.

97 Хрипко С. Л. Формирование туннельно-прозрачного диэлектрического слоя на наноструктурном кремнии / С. Л. Хрипко // IX International Conference on the Physics and Technology of Thin Films ICPTTF : тези доп. – Ivano-Frankivsk, 2005. – С. 39.

98 Jayakrishnan R., Tina S., Theresa S.T., Sudha K.C., Vijayakumar K.P. Photoconductivity in sprayed β -In₂S₃ thin films under sub-dand-gap excitation of 1, 96 eV // *Jour. of Appl. Physics*. – 2007. – Vol.102. №4. – P.043109 – 043117.

99 Унтила Г.Г., Кост Т.Н., Чеботарева А.Б., Закс М.Б., Ситников А.М., Солодуха О.И. Влияние условий осждения и отжига пленок легированного фтором оксида индия (IFO) на фотоэлектрические свойства гетероперехода IFO/p-Si // *Физика и техника полупроводников*. – 2008. – Т.42. №4. – С.415 – 422.

100 Левин М.Н., Семенов В.Н., Остапенко О.В. Фотоэлектронные преобразователи на варизонных гетероструктурах Cd_xZn_{1-x}S/Cu₂S // *Письма в журнал технической физики*. – 2002. – Т.28. №10. – С.19 – 23.

101 Kawazoe H., Ueda K. Transparent conducting oxide based on the spinel structure. // *Jour. of the American Ceramic Soc.*. – 1999. – Vol.82. №12. – P.3330-3336.

102 Орлов А.М., Костишко Б.М., Гончар Л.И. Энергия активации образования кислородных вакансий в нелегированных пленках оксида индия нестехиометрического состава // *Письма в журнал технической физики*. – 1998. – Т.24. №3. – С.1 – 5.

103 Bellingham J.R., Phillips W.A., Adkins C.J. Intrinsic performance limits in transparent conducting oxides // *Jour. of Materials*. – 1992. – V.11. №5. – P.263 – 265.

104 Ginley D.S., Bright C. Transparent conducting oxides // *Materials Research Soc. Bulletin*. – 2000 – Vol.25. №8. – P.15 – 21.

105 Зи С. Физика полупроводниковых приборов / С. Зи. – М.: Мир, 1984. – 456 с.

106 Мартинсон Л.К. Квантовая физика: Учебное пособие / Л.К. Мартинсон, Е.В. Смирнов. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. – 496 с.

107 Coutts T., Young D., Li X. Search for improved transparent conducting oxides: A fundamental investigation of CdO, Cd₂SnO₄ and Zn₂SnO₄ // Jour. of Vacuum Sci. and Technology. – 2000. – Vol.18. №6. – P.2646 – 2660.

108 Ellmer K., Cebulla R., Wendt R. Transparent and conducting ZnO:Al films deposited by simultaneous RF- and DC excitation of a magnetron // Thin Solid Films. – 1998. – Vol.317. – P.413 – 416.

109 Ellmer K. Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit // Jour. of Physics D: Appl. Physics. – 2001. – Vol.34. №21. – P.3097 – 3108.

110 Молчанов О.А. Низкочастотные волны и индуцированные излучения в околоземной плазме / О.А. Молчанов. – М.: Наука, 1985. – 224 с.

111 Szyszka B., Sittinger V., Jiang X., Hong R., Werner W., Pflug A., Ruske M., Loppb A. Transparent and conductive ZnO:Al films deposited by large area reactive magnetron eputtering // Thin Solid Films. – 2004. – Vol.442. – P.179 – 183.

112 Pommier P., Gril C., Marucchi J. Sprayed films of indium tin oxide and fluorine doped tin oxide of large surface area // Thin Solid Films. – 1981. – Vol.77. №1 – 3. – P.91 – 98.

113 Riveros R., Romero E., Gordillo G. Synthesis and characterization of highly transparent and conductive SnO₂:F and In₂O₃ thin films deposited by spray pyrolysis // Brazilian Jour. of Physics. – 2006. – Vol.36. №3b. – P.1 – 13.

114 Ngamsinlapasthian S., Sreethawong T., Suzuki Y., Yoshikawa S. Doudled layered ITO/SnO₂ conducting glass for substrate of dye-sensitized solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2006. – Vol.90. №14. – P.2129 – 2140.

115 Bisht H., Eun H.-T., Mehrtens A., Aegerter M.A. Comparison of spray pyrolyzed FTO, ATO and ITO coatings for flat and bent glass substrates // Thin Solid Films. – 1999. – Vol.351. №1 – 2. – P.109 – 114.

116 Agashe C., Major S.S. Effect of healy doping in SnO₂-F films // Jour. of Materials Sci.. – 1996. – Vol.31. №11. – P.2965 – 2969.

117 Katiuar R.S. Dynamics of rutile structure. I. Space group representations and the normal mode analysis // *Jour. of Physics C: Solid State Physics.* – 1970. – Vol.3. – P.1087 – 1096.

118 Russo B., Cao G.Z. Fabrication and characterization of fluoride-doped thin films and nanorod arrays via spray pyrolysis // *Appl. Physics A.* – 2008. – Vol.90. – P.311 – 315.

119 Shanthi S., Subramanian C., Ramasamy P. Preparation and properties of sprayed undoped and fluorine doped tin oxide films // *Materials Sci. and Engineering.* – 1999. – Vol.57. №2. – P.127 – 134.

120 Chopra K., Major S., Pandya D. Transparent conductors - a status review // *Thin Solid Films.* – 1983. – Vol.102. – P.1 – 46.

121 Islam M., Hakim M. Electron affinity and work function of polycrystalline tin dioxide thin films // *Jour. of Materials Sci. Letters.* – 1986. – Vol.5. №1. – P.63 – 65.

122 Shamala K.S., Murthy L.C.S., Narasimha Rao K. Studies on tin oxide films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis methods // *Bulletin of Material Sci.* – 2004. – Vol.27. №3. – P.295 – 301.

123 Rozati S.M., Ganj T. Characterization of transparent conductive thin films of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ by spray pyrolysis // *American Jour. of Appl. Physics.* – 2005. – Vol.2. №6. – P.1106 – 1108.

124 Suche M., Christoulakis S., Moschovis K., Katsarakis N., Kiriakis G. Nano structured ZnO and ZAO transparent thin films by sputtering-surface characterisation // *Review on Advanced Materials Sci.* – 2005. – Vol.10. – P.335 – 340.

125 Piero A.M., Ravirajan P., Govender K., Boyle D.S., O'Brien P., Bradley D.D.C., Nelson J., Durrant J.R.. Hybrid polymer/metal oxide solar cells based on ZnO columnar structures // *Jour. of Materials Chemistry.* – 2006. – Vol.16. – P.2088 – 2096.

126 Zhang O., Chou T.P., Jenekhe S.A., Cao G. Aggregation of ZnO nanocrystallites for high conversion efficiency in dye-sensitized solar cells // *Angewandte Chemie Edition.* – 2008. – Vol.47. – P.2402 – 2406.

127 Никитин С.Е., Николаев Ю.А., Полушина И.К., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Теруков Е.И. Фотоэлектрические явления в гетероструктурах

ZnO:Al-p-Si // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т.37. №11. – С.1329 – 1333.

