

На правах рукописи
Экз №

ЖЕЛЕЗНЯКОВА АНАСТАСИЯ ВЯЧЕСЛАВОВНА

РАЗРАБОТКА МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОГО
НАСЛАИВАНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА
СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК
ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

05.27.06 – технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2008 г.

Работа выполнена на кафедре «Материаловедения и физической химии»
Московского государственного института электронной техники
(технического университета)

Научный руководитель:
доктор технических наук,

С.А. Гаврилов

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,

Тимошенко С.П.

кандидат физико-математических наук,

Караванский В.А.

Ведущая организация – НИИ физических проблем им Ф.В. Лукина

Защита состоится “ ____ ” _____ 2008 г.

на заседании диссертационного Совета Д.212.134.03 при Московском
государственном институте электронной техники
(техническом университете) по адресу: 124498, Москва,
г. Зеленоград, проезд № 4806, д. 5

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института

Автореферат разослан “ ____ ” _____ 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
д.ф.-м.н., профессор

Яковлев В.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ. Одним из приоритетных направлений развития науки, технологий и техники Российской Федерации является – «Индустрия наносистем и материалы». Это обусловлено тем, что наноструктуры представляют практический и научный интерес как для понимания фундаментальных физических и химических свойств материалов, имеющих нанометровые размеры, так и с точки зрения создания на их основе приборов с принципиально новыми функциональными характеристиками.

Современное развитие физики и технологии материалов и приборов электронной техники сделало возможным качественный скачок данной области науки и техники от микро- к нанoeлектронике. Одним из основных элементов нанoeлектронных устройств являются тонкие пленки. Современные методы нанесения материалов в большинстве случаев характеризуются высокой стоимостью используемого оборудования, что приводит к значительному повышению стоимости получаемых структур. Поэтому простые и недорогие технологии представляют особый интерес. С этой точки зрения использование в массовом производстве метода молекулярного наслаивания является перспективным для применения в различных областях при формировании ультратонких слоев полупроводниковых материалов, как на плоских, так и на развитых наноструктурированных поверхностях. Низкие температуры проведения процессов позволяют использовать в качестве подложек для формирования материалы с невысокой температурой плавления.

В последнее время интерес к наноматериалам возник со стороны разработчиков солнечных элементов, в частности, активно развивается концепция фотоэлектрических преобразователей на основе гетеропереходов с ультратонким абсорбером. Накопленный теоретический и экспериментальный опыт продемонстрировал перспективность применения метода молекулярного наслаивания для создания подобных структур при сохранении высокой технологичности и приемлемой себестоимости. Поэтому одним из эффективных направлений развития основ низкотемпературного формирования полупроводниковых гетероструктур из водных растворов является разработка научно обоснованного подхода к решению проблем управления химическим составом и структурой наноструктурированных материалов.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Определение закономерностей процесса формирования сверхтонких слоев полупроводниковых соединений методом молекулярного наслаивания из водных растворов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие конкретные задачи:

- провести исследование кинетики процесса формирования тонких слоев методом молекулярного наслаивания;
- исследовать влияние толщины формируемых пленок на их свойства;
- изучить влияние состава исходных растворов на свойства формируемых соединений;
- установить взаимосвязь между составом формируемых гетеропереходов и их фотоэлектрическими характеристиками.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

1. Предложена методика расчета толщины тонких пленок, сформированных в матрице пористого анодного оксида алюминия, по данным спектрофотометрии и установлено, что формирование тонких пленок методом SILAR происходит послойно, при этом за один цикл формируется один монослой вещества.
2. На примере In_2S_3 установлено, что ширина запрещенной зоны осаждаемых послойно полупроводниковых соединений изменяется с увеличением количества циклов осаждения и достигает значения ширины запрещенной зоны объемного материала уже после 20 циклов осаждения.
3. Установлено, что ширина запрещенной зоны In_2S_3 , формируемого молекулярным наслаиванием, зависит от природы анионов, которые присутствуют в водных растворах солей индия.
4. Установлено, что значение ширины запрещенной зоны сульфида индия In_2S_3 зависит от кислотности раствора сульфида натрия Na_2S , используемого при формировании пленки. Ее значение достигает минимума при формировании в нейтральных растворах сульфида натрия.
5. Предложены варианты структурных элементов, образующих пленки In_2S_3 , при формировании методом SILAR и проведен анализ содержания структурных элементов на основе данных о концентрации атомов In, S, O, H в пленке.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ состоит в следующем:

- разработана технология получения ультратонких слоев полупроводниковых соединений;
- установлены факторы, определяющие состав и свойства формируемых пленок и структур;
- оптимизированы условия формирования, состав и параметры гетероперехода $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y/\text{PbIn}_x\text{S}_y$, характеризующегося минимальными рекомбинационными потерями;
- разработана и внедрена в учебный процесс лабораторная работа по изучению кинетики формирования сверхтонких слоев методом молекулярного наслаивания для специальностей и направлений подготовки 210104, 210100, 202100

Результаты диссертационной работы использованы в НИР, проводимых в рамках научно-технической программы «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» № 2006-РИ-19.0/001/734 и по заданию министерства образования и науки РФ: № 471-ГБ-53-Б-МФХ.

Результаты работы использованы в НИР, проводимых по заданию министерства образования и науки РФ: №635-ГБ-53-Гр. асп-МФХ, № 754-ГБ-53-Гр. асп.– МФХ, № 795-ГБ-53-Гр. асп.– МФХ.

Работа была поддержана Грантом РФФИ № 05-08-01508-а, № 05-03-32744-а.

