

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Факультет електроніки
(повна назва інституту/факультету)

Кафедра мікроелектроніки
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ (підпис) _____ (ініціали, прізвище)

“ _____ ” _____ 20__ р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності _____
(код і назва)

на тему: Технологія синтезу масиву кремнієвих нанониток методом
метало-стимульованого хімічного травлення

Виконав: студент 6 курсу, групи ДП – 72 мп
(шифр групи)

Куліш Дмитро Олександрович _____ (підпис)
(прізвище, ім'я, по батькові)

Науковий керівник доц., к.т.н. Коваль В.М. _____ (підпис)
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

Консультант з нормоконтролю доц., доц., к.т.н. Орлов А.Т. _____

Консультант з інформаційних питань ст. викл., к.т.н. Діденко Ю.В. _____

Рецензент _____ (підпис)
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент _____ (підпис)

Київ – 2018 року

РЕФЕРАТ

Дипломну роботу викладено на 95 сторінках, вона містить 4 розділи, 36 ілюстрацій, 39 таблиць та 43 джерела в переліку посилань.

Об'єктом розгляду є наноструктури, утворені методом метало-стимульованого хімічного травлення на кремнієвих пластинах, для виготовлення сонячних елементів.

Метою роботи є синтез масиву нанониток методом метало-стимульованого хімічного травлення для використання в сонячних елементах.

У першому розділі наведені теоретичні відомості про фізичні основи синтезу кремнієвих наноструктур з високим аспектним відношенням для фотовольтаїки, методи синтезу кремнієвих наноструктур, фізичну сутність та кінетику процесу метало-стимульованого хімічного травлення кремнієвих пластин та фотоелектричні пристрої на основі кремнієвих нанониток.

У другому розділі представлено опис технології синтезу кремнієвих наноструктур методом метало-стимульованого хімічного травлення, дослідження впливу технологічних режимів на структурні особливості синтезованих наноструктур методами оптичної, електронної та атомно-силової мікроскопії та проаналізовано оптичні спектри відбивання від поверхні кремнієвих пластин, що містять синтезовані наноструктури.

У третьому розділі наведено технологічний маршрут виготовлення сонячних елементів на основі кремнієвих нанониток та вплив структурних особливостей синтезованих наноструктур на фотоелектричні характеристики приладів.

У четвертому розділі сформована ідея стартап-проекту, а також висвітлені конкурентні переваги та недоліки такого методу як цілісного продукту на ринку.

Ключові слова: метало-стимульоване хімічне травлення, нанонитки, наноструктури, сонячні елементи.

ABSTRACT

Diploma work is presented in 95 pages, it contains 4 sections, 36 illustrations, 39 tables and 43 sources in the list of references.

Subject of consideration are nanostructures formed by the method of metal-stimulated etching, on silicon plates for smoothing of solar cells

Purpose of the work is to synthesize a nanowirearray by a method of metal-stimulated chemical etching for use in solar cells

First section presents theoretical information on the physical foundations for the synthesis of silicon nanostructures with a high aspect ratio for photovoltaics, the methods for the synthesis of silicon nanostructures, the physical nature and kinetics of the process of metal-stimulated chemical etching of silicon plates and photovoltaic devices based on silicon nanowires.

The second section presents a description of the technology of synthesis of silicon nanostructures by the method of metal-stimulated chemical etching, the study of the influence of technological regimes on the structural features of synthesized nanostructures by optical, electron and atomic force microscopy methods, and analyzes optical reflection spectra from the surface of silicon wafer containing synthesized.

The third section presents the technological route for the production of solar cells based on silicon nanowires and the influence of structural features of synthesized nanostructures on photovoltaic properties.

In the fourth section, the idea of a startup project is formed, as well as highlights the competitive advantages and disadvantages of this method as an integral product in the market.

Key words: metal-stimulated chemical etching, nanowires, nanostructures, solar cells.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	5
ВСТУП.....	6
1. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ СИНТЕЗУ КРЕМНІЄВИХ НАНОСТРУКТУР З ВИСОКИМ АСПЕКТНИМ ВІДНОШЕННЯМ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАЇКИ.....	12
1.1 Методи синтезу кремнієвих наноструктур.....	12
1.2 Фізична сутність та кінетика процесу метало-стимульованого хімічного травлення кремнієвих пластин.....	21
1.3 Фотоелектричні пристрої на основі кремнієвих нанониток.....	28
2. СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КРЕМНІЄВИХ НАНОСТРУКТУР.....	41
2.1 Опис технології синтезу кремнієвих наноструктур методом метало- стимульованого хімічного травлення.....	41
2.2 Дослідження впливу технологічних режимів на структурні особливості синтезованих наноструктур методами оптичної, електронної та атомно-силової мікроскопії.....	44
2.3 Аналіз оптичних спектрів відбивання від поверхні кремнієвих пластин, що містять синтезовані наноструктури.....	61
3. ВИКОРИСТАННЯ МАСИВУ КРЕМНІЄВИХ НАНОНИТОК ДЛЯ СИНТЕЗУ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ.....	66
3.1 Технологічний маршрут виготовлення сонячних елементів на основі кремнієвих нанониток.....	66
3.2 Дослідження впливу структурних особливостей синтезованих наноструктур на фотоелектричні характеристики приладів.....	68
4. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ НА ОСНОВІ МАГІСТЕРСЬКОЇ ДИСЕРТАЦІЇ.....	77
ВИСНОВКИ.....	90
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	91

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І
ТЕРМІНІВ

НЕМС – наноелектромеханічні системи;

PV – фотоелектричний;

PCE – ефективність перетворення електроенергії;

MEG – ефекту генерації декількох екситонів;

EQE – зовнішня квантова ефективність;

SiNW – Si нанонитки;

CVD – хімічне парове осадження;

RIE – реактивне іонне травлення;

МСХТ – металостимульоване хімічне травлення;

SOG – спін на скло;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

АСМ – атомно-силова мікроскопія;

КРС – комбінаційне розсіювання світла;

ПХОП – плазмове хімічне осадження парів;

RTP – кристалізація термічного відпалу;

ТЕМ – трансмісійний електронний мікроскоп;

FF – філ-фактор;

СМР – хіміко-механічне полірування;

SPCM – сканування фотострумної мікроскопії;

DEP – діелектрофоретик;

ОМ – оптичний мікроскоп;

ФСС – фосфор-силікатне скло;

ВСТУП

Кремній для багатьох технологічних інновацій протягом десятиліть залишається незмінно ключовим матеріалом для електронної промисловості. Технології мікро- та нанорозмірів забезпечили високоефективне виробництво добре відомих та складних структур до масштабу в 50 нм. Проте традиційне виготовлення структур за принципом зверху-вниз в основному обмежується виробництвом наноструктур молекулярного масштабу. Альтернативно, синтетична хімія здатна виробляти складні наноструктури шляхом самозбірки нанокристалів, нанопроводів або нанотрубок. Найбільша увага в останні десятиліття приділяється кремнієвим наноструктурам для різних застосувань, включаючи нанoeлектроніку, перетворення енергії та біо-нано-інтерфейси.

Кремнієві нанонитки є одним з найважливіших дослідницьких предметів у дослідницькому середовищі нанониток. Впродовж останніх двох десятиліть було виявлено багато цікавих фізичних властивостей, включаючи, наприклад, ефект гігантської п'єзорезистентності, значно зменшену теплопровідність та підвищену термоелектричну ефективність. В останні десятиліття повідомлялося про горизонтальні і вертикальні транзистори з поліуретановими властивостями на основі натурального кремнію, додаткові логічні ворота, НЕМС та різні пристрої перетворення енергії. Ці принципово нові властивості можуть в кінцевому підсумку призвести до значного прориву у своїх комерційних застосуваннях. Проте залишається багато важливих питань, які ще потрібно розглянути протягом наступних років. До них належать, наприклад, недороге великомасштабне виробництво та збірка високоякісних нанотрубок, точне формування профілю легування та гетероструктури в нанопроводах, відтворювана поверхня та дефектне проектування нанопроводів, а також наномакросхеми та проблеми адресації. Коли контроль синтезу цих наноструктур покращиться, з'являться нові й несподівані хімічні та фізичні властивості. Ці нові наноструктури можуть мати значний вплив на електроніку, фотоніку, енергетику та біомедицину.

Тим часом легко помітити, що нанотехнології отримали підвищену увагу в галузі біологічних досліджень. Важливими прикладами є:

- 1) використання наночастинок у оптичному та магнітно-резонансному томограмах;
- 2) демонстрація потенційного застосування металевих нанооболонок та вуглецевих нанотрубок для лікування пухлинних та ракових клітин;
- 3) застосування транзисторів на основі нанониток для електричного виявлення конкретних біомолекул.

Також, безпосереднє з'єднання живих клітин з зовнішнім світом шляхом взаємодії наноматеріалів може надати чудові можливості для зондування та маніпулювання біологічними процесами всередині клітин, через мембрани та між сусідніми клітинами. Наприклад, кремнієві нанопроводи ($d = 1 \sim 100$ нм) на кілька порядків менші за діаметр, ніж клітини ссавців (d -клітина \sim порядку 10 мкм), але при цьому можна порівняти з розмірами різних внутрішньоклітинних біомолекул. Нанонитки мають високе співвідношення сторін ($<10^3$) і все ж достатньо жорсткі для механічного керування.

Дослідження нанониток має велике майбутнє, але все ще існує величезна кількість досліджень, які ще треба виконати як на фундаментальних, так і на прикладних рівнях, а саме на більш точний структурний контроль [1].

Крім того, сонячні елементи кремнію (Si) є домінуючими ФЕП серед наземних застосувань, що становить понад 90% ринку. Повідомляється, що для найсучасніших сонячних елементів на основі Si було досягнуто ККД на рівні 25%, що наближається до теоретичного максимуму 29-31% [2]. Незважаючи на те, що перспективи є захоплюючими, загальна частка фотоенергії, що виробляється, на мережу електроенергії залишається обмеженою завдяки дорогим витратам на виготовлення Si PV перетворювачів. Ціна знижується від 250 до 1 долара за ват, в якій монокристалічні пластини становлять приблизно половину ціни, тому що високочистий матеріал Si необхідний для забезпечення високого рівня ККД.

Були досліджені різні нові матеріали та структури пристроїв. Органічна фотоелектрика переживає бурхливий розвиток. Сертифікований ККД 8,37% був досягнутий у сонячних батареях з використанням полімеру як донорної домішки та фулеренової похідної PC71BM як акцептора [3]. Mitsubishi Chemical оголосила про те, що ефективність їх сонячних батарей на основі малих молекул, отриманих методом розпилення, досягла 10,1%. Нанокристали також представляють перспективне майбутнє для тонкоплівкових сонячних елементів. Через квантовий ефект конфайнмента, пропускну здатність нанокристалів може бути раціонально підібрана під час етапу синтезу для оптимізованого поглинання світла. Ретельно пасивуючи поверхні колоїдних нанокристалів, PCE неорганічних сонячних елементів досягла 6%. Очікується, що органічно-неорганічні гібридні PV-пристрої матимуть переваги як з органічних матеріалів, так і з неорганічних нанокристалів. Найвищий показник PCE гібридних сонячних батарей досяг 4,1%, закріпивши CdSe нанокристали на нанонитках P₃NT [4]. Останнім часом ефективність сенсibilізованих сонячних елементів на основі барвників подолала рівень 12%, використовуючи порфіринові барвники. Незважаючи на значний прогрес у цих альтернативних PV-пристроях, невеликий ККД пропонує великий простір для подальшого вдосконалення. Таким часом, стабільність все ще потребує ретельного оцінювання, щоб задовольнити вимоги комерційного ринку. Як досягти стабільної високої продуктивності при збереженні низької вартості виготовлення? Поєднання нанотехнологій та Si представляє перспективу для дешевої сонячної енергії в найближчому майбутньому.

Швидкий розвиток нанотехнології дозволяє людям спостерігати і маніпулювати матеріалами в суб-нанометровому масштабі. Наноструктуровані Si матеріали забезпечують унікальні PV властивості в порівнянні з їх монокристалічними аналогами. Для цих структур можна отримати квантову ефективність, що перевищує 100%, за умови перетворення одного падаючого фотону в декілька електронно-діркових пар [5]. Сонячні елементи, що містять процес помноження носіїв, приводять до максимального теоретичного рівня ефективності перетворення сонячного світла в 43%. На основі сонячних батарей

на основі квантових випромінювань Si, сфабрикованих з використанням домішування фосфору та оксиду, збагаченого Si, на пластинах Si p-типу виявлено ефективність 10,6% [6]. Si нанокристали, синтезовані методами обробки розчином, були використані для побудови гібридних сонячних елементів. Продуктивність сонячних елементів, що базуються на Si нанокристалах, як і раніше характеризується великою рекомбінацією та неефективним перенесенням фотогенеруючих носіїв заряду. Інші наноструктури Si, такі як біоміметичні наноліси та нанодоми, були підготовлені на передній поверхні сонячних елементів, щоб підвищити властивості антивідбиття [7]. Наноструктуровані поверхні є надгідрофобними завдяки збільшеній площі поверхні крапель води. Прокатна вода може позбавити забруднення частинок на поверхнях сонячних елементів, що особливо актуально для застосування PV у відкритих середовищах. Тим не менше, для досягнення високого рівня ККД, Si пластини з великою довжиною дифузії все ще потрібні. Фотогенерація носіїв заряду на цих PV-пристроях повинна проходити порівняну відстань для збирання як у звичайних кристалічних сонячних елементах Si (c-Si).

Тривимірні архітектури масивів SiNW вводять принципові поліпшення оптичних та електричних характеристик для застосувань PV [8]. По-перше, властивість антивідбивання масивів SiNW значно підвищується в широкому спектрі. Світлове захоплення в SiNW нечутливе до кута падіння світла. Оскільки напрям сонячних променів постійно змінюється в наземних PV-модулях, масив SiNW може збирати більше сонячного випромінювання без допомоги додаткових світлодіодних наконечників. Порівняна або навіть краща поглинаюча здатність світла може бути реалізована за допомогою набагато меншого матеріалу Si у порівнянні з перевернутою пірамідальною схемою в звичайних сонячних батареях c-Si. По-друге, в SiNW можуть бути сформовані унікальні радіальні з'єднання, що роз'єднують напрямки заряду переносу і поглинання світла. Падаюче світло поглинається вздовж осевого напрямку, тоді як фотогенерація носіїв заряду меншого розміру дисоціює і передає по радіальному напрямку кожного проводу. Легкоіндуковані електронно-діркові пари можуть бути ефективно дисоційовані та

втягнути, якщо довжина дифузії більша, ніж радіус дроту. Атвотер та Левіс передбачали, що можна досягти високого рівня PCE з використанням матеріалу з короткою довжиною дифузії носіїв заряду меншого заряду, якщо замість плоского використовується радіальний p-n-перехід. [9] Теоретична модель побудована на масивах нанопроводів з високим аспектом, що стоять вертикально на плоских підкладках з p-n переходом, утвореним вздовж радіального напрямку. Оскільки типовий радіус стовпів Si становить від десятків нанометрів до декількох мікрометрів, для високопродуктивних PV пристроїв достатньо мала та довжина дифузії набагато менша, порівняно з сотнями мікрометрів у площинних комірках. Прилади радіального з'єднання Proof-of-concept на основі Si-пластин з дифузійною довжиною до 10 мм демонструють майже подвоєні PCE 8,7% у порівнянні з 4,6% в площинних контрольних пристроях, що демонструє можливість досягнення високої продуктивності PV на основі середньої якості пластин з нижчими цінами.

В даний час розроблено кілька методів виготовлення вертикально-орієнтованих масивів SiNW, таких як CVD [10], VLS, травлення без електролізу [11] та RIE [12]. Завдяки інтеграції відповідного процесу підготовки масивів SiNW до добре розвинених виробничих ліній, масові виробництва недорогих сонячних елементів очікуються в майбутньому.

Традиційними підходами до підвищення ефективності сонячних елементів є зменшення оптичних втрат (на відбивання) та електронного шляху в кремнієвому матеріалі [13]. В рамках першого підходу використовується текстурування поверхні [14] та використання антивідбивального покриття [15]. В рамках другого підходу використовуються ультратонкі підкладки [16, 17]. Однак, кожен з цих підходів технологічно вичерпав себе, тому продовжується пошук нових способів підвищення ККД. Зокрема, одним із таких способів є використання масиву квантових нанониток, у яких зростає оптичний шлях і в той же ж час зменшується електронний шлях [18].

На сьогоднішній день багато робіт по синтезу масиву кремнієвих наониток присвячені структурним дослідженням без прикладного застосування. В даній

роботі одержані наноструктури застосовані для синтезу та дослідження ФЕП на їх основі.

Метою даної роботи є синтез масиву нанониток методом метало-стимульованого хімічного травлення (МСХТ) для використання в сонячних елементах. При цьому необхідно було вирішити наступні завдання:

- 1) здійснити літературний огляд механізмів синтезу наноструктур методом МСХТ і різновидів конструкцій ФЕП на їх основі.
- 2) синтезувати на поверхні кремнієвої пластини методом МСХТ масив наноструктур та ФЕП на їх основі.
- 3) Встановити оптимальні технологічні режими травлення кремнієвих пластин з точки зору мінімального коефіцієнта відбивання та максимальних фотоелектричних характеристик сонячних елементів.

1. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ СИНТЕЗУ КРЕМНІЄВИХ НАНОСТРУКТУР З ВИСОКИМ АСПЕКТНИМ ВІДНОШЕННЯМ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАЇКИ

1.1 Методи синтезу кремнієвих наноструктур

1.1.1 Хімічне травлення кремнієвих пластин. Великоплощинні, високоорієнтовані 1D SiNW масиви можуть бути утворені хімічним травленням монокристалічних кремнієвих пластин, використовуючи простий і швидкий підхід до нанесення металу з наночастинками. Реакційний механізм включає в себе як безпосереднє нанесення наночастинок срібла на кремній, так і наночастинки, що каталізують хімічне травлення кремнію в розчині HF/Fe (NO₃)₃, схематично показане на рис.1.1. По-перше, на поверхні монокристалічної кремнієвої пластини при гальванічному відновленню та осадженню наночастинок Ag утворюється змішаний розчин нітрату срібла (AgNO₃) та гідрофторної кислоти (HF). Тим часом кремній окислюється в діоксид кремнію, який згодом розчиняється HF. Обидві реакції – катодна (зменшення та осадження срібла) та анодна (окислення та розчинення кремнію) відбуваються одночасно на поверхні кремнію. Після утворення рівномірного шару наночастинок Ag на поверхні, Si пластини переносять у змішаний розчин HF/Fe (NO₃)₃. Оскільки рівень окиснення Fe³⁺/Fe²⁺ розташований нижче валентної зони кремнію, електрони вводять із кремнію, щоб зменшити Fe³⁺ у Fe²⁺, тоді як атоми кремнію безперервно окислюються і розчиняються в HF. Пара Ag⁺/Ag має більш позитивний окисно-відновний потенціал, ніж Fe³⁺/Fe²⁺, і залишається стабільним. Проте, наночастинки Ag на поверхні кремнію можуть залучати електрони з кремнію та переносити їх на Fe³⁺, і таким чином служити в якості місцевих каталізаторів для посилення катодної реакції. Крім того, наночастинки Ag не можуть рухатися горизонтально, а занурюються в ями, де окисдований кремній розчиняється, що веде до вибіркового травлення більш глибоких пор. Як наслідок, матриці монокристалічного SiNW утворюються після безперервного травлення, з високою орієнтацією, перпендикулярною оригінальній пластині Si поверхні. Діаметр і

довжина результуючого SiNW настраюються концентрацією розчинів гальваніки та часу травлення, а композиція та легування визначаються вихідними пластинами Si.

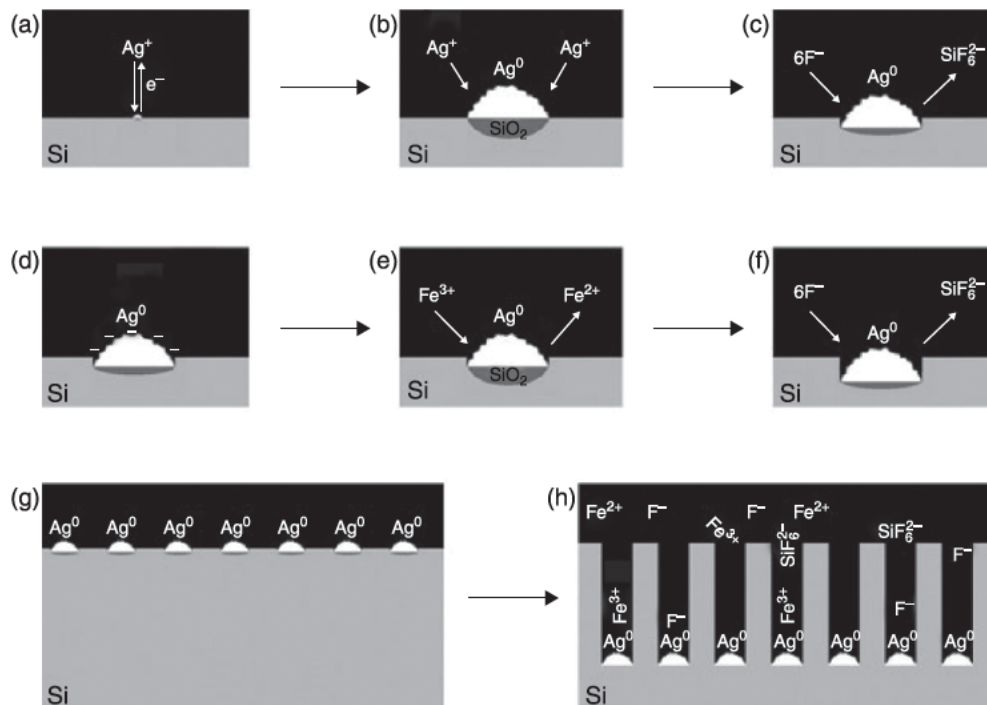


Рисунок.1.1 – Модель, що ілюструє осадження срібла на кремнію в розчині HF/AgNO₃ та хімічне травлення кремнію, що каталізує срібло на основі наночастинок, у розчині HF/Fe(NO₃)₃ [19]

1.1.2. Хімічне осадження з газової фази для росту SiNW. Синтез SiNW з усіма основними параметрами, включаючи хімічний склад, діаметр, довжину та легування, може бути реалізований в добре контрольованих умовах росту. Наприклад, найтонший синтезований SiNW має діаметри, невеликі, як кілька нанометрів, а найдовша SiNW може досягати довжини декілька міліметрів. Крім того, синтетичні методи SiNW зі складними гетероструктурами, такі як ядро-оболонка, модульовані легувані, розгалужені та морфологічні зв'язки, що дозволило розробити нові електричні та оптичні властивості, що згодом дозволило застосувати у біологічних та природничих науках.

1.1.3 Ріст нелегованих SiNW. Синтез SiNW з розподілом малого діаметра досягається за допомогою добре-дефіцитних металевих наночастинок як

каталізаторів у процесі росту пара-рідина-тверда речовини (ПРТ). Каталізатори (як правило, золоті наночастинки) контролюють розмір початкову зародження та, зрештою, діаметри SiNW. Схема процесу зростання ПРТ показана на рис. 1.2. Зокрема, ці наночастинки золота перш за все наносяться на флюс на підкладці, як правило, кремнієву пластину з термічними оксидними шарами. Потім субстрат поміщають у кварцовий трубний реактор і нагрівають вище евтектичної температури Au-Si (~ 363 °C). Силан (SiH₄) використовується як джерело Si, вводиться у реактор та розкладається, де атоми Si розчиняються для утворення нанотрубок. Коли ці наночастинки стають перенасиченими, виникає поява нуклеації, коли атоми Si осаджуються з рідкої фази, а потім, продовжуючи споживання газоподібного прекурсору, утворюються тверді, кристалічні SiNW. Довжини нанониток регулюються наступними умовами реакції: температурою, тиском, швидкістю потоку та часом росту.

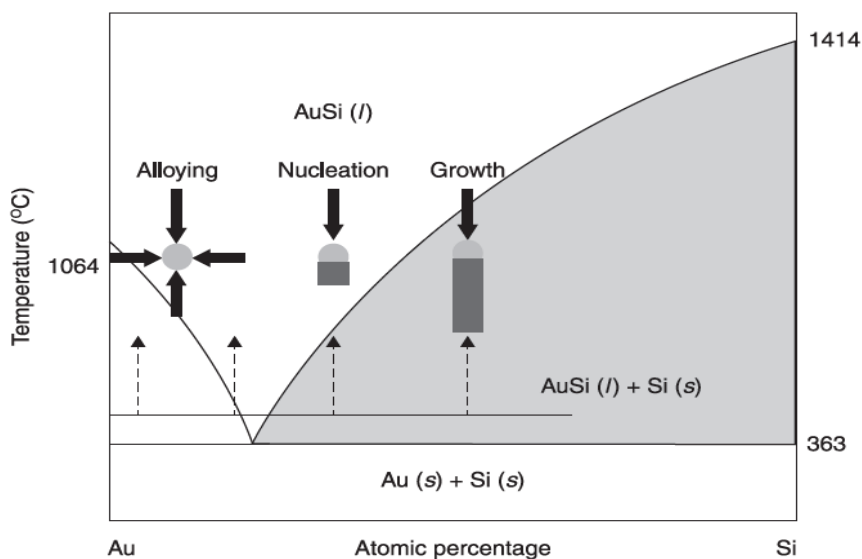


Рисунок 1.2 – Au/Si двофазна діаграма, що ілюструє етапи легування, нуклеації та росту SiNW, що каталізується наночастинками Au методом хімічного осадження

[19]

Важливою вимогою підходу ПРТ до зростання SiNW є те, що вирощене волокно повинно переважно контролюватися в осьовому напрямі. З іншого боку, однорідне покриття з аморфного кремнію на попередньо сформованій поверхні SiNW призводить до збільшення діаметра NW, що суттєво впливає на його кристалічну структуру та характеристики переносу заряду (рис. 1.3). Це явище може стати досить суттєвим при підготовці модульованого легованого SiNW (оточення). Якщо це не передбачено технологічним маршрутом, то однорідне осадження слід уникати шляхом налаштування умов реакції. Газ водню (H_2) часто використовується як газ-носіє для газу-прекурсору, який може ефективно інгібувати однорідне осадження.

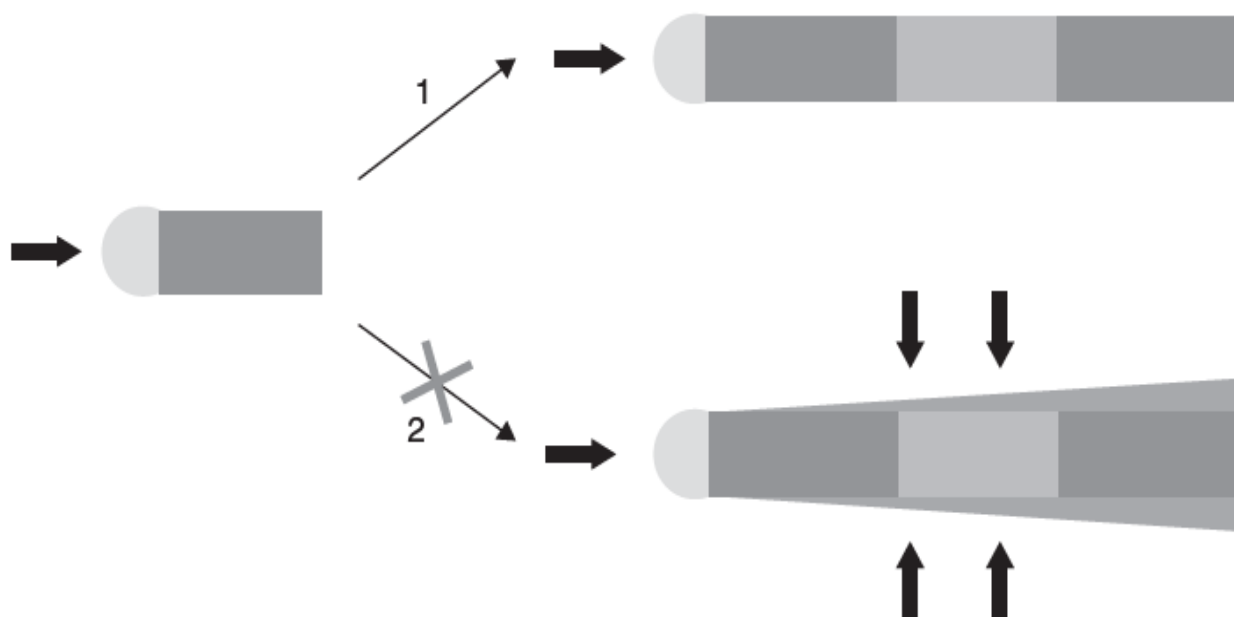


Рисунок 1.3 – Ілюстрація (1) лише осьового та (2) одночасного осьового та радіального росту, що відбуваються під час того, як наночастинки золота (на кінчику) каталізують синтез нанорядків кремнію. Одночасне радіальне зростання (2) призводить до небажаного осадження аморфного кремнію або інших домішкових речовин по всьому наноросту [20]

1.1.4 Ріст р-типу або n-типу SiNWs. У процесі хімічного осадження з газової фази різноманітні атоми легуючих речовин можуть бути легко вбудовані у внутрішній (нелегований) SiNW для досягнення бажаних властивостей наноструктур. Наприклад, р-тип (легований бором) SiNW можна синтезувати, використовуючи змішаний газ SiH_4 та B_2H_6 , тоді як n-тип (фосфоро-легований) SiNW можна синтезувати, використовуючи SiH_4 і фосфін (PH_3) як реагенти. Використання газофазних домішок та кремнієвих реагентів дозволяє легко контролювати концентрацію легуючої домішки, змінюючи співвідношення різних газових реагентів. Тим не менше, слід зазначити, що атомне співвідношення в отриманих легованих SiNW структурах не обов'язково дорівнює рівням газової фази, оскільки профілі розкладання різняться для різних газових прекурсорів. Крім того, додавання домішкових газових реагентів також впливає на швидкість розкладання SiH_4 . Наприклад, додавання B_2H_6 показує поліпшення (відносно швидкості розкладання тільки SiH_4), тоді як додавання PH_3 до газової суміші зменшить цю швидкість.

