

М.Л. Дмитрук, О.Ю. Борковська, І.Б. Мамонтова, С.В. Мамикін,
С.З. Малинич, В.Р. Романюк

Фотострум поверхнево-бар'єрних структур з текстурованою межею поділу і шаром Ag наночастинок на ній

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
проспект Науки, 45, м. Київ, 03028, Україна, dmitruk@isp.kiev.ua*

Досліджена можливість отримання інтегрального ефекту зменшення оптичних втрат і відповідного збільшення фотоструму поверхнево-бар'єрних структур типу Au-GaAs за рахунок текстуровання активної межі поділу і поверхневого плазмонного ефекту в наночастинках срібла. Мікрорельєф поверхні GaAs типу квазіґратки був отриманий методом хімічного анізотропного травлення, а наночастинки срібла осаджувались із їх колоїдного розчину після модифікації поверхні GaAs полі(вініл піридином). Аналіз фотоелектричних і оптичних характеристик структур дозволив визначити механізми збільшення пропускання світла в напівпровідник через напівпрозорий шар Au і поверхню з наночастинками Ag. Показано, що введення наночастинок Ag викликає додаткове до ефекту текстуровання збільшення фотоструму структур, а інтегральний ефект збільшення ефективності порівняно з плоскими структурами при АМО освітленні становив ~2,2 рази.

Ключові слова: поверхнево-бар'єрні структури, наночастинки срібла, текстурована поверхня, фотоелектричні характеристики, поверхневі плаزمони

Стаття постуила до редакції 11.10.2012 ; прийнята до друку 15.12.2012.

Вступ

Зменшення оптичних втрат сонячних елементів за рахунок текстуровання поверхні напівпровідника – один із дієвих способів підвищення їх ефективності, що використовувався при розробці сонячних елементів другого покоління [1]. Для досягнення найбільшого ефекту аналізувались і оптимізувались як морфологія мікрорельєфу (форма, розмір), так і способи його виготовлення, що одночасно мали покращити, або, принаймні, не погіршувати рекомбінаційні властивості поверхні. В цьому плані перспективним є метод хімічного анізотропного травлення, що дозволяє отримати різні типи морфології і геометричні параметри мікрорельєфу в залежності від складу травника і умов травлення (температура, тривалість) [2, 3]. Для сонячних елементів і фотодетекторів на основі напівпровідників A^3B^5 , зокрема арсеніду галію, особливий інтерес становить майже періодичний мікрорельєф типу квазіґратки. Він отримується на (100) поверхні полярного напівпровідника у вигляді системи орієнтованих вздовж напрямку [110] v-подібних канавок, довжина і період повторення яких змінюється в певних межах, а середній період і глибина контролюється режимом травлення. У випадку структур поверхнево-бар'єрного типу такий

мікрорельєф може не тільки зменшувати втрати світла за рахунок його багатократного відбивання і рандомізації, але і сприяти збудженню поверхневих плазмонних поляритонів на межі поділу з контактним металом. Це призводить до збільшення фотоструму в певній спектральній області [4].

Подальший розвиток технології, спрямований на її здешевлення за рахунок зменшення втрат напівпровідника, сприяв створенню сонячних елементів нового типу – плазмонних сонячних елементів [5 - 8]. В них зменшення оптичних втрат досягається за рахунок збудження поверхневих плазмонів в металевих наночастинках (найчастіше золотих або срібних), нанесених на поверхню напівпровідника. Світло розсіюється наночастинками переважно в напівпровідник, оскільки діелектрична проникність його більша, ніж у навколишнього середовища. При цьому змінюється напрямок його поширення в напівпровіднику (із зменшенням кута нахилу до поверхні), що дозволяє перейти до тонкоплівкових напівпровідникових структур з плоскою поверхнею. Ефект залежить від співвідношення між розсіянням світла наночастинками і його поглинанням (з подальшим виділенням тепла), що в свою чергу визначається розміром, формою наночастинок, їх взаємним розташуванням і навколишнім середовищем. Тому

вирішальне значення мають як структура сонячного елемента або фотодетектора, так і технологія осадження наночастинок.