Результаты работы использованы в учебном процессе МИЭТ в курсе лекций «Электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники», «Физическая химия» и «Материалы электронной техники».

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях и семинарах: Международная научно-техническая конференция «Nanomeeting – 2003. Physics, chemistry and application of nanostructures», Минск, 2003; IV международной научно-технической конференции "Электроника и информатика - 2002".- Зеленоград 19-21 ноября 2002; 10-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика – 2003», Москва, 2003; Международная конференция «Микро- и нанoeлектроника – 2003», Звенигород, 2003; 11-я Все-

российская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика – 2004», Москва, 2004; 6-й международная конф. «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», Ульяновск 2004; 9-я Международная техническая конференция «Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники», Дивноморское, 2004; V Международная научно-техническая конференция «Электроника и информатика 2005», Москва, 2005; III российско-японский семинар «Оборудование и технологии для производства компонентов твердотельной электроники и наноматериалов», Москва, 2005; 12-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика – 2005», Москва, 2005; Всероссийская конференция инновационных проектов аспирантов и студентов «Индустрия наносистем и материалы», Москва, Зеленоград, 2005; Международная научно-техническая конференция «Nanomeeting – 2005. Physics, chemistry and application of nanostructures», Минск, 2005; Международная конференция «Микро- и наноэлектроника – 2005», Звенигород, 2005; 13-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика – 2006», Москва, 2006; Всероссийская конференция инновационных проектов аспирантов и студентов «Индустрия наносистем и материалы», Москва, Зеленоград, 2006; Всероссийский молодежный научно-инновационный конкурс-конференция «Электроника - 2006».- М. МИЭТ.- 2006; Международная научно-техническая школа-конференция «Молодые ученые – науке, технологиям и профессиональному образованию в электронике», МИРЭА, 2006; Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», МИРЭА, 2006; Всероссийская конференция по наноматериалам "Нано-2007», 5-ый Российско-Белорусский международный семинар «Наноструктурированные материалы – 2007», Новосибирск 2007; II ежегодная Московско-Баварская студенческая научная школа “MB-JASS”; 14-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика – 2007», Москва, 2007; IX международная конференция «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», Ульяновск, 2007.

ПУБЛИКАЦИИ. По теме диссертационной работы опубликовано 27 работ и 7 научно-технических отчетов по НИР.

НА ЗАЩИТУ ВЫНОСЯТСЯ:

1. Процесс послойного осаждения сульфидов металлов из соответствующих катионных и анионных водных растворов подчиняется закономерностям молекулярного наслаивания и характеризуется формированием одного монослоя материала за один цикл осаждения.

2. Принципы выбора состава растворов для молекулярного наслаивания пленок In_2S_3 , определяющие стехиометрию осаждаемых пленок и состоящие в том, что:

- на основе спектрофотометрических измерений экспериментально определена зависимость ширины запрещенной зоны In_2S_3 , формируемого молекулярным наслаиванием, от природы анионов, которые присутствуют в водных растворах солей индия;

- на основе измерения ВАХ структур установлено отрицательное влияние на фотоэлектрические параметры гетеропереходов $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y/\text{PbIn}_x\text{S}_y$ кислородсодержащих анионов, на примере сульфат-анионов SO_4^{2-} , которые увеличивают содержание кислорода в пленках и уменьшают эффективность оптической генерации неравновесных носителей заряда;

- на основе данных спектрофотометрии и ERDA анализа установлена зависимость концентрации кислорода и серы в сульфидных пленках от кислотности анионного раствора;

- на основе диаграммы растворимости системы $\text{In}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O-S}$ определены технологические условия создания пленок $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$ с минимальным содержанием кислорода, характеризующиеся высокой эффективностью фотоэлектрического преобразования.

3. Снижение плотности дефектных состояний на границе раздела $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y/\text{PbS}$ достигается за счет введения в состав PbS определенной концентрации атомов In , что снижает степень несоответствия структурных параметров гетероперехода.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИССЕРТАЦИИ. Диссертация состоит из введения, пяти основных глав с выводами, общих выводов, списка использованных источников из 69 наименований и приложения. Основное содержание диссертации изложено на 130 страницах и содержит 53 рисунка и 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проведенных исследований, сформулирована цель работы, показана научная новизна, основные положения, выносимые на защиту, практическая ценность работы.

В первой главе рассмотрено современное состояние вопроса о технологиях формирования тонких пленок и солнечных элементов нового поколения.

Показано что сверхтонкие пленки являются перспективными элементами нанoeлектроники, наномеханики, оптоэлектроники, т.к. обладают рядом качественно новых физических свойств, благодаря чему на их основе потенциально возможно создание ряда эффективных электронных устройств. Приведены данные о наиболее широко применяемых методах формирования тонких пленок. Показано, что для осаждения сверхтонких пленок полупроводниковых соединений перспективным является метод молекулярного наслаивания, т. к. его отличают низкая температура, точность воспроизведения характеристик, возможность контролирования толщины осаждаемых пленок. Однако из анализа проблем, связанных с данным методом выявлено, что до настоящего времени отсутствуют данные о влиянии параметров процесса формирования на свойства пленок.

Проведен анализ особенностей технологии изготовления и теории солнечных элементов. Формирование солнечных элементов нового поколения, характеризующихся низкой себестоимостью, является перспективным направлением развития энергетики. Развитие научных основ метода молекулярного наслаивания для технологии формирования солнечных элементов со сверхтонким поглощающим слоем представляет собой актуальное направление развития данной области.