128 Manna U., Yoo J., Dhungel S.K., Gowtham M., Kim K., Yi J.. The effect of the thickness of a ZnO:Al back reflector on the performance of p-i-n thin film solar cells // Jour. of the Korean Physical Soc.. – 2005. – Vol.46. №6. –P.1378 – 1382.

129 Walter W., Chu S.-Y., Y.-D. Juang, S.-J. Wu. Li₂CO₃-doped ZnO films prepared by RF magnetron sputtering technique for acoustic device application // Materials Letters. – 2002. – Vol.57. №4. – P.998 – 1003.

130 Hossain F.M., NishiiJ., Takagi S., Ohtomo A., Fukumura T., Fujioka H., Ohno H., Koinuma H., Kawasaki M.. Modeling and simulation of polycrystalline ZnO thin-film transistors // Jour. of Appl. Physics. – 2003. – Vol.94. №12. – P.7768 – 7777.

131 Hoffman R.L., Norris B.J., Wager J.F.. ZnO-based transparent thin-film transistor // Appl. Physics Letters. – 2003. – Vol.82. №5. – P.733 – 735.

132 Грузинцев А.Н., Волков В.Т., Дубровин С.В., Князев М.А., Якимов Е.Е. Люминесцентные свойства ZnO-микрорезонаторов цилиндрической формы // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т.38. №12. – С.1473 – 1476.

133 HuangM.H., MaoS., FeickH., YanH., WuY., KindH., Webber E., Russo R., YangP. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers // Sci.– 2001. – Vol.292. – P.1897 – 1899.

134 Xu H., Liu X., Cui D., Li M., Jiang M.. A novel method for improving the performance of ZnO gas sensors // Sensors and Actuators B. – 2006. – Vol.114. – P.301 – 307.

135 Кривченко В.А., Лопаев Д.Б., Пащенко П.В., Пирогов В.Г., Рахимов А.Т., Суетин Н.В., Трифонов А.С. Детекторы УФ-излучения на основе нанокристаллических пленок ZnO // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т.78. №8. – С.107 – 111.

136 Karpina V.A., Lazorenko V.I., Lashkarev G.V. et al. Zink oxide – analogue of GaN with new perspective possibilities // J. Cryst. Res. Technol. – 2004. – Vol.39, – P. 980 – 992.

137 Alivov Y., Osgur U., Dogan S., Johnson D. Photoresponse of n-ZnO/p-SiC heterojunction diodes grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy // *J. Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86, – P.448 – 456.

138 Ковтун Н.А. Дослідження властивостей полікристалічних плівок ZnO, легованих Al, отриманих методом нереактивного магнетронного розпилу // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2004. – Т.5. №4. – С.731 – 737.

139 Храновський В.Д., Копилова Л.І., Лазоренко В.Й., Лашкар'ов Г.В., Карпіна В. Особливості структури та морфології плівок ZnO:Ga, осаджених на монокристалічних та аморфних підкладках // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2005. – Т.6. №3. – С.406 – 413.

140 Tan S.T., Chen B.J., Sun X.W., Fan W.J. Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical vapour deposition // *Jour. Appl. Phys.* – 2005. – Vol.98. – P.0135051 – 0135055.

141 Chang H.J., Lu C.Z., Wang Y., Son C.-S., Kim S.-I., Kim Y.-H., Choi I.-H. Optical properties of ZnO nanocrystals synthesized by using sol-gel method // *Jour. of the Korean Physical Soc.* – 2004. – Vol.45. №4. – P.959 – 962.

142 Сукач Г.О., Кідалов В.В., Яценко Ю.І. Шари ZnO:P *p*-типу з ультрафіолетовою фотолюмінесценцією, отримані методом радикально-променевої епітаксії // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2007. – Т.8. №1. – С.53 – 55.

143 Chen Y., Bagnal D., Yao T. ZnO as a novel photonic material for the UV region // *Materials Sci. and Engineering B.* – 2000. – Vol. 75. №2 – 3. – P.190 – 198.

144 Gao X.-D., Peng F., Li X.-M., Yu W.-D., Qiu J.-J. Growth of highly oriented ZnO films by the two step electrodeposition technique // *Jour. of Materials Sci.* – 2007. – Vol.42. №23. – P.9638 – 9644.

145 Yanagitani T., Kiuchi M. Highly oriented ZnO thin films deposited by grazing ion-beam sputtering: application to acoustic shear wave excitation in the GHz range // *Japanese Jour. of Appl. Physics.* – 2007. – Vol.46. – P.L1167 – 11169

146 Kadi A.F., Yapi A.S., Nunez C.M., Khelil A., Cattin L., Morsli M., Bernede J.C., Bougrine A., Del Valle M.A., Diaz F.R. Characterisation of porous doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique // *Appl. Surface Sci.* – 2007. – Vol.253. №23. – P.9241 – 9247

147 Hichou A.E., Bougrine A., Bubendorff J.L., Ebothe J., Addou M., Troyon M. Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of sprayed undoped and fluorine-doped ZnO thin films // *Semiconductor Sci. and technology*. – 2002. – Vol.17. – P.607 – 613.

148 Alver U., Kilinc T., Bacaksiz E., Kucukomeroglu T., Nezir S., Mutlu I.H., Asian F. Synthesis and characterization of spray pyrolysis zinc oxide microrods // *Thin Solid Films*. – 2007. – Vol.515. №7 – 8. – P.3448 – 3451.

149 Rossignol C., Verelst M., Dexpert-Ghys J., Rul S. Synthesis of undoped ZnO nanoparticles by spray pyrolysis // *Advances in Sci. and Technology*. – 2006. – Vol.45. – P.237 – 241.

150 Jeong W.-J., Park G.-C. Electrical and optical properties of ZnO thin film as a function of deposition parameters// *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2001. – Vol. 65. №1 – 4. – P. 37 – 45.

151 Gremenok V.F., Martin R.W., Bodnar I.V., Yakushev M.V., Schmitz W., Bente K., Martil I., Martinez F.L., Zaretskaya E.P., Victorov I.A., Ermakov O.V., Faunce C.A., Pilkington R.D., Hill A.E. and Tomlinson R.D.. Characterization of polycrystalline Cu (In, Ga)Te₂ thin films prepared by pulsed laser deposition // *Thin Solid Films*. – 2001. – Vol. 394. №1 – 2. – P. 23 – 28.

152 Segawa Y., Sun H.D., Makino T., Kawasaki M., Koinuma H. Exciton Related Stimulated Emission in ZnO-Based Multiple-Quantum Wells // *Phys. Stat. Sol. (A)*. – 2002. – Vol. 192. №1. – P. 14 – 20.

153 Agyeman O., Xu C.-N., Shi W., Zheng X.-G., Suzuki M. Strong Ultraviolet and Green Emissions at Room Temperature from Annealed ZnO Thin Films // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 41.– P. 666 – 669.

154 Koyano M., Phung Quoc Bao, Le thi Thanh Binh, Le Hong Ha, Nguyen Ngoc Long and Shin'ichi Katayama. Photoluminescence and Raman Spectra of ZnO Thin Films by Charged Liquid Cluster Beam Technique // *Phys. Stat. Sol. (A)*. – 2002. – Vol. 193. №1, – P. 125 – 131.

