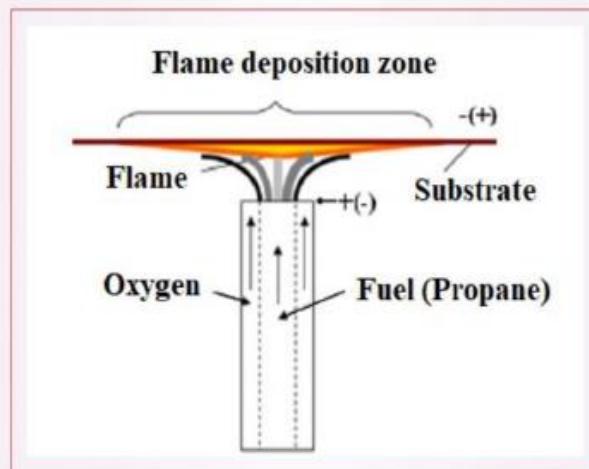




MINISTRY OF EDUCATION & SCIENCE OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
COMMITTEE OF SCIENCE THE INSTITUTE OF COMBUSTION PROBLEMS  
AL-FARABI KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY



**XI INTERNATIONAL SYMPOSIUM  
«COMBUSTION AND PLASMOCHEMISTRY»**

November 20-22, 2019  
ALMATY, KAZAKHSTAN

**Материалы XI Международного Симпозиума «Горение и плазмохимия». 20-22 ноября 2019 г.  
Алматы, Казахстан. – Алматы: Институт проблем горения, 2019. - 271 с.**

**ISBN 978-601-04-4118-7**

Компьютерный набор и верстка М. Нажипкызы

Адрес оргкомитета:  
Республика Казахстан, 050012,  
г. Алматы, ул. Богенбай батыра 172,  
тел. 8 727 2675111, 2924346,  
факс: 8 727 2925811,  
e-mail: zmansurov@kaznu.kz

**ISBN 978-601-04-4118-7**

© Институт проблем горения, 2019

## КЕУЕК КРЕМНИЙ ҚҰРЫЛЫМЫНЫҢ КЕЙБІР НАНОӨЛШЕМДІК ЖӘНЕ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРИ

Икрамова С.Б., Тлеубаева И.С., Шабдан Е., Байганатова Ш.Б.,  
Мұнайтпас Н.А., Мұсабек Г.К., Диханбаев К.К.

### Кіріспе

Сонғы кезде кеуек кремний құрылымының әр түрлі электрлік және оптикалық қасиеттері наноэлектрониканың қалыптасу процестеріне ерекше қоңыр аударылуда, әсіресе кеуектік материалдардың көрі шағылсыу қабаттарын [1,2] женіл әдспен алуға және жай селективті эмиттерлік өндедуіне, олардың жарықты жұтылуына және беттік пассивациялауға мүмкіндік береді әрі көп қабатты белсенді құрылымдарды құрастыруға пайдаланылады [3].

Берілген ішкі кванттық тиімділіктер туралы жасалған анализдер кеуек кремнийдің жарықтың фотолюминесценция қасиеттеріне жәнеде беттік пассивациялық қаблеттілігін зерттеу мақсатымен іске асрылған. Сондыктан, жаңа жасалған электрохимиялық жеміру әдісімен алғынған кеуек кремнийдің фотоәткізгіш қаблеттігінің өсуі кристалл кремнийдің бастапқы меншікті кедегісінің артуымен жәнеде беттік рекомбинациялық жылдамдығының ыдырауымен көрсетті [4]. Бұл нәтижелер жүргізілгін эксперимент барысында анықталды.