На основании анализа выявленных проблем в области технологий формирования сверхтонких пленок и исследования их свойств, а также формирования солнечных элементов нового поколения со сверхтонким поглощающим слоем, сформулированы конкретные задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена технике проводимых в работе экспериментов и особенностях их реализации. В частности, приведены сведения о методиках осаждения полупроводниковых материалов методом молекулярного наслаивания SILAR (successive ionic layer adsorption and

reaction), изготовления слоев пористого анодного оксида алюминия, используемого в качестве матрицы для проведения исследований формируемых пленок, формирования солнечных элементов со сверхтонким поглощающим слоем. Приведены сведения об использованных в работе методах исследования свойств полученных структур, а именно: атомно-силовой микроскопии для исследования геометрии полученных наноструктур; методе спектроскопии упруго рассеянных ионов (ERDA -Elastic Recoil Detection Analysis) для исследования состава получаемых пленок; методе спектрофотометрии для исследования спектров оптического поглощения наноструктур и определения некоторых геометрических параметров сформированных пленок, а также методах исследования основных характеристик солнечных элементов.

В третьей главе представлены сведения о результатах исследования кинетики формирования полупроводниковых материалов методом молекулярного наплавления.

Предложена методика расчета толщины тонких пленок In_2S_3 , сформированных в матрице пористого анодного оксида алюминия (ПАОА), основанная на спектрофотометрических измерениях. Как известно, пористый анодный оксид алюминия прозрачен в видимой и инфракрасной области спектра, что позволяет использовать мембраны пористого анодного оксида алюминия в качестве матрицы для формирования и изучения свойств различных материалов, а его высокая удельная поверхность от 600 до 1000 см^2 на 1 см^2 площади позволяет исследовать спектры поглощения даже нанометровых пленок. Т.к. размер оксидной ячейки меньше длины волны излучаемого света, то к системе ПАОА - In_2S_3 может быть применена теория эффективной диэлектрической проницаемости многокомпонентной среды. Вся система может быть рассмотрена как сумма отдельных подсистем: ПАОА, слой полупроводника In_2S_3 и прослойка воздуха. Диэлектрическая проницаемость, а, следовательно, и показатель преломления, всей системы могут быть рассчитаны как сумма диэлектрических проницаемостей каждой из составляющей системы в долевом соотношении. Из полученного соотношения может быть рассчитана толщина слоя осажденного материала. На основании данного подхода удалось определить скорость осаждения пленок In_2S_3 . На рисунке 1 представлены зависимость толщины и средней скорости осаждения за 1 цикл от количества циклов осаждения.

Как видно из зависимостей средняя скорость осаждения за 1 цикл практически не зависит от количества циклов формирования, следова-

тельно, можно сделать вывод, что формирование тонких пленок методом SILAR происходит послойно и за один цикл формируется один монослой вещества, толщина которого составляет 0,5 нм, что удовлетворительно согласуется с параметром кристаллической решетки данного материала.

Для подтверждения этих выводов с помощью атомно-силовой микроскопии были проведены исследования скорости осаждения пленок. Для этих целей формировали тонкие пленки сульфида индия In_2S_3 на кремниевой подложке с нанесенным подслоем титана Ti. Результаты проведенных исследований представлены на рисунке 1.

Установлено, что существуют лишь незначительные расхождения данных, полученных различными методами, что свидетельствует о правильности применяемых методик расчета толщины осаждаемых пленок In_2S_3 .

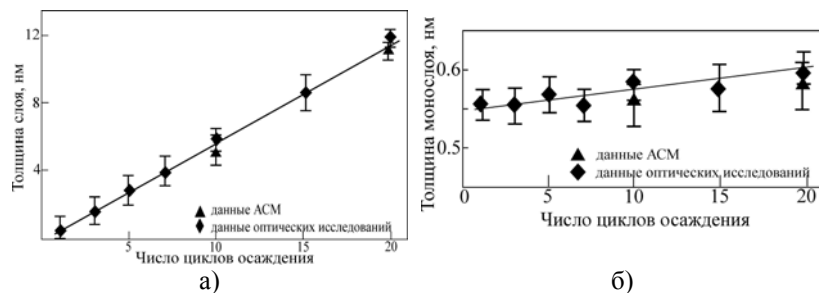


Рис. 1. Зависимость толщины осаждаемых пленок In_2S_3 от количества циклов осаждения (а) и измеренная средняя скорость осаждения In_2S_3 за 1 цикл (б): данные исследований методами спектрофотометрии (\blacklozenge) и методами атомно-силовой микроскопии (\blacktriangle).

Также по данным спектрофотометрии можно судить об изменении ширины запрещенной зоны с изменением количества циклов осаждения. На рисунке 3 представлена зависимость ширины запрещенной зоны In_2S_3 от количества циклов осаждения. Установлено, что ширина запрещенной зоны изменяется с увеличением количества циклов осаждения и достигает значения ширины запрещенной зоны объемного материала уже после 20 циклов осаждения, т.е. при толщине порядка 10 нм, что качественно согласуется с теорией размерного квантования ширины запрещенной зоны наноструктур.

Оптические и электронные свойства полупроводников существенно зависят от примесного состава. Наличие в пленках, таких элементов как кислород или сера, влияет на их характеристики, а следовательно на характеристики формируемых приборов. Использование водных растворов в процессе формирования неизбежно приводит к высокой концентрации ОН-групп не только на поверхности формируемых пленок, но и в их объеме. В результате увеличивается ширина запрещенной зоны, что не отвечает требованиям повышения эффективности поглощения солнечного излучения.