155 Look D. C., Jones R. L., Sizelove J. R., Garces N. Y., Giles N. C. and Halliburton L.E. The path to ZnO devices: donor and acceptor dynamics // *Phys. Stat. Sol. (A)*. – 2003. – Vol. 195. №1. – P. 171 – 177.

156 Котляревский М.Б., Георгобиани А.Н., Рогозин И.В., Мараховский А.В. Люминисценция ZnO со сверхстехиометрическим

содержанием кислорода // Журнал прикладной спектроскопии. – 2003. – Т.70. №1. – С.86 – 89.

157 Євтушенко А.І., Лашкарьов Г.В., Лазоренко В.Й., Карпина В.А., Храновський В.Д. ZnO-детектори ультрафіолетового випромінювання/ Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, №4. – С.869 – 882.

158 Hirschwald W. et al. Zinc oxide // Current Topic in Material Sci. – 1981. – Vol. 7. – P. 239.

159 Seeber W.T., Abou-Helal M.O., Barth S., Beil D., Hoche T., Afify H.H., Demain S.E. Transparent semiconducting ZnO:Al thin films prepared by spray pyrolysis // Materials Sci. in Semiconductor Processing. – 1999. – Vol.2. №1. – P.45 – 55.

160 Standard X-ray Diffraction Powder Patterns, U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE/ National Bureau of Standards / Marlene C. Morris, Howard F. McMurdie, Eloise H. Evans, Boris Paretkin, Harry S. Parker, and Nicolas C. Panagiotopoulos // National Measurement Laboratory National Bureau of Standards. – Washington. 1981. – 25—Sec. 18, – 110 p.

161 Muhammad M.T., Hashim A.A., Al-Maamory M.H. Highly conductive and transparent ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – Vol.99. №2 – 3. – P.382 – 287.

162 The effect of doping on the physical properties of zinc oxide films prepared by spray pyrolysis / A. Eliwa, H. Afifi, S. Sl-Hefnawi, M. Abdel-Naby, N. Ahmed // Proceedings of 3th Word Conference on Photovoltaic Energy Conversion. – Osaka. 2003. – P.165 – 168.

163 Nunes P., Fortunato E., Martins R. Influence of the annealing conditions on the properties of ZnO thin films // International Jour. of Inorganic Materials. – 2001. – Vol.3. №8. – P.1125 – 1128.

164 Senadiv E., Eker S., Kavak H., m Esen R. Optical and structural parameters of the ZnO thin films grown filtered cathodic vacuum arc deposition // Solid State Communications. – 2006. – Vol.139. №9. – P.479 – 484.

165 Caglar M., Caglar Y., Illican S. Electrical and optical properties of undoped and In-doped ZnO thin films // Physica Status Solidi C. – 2007. – Vol.4. №3. – P.1337 – 1340.

166 Черненко І.М., Чаковський К.В., Тарасенко Ю.С. Структурні властивості плівок оксидів олова і цинку // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т.4. №3. – С.466 – 469.

167 Geraldo V., Scalvi L.V.A., Morais E.A., Santilli C.V., Pulcinelli S.H. Sb doping effects and oxygen adsorption in SnO₂ thin films deposited via sol-gel // Materials Research. – 2003. – Vol.6. №4. – P.451 – 456.

168 Ma H.L., Zhang D.H., Win S.Z., Li S.Y., Chen Y.P. Electrical and optical properties of F-doped textured SnO₂ films deposited by APCVD // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1996. – Vol.40. №4. – P.371 – 380.

169 Miinea L.A., Hoffman D.M. Low pressure chemical vapour deposition of fluorine-doped indium oxide films from indium alkoxide complex // Jour. of Material Chemistry. – 2000. – Vol.10. №10. – P.2392 – 2395.

170 Smith A. Pyrosol deposition of ZnO and SnO₂ based thin films: the interplay between solution chemistry, growth rate and film morphology // Thin Solid Films. – 2000. – Vol.300. №1. – P.47 – 55.

171 Properties of ZnO:Al thin films for solar cells by pyrosol method / J. Song, W.-Y. Cho, K.-S. Lim [et al.] // 24th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. – Waikoloa, 1994. – Vol.1. №5. – P.630 – 633.

172 Aukkaravittaypun S., Thanachayanont C., Theapsiri T., Veerasai W., Sawada Y., Kondo T., Tokiwa S., Nishide T. Temperature programmed desorption of F-doped SnO₂ films deposited by inverted pyrosol technique // Jour. of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2006. – Vol.85. №3. – P.811 – 815.

173 Omura K., Veluchamy P., Tsuji M., Nishio T., Murozono M. A pyrosol technique to deposit highly transparent. Low-resistance SnO₂:F thin films from dimethyltin dichloride // Jour. of the Electrochemical Soc.. – 1999. – Vol.146. №6. – P.2113 – 2116.

174 Jeon S.J., Lee J.J., Kim J.T., Koo S.M. Stable antimony-doped tin oxide nano-sols and their films produced by a sol-coating method // Jour. of Ceramic Processing Research. – 2006. – Vol.7. №4. – P.321 – 326.

175 Kormos F., Rotariu I., Tolai G., Pavai M., Roman C., Kalman E. The stability of SnO₂:Sb (ATO) nanostructured protecting films on glass // Digest Jour. of Nanomaterials and Biostructures. – 2006. – Vol.1. №3. – P.107 – 114.

176 Banerjee A.N., Kundoo S., Saha P., Chattopadhyay K.K. Synthesis and characterisation of nano-crystalline fluorine-doped tin oxide thin films by sol-gel

method // *Jour. of Sol-Gel Sci. and Technology.* – 2003. – Vol.28. №1. – P.105 – 110.

177 Biswas P.K., Dua L., De A., Chaudhuri T. Aquo-organic sol-based F-doped SnO₂ (Sn:F=90:10) coatings on glass // *Materials Sci.-Poland.* – 2006. – Vol.24. №2/1. – P.367 – 374.

178 Srinivasan G., Kumar J. Optical and structural characterisation of zinc oxide thin films prepared by sol-gel process // *Cryst Res Techn.* – 2006. – Vol. 41. №9. – P.893 – 896.

179 Kuo S.-Y., Chen W.-C., Lai F.-I., Cheng C.-P., Kuo H.-C., Wang S.-C., Hseih W.-F. Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films // *Jour. of the Crystal Growth.* – 2006. – Vol.287. №1. – P.78 – 84.

180 Wu K.-Y., Wang C.-C., Chen D.-H. Preparation and conductivity enhancement of Al-doped zinc oxide thin films containing trace Ag nanoparticles by the sol-gel process // *Nanotechnology.* – 2007. – Vol.18. №30. – P.305604-1 – 305604-6.

181 Alam M.J., Cameron D.C. Preparation and properties of transparent conductive aluminium-doped zinc oxide thin films by sol-gel process // *Jour. of Vacuum Sci. & Technology A: Vacuum, Surfaces.* – 2001. – Vol.19. №4. – P.1642 – 1646.