Дана робота присвячена дослідженню можливості отримання інтегрального позитивного ефекту в ефективності сонячного елемента завдяки текстурванню поверхні напівпровідника і плазмонного ефекту в металевих наночастинках, осаджених на таку поверхню, що являє собою активну межу поділу поверхнево-бар'єрних структур (наприклад, типу Au-GaAs). Осадження металевих (срібних) наночастинок здійснювалось за технологією [9], що передбачає модифікацію поверхні напівпровідника полі(вініл піридинол) (ПВП), який забезпечує міцну адгезію наночастинок до напівпровідникової підкладки.

I. Виготовлення структур і методи їх характеристики

Для виготовлення поверхнево-бар'єрних структур були використані напівпровідникові пластини (100) *n*-GaAs з концентрацією домішки $N_D \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ із плоскою або текстурованою поверхню. Мікрорельєф поверхні типу квазіґратки був створений при вибраному режимі травлення пластин GaAs в селективному травнику $\text{H}_2\text{SO}_4:2\text{HF}:1,5\text{H}_2\text{O}_2$ 22 °C, 105 сек. Зображення характеру мікрорельєфу і його профілю, отримане за допомогою атомного силового мікроскопа Nanoscope IIIA (Digital Instruments, USA), показано на рис. 1.

Модифікація поверхні GaAs 1% спиртовим розчином ПВП здійснювалась методом адсорбції на протязі ~90 хвилин. Після цього підкладки ополіскувались спиртом і висушувались. Товщина плівки ПВП згідно з еліпсометричними вимірюваннями становить ~1,5 нм. Для осадження наночастинок срібла пластини з шаром ПВП занурювались у колоїдний (водний) розчин Ag наночастинок (метод адсорбції), де знаходились при слабкому перемішуванні на протязі 36 годин, або ж крапля колоїдного розчину Ag наночастинок наносилась на модифіковану з допомогою ПВП поверхню GaAs (крапельний метод). При цьому до поверхні ПВП прикріплюється моношар частинок срібла з діаметром ~100 нм. Проте при висушуванні розчину можливе утворення агрегатів наночастинок, довільно розподілених по поверхні [9].

Тестові діодні структури створювались вакуумним напыленням через маску плівки золота товщиною 30÷35 нм і формуванням омичного індієвого контакта на зворотній стороні GaAs пластини.

Паралельно виготовлялись сателітні структури шляхом нанесення шарів ПВП і наночастинок Ag та напылення Au на скляних пластинках.

Досліджувались спектральні залежності фотоструму короткого замикання бар'єрних структур при *p*- і *s*- поляризації світла в діапазоні довжин хвиль 0,4-0,9 мкм, нормалізовані на постійну

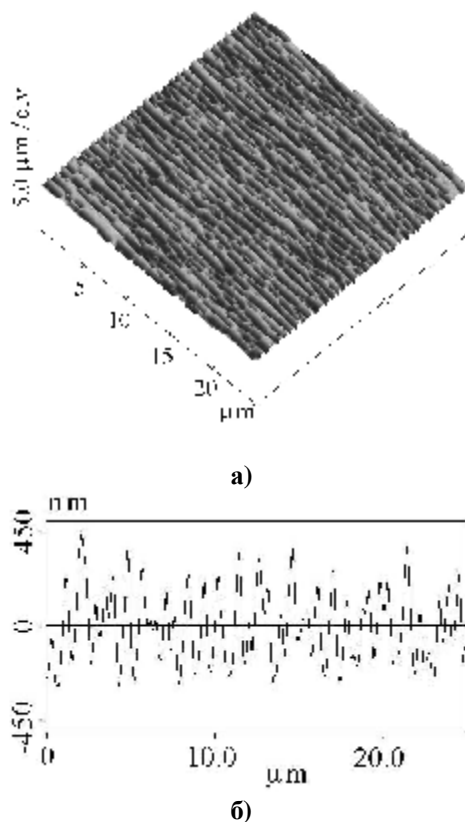


Рис. 1. АСМ-зображення (а) та профіль мікрорельєфу (б) структур GaAs з текстурованою межею поділу типу квазіґратки.