Для исследования влияния природы анионов, которые присутствуют в водных растворах солей индия, были изучены оптические свойства пленок, сформированных из раствора сульфата индия и хлорида индия. На рисунке 2 представлены спектры пропускания пленок сульфида индия In_2S_3 , сформированных из различных растворов источников ионов индия. Установлено, что оптические свойства пленок, сформированных в растворе $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ отличаются от свойств пленок, полученных с использованием InCl_3 . При этом слои сульфида индия, сформированные из раствора сульфата индия обладают большей шириной запрещенной зоны, по сравнению с пленками, образованными из раствора хлорида индия (рис.3), что объясняется включением SO_4 - групп в состав пленок при формировании из раствора сульфата индия.

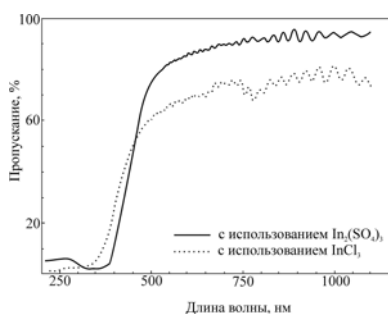


Рис. 2. Спектры пропускания структур ПАОА - In_2S_3 , сформированных в различных растворах источников ионов индия

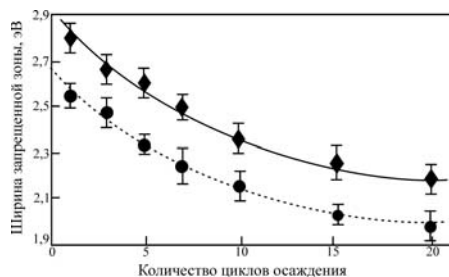


Рис. 3. Изменение ширины запрещенной зоны пленок In_2S_3 , сформированных в растворе $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (♦) и в растворе InCl_3 (●) в зависимости от количества циклов осаждения

Четвертая глава посвящена исследованию влияния кислотности исходных растворов на свойства структур, сформированных методом молекулярного наслаивания. Для этих целей исследуемые структуры были сформированы из растворов InCl_3 и $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ при различных значениях pH-показателя растворов Na_2S .

В ходе исследований с помощью ERDA-анализа было установлено, что содержание кислорода в пленках сульфида индия In_2S_3 зависит от кислотности раствора Na_2S , используемого при осаждении пленки (рис. 4). Оно минимально при значении $\text{pH} = 3$, однако в этом случае наблюдается недостаточное для формирования стехиометрических слоев In_2S_3 содержание серы. Снижение концентрации серы обусловлено адсорбцией кластеров серы, которые образуются в растворах при $\text{pH} < 7$. В результате оптимальное значение pH-показателя раствора Na_2S при формировании слоев сульфида индия является $\text{pH} = 7$. В этих условиях соотношение $[\text{In}]/[\text{S}]$ в осаждаемых пленках характеризуется максимумом.

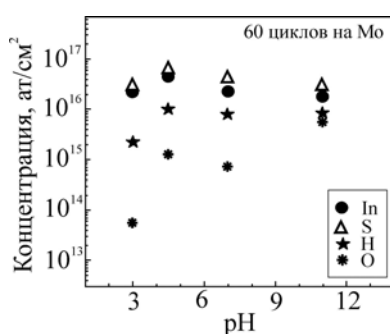


Рис. 4. Абсолютная концентрация атомов In, S, H и O в пленках $\text{InS}_x\text{O}_y\text{H}_z$, осажденных в растворах Na_2S с различной кислотностью

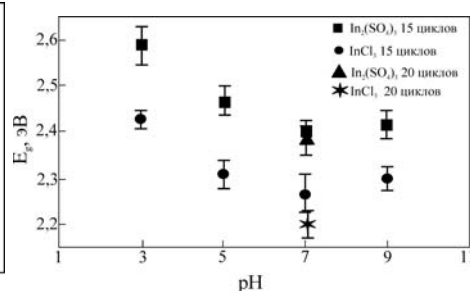


Рис. 5. Зависимости ширины запрещенной зоны сульфида индия от состава растворов

Кроме того было установлено, что при формировании пленок сульфида индия In_2S_3 в растворе сульфида натрия любой кислотности ширина запрещенной зоны меньше в пленках, полученных в растворе хлорида индия по сравнению с пленками, полученными в растворе

сульфата индия (рис. 5), что объясняется включением SO-групп в состав пленок при формировании из раствора сульфата индия.

Влияние кислотности раствора Na_2S на содержание кислорода в пленках хорошо согласуется с диаграммой равновесия системы In_2O_3 - In_2S_3 - H_2O -S, представленной на рисунке 6. Этим же объясняется зависимость ширины запрещенной зоны от значения pH-показателя раствора Na_2S , представленная на рис.5.

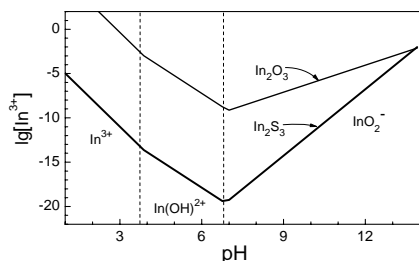


Рис. 6. Диаграммы равновесия системы In_2O_3 - In_2S_3 - H_2O -S.

