

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов

Секербаева Кайроллы Секербаевича на тему: «Оптоэлектронные свойства полупроводниковых структур на основе кремния и органометаллических перовскитов»

Общая характеристика работы. Работа посвящена исследованию оптоэлектронных свойств слоев наноструктурированного кремния и органометаллических галоидных перовскитов и гетероструктур на их основе.

Актуальность. В настоящее время значительное внимание уделяется получению и исследованию различных новых материалов на основе полупроводниковых наноструктур, в том числе, на основе кремния, остающегося до сих пор основным материалом микро- и оптоэлектроники. Одной из основных фундаментальных причин изучения наноструктур является их новые физические свойства, появляющиеся, например, вследствие квантового размерного эффекта для носителей заряда и фононов. Среди уже достаточно хорошо исследованных видов кремниевых наноматериалов – пористый кремний и кремниевые нанонити, которые показали свою перспективность для применений в фотонике, сенсорике, термоэлектрике, фотовольтаике и биомедицине.

В последние десять лет также наблюдается большая активность в исследованиях металл-галоидных перовскитов, которые очень перспективны для создания высокоэффективных солнечных элементов, а также электролюминесцентных и лазерных структур следующего поколения, производимых с помощью недорогих низкотемпературных тонкопленочных технологий. Кроме того, металл-галоидные перовскиты оказались превосходным материалом для реализации низкопорогового усиления и генерации света, а также электролюминесценции в светоизлучающих диодах с эффективностью выше 12%. Однако, несмотря на очень быстрый прогресс, достигнутый за последние несколько лет в повышении эффективности фотовольтаических и светоизлучающих устройств на основе перовскитов, понимание фундаментальных фотофизических процессов, приводящих к таким результатам, только начинает появляться. Такое положение вызвано тем, что фотогенерируемые носители заряда в перовските участвуют в целом ряде сложных процессов, протекающих на одной и той же временной шкале, таких как диффузия, захват мелкими ловушками и освобождение из них в объеме, безызлучательная рекомбинация на глубоких ловушках в объеме, излучательная рекомбинация в объеме, безызлучательная рекомбинация на поверхности. С практической точки зрения особенно актуальным является использование металл-галоидных перовскитов в сочетании с структурами на основе кристаллического кремния для создания tandemных солнечных элементов, эффективность которых превосходит таковую как для

однослойных элементов на основе перовскитов, так и лучших на основе кристаллического кремния, и уже достигает 32,8%.

Целью работы является выявление закономерностей в формировании оптических и фотоэлектрических свойств слоев анизотропных кремниевых наноструктур и органометаллических перовскитов на кремниевых подложках.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- изучить теоретически и экспериментально оптические свойства анизотропных наноструктурированных кремниевых слоев со свободными носителями заряда;
- получить пленки органометаллического перовскита методами осаждения из растворов и изучить их оптические свойства;
- получить образцы органометаллического перовскита, осажденного на подложки из монокристаллического и наноструктурированного кремния и исследовать их оптоэлектронные свойства.
- изучить процессы разделения и рекомбинации неравновесных носителей заряда, фотогенерированных в пленке перовскита на диэлектрических и полупроводниковых подложках.

Объектом исследования являются полупроводниковые слои на основе наноструктурированного кремния и органометаллического перовскита.

Предметом исследования являются структурные, оптические и электрические свойства органометаллических перовскитов, кремниевых наноструктур и их гибридов.

Методы исследования. Экспериментальное исследование свойств рассмотренных образцов выполнялось с использованием электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, спектроскопического анализа коэффициентов отражения, пропускания и фотолюминесценции, анализа кинетик фототока, анализа вольтамперных и спектральных характеристик.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Анизотропия оптических свойств в инфракрасном диапазоне спектра для ансамблей кремниевых наноструктур определяется как анизотропией формы составляющих их элементов и фактором заполнения ими анализируемой эффективной среды, так и концентрацией свободных носителей заряда в них, что проявляется в немонотонной частотной зависимости в области от 200 до 1000 см^{-1} для двулучепреломления и дихроизма в слоях кремниевых нанонитей, формируемых методами химического и электрохимического травления кристаллического кремния, с концентрацией свободных носителей заряда порядка 10^{19} см^{-3} .

2. Край оптического поглощения пленок органометаллических перовскитов на основе соединений метил-аммония с йодид-бромидом свинца хорошо описывается в рамках модели экситонов Ванье-Мотта, для которых энергия связи возрастает с 10 до 20 мэВ при увеличении степени ионности соединения, усиливающейся с ростом доли брома.