182 Kim C.-H., Lee J.-H., Park B.-O. Preparation and characterisation of IZO transparent conducting films by the sol-gel method // *Materials Sci. Forum.* – 2004. – Vol.449 – 452. – P.469 – 472.

183 Joodong Park, Han-Ho Choi, Kerry Siebein, Rajiv K. Singh. Two-step evaporation process for formation of aligned zinc oxide nanowires // *Jour. of Crystal Growth.* – 2003. – Vol.258. – P.342 – 348.

184 Jong-Soo Lee, Kwangsue Park, Myung-IL Kang, IL-Woo Park, Soo-Won Kim, Woon Kap Cho, Hyon Soo Han, Sangsig Kim. ZnO nanomaterials synthesized from thermal evaporation of ball-milled ZnO powders // *Jour. of Crystal Growth.* – 2003. – Vol.254. – N.3 – 4. – P.423 – 431.

185 J.Y Li, X.L Chen, H Li, M He, Z.Y Qiao. Fabrication of zinc oxide nanorods // *Jour. of Crystal Growth.* – 2001. – Vol.233. – N.1. – P.5 – 7.

- 186 C. P. Fah, J. Xue, and J. Wang. Nanosized zinc-oxide particles derived from mechanical activation of $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in sodium chloride // *Jour. of the American Ceramic Soc.* – 2002. – Vol.85, – N.1, – P. 273–275.
- 187 H.M. Dang et al. Ultrafine zinc oxide powders prepared by precipitation/mechanical milling // *J. Mater. Sci.* – 2001. – Vol.36. – P.3273 – 3276.
- 188 Jinxia Duan, Xintang Huang, Enke Wang. PEG-assisted synthesis of ZnO nanotubes // *Materials Letters.* – 2005. – Vol.60. – N15. – P.1918 – 1921.
- 189 Eiji Hosono, Shinobu Fujihara, Toshio Kimura, Hiroaki Imai. Non-Basic Solution Routes to Prepare ZnO Nanoparticles // *Jour. of sol-gel Sci. and technology.* – 2004. – Vol.29. – N2. – P.71 – 79.
- 190 Hu X.-L., Zhu Y.-J., and Wang S.-W. Sonochemical and microwave-assisted synthesis of linked single-crystalline ZnO rods // *Mater. Chem. Phys.* – 2004. – Vol.88. – N.2 – 3. – P.421 – 426.
- 191 Djelloul A., Bouzid K., Guerrab F. Role of substrate temperature on the structural and morphological properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis // *Turkish Jour. of Physics.* – 2008. – Vol.32. – P.49 – 52.
- 192 Yoshino K., Oyama S., Kato M., Oshima M., Yoneta M., Ikari T. Annealing effect of In-doped ZnO films grown by spray pyrolysis method // *Jour. of Physics: Conference Series.* – 2008. – Vol.100. – P.1 – 4.
- 193 Turner D.R. Electroplating Metal Contacts on Ge and Si // *J. Electrochem. Soc.* – 1959. – V. 106. – N9. – P. 786
- 194 Lehmann V., Gosele U. Porous silicon formation: A quantum wire effect // *Appl. Phys. Lett.* 1991. – V. 58. – № 8. – P. 856 – 858..
- 195 Halimaoui A. Porous silicon formation by anodisation // In: Canham L. (ed). *Properties of porous silicon.* INSPEC, London. – 1997. – P.212-214.
- 196 Arita Y., Sunohara Y. Formation and properties of porous silicon films // *J. Electrochem. Soc.* – 1977. – Vol.124. – P.285-295.
- 197 Bellet D. Drying of porous silicon // In: Canham L. (ed). *Properties of porous silicon.* INSPEC, London. – 1997. – P.38-43 and P.127-131.
- 198 Canham L.T. Storage of porous silicon // In: Canham L. (ed). *Properties of porous silicon.* INSPEC, London. – 1997. – P.44-50.
- 199 Min K.S., Shcheglov K.V., Yang C.M., Atwater H.A., Brongersma M.L., and Polman A. Defect-related versus excitonic visible light emission from

ion beam synthesized I nanocrystals in SiO₂. // Applied Physics Letters. – 1996. Vol.14, – P.2033-2035.

200 Fischer T., Petrova-Koch V., Shcheglov K., Brandt, M.S., Koch, F. Continuously tunable photoluminescence from Si⁺-implanted and thermally annealed SiO₂ films. // Thin Solid Films. – 1996. Vol.276. – P.100-103.

201 Nesbit L.A. Annealing characteristics of Si-rich SiO₂ films. // Applied Physics Letters. – 1985, Vol. 46. Issue 1. – P.38-40.

202 Mohanty T., Pradhan A., Gupta S., Kanjial D. Nanoprecipitation in transparent matrices using an energetic ion beam // nanotechnology. – 2004. – V.15. – P.1620-1624.

203 Afanasev V.V., Stesmans A. Photoionization of silicon particles in SiO₂ // Phys. Rev. B. – 1999. – v.59. P.2025-2034.

204 Черняев В.Н. Физико-химические процессы в технологии РЭА. М.: Высшая школа. 1987. – 376с.

205 Гребенщиков Д.П., Власов А.Г., Непорент Б.С., Суйковская Н.В. Просветление оптики. М.: Гостехиздат. 1946. – 213с.

206 Панкратьев Е.М., Рюмин В.П., Щелкина Н.П. Технология полупроводниковых слоев двуокиси олова. М.: Энергия. 1969. – 55с.

207 Enescu M.-L., Enescue I.-F. The automatized systems for spray pyrolysis deposition // Annals of the Oradea University: Fascicle of Management and Technological Engineering. – 2008. – V.7. - №17. – P.1385-1388.

208 Perednis D., Gauckler L.J. Thin film deposition using spray pyrolysis // Journal of Electroceramics. – 2005. – V.14. – №2. - P.103-111.

209 Perednis D., Wilhelm O., Pratsinis S.E., Gauckler L.J. Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis // Thin Solid Films. – 2005. – V.474. – P.84-95

210 Perednis D., Wortmann A., Kistler-Momotova A., Zenobi R., Heine M.C., Wilhelm O., Pratsinis S.E. // Shrinking droplets in electrospray ionization and their influence on chemical equilibria.- Journal of the American Society for Mass Spectrometry. – 2007. – V.18. – P.385-393.

211 Kim J.H., Babushok V.I., Germer T.A., Mulholland G.W., Ehrman S.H. Co-solvent assisted spray pyrolysis for the generation of metal particles // Journal of Materials Research. – 2003. – V.18. - №7. – P.1614-1622.

212 Молленсон Г.В., Стасенко А.Л. Ускорение микрочастиц в газодинамической установке с большим расширением потока. // Теплофизика высоких температур. – 2008. – Т.46. - №1. – С.110-118.

213 Yusta F.J., Hitman M.L., Shamlan S.H. CVD preparation and characterisation of tin dioxide films for electrochemical application // Journal of Materialschemistry. – 1997. – V.7, №8. – P.1421-1427.

214 Иверонова В.И. Теория рассеяния рентгеновских лучей / В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. – М.: Изд-во МГУ, 1978. – 480 с.