кількість квантів, що падають на поверхню структури (зовнішня квантова ефективність). Для аналізу їх особливостей, пов'язаних з осадженням наночастинок срібла (НЧ Ag), досліджувались спектри пропускання і відбивання скляних зразків-супутників.

Вимірювались світлові (в умовах імітованого АМ0 опромінення) і темнові вольт-амперні характеристики діодних структур.

II. Результати і їх обговорення

Розглянемо спочатку оптичні характеристики досліджуваних структур. На рис. 2 показані спектри пропускання скляних пластин з нанесеними шарами ПВП і ПВП+НЧ Ag, а також спектр пропускання колоїдного розчину НЧ Ag. На останньому чітко видно два мінімуми пропускання, пов'язаних зі збудженням локальних поверхневих плазмонів в срібних наночастинках, оточених водою. На рис. 3а показана зміна пропускання багатошаровими структурами, зумовлена наночастинками срібла, осадженими на шар ПВП або в проміжок між півпрозорою плівкою Au і підкладкою. Видно, що в першому випадку спектральна залежність пропускання змінюється слабо, а в другому спостерігається широка смуга збільшення пропускання із максимумом при довжині хвилі $\lambda \approx 750 \text{ нм}$. Отже, можна очікувати також збільшення пропускання світла в цій же спектральній області і,

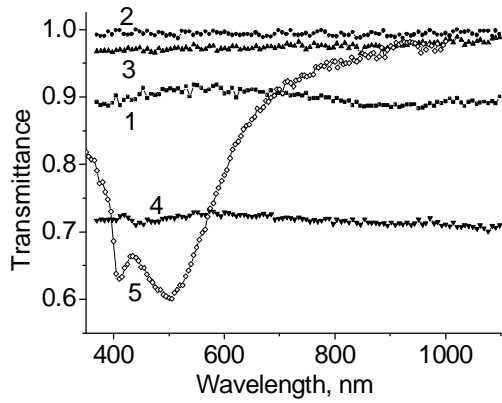


Рис. 2. Спектри пропускання світла структурами: скло (1), ПВП/скло (2), наночастинки Ag (метод адсорбції)/ПВП/скло (3), наночастинки Ag (крапельний метод)/ПВП/скло (4), та колоїдним розчином наночастинок Ag діаметром 100 нм (5).

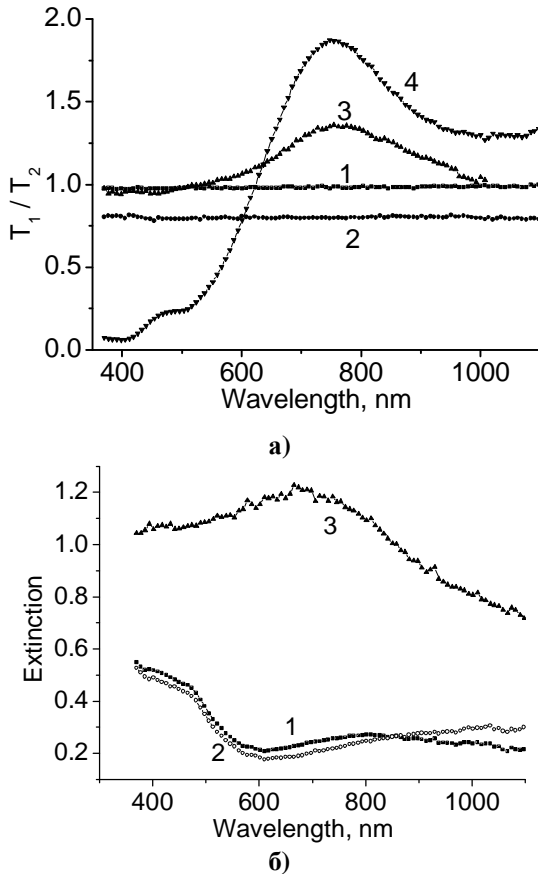


Рис. 3. (а) Відношення спектрів пропускання структур: (НЧ Ag/ПВП/скло)/(ПВП/скло) при нанесенні НЧ Ag методом адсорбції (1), та крапельним методом (2), (Au/НЧ Ag/скло)/(Au/скло) – (3), (Au/НЧ Ag/ПВП/скло)/(Au/ПВП/скло) – (4) при товщині напиленої плівки золота ~ 35 нм. (б) Спектри екстинкції структур (Au/НЧ Ag/скло) – (1) і (Au/скло) – (2), та їх відношення (3).