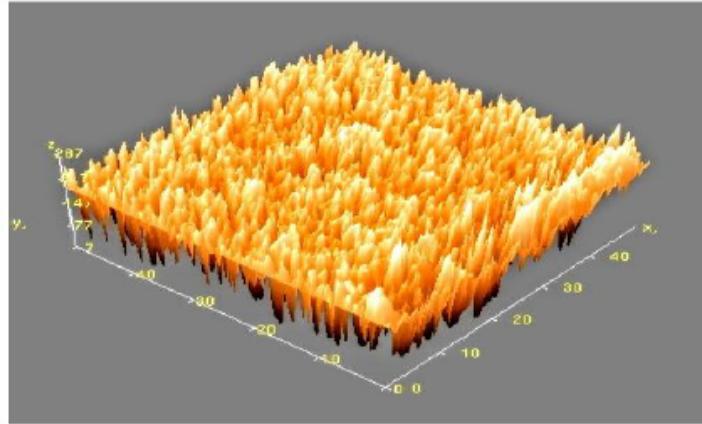
Кеуек кремний фотовольтаика үшін потенциалы өте жоғары технология екендігі бірнеше еңбектерде жарияланды [1,3,5]. Сонымен бірге кеуек кремний ең жоғарғы меншікті көлемімен ерекшеленеді, яғни жарықтың жұтылу ауданы өте кең екенін білдіреді. Ал кристалиттердің өлшемі 2 нм-ден 10 нм диапазон аралығында болғандықтан қысқа толқынды фотондардың жұтылуы жоғарлайтыны айқындалды. Сондыктан кеуек кремнийдің қолданысы негізгі үш бағытта өрбүде, оның бірі жарық шығару диоды екіншісі фотовольтаика болса, үшіншісі сенсорлық датчиктерді құрастыруда болып табылды [6].

Бұл жұмыстың негізгі мақсаты нанокеуекті кремний материалының құрылымын алу және олардың Раман спектрлері арқылы нанокристалдардың өлшемдерін тәжірибе арқылы анықтау нанокеуекті құрылымының маңызды оптоэлектрондық қасиеттерін зерттеу болып табылды. Нанокеуек кремний матрицасының әртүрлі өлшемде қалыптасу әдістері оның кванттық-өлшемдік шектеу теориясы жүзінде болатыны көрсетілді [7].

### Жүргізілген эксперименталдық әдісер

Кеуек кремний морфологиялық құрылым көрінісін алу үшін NANOEDUCATOR II қондырығысы қолданылған. 1 суретте атомдыққұштік микроскопиясы көрсетілген.

Зерттеуге алғынған үш үлгіге салыстырмалы түрде талдау жүргізу үшін, үлкейту шамасы ретінде ( $x$ ,  $y$  осі бойынша) - 50 мкм<sup>2</sup> өлшемі алғынған болатын. 3D бейнесіне қарай отырып кеуектердің қалыптасу барысында пайда болған ең тәменгі және ең жоғарғы нуктelerінің арасындағы өлшемді анықтап, нанокристалиттердің тығыздығын және өлшемдерін салыстыруға болады. Ерітіндін HF : C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (этоксиэтанол) – 1 : 1,1 мА/см<sup>2</sup> – 30 мин режимінде алғынған үлгілер кеуектер құрылу процесі барысында қалыптасқан ең жоғарғы және ең тәменгі нукте арасы 287 нм - құрайды. Кеуектер пішіні және өлшемдері әр түрлі болып қалыптасқанын байқауға болады.



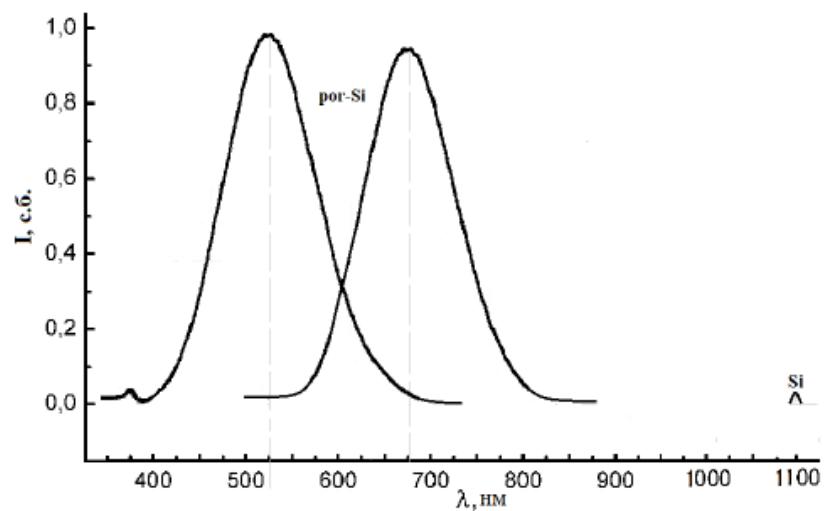
Сурет 1 - кеуек кремний құрылымының 3D бейнесі