215 Корсунская Н.Е., Торчинская Т.В., Джумаев Б.Р. и др. Зависимость фотолюминесценции пористого Si от состава вещества на поверхности кремниевых нитей // Физика и техника полупроводников. – 1996. – Т. 30. – Вып. 8. – С.1507-1515.

216 Richter H. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon / H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley // Solid State Comm. –1981. –V.39. –P.625-629.

217 Cambell H. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors / H. Cambell, P.M. Fauchet // Solid State Comm. –1986. – 58. –N10. –P.739-741.

218 Warren J.L., Yarnell J.L., Dolling G. [et al.] Lattice dynamics of diamond // Phys. Rev. –1967. –V.158. –N3. –P.805-808.

219 Рассеяние света в твердых телах. Выпуск II. [под ред. М. Кардоны и Г. Гюнтера.] Выпуск II.–М. : Мир, 1984. –328 с.

220 Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир. 1973. – 393с.

221 Smith R.A. Wave mechanics of crystalline solids. Chapman & Hall. London. 1961. – 473р.

222 Хрипко С. Л. Розрахунок ширини забороненої зони поруватого кремнію з вимірювання спектрів фото-Е.Р.С. / Г. К. Жолудев, С. Л. Хрипко // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2008. – Вип. 41. – С. 233–238.

223 Moss T. The interpretation of the properties of indium antimonide // Proceedings of the Physical Society. – 1954. – V.67. – P.775-782.

224 Каганович Э.Б., Манойлов Э.Г., Свечников С.В. Фоточувствительные структуры на пористом кремнии // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т.33. – Вып.3. – С.327 – 331.

225 Амброзьяк А. Конструкция и технология полупроводниковых фотоэлектрических приборов / А. Амброзьяк. – М., Советское радио, 1970, – 392 с.

226 Матвеева А.Б., Константинова Е.А., Тимошенко В.Ю. и др. Исследование фотоэдс и фотоиндуцированного захвата заряда в пористом кремнии // Физика и техника полупроводников. – 1995. – Т. 29. – Вып.12. – С.2180 – 2188.

227 Wolf M., Rauschenbach H. Series resistance effects on solar cell measurements // Advanced Energy Conversion. – 1963. – Vol.3. – P.455 – 479.

228 Scofield J.H. Effects of series resistance and inductance on solar cell admittance measurements // Energy materials and Solar Cells. – 1995. – Vol.41. №11. – P.1953 – 1964.

229 Lal R., Sharan R. Shunt resistance and soft reverse characteristics of silicon diffused-junction solar cells // Solid-State Electronics. – 1986. – Vol.29. №10. – P.1015 – 1023.

230 Fossum J.G., Lindholm F.A., Shibib M.A. The importance of surface recombination and energy-bandgap narrowing in p-n-junction silicon solar cells // IEEE Trans. on Electron Devices. – 1979. – V. ED-26, – №9. – P.1294 – 1298.

231 Neugroschel A. Determination of lifetimes and recombination currents in p-n junction solar cells, diodes and transistors// IEEE Trans. on Electron Devices. –1981. –V. ED-28, –№1. –P.108 – 115.

232 Rose B.H. Minority-carrier lifetime measurements on silicon solar cells using I_{sc} and V_{oc} transient decay // IEEE Trans. on Electron Devices. –1984. –V. ED-31, –№5. –P.559 – 565.

233 Soliman M.Y., Habib S.E.-D. Surface recombination velocity in MINP solar cells // Solid-State Electronics. –1987. –V.30, –№6. –P.663 – 666.

234 Jain S.C., Tsao J., Kerwin W.J. The spectral response and efficiency of heavily doped emitters in silicon photovoltaic devices // Solid-State Electronics. – 1987. –V.30. –№9. –P.927 – 937.

235 Хрипко С. Л. Моделювання поверхневої рекомбінації в р-р⁺ переході кремнієвого фотоперетворювача / С. Л. Хрипко // Sensor electronics and microsystem technologies. – 2007. – № 2. – С. 24–27.

236 Nielsen L.D. Distributed series resistance effects in solar cells // IEEE Transactions on Electron Devices. – 1982. – Vol.ED-29. №5. – P.821 – 827.

- 237 Хрипко С. Л. Применение регрессионного анализа в экспериментальных исследованиях фотоэлектрических преобразователей : монография / С.Л. Хрипко. – Запорожье : ЗЮИ МВД Украины, 2000. – 391 с.
- 238 Стриха В.И. Солнечные элементы на основе контакта металл-полупроводник / В.И. Стриха, С.С. Кильчицкая. – СПб.: Энергоатомиздат, 1991. – 136 с.
- 239 Phang J.C.H., Chan D.S.H., Philips J.R. Accurate analytical method for the extraction of solar cell parameters // *Electronics Letters*. – 1984. – Vol.20. №10. – P.406 – 408.
- 240 Chan D.S.H., Philips J.R., Phang J.C.H.. A comparative study of extraction methods for solar cell model parameters // *Solid-State Electronics*. – 1986. – Vol. 29. №3. – P.329 – 337.
- 241 Математический анализ: в 2 ч. Учеб. Для студ. вузов / В.А. Зорич. – М.: МЦНМО, 2002. — Ч. 1. – 664с.
- 242 Khripko S. L. Investigation of Methods Used in Calculations of Solar Cell Parameters / E. Ya. Shvets, S. L. Khripko, E. I. Zubko // *Radioelectronics and Communications Systems*. – 2009. – Vol. 52. – № 1. – P. 26–36.
- 243 Khrypko S.L. Modeling of the Electric Characteristics of Photovoltaic Cell Based on Silicon / S. L. Khrypko, G. K. Zholudev // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2011. – Vol. 3. – № 3. – P. 90–99.
- 244 Хрипко С. Л. Властивості шарів поруватого кремнію та епітаксіальних шарів на його поверхні / С. Л. Хрипко // *Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка*. – 2007. – № 1. – С. 157–162.
- 245 Хрипко С.Л. Вплив складу електроліту на морфологію поруватого p+ кремнію / Г. К. Жолудев, С. Л. Хрипко // *Науковий вісник Волинського державного університету ім. Л. Українки*. – 2007. – № 13. – С. 22–28.
- 246 Memming R., Schwandt G. Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions // *Surf. sci.* – 1966. – V.4.– P.109 – 124.
- 247 Хрипко С. Л. Утворення аморфного кремнію на поверхні пористого кремнію / С. Л. Хрипко // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. – 2008. – № 23. – С. 104–109.
- 248 Khrypko S. L. The influence of anodizing conditions on the properties of porous silicon p-type / S. L. Khrypko // *Вісник Київського національного*

університету ім. Тараса Шевченка. Фізика. – К. : Київський університет, 2011. – Vol. 13. – P. 32–34.

249 Хрипко С. Л. Вплив соляної кислоти на механізми утворення поруватого кремнію / Г. К. Жолудев, С. Л. Хрипко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10. – № 1. – С. 149–156.

250 Lehmann V., Gosele U. Porous silicon formation: A quantum wire effect // Appl. Phys. Lett. – 1991. – Vol. 58. №8. – P. 856 – 858.