відповідно, збільшення фотоструму в структурі Au-GaAs з проміжними шарами ПВП/НЧ Ag. На рис. 3,б показані спектри екстинкції $A = 1 - R - T$ (де R і T, відповідно, коефіцієнти відбивання і пропускання світла) для структур Au/НЧ Ag/скло і Au/скло та їх

відношення, величина і спектральна залежність якого зумовлена збудженням локальних плазмонів в срібних наночастинках на межі поділу Au/скло. Судячи із розміру НЧ Ag (~ 100 нм), остання залежність в основному, зумовлена розсіянням світла, а не поглинанням його наночастинками, отже, сприяє збільшенню його пропускання в напівпровідникову базу. У випадку підкладки GaAs, хоча НЧ Ag так само наносились на плівку ПВП, проте в силу відмінності діелектричної функції GaAs і скла, а також наявності рельєфу поверхні, що може впливати як на розподіл наночастинок по поверхні, так і на їх форму, можна очікувати як зміщення, так і розширення спектральної області збільшення пропускання світла в GaAs.

На рис. 4 представлені типові спектральні залежності фотоструму короткого замикання діодних структур Au-GaAs з плоскою поверхнею (1) і мікрорельєфом поверхні типу квазіґратки (2, 3), без НЧ Ag (2), та з НЧ Ag, нанесеними на шар ПВП (1, 3) при *p*- (а) і *s*- (б) поляризації падаючого світла. Характер поляризації відповідає площині падіння світла, перпендикулярній до «штрихів» квазіґратки. На відміну від структур з плоскою поверхнею характер спектральної залежності фотоструму структур з мікрорельєфом типу квазіґратки залежить

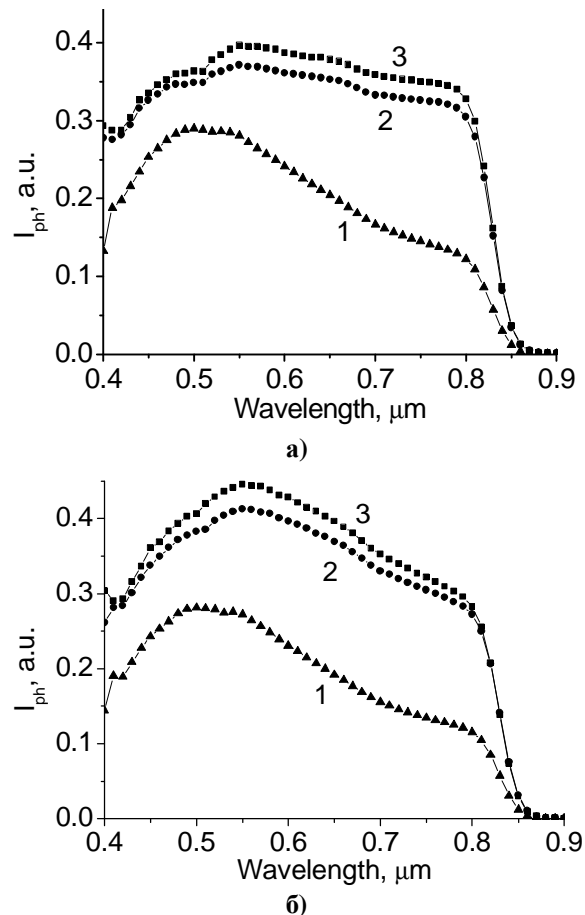


Рис. 4. Спектральні залежності фотоструму при *p*- (а) і *s*- (б) поляризації падаючого світла для структур Au/GaAs з плоскою поверхнею (1) та мікрорельєфом поверхні типу квазіґратки (2, 3), в тому числі з проміжним шаром (ПВП/НЧ Ag) – (1, 3).