Сонымен катар кеуектердің құрайтын шындардың ұштары басқа үлгілерден айырмашылығы еткір пішіндегі емес болып келген. Электролит концентрациясы-кеуектілік терендігіне әсер берсе, ал анодтау тоғының тығыздығы кеуектер-тығыздығына, өлшемдеріне және санына ықпал етеді. Бұл электролитті колдану арқылы кеуек кремний наноқұрылымынан электролюминесценция құбылысын алуға яғни жарық диодын алуға мүмкіндік береді және кеуек кремний құрылымының жоғарғы кеуектілігі күн элементінде эффективтілігін көрсететін антишағылысқа қабаттарын қалыптастыруға болады.

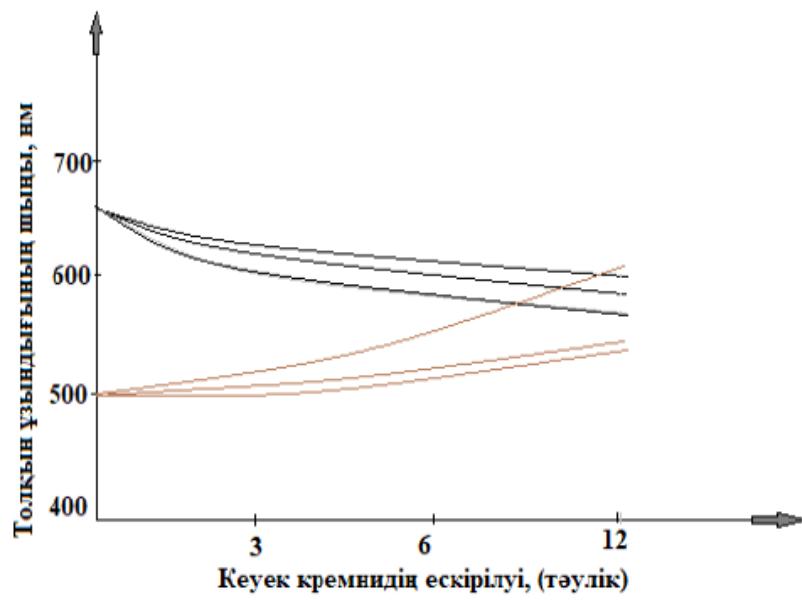
Кеуек кремнийдің келесі ете маңызды оптикалық қасиеттерінің бірі оның фотолюминесценция спектрлерінің қалыптасуы. 2 суретте кремний және наноқеуек кремний құрылымының фотолюминесценция спектрлері көрсетілген.

Әдетте, кристалдық кремний жартылай еткізгішінің фотолюминесценциясы (ФЛ) толқын ұзындығының көрү облысында болмайтыны белгілі, себебі кремний туразоналы емес жартылай-әткізгіш, оған қарамастан оның фотолюминесценция спектрі инфракызыл 1,1 мкм диапазонында болмашы аз спектрі байқалады (2-сурет). Егерде кремний бетінде наноқұрылымдарын отырғызу нәтижесінде, сол болмашы ФЛ спектрі толқын ұзындығының көрү облысына қарай ұлғайады көрү облысында да үлкен фотолюминесценция спектрлерін қалыптастыратынын көрсеттік.

Бірінші а) ФЛ спектрі тың жаңадан жасалған кеуек кремний спектрі болатын оның максимумы 675 нм токын ұзындығында орналасқан, жарты максимумының толық ені – (ЖМТЕ) 120 нм. Егер КК-ді қышқылды су ерітіндісіне салып құрғатсак ол кысқа толқынға қарай ығысқанын және максимум шынының сәл ескенин көреміз.