1.1.5 Ріст міліметрових SiNWs. Ультрадługий (наприклад, міліметровий) SiNW може сприяти інтеграції пристрою, полегшуючи взаємозв'язок окремих масивів SiNW. Раніше повідомлялось про інші способи, такі як високотемпературне термічне випаровування монооксиду кремнію та кремнієвих порошків, для одержання міліметрового SiNW. Проте цього не можливо досягнути методом росту ПРТ, оскільки більшість повідомлень про швидкість росту були переважно порядку 1-2 мкм на хвилину. Оскільки швидкість росту SiNW сильно залежить від температури, це явище вказує на те, що кінетика термічного розкладання SiH_4 у вигляд атомного Si є фактором, що визначає швидкість, набагато важливішим, ніж маса газофазного транспорту. Таким чином, прискорення процесу розкладання може суттєво підвищити загальний темп зростання нанониток. Через низьку енергію активації для розщеплення зв'язків Si-Si та Si-H, дисулан (Si_2H_6) вибирають як прекурсор газу Si для більш високого каталітичного рівня розкладання. Швидкість росту SiNW може бути збільшена майже на 2 порядки, що призводить до росту SiNW діаметром в десятки

нанометрів, але довжиною ~ 2 мм, що відповідає високому аспектному відношенню.

1.1.6. Ріст осьових гетероструктур SiNW. Можливість контролю хімічного складу та легування для SiNW дозволяють спроектувати і реалізувати унікальні електронні та фотонні нанопристрої через синтетичну функціональність кодування при рості. Концептуально, осьові гетероструктури SiNW, такі як p-Si / n-Si, можуть бути реалізовані шляхом першого осадження сегмента типу p- SiNW протягом певного періоду часу, після чого має місце перемикання реагуючого матеріалу на виділення сегменту Si-N n-типу (рис 1.4). Обмін реактивів може бути повтореним для одержання надграткових структур, в яких легуючі профілі модулюються відповідно до вибраних реагентів. Тим не менш, ця спрощена схема не враховує можливого однорідного покриття на вирощених SiNW, особливо для випадку нанесення типу pN SiNW. Хоча майже не спостерігається аморфний шар за допомогою електронної мікроскопії зображень, дуже невелика кількість осадження атомів бору на поверхні сегментного SiNW може суттєво вплинути на досягнуті електронні властивості. Локальна техніка нагріву особливо корисна для вирішення цієї проблеми, в якій нагрівається тільки підкладка, накрита наночастинками Au, тоді як газові реагенти не нагріваються і залишаються близькими до кімнатної температури. Ці газові реактиви починають дисоціювати лише при контакті з нагрітим атомним каталізатором Au, таким чином зменшуючи можливість дисоціації та однорідного осадження на поверхні NW. Таким чином, успішний синтез модульованого легування SiNW був досягнутий з чистим осьовим подовженням без радіального покриття. Розмір об'єкта окремих сегментів може бути меншим за 50 нм, перевищуючи роздільну здатність, досягнута за допомогою звичайних методів “зверху-донизу” на основі літографії.

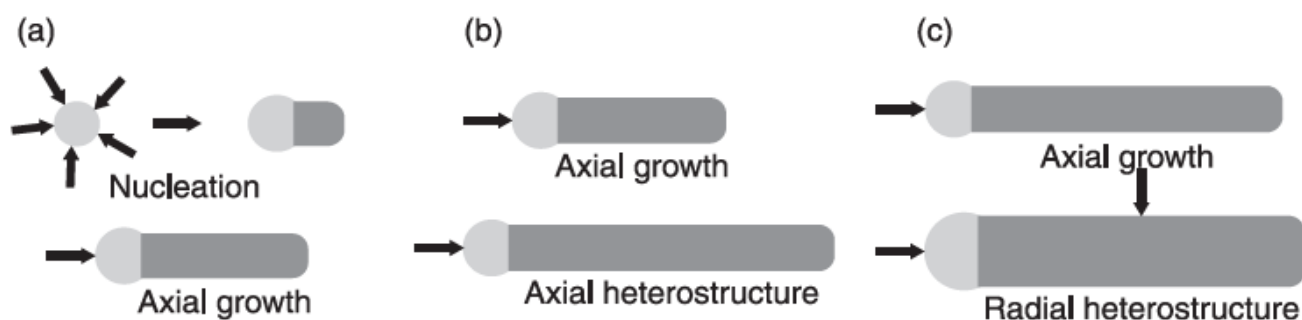


Рисунок 1.4 – Зростання структур (a) однорідних нанокристалів монокристалічного кремнію (SiNW), (b) осьових гетероструктур SiNW та (c) радіальних гетероструктур SiNW [20]

1.1.7. Зростання радіальних гетероструктур SiNW. Для гетероструктур радіальних SiNW в режимі росту потрібно перейти до однорідного осадження на поверхні існуючого ядра нанониток. Цю радіальну гетероструктуру можна отримати, змінюючи реагенти та температуру росту, як це схематично показано на рис. 1.4 (c). Послідовно модулюючи реагуючі речовини для утворення оболонок навколо попередньо вирощеного ядра SiNW, в принципі є можливим створення як завгодно складних радіальних гетероструктур, включаючи кристалічні сірчані / аморфні ядра з оболонкою Si, а також p-Si / n-Si структури типу ядро-оболонка. Також було продемонстровано низку інших комбінацій композицій матеріалів, таких як різноманітні нанорядні структури Si-Ge ядро-оболонки та порожнисті SiNW (або Si нанотрубки).

1.1.8 Зростання розгалужених SiNW. Відокремлений або гіперзвуковий SiNW, в якому один або декілька вторинних гілок нанониток виростають у радіальному напрямку від первинної магістралі нанониток, пропонують інший підхід для збільшення структурної складності та створення більш різноманітних і більших функцій. Філії, природно, забезпечують доступ до структур вищої розмірності та можливість досягнення паралельних зв'язків і взаємозв'язків під час синтезу. Аналогічно рішенню розростання розгалужених наноструктур з контролем за морфологією та розміром, підхід використовує багатоступеневий

процес нагрівання ПРТ з каталізатором наночастинок, в якому розміри та щільність наночастинок Au можна самостійно налаштувати на кожному кроці.

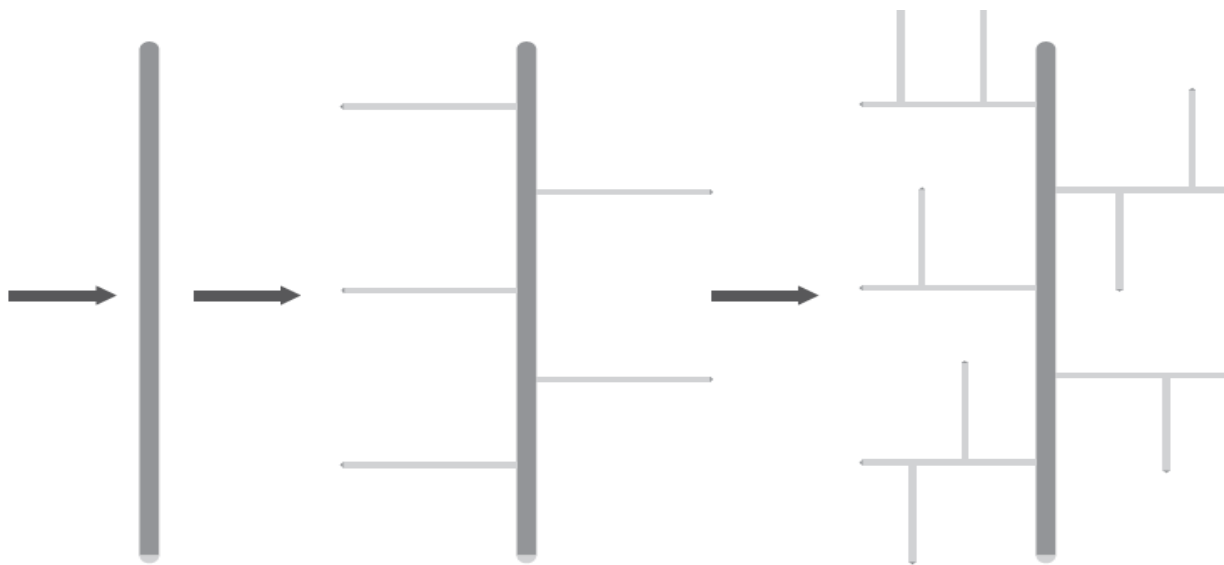


Рисунок. 1.5 – Схематичне зображення, що ілюструє багатоступеневий синтез структур розгалужених та гіперзбірних структур кремнію на основі нанониток (SiNW), показуючи стовбури нанониток, гілки першого рівня та гілки другого рівня [21]

Одним із простих методів створення вторинних наночастинок Au на попередньо вирощених SiNW є фізична адсорбція, схематично викладена на рис. 1.5. По-перше, стовбур SiNW зі специфічним діаметром і складом готується за рахунок росту ПРТ, опосередкованих наночастинок Au. Потім нові наночастинки Au осідають на остові SiNW як каталізатори зростання NW. Цей цикл росту гілки може бути повтореним, щоб отримати структури SiNW більш високого порядку або гіперзбірок. Інший метод селективного осадження наночастинок Au на попередньо вирощені SiNW здійснюється шляхом зменшення гальванічної поверхні. По-перше, SiNW протравлюють розчином водневого фториду (HF), щоб видалити природній оксид і одержати поверхню з водневим закінченням, які потім змішують з розчином HAuCl_4 для зменшення наночастинок Au. Щільність і розмір утворених наночастинок Au контролюються концентрацією розчину HAuCl_4 та часом реакції, при цьому більш високою концентрацією HAuCl_4 та

довшим часом реакції, що приводить до збільшення і щільності наночастинок Au. Ці гальванічні відкладення наночастинок Au далі використовуються як каталізatori гілок синтезу режиму PPT SiNW або інших матеріалів композицій.

1.1.9 Ріст SiNW на рідинно-твердому розчині. Колоїдні методи є важливим видом синтезу для напівпровідникових NW. Тим не менш, у порівнянні з іншими напівпровідниковими з'єднаннями групи II-VI, III-V і IV, Si є одним з найбільш складних, частково тому, що прекурсори Si, такі як SiH_4 , галогеновані силани та органосилани, як правило, дуже стабільні і вимагають високих температур ($> 400\text{ }^\circ\text{C}$) дисоціації. Раніше єдиний спосіб виробництва великих кількостей кристалічного SiNW потребував екстремальних температур і тисків, які перевищують критичну точку розчинника. Зростання SiNW за механізмом розчин – рідина - тверде тіло (PPT) при атмосферному тиску, використовуючи тризилан (Si_3H_8) в якості реагенту в октакосані ($\text{C}_{28}\text{H}_{58}$) або сквалан ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$) і золото (Au) або нанокристалів вісмуту (Bi) як зародків, було вперше зареєстровано у 2008 році. Au або Bi можуть утворювати евтектику з Si при $363\text{ }^\circ\text{C}$ та $264\text{ }^\circ\text{C}$ відповідно, значно нижче температури кипіння $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ ($T_b = 430\text{ }^\circ\text{C}$) та $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ ($T_b = 423\text{ }^\circ\text{C}$). Під час росту тризилан (Si_3H_8) розкладається, щоб генерувати атоми Si, які споживаються Au (або Bi) для утворення евтектики Au / Si (або Bi / Si), що сприяє росту SiNW (рис.1.6).

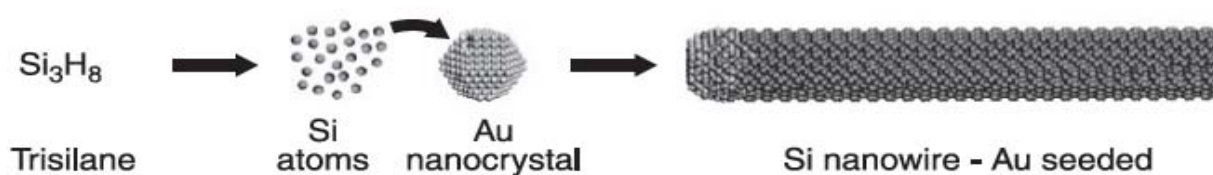


Рисунок. 1.6 – Схематичне зображення, що ілюструє ріст PPT кремнієвих нанониток (SiNW) з використанням нанокристалічного каталізатора Au та прекурсору Si_3H_8 [21]

1.2 Фізична сутність та кінетика процесу метало-стимульованого хімічного травлення кремнієвих пластин

Метало-стимульоване хімічне травлення – це по суті, метод анізотропного рідинного травлення, що дає змогу отримати напівпровідникові мікро- та наноструктури з великим відношенням довжини до ширини, не викликаючи пошкодження решітки. Такі структури потенційно можуть бути використані для формування періодичних наноструктур для фотонних кристалів та дифракційних решіток, світлозахоплюючих структур для світлодіодів та сонячних батарей з кращою абсорбцією та ефективністю збору, для термоелектричних пристроїв з низькою теплопровідністю та для акумуляторів [19].

Відомі два варіанти реалізації даного методу. В першому варіанті використовується одна операція селективного хімічного травлення кремнію в розчині, що містить іони металу та фтористоводневу кислоту (HF). При цьому відбувається осадження частинок металу на поверхні монокристалічного кремнію та водночас травленням кремнію з утворенням наностовпчиків.

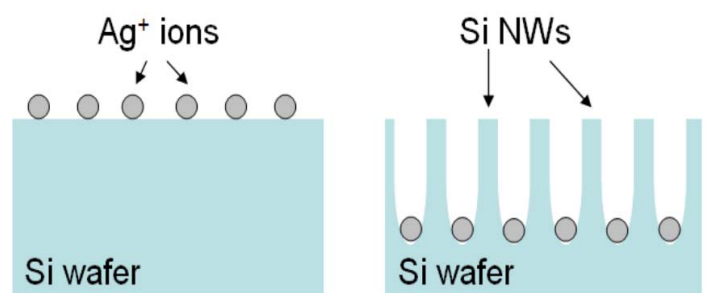
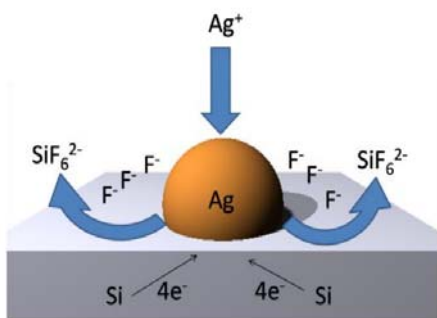
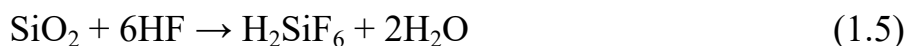
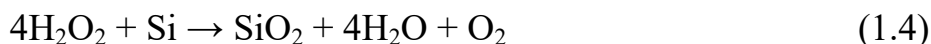
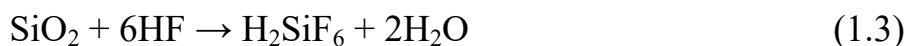
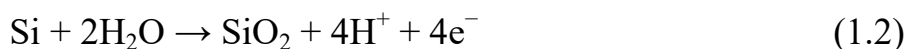


Рисунок 1.7 – Осадження срібла на поверхні кремнію [22] Рисунок.1.8 – Утворення наностовпчиків [16]

В другому варіанті спочатку формуються наночастинки металу (рис.1.7) на поверхні кремнію, а потім хімічне травлення в розчині, що містить HF та перекис водню H_2O_2 (рис.1.8). Такий режим дає можливість більш точно контролювати структурні параметри сформованих наностовпчиків [20].

Розглянемо перебіг хімічних процесів в даному методі на прикладі хімічних реакцій:



У першій реакції (1.1) іони Ag^+ втрачають електрони, щоб отримати частинки Ag , осаджені на поверхні Si . Частинки Ag знаходяться на поверхні Si та сприяють його окисленню до SiO_2 , який згодом видаляється за допомогою HF . Окислення кремнію за допомогою H_2O_2 також сприяє утворенню зародків дрібних наночастинок Ag , які накопичуються на поверхні і бічних стінках наноструктур Si . Це призводить до того, що зі збільшенням часу травлення в зв'язку зі зменшенням концентрації іонів Ag^+ має місце вертикальне травлення. Спочатку, висока концентрація H_2O_2 прискорює утворення іонів Ag^+ , що призводить до підвищеної швидкості травлення. Проте, після деякого часу, швидкість травлення починає зменшуватися, незважаючи на збільшення концентрації H_2O_2 в зв'язку з зменшенням концентрації часток Ag і Ag^+ іонами відновлення.

МСХТ вперше був використаний в якості неелектролітичної технології травлення, використовуючи H_2O_2 і HF розчини, для отримання пористого Si і пористих III-V напівпровідникових з'єднань в 2000 і 2002 роках [21], на відміну від звичайного способу анодного травлення для формування пористого напівпровідника МАСЕ використовує благородні метали, щоб викликати реакції місцевого окислення і відновлення. Метали, такі як Au , Pt і Ag , нанесені на поверхню напівпровідника (наприклад, Si), служать в якості катода місцевого каталізу із зниженою кількістю окислювача (наприклад, H_2O_2), які генерують дірки (H^+). Дірки (H^+) вводять в валентну зону напівпровідника, щоб окислити і утворити іонну форму, яка розчиняється в кислому розчині (наприклад, HF). Це призводить до видалення напівпровідникових матеріалів без споживання металу.

Шляхом зміни співвідношення окислювача і кислоти в розчині, а також типу каталізатора за допомогою МСХТ можна синтезувати або суцільні, або пористі наноструктури в залежності від подальшого видалення окисленого напівпровідника. Під контрольованими умовами травлення, МСХТ протікає тільки на межі розділу між металом і напівпровідником. В результаті метал опускається в напівпровідник, а напівпровідник протравлюється прямо донизу. Коли металу надати певну форму та розмір, цей рисунок шаблону може бути перенесений в напівпровідник для отримання мікро- та наноструктур, включаючи масиви наностовпчиків та структури з отворів.

1.2.1 Металевий каталізатор та структурування. Благородні метали, включаючи Ag, Au, Pt, Pd, Cu і т.д. являються ефективними каталізаторами для МСХТ з кремнієм. На додачу, для формування структур з високим співвідношенням сторін напівпровідникових масивів, рисунок шаблону каталізатора може бути визначений за допомогою літографії з випарених або розпилених металевих плівок. Вони також можуть бути нанесені електролізом металевого покриття з розчину солі металу. Для прикладу, дендрит-подібні з'єднання металу з аргентумом можуть бути осаджені з розчину AgNO_3 , (NO_3 в цьому випадку також діє як окислювач для МСХТ) [21].

У табл.1.1 [22] порівнюються переваги і недоліки МСХТ з маскою, що створена на основі металевої тонкої плівки, та маскою, що одержана з розчину на основі металевого з'єднання. Очевидно, що рішення на основі структурування є простим і менш дорогим, оскільки, ні випаровування / розпилення, ні літографії не потрібно. Однак, як і очікувалося, такий метод забезпечує низький рівень контролю розмірів і форми наноструктури. Так, наприклад, за допомогою AgNO_3 утворюються наностовпчики з діаметром в діапазоні в 20-300 нм. Швидкість травлення кремнію з використанням розчину AgNO_3 змінюється в залежності від концентрації AgNO_3 і часу травлення. Це може бути повільним процесом зі швидкістю 4-10 мкм/год, що в 10 разів повільніше, ніж швидкість травлення за допомогою маски з тонкої плівки, що каталізує МСХТ. Тверда металева плівка може бути виготовлена у вигляді маски різної форми та різних розмірів, що

призводить до появи ліній, ниток, отворів або кільцевої форми з мінімальними розмірами, визначеними літографією.

Таблиця 1.1 – Порівняння між двома технічними реалізаціями МСХТ за допомогою каталізаторів, нанесених на поверхню вакуумними методами та літографією, а також осаджених з рідкої фази

	Випарений або розпилений металевий каталізатор	Рідинно нанесений металевий каталізатор
Розмір наноструктур	мікро- та нанорозміри	лише нанорозміри
Розподіл наноструктур по поверхні	рівномірний, визначений літографією	випадковий
Контроль розмірів наноструктур	піддається контролю	важко контрольований параметр
Візерункова структура	різнобічна	поєднана мережа
Швидкість травлення	швидко	повільно
Масштабованість	добра	добра
Вартість	доволі висока	низька

1.2.2 Нерівності. Залежно від типу каталізатора і умов травлення, сформовані наностовпчики можуть мати шорсткі або гладкі поверхні. Наприклад, Ag-МСХТ, як з розчину, так і на основі тонкої плівки, дає нерівні бічні стінки, в той час як Au-МСХТ забезпечує одержання гладких бічних стінок для кремнієвих наноструктур. Причина такої заномомірності полягає в тому, що наночастинки Ag дифундують в сформовані наностовпчики безперервно протягом всього процесу МСХТ, і викликають таким чином вторинний МСХТ на бічних стінках, утворюючи шорстку поверхню. Така індукована шорсткість зростає зі збільшенням температури травлення і легування кремнію.

Контрольована шорсткість наностовпчикових боковин має вирішальне значення для таких застосувань, як термоелектрика. Це відбувається тому, що кореляція кратного розсіювання фононів від шорсткої поверхні може привести до

зменшення теплопровідності нижче межі Казимира. Зменшення залежить не тільки від амплітуди шорсткості, але і від довжини кореляції шорсткості. Діаметр наностовпчика здійснює наступний вплив. Якщо він досить малий, то фонони розсіюються на бокових стінках, а якщо досить великий, то рухливість електричних носіїв не залежить від шорсткості бічної стінки, для таких наноструктур може спостерігатись високе значення забороненої зони. Створення наностовпчиків з регульованою невеликою шорсткістю є завданням МСХТ [23].

1.2.3. Співвідношення сторін. На основі механізму МСХТ, метал може про дифундувати в кремній настільки глибоко, наскільки довго триває даний процес, тобто цей процес триватиме до тих пір, поки метал залишається на поверхні кремнію. Це робить співвідношення сторін структури залежним від часу травлення. Дослідниками було синтезовано кремній з надзвичайно високим співвідношенням сторін.

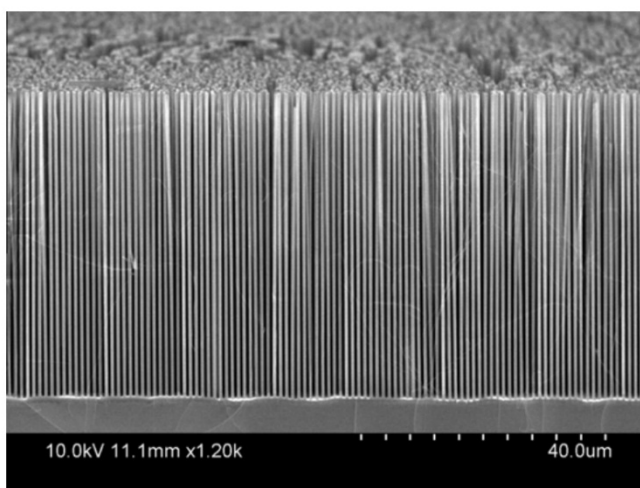


Рисунок 1.9 – СЕМ зображення масиву кремнієвих наностовпчиків з діаметром 550 нм, висотою 51 мкм та відношенням сторін близько 93, виготовлених Au-МСХТ [24]

Так, 50 нм частинки колоїдного Au після двох годин травлення в розчині HF / H₂O₂ створили наноструктури з співвідношенням сторін 1700. Наночастинки Au добре помітні у мікроскоп на дні заглиблень. Проте однорідність таких структур, одержаних дискретними наночастинками, гірша в порівнянні з МСХТ, що

здійснюється за допомогою взаємопов'язаних металевих каталізаторів типу сітка, ймовірно тому, що рухливість наночастинок дискретних металів більша, ніж в сітці. Крім того, наявність H_2 газу в якості продукту реакції спричиняє відшарування металу від поверхні. Проте впорядковані наноструктури з великим відношенням довжин сторін могут бути легко одержані, коли умови травлення чітко контролюються. Наведене на рис. 1.9 СЕМ зображення показує добре впорядкований масив з Si наностовпчиків зі співвідношенням сторін, близьким до 100, одержаний методом МСХТ за допомогою наночастинок Au. Щільно упакований масив наностовпчиків Si з 10 нм діаметром і співвідношенням сторін вище, ніж 220 також було продемонстровано іншими дослідниками [23].

1.2.4. Орієнтаційна залежність. Групи вчених систематично вивчали вплив концентрації травників на напрямок травлення, а також морфологію наноструктур з використанням (1 0 0), (1 1 0) і (1 1 1) підкладок Si. Було виявлено, що для Si (100) пластин з питомим опором 6-8 Ом*см, вертикальні наностовпчики утворюються при більш низькому об'ємному співвідношенні HF / H_2O_2 , а саме 3:1, (111) наностовпчики генеруються, коли концентрація HF збільшується на 25. В результаті прийшли до висновку, що в розчинах з низькою концентрацією окислювача, травлення триває уздовж кристалографічного напрямку (100) краще, в той час як травлення відбувається уздовж вертикального напрямку щодо поверхні підкладки в розчинах з високою концентрацією окислювача. Це було пов'язано з конкуренцією процесів окислення і перенесення маси (розчинення) по відношенню до поверхневої густини атомів. Кількість носіїв (H^+) може регулювати напрямок травлення і морфології.

На основі залежності орієнтації кристалів від умов травлення можна зробити висновок, що за певних умов мають утворюватися періодичні зигзагоподібні Si нанонитки. Слід зазначити що початковий пористий шар Si, вважався важливим технологічним кроком для формування зигзагоподібних Si нанодротів, використовуючи Si (100) пластини з МСХТ з маскою із Au як каталізатора при підвищеній температурі (60 ° C). Осьова товщина і орієнтація хвилястості уздовж звивистого профілю для цих Si нанониток залежали від концентрації окислювача

безпосередньо над пластиною в процесі травлення в результаті затримки поступання реактивів до поверхні за відсутності перемішування. Пористий поверхневий шар, як вважають, дає змогу досягти синтезу зигзагоподібних Si нанодротів. Якщо взяти навмисно подряпану пластину, то отримуються зигзагоподібні утворення, в той час як полірована гладка поверхня давала прямі дроти (з використанням (111) n-типу або p-типу підкладки Si в HF-AgNO₃ розчині). Контрольований напрям травлення пов'язаний з переважним рухом наночастинок Ag під контрольованими умовами. Здатність контролювати кут повороту травлення є важливим технологічним аспектом МСХТ. При використанні двоступеневого процесу МСХТ, відношення концентрацій HF до H₂O₂ змінюється в залежності від того, як потрібно травити - вертикально для формування масиву наноотворів чи для бічного травлення в дно отворів. [25]

1.2.5 Швидкість травлення. Загалом, глибина травлення збільшується лінійно з часом травлення для МСХТ. Проте швидкість травлення значно варіюється в залежності від природи металу, розміру каталізатора, форми, зв'язності і т.д. Швидкість травлення не масштабується із загальною площею металевого каталізатора через зміни доступу рідини і можливість спільного використання. Вченими вже проведено систематичне дослідження про вплив каталізатору та геометрії пластини на швидкість травлення Si. Було встановлено, що швидкості травлення для однорідних шаблонів з півки Au зі схожими зонами збігаються незалежно від геометрії і, як правило, збільшуються зі зменшенням площі. Перевага залежності швидкості травлення в площині, що може керуватись різними топологічними моделями масок з металів, в кремнії можуть бути реалізовані трансляційний й обертальний рух металевого каталізатора [26].

Таким чином, МСХТ є простою, економічно ефективною і потужною напівпровідниковою технологією травлення, яка здатна синтезувати напівпровідникові наноструктури з високим співвідношення сторін. Шляхом комбінування структурування за допомогою літографії та нелітографічними методами, на кремнієвій пластині шляхом метало-стимульованого хімічного травлення може бути реалізовано точний контроль орієнтації наностовпчиків (від

вертикальної до похилої), розміру (від нано- до мікрорівня) та форми (від стовпчиків до отворів).

1.3 Фотоелектричні пристрої на основі кремнієвих нанониток

1.3.1 Радіальні р-п переходи фотоелектричних пристроїв на кремнієвих нанонитках. Щоб зменшити загальну вартість сонячних батарей, зусилля зосереджені на розробці недорогих сонячних елементів тонкоплівкового Si, що містять менше Si. Проте ефективності сонячних елементів тонкої плівки від 1 до 2 мкм товщини відносно низькі на рівні 8-10%. Здобуті теоретичні результати на радіальних р-п переходах (або називаються коаксіальними ядрами / оболонками нанониток) дають мотивацію вченим розробляти PV-пристрої на основі SiNW з конформними радіальними р-п переходами (або коаксіальними ядрами / оболонками нанониток) [27]. У геометрії радіального р-п переходу кожна нанонитка складається з обгортки Si n типу із зоною дроту Si типу p для утворення фотоелектричного зв'язку. Перевагою такої геометрії радіального з'єднання є короткі відстані переміщень фотозбуджених неосновних носіїв до збірних електродів, що призводить до посилення ефективності збирання носіїв заряду та їх мінімальної об'ємної рекомбінації. Ще однією перевагою радіальної геометрії є низькі вимоги до вмісту дефектів матеріалу, що дозволяє використовувати більш низькоякісний Si з меншою довжиною дифузії неосновних носіїв. Тому радіальний р-п перехід у ФЕП має потенціал для задоволення вимоги менших витрат та більшої ефективності перетворення, що стоять перед сонячними елементами на основі плоского монокристалічного Si.