Применение метода ERDA позволило получить достоверные данные о составе и структуре осаждаемых пленок In_2S_3 . Установлено, что состав пленок может быть описан в виде определенной комбинации структурных элементов, возможные варианты которых представлены на рис. 7. Анализ содержания структурных элементов, полученный на основе данных о концентрации атомов In, S, O, H в пленках представлен в таблице 1.

На основании полученных данных о зависимости ширины запрещенной зоны сульфида индия от состава раствора источника ионов индия и измерений тестовых структур, сформированных из различных растворов источников ионов индия, установлено, что при формировании солнечных элементов на основе пленок сульфида индия In_2S_3 необходимо использовать раствор InCl_3 , в качестве источника ионов индия, так как использование раствора $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ приводит к увеличению ширины запрещенной зоны, формируемых пленок и ухудшению характеристик солнечных элементов.

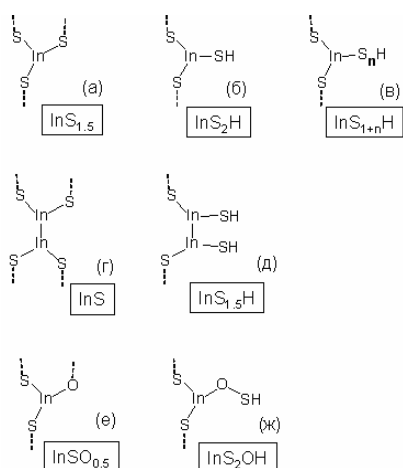


Рис. 7. Варианты структурных элементов пленок сульфида индия, сформированных методом SILAR

	pH = 3	pH = 4.5	pH = 7	pH = 11
$\text{InS}_{1.5}$	0.42	0.47	0.60	0.24
InS	0.48	0.28	—	—
$\text{InS}_{1.5}\text{H}$	0.10	0.21	—	—
InS_2H	—	—	—	0.32
(InSH)	—	—	0.34	—
(S)	—	—	0.43	—
$\text{InSO}_{0.5}$	—	0.04	0.06	0.29
InS_2OH	—	—	—	0.15

Таблица 1. Сводные данные о содержании различных структурных элементов в пленках, полученных методом SILAR при различных значениях кислотности, полученные из анализа ERDA

В пятой главе представлены сведения о применении метода молекулярного наслаивания в технологии формирования солнечных элементов со сверхтонким поглощающим слоем.

Для исследования влияния состава поглощающего слоя на характеристики солнечных элементов были сформированы и исследованы тестовые структуры, содержащие в качестве абсорбера слои: $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y/\text{PbIn}_x\text{S}_y$, $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$, PbIn_xS_y и PbS . Анализ BAX тестовых структур (рис. 8) показал, что для получения наилучших характеристик приборов необходимо использовать гетеропереход $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y/\text{PbIn}_x\text{S}_y$.

Низкие температуры осаждения приводят к образованию высокой концентрации дефектов в осаждаемых пленках. Повышение совершенства структуры пленок достигается в процессе отжига. Проведенные исследования влияния температуры отжига гетероперехода показали, что увеличение температуры отжига структур свыше 200°C приводит к ухудшению характеристик солнечных элементов (рис.9), из-за увеличения концентрации дефектных состояний, вызванного удалением водорода из состава пленок.

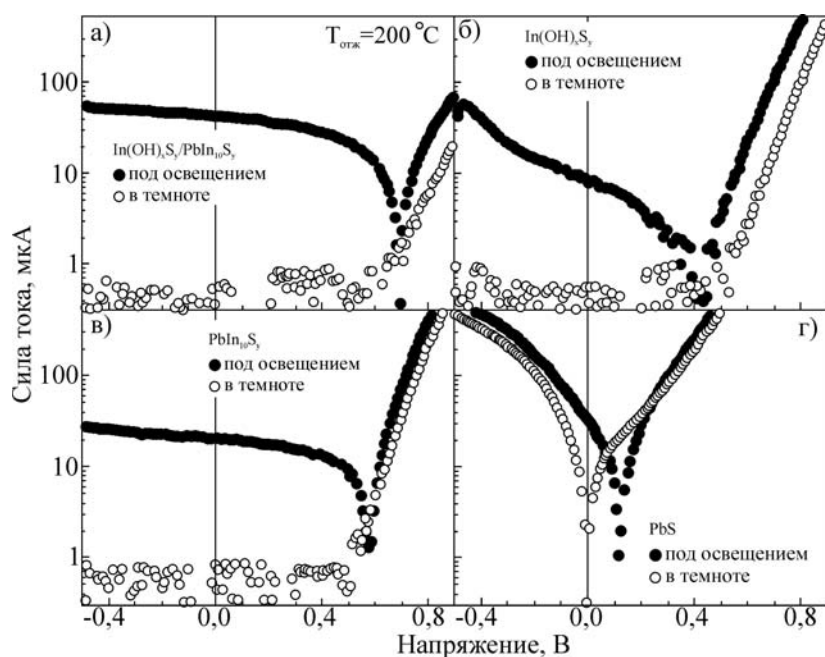


Рис. 8. Вольтамперные характеристики тестовых структур солнечных элементов, содержащих в качестве абсорбера: гетеропереход $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y/\text{PbIn}_x\text{S}_y$ (а), слои $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$ (б), PbIn_xS_y (в) и PbS (г).

Также были проведены исследования влияния толщины поглощающего слоя на характеристики солнечных элементов. Установлено, что увеличение толщины слоя более 40 нм приводит к тому, что она становится больше длины свободного пробега носителей заряда, что приводит к значительному увеличению потерь на дефектных состояниях.