251 Khrypko S. L. Creation of porous silicon layers with the use of isopropyl alcohol [Text] = Влияние изопропилового спирта на характеристики слоев пористого кремния / S. L. Khrypko // Инженерная физика. – 2014. – № 4. – С. 44–47.

252 Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // Surf. Sci. Rep. – 2000. – Vol.38. №1 – 3. – P.11 – 26.

253 Изидинов С.О., Блохина А.П., Мартынова Т.С. // Кинетика и механизм электрохимического формирования поверхностного пористого слоя на кремнии в плавиковой кислоте // Электрохимия. – 1986. – Т. XXII. №1. – С.16 – 23.

254 Горячев Д.Н., Беляков С.П., Сресели О.М. О механизме образования пористого кремния // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т.34. – С.1130 – 1135.

255 Andrianov A.V., Polisski G., Morgan J. et al. Inelastic light scattering and X-ray diffraction from thick free-standing porous silicon films // J. of Luminesc. – 1999. – Vol.80. – P.193 – 198.

256 Franssila S. Introduction to microfabrication // John Wiley & Sons Ltd. 2010. – 534 p.

257 Хрипко С. Л. Комп'ютерне моделювання кластерного росту пористих структур / Н. Ф. Головка, С. Л. Хрипко // Інформаційні технології в економічних та технічних системах : тези доп. III Всеукр. наук.-тех. конф. молодих учених та студентів ІТЕТС. – Кременчуг, 2009. – С. 96–97.

258 Khrypko S. L. Modeling of etching nano-surfaces of indium phosphide / S. L. Khrypko, V. V. Kidalov, E. V. Kolominska // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2015. – Vol. 7. – № 1. – P. 01003-1–01003-3.

259 Хрипко С. Л. Дослідження бібліотеки OPENGL на платформах Windows та Linux за допомогою QT / С. О. Горелов, С. Л. Хрипко // Системний аналіз. Інформатика. Управління: матер. IV Міжнар. наук.-практ. конф. (САІУ-2013), (г. Запоріжжє, 13–16 березня 2013 р.). – Запоріжжя, 2013. – С. 78.

260 Хрипко С. Л. Програмна реалізація часової еволюції утворення кластерних областей / С. Л. Хрипко // Тези доп. на IV Українській конференції з фізики напівпровідників (УНКФП-4), (м. Запоріжжя, 15–19 вересня 2009 р.). – Запоріжжя, 2009. – С. 117.

261 Хрипко С. Л. Комп'ютерне моделювання кластерного росту пористих структур / Н. Ф. Головка, С. Л. Хрипко // Нові технології. – 2009. – № 1(23). – С. 69–73.

262 Хрипко С. Л. Програмная реализация формирования кластерного роста пористых структур / С. Л. Хрипко // Алгоритмы и программы для исследования физических процессов в твердых телах: монография / под ред. А. Н. Горбаня. – Запорожье : КПУ, 2009. – 236 с. - ISBN 978-966-414-049-9

263 Khrypko S. L. Case-sensitive sorting and storage in artificial intelligence system / S. L. Khrypko // II International-Science conference Computing/Computer Science, Education, Teaching Education (Batumi, 21–23 September 2012). – Batumi, 2012. – P.95-96.

264 Khrypko S. L. Raman scattering spectra and morphology of porous-silicon nanocrystallites on p-type plates / S. L. Khrypko // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2014. – Vol. 8. – Issue 6. – P. 1302–1305.

265 Бреслер М.С., Ясиевич И.Н. Физические свойства и фотолюминесценция пористого кремния // Физика и техника полупроводников. – 1993. – Т. – 27. № 5. – С.871 – 883.

266 Андрианов А.В., Беляков Л.В., Горячев Д.Н. и др. Усиленное комбинационное рассеяние света в пористом кремнии // Физика и техника полупроводников. – 1994. – Т. 28. № 12. – С.2202 –2207.

267 Koker L., Wellner A., Sherratt., P.A.J., Neuendorf R., Kolasinski K.W. Etchant composition effects on porous silicon morphology and photoluminescence // Phys. Stat. Sol. – 2003. – Vol. 197. №1. – P. 327 –331.

268 Хрипко С. Л. Комбинационное рассеяние света в пористом кремнии на пластинах р-типа / С. Л.Хрипко // Ученые записки Таврического

національного університета ім. В. І. Вернадського. Серія «Фізика». – 2007. – Т. 20(59). – № 1. – С. 147–155.

269 Lavallard P. Suris R.A. Polarized photoluminescence of an assembly of non cubic microcrystals in a dielectric matrix // *Solid State Commun.* – 1995. – Vol.95. – P.267 – 269.

270 Koyama H., Koshida N. Polarization retention in the visible photoluminescence of porous silicon // *Phys. Rev.B.* – 1995. – Vol.52. – P.2649 – 2655.

271 Gaponenko S.V., Kononenko V.K., Petrov E.P., Germanenko I.N., Stupak A.P., Xie Y.H. Polarization of porous silicon luminescence // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol.67. – P.3019 – 3021.

272 Хрипко С. Л. Поляризація люмінесценції в поруватому кремнії / Г. К. Жолудев, С. Л. Хрипко // *Нові технології.* – 2007. – № 3(17). – С. 17–23.

273 Лейер А.Ф., Сафронов Л.Н., Качурин Г.А. Моделирование формирования нанопреципитатов в SiO₂, содержащем избыточный кремний // *Физика и техника полупроводников.* – 1999. – Т.33. – С.389 – 394.

274 Rinnert H., Vergnat M., Burneau A. Evidence of light-emitting amorphous silicon clusters confined in a silicon oxide matrix // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol.89. №1. – P.237 – 243.

275 Khriachtchev L., Kilpea O., Karirinne S., Keranen J., Lepisto T. Substrate-dependent crystallization and enhancement of visible photoluminescence in thermal annealing of Si/SiO₂ superlattices // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V.78. №3. – P.323 – 325.

276 De la Torre J., Souifi A., Poncet A., Bremond J., Guillot G., Garrido B., Morante J.R. Ground and first excited states observed in silicon nanocrystals by photocurrent technique // *Sol.-St. Electronics.* – 2005. – Vol.49. №7. – P.1112 – 1117.

277 Хрипко С. Л. Дослідження фотолюмінісцентних властивостей нанокристалів кремнію в SiO₂ / С.Л. Хрипко // *Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка.* – 2007. – № 2. – С. 79–85.

278 Garcia V.J., Martinez L., Briceno-Valero J.M., Schilling C.H. Dimensional metrology of nanometric spherical particles using AFM: II, application of model-tapping mode // *Probe Microscopy,* – 1997. – Vol.1. – P.107 – 116.

279 Wilk G.D., Wei Yi, Edwards H., Wallace R.M. In situ Si flux cleaning technique for producing atomically flat Si(100) surfaces at low temperature // *Appl. Phys. Lett.*, – 1999. – Vol.70. – P.2288 – 2290.

280 Хрипко С. Л. Імплантація іонів Si⁺ у тонкий шар SiO₂ / С. Л. Хрипко // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології, (СЕМСТ-3) : матер. III Міжнар. наук.-тех. конф. / гол. ред.: В. А. Сминтина ; кол. авт. ОНУ ім. І. І. Мечникова. – Одеса : Астропринт, 2008. – С. 278.