1.3.2 Фотоелектричні пристрої на базі Si нанониток з єдиним радіальним р-п переходом. Високопродуктивні PV-пристрої з одним нанозв'язком можуть бути інтегровані в наноелектронні, фотонні та сенсорні пристрої для забезпечення енергії для надвисокого енергоспоживання. У 2007 році Тіан [25] повідомив про експериментальну реалізацію сонячних елементів коаксіального сонячного типу Si (p-i-n) типу р-типу / р-і-п (р-і-п), що складається

з нанониток р-типу, укладеного в внутрішньому полікристалічному Si з наступним шаром полікристалічного Si n-типу. Серцевина р-типу були виготовлені за допомогою золото-каталітичного росту VLS, використовуючи SiH₄ як прекурсора Si і диборан (B₂H₆) як домішки р-типу. Потім, Si і-оболонка та n-оболонка осіджувались послідовно з використанням фосфіну (PH₃) як n-типна домішка. P-i-n коаксіальні SiNW були нанесені на SiO₂ завтовшки від 30 до 60 нм за допомогою плазмо-хімічного осадження (ПХО).

На рис.1.15, а ілюструється процес виготовлення сонячної батареї р-i-n коаксіального SiNW, а також відповідні СЕМ зображення показані на рис. 1.15, б. При освітленні сонячним випромінюванням спектру АМ-1,5 коаксіальна сонячна батарея SiNW забезпечила максимальну потужність 200 пВ на одному нанониточному пристрої, велику щільність струму короткого замикання 23,9 мА см⁻² (верхня межа) та загальна ефективність перетворення енергії на рівні 3,4% (верхня межа). ВАХ була лінійно масштабована на довжину дроту, у той час як напруга розімкнутого кола (V_{oc}) суттєво не залежить від довжини. Результати показали, що фотозбуджені носії були зібрані рівномірно вздовж довжини радіальних структур р-n, і розсіювання світла металевими контактами не зробило істотного внеску у спостережуваний фотострум. Тиан та ін. показали, що ФЕП на основі структури SiNW типу 1 ядро/оболонка можуть служити надійними джерелами живлення для керування датчиком рН. а на ній встановлені логічні ворота та великі навантаження, що забезпечують взаємозв'язок SiNW PV з послідовним і паралельним способом (рис. 1.15e, f). Це суттєві зрушення у використанні окремих елементів фотоелектричної сили в наноелектроніці.

Датчик рН SiNW живиться фотоелектричним пристроєм SiNW, що працює під освітленням 8-сонячного освітлення ($V_{oc} = 50,34$ В, $I_{sc} = 58,75$ нА). Вставка на рис.1.15 показує схему з'єднання.

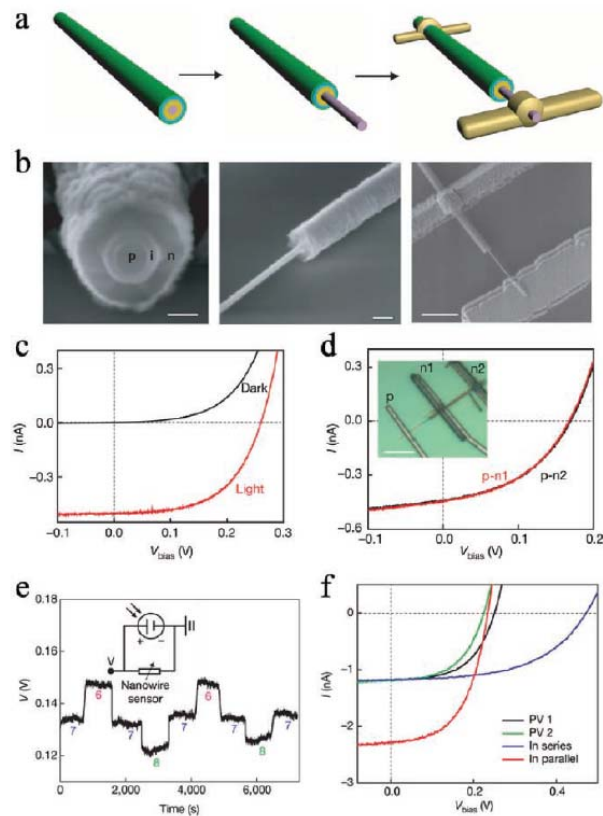


Рисунок 1.15 – Виготовлення та характеристика фотоелектричного пристрою на р-і-п кремнію: а) схема виготовлення пристрою (зліва: рожевий, жовтий, блакитний і зелений шари відповідають р-ядру, і-оболонці, п-оболонці та SiO_2 з покриттям ПХО, відповідно; по середині: вибіркоче травлення, щоб вставити р-ядро; справа: металеві контакти наносяться на р-ядро і п-оболонку); б) СЕМ-зображення, що відповідають схемам в (а).

Масштабні стрічки - 100 нм (ліворуч), 200 нм (середня) і 1,5 мм (справа); в) темнові та світлові ВАХ; г) світлові криві ВАХ для двох різних розташувань контактів п-оболонок; д) виявлення у режимі реального часу падіння напруги на амінопропілтриетоксисилані, модифікованому SiNW при різних значеннях рН; ф) світлові ВАХ двох ФЕП на SiNW (PV 1 та PV 2) окремо і з'єднані послідовно і паралельно [27]

1.3.3 Фотоелектричні пристрої на базі радіальних р-п-переходів SiNW масивів. Масиви SiNW, що складаються з радіальних р-п-переходів нанониток, мають ряд унікальних переваг при застосуванні у ФЕП завдяки геометрії масиву нанониток [28]. По-перше, геометрія масиву SiNW має вищі антирефлекторні характеристики, тому вони можуть поглинати практично всі сонячні проміння з

енергією, що є більшою за заборонену зону кремнія. По-друге, геометрія радіальних р-n-переходів нанониток забезпечує ефективний розподіл носіїв і мінімальну об'ємну рекомбінацію. По-третє, геометрія дроту знижує вимоги до якості та кількості Si в сонячних батареях. Нарешті, масштабовані методи можуть бути використані для підготовки вертикально розташованих SiNW на великих ділянках на різних підкладках. Ці переваги роблять сонячні батареї на основі масиву радіальних р-n-переходів SiNW дуже перспективними для масового виготовлення.

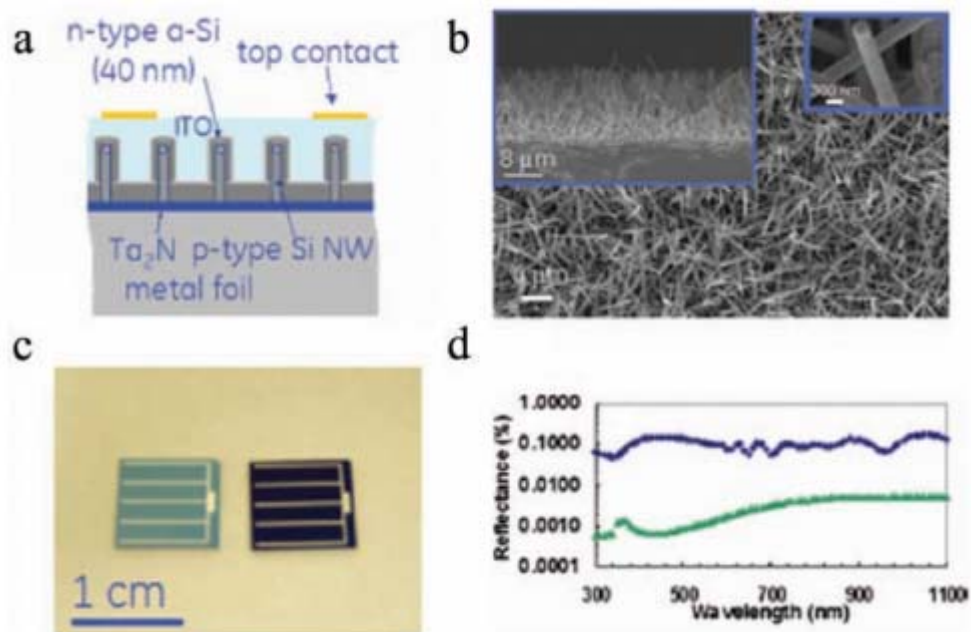


Рисунок 1.16 – Схематичний поперечний розріз будови сонячних батарей SiNW (а), SEM зображення типової сонячної батареї SiNW на фользі з нержавіючої сталі (б), спектри оптичного відбиття для масиву нанониток (зелений) у порівнянні з тонкоплівковою сонячною батареєю р-і-п а-Si (блакитна) (в) [28]

Фотогальванічні пристрої, що базуються на масивах SiNW, виготовляють методом CVD-VLS. Для вирішення проблеми витрат матеріалу для сонячних батарей дослідники Глобального дослідницького центру General Electric запропонували використання неякісних матеріалів Si [29]. Були виготовлені сонячні елементи на основі SiNW-масивів з р-n-переходом шляхом легування матриць SiNW р-типу за допомогою CVD-VLS на фольгу з нержавіючої сталі,

попередньо покритої дифузійним бар'єром з плівки Ta_2N та електричним контактом, а потім конформним покриттям п типом аморфної Si плівки за допомогою процесу ПХО (рис. 1.16).

Оптичне відбиття сонячних елементів на основі SiNW було значно нижчим, ніж у звичайних плоских сонячних елементів, на один-два порядки в діапазоні довжин хвиль 300-1100 нм. Під освітленням AM 1.5 найкращий PV-пристрій на основі SiNW давав V_{oc} 130 мВ та ефективність перетворення на 0,1%; останній набагато менше, ніж розраховані 15-18% для ідеальних сонячних елементів на основі SiNW. Автори запропонували, що ефективність з низьким перетворенням може бути поліпшена шляхом оптимізації діаметра нанониток, покращення радіального p-n переходу, зменшення контактного опору та мінімізації шунтів [30]. Пізніше Гунаван виготовив сонячні батареї з SiNW, вирощених методом CVD-VLS, на підкладці Si (100), причому кожен SiNW складається з CV-ядра n-типу, покритого конформним шаром високопровідного полікристалічного Si p-типу. Було показано, що переваги SiNW переважно були пов'язані з кращими властивостями захоплення світла, тоді як залишкова домішка золота негативно вплинула на тривалість життя носіїв в Si матеріалі, що призвело до прискореної рекомбінації носіїв. Значна рекомбінація може бути ефективно пом'якшена конформним пасивованим шаром Al_2O_3 , що підвищив рівень перетворення сонячного перетворення з 1% до 1,8%.

Твердотільні сонячні елементи, виготовлені з силіконових масивів VLS, незмінно характеризувались багатьма складнощами і давали низьку V_{oc} та малу конверсійну ефективність (переважно <2%). Виявлено, що деякі ключові питання, такі як якість радіального p-n переходу, місцеве шунтування та, особливо, залишки золота, є перешкодами для отримання високопродуктивних нанорядних сонячних елементів. Для досягнення високоефективних сонячних елементів SiNW необхідно використовувати більш сприятливі каталізатори для росту VLS, такі як Cu та Al, для зменшення глибокого рівня в Si і для використання кристалічної або монокристалічної зовнішньої оболонки для досягнення високоякісного p-n переходу.

У порівнянні з процесом VLS, MACE є відносно простим та низькотемпературним способом синтезу наоструктур, що легко масштабуються за розміром. Оскільки процес MACE використовує срібло в якості каталізатора при кімнатній температурі, то масив SiNWs вільний від забруднення, що виникає з високолегованої температурної дифузії домішок металів, які є шкідливими для ефективності сонячних батарей SiNW. Гарнетт і Янг виготовили коаксіальні сонячні батареї p-типу a-Si/n-SiNW шляхом комбінації MACE, CVD та швидкої кристалізації термічного відпалу (RTP) [31]. На рис. 1.17 показано структуру та електричні характеристики SiNW сонячних елементів. Монокристалічні MACE n-SiNW із діаметром 50-100 нм були вкриті шаром полікристалічної оболонки p-Si з товщиною 150 нм. Після RTP при 1000°C протягом 10 с, тильні та фронтальні контакти утворювалися розпиленням Ti/Ag на n-Si і Ti/Pd на p-Si. При освітленні AM 1.5 пристрої дали загальну ефективність приблизно 0,46%.

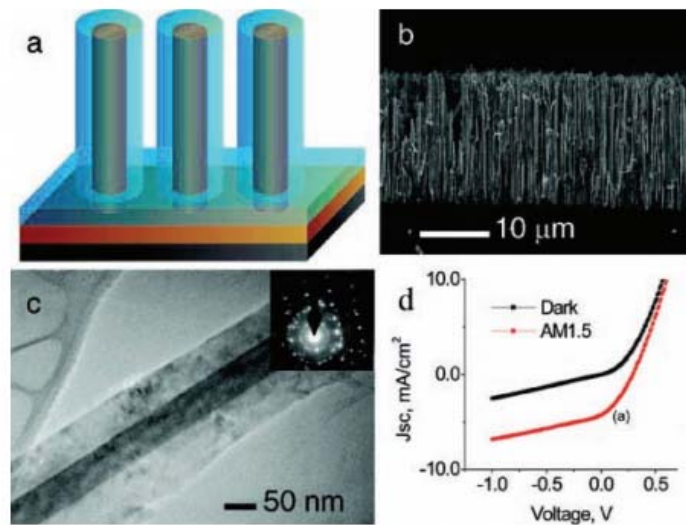


Рисунок 1.17 – Структура сонячних елементів на основі SiNW (а), зображення СЕМ поперечного перерізу, що демонструє відмінне вертикальне вирівнювання та щільну упаковку дроту (б), зображення в трансмісійному електронному мікроскопі, що показує монокристалічне ядро n-Si та полікристалічну оболонку p-Si (в), темнова та світлова ВАХ [32]

Низька ефективність була пов'язана з високим опором в полікристалічній оболонці, зменшеному місцевому шунтуючому опору та підвищеній рекомбінації

поверхні та переходу. Пізніше були поліпшені сонячні батареї на основі SiNW масивів, зменшивши шорсткість поверхні SiNW, контролюючи діаметр і щільність нанониток за допомогою комбінації збірки [33]. Радіальний p-n-перехід на глибині 160 нм був сформований дифузією бору в готові SiNW. Вертикально упорядкований масив SiNW подовжив шлях світла в 73 рази, що призвело до поліпшення J_{sc} , незважаючи на високу міжфазну рекомбінацію, пов'язану з високою поверхнею SiNWs. Ефективність перетворення таких сонячних елементів на основі SiNW становила 5-6%

1.3.4 Фотоелектричні пристрої з осьовим співвідношенням кремнієвих нанониток. Дві структурні геометрії нанодротів можуть бути використані для виготовлення ФЕП – радіальні та осьові нанонитки p-n типу провідності. Фізика роботи пристрою на основі як осьових, так і радіальних p-n-переходів є ідентичною. В осьовій конфігурації нанониток p-n-переходу відбувається розділення фотозбуджених електрон-дірових пар в межах області виснаження через вбудоване поле, яке встановлюється в осьовому напрямку. Порівняно з меншою відстанню в структурі нанониток з радіальним p-n-переходом, носії в осьовому p-n-переході нанониток повинні пройти довшу відстань уздовж напрямку дроту перед збором на електродах.

1.3.5 Фотоелектричні пристрої, засновані на одноосьовому p-i-n переході кремнієвих нанониток. Для з'ясування факторів, що обмежують нанониткові PV пристрої, Лібер та його співробітники досліджували властивості осьовий-модуляційний-домішковий p-тип/внутрішній/n-тип (p-i-n) (рис. 1.18, а) і тандему p-i-n + -p + -i-n SiNW PV елементи (рис.1.18, б) [34]. Композиційні та структурні варіації вздовж осьового напрямку були досягнуті прирости VLS шляхом відповідного вибору діаметра каталізатора, газів реагенту, тиску, температури та часу. Вихідні характеристики осьових p-i-n SiNW пристроїв з різними довжинами i-сегмента ($i = 0, 2, 4$ мкм) вивчались при освітленні AM 1.5 (рис. 1.18, с). Було відзначено систематичне поліпшення показників PV зі збільшенням довжини i-сегмента, а збільшення як V_{oc} , так і I_{sc} помітно, при переході від p-n до p-i-n структурного типу. Це пояснюється тим, що збільшена

довжина бездомішкової внутрішньої області може суттєво зменшити струм витоку. Оптимізований p-i-n SiNW пристрій з $i = 4$ мкм демонстрував V_{oc} 0,29 В, струм короткого замикання $3,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ і філ-фактор (FF) 0,51 для загальної ефективності 0,5%. Збільшення вихідної потужності при концентрованому освітленні свідчить про перспективу створення автономних PV-пристроїв на нанонитках. Лібер та ін. також виготовив сонячну батарею з тандему SiNW через інтеграцію двох фотоелектричних елементів із загальною структурою p-i-n + -p + -i-n (рис. 1.18, д). При освітленні АМ 1.5 і для $i = 2$ мкм прилади тандему SiNW демонстрували V_{oc} 0,36 В, що на 57% більше, ніж у пристрої $i = 2$ мкм одиничного p-i-n структури; вихідна потужність тандемного з'єднання збільшилася на 39% з 2,3 Вт одиничної комірки до 3,2 Вт. В ідеалі, тандемна сонячна батарея повинна мати 100% -е збільшення V_{oc} і потужності по відношенню до однієї комірки. Різниця приписується паразитному послідовному опору при неідеальному інтерфейсі тунелювання між сегментами n+ і p+. Результати показали, що напруга та вихідна потужність сонячної батареї тандему можуть бути масштабовані шляхом інтеграції декількох одиничних діодних струмів SiNW p-i-n.

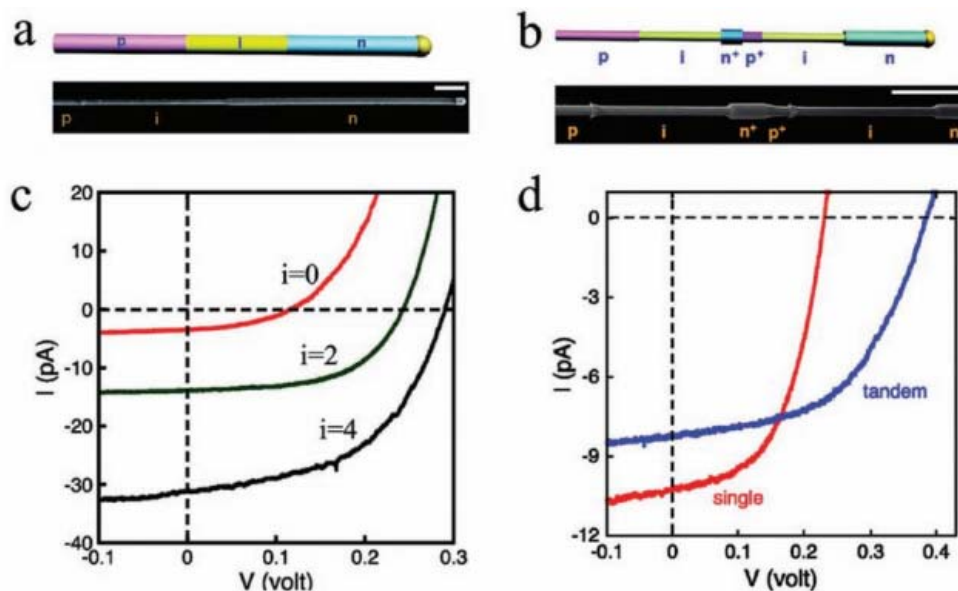


Рисунок 1.18 – Схематичне та СЕМ зображення аксіально модульованих p-i-n SiNW (а); світлові I-V характеристики для пристроїв i -довжини = 0, 2 і 4 мкм (б), схематичне та СЕМ зображення тандему p-i-n + -p + -i-n SiNW (в); ВАХ структури на p-i (2 мкм) -n (червоний) та p-i-n + -p + -i-n ($i = 2$ мкм, блакитні) [34]

Виготовлення фотоелектричних пристроїв p-i-n є дорогим та трудомістким засобом, що включає процеси електронної літографії, таким чином, масштабованість цих PV пристроїв може бути значною технологічною проблемою. Кім і співавтори розробили метод прямого вирощування на основі SiNW фотоелектричних елементів паралельно та послідовно [35]. При цьому SiNW ростуть епітаксіально з лівого електроду шляхом автокаталізованого VLS зростання до правого електроду. Під час росту газові реагенти можуть бути змінені, щоб модулювати осьовий склад SiNW, а електронні фотошаблони можуть бути використані до SiNW для виготовлення осьових пристроїв p-i-n SiNW PV. В умовах світлового освітлення AM-1.5, такі осьові PV-пристрої на основі SiNW на основі p-i-n структури дали $J_{sc} = 33,4$ пА, $V_{oc} = 0,196$ V, $FF = 0,418$ та максимальну потужність 2,7пВт. Вихідні характеристики порівняні з вищенаведеними одиничними p-i-n SiNW PV пристроями, одержаними електронно-променевою літографією. Зокрема, ці p-i-n SiNW PV пристрої можуть бути зручно збільшені шляхом інтеграції PV елементів паралельно та послідовно.

1.3.6 Фотоелектричні пристрої, засновані на вертикально вирівняному осьовому p-n переході масиву SiNW. Контрольоване легування є важливим етапом у побудові вертикальних пристроїв на базі SiNW. Існують різні способи нанесення SiNWs, що складаються з осьової модуляції складу. Один з підходів полягає у забезпеченні джерела легування по суті під час зростання дроту. Наприклад, під час росту CVD-VLS p-n перехід SiNWs можуть бути виготовлені вздовж осі каналу шляхом зміни газоподібного прекурсора-домішки [36], такого як дідоран та фосфін. Тим не менше, масиви вертикально вирівняних SiNWs з осьовими p-n переходами за допомогою методу VLS недоступні. У порівнянні з легуванням SiNW, одержаними методами “знизу-вгору”, технології “зверху вниз”, такі як RIE та MACE, є більш простими для отримання SiNWs з масових Si-пластин з бажаними електричними властивостями. Пенг та співавтори продемонструвала першу широкоорієнтовану вертикально вирівняну осьову p-n-структуру SiNW на Si-пластині через MACE, використовуючи розчин HF та

AgNO_3 . Осьові p-n-перехресні нанонитки показали нелінійну та випрямляючу поведінку.

Для звичайних плоских сонячних елементів активний шар Si повинен бути достатньо товстим (близько 300 мкм) для збору великої кількості фотонів. Експеримент і теорія показали, що вертикально вирівняні SiNW забезпечують ефективне поглинання сонячного світла у широкосмуговій смузі, так що у формі нанониток менше 1% матеріалу Si буде мати таку ж ефективність поглинання, як у звичайних пристроях на основі Si-пластин. Зменшена витрата кремнієвого матеріалу у сонячних батареях SiNW зменшить загальні витрати виробництва, оскільки матеріал Si є основною складовою вартості для Si сонячних елементів.

Нещодавно Сиваков та співавтори продемонстрували сонячну батарею SiNWs з осьовими p + -n-p + переходами на скляних підкладках, як показано на рис. 1.19 [37].

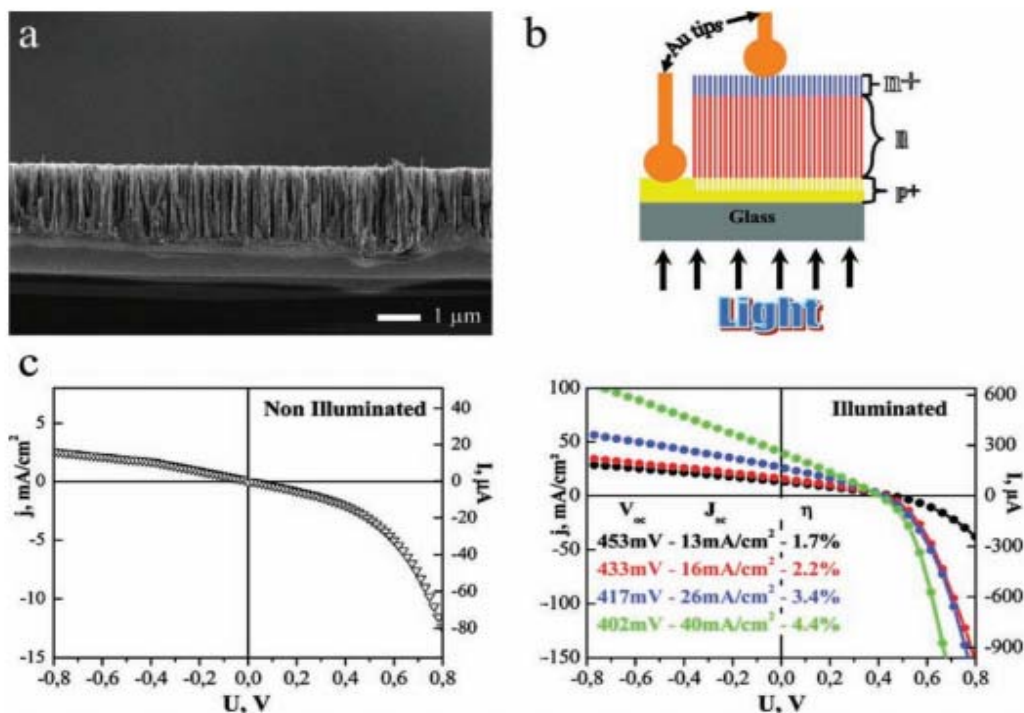


Рисунок 1.19 – Зображення СЕМ поперечного перерізу шару mc-p+nn+-SiG AgNO_3/HF на склі (а), схематичне подання вимірювання ВАХ на p-n переході SiNW (б), темнові та світлові ВАХ SiNW (в) [37]

Спочатку виготовлялась крупнозерниста стокова стінка полімерного складу від 2,5 до 3 мкм на скліній підкладці шляхом випаровування електронним променем (ЕВЕ) та кристалізації лазером. Вертикальні SiNW з аксіальними p+-n-n+ переходами були виготовлені з шару mc-Si методом MACE у розчині HF-AgNO₃. Масиви SiNW на склі демонстрували очікуване низьке відбиття (<10%, при 300-800 нм) та сильне поглинання оптичне поглинання (> 90% при 500 нм). При освітленні AM 1.5 у зразках було виявлено максимальні значення V_{oc} 450 мВ та струми 40 mA*cm⁻² для загальної ефективності 4,4%. Тим не менше, такі сонячні батареї з SiNW, виготовлені на дешевих скляних підкладках, можуть мати вплив на майбутні PV технології.

1.3.7 Фотоелектричні пристрої на базі n-кремнієвих нанониток, вирощених на підкладці p-Si. Сонячні елементи також були виготовлені з n-SiNW, вирощених на підкладці p-Si [38]. Такі зразки продемонстрували чітку фотоелектричну поведінку p-n переходу, утвореного між n-типом SiNW і підкладкою p-типу. Така структура ФЕП демонструє нижчу здатність у зборі носіїв, ніж радіальна конфігурація p-n-переходу, хоча масив SiNW як і раніше функціонує як ефективний поглинач сонячного світла. У 2008 році Стелцнер та співавтори виготовили сонячні батареї на основі VLS-вирощених n-SiNW на p-Si підкладці. При освітленні AM 1.5 простий пристрій мав напругу розімкнутого кола в діапазоні 230-280 мВ, щільність струму короткого замикання 2 mA*cm⁻² та філ-фактор 0,2 для загальної ефективності перетворення 0,1%. Пізніше Перроль та інші вдосконалили конструкцію ФЕП, вбудовуючи SiNW в матрицю SOG та використовуючи подальше хіміко-механічне полірування (CMP) передньої поверхні [39], що істотно зменшило послідовний паразитний опір через формування високоякісного переднього електричного контакту зверху на масиві SiNW. При освітленні потужністю світла в 100 мВт см⁻² зразок показав V_{oc} =250мВ, J_{sc}=17мАсм⁻², а філ-фактор 0,4 для загальної ефективності перетворення енергії на 1,9%. Автори зазначили, що основним обмежуючим чинником ефективності пристрою є забруднення золотим каталізатором або відсутність

пасивації поверхневих електронних дефектів, що призводить до високого зворотного струму на р-п.

1.3.8 Фотоелектричний пристрій на основі кремнієвих нанониток для переходу Шоттки метал/напівпровідник. Дослідники з компанії Caltech [40] нещодавно виготовили сонячний елемент SiNW, який базується на випрямляючому контакті метал-напівпровідник (рис. 1.20, а), який було локально введено під контактами Al до Au-каталізованих проводів за допомогою резистора, що нагріває сегмент дроту. Однопровідні сонячні елементні пристрої були використані в якості платформи для дослідження PV властивостей SiNWs, таких як питомий опір, довжина дифузії, об'ємна і поверхнева рекомбінація. Темнові ВАХ показали, що коефіцієнти ідеальності однопереходних пристроїв SiNW PV діапазону варіювали від 2-3,5, що відповідали значенням, повідомленим для PV переходів Шоттки Al-Si. При освітленні AM 1.5 на однопереходних пристроях SiNW PV виявлено наступні параметри: V_{oc} 190 мВ, струм $5.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (верхня

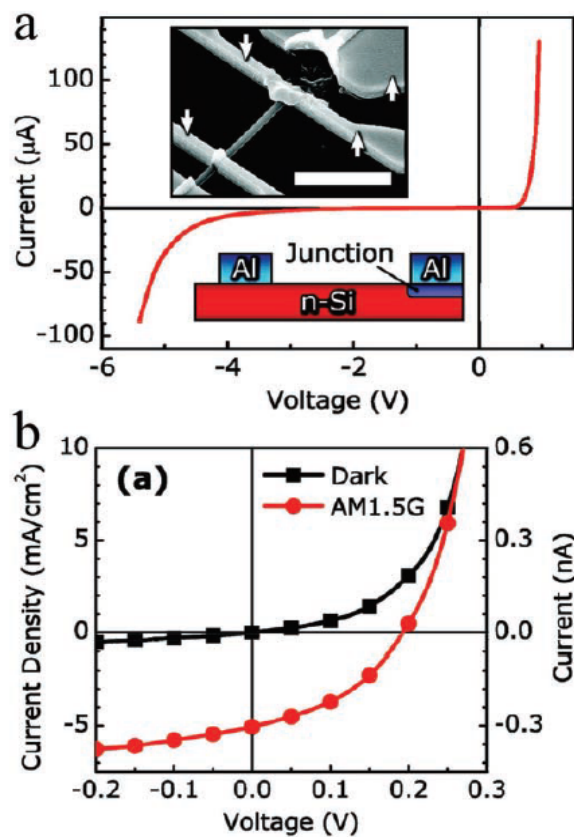


Рисунок 1.20 – Темнові (а) та світлові ВАХ (б) для одиночного переходу діаметром 900 нм. Вставка: SEM зображення [40]

межа) та FF 0,40 для загальної ефективності перетворення 0,46 % (рисунок 1.20, б). Для вивчення процесів дифузії та рекомбінації неосновних носіїв були проведені експерименти з експериментальним скануванням фотострумної мікроскопії (SPCM) на однопровідних сонячних елементах, що використовують конфокальний мікроскоп та оптичний скануючий мікроскоп. Було виявлено, що фотострум експоненціально погіршився як у зворотному, так і при прямому зсуві. Довжини дифузії носіїв були на рівні 2-4 мкм в золото-каталізованих VLS SiNW.