Исследования вольтамперных характеристик тестовых структур под воздействием излучения различной интенсивности показали, что дефектные состояния, образующиеся на границе гетероперехода $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y/\text{PbIn}_x\text{S}_y$, являются основными центрами рекомбинационных потерь, вследствие чего параметры солнечных элементов становятся зависимыми от интенсивности падающего излучения.

На основе данных, полученных при исследовании влияния температуры отжига гетероперехода и рабочей температуры на характеристики сформированных структур, были рассчитаны значения токов насыщения и рекомбинационных токов в структурах, а также значения энергии активации дефектных уровней.

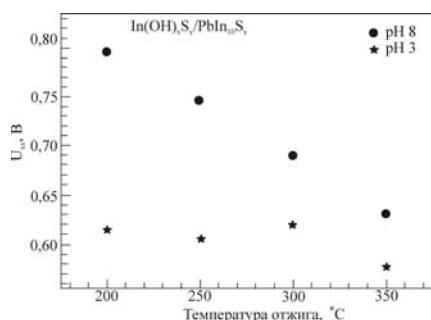


Рис. 9. Напряжение холостого хода стандартных солнечных элементов, отожженных при различных температурах и сформированных в кислотной (pH=3) и слегка щелочной (pH=8) среде раствора Na_2S .

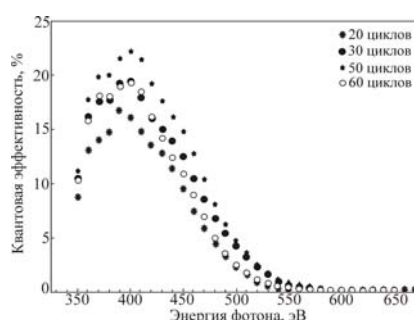


Рис. 10. Спектральная зависимость квантовой эффективности образцов с различным количеством циклов осаждения слоя $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$.

Основываясь на данных о ширине запрещенной зоны всех слоев, входящих в структуру солнечных элементов, и на результатах проведенных исследований ВАХ, предложена схема зонной диаграммы солнечного элемента на основе гетероперехода $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y/\text{PbIn}_x\text{S}_y$ (рис.10).

Граница раздела $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y/\text{PbS}$ характеризуется наличием энергетического барьера для электронов со стороны слоя PbS. Кроме того, несоответствие параметров решетки In_2S_3 и PbS является причиной возникновения высокой плотности дефектных состояний. Минимизация влияния обоих этих факторов может быть достигнута в результате использования в качестве инжектора дырок смеси соединений In_2S_3 и PbS. Было показано, что оптимальное соотношение концентрации ионов In^{3+} и Pb^{2+} в растворах осаждения составляет $[\text{In}^{3+}]/[\text{Pb}^{2+}]=10$

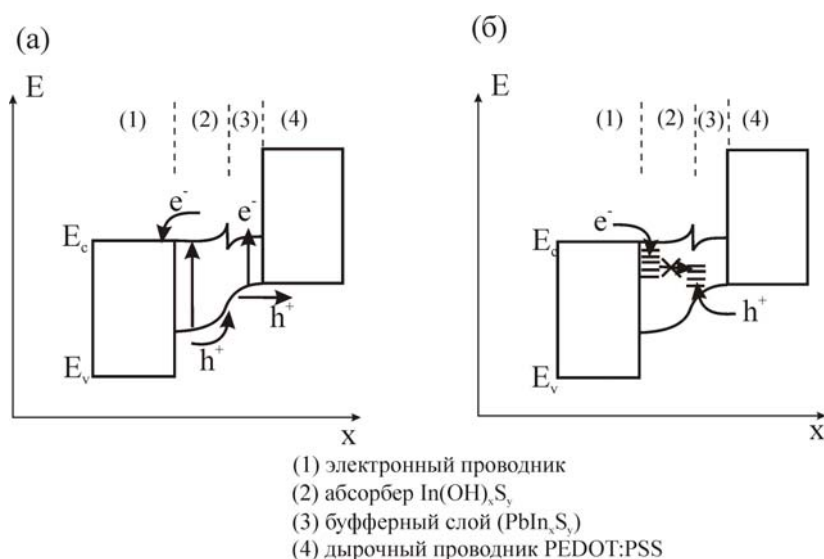


Рис. 10. Общая зонная диаграмма солнечных элементов со сверхтонким абсорбером после добавления буферного слоя PbIn_xS_y : (a) – разделение зарядов и (б) подавление рекомбинации.

В **приложении** приведены акты о внедрении и использовании результатов диссертационной работы, а также дипломы лауреата и письма, характеризующие участие автора в научных конференциях и семинарах.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложена методика расчета толщины тонких пленок, сформированных в матрице пористого анодного оксида алюминия, по данным спектрофотометрии.
2. Экспериментально установлено, что формирование тонких пленок методом SILAR происходит послойно и за один цикл формируется один монослой вещества.
3. Экспериментально установлено, что ширина запрещенной зоны сульфида индия In_2S_3 изменяется с увеличением количества циклов осаждения и достигает значения ширины запрещенной зоны объемного материала уже после 20 циклов осаждения.