281 Барабан А.П. Электроника слоев SiO₂ на кремнии / А.П. Барабан, В.В. Булавинов, П.П. Коноров. –Л.: Изд. ЛГУ. 1988. – 304 с.

282 Bao X.L., Li N.S., Liao L.S., Min N.B., Zheng X.Q. Visible electroluminescence from Si⁺- implanted SiO₂ – films thermally grown on crystalline silicon // *Solid-State Communications*. – 1996. – Vol.97. №12. – P.1039 – 1042.

283 Хрипко С. Л. Вплив дефектів на електролюмінесценцію системи SiO₂:ncSi – Si / С. Л. Хрипко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Фізика, радіоелектроніка. – 2009. – № 2. – Вип. 16. – С. 161–165.

284 Риссел Х. Ионная имплантация / Х. Риссел, И. Руге. –М.: Наука. 1983. –360 с.

285 Гриценко В.А., Новиков Ю.Н., Шапошников А.В., Мороков Ю.Н. Численное моделирование собственных дефектов в SiO₂ и Si₃N₄ // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т.35. №9. – С.1041 – 1049.

286 Skuja L. Isoelectronic series of twofold coordinates Si, Ge and Sn atoms in glassy SiO₂: a luminescence study // *Jour. Non-Cryst. Sol.* – 1992. – Vol.149. – P.77 – 95.

287 Sulimov V.B., Sokolov V.O. Cluster modeling of the neutral oxygen vacancy in pure silicon dioxide // *Jour. Non-Cryst. Sol.* – 1995. – Vol.191. – P.260 – 280.

288 Хрипко С. Л. Центри люмінесценції із смугами 4,4 еВ та 2,7 еВ в системі SiO₂:ncSi-Si С. Л. Хрипко // Вісник СумДУ. Серія. Фізика, математика, механіка. – 2008. – № 2. – С. 101–105.

289 Батавин В.В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур / В.В. Батавин, Ю.А. Концевой, Ю.В. Федорович. – М.: Радио и связь, 1985. – 264 с.

290 Хрипко С. Л. Електричні та оптичні властивості плівок $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, отриманих методом пульверизації / С. Л. Хрипко, Є. І. Зубко // Нові технології. – 2008. – № 3(21). – С. 29–35.

291 Домашевская Є.П., Рябцев С.В., Тутов Е.А., Юраков Ю.А., Чувенкова О.А., Лукин А.Н. Оптические свойства нанослоев SnO_{2-x} // Письма в журнал технической физики. – 2006. – Т.32. №18. – С.7 – 12.

292 Khrypko S. L. Properties of Thin Transparent $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ Films / S. L. Khrypko // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2009. – Vol. 1. – № 1. – P. 92–98.

293 Хрипко С. Л. Аномальная шероховатость в процессе роста тонких пленок органических полупроводников / С. А. Павлик, Е. Я. Швець, С. Л. Хрипко // Наноразмерные системы строение – свойства – технологии : тези доп. II Междунар. конф. НАНСИС–2007. – К., 2007. – С. 398.

294 Kojima M., Kato H., Gatto M. Blackening of tin oxide thin films heavily doped with antimony // Phil Magazine, B. – 1993. – Vol.68. №2. – P.215 – 222.

295 Мельников С.М. Сурьма [Текст] / С.М. Мельников, А.А. Розловский, А.М. Щуклин [и др.] ; под общ. ред. С.М. Мельникова – М.: Металлургия. 1977. – 535 с.

296 Хрипко С.Л. Патент на корисну модель. Спосіб отримання плівки SnO_2 легованої фтором методом спрій-піролізу. № U201206441 Заявка від 28.05.2012 / В.В. Кідалов, С.Л. Хрипко, А.Ф. Дяденчук // Бюлетень. – №6.

297 Хрипко С. Л. Дослідження структурних властивостей нанокристалічних плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$ / С. Л. Хрипко, О. Є. Кудіна // Електроніка и нанотехнологии : матер. XXX Междунар. науч.-тех. конф. (г. Киев, 13–15 апреля 2010 г.). – К., 2010. – С. 11.

298 Хрипко С. Л. Електричні та оптичні властивості плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$, отриманих методом пульверизації / Є. Я. Швець, С. Л. Хрипко, Є. І. Зубко // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. – 2008. – № 1. – С. 129–135.

299 Хрипко С. Л. Дослідження структурних та оптичних властивостей нанокристалічних плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$ / С. Л. Хрипко, О. Є. Кудіна // Електроніка та зв'язок (Національний технічний університет України «КПІ» та Київський військовий інститут управління та зв'язку). – 2010. – № 5. – С. 19–22.

300 Хрипко С. Л. Оптичні і фізичні властивості плівок ZnO / Г. К. Жолудев, С. Л. Хрипко, Є. Я. Швець та ін. // Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- і наноструктур : матер. 4 Міжнар. наук. конф. FMNN-2008. – Харків, 2008. – С. 169–172.

301 Khrypko S. L. Optical properties of nanocrystalline ZnO films / S. L. Khrypko // XXXIII International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kyiv, 2011. – P. 38.

302 Хрипко С.Л. Патент на корисну модель. Спосіб отримання прозорої плівки ZnO легованої алюмінієм. №U201609697 Заявка від 20.09.2016 / В.В. Кідалов, С.Л. Хрипко, А.Ф. Дяденчук

303 Хрипко С. Л. Електричні та оптичні властивості нелегованих плівок ZnO, отриманих методом пульверизації / С. Л. Хрипко, Г. К. Жолудев // Ученые записки Таврического национального университета имени В. И. Вернадского. Серия «Физика». – 2008. – Т. 21(60). – № 1. – С. 139–146.

304 Баррет Ч.С. Структура металлов / Ч.С. Баррет, Т.Б. Масальский. – М.: Металлургия. 1984. – 686 с.

305 Adachi A., Kudo A., Sakata T. The optical and photoelectrochemical properties of electrodeposited CdS and SnS thin films // Bulletin of the Chemical Soc. of Japan. – 1995. – Vol.68. №11. – P.3283 – 3288.

306 Joseph B., Manoj P.K., Vaidyan V.K. Studies on preparation and characterization of indium doped oxide films by chemical spray deposition. – Bulletin of Material Sci.. – 2005. – Vol.28. №5. –C.487 – 493.

307 Czternastek H. ZnO thin films prepared by high pressure magnetron sputtering // Opto-Electronics Review. – 2004. – Vol.12. №1. – P.49 – 52.

308 Paraguay D.F., Morales J., Estrada L.W., Andrade E. Influence of Al, In, Cu, Fe e Sn dopants in the microstructure of zinc oxide thin films obtained by spray pyrolysis // Thin Solid Films. – 1999. – Vol.366. №1. – P.16 – 27.

309 Jin M., Feng J., Zhang D., Ma H.I., Li S.Y. Optical and electronic properties of transparent conducting ZnO and ZnO:Al films prepared by evaporating films // Thin Solid Films. – 1999. – Vol.357. №2. – P.98 – 101.