Нещодавно Кім та співавтори [41] повідомили про багатоповерхневі сонячні батареї Шотткі з вбудованими SiNWs, що були розроблені. Так, декілька золотокаталізованих SiNW розташовувалися між двома електродами Al та Pt з використанням методу діелектрофоретиків (DEP), і утворилися з'єднання Шотткі між SiNW та металевими електродами. Носії мали перешкоди для транспортування, що призвело до випрямлення струму. При освітленні сонячним світлом (100 мВт см^{-2}) пристрій показав $J_{sc}=91,91 \text{ нА}$ та $V_{oc} = 167 \text{ мВ}$, що можна порівняти зі значеннями V_{oc} , зареєстрованими для одиночних коаксіальних сонячних елементів SiNW та одиничних структур типу Шотткі [42]. Ця робота запропонувала можливий простий спосіб виготовлення сонячних батарей на основі великих площ SiNW без складних процесів виготовлення.

2. СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КРЕМНІЄВИХ НАНОСТРУКТУР

2.1. Опис технології синтезу кремнієвих наноструктур методом метало-стимульованого хімічного травлення

В експериментальній частині диплому синтез наноструктур досліджувався на таких типах кремнієвих пластин: 1) КДБ-10, <100>; 2) КДБ-1, <100> ; 3) КЕФ-3, <100> 4) КДБ-1-10, <100>, 5) КЕФ 4,5, <100>. Дослідні зразки були порізані за допомогою скрайбера Алмаз-1М на квадрати 1×1 см та попередньо очищені у стандартних розчинах RCA-1, RCA-2 та у розчині плавикової кислоти.

Обробка в розчині RCA-1 ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:3)) здійснювалась при температурі 80°C протягом 10 хв з метою видалення механічних та органічних забруднень. Обробка в розчині RCA-2 ($\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:3)) здійснювалась при температурі 80°C протягом 10 хв з метою видалення іонів металів. Обробка в розчині плавикової кислоти ($\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ (100:0,5)) здійснювалась за температури 20°C протягом 30с для видалення плівки природного шару SiO_2 .

Після кожної операції здійснюється промивання пластин в трьох-каскадній ванні з деіонізованою водою за різних температур 60, 40 та 20°C впродовж 15 хв. Просушування зразків здійснювалось на центрифугі.

Першою частиною експерименту по формуванню наностовпчиків було формування цільових розчинів для подальшої роботи з досліджуваними кремнієвими пластинами. При цьому в роботі використовувались різні хімічні травники, які відрізнялись вмістом основних компонентів. Зазвичай, для МСХТ використовується 2 розчини, перший з них на основі нанопорошку з нітрату срібла, призначений для осадження наночастинок срібла на поверхні кремнію, а другий на основі перекису водню, призначений власне для травлення кремнієвої пластини. Тому розчини для травлення відрізнялись вмістом цих двох хімічних сполук. Так, вміст нанопорошку AgNO_3 становив 34, 68 та 136 мг, а вміст H_2O_2 – 0,4, 0,8 та 1,6 мл. Технологія процесу травлення у всіх травниках була однаковою,

тому нижче буде описана послідовність операцій МСХТ для одного виду травника.

Для першого етапу було створено розчин №1 таким чином – спочатку за допомогою вагів марки Techniprot T4 відважувалось 68 мг нанопорошку AgNO_3 , який далі розчиняли в 10 мл H_2O і додавали 40% розчин HF (4,42 мл). Після цього в суміш додається H_2O до отримання 20 мл розчину.

Для другого етапу було створено наступний розчин (№2) – до H_2O_2 (0,78 мл) було додано H_2O (30 мл), а вже після цього 40% HF (11 мл), перемішавши отриманий розчин слід додати H_2O до отримання 50 мл кінцевого розчину.

I етап – осадження срібла. Досліджувану пластину витримано в розчині №1 на протязі 10 – 60 с ($t_{\text{трав.1}}$), після чого в ході огляду спостерігалось жовте забарвлення на її поверхні. Потім пластину промито у деіонізованій воді.

II етап – травлення кремнію. Після першого етапу пластину було розміщено до розчину №2, де вона травилась на протязі 30 – 150 хв ($t_{\text{трав.2}}$). Потім її було промито в деіонізованій воді та просушено в центрифугі.

Таблиця 2.1 – Технологічна карта зразків, що підлягали дії МСХТ, для встановлення впливу вмісту ізопропилового спирту в розчині травлення

№	Тип підкладки	Концентрація IPA, мл	t_1 , с	t_2 , хв
1	КДБ 1-10 не полірований	0	20	90
2		5		
3		10		
4	КЕФ 4,5	0		
5		5		
6		10		
7	КДБ 1 полірований	0		
8		5		
9		10		

Експеримент проводився як за класичним МСХТ, так і при додаванні до розчину 2 ізопропилового спирту (ІРА) (табл.2.1).

Спирти наносять на поверхню пластини, так як вони відіграють роль поверхнево-активної речовини, вони не беруть участі у процесі травлення, однак впливають на результат та швидкість травлення, і шорсткість поверхні.

При проходженні хімічної реакції під час травлення МСХТ з розчину виділяються бульбашки H_2 , що перешкоджають рівномірному травленню по поверхні пластини. Після додавання ІРА зменшується сила поверхневого натягу рідкого розчину, що сприятиме утворенню менших бульбашок [43].

Далі було досліджено вплив текстурування пластин та складу розчину для видалення пористих шарів на морфологію утвореної поверхні (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Технологічна карта зразків, що підлягали дії МСХТ, для встановлення впливу розчинів для видалення пористих шарів

№	Тип підкладки	Розчин для видалення пористих шарів
10-1	КДБ-1-10	40%HF:HNO ₃ :CH ₃ COOH=1:4:4, t _{кімн.} , 5хв
10-2		NaOH:IPA:H ₂ O=2мг:10:88, 90°C, 5хв
10-3		не обробляється
11-1	КДБ-1-10 текстуруваний	40%HF:HNO ₃ :CH ₃ COOH=1:4:4, t _{кімн.} , 5хв
11-2		NaOH:IPA:H ₂ O=2мг:10:88, 90°C, 5хв
11-3		не обробляється
12-1	КДБ-1	40%HF:HNO ₃ :CH ₃ COOH=1:4:4, t _{кімн.} , 5хв
12-2		NaOH:IPA:H ₂ O=2мг:10:88, 90°C, 5хв
12-3		не обробляється
13-1	КДБ-1 текстуруваний	40%HF:HNO ₃ :CH ₃ COOH=1:4:4, t _{кімн.} , 5хв
13-2		NaOH:IPA:H ₂ O=2мг:10:88, 90°C, 5хв
13-3		не обробляється

Зразки текстурували в розчині – 970мл H_2O + 30г КОН + 70мл IPA, протягом 15 хв та при температурі $75^\circ C$. Текстурування проводилося до МСХТ, після якого здійснювалось видалення пористих (порушених) шарів комбінованих зразків поліровані/неполіровані та з/без текстурування у розчинах, що наведені в табл.2.2.

Видалення пористих шарів проводиться для того, щоб отримати кращу рівномірність травлення по поверхні, поверхнева шорсткість зменшується, а поверхнева морфологія стає гладкішою.

Використовували два травники – кислотний($40\%HF:HNO_3:CH_3COOH=1:4:4$) та лужний ($NaOH:IPA:H_2O=2mg:10:88$). Відомо, що в кислому середовищі відбувається ізотропне травлення, а в лужному – анізотропне.

2.2. Дослідження впливу технологічних режимів на структурні особливості синтезованих наноструктур методами оптичної, електронної та атомно-силової мікроскопії


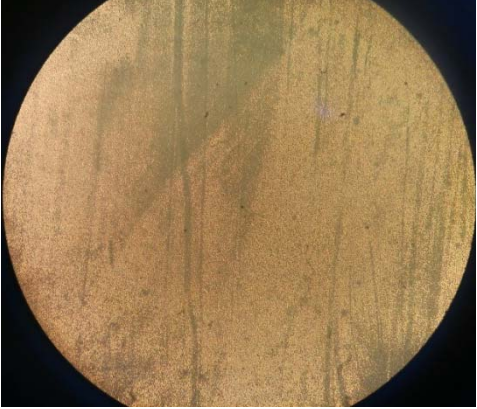

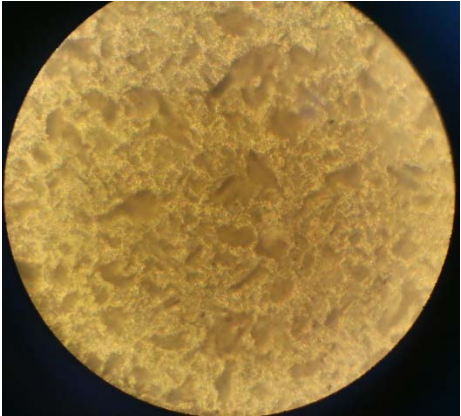
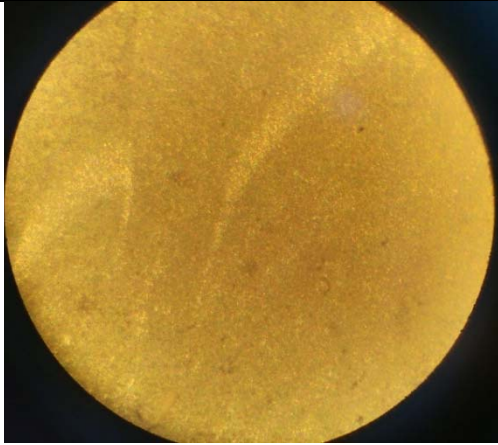
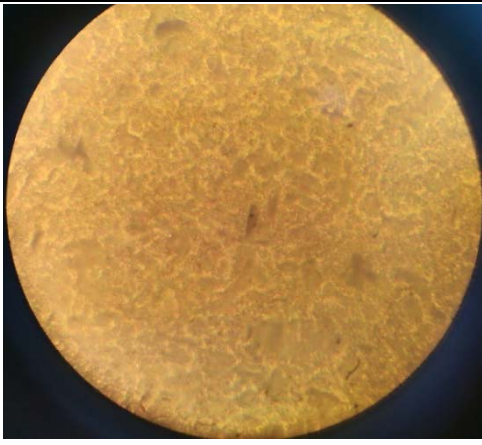
2.2.1 Результати дослідження за допомогою оптичної мікроскопії. В результаті проведених досліджень було отримано знімки з оптичного мікроскопа Планар МКІ-2М в режимі 0.75/3 з тисячакратним збільшенням (табл. 2.3, 2.4).

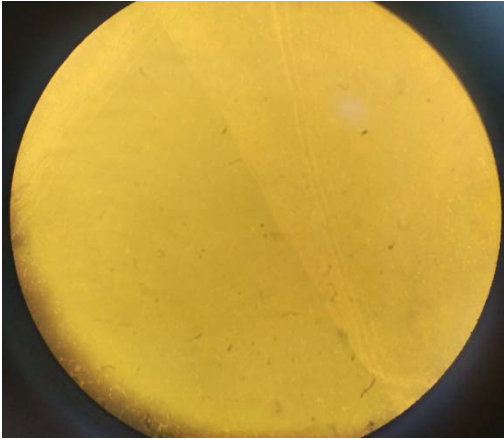
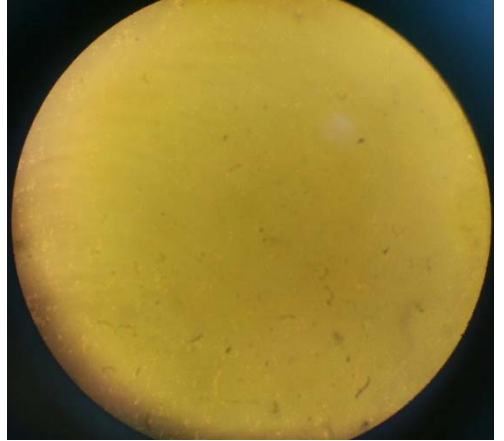
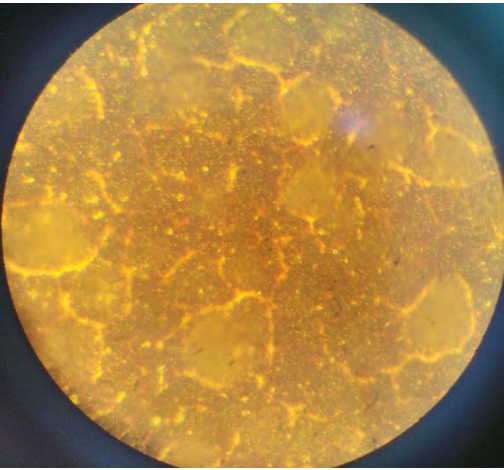
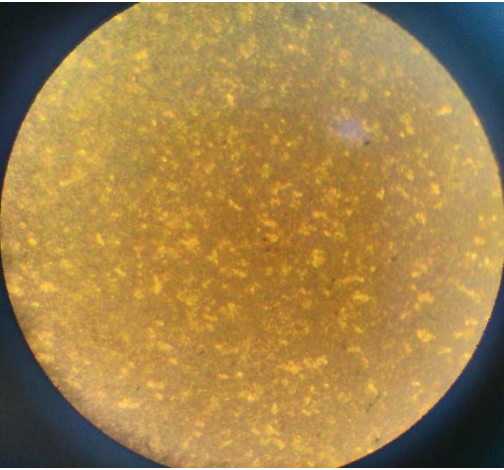
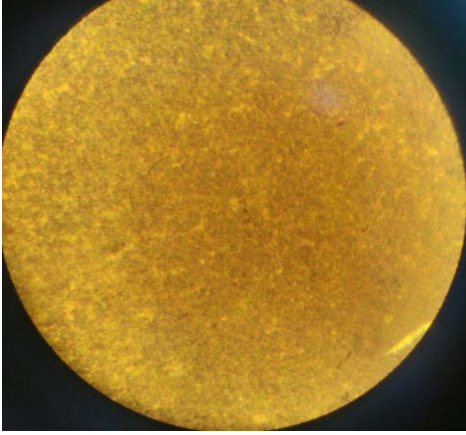
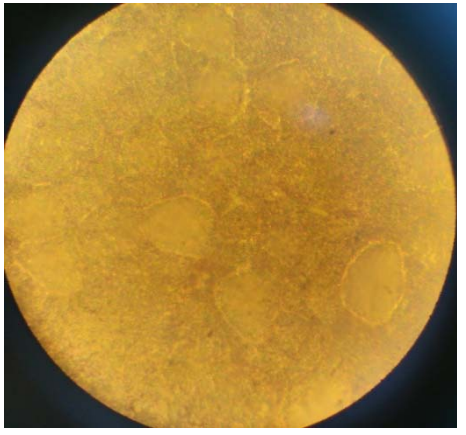
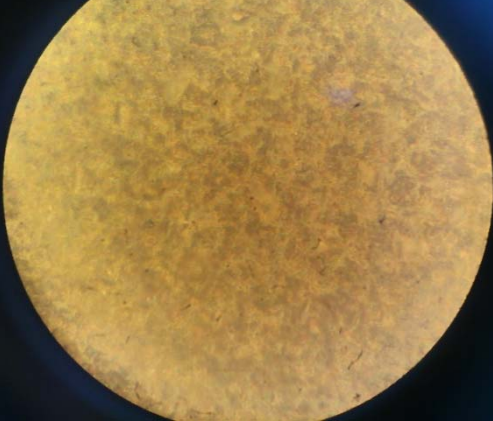
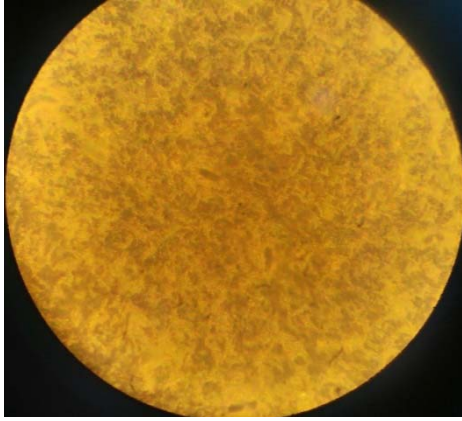
Аналізуючи результати досліду на неполірованій поверхні КДБ-1-10 можна сказати, що при збільшенні вмісту IPA характер структур стає все більш чітким. При вмісту 0 мл не спостерігається ріст на поверхні кремнію наноструктур. При вмісту 5 мл – на поверхні починає формуватися «павутина» срібла, а при 10 мл вже спостерігається чітка структура.

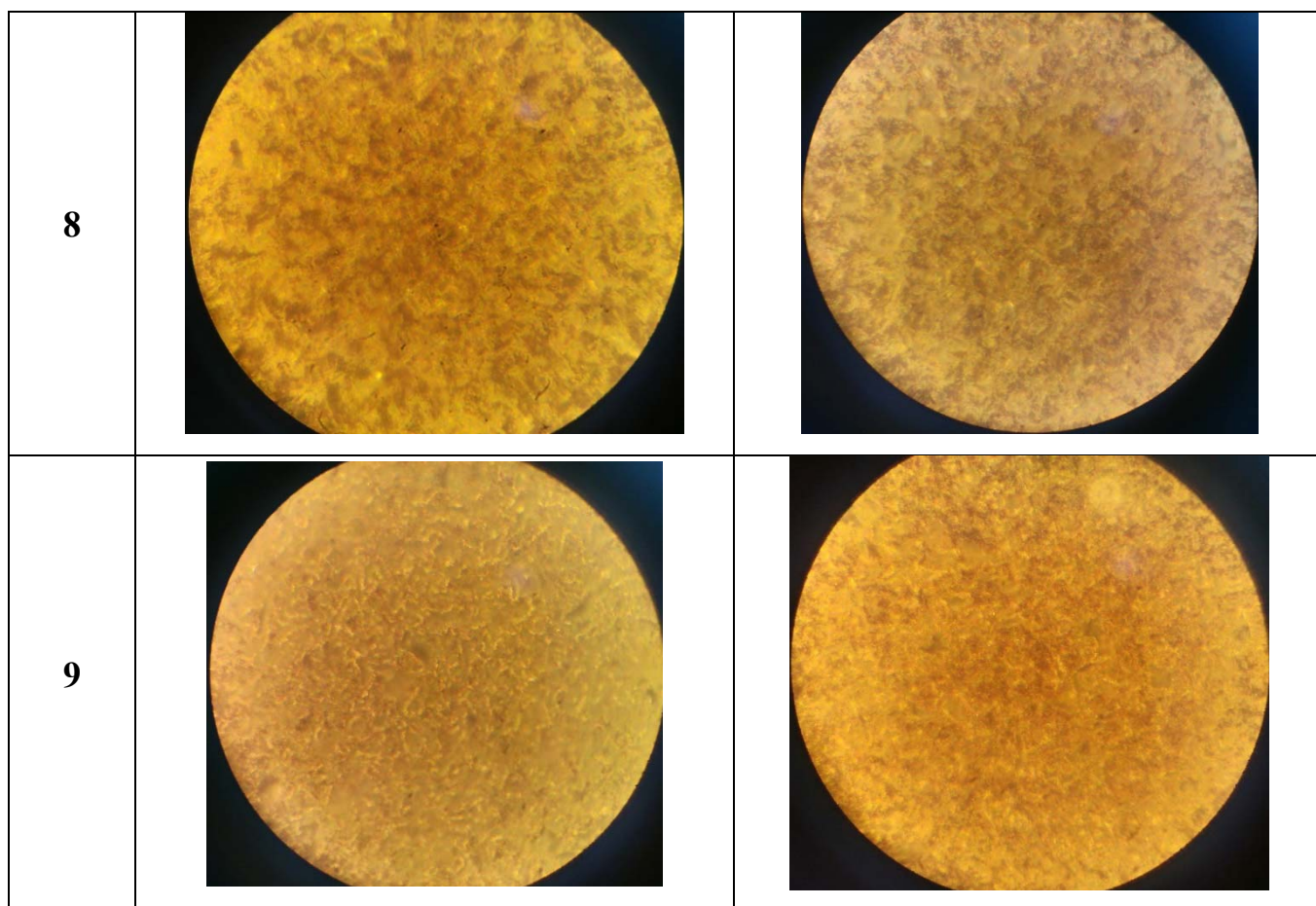
Наступним етапом було дослідження впливу аналогічних умов на поверхню КЕФ-4,5. Як результат, було визначено, що при нульовому вмісті IPA на поверхні не спостерігаються жодні зміни, а при 5 та 10 мл видно чіткі структури нанониток. Останнім досліджуваним зразком за сталими умовами був полірований КДБ-1. Як результат, це єдиний з досліджуваних зразків, де ріст наноструктур на поверхні кремнію спостерігався й без вмісту IPA, а при

додаванні ізопропилового спирту ставала лише більш чіткою за однакових часу першого та другого етапів (табл.2.3).

Таблиця 2.3 – Знімки досліджуваних зразків, де розглядався вплив вмісту ІРА в розчині для травлення

№ зразку	Полірована сторона	Неполірована сторона
1		
2		
3		

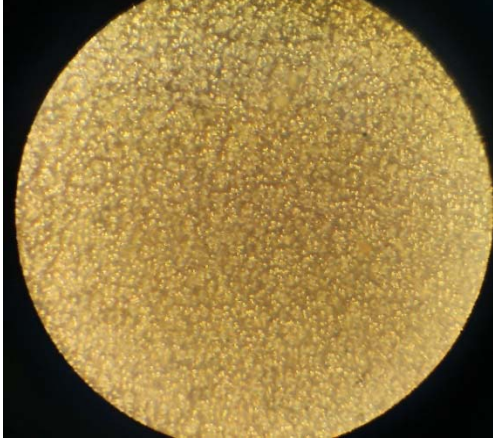
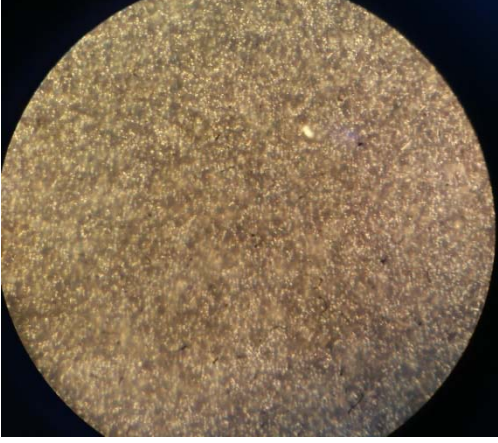
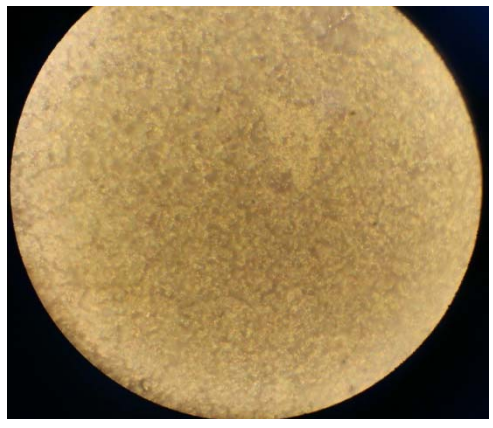

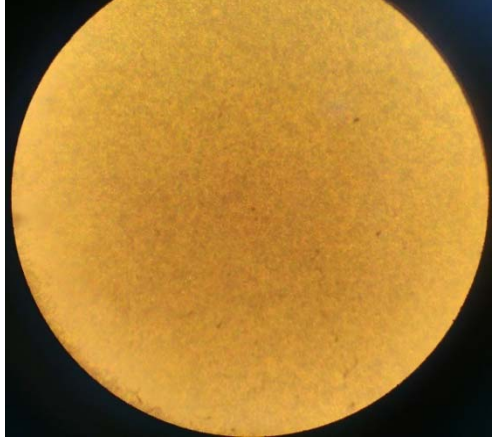
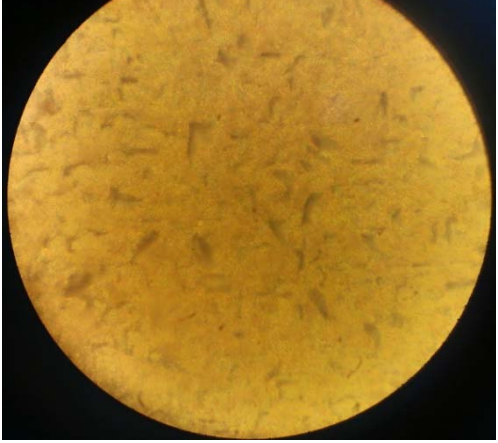
4		
5		
6		
7		

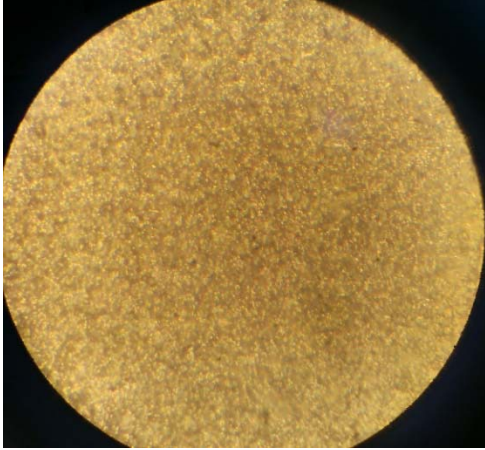
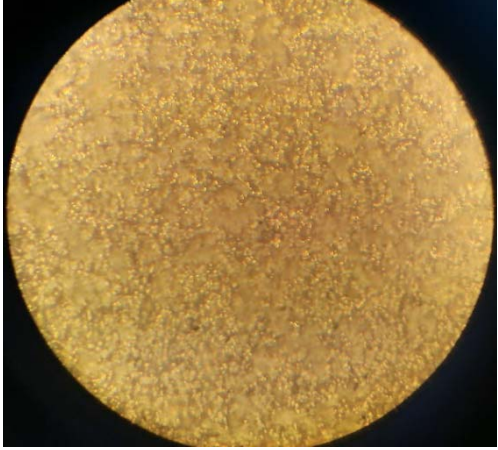
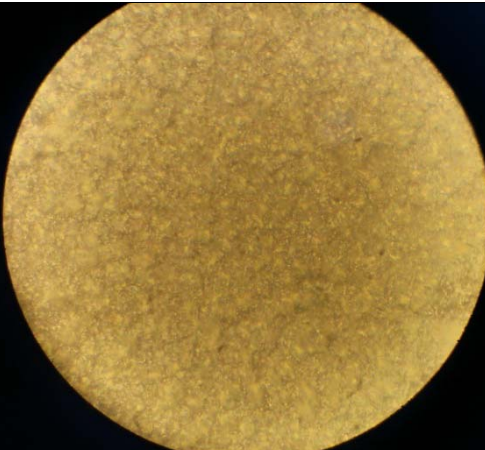
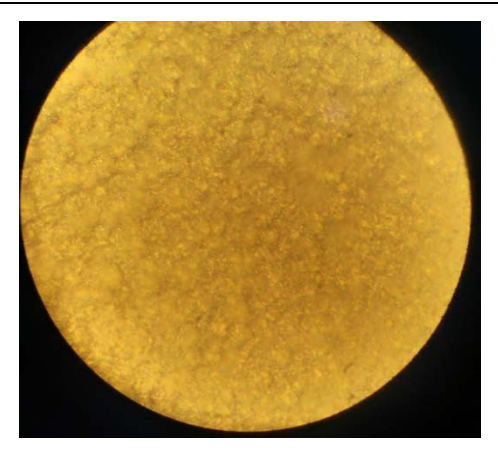
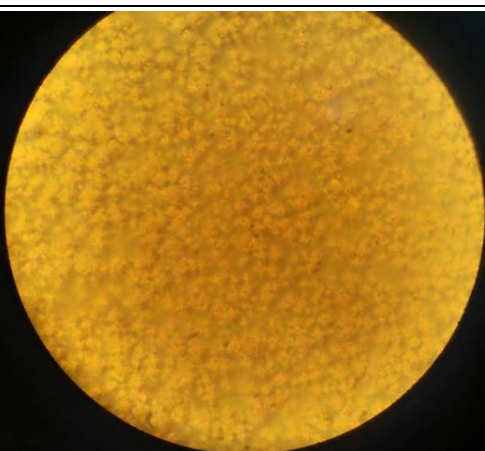