4. Экспериментально установлено, что значение ширины запрещенной зоны сульфида индия In_2S_3 зависит от кислотности раствора сульфида натрия Na_2S , используемого при формировании пленки. Ее значение достигает минимума при формировании в нейтральных растворах сульфида натрия.
5. Установлено, что слои сульфида индия, сформированные из раствора сульфата индия $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, обладают большей шириной запрещенной зоны, по сравнению с пленками, образованными из раствора хлорида индия InCl_3 , при любом значении кислотности раствора сульфида натрия, что вызвано включением SO_4 - групп в состав пленок при формировании из раствора сульфата индия.
6. Предложены варианты структурных элементов, образующих пленки In_2S_3 , при формировании методом SILAR и проведен анализ содержания структурных элементов на основе данных о концентрации атомов In, S, O, H в пленке.
7. Экспериментально установлено, что кислотность раствора сульфида натрия оказывает влияние на характеристики формируемых солнечных элементов, за счет включения в состав пленок ионов кислорода и серы.
8. Анализ характеристик солнечных элементов с различным составом абсорбирующего слоя показал, что для получения наилучших характеристик необходимо использовать гетеропереход $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y/\text{PbIn}_x\text{S}_y$, характеризующийся минимальными рекомбинационными потерями.
9. Экспериментально установлено, что увеличение температуры отжига структур свыше 200°C приводит к ухудшению характеристик солнечных элементов, за счет увеличения концентрации дефектных состояний из-за удаления водорода из состава пленок.
10. Экспериментально установлено, что для того, чтобы гетеропереход $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y/\text{PbIn}_x\text{S}_y$ обладал минимальными рекомбинационными потерями, его толщина не должна превышать 40 нм, так как она становится больше длины свободного пробега носителей заряда, что приводит к значительному увеличению потерь на дефектных состояниях.
11. Экспериментально установлено, дефектные состояния, образующиеся на границе гетероперехода $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y/\text{PbIn}_x\text{S}_y$, являются основными центрами рекомбинационных потерь, вследствие чего параметры солнечных элементов становятся зависимыми от интенсивности падающего излучения.
12. Предложена структура зонной диаграммы солнечного элемента на основе гетероперехода $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y/\text{PbIn}_x\text{S}_y$.

Основные результаты, полученные в диссертации, изложены в следующих публикациях:

1. S.A.Gavrilov, V.M.Roschin, A.V.Zheleznyakova, S.V.Lemeshko, B.N.Medvedev, R.V.Lapshin, E.A.Poltoratsky, G.S.Rychkov, N.N.Dzbanovsky, N.N.Suetin / AFM investigation of highly ordered nanorelief formation by anodic treatment of aluminum surface // Physics, chemistry and application of nanostructures.- Reviews and Short Notes to Nanomeeting.- Минск.- 2003.- World Scientific Publ.- P.500-502
2. Гаврилов С.А., Кравченко Д.А., Железнякова А.В. / Пористый анодный оксид алюминия: технология и применение в нано- и оптоэлектронике.// Сборник тезисов докладов IV международной научно-технической конференции "Электроника и информатика - 2002".- Москва.- 2002 г.- С. 189.
3. Климов И.В., Железнякова А.В. / Исследования процесса формирования пористого анодного оксида алюминия для синтеза углеродных нанотрубок //Сборник тезисов докладов десятой Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика-2003».- Москва.- МИЭТ.- 2003.- С.56
4. Железнякова А.В. / Повышение упорядоченности наноразмерных структур на основе пористого анодного оксида алюминия // Сборник тезисов докладов XI Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика-2004».- Москва.- МИЭТ.- 2004.- С. 46
5. S. Gavrilov, D. Kravtchenko, A. Zheleznyakova, V. Timoshenko, P. Kashkarov, V. Melnikov, G. Zaitsev, L. Golovan / Porous anodic alumina for photonics and optoelectronics // Works of International Conference "Micro and nanoelectronics - 2003".- Russia.- Zvenigorod.- 2003.- P. P2-75S.
6. S.A.Gavrilov, D.A.Kravtchenko, A.V.Zheleznyakova, V.Y.Timoshenko, P.K.Kashkarov, V.Melnikov, G.Zaitsev, L.A.Golovan / Porous anodic alumina for photonics and optoelectronics // Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.- 2004.- V. 5401.- P.235
7. Гаврилов С.А., Кравченко Д.А., Железнякова А.В., Белов А.Н., Хлынов А.В. / Синтез металлических нанонитей электрохимическим осаждением в режиме переменного тока. // Труды IX международной

научно-технической конференции «Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники».- 2004.- ч.1.- С.102-105.

8. Белов А.Н., Гаврилов С.А., Железнякова А.В. Кравченко Д.А., Пак А.С., Хлынов А.В. / Синтез полупроводниковых нанокристаллов в порах анодного оксида алюминия. // Сборник трудов VI-й международной конференции «Опто-,наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы».- Ульяновск.- 2004.- С.141.

9. S.A.Gavrilov, A.N.Belov, A.V.Zheleznyakova, D.Yu.Barabanov, V.I.Shevyakov, E.V. Vishnikin / Technology and equipment for production of porous anodic alumina based nanostructures. // Proceeding of III Russian-Japan seminar «Equipment and technologies for production of components of solid state electronics and nanomaterials».- Moscow.- MSIU.- 2005.- P.295-300

10. Железнякова А.В./ Параметры, определяющие степень упорядоченности элементарных ячеек структуры // Сборник тезисов докладов XII-й всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика-2005».- М.: МИЭТ.- 2005.- С.67.