від поляризації падаючого світла при нормальному його падінні на поверхню. Разом з тим, для структур з наночастинками срібла спостерігається додатковий ефект збільшення фотоструму порівняно із ефектом текстурованої поверхні. Більш наочно ці ефекти видно із залежностей, представлених на рис. 5. Це спектри відношення фотострумів структур з текстурованою поверхнею до фотоструму плоских структур при *p*- і *s*- поляризації падаючого світла (а) і відношення фотострумів структур із текстурованою поверхнею, що містять НЧ Ag, до структур без них для випадку неполяризованого світла (б). Видно, що основний ефект збільшення фотоструму пов'язаний із текстурованою межею поділу структури Au-GaAs і відповідним збільшенням пропускання плівки Au, мінімальним при $\lambda \sim 0,5$ мкм. Проте ефект зумовлений не лише зменшенням оптичних втрат на відбивання (внаслідок багатократного відбивання світла на стінках канавок рельєфу, що мають кут нахилу до поверхні структури $49^\circ \div 52^\circ$ (рис. 1), та рандомізації світла, що проходить в GaAs), але і додатковим ефектом збудження поверхневих

плазмонних поляритонів на профільованій межі поділу Au-повітря. Ефект проявляється при *p*-поляризації світла і призводить до збільшення фотоструму в спектральній області 0,73 - 0,88 мкм, що згідно розрахунку для півки Au [4] реалізується при періодах ґратки 0,76 - 0,92 мкм, які дійсно спостерігаються на різних ділянках квазіґраткового рельєфу (рис. 1). Спектри додаткового збільшення фотоструму за рахунок НЧ Ag дещо відрізняються для різних діодів структури (рис. 5,б), що не дивно, враховуючи певні варіації характеру мікрорельєфу, зокрема періоду квазіґраток, вздовж поверхні. Основний ефект збільшення фотоструму спостерігається в широкій спектральній області з максимумом близько 0,7 мкм і пов'язаний зі збільшенням пропускання світла через шар Au, що корелює із оптичними характеристиками (рис. 3,а,б). Невеликі максимуми в області $\lambda = 0,4 - 0,45$ мкм та 0,5 - 0,55 мкм, що спостерігаються на деяких діодах, найвірогідніше пов'язані із збудженням локальних поверхневих плазмонів в НЧ Ag, що знаходяться на поверхні GaAs, покритій ПВП, яка прилягає до межі