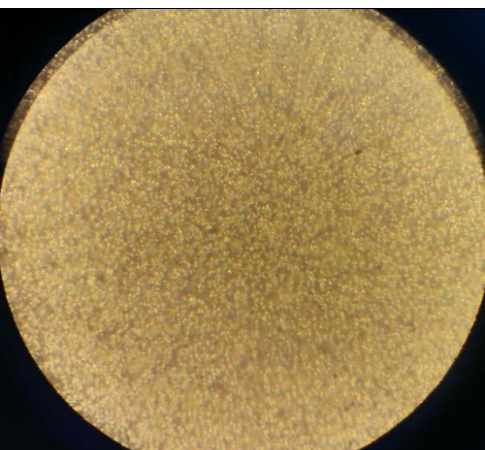
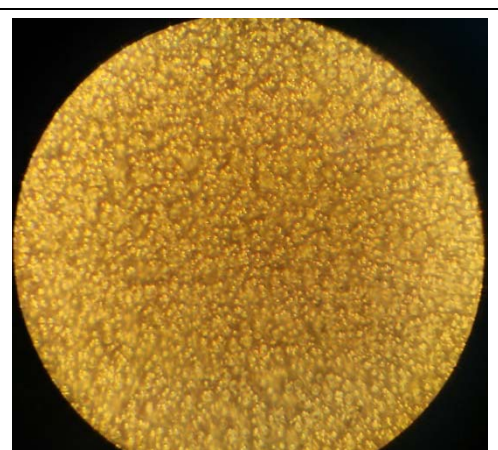


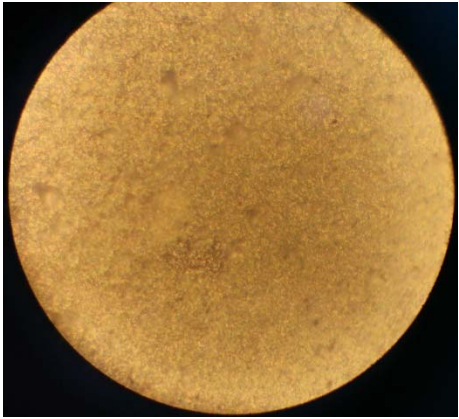

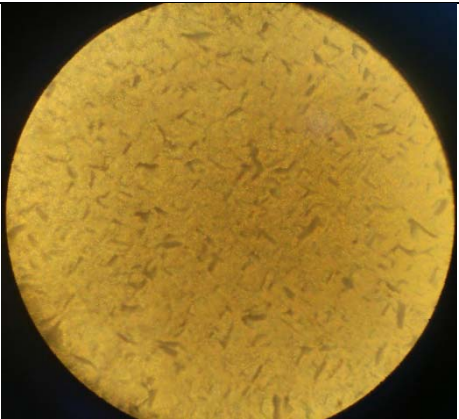
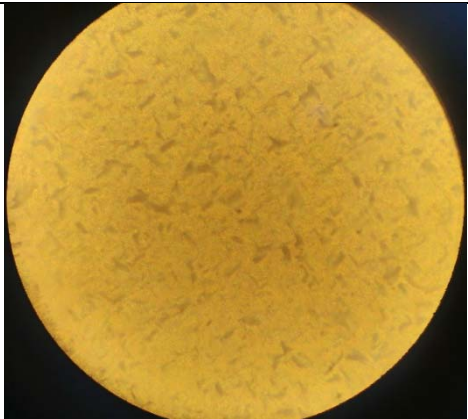
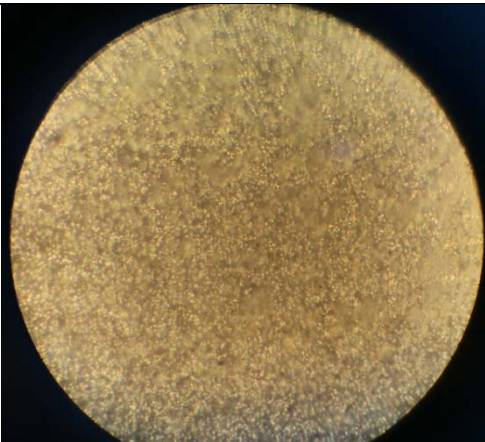
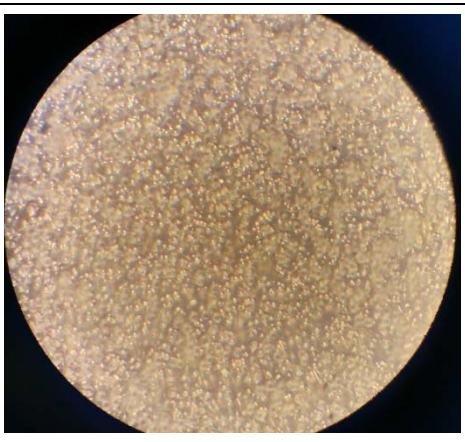
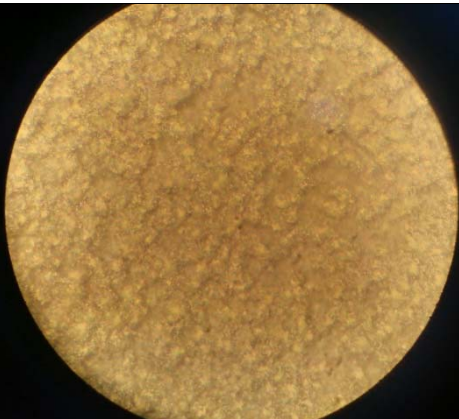
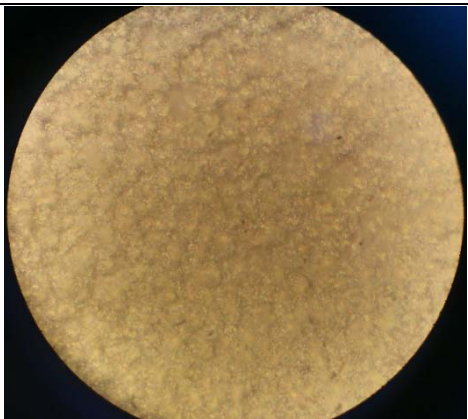
В результаті даного дослідження виявлено, що при стандартному МСХТ полірований та нетекстурований зразок (10-3) на своїй поверхні не містить чіткої структури, але попередньо текстурований зразок (11-3) продемонстрував доволі чіткі прояви росту пірамідальних структур, вкритих наномасивами. Неполірований та нетекстурований зразок (12-3) продемонстрував відсутність нанолісів, але наявність нанониток на поверхні кремнію, неполірований та текстурований зразок (13-3) продемонстрував лише мінімальні прояви росту структури на поверхні пластини (табл. 2.4).

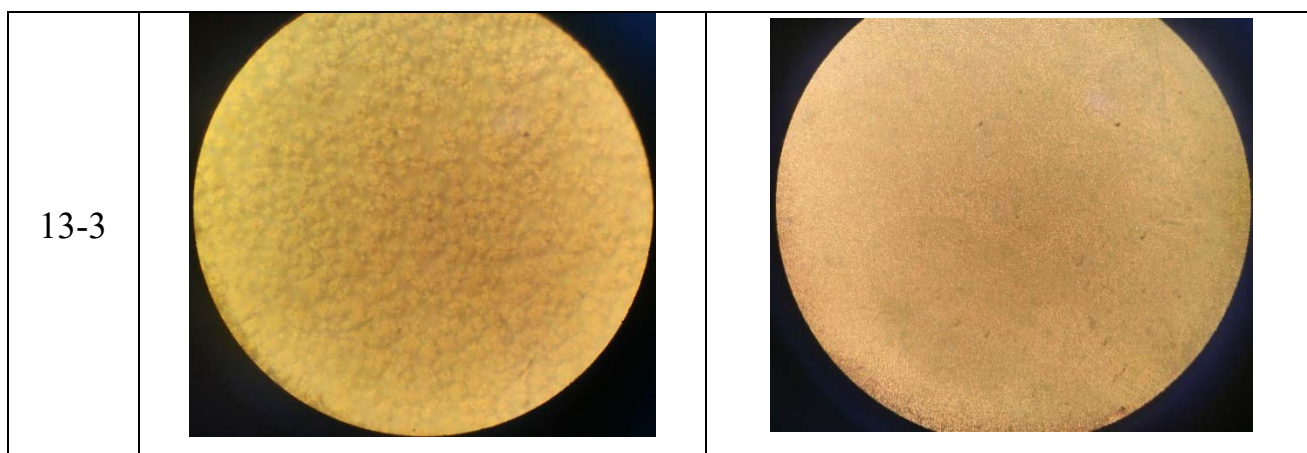
Аналогічні зразки, але після МСХТ занурювалися в розчин для видалення пористих шарів ($\text{NaOH}:\text{IPA}:\text{H}_2\text{O} = 2\text{мг}:10:88$, 90°C , 5хв). Дані зразки продемонстрували доволі темні результати, а саме зразки 10-2 та 12-2 на своїй поверхні не містили чітких структур, в той час як зразки 11-2 та 13-2 містили на своїй поверхні певні структурні утворення.

Таблиця 2.4 – Знімки досліджуваних зразків, де розглядався вплив текстурування пластин та складу розчину для видалення пористих шарів на морфологію утвореної поверхні

№ зразку	Полірована сторона	Неполірована сторона
10-1		
10-2		
10-3		

11-1	 A circular sample with a fine, granular texture, appearing light brown or tan against a black background.	 A circular sample with a fine, granular texture, appearing light brown or tan against a black background.
11-2	 A circular sample with a fine, granular texture, appearing light brown or tan against a black background.	 A circular sample with a fine, granular texture, appearing a slightly darker yellowish-brown against a black background.
11-3	 A circular sample with a fine, granular texture, appearing a bright yellowish-brown against a black background.	 A circular sample with a fine, granular texture, appearing a pale, pinkish-tan against a black background.
12-1	 A circular sample with a fine, granular texture, appearing a light greyish-brown against a black background.	 A circular sample with a fine, granular texture, appearing a bright yellowish-brown against a black background.

12-2		
12-3		
13-1		
13-2		



Всі зразки, що для видалення пористих шарів занурювалися до кислотного розчину ($40\% \text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}=1:4:4$, $t_{\text{кімн.}}$, 5хв), продемонстрували на своїй поверхні чіткі ліси нанониток, без залежності від того чи полірована поверхня чи ні, та чи текстурована вона чи нетекстурована.

2.2.2 Результати дослідження за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Структурні дослідження поверхневої морфології ФЕП з осадженими наночастинками здійснювались за допомогою скануючого електронного мікроскопу (SEM) РЕМ-106U у режимі вторинних електронів. Мета проведених досліджень – дослідити видозміну кремнієвої поверхневої морфології при використанні різних травників, що видаляють пористі шари, а також наявності текстури до початку процесу метало-стимульованого хімічного травлення.

При огляді знімків скануючого електронного мікроскопа стає зрозуміло, що утворилися не ліси нанониток, як вдалося при дослідженні за допомогою оптичного мікроскопа, а наноотвори. Утворені отвори є квадратної форми з розміром сторони близько 3мкм, суцільно покривають поверхню досліджуваної поверхні та мають подібні розміри (рис.2.1).

Як видно з наведених знімків, глибина утворених наноотворів є різною, про що свідчить колір цих утворень всередині: наноотвори чорного кольору, очевидно, мають більшу глибину, ніж наноотвори сірого кольору. На даному зразку кількість глибоких наноотворів є набагато меншою, ніж кількість менш глибоких утворень.

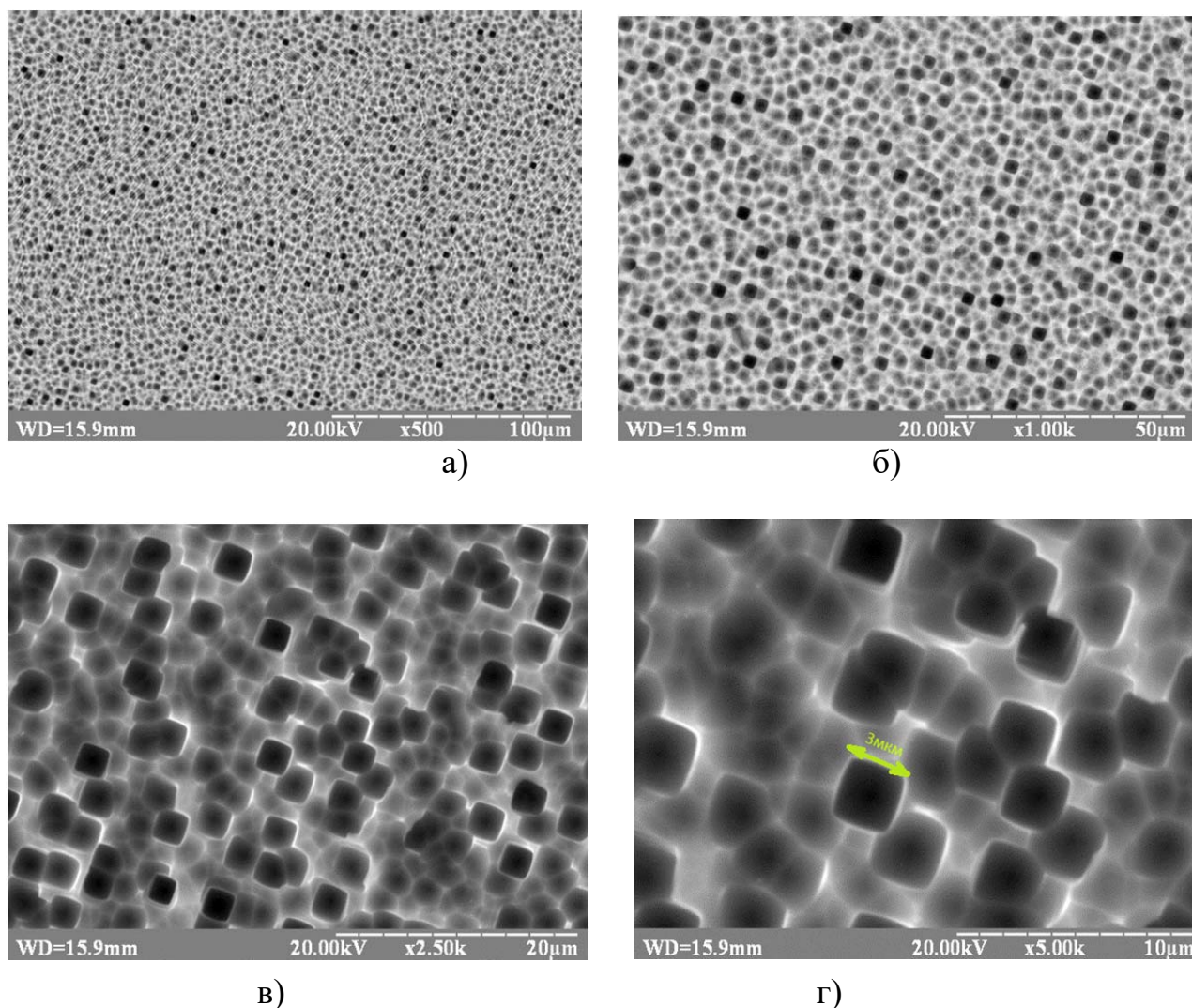
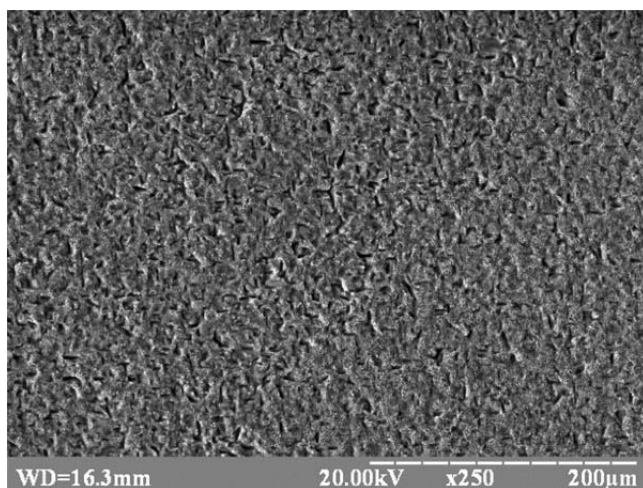


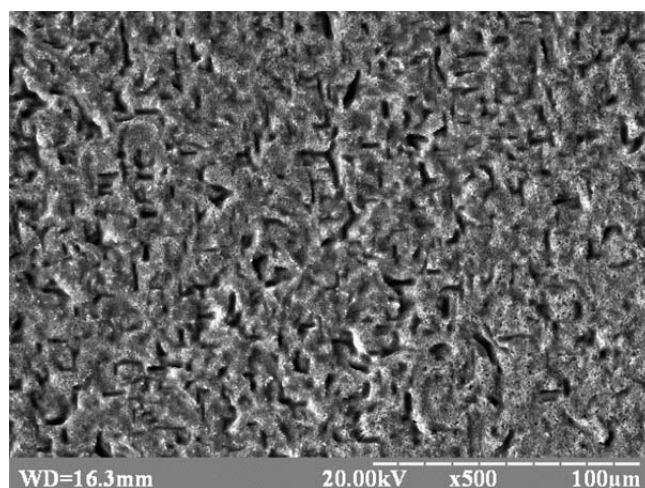
Рисунок 2.1 – СЕМ знімки нетекстурованої поверхні КДБ-1 після МСХТ з обробкою в поліруючому травнику при 500 (а), 1000 (б), 2500 (в) та 5000-кратному (г) збільшенні

При порівнянні даних СЕМ зображень із зображеннями поверхні тієї ж підкладки після МСХТ, однак без обробки в поліруючому травнику (рис.2.2), то можна бачити, що дійсно поліруючий травник видаляє шорсткий поверхневий шар, що екранує наноструктуровані утворення, і поверхня кремнію з наноструктурами стає гладкою, а самі наноотвори розрізненими

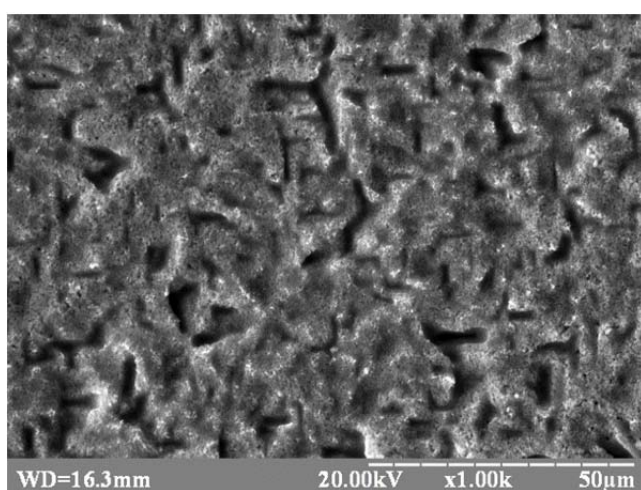
Аналізуючи отримані СЕМ знімки на рис.2.2, можна побачити утворення на поверхні кремнію канавкоподібних наноструктур довжиною від 2 до 10 мкм, візерунки яких розташовані рівномірно по поверхні та мають чітку структуру. На наведених знімках поверхня кремнієвої пластини після МСХТ виглядає дещо дифузно, розмито, що освідчить про наявність поверхневого порушеного шару.



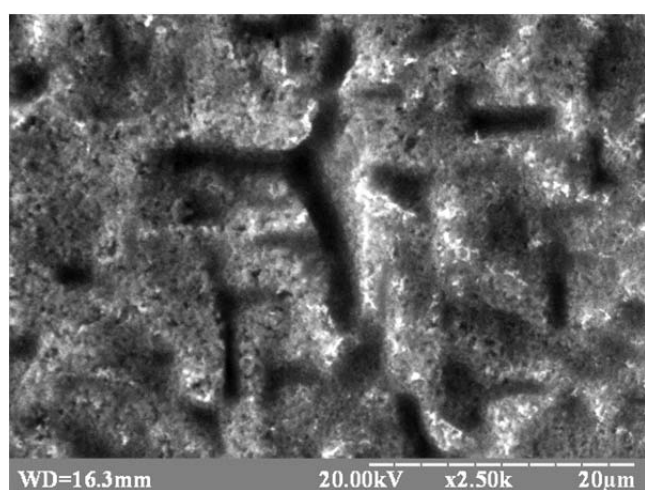
а)



б)



в)



г)

Рисунок 2.2 – СЕМ знімки нетекстурованої поверхні КДБ-1 після МСХТ без обробки в поліруючому травнику при 500 (а), 1000 (б), 2500 (в) та 5000-кратному (г) збільшенні

На рис.2.3 наведені СЕМ зображення текстурованої поверхні КДБ-1 після МСХТ з обробкою в поліруючому травнику. Отримані зображення за своєю морфологією ідентичні тим, що були наведені на рис.2.1, а саме: на поверхні маємо однаково рівномірно розташовані наноотвори квадратної форми, а сама поверхня виглядає доволі гладкою. Розмір утворених наноотворів є дещо меншим – довжина сторони квадрата складає близько 2 мкм. Однак характерною особливістю цих знімків є те, що кількість глибоких отворів є набагато більшою,

аніж на нетектурованій поверхні, що очевидно, пов'язано з наявністю пор ще до процесу МСХТ.

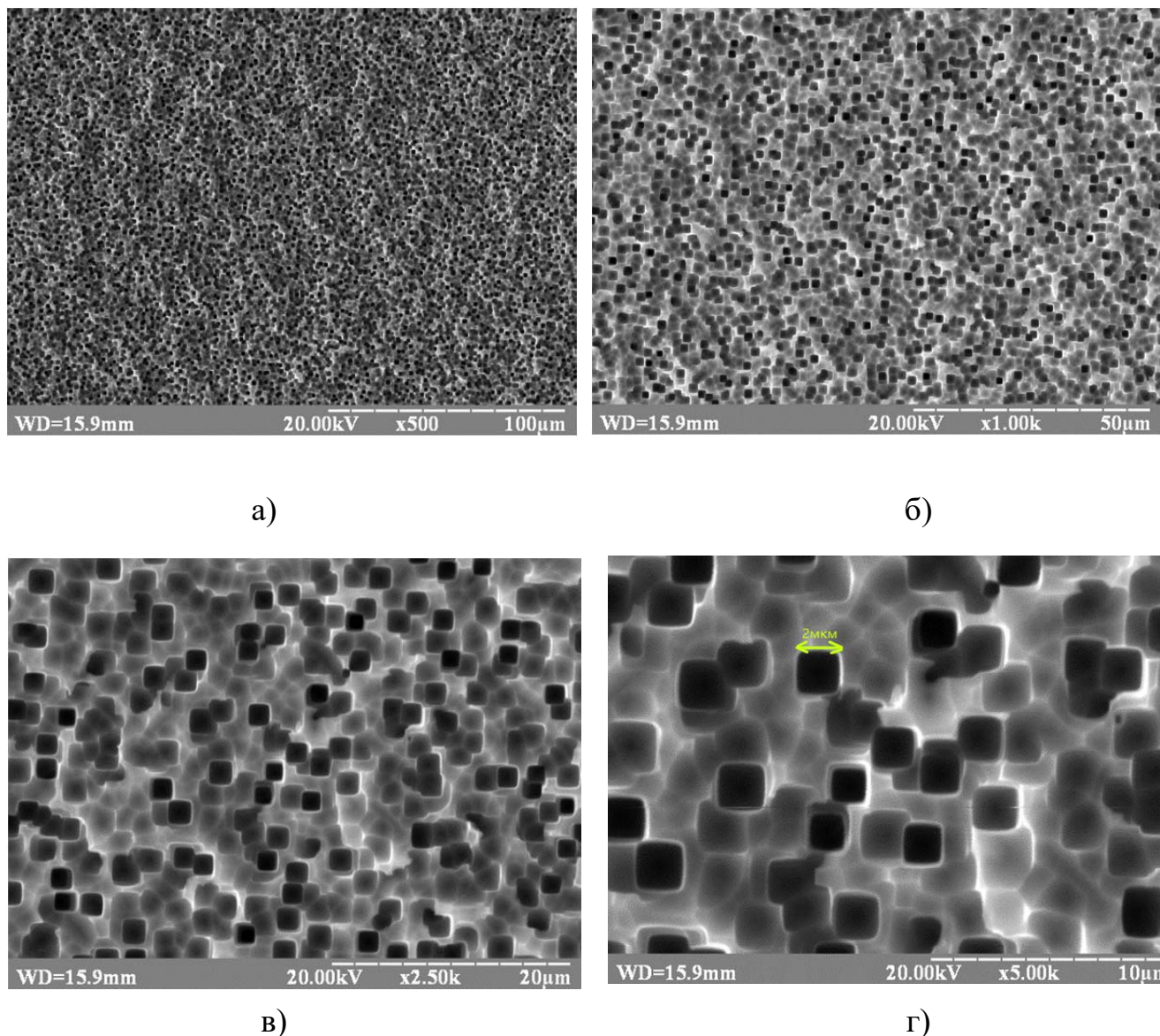
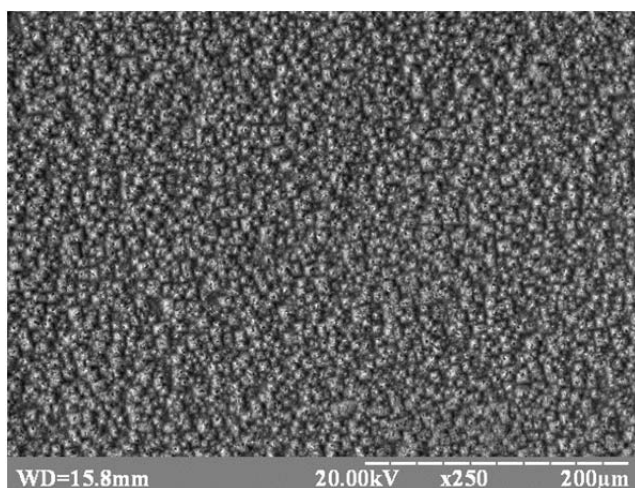


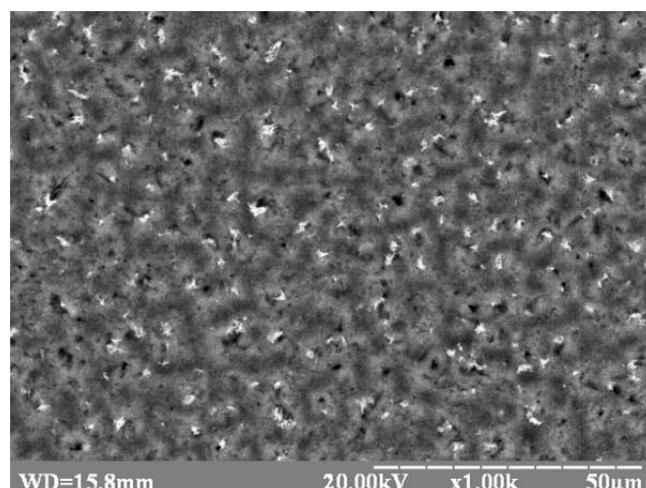
Рисунок 2.3 – СЕМ знімки текстурованої поверхні КДБ-1 після МСХТ з обробкою в поліруючому травнику при 500 (а), 1000 (б), 2500 (в) та 5000-кратному (г) збільшенні

СЕМ знімки текстурованої поверхні КДБ-1 після МСХТ без обробки в поліруючому травнику наведені на рис.2.4. Отримані зображення показують наявність доволі щільної структури, яку не можна було роздивитися на знімках з оптичного мікроскопа. На даних знімках чітко видно піраміди, що рівномірно вкривають всю поверхню кремнієвої пластини. Слід проте зазначити, що контури

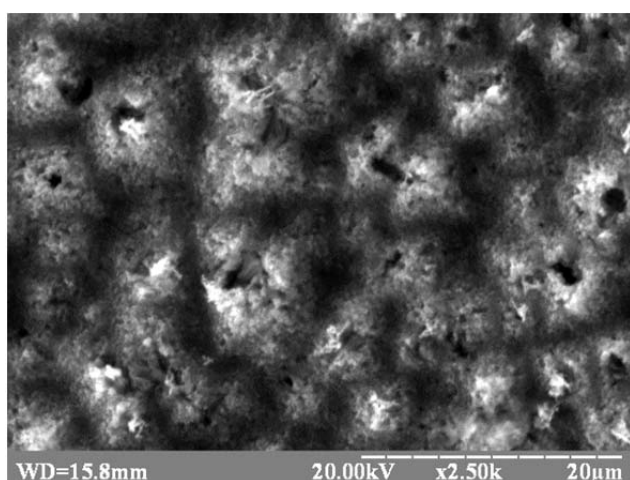
пірамід є дещо розмитими на СЕМ знімках, що обумовлено наявністю на пірамідальній поверхні після процесу МСХТ масиву наноструктур та порушеного шару, що екранує його. Обробка в поліруючому травнику прибирає верхній пористий шар і дає можливість спостерігати утворені поверхневі наноструктури (рис.2.3).