3. В гибридных структурах на основе слоев органометаллических перовскитов, нанесенных из растворов на подложки из кристаллического кремния и кремниевых нанонитей, электрическое поле, формируемое в перовскитном слое, влияет на его фотолюминесцентные свойства, приводя к сдвигу максимума экситонной полосы, и на перенос фотовозбужденных носителей заряда в структуре, что проявляется в зависимости интенсивности и времен жизни фототока и фотолюминесценции от приложенного напряжения смещения.

4. Кинетики спада интенсивности фотолюминесценции после импульсного лазерного возбуждения слоев органометаллических перовскитов, полученных напылением в вакууме, зависят от коэффициента амбиполярной диффузии фотовозбужденных носителей заряда, а также от концентрации дефектов на поверхности слоев и на границе между пленкой перовскита и подложкой, что хорошо описывается теоретической моделью на основе кинетических уравнений для диффузии и рекомбинации неравновесных носителей заряда.

Новизна исследования

1. Впервые теоретически и экспериментально установлено, что величина дихроизма наноструктурированных кремниевых слоев со свободными носителями заряда может иметь немонотонную спектральную зависимость в инфракрасной области спектра.

2. Теоретический анализ края спектров поглощения органометаллических перовскитов на основе соединений метил-аммония с йодид-бромидом свинца впервые позволил оценить величины энергии связи экситонов в данных соединениях.

3. Предложена феноменологическая модель для описания кинетик спада интенсивности фотолюминесценции и величины фототока в слоях перовскитов на полупроводниковой подложке.

4. На основе количественного анализа экспериментальных данных по кинетикам спада фотолюминесценции в слоях органометаллических перовскитов на основе соединений метил-аммония с йодидом свинца, полученных напылением в вакууме, показано, что коэффициент амбиполярной диффузии носителей заряда может достигать значений не менее $1 \text{ см}^2/\text{с}$, что делает их перспективными для использования в фотовольтаике.

Теоретическая и практическая значимость исследования заключается в том, что представленные в работе результаты способствуют как развитию теоретических представлений о физических свойствах полупроводниковых наноструктур, так и помогают найти их оптимальные параметры для применений в фотонике и фотовольтаике. Слои и многослойные структуры на основе наноструктурированного кремния и органометаллических перовскитов являются особенно перспективными для применения в устройствах солнечной энергетики. Практическое использование разработанных методов теоретического анализа оптических

свойств таких структур также вносит весомый вклад в развитие технологии создания солнечных элементов нового поколения.

Личный вклад автора. Принимал участие во всех основных этапах исследовательской работы, начиная с проведения экспериментов по получению образцов, измерений оптических и электрических характеристик, а также построению теоретических моделей. Исследовательские работы проводились в КазНУ им аль-Фараби, а также в течение 2-х зарубежных стажировок в г. Москве, Россия (МГУ им. Ломоносова, 2018 г.) и в г. Валенсия, Испания (Институт Материаловедения Университета Валенсии, 2018 г.).

Апробация работы. Результаты исследований, приведенные в данной работе, докладывались и обсуждались:

- на Международных конференции «International Conference Recent Advances in Photovoltaics: Novel materials and device concepts for flexible and thin-film solar cells» (Bukhara, Uzbekistan 2016, 28 September -1 October);
- на Международных конференции «International Conference and Exhibition on Renewable Energy Technologies», (Islamabad, Pakistan 2016);
- на Международных конференции «VI Международный Симпозиум по когерентному оптическому излучению полупроводниковых соединений и структур», (Москва, Россия 2017).

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждаются публикациями в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК и в трудах международных научных конференций ближнего и дальнего зарубежья.

Публикации Основные результаты работы представлены в 10 научных публикациях, из которых 4 статьи в рейтинговых журналах с ненулевым импакт фактором: «The journal of physical chemistry letters» (импакт-фактор 7,329), «Semiconductors», «Technical Physics Letters», «Письма в ЖЭТФ» 1 статья в изданиях, рекомендованных ККСОН МОН РК, 5 работ в материалах международных конференции.

Связь темы диссертации с планами научных работ Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательского гранта, финансируемого КН МОН РК: «Формирование и стабилизация эффективных тонкослойных перовскитных солнечных элементов с гетеропереходной инвертной структурой» (шифр AP05130083/ГФ5, на 2018-2020 гг.) и «Создание и исследование новых высокоэффективных солнечных элементов на основе органометаллических перовскитов» (шифр 3079/ГФ4, на 2016-2018 гг.).

Объем и структура диссертации. Диссертация написана на 115 страницах машинописного текста и состоит из введения, 3 разделов, заключения и списка использованных источников, содержит 76 рисунков и 5 таблиц. Список использованных источников включает 140 наименований.

В