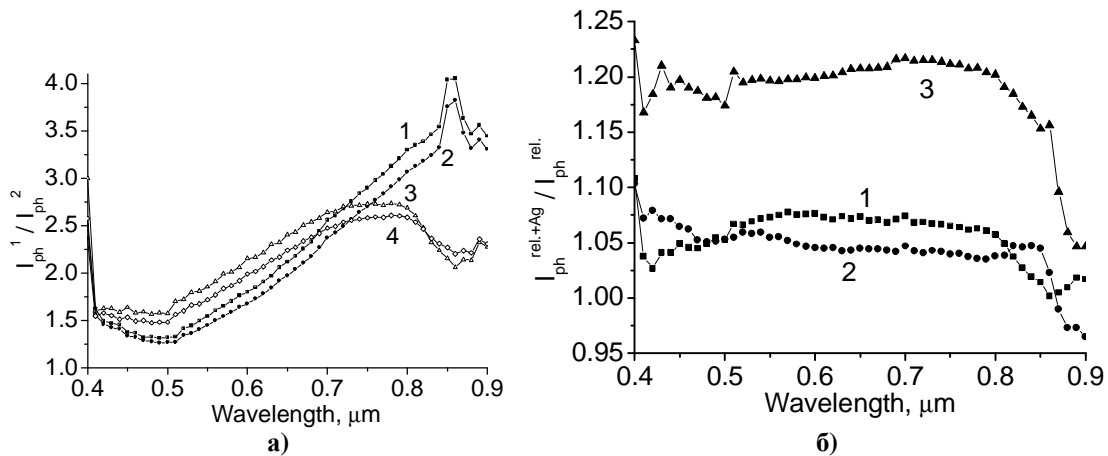


Рис. 5. (а) Спектри відношення фотострумів структур Au/GaAs з текстурованою поверхнею до фотоструму плоских структур при *p*- (1, 2) і *s*- (3, 4) поляризації падаючого світла з проміжним шаром (ПВП/НЧ Ag) – (1, 3), та без нього (2, 4). (б) Спектри збільшення фотоструму структур Au/GaAs з мікрорельєфом поверхні типу квазіґратки за рахунок проміжного шару (ПВП/НЧ Ag) для різних діодів однієї пластини

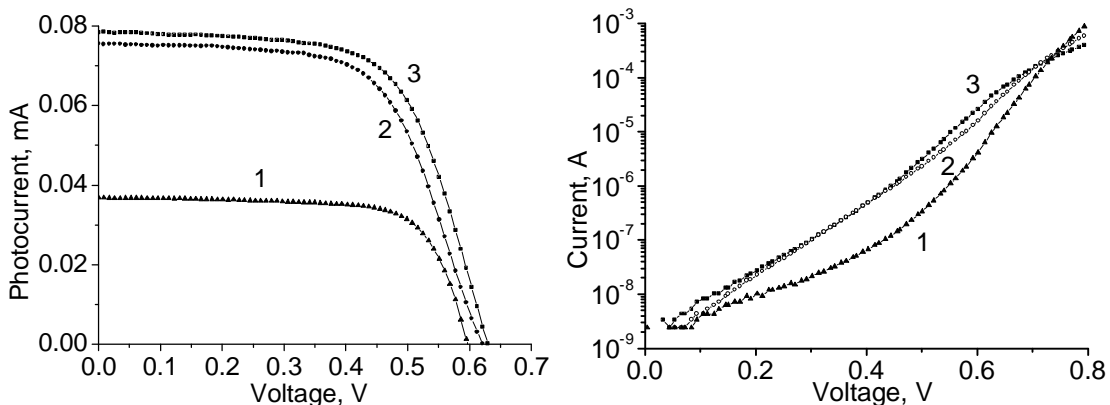


Рис. 6. Світлові (а) та темнові (б) ВАХ діодних структур Au/GaAs з плоскою (1) та текстурованою (2, 3) поверхнею, в тім числі з проміжним шаром (ПВП/НЧ Ag) – (1, 3).

діодів з верхнім шаром Au. Збільшення пропускання світла за рахунок розсіяння його наночастинками Ag в цій області призводить до збільшення крайового (латерального) фотоэффекту, хоча загалом в даних структурах з малою довжиною дифузії фотонів струму в GaAs з легуванням $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ цей ефект значно менший за фотоэффект діодів з напівпрозорим шаром золота. Загальний вплив досліджених ефектів на ефективність сонячних елементів поверхнево-бар'єрного типу (Au/GaAs) можна оцінити із рис. 6а, де представлені світлові вольт-амперні характеристики типових структур з плоскою (1) і текстурованими поверхнями (2, 3), в тому числі з НЧ Ag (3). Темнові ВАХ (рис. 6б) цих структур свідчать, що введення НЧ Ag мало впливає на їх електричні характеристики, тобто висоту бар'єра і механізм струмопроходження. Разом з тим, можна бачити, що осадження срібних наночастинок за вибраною технологією (з використанням шару ПВП) на текстуровану поверхню GaAs викликає додаткове підвищення ефективності сонячних елементів типу Au-GaAs. Зокрема, отримано збільшення ефективності таких структур при АМО освітленні до 10 % порівняно із ефективністю структур з мікрорельєфом межі поділу типу квазіґратки, яка перевищувала ефективність плоских структур в ~ 2 рази.

Висновки

1. Здійснено осадження срібних наночастинок на мікрорельєфну поверхню GaAs типу квазіґратки, отриману хімічним анізотропним травленням після її модифікації шаром ПВП, який забезпечує міцну адгезію між наночастинками і підкладкою.