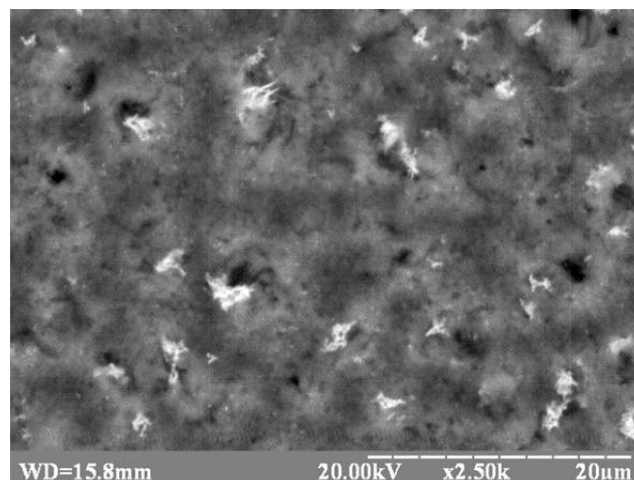
а)



б)



в)

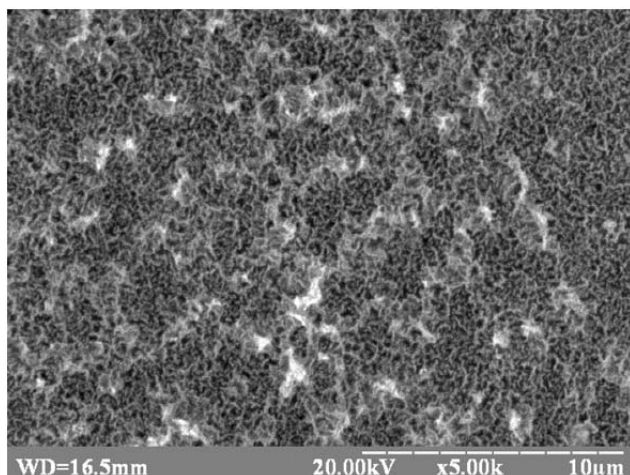


г)

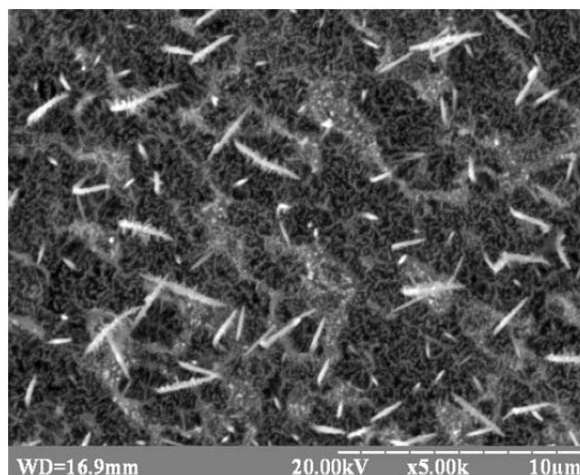
Рисунок 2.4 – СЕМ знімки текстурованої поверхні КДБ-1 після МСХТ без обробки в поліруючому травнику при 500 (а), 1000 (б), 2500 (в) та 5000-кратному (г) збільшенні

В результаті процесу метало-стимульованого хімічного травлення на поверхні кремнієвої пластини формуються наноструктури різного виду в залежності від технологічних режимів травлення.

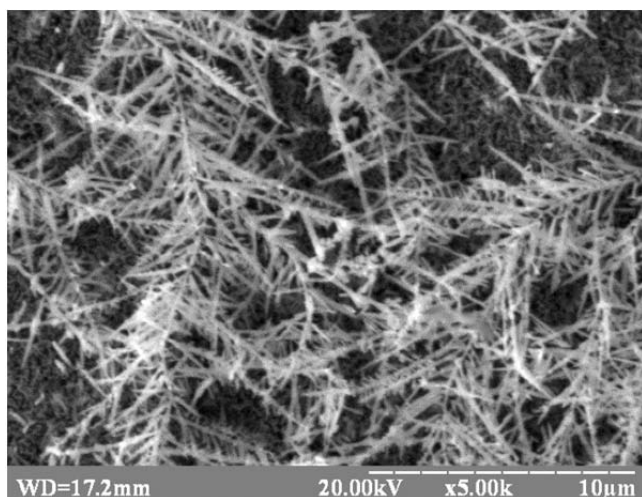
Зокрема час осадження НЧ срібла на першому етапі здійснює визначний вплив на поверхневу морфологію кремнієвої пластини (рис.2.5).



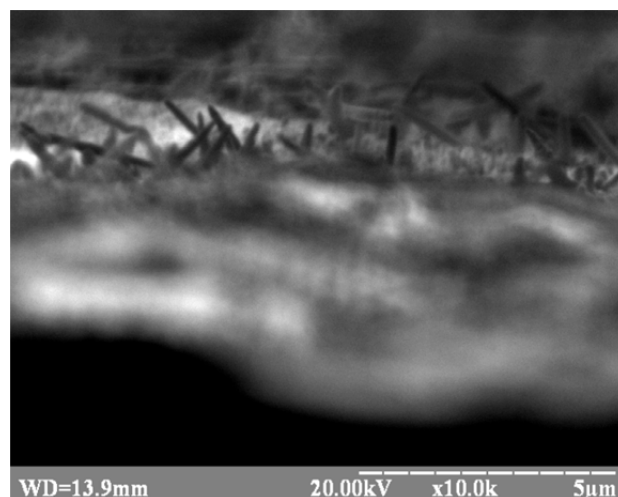
а)



б)



в)



г)

Рисунок 2.5 – СЕМ-зображення зразків КДБ-1 після МСХТ з усіма однаковими параметрами травлення, крім часу осадження срібла: 10с (а), 40с (б), 60с (в) при 5000-кратному збільшенні (2D-зображення), а також для рис.б наведено 3D-зображення при 10000-кратному збільшенні

При часі осадження срібла 10 с отримуються зразки з дрібним мереживом (рис.2.5, а), а вже при 40 та 60 с кремнієва структура фомується під дендритною срібною структурою і має вигляд більш розвинутої травленої поверхні (рис.2.5, б та в). Видно, що срібні дендрити ростуть спочатку у вигляді “паличок”, а приблизному часу осадження – у вигляді “ялинок”. Знімок зразку у поперечному

перерізі демонструє дендритну структуру поверхні, що вкриває кремнієву пластину і височіє над нею, екрануючи утворені кремнієві наноструктури.

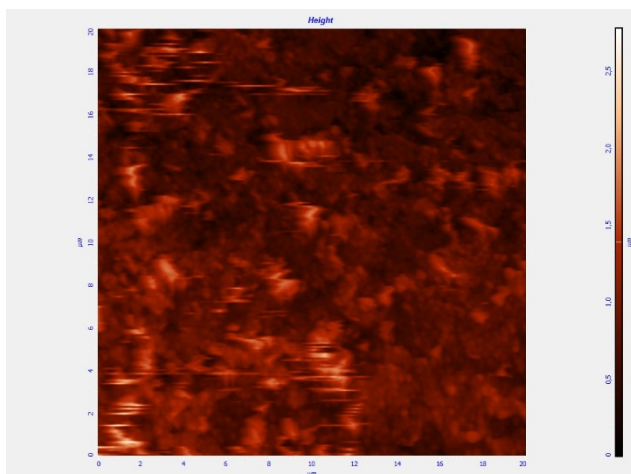
2.2.3. Результати дослідження за допомогою атомно-силової мікроскопії.

Структурні дослідження поверхневої морфології кремнієвої пластини після операції МСХТ здійснювались за допомогою атомно-силового мікроскопу (АСМ) NanoScope IIIa Quadrexed Dimension 3000 в напівконтактному режимі. Мета даного дослідження – встановити вплив ІРА при додавання до розчину №2 операції метало-стимульованого хімічного травлення на поверхневу морфологію утворених наноструктур.

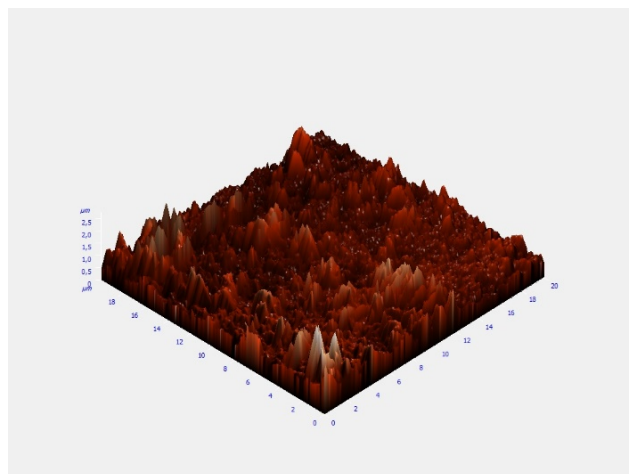
На рис. 2.6 – 2.8 зображено АСМ знімки поверхні зразків після МСХТ без додавання та з додаванням 5 мл та 10 мл ізопропилового спирту. АСМ знімки кремнієвої поверхні були зроблені за площі сканування 5x5 та 20x20 мкм, у режимі 2D та 3D зйомки. Після обробки АСМ знімків у програмі Image Analysis 2.2.0 були встановлені основні структурні параметри поверхневої морфології зразків та наведені у табл..2.5.

Таблиця 2.5 – Структурні особливості поверхневої морфології зразків в залежності від вмісту ІРА

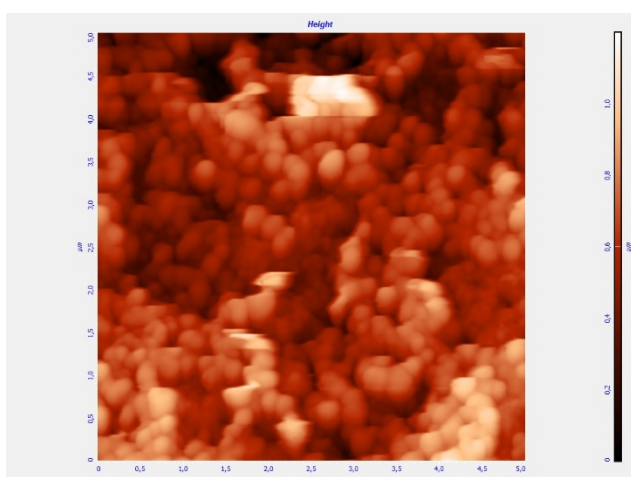
Структурний параметр	№ зразку		
	1	2	3
С.к.з шорсткості, нм	287,7	276,4	236,4
Максимальний розмір структур по висоті, нм	2769	2144,8	2135,6
Середній розмір структур по висоті, нм	772,7	1425,6	1123,4
Аспектне відношення структур	3,5	7	5,5



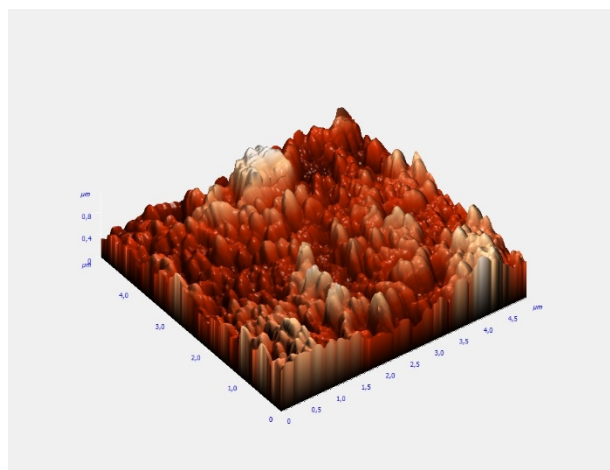
а)



б)



в)



г)

Рисунок 2.6 – АСМ знімки поверхні зразків після МСХТ без додавання ІРА за площі сканування 20x20 (а, б) та 5x5 мкм (в, г)

Дійсно, при додаванні ІРА до розчину під час МСХТ спостерігається зменшення с.к.з. шорсткості від 287,7 до 236,4 нм (табл.2.5). Більше того, при збільшенні концентрації ІРА від 5 до 10 мл спостерігається поступове зменшення шорсткості поверхні. З огляду на наведені у табл.2.5 та на рис.2.6 – 2.8 дані видно, що вирівнювання поверхні здійснюється в основному за рахунок більшої швидкості травлення великих об'єктів на поверхні. Максимальна висота наноструктур зменшується від 2769 до 2135,6 нм. Однак при цьому середне

значення висоти наноструктур збільшується при додаванні ІРА, тобто поверхня травиться більш рівномірно при додаванні поверхнево-активної речовини.

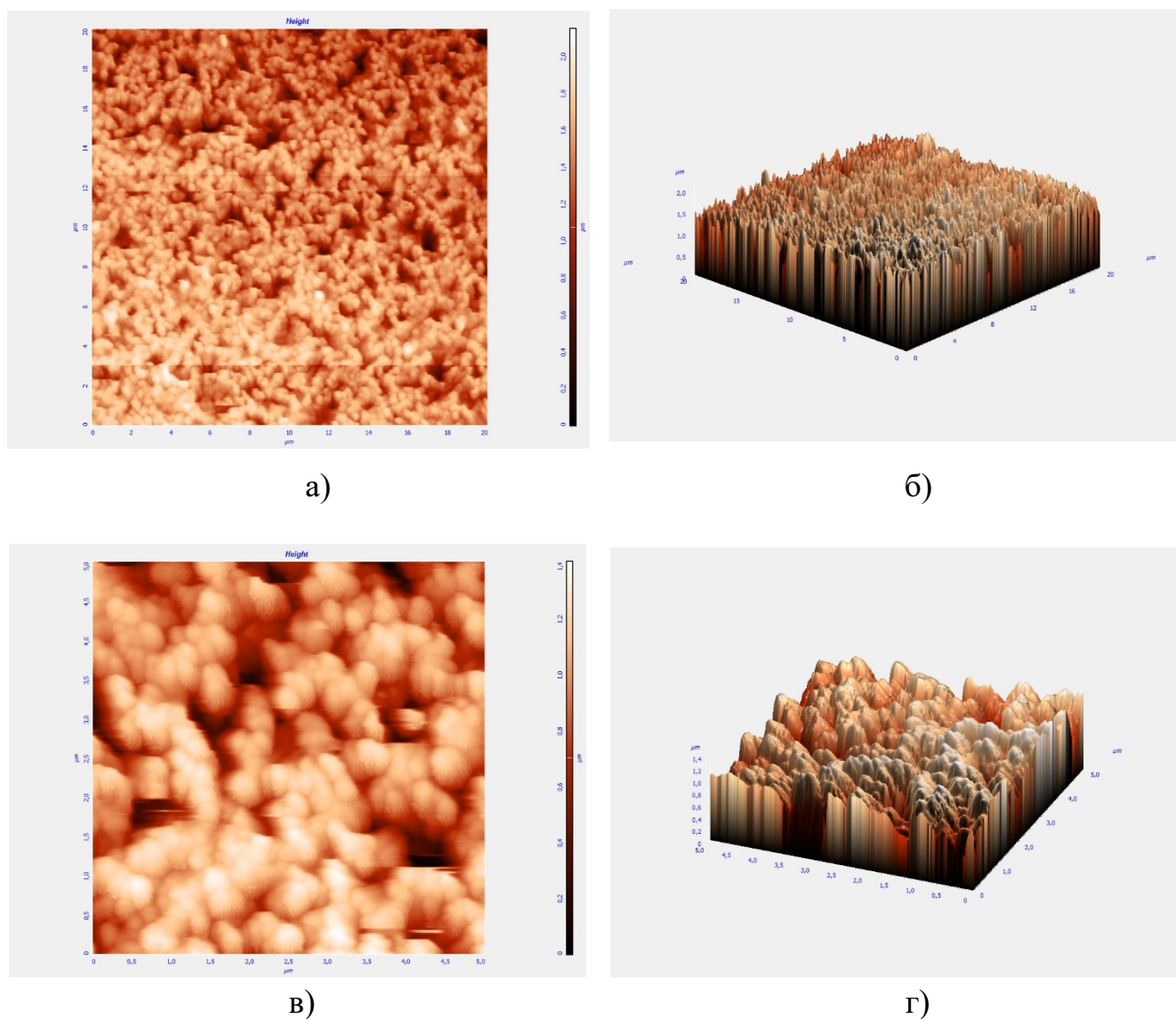
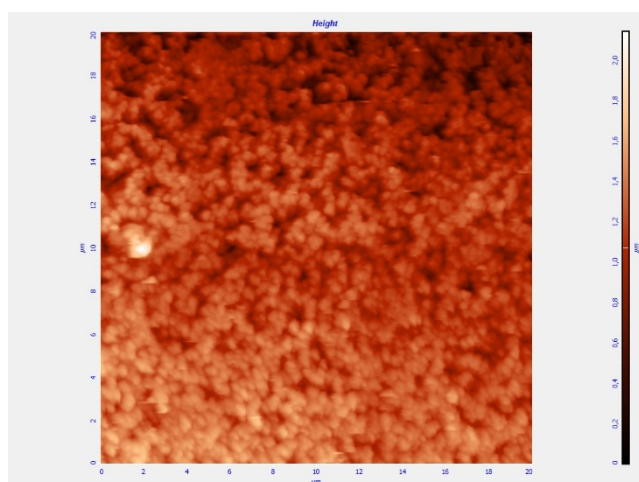
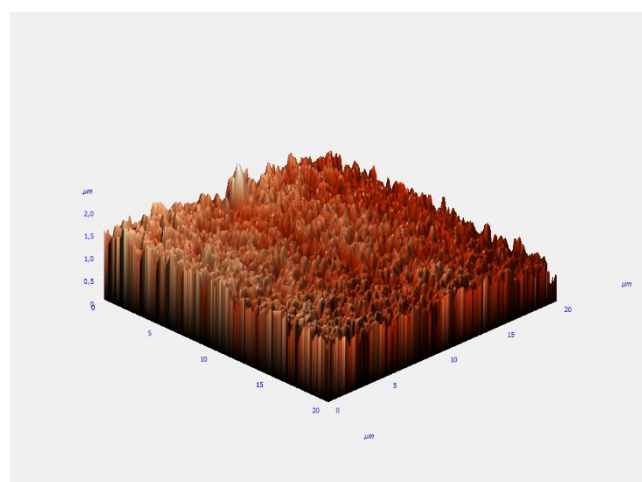


Рисунок 2.7 – АСМ знімки поверхні зразків після МСХТ з додаванням ІРА (5 мл) за площі сканування 5x5 (а, б) та 20x20 мкм (в, г)

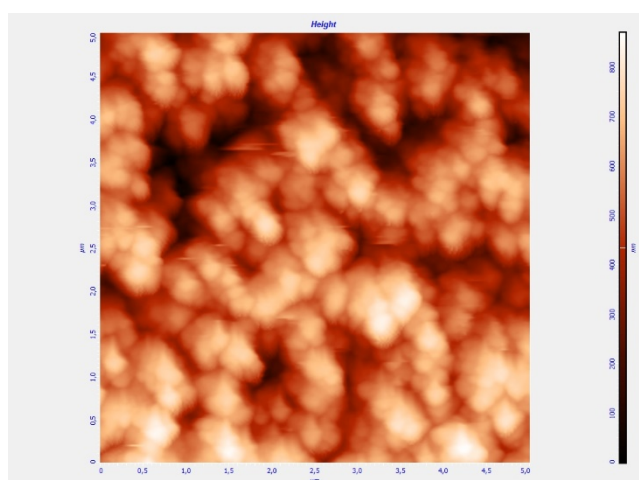
Як видно з наведених на рис.2.6 – 2.8 АСМ знімків, при додаванні ізопропилового спирту до процесу МСХТ на поверхні утворюються рівномірний масив кремнієвих нанониток приблизно однакового розміру. Однак при збільшенні концентрації ІРА до 10 мл середня висота наноструктур дещо зменшується, тобто формується менш розвинута поверхня.



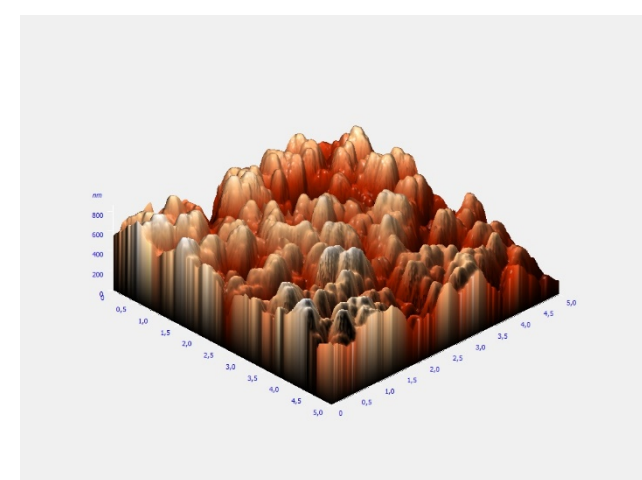
а)



б)



в)



г)

Рисунок 2.8 – АСМ знімки поверхні зразків після МСХТ з додаванням ІРА (10 мл) за площі сканування 5x5 (а, б) та 20x20 мкм (в, г)

З 2D АСМ знімків видно, що діаметр утворених наноструктур в середньому становить 200nm, а максимальний одержаний середній розмір висоти при додаванні 5мл ІРА – 1425nm. Звідси можна розрахувати аспектне відношення для таких зразків, яке становить 7. Для порівняння в табл.2.5 розраховане значення аспектного відношення для наноструктур, синтезованих МСХТ без додавання ІРА, яке становить лише 3,5. Таким чином, додавання до другого розчину процесу МСХТ 5 мл ізопропилового спирту, дає змогу на 20% зменшити шорсткість поверхні та отримати більш рівномірно розподілені наноструктури по поверхні з аспектним відношенням 7.

2.3 Аналіз оптичних спектрів відбивання від поверхні кремнієвих пластин, що містять синтезовані наноструктури

Для оптичних вимірювань спектрів відбивання в УФ-, ІЧ- та видимому діапазонах довжин хвиль використовувався двопроменевий спектрофотометр Specord 210, спектральний робочий діапазон якого становить від 190 до 1100 нм. Спектри відбивання оброблялися за допомогою програмного забезпечення WinASPECT. В роботі вивчався вплив тривалості першого та другого етапу МСХТ (рис.2.9 та 2.10), концентрації базових компонентів розчинів на обох етапах (рис.2.11), вплив наявності та концентрації IPA у розчині на другому етапі (рис.2.13), а також вплив виду травника пористих, порушених шарів на кремнієвій поверхні після МСХТ (рис.2.12).

2.3.1 Вплив тривалості першого та другого етапів процесу МСХТ на спектри відбивання світла від кремнієвої поверхні. На рис. 2.9 наведені оптичні спектри відбивання кремнієвих пластин після травлення в процесі МСХТ в однакових режимах, крім часу осадження на першому етапі, який змінювався від 10 до 60 с.

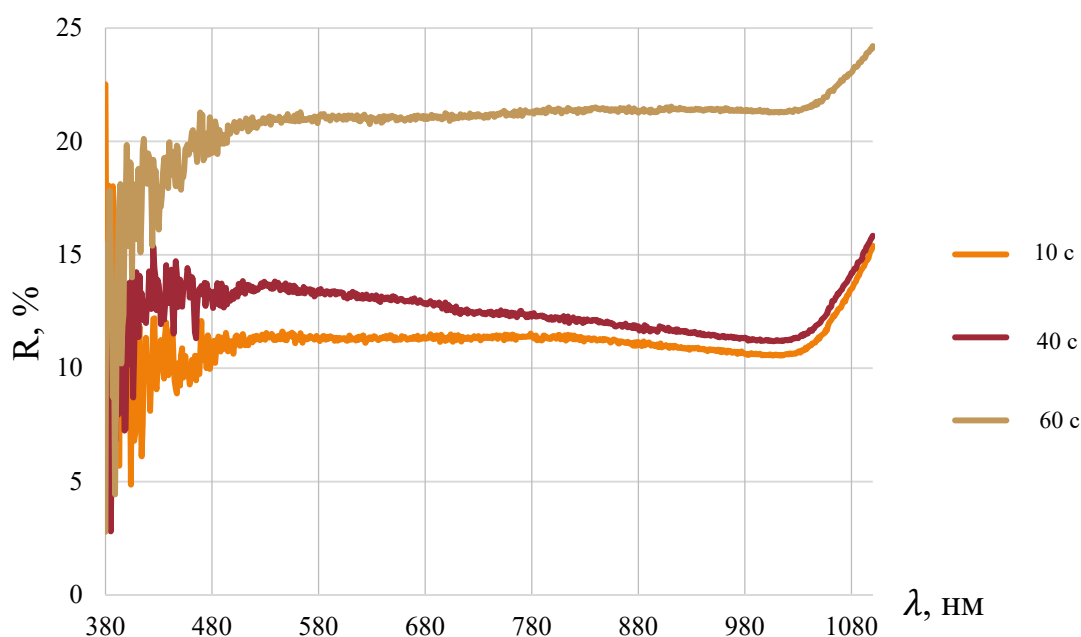


Рисунок 2.9 – Вплив часу травлення I етапу на спектри відбивання зразків при тривалості II етапу 90 хв

Аналізуючи рис. 2.9 можна сказати, що найкращий результат показує зразок, який 10 с оброблявся на першому етапі, а саме: відсоток відбитих променів в порівнянні зі зразком, який 40с оброблявся на першому етапі, менший на 2%, а зі зразком, який 60с оброблявся на першому етапі, на 10 % при тих же довжинах хвиль. Якщо співставити одержаний результат зі структурними дослідженнями, то можна зробити висновок, що при збільшенні тривалості першого етапу до 60 с на поверхні кремнію формується дендритна структура срібла, яка, очевидно, збільшує відбивання світла, а отже, погіршує відбивальні властивості кремнієвої поверхні.

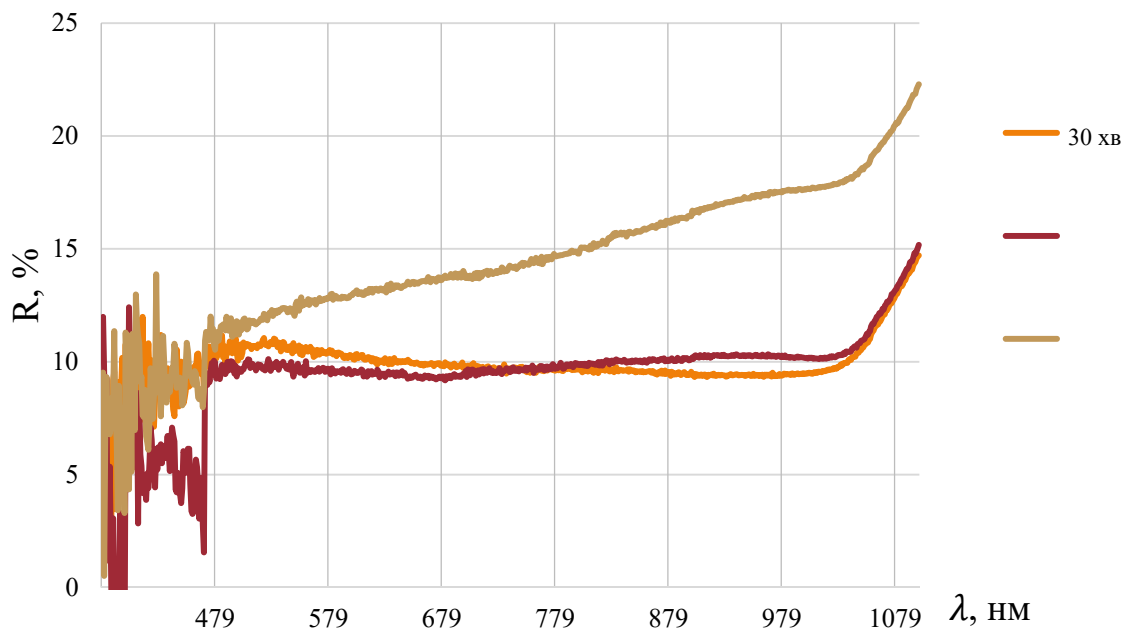


Рисунок 2.10 – Вплив часу травлення II етапу на спектри відбивання зразків при тривалості I етапу 20 с

Рис. 2.10 демонструє спектри відбивання зразків з тривалістю другого етапу 30, 90 та 150 хв, у яких час осадження на першому етапі для всіх становив 20 с. Зразки, які оброблялись 30 та 90 хв, відрізнялися за відбивальними властивостями не суттєво, а саме різниця була 0,6% на користь другого зразку. А зразок, який оброблявся, 150 хв показав значно гірші результати, а саме: на 3,5% коефіцієнт відбивання у нього є вищим, аніж для інших зразків. Отже, можна зробити

2.3.3. Вплив виду травника для видалення пористого шару після процесу МСХТ на спектри відбивання світла від кремнієвої поверхні. На рис. 2.12 наведені оптичні спектри відбивання кремнієвих пластин після процесу МСХТ без обробки та з обробкою в кислотному (на основі оцтової кислоти) та лужному (на основі гідроксиду натрію) травниках за однакових режимів травлення.

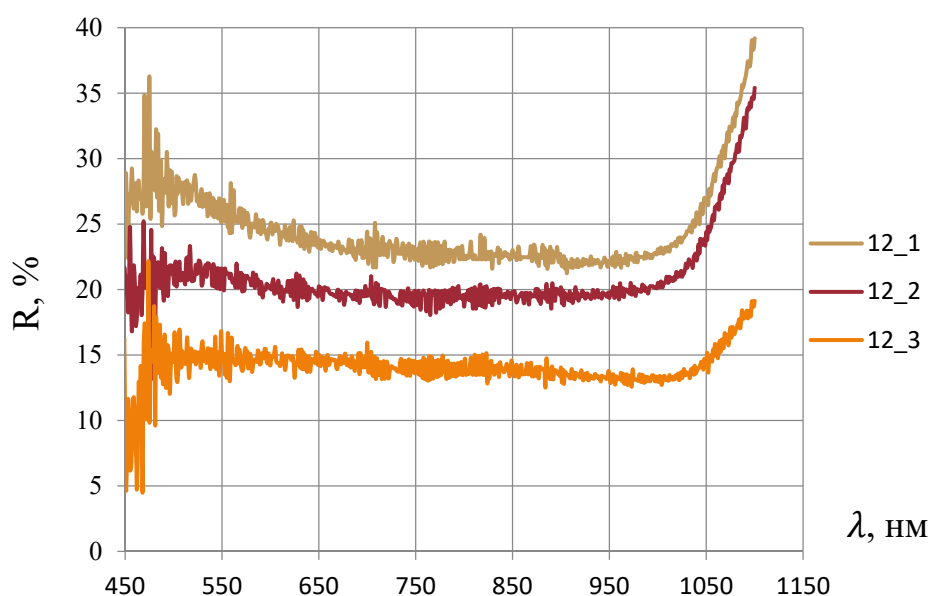


Рисунок 2.12 – Вплив виду травника для видалення пористого шару на кремнієвій пластині після МСХТ на спектри відбивання

Аналізуючи рис.2.12 стає зрозуміло, що найменший відсоток відбитого світла від поверхні кремнієвої пластини спостерігається для зразку без її обробки в травниках після МСХТ. Обробка кремнієвих пластин у кислотному та лужному травниках призводить до зростання відбивання світла від поверхні на 5 – 8 %, що, очевидно, збільшуватиме оптичні втрати на відбивання ФЕП, виготовленого на основі даної пластини.