11. A.N. Belov, S.A. Gavrilov, A.V. Zheleznyakova, D.A. Kravtchenko, V.I. Shevyakov, E.N. Redichev, A.I. Belogorokhov, Th. Dittrich / Nanocrystal synthesis within porous anodic alumina template. // Reviews and Short Notes to Nanomeeting – 2005 «Phisycs, chemistry and application of nanostructures».- Minsk.- Belarus.- 2005.- P. 505-508

12. Гаврилов С.А., Белов А.Н., Железнякова А.В., Вишник Е.В., Кравченко Д.А., Набокин А.М. / Электрохимические процессы формирования твердотельных наноструктур. // Материалы V Международной научно-технической конференции «Электроника и информатика 2005».- Москва.- 2005.- ч. 1.- С. 189.

13. С.А. Гаврилов, А.Н. Белов, А.В. Железнякова, Е.В. Вишник, Д.А.Кравченко. / Электрохимические процессы формирования твердотельных наноструктур. // Известия вузов.- Электроника.- №4-5.- 2005.- С. 94-97

14. А.В. Железнякова, А.М. Набокин, Д.Г. Корябин, Ю.А. Семенов. / Конструктивно-технологические решения для создания наноструктур на основе пористого анодного оксида алюминия. // Материалы всероссийской конференции инновационных проектов аспирантов и

студентов «Индустрия наносистем и материалы».- Москва.- 2005.- С. 71-75.

15. D.A.Kravchenko, S.A.Gavrilov, A.V.Zheleznyakova, E.V.Vishnikin. / Synthesis of AIBVI semiconductor nanocrystals by electrochemical deposition and SILAR techniques. // Works of International Conference "Micro- and nanoelectronics - 2005".- Russia.- Zvenigorod.- 2005.- P. P1-30.

16. S.A.Gavrilov, A.V.Zheleznyakova, A.N. Barabanov, V.I.Shevyakov, E.V.Vishnikin. / Factors effected on nanoporous anodic alumina ordering. // Works of International Conference "Micro- and nanoelectronics - 2005".- Russia.- Zvenigorod.- 2005ю- P. P2-03.

17. S.A.Gavrilov, A.V.Zheleznyakova, A.V. Khlynov. / Research of process of formation and properties of porous anodic aluminum. // Works of International Conference "Micro- and nanoelectronics - 2005".- Russia.- Zvenigorod.- 2005.- P. P2-09.

18. Железнякова А.В. / Генерация носителей заряда на сверхтонких гетероструктурах $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y/\text{Pb}(\text{OH})_x\text{S}_y$, полученных СИЛАР-методом. // Сборник тезисов докладов XIII-й всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика-2004».-М.: МИЭТ.- 2006.- С.39.

19. S.A.Gavrilov, A.V.Zheleznyakova, A.N. Barabanov, V.I.Shevyakov, E.V.Vishnikin / Factors effected on nanoporous anodic alumina ordering. // Proc. SPIE 2006.- Vol. 6260.- P.62601101-62601108

20. D.A.Kravchenko, S.A.Gavrilov, A.V.Zheleznyakova, E.V.Vishnikin. / Synthesis of AIBVI semiconductor nanocrystals by electrochemical deposition and SILAR techniques. // Proc. SPIE 2006.- Vol. 6260.- P.6062E01-6062E08

21. Железнякова А.В., Тузовский В.К., Поляков В.Ю., Железняков А.В. / Создание фотоэлектрических преобразователей на основе гетеропереходов в сверхтонких структурах. // Материалы всероссийской конференции инновационных проектов аспирантов и студентов «Индустрия наносистем и материалы».- Москва.- 2006.- С.212-215

22. В.К. Тузовский, А.В. Железнякова. / Разработка технологии создания нанокристаллических материалов методами низкотемпературного химического осаждения полупроводниковых оксидов и молекулярного наплавления полупроводниковых гетероструктур с целью ис-

пользования в производстве солнечных элементов нового поколения. // Материалы всероссийского молодежного научно-инновационного конкурса-конференции «Электроника - 2006».- М. МИЭТ.- 2006.-С.32

23. В.К. Тузовский, А.В. Железнякова. / Формирование сверхтонких слоев полупроводниковых соединений методом молекулярного наплаивания.// Материалы международной научно-технической школы-конференции «Молодые ученые – науке, технологиям и профессиональному образованию в электронике».- М.: МИРЭА.- 2006.- ч.2.- С. 252-254.

24. В.К. Тузовский, А.В. Железнякова. / Формирование фотоэлектрических преобразователей SILAR методом// Материалы Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения».- М.: МИРЭА.- 2006.- ч.3.- С. 164-166

25. С.А. Гаврилов, А.В. Железнякова, В.К. Тузовский / Формирование солнечных элементов нового поколения со сверхтонкими абсорберами на основе матриц нанокристаллических оксидов цинка и титана // Сборник тезисов Второй Всероссийской конференции по наноматериалам "Нано-2007», V-ого Российско-Белорусского международного семинара «Наноструктурированные материалы – 2007».- Новосибирск.- 2007.- С. 328

26. А.В. Железнякова / Исследование влияния кислотности раствора на формирование полупроводниковых слоев методом молекулярного наплаивания.// Сборник тезисов докладов XIV-й всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика-2004».-М.: МИЭТ.- 2007.- С. 41.

27. С.А. Гаврилов, А.В. Железнякова, В.И. Шевяков, И.В. Сагунова, В.К. Тузовский / Кинетика послойного осаждения пленок сульфидов металлов из водных растворов // Труды IX международной конференции «Опто-, микроэлектроника, нанотехнологии и микросистемы».- Ульяновск.- 2007.- С.114

Подписано в печать:
Заказ № . Тираж 90 экз. Уч.-изд.л. Формат 60×84 1/16
Отпечатано в типографии МИЭТ (ТУ)
124498, Москва, МИЭТ(ТУ)