2. Аналіз особливостей спектрів фотоструму досліджених структур Au-GaAs при *p*- і *s*-поляризації світла, а також оптичних характеристик зразків-супутників на склі дозволив визначити механізми збільшення фотоструму, зокрема участь поверхневих плазмонів наночастинок срібла у збільшенні пропускання світла в напівпровідник.

3. Дослідження фотоелектричних характеристик структур Au-GaAs з плоскою і текстурованою межею поділу показало, що введення проміжного шару наночастинок срібла приводить до додаткового збільшення фотоструму порівняно із ефектом текстурованої поверхні. Сумарний ефект збільшення ефективності фотовольтаїчної структури при АМО освітленні за рахунок текстурованої межі поділу типу квазіґратки і введення проміжного шару наночастинок срібла становить $\sim 2,2$ рази.

Автори вважають за необхідне висловити свою вдячність Котовій Н.В. за допомогу у виборі режиму та виготовленні структур з мікрорельєфом поверхні GaAs.

Дмитрук М.Л. – Заслужений діяч науки і техніки України, професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач відділу поляритонної оптоелектроніки;

Борковська О.Ю. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

Мамонтова І.Б. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;

Мамикін С.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

Малинич С.З. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;

Романюк В.Р. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

- [1] M.A. Green. High efficiency solar cells (Trans. Tech. Publ., 1987).
- [2] N.L. Dmitruk, O.Yu. Borkovskaya, I.B. Mamontova, S.V. Mamykin. Solar Energy Materials & Solar Cells 60, 379 (2000).
- [3] N.L. Dmitruk, O.Yu. Borkovskaya, I.N. Dmitruk, I.B. Mamontova. Solar Energy Materials & Solar Cells 76, 625 (2003).
- [4] N.L. Dmitruk, O.Yu. Borkovskaya, O.I. Maeva, O.V. Fursenko. Microelectronics Journal 27, 625 (2003).
- [5] N.L. Dmitruk, A.V. Goncharenko, E.F. Venger. Optics of small particles and composite media (Naukova Dumka, Kyiv, 2009).
- [6] N.L. Dmitruk, A.V. Korovin, O.Yu. Borkovskaya, A.M. Dmytruk, I.B. Mamontova, S.V. Mamykin. Proceedings of European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (27th EU PVSEC) (Frankfurt, Germany, 2012).
- [7] N.L. Dmitruk, A.V. Korovin, I.B. Mamontova. Semicond. Sci. Technol. 24, 125011 (2009).
- [8] K.R. Catchpole, A. Polman. Optics express 16(26), 21793 (2008).
- [9] S. Malynych, I. Luzimov, G. Chumanov. J. Phys. Chem. B 106, 1280 (2002).

N.L. Dmitruk, O.Yu. Borkovskaya, I.B. Mamontova, S.V. Mamykin,
S.Z. Malynych, V.R. Romanyuk

Photocurrent of the Surface-Barrier Structures with Ag Nanoparticles Overlayer on Textured Interface

*V.E. Lashkaryov Institute for Semiconductors Physics NAS of Ukraine, 45 Nauky ave.,
Kyiv 03028, Ukraine, dmitruk@isp.kiev.ua*

The possibilities of joint effect of texturing interface for Au/GaAs surface-barrier structures and of the surface plasmon excitation in silver nanoparticles deposited on it to decrease the optical losses and to enhance the photocurrent, respectively, have been investigated. The interface microrelief of quasigrating type was fabricated by chemical anisotropic etching of (100) GaAs surface. Silver nanoparticles were deposited after modification of GaAs surface with poly(vinilpyridine). The analysis of the photoelectric and optical characteristics of structures allowed to determine the mechanisms of the light transmittance into semiconductor through the semitransparent Au layer and the surface with Ag nanoparticles. The introduction of the Ag nanoparticles was shown to enhance the photocurrent in addition to texturing effect. The joint effect of the structure efficiency enhancement at AM0 simulated illumination was ~2.2 times with respect to the flat structure.

Keywords: surface-barrier structures, silver nanoparticles, texturing interface, photoelectric characteristics, surface plasmon