2.3.4. Вплив концентрації ІРА в розчині для другого етапу процесу МСХТ на спектри відбивання світла від кремнієвої поверхні. На рис. 2.13 наведені оптичні спектри відбивання кремнієвих пластин після процесу МСХТ з додаванням ізопропілового спирту та без нього в однакових режимах травлення.

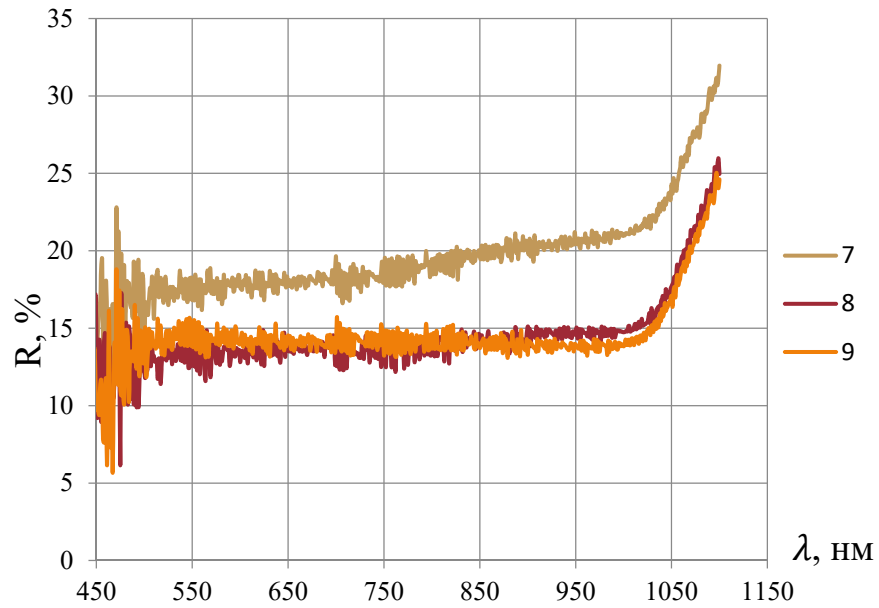


Рисунок 2.13 – Вплив концентрації IPA в розчині для другого етапу процесу МСХТ кремнієвої пластини на спектри відбивання

Зразок, виготовлений в процесі МСХТ без додавання IPA в другий розчин, показує максимальне відбивання світла на рівні 20%, що є на 6-7% більшим, аніж для зразків з додаванням IPA. Причому на спектрах відбивання відсутня залежність величини відбивання сонячного світла від кремнієвої поверхні від концентрації IPA.

3. ВИКОРИСТАННЯ МАСИВУ КРЕМНІЄВИХ НАНОНИТОК ДЛЯ СИНТЕЗУ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

3.1. Технологічний маршрут виготовлення сонячних елементів на основі кремнієвих нанониток

Послідовність технологічних операцій, яка використовувалась при виготовленні сонячних елементів, в даній роботі була наступна:

1) Метало-стимульоване хімічне травлення кремнієвих пластин. Першим технологічним етапом була попереднє хімічне очищення та подальший процес травлення кремнієвих пластин з метою створення на поверхні масиву наноструктур. Опис технології МСХТ наведено в підрозділі 2.1. Технологічна карта синтезу наноструктурованих кремнієвих пластин методом МСХТ, які далі використовувались для синтезу ФЕП, наведені у табл.3.1.

2) Видалення залишків шару Ag. Для цього зразки розміщали на 1 год в концентровану азотну кислоту з наступним кип'ятінням у розчині складом $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1:1:4), протягом 10 хв при температурі 75°C . Завершувався процес видалення срібла з поверхні кремнієвої пластини зануренням на 30 с у 5%-розчин HF.

3) Дифузія фосфору. Дана технологічна операція здійснювалась на установці СДОМ 3М з рідкого джерела. Температурний режим загрузки – 750°C . Режим загонки – 790°C протягом 6хв. Розходи газів: азот – 200 л/год, кисень 5 л/год, азот через дифузонт 20 л/год на протязі 6 хв. Розгонка відбувалась при 830°C , 200л/год азоту протягом 20 хв. Температурний режим вигрузки – 750°C . Для запобігання дифузії з двох сторін, зразки було розміщено на пластині кремнію. На кремнієвих пластинах після дифузії були одержані наступні характеристики: глибина дифузії – 0,2 мкм, поверхнева концентрація $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, поверхневий опір $0,75 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Далі було знято ФСС в 5%-розчині HF протягом 30 с з наступною промивкою у деіонізованій воді.

Таблиця 3.1 – Технологічна карта синтезу наноструктурованих кремнієвих пластин методом МСХТ

№	Тип підкладки	t_1 , с	t_2 , хв	AgNO ₃ , мг	H ₂ O ₂ , мл
1 _б	КЕФ-3	20	30	68	0.8
2 _б	КДБ-1	25	30	68	0.8
3 _б	КДБ-10	20	30	68	0.8
4 _б	КЕФ-3	20	90	68	0.8
5 _б	КДБ-1	25	90	68	0.8
6 _б	КДБ-10	20	90	68	0.8
7 _б	КДБ-10	10	45	68	0.8
9 _б	КДБ-1	20	150	68	0.8
12 _б	КДБ-1	10	30	68	0.8
14 _б	КДБ-1	40	30	68	0.8
16 _б	КДБ-1	60	30	68	0.8
18 _б	КДБ-1	20	30	68	0.4
19 _б	КДБ-1	20	90	68	0.4
20 _б	КДБ-1	20	150	68	0.4
24 _б	КДБ-1	20	90	34	0.8
25 _б	КДБ-1	60	90	34	0.8

4) Нанесення тильного контакту. Суцільна плівка тильного контакту осаджувалась на установці Катод 1М методом магнетронного розпилення алюмінієвої мішені. Режим осадження: тиск аргону $3 \cdot 10^{-7}$ мм. рт. ст. при напрузі на мішені в 400 кВ, $I = 4$ А, протягом 40 хв. Товщина одержаного шару Al становила 1,5 мкм. Після осадження проводився відпал тильного контакту в печі СДОМ при 650°C в атмосфері інертного газу азоту з розходом 200 л/год.

5) Нанесення фронтального контакту. Для формування точкової фронтальної контактної системи використовувались маски, виготовлені з фольги, через які здійснювалось осадження двохшарової металевої структури Ti/Ni. Для

цього використовувався метод електронно-променевого осадження на установці УВН-74Р-3. Режими осадження Ti: тиск камери 10^{-5} мм. рт. ст., прискорююча напруга 13кВ, $I = 120\text{mA}$, протягом 3 хв. Режими осадження Ni: тиск камери 10^{-5} мм. рт. ст., прискорююча напруга 13кВ, $I = 200\text{mA}$, протягом 20 хв. Температура осадження обох шарів становила 150°C . Товщина осадженого фронтального металевого контакту становила близько $0,3 - 0,5$ мкм.

6) Нанесення провідного покриття ІТО. Осадження плівки ІТО на фронтальну поверхню кремнієвого ФЕП відбувалося методом реактивно-магнетронного розпилення мішені складу In:Sn (92,5:7,5). Режими осадження: $I=750\text{mA}$, $U=55\text{V}$, $T=120^{\circ}\text{C}$, $p=10^{-3}$ мм рт ст, в атмосфері Ar:O₂ (70:30). Товщина одержаних плівок становила близько 80 нм.

7) Розділення кремнієвої пластини на окремі зразки. Надалі зразки нарізалися за допомогою скрайбера Алмаз 1М на шматочки розмірами $0,5*0,5$ см.

3.2 Дослідження впливу структурних особливостей синтезованих наноструктур на фотоелектричні властивості приладів.

Для одержаних зразків сонячних елементів були проведені вимірювання фотоелектричних характеристик під імітатором сонячного випромінювання спектру АМ-1,5. Для зразків було проведено вимірювання струму короткого замикання ($I_{\text{кз}}$) та напруги розімкнутого кола ($U_{\text{рк}}$), а також було знято навантажувальні вольт-амперні характеристики (ВАХ). Результати вимірювань продемонстровано на рис.3.2 – 3.8 та зведено до табл.3.2.

Вимірювання $I_{\text{кз}}$ та $U_{\text{рк}}$ проводилися за допомогою електричної схеми для дослідження фото-ЕРС та струму короткого замикання, що наведена на рис. 3.1, а (перемикач у положенні 1 та 2 відповідно) і навантажувальної ВАХ сонячного елемента – на рис. 3.1, б. Позначення на схемі: D – досліджуваний зразок (сонячний елемент); A – амперметр (В7-35); V – вольтметр (Mastech MAS830); R – магазин опорів (Р-33); $h\nu$ – імітатор сонячного випромінювання (дві лампи BRILUX В-7 типу КГ 220-500, рознесені на відстань 150 ± 10 мм). Величина

освітленості зразків контролювалась люксометром цифровим LX1010BS з похибкою $\pm 10\%$.

Під час вимірювання досліджувані зразки сонячних елементів розміщались на водоохолоджуваному столику забезпечуючи стандартну температуру досліджень – $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В роботі вивчався вплив технологічних умов травлення кремнієвих пластин методом МСХТ (тип провідності підкладки, тривалість та концентрація базових компонентів у розчинах на першому та другому етапі) на фотоелектричні характеристики сонячних елементів на їх основі.

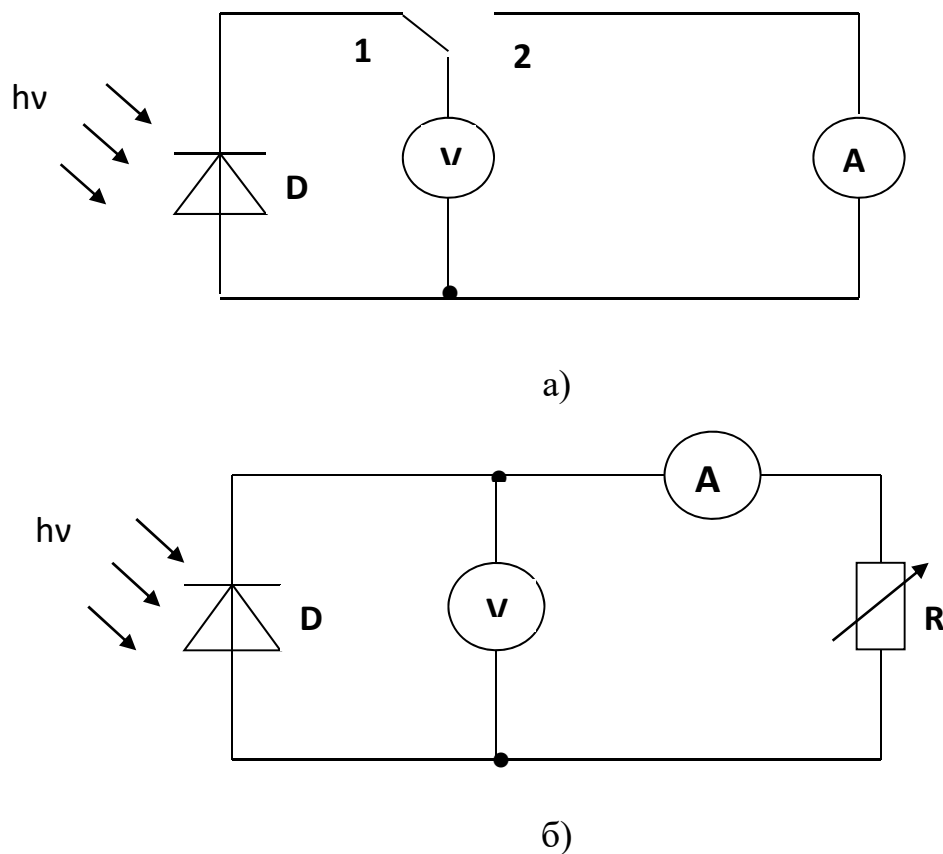


Рисунок 3.1 – Електрична схема для вимірювання фотоелектричних характеристик сонячних елементів: а) фото-ЕРС та струму короткого замикання; б) навантажувальної ВАХ

1. Вплив типу підкладки. В роботі досліджувалися зразки на кремнієвих пластинах КЕФ-3, КДБ-1 та КДБ-10. На КЕФ-3 не спостерігається фотоелектричний ефект, бо при дифузії фосфору утворюється $n\text{-}n^+$ ізотипний

перехід. На КДБ-10 та КДБ-1 формується р-n перехід і тому спостерігається фотоелектричний ефект, величина якого залежить від технологічних режимів травлення кремнієвих пластин.

При порівнянні КДБ-1 та КДБ-10 видно, що для структур на КДБ-1 спостерігається дещо вищий $J_{кз}$: $15,84 \text{ мА/см}^2$ проти $14,08 \text{ мА/см}^2$, при $U_{рк}$ майже одного рівня (близько 525мВ) (рис 3.2 та табл.3.2).

Таблиця 3.2 – Фотоелектричні параметри сонячних елементів на основі масиву кремнієвих нанониток, синтезованих в різних режимах методом МСХТ

№	Тип підкладки	t_1 , с	t_2 , хв	AgNO_3 , мг	H_2O_2 , мл	$U_{рк}$, мВ	$J_{кз}$, мА/см^2
1 _б	КЕФ-3	20	30	68	0.8	7,6	1,04
2 _б	КДБ-1	25	30	68	0.8	549	15,84
3 _б	КДБ-10	20	30	68	0.8	541	14,08
4 _б	КЕФ-3	20	90	68	0.8	11,6	0,48
5 _б	КДБ-1	25	90	68	0.8	229	1,28
6 _б	КДБ-10	20	90	68	0.8	494	12,16
7 _б	КДБ-10	10	45	68	0.8	531	17,32
9 _б	КДБ-1	20	150	68	0.8	512	12,48
12 _б	КДБ-1	10	30	68	0.8	529	20,88
14 _б	КДБ-1	40	30	68	0.8	548	24,68
16 _б	КДБ-1	60	30	68	0.8	551	25,8
18 _б	КДБ-1	20	30	68	0.4	519	28,92
19 _б	КДБ-1	20	90	68	0.4	541	17
20 _б	КДБ-1	20	150	68	0.4	521	13,8
24 _б	КДБ-1	20	90	34	0.8	509	6,76
25 _б	КДБ-1	60	90	34	0.8	539	15,6

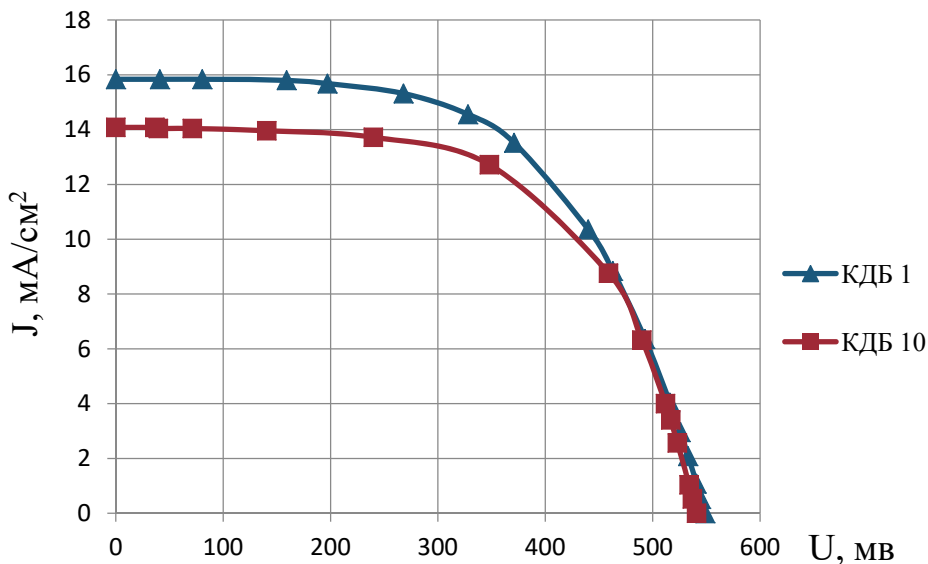


Рисунок 3.2 – Навантажувальні ВАХ зразків сонячних елементів в залежності від типу підкладки – КДБ-1 та КДБ-10

2. Вплив тривалості другого етапу. Для стандартної концентрації розчинів кращою буде тривалість другого етапу 30 хв, аніж 90 хв для КДБ-10, а для КДБ-1 краще 30 хв, аніж 150 хв. Тобто в будь-якому разі менший час травлення пластини на другому етапі МСХТ є оптимальним для синтезу сонячних елементів. При цьому зменшуючи час травлення для структур на КДБ-1, $J_{кз}$ збільшується на 3 mA/cm^2 , а $U_{рк}$ на 35 мВ (рис. 3.3 та табл.3.2).

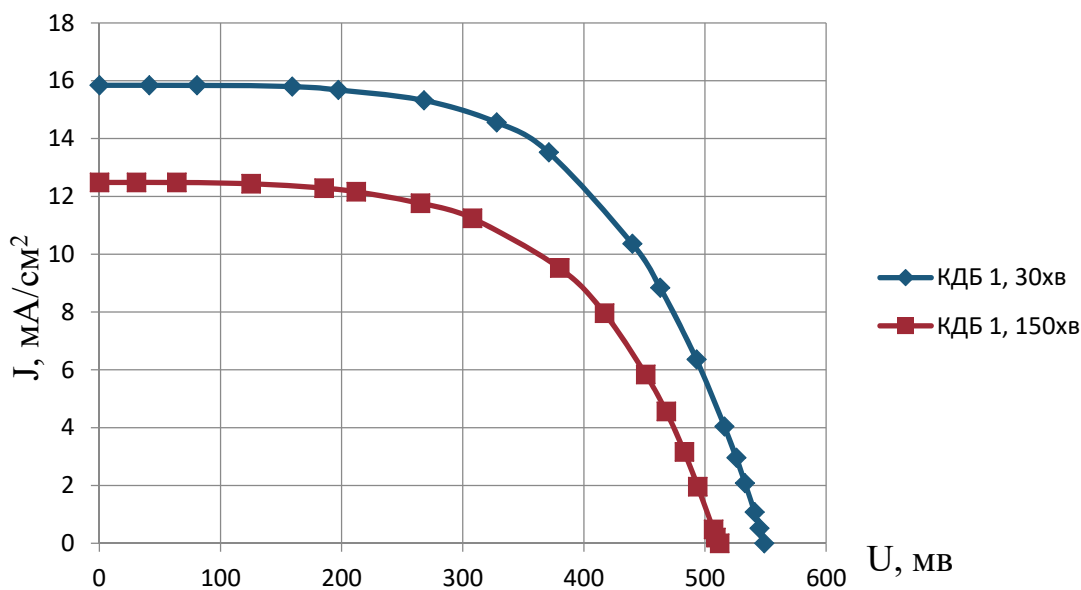


Рисунок 3.3 – Навантажувальні ВАХ зразків сонячних елементів в залежності від тривалості другого етапу для стандартної концентрації розчинів – 30 та 150 хв

Для нестандартної концентрації другого розчину в процесі МСХТ (H_2O_2 в 2 рази менше, аніж в стандартному розчині) також підвищені значення густини струму короткого замикання спостерігаються при часі травлення на другому етапі 30 хв, аніж при часі 90 та 150 хв (на $9\text{mA}/\text{cm}^2$ та $15\text{mA}/\text{cm}^2$ відповідно). $U_{\text{рк}}$ дещо вища при часі травлення на другому етапі 90хв (на 20мВ) (рис.3.4 та табл.3.2).

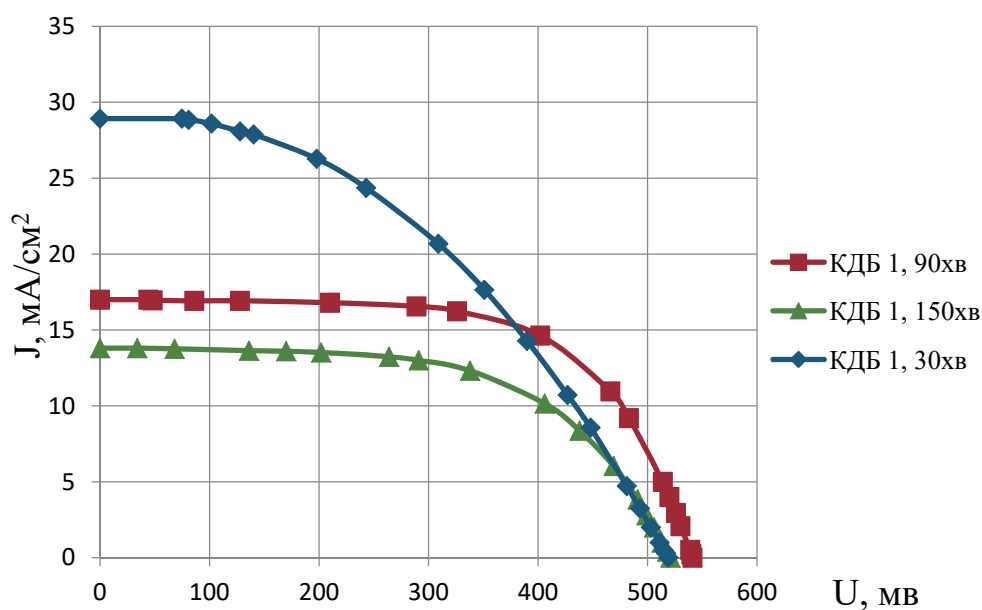


Рисунок 3.4 – Навантажувальні ВАХ зразків сонячних елементів в залежності від тривалості другого етапу для нестандартної концентрації розчинів – 30,90 та 150хв

3. Вплив тривалості першого етапу. При стандартній концентрації розчинів в процесі МСХТ тривалість першого етапу в 10 с однозначно погіршує фотоелектричні характеристики сонячних елементів ($J_{\text{кз}}$ зменшується на $5\text{mA}/\text{cm}^2$, а $U_{\text{рк}}$ – на 20мВ). При цьому тривалість першого етапу в 40 та 60 с практично здійснюють однаковий вплив на навантажувальну ВАХ ФЕП (рис.3.5 та табл.3.2).

При нестандартній концентрації розчину першого етапу (в два рази менше AgNO_3) тривалість першого етапу в 40с набагато покращує струм короткого замикання, аніж тривалість першого етапу в 20с ($J_{\text{кз}}$ збільшується на $9\text{mA}/\text{cm}^2$, а $U_{\text{рк}}$ – на 30мВ) (рис. 3.6 та табл.3.2).

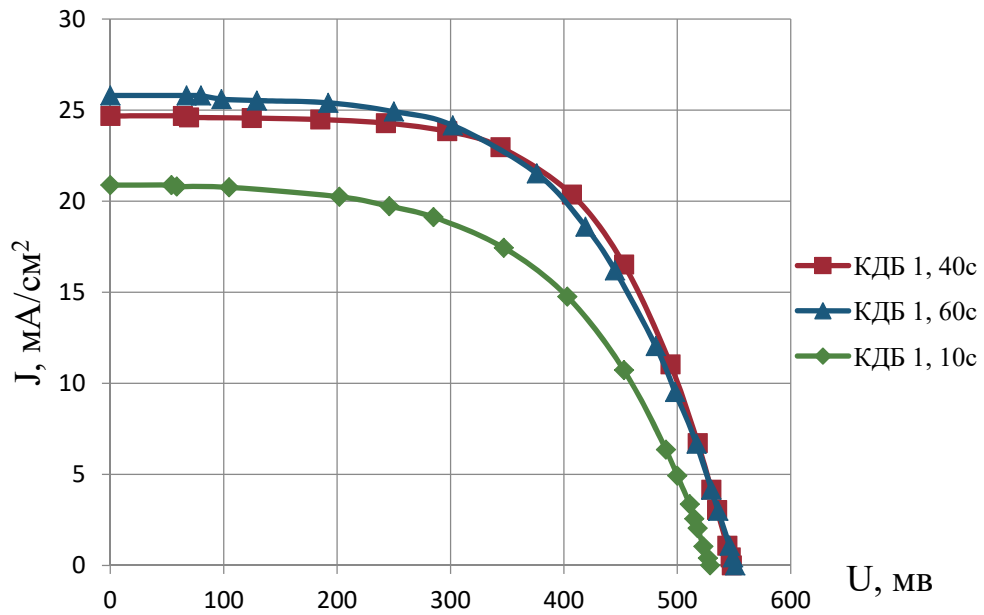


Рисунок 3.5 – Навантажувальні ВАХ зразків сонячних елементів в залежності від тривалості першого етапу для стандартної концентрації розчинів – 10, 40 та 60 с

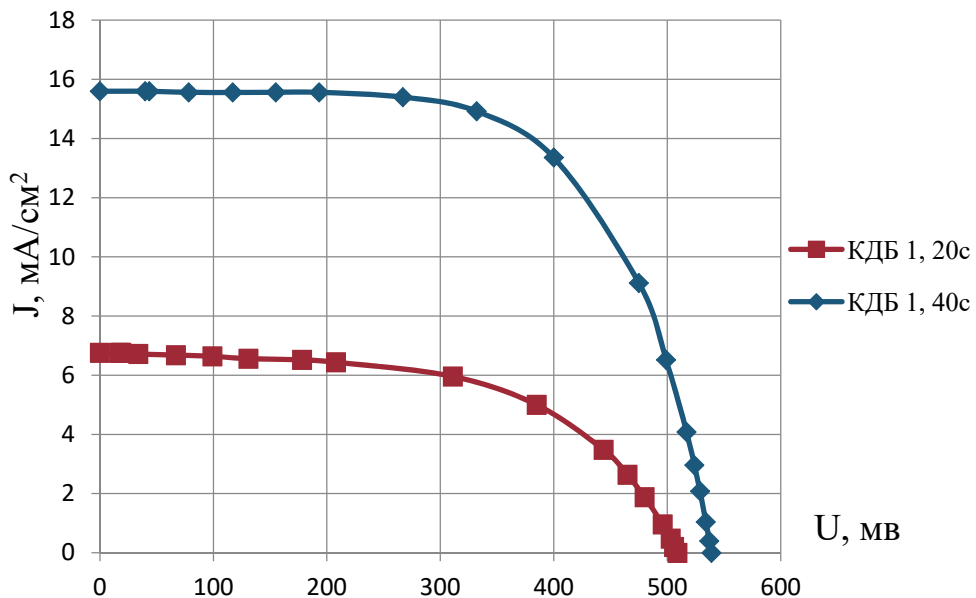


Рисунок 3.6 – Навантажувальні ВАХ зразків сонячних елементів в залежності від тривалості першого етапу для нестандартної концентрації розчинів – 20 та 40 с

4. Вплив концентрації першого та другого розчинів. Вдвічі менший вміст H_2O_2 на другому етапі МСХТ призводить до покращення $J_{кз}$. При тривалості другого етапу в 30 хв відмінність складає 13 mA/cm², а при тривалості 150 хв –

1мА/см² (рис. 3.7 та табл.3.2). При цьому напруга розімкненого кола практично не залежала від концентрації розчину на другому етапі.

Вплив вмісту AgNO₃ на фотоелектричні характеристики сонячних елементів достеменно встановлено не було, оскільки в роботі було виготовлено мало зразків цієї серії. Попередні отримані результати свідчать про те, що вдвічі менший вміст AgNO₃ на першому етапі МСХТ призводить до покращення фотоелектричних характеристик.