Сурет 2. Тұракталған фотолюминесценция спектрлері



Сурет 3 - Фотолюминесценция шынының әр түрлі ортада ескілітуі

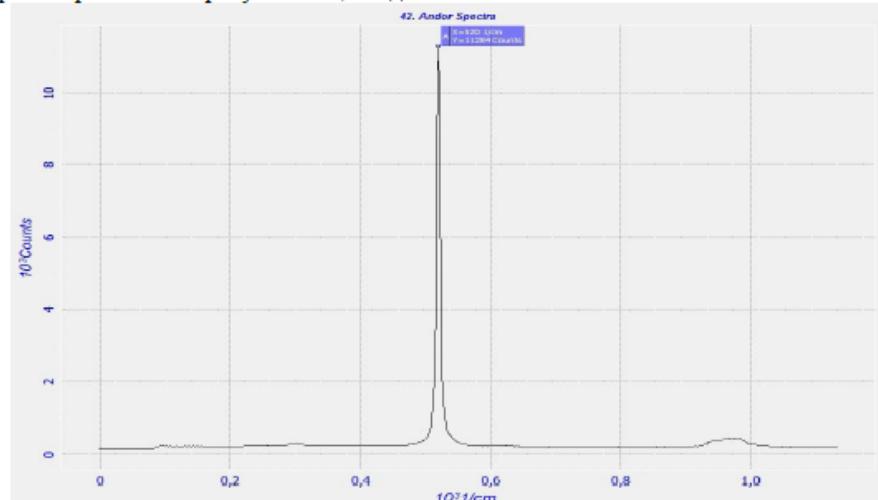


Кеуек кремнийдің фотолюминесценция спектрі сақталған ортаға ете сезімтал, өйткені кеуек кремнийдің меншікті ауданы және меншікті көлемі ете үлкен және жоғары құрылым шамамен  $600-1000 \text{ cm}^2/\text{m}^3$  құрайды, сондықтан ФЛ шыны ете тұрақсыз және уақыт өткен сайын өзгеріп отырады, өйткені нанокристаллиттердің оттегімен пассивациялануының себебінен екені белгілі, бірақта кеуек кремнийдің келесі режимдегі өзгеріс қызықтырыды.

3-суретте фотолюминесценция шынының уақыт аралық сактау кезіндегі ескірілуі (старение) тәуелділігі көрсетілген, мұнда екі тоқ тығыздығында  $1-5 \text{ mA/cm}^2$  және  $30 \text{ mA/cm}^2$  жүргізілген тармактары ауда жарық ағынында және қышқылды су ерітіндісінде сактаған кездегі удерістері көрсетілген. Устінгі уш тармағы ( $1-5 \text{ mA/cm}^2$ ) үлгілердің әр ортадағы құрылымның тотығу кезінде спектр шынының қысқа толқынға ығысқанын анғардық. Ал теменгі суреттегі ( $30 \text{ mA/cm}^2$ ) уш тармағы жоғары тоқтығында жүргізілдіктен бастапқы спектр 500 нм орналасқан нүктө ұзын тоқын ұзындығына қарай ығысқанын көрдік, бұл өзгеріс қышқылды суда ендеп кеуек кремнийдің беті толық сутегі атомдарымен пассивациялануының салдарынын екенін түсіндіреміз.

Келесі эксперименталдық тәжірибеде Раман спектрлерін түсіру арқылы орындалған зерттеу нәтижелерінің кейбір ерекшелері айқындалды және нанокристалиттердің өлшемдерін кіші жиілікте ығысу спектрлеріне белу арқылы анықтады.

Ашық Типтегі Ұлттық Нанолабораторияда орналасқан SPECTRUM [8] кондырығысы арқылы Раман спектрін немесе басқа атавы комбинациялық шашырау спектрін зерттеу жүргізілген болатын. Кеуек кремний үшін раман спектрін алу, бірнеше рет қайталап отырып тіркеу арқылы алынған болатын, себебі кеуекті қабат қалындығы ете аз шаманы көрсетеді және түскен жарықты жақсы өткізіп, астындағы монокристаллды кремний төсөнішінің спектрлік көрсеткішін тіркеумен аяқталады.

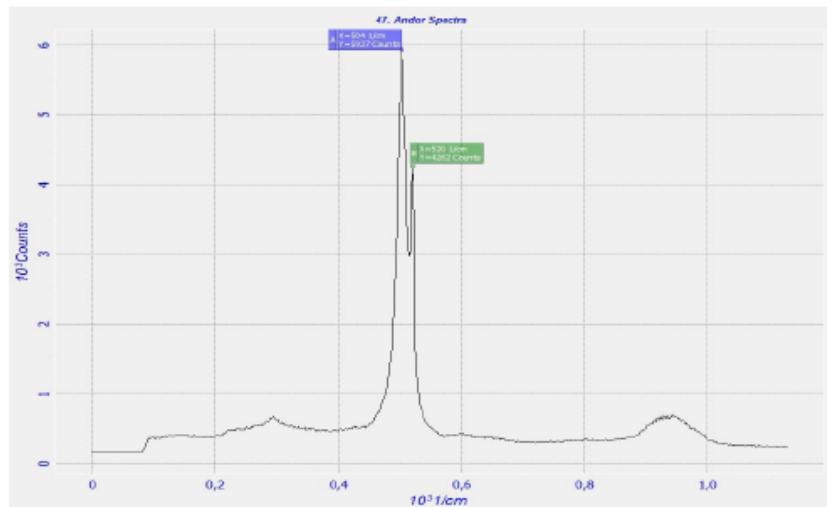


Сурет 4. Монокристалдық кремний Раман спектрі

4 суретте монокристалды кремний раман спектрі көрсетілген. Кремний төсөніші үшін бұл спектр  $520 \text{ cm}^{-1}$  толқындық санына тең екендегі белгілі, ал саңылаудың жартылай ені  $\Delta\omega = 1-35 \text{ cm}^{-1}$ .

Кеуек кремний үшін (5 сурет) амплитуда саңылауының сол етегі кіші жиілік аумағына ығысу арқылы анықталады және толқындық саны  $500 - 520 \text{ cm}^{-1}$  дейінгі шаманы көрсетеді.

ал жартылай ені  $\Delta\omega = 4,5 - 6,0 \text{ см}^{-1}$ . Егерде зерттелінетін материалымыз аморфты болатын болса онда оның толқындық саны  $480 \text{ см}^{-1}$  шамасынан бастап және кіші болуы мүмкін, ал жартылай ені  $\Delta\omega = 100 \text{ см}^{-1}$  курайды.



Сүрет 5. HF : C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> – 1 : 1; 10 мА/см<sup>2</sup> – 15 мин мин режимінде алынған кеуекті кремний үлгісінің Раман спектрі

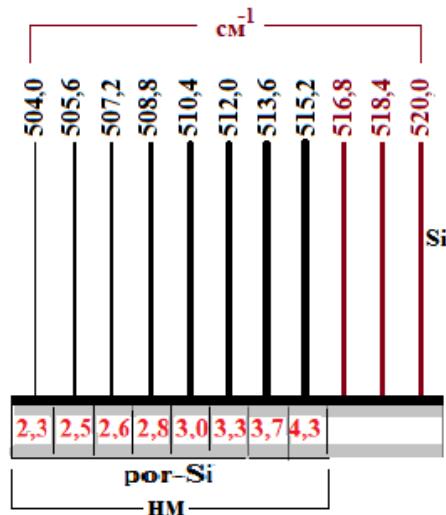
Кеуек кремний құрылымының тағы бір қызықты оптикалық қасиеттерінің спектрлерінің бірі – Раман спектрінің ығысуы болып табылады, яғни улғінің комбинациялық шашырау спектрлерінің өзгеруі. Әдетте кремний кристалының Раман спектрі толқын санының  $520 \text{ см}^2$  аймағында орнасадынын белеміз, кремний атомдары кристалда біріншай реттеп орналасқандықтан спектрі өте тар болып келеді [9]. Спектрдің кіші жиілікке ығысу үдерісінен алынған әрбір толқын санындағы нанокристалиттің өлшемін (размерін) таптық.

Ол келесі Кордон формуласы бойынша есептеді:

$$d = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{224}{\Delta \omega}} / 10, \text{HM}$$

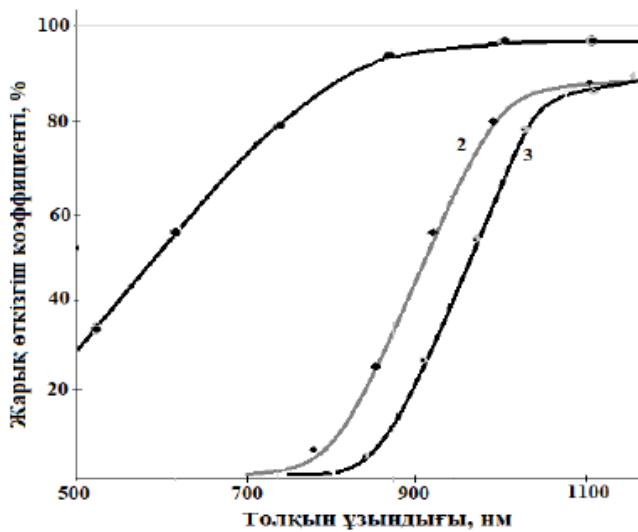
Сонымен, Раман спектрінің кіші жиілікке ығысу нәтижесінен осы ығысу интервалындағы үлестірілген нанокристалиттерінің өлшемдерін анықтадық. Алынған кеуек кремний матрицасында келесі нанокристалиттердің жиынтығы бар екенін көрдік: 2,3 нм; 2,5 нм; 2,6 нм; 2,8 нм; 3,0 нм; 3,3 нм; 3,7 нм; 4,3 нм.

Кеүек кремніндің келесі оптикалық қасиеттерінің бірі оның жарық өткізгіш қабілеттігі, яғни жарық өткізгіш коэффициенті мен толқын ұзындығының арасындағы тәуелділік. Төмөнгі 7-суретте осы тәуелділік көрсетілген.



Сурет 6. Улестірілген нанокристалиттердің өлшемдері

Кеуек кремнийдің жарық өткізгіш спектрі толқын ұзындығының 500 нм- 1200 нм диапазон аралығында Ламбда-35 қондырығысы арқылы өлшемді. Эксперимент барысында кеуек кремний құрылымын қалыптастыру үшін екі түрлі кристалл кремний тесенішін колдандық, оның бірі р-типті концентрациясы  $10^{15}$  см<sup>-3</sup> аз бор атомы легирленген болса екіншісі  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> ете жоғары легирленген р<sup>+</sup> типті кремний монокристалы болды.



Сурет 7. Кеуек кремний үлгілерінің әр түрі меншікті кедергідегі түсірілген жарық өткізу спектрлер

7-суретте 1-кисық сызық концентрациясы аз (өзгешеленбеген шала өткізгіш) кремнийге отырғызылған кеуек кремнийдің өткізгіш коэффициенті толқын ұзындығының 600 нм-ден 1100 нм 90-92 % көрсеткішін құрады, ал 2-кисық сызық жарық легирленген кремний үшін (өзгешеленген шала өткізгіш) жарық өткізгіштігі 700-1200 нм толқын ұзындығында шамамен 50 % құраса, кристалл кремний үшін бұл көрсеткіш тек қызыл толқын ұзындығында жарық өткізгіштігі шамамен 40 %-ті құрады. 3-кисық кристал кремний тесенишінде жарық өткізгіш спектрі.

Демек, кеуек кремнийдің жарық өткізу қаблеттігі бастапқы кремний тесенишінде қоспалық концентрациясына немесе меншікті кедергісіне байланысты екенін көрсеттік. Өйткені кеуек кремнийдің бұл оптикалық қасиеті жарық өткізгіш матрицаарын немесе күн элементтерін қалыптастыруда зор маңызы бар сипаттамасының бірі болып табылады.

### КОРЫТЫНДЫ

Жұмысты орындау барысында, тәжірибиенің нәтижелеріне келесідей көртынды жасауға болады:

1. Нәтижелері бойынша кеуекті қабаттың қалындығының өлшемі 6,18 микрон құрайтының айта аламыз.  $\text{HF} : \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2 - 1 : 1$ , 1 mA/cm<sup>2</sup> – 30 мин режимінде алынған үлгінің морфологиясы ең жақсы кеуектілікті көрсетті десек болады. Бірақ этоксиэтанол концентрациясы екі есе өсірген жағдайда үлгінің кеуектілігі жоғарлағанын байқадық, демек этоксиэтанол концентрациясы кеуектердің өлшемдеріне әсер бергенін байқадық.

2. Тәжірибе барысында наноқұрылымдардың кеуектілігі оның анодтау ток тығыздығына, уақыт аралығындағы химиялық жеміру үдерісіне, электролит құрамына тығыз байланысты екенін аңғардық. Сонымен қатар кеуектілігі бастапқы кремний тесенишінде меншікті кедергісіне тәуелді екенін Раман спектрі арқылы бакылады.

3. Барлық үлгілердің алынған нәтижелері бойынша анықтағанымыз, фотолюминесценция спектрі толқын ұзындығы 350-850 нм диапазон аймағында шоғырланғанын білдік. HF концентрациясының мөлшері ауыспалы түрде фотолюминесценция карындылығына, ал анодтау ток тығыздығы толқын ұзындығына әсер беретіндігі байқалды.

4. Фотолюминесценция шыңы жарығы ток тығыздығында жүргізілген үлгілер үшін ( $30-50 \text{ mA/cm}^2$ ) қысқа толқын ұзындығына ( $500-510 \text{ nm}$ ) ығысқаның көрдік, ал төменгі ток тығыздығында жүргізілген ( $1,0-10 \text{ mA/cm}^2$ ) үлгілер үшін толқын ұзындығының көрү ( $600-610 \text{ nm}$ ) облысында орналасқаның көрдік. Улгілердің ер түрлі қышқылдық сұйық оргата өндөлу кезінде ФЛ шыңының өзгергенін көрдік. Айталық  $600-610 \text{ nm}$  шыңында орналасқан ФЛ қысқа толқынғы ығысса, ал  $500-510 \text{ nm}$  шыңы бар үлгілер керісінше қысқа толқынға ығысады.

5. Раман спектрін өлшеу нәтижелеріне қарай отырып кеуек кремний спектрінің кіші жиілікке  $504 \text{ cm}^{-1}$  толқын санына ығысқаның байқадық бұл кремнийдің  $520 \text{ cm}^{-1}$  тоқындық санынан  $16 \text{ cm}^{-1}$  жиілік айырмашылығына өзгергенін байқадық. Кардон формуласы арқылы нанокристалдың көлденең құмасының өлшемі анықталды. Нанокристалиттердің көлденең құмасының диаметрі  $4,5 - 6,0 \text{ nm}$  құрайтынын анықтадық.

6. Кеуек кремнийдің жарық өткізу спектрін өлшей отырып келесі нәтижені анықтадық. Бастапқы кремний кристалының меншікті кедергісі төмен болған сайын оның жарық өткізгіштігі күр есекенін байқадық, ал меншікті кедергісі жарығы кремнийден жасалған кеуек кремнийдің жарық өткізгіш қаблеттегілігі кемігенін дәлелдедік.

**ПАЙДАЛАНЫЛГАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ**

1. Mussabek G.K., Timoshenko V.Yu., Dikhanbayev K.K., Dzhunusbekov A.S., Taurbayev T.I., Nikulin V.E., Taurbayev Ye.T. Antireflections coatings for silicon solar cells formed by wet chemistry methods. //KazNU Bulletin, physics series.-2013, №2(45). P. 14-19.
2. Венгер Е.Ф. Изменение свойств системы (пористый Si) Si при постепенном стравливании слоя пористого Si [Текст] Венгер Е.Ф., Горбач Т.Я., Кириллова С.И. [и др.] //Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т.36. – Вып.3. – С. 349-354.
3. К.С. Секербаев, Е.Т. Таурбаев, А.И. Ефимова, Г.Е. Ботантаева, Д. Ермухамед, Г.К. Мусабек, К.К. Диханбаев, В.Ю. Тимошенко, Т.И. Таурбаев. Құн элементтері және ИК фотоника үшін жартылай өткізгіштік нанокұрылымдар. //Вестник КазНУ, Серия физическая. –2016. Т.4, № 59. С. 110-117.
4. О.Ю. Бабыченко. Многокомпонентные полупроводниковые структуры в конструкции солнечных элементов. //ISSN0485-8972. Радиотехника. Харьковский национальный университет радиоэлектроники. -2017. Вып.189. -С. 172-178.
5. Z.Zh. Zhanabayev, K.K. Dikhanbayev, T.Yu. Grevtseva. Optimal geometrical parameters of porous layer in silicon solar cells. //J. Physical Sciences and Technology. 2017. Vol. (No. 2). P. 73-80.
6. А.И. Бондарев, З.Ж. Жанабаев, К.К. Диханбаев, С.М. Манаков. Поверхностная модификация газового сенсора на основе пористого кремния и кремниевых нанонитей. //Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологии и наноматериалов (Сарсембиновские чтения), 17-18 мая 2018 г. С. 18-24.
7. M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue, Phys. Rev. Lett. 82 (1999). P. 197.
8. Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа [Электрондық кор].–Электр. аппарат. Кіру режимі: <http://www.mnlot.kz/RU/Applications.html>.
9. Bustarret E, Hachicha M.A., Brunel M. Experimental determination of the nanocrystalline volume fraction in silicon thin films from Raman spectroscopy // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 52, No.20. P. 1675.