310 Upadhyay J.P., Vishwakarma S.R., Prasad H.C. Studies of electrical and optical properties of SnO₂ films // Thin Solid Films. – 1989. – Vol.169. №2. – P.195 – 204.

311 Moss T. The interpretation of the properties of indium antimonide // *Proceedings of the Physical Soc.* – 1954. – Vol.67. – P.775 – 782.

312 Khripko S. L. Structural, Electrical and Optical Properties of ZnO:Al Thin Films / S. L. Khripko // *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii.* – 2009. – Vol. 7. – № 3. – P. 833–841.

313 Ma T.Y., Lee S.C. Effects of aluminium content and substrate temperature on the structural and electrical properties of aluminium-doped ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis // *Jour. of Material Sci.: Materials in Electronics* – 2000. – Vol.11. №4. – P.305 – 309.

314 Краткая химическая энциклопедия: в 5 т. Т.3 / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. 1964. – 555 с. ил.

315 Хрипко С. Л. Структурні властивості плівок ZnO легованих Sb / С. Л. Хрипко // *Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка : матер. II Міжнар. наук.-практ. конф. (НМІФТ-2013), (м. Кременчук, 24–25 травня 2013 р.).* – Кременчук, 2013. – С. 95–97.

316 Хрипко С. Л. Властивості світловипромінювальної структур з поруватим кремнієм / С. Л. Хрипко // *Sensor electronics and microsystem technologies.* – 2008. – № 1. – С. 77–82.

317 Хрипко С. Л. Дослідження вольт-амперних характеристик структури на поруватому кремнії з $n+$ -емітерами / С. Л. Хрипко // *Матеріали електронної техніки та технології : матер. III Міжнар. конф. МЕТІТ-3.* – Кременчук, 2008. – С. 132–133.

318 Маллер Р. Элементы интегральных схем / Р. Маллер, Т. Кейминс. – М.: Мир. 1989. – 630 с.

319 Khrypko S. L. The Influence of Density of Porous Silicon on the Electrical Parameters of Transistors / S. L. Khrypko, V. V. Kidalov // *Матеріали XIV Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем (м. Івано-Франківськ, 20–25 травня 2013 р.).* – Івано-Франківськ, 2013. – С. 241.

320 D. J. Robinston, S. G. Chamberlain, J. Sehgal Simplified computer – aided analysis of double diffused transistors including two – dimensional high level effects // *IEEE Trans. on Electron Devices.* – 1972. – Vol. ED-19. №5. – P.809 – 820.

321 Хрипко С. Л. Моделювання впливу густини заряду в емітерному переході транзистора / С. Л. Хрипко, Г. К. Жолудев // Наука і вища освіта : тези доп. XVIII Міжнар. наук. конф. студентів і молодих учених (м. Запоріжжя, 22–23 квітня 2010 р.). – Запоріжжя : Класичний приватний університет, 2010. – С. 143.

322 Блихер А. Физика силовых биполярных и полевых транзисторов / А. Блихер. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 248 с.

323 Dhariwal S. R. Some simple observations on the bandgap narrowing in heavily doped silicon / S. R. Dhariwal, V. N. Ojha // Solid state electronics. – 1985. – Vol.28. №8. – P.845 – 846.

324 Lanyon H. P., Tuft R. A. Bandgap narrowing in moderately to heavily doped silicon // IEEE Trans. on Electron Devices. – 1979. – Vol. ED – 26. №7. – P.1014 – 1018.

325 Slotboom J.W., De-Graaf H. C. Measurement of bandgap narrowing in silicon bipolar transistors // Solid state electronics. – 1976. – Vol. 9. №5. – P.857 – 862.

326 Хрипко С. Л. Моделирование влияния прямого напряжения на усиление транзистора с узкой базой / С. Л. Хрипко // Известия высших учебных заведений. Радиоэлектроника. – 2007. – Т. 51. – № 7. – С. 74–80.

327 Кремниевые планарные транзисторы / ред. Я.А. Федотова. – М.: Сов. Радио. 1973. – 336 с.

328 Жолудев Г.К., Хрипко С.Л. Исследование геттерирования в кремниевых транзисторных структурах// Микроэлектроника. –1996. –Т.25. №6. –С.436 – 441.

329 Литовченко В.Г., Романюк Б.Н. Эффект планарного геттерирования в планарных структурах // Физика и техника полупроводников. – 1983. – Т.17. №1. – С.150 – 153.

330 Хрипко С. Л. Вплив щільності поруватого кремнію на електрофізичних параметрів транзисторних структур / С. Л. Хрипко // Электроника и нанотехнологии : тези доп. XXIX Международ. науч.-тех. конф. (г. Киев, 14–16 апреля 2009 г.). – К., 2009. – С. 10.

331 Старосельский В. И. Моделирование гетеропереходных транзисторов методом Гуммеля – Пуна// Микроэлектроника. – 1996. – Т.25. №4. – С.277 – 280.

332 Хрипко С. Л. Вплив щільності поруватого кремнію на електрофізичних параметрів транзисторних структур / С. Л. Хрипко // Електроніка та зв'язок (Національний технічний університет України «КПІ» та Київський військовий інститут управління та зв'язку). – 2009. – № 4–5. – Ч. 2. – С. 43–47.

333 Khrypko S. L. Investigation of the solar cells with films of porous silicon / S. L. Khrypko // Photoelectronics. – 2008. – № 17. – С. 45–50.

334 Хрипко С. Л. Низько-розмірні композитні структури на основі поруватого кремнію з оксидними плівками / Д. І. Левінзон, С. Л. Хрипко // Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка (НМІФТ-2016), (м. Кременчук, 26–28 травня 2016 р.). – Кременчук, 2016. – С. 11–13.

335 Хрипко С.Л. Патент на корисну модель. Спосіб отримання сонячних елементів на пористому кремнію. № U201206440 Заявка від 28.05.2012 / С.Л. Хрипко, В.В. Кідалов, В.О. Дем'яненко-Мамонова // Бюлетень. – №22.

336 Хрипко С. Л. Дослідження параметрів кремнієвих сонячних елементів з різним мікрорельєфом поверхні / С. Л. Хрипко, Д. І. Левінзон // «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (НМІФТ-2011), (м. Кременчук, 5–7 травня 2011 р.). – Кременчук, 2011. – С. 11–13.

337 Хрипко С. Л. Сонячні елементи з використанням поруватого кремнію / Є. Я. Швець, Є. І.Зубко, С. Л. Хрипко // Вісник Чернігівського державного технологічного університету. – 2008. – № 34.– С. 285–292.

338 Хрипко С.Л., Кідалов В.В. Исследование параметров солнечных элементов при различной толщине слоя с β -дикетонатом алюминия в пористом кремнии // Международная научная конференция «Наноструктурные материалы Беларусь – Россия – Украина» (НАНО-2016), 2016, Минск, Белорусия, 22-25 ноября 2016 г. с.574-576.

339 Хрипко С.Л. Патент на корисну модель. Спосіб отримання сонячних елементів на монокристалічному кремнії з використанням нанорозмірного поруватого кремнію. №U201610841 Заявка від 28.10.2016. / В.В. Кідалов, С.Л. Хрипко, А.Ф. Дяденчук