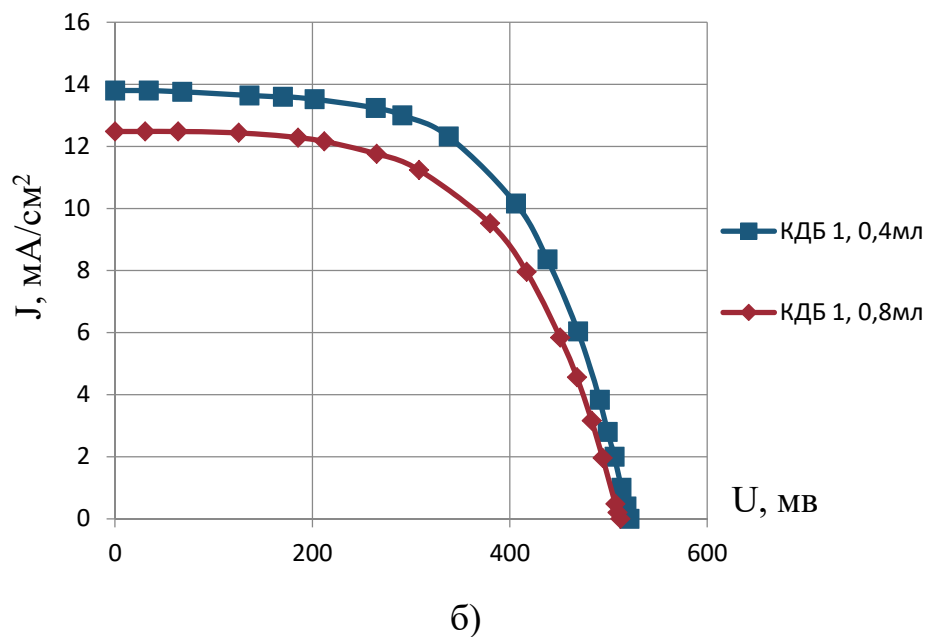
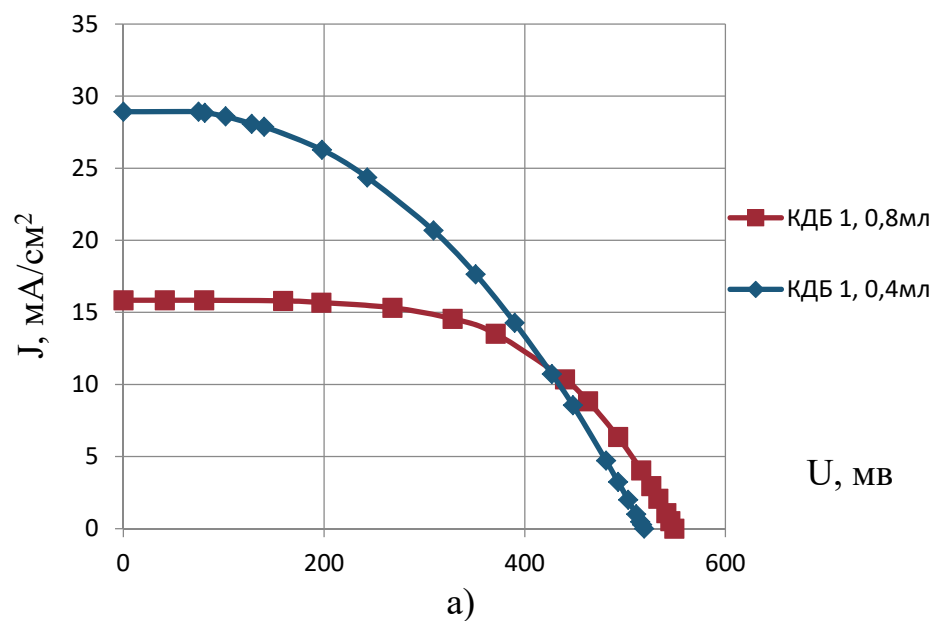


Рисунок 3.7 – Навантажувальні ВАХ зразків сонячних елементів в залежності від концентрації H₂O₂ в розчині на другому етапі при часі травлення 30 хв (а) та 150хв (б) – 0,4 та 0,8мл

5. Аналіз режимів травлення, що забезпечує покращені фотоелектричні характеристики порівняно зі зразками без кремнієвих нанониток. На рис. 3.8 продемонстровано відмінність навантажувальних ВАХ зразків ФЕП, на поверхні яких були синтезовані масиви кремнієвих нанониток методом МСХТ, від зразку без здійснення операції МСХТ (за відсутності наностовпчиків).

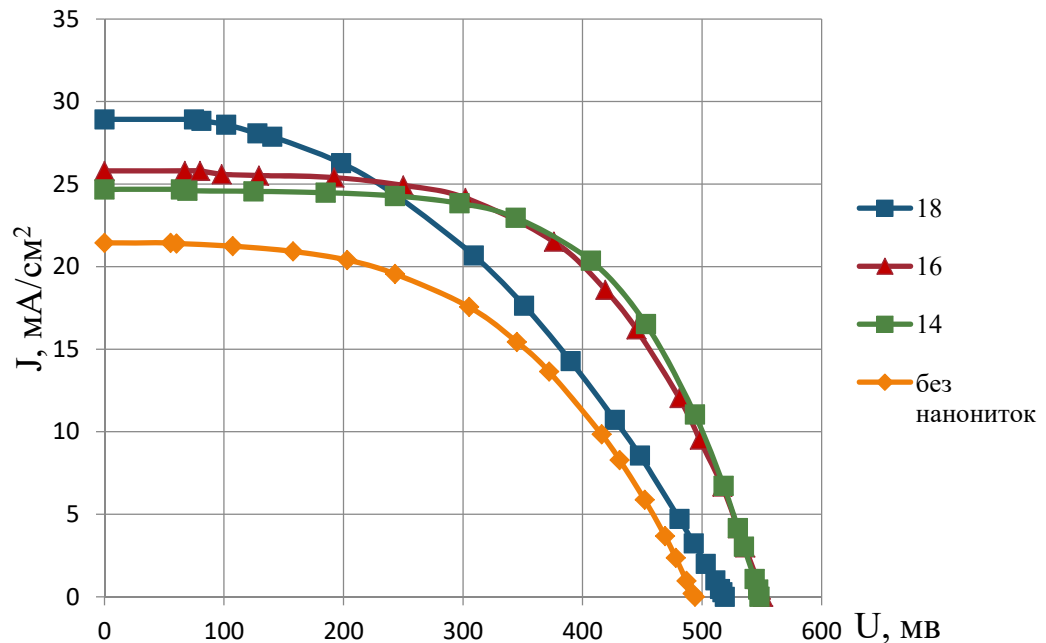


Рисунок 3.8 – Навантажувальні ВАХ зразків сонячних елементів з кремнієвими нанонитками, синтезованих в оптимальних технологічних режимах

При цьому до оптимальних технологічних режимів синтезу масиву кремнієвих нанониток методом МСХТ з точки зору максимального покращення фотоелектричних характеристик сонячних елементів на їх основі слід віднести наступні: для стандартної концентрації розчинів тривалість першого/другого етапу МСХТ має становити 40 – 60 с / 30 хв, для нестандартної концентрації розчину на другому етапі МСХТ (в 2 рази менша концентрація перекису водню) – 20 с / 30 хв. Одержані закономірності в цілому узгоджуються зі структурними та оптичними дослідженнями, наведеними вище. Так, мінімальне відбивання сонячного світла від поверхні кремнієвої пластини з масивом нанониток спостерігається за тривалості першого/другого етапу МСХТ 40 с / 30 хв для стандартної концентрації розчинів та 20 с / 30 хв для нестандартної концентрації

розчину на другому етапі МСХТ (в 2 рази менша концентрація перекису водню). Єдина неузгодженість оптичних та фотоелектричних вимірювань спостерігається за тривалості першого етапу в 60 с, що пояснюється формуванням дендритної структури срібла на поверхні кремнієвої пластини після МСХТ за цих умов (тому відбивання спостерігається значне), яка проте видаляється перед формуванням структури ФЕП (тому фотоелектричні характеристики зазнають значного покращення).

4. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ НА ОСНОВІ МАГІСТЕРСЬКОЇ ДИСЕРТАЦІЇ

4.1 Опис ідеї проекту

Таблиця 4.1 – Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Використання методу МСХТ для отримання якісних та економних шляхів виготовлення сонячних елементів, що приведе до зменшення витрат на виробництво.	1. Травлення поверхні	Покращення стандартного хімічного процесу
	2. Зменшення витрат сировини	Контроль росту наноструктур
	3. Використання з новим поколінням СЕ	Високий ККД
	4. Покращення партійного виробництва	Використання на ринку компаній масового виробництва СЕ

Таблиця 4.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів				W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
		Мій проект	Конкурент1	Конкурент2	Конкурент3			
1.	Економічні	165 у.о.	351 у.о.	250 у.о.	413 у.о.			+
2.	Призначення	Метод травлення кремнію з високим аспектним співвідношенням	Метод травлення кремнію з високим аспектним співвідношенням	Метод травлення кремнію з високим аспектним співвідношенням	Метод травлення кремнію з високим аспектним співвідношенням		+	

3.	Надійності	Низька ймовірність невдалого проходження реакції	Метод містить дрібні недоліки	Надійний метод	Термін дії, стабільний результат масового використання	+		
4.	Технологічні	Не потребує спеціальних умов проведення	Потребує середовища з чітко фіксованою температурою	Потребує середовища з чітко фіксованою температурою	Потребує постійного контролю проходження реакції			+
5.	Ергономічні	Метод дуже простий в реалізації	Метод дуже простий в реалізації	Метод дуже простий в реалізації	Потрібно мати дуже високу кваліфікацію для проведення процесу		+	
6.	Органолептичні	-	-	-	-		+	
7.	Естетичні	Зручна та зрозуміла послідовність дій	Зручна та зрозуміла послідовність дій	Зручна та зрозуміла послідовність дій	Складний та застарілий		+	
8.	Транспортабельності	-	-	-	-		+	
9.	Екологічності	Потребує утилізації хімічних речовин після	Потребує утилізації хімічних речовин після	Потребує утилізації хімічних речовин після	Потребує утилізації хімічних речовин після		+	

		процесу травлення	процесу травлення	процесу травлення	процесу травлення			
10.	Безпеки	Безпечно	Безпечно	Безпечно	Небезпечно		+	

4.2 Технологічний аудит ідеї проекту

Таблиця 4.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1.	Процес двоетапного травлення кремнія для сонячних елементів	Осадження срібла	Наявна, утворює на поверхні сітку з металу.	Доступна.
		Хімічне травлення	Наявне, при травленні сітка опускається в площину пластини та утворює	Доступна.
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: Хімічна реакція у розчинах (AgNO_3 та H_2O_2)				

4.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Таблиця 4.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	3
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	6750
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Немає
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Робота з хімічним обладнанням
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	250

Ринок є привабливим для входження.

Таблиця 4.5 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
	Контроль росту структур, що впливають на ККД СЕ	Державні установи мікро-електронних виробів, приватні підприємства.	Поведінку клієнта формує ринок СЕ та витрати на матеріали для їх синтезу, особливості купівлі та експлуатації товару полягають у техніці безпеки та продажу суб'єктам промислової діяльності.	Товар має застосовуватися в фабричному виробництві та бути економічно вигідним.

Таблиця 4.6 – Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Наявність кваліфікованих кадрів	Продукт є наукоємким тому потрібні люди з певними навичками та використанням хім. захисту	Пошук персоналу у науково-дослідних інститутах та організаціях
2.	Потреба в ресурсах	Для створення продукту потрібне хіміко-технічне забезпечення та наявність доступу до хімічних речовин	Укладання договорів з державними структурами для фінансування та надання можливостей для тестування продукту

Таблиця 4.7 – Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Конкуренція	Спонукає розробляти і виробляти нові продукти, знижувати витрати їх виробництва і вартість, розширення області покращення СЕ	Використання з іншими продуктами даної області та ускладнення функціональної наповненості товару
2.	Попит	Існування стійкого попиту означає, що більшість клієнтів зацікавлені у введенні інновацій у сфері ФВ	Рекламна діяльність, просування товару у інтернеті

Таблиця 4.8 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Вказати тип конкуренції олігополія, нецінова	На ринку присутня невелика кількість фірм, які займаються виробництвом сонячних елементів, але їхні методи застарілі	Підвищувати якість товару за рахунок використання передових розробок і досліджень хім. реакцій з кремнієвим матеріалом та залучення кваліфікованого персоналу
2. За рівнем конкурентної боротьби інтернаціональний	Місцезнаходження фірм не обмежується територіально; лабораторії та офіси розміщено у різних країнах в залежності від поставок	Створювати веб-сайт компанії, укладати договори поставок хім. реагентів більш дешевших виробників
3. За галузевою ознакою внутрішньогалузева	Економічна боротьба між різними товаровиробниками, які діють в одній галузі економіки, виробляють і	Слідкувати за продуктами конкурентів

	реалізують однакові товари, що задовольняють одну й ту саму потребу, але мають відмінності у виробничих затратах, якості, ціні, тощо.	
4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-видова	Конкуренція між товарами одного виду	Покращувати якість товару
5. За характером конкурентних переваг - цінова	Передбачає продаж продукції за більш низькими цінами, ніж конкуренти.	Продавати товар за низькою ціною.
6. За інтенсивністю - марочна	Боротьба носить явно виражений марочний характер, велике значення набуває брендинг	Реклама товару, створення символіки продукту

Таблиця 4.9 – Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
Складові і аналізу	“Solarlab”, “Sunenergy”, “Галина”	Немає	Товар продається безпосередньо розробникам	Вимоги до якості (відсоток розпізнавання 99)	Замінників немає
Висновки	Інтенсивність досить висока, бо продукт є наукоємким і тому не кожна фірма здатна розробити такий продукт.	Немає	Постальники не диктують умови роботи на ринку	Товар має бути якісним та дешевим	Обмежень немає

Для того, щоб бути конкурентоспроможним на ринку для розробки товару потрібно залучати висококваліфікованих спеціалістів у галузі науки та програмування.

Таблиця 4.10 – Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1.	Ступінь задоволення потреб користувача.	Продукт має мати інтуїтивно зрозумілу інструкцію для використання та утилізації, щоб персонал міг без зайвих зусиль та загроз використовувати хімікати.
2.	Якість розробки з точки зору оптимальності показників надійності	Продукт має видавати стабільно високий якісну структуру на поверхні.
3.	Наявність наукових ресурсів	Для створення високоякісного та стабільно працюючого процесу травлення потрібні науковці, які здатні технічно грамотно поставити задачу, описати хіміко-фізично процеси та моделювати процес.
4.	Економічний (ціна товару)	Ціна товару не має бути занадто висока, щоб знайти потенційних покупців та сформувати імідж фірми.

Таблиця 4.11 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів-конкурентів у порівнянні з “Solarlab”						
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
1.	Ступінь задоволення потреб користувача.	12					+		
2.	Якість розробки з точки зору оптимальності показників надійності	16						+	
3.	Наявність наукових ресурсів	20							+
4.	Економічний (ціна товару)	11		+					

Таблиця 4.12 – SWOT- аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: економічна (ціна товару).	Слабкі сторони: відсутні.
Можливості: знижувати витрати на виробництво продукції, покращувати якість продукту; формування попиту у користувачів за рахунок рекламної діяльності.	Загрози: потрібно знайти людей з певними навичками і знаннями і запропонувати вигідні умови для співпраці до того як це зроблять конкуренти; технічне забезпечення та певні умови для тестування працездатності продукту.

Таблиця 4.13 – Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1.	Дослідження поведінки споживачів, пошук наукових ресурсів, розробка програмного забезпечення, створення реклами, взаємодія з органами інтернаціонального менеджменту та ринку збуту для перевірки працездатності хімічного реагенту	95 %	4 роки
2.	Дослідження поведінки споживачів, пошук інвесторів, пошук наукових ресурсів, створення лабораторного обладнання та його закупівля, тестування	80%	5 роки

Обрано альтернативу № 1.

4.4 Розроблення ринкової стратегії проекту

Таблиця 4.14 – Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1.	Державні фабрики, світові компанії з виробництва ФЕП	Готові	Високий	Висока	Середня
2.	Приватні підприємства	Готові	Високий	Висока	Середня
Які цільові групи обрано: обрано цільову групу №1 та №2.					

Таблиця 4.15 – Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку*
1.	1	За рахунок великих можливостей по об'ємах збуту товарів (портфеля укладених контрактів на постачання) і продуктивності підприємство може добитися менших витрат	Витрати на виробництво та закупівлю продуктів	Стратегія лідерства на витратах
2.	2	Надання товару важливих з точки	Формування попиту у	Стратегія диференціації

		зору споживача відмінних властивостей, які роблять товар відмінним від товарів конкурентів. Така відмінність може базуватися на об'єктивних або суб'єктивних, відчутних і невідчутних властивостях товару бути реальною або уявною.	користувачів за рахунок спеціальної вузько-запатентованої функціональності та високої якості товару	
--	--	---	---	--

Обрано стратегію лідерства на витратах.

Таблиця 4.16 – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки*
1.	Ні	Так	Ні	Становлення лідером

Таблиця 4.17 – Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартап-проекту	Вибір асоціацій, які мають сформулювати комплексну позицію власного проекту (три ключових)
1.	Відсоток	Лідерства	Низька ціна,	Оптимальне співвідношення

відворюваності у партійному виробництві 99, високий відсоток при роботі з різними типами кремнію	на витратах.	проста та інтуїтивно зрозумілий інструкція використання, базовий результат та можливість пристосування продукту у цілях компанії покупця.	ціна/якість, наукоємність, співпраця.
--	--------------	---	---------------------------------------

4.5 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Таблиця 4.18 – Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1.	Високий відсоток відтворюваності отримання якісної (однорідність/висота) текстури кремнієвих поверхні	Швидкий час процесу травлення та менший діапазон похибки хім. реакції	Інтуїтивно зрозуміла інструкція використання та утилізації, висока швидкодія
2.	Надійність	Використання хімікатів довгого часу зберігання	Нестабільність процесу при зміні та коливаннях температури та складових розчину травлення

Таблиця 4.19 – Опис трьох рівнів моделі товару

Рівні товару	Сутність та складові		
I. Товар за задумом	Метод травлення кремнію для покращення морфології та вплив на ККД СЕ.		
II. Товар у реальному виконанні	Властивості/характеристики	М/Нм	Вр/Тх /Тл/Е/Ор
	1. Функціонування у розчинах текстурування з наявністю (AgNO_3 та H_2O_2)	М	
	2. Низька ціна 165 у.о.	М	
	3. Використання алгоритмів корекції результату.	М	
	4. Хімікати зручні у	М	

	використанні не потребує додаткових процедур окрім розчинення. 5. Безпечно для використання але при дотриманні умов техніки безпеки для хім. матеріалів	М М	
	Якість: відсоток відворюваності високоякісної структури 99		
	Марка: "МАСЕХ"		
III. Товар із підкріпленням	До продажу: гарантія, надання кредиту.		
	Після продажу: доставка, обслуговування, утилізація.		
За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: закодований програмний ключ, захист інтелектуальної власності.			

Таблиця 4.20 – Визначення меж встановлення ціни

№ п/п	Рівень цін на товари-замінники	Рівень цін на товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
	-	300 – 1100 у.о.	250000 у.о. і вище	150 – 1000 у.о.

Таблиця 4.21 – Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
	Замовлення товару на сайті або безпосередньо у розробників	Встановлення контакту, інформування, поділ, зберігання, сортування	Канал нульового рівня	Виробник безпосередньо збуває продукцію покупцям

Таблиця 4.22 – Концепція маркетингових комунікацій

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
	Використання товару у масових виробничих процесах	Прямі - канал комунікації, коли інформація передається безпосередньо від інформатора до інформованої особи	Низька ціна, проста та зрозуміла інструкція використання. утилізація не спричиняє летальної загрози для людського організму	Поширення знань про підприємство, підтримання позитивних емоцій у осіб, що придбали товар, поширення відомостей про сервіс, демонстрація солідарності підприємств, безумовного виконання взятих на себе зобов'язань; інформація про випробування товару.	Звернення засноване на відмінностях між рекламованим товаром і тим, що пропонують конкуренти. Звернення ґрунтується на тому чи іншому мотиваційному підході, покликано впливати на споживчі переваги покупців - наприклад, функціональну перевагу.

ВИСНОВКИ

Під час виконання магістерської дисертації було здійснено літературний огляд можливих механізмів синтезу наноструктур методом МСХТ і різновидів конструкцій ФЕП на їх основі.

В експериментальній частині роботи методом МСХТ було синтезовано масив кремнієвих наноструктур на поверхні кремнієвої пластини та ФЕП на їх основі, а також встановлено оптимальні технологічні режими травлення кремнієвих пластин з точки зору мінімального коефіцієнта відбивання та максимальних фотоелектричних характеристик сонячних елементів.

При цьому до оптимальних технологічних режимів синтезу масиву кремнієвих нанониток методом МСХТ з точки зору максимального покращення фотоелектричних характеристик сонячних елементів на їх основі слід віднести наступні: для стандартної концентрації розчинів тривалість першого/другого етапу МСХТ має становити 40 – 60 с / 30 хв, для нестандартної концентрації розчину на другому етапі МСХТ (в 2 рази менша концентрація перекису водню) – 20 с / 30 хв. Так, при використанні в структурі сонячного елемента масиву наностовпчиків $J_{кз}$ зростає на 3 – 7 mA/cm^2 , а $U_{рк}$ – на 20 – 50 мВ в залежності від технологічних режимів. Максимальні одержані у роботі фотоелектричні параметри кремнієвих сонячних елементів, що містять масиви нанониток, є наступними: $J_{кз} - 28,9 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $U_{рк} - 548 \text{ мВ}$.

У подальшому планується встановити вплив на фотоелектричні характеристики ФЕП ізопропилового спирту в складі розчину на другому етапі МСХТ, а також обробки поверхні масиву нанониток після МСХТ в кислотному та лужному травниках.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Cui Y., Wei Q., Park H., and Lieber C.M. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species // *Science*. – 2001, Vol. – 293, p. 1289 – 92 .
2. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop. Solar cell efficiency tables // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. – 2013, p. 12–20.
3. M.J. Kerr, A. Cuevas, P. Campbell. Modelling Silicon Solar Cells with up-to-date Material Parameters // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* – 2003, p. 97–104.
4. T. Tiedje, E. Yablonovitch, G.D. Cody, B.G. Brooks. Limiting efficiency of silicon solar cells // *IEEE Transactions on Electron Devices* – 1984, p. 711–716.
5. Z. He, C. Zhong, X. Huang, W.-Y. Wong, H. Wu, L. Chen, S. Su, Y. Cao. Simultaneous Enhancement of Open-Circuit Voltage, Short-Circuit Current Density, and Fill Factor in Polymer Solar Cells // *Advanced Materials* – 2011, p. 4636–4643.
6. J. Tang, K.W. Kemp, S. Hoogland, K.S. Jeong, H. Liu, L. Levina, M. Furukawa, X. Wang, R. Debnath, D. Cha, K.W. Chou, A. Fischer, A. Amassian, J.B. Asbury, E.H. Sargent. Colloidal-quantum-dot photovoltaics using atomic-ligand passivation // *Nature Materials* – 2011, p. 765–771.
7. S. Ren, L.-Y. Chang, S.-K. Lim, J. Zhao, M. Smith, N. Zhao, V. Bulovi'c, M. Bawendi, S. Gradec'ak. Heterojunction Photovoltaics Using GaAs Nanowires and Conjugated Polymers // *Nano Letters* – 2011, p. 3998–4002.

8. A. Yella, H.-W. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, E.W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency // *Science* – 2011, p. 629–634.
9. R.D. Schaller, V.I. Klimov. High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion // *Physical Review Letters* – 2004.
10. R.J. Ellingson, M.C. Beard, J.C. Johnson, P. Yu, O.I. Micic, A.J. Nozik, A. Shabaev, A.L. Efros. Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots // *Nano Letters* – 2005, p. 865–871.
11. O.E. Semonin, J.M. Luther, S. Choi, H.-Y. Chen, J. Gao, A.J. Nozik, M.C. Beard. Space charge limited conduction in ultrathin PbS quantum dot solid diodes // *Science* – 2011, p. 1530–1533.
12. R. Brendel, J.H. Werner, H.J. Queisser. Thermodynamic efficiency limits for semiconductor solar cells with carrier multiplication // *Solar Energy Materials and Solar Cells* – 1996, p. 419–425.
13. E.T. Yu Photon management for photovoltaics / E.T. Yu and J. van de Lagemaat // *MRS BULLETIN* 2011. – Vol. 36 – P. 422 – 428.
14. Rahul Dewan Light trapping in thin-film silicon solar cells with submicron surface texture / Rahul Dewan, Marko Marinkovic, Rodrigo Noriega // *Optical Society of America* 2009. – Vol. 17 – P. 1-10.
15. R. Paraniuk, V. Koval. Transparent thin films for photovoltaics // XIV-th International Young Scientists' Conference on Applied Physics. Conference Proceedings, 11-14 June, 2014. – Kyiv, Ukraine. – p. 25 – 26
16. P. Kowalczewski Towards the efficiency limits of silicon solar cells: How thin is too thin? / P. Kowalczewski, L. Andreani // *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2015. – Vol. 143 – P. 260-268.
17. V.Koval, A. Ivashchuk, Yu. Yakymenko, M. Dusheyko, M. Fadieiev, V. Matkivskyi. Ultra-thin Silicon Substrates for Nanostructured Solar Cells // 2017 IEEE 37th International Conference on Electronics and Nanotechnology

- (ELNANO). Conference Proceedings, 18-20 April, 2017. – Kyiv, Ukraine. – p. 217 – 220.
18. M. J. Naughton, K. Kempa, Z. F. Ren, Y. Gao, J. Rybczynski, N. Argenti, W. Gao, Y. Wang, Y. Peng, J. R. Naughton, G. McMahon, T. Paudel, Y. C. Lan, M. J. Burns, A. Shepard, M. Clary, C. Ballif, F.-J. Haug, T. Söderström, O. Cubero, and C. C. Eminian. Efficient nanocoax-based solar cells // *Rapid research letters* – 2010, p. 181-183.
 19. M.C. Beard, K.P. Knutsen, P. Yu, J.M. Luther, Q. Song, W.K. Metzger, R.J. Ellingson, A.J. Nozik. Solar Energy Conversion: Dynamics of Interfacial Electron // *Nano Letters* – 2007, p. 2506–2512.
 20. S. Park, E. Cho, D. Song, G. Conibeer, M.A. Green. n-Type silicon quantum dots and p-type crystalline silicon heteroface solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells* – 2009, p. 684–690.
 21. C.-Y. Liu, Z.C. Holman, U.R. Kortshagen. Hybrid Solar Cells from P3HT and Silicon Nanocrystals // *Nano Letters* – 2008, p. 449–452.
 22. C.-Y. Liu, Z.C. Holman, U.R. Kortshagen. Optimization of Si NC/P3HT hybrid solar cells // *Advanced Functional Materials* – 2010, p. 2157–2164.
 23. V. Svrcek, S. Cook, S. Kazaoui, M. Kondo. Multiple Exciton Generation in Colloidal Silicon Nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2 – 2011, p. 1646–1650.
 24. Y. Liu, S.H. Sun, J. Xu, L. Zhao, H.C. Sun, J. Li, W.W. Mu, L. Xu, K.J. Chen. Broadband antireflection and absorption enhancement by forming nano-patterned Si structures for solar cells // *Optics Express* – 2011, p.1051–1056.
 25. Y. Li, J. Zhang, B. Yang. Efficiency enhancement of silicon solar cells using a nano-scale honeycomb broadband antireflection structure // *Nano Today* – 2010, p.117–127.
 26. M.-A. Tsai, H.-W. Han, Y.-L. Tsai, P.-C. Tseng, P. Yu, H.-C. Kuo, C.-H. Shen, J.-M. Shieh, S.-H. Lin. Embedded biomimetic nanostructures for enhanced optical absorption in thin-film solar cells // *Optics Express* – 2011, p. 757–762.

27. Y. Wang, N. Lu, H. Xu, G. Shi, M. Xu, X. Lin, H. Li, W. Wang, D. Qi, Y. Lu, L. Chi. Design of hemi-urchin shaped ZnO nanostructures for broadband and wide-angle antireflection coatings // *Nano Research* – 2010, p. 520–527.
28. C.-M. Zhu, Z. Hsu, S. Yu, Y. Fan, Cui. Nanodome Solar Cells with Efficient Light Management and Self-Cleaning // *Nano Letters* – 2009, p. 1979–1984.
29. Y.-R. Lin, K.Y. Lai, H.-P. Wang, J.-H. He. Slope-tunable Si nanorod arrays with enhanced antireflection and self-cleaning properties // *Nanoscale* – 2010, p.2765–2768.
30. H.L. Chen, S.Y. Chuang, C.H. Lin, Y.H. Lin. Using colloidal lithography to fabricate and optimize sub-wavelength pyramidal and honeycomb structures in solar cells // *Optics Express* – 2007, p. 14793–14803.
31. R. Kapadia, Z. Fan, K. Takei, A. Javey. Characterization of light absorption in thin-film silicon with periodic nanohole arrays // *Nano Energy* – 2012, p. 132–144.
32. K.-Q. Peng, S.-T. Lee. Silicon Nanowire/P3HT Hybrid Solar Cells // *Advanced Materials* – 2011, p. 198–215.
33. Z. Fan, D. Ruebusch, A. Rathore, R. Kapadia, O. Ergen, P. Leu, A. Javey. Challenges and prospects of nanopillar-based solar cells // *Nano Research* – 2009, p.829–843.
34. Y. Qu, X. Duan. Si doping at GaN inversion domain boundaries: an interfacial polar field for electron and hole separation // *Journal of Materials Chemistry* – 2012, p.16171–16181.
35. L. Hu, G. Chen. Analysis of Optical Absorption in Silicon Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications // *Nano Letters* – 2007, p. 3249–3252.
36. B.M. Kayes, H.A. Atwater, N.S. Lewis. Growth of vertically aligned Si wire arrays over large areas // *Journal of Applied Physics* – 2005, p. 114302.
37. H.P. Yoon, Y.A. Yuwen, C.E. Kendrick, G.D. Barber, N.J. Podraza, J.M. Redwing, T.E. Mallouk, C.R. Wronski, T.S. Mayer. Enhanced conversion efficiencies for pillar array solar cells fabricated from crystalline silicon with short minority carrier diffusion lengths // *Applied Physics Letters* – 2010, p. 213503.

38. J. Yi, D.H. Lee, W.I. Park. Controlled Growth of Si Nanowire Arrays for Device Integration // *Chemistry of Materials* – 2011, p. 3902–3906.
39. S. Krylyuk, A.V. Davydov, I. Levin. Tapering Control of Si Nanowires Grown from SiCl_4 at Reduced Pressure // *ACS Nano* – 2010, p. 656–664.
40. O. Moutanabbir, S. Senz, R. Scholz, M. Alexe, Y. Kim, E. Pippel, Y. Wang, C. Wiethoff, T. Nabbefeld, F. Meyer zu Heringdorf, M. Horn-von Hoegen. Atomically smooth p-doped silicon nanowires catalyzed by aluminum at low temperature // *ACS Nano* – 2011, p. 1313–1320.
41. B.M. Kayes, M.A. Filler, M.C. Putnam, M.D. Kelzenberg, N.S. Lewis, H.A. Atwater. Atomically smooth p-doped silicon nanowires catalyzed by aluminum at low temperature // *Applied Physics Letters* – 2007, p. 103110.
42. T.J. Kempa, B. Tian, D.R. Kim, J. Hu, X. Zheng, C.M. Lieber. Single and Tandem Axial p-i-n Nanowire Photovoltaic Devices // *Nano Letters* – 2008, p. 3456–3460.
43. R.S. Wagner, W.C. Ellis. Synthesis and Characterization of GaN Rods Prepared by Ammono-Chemical Vapor Deposition // *Applied Physics Letters* – 1964, p. 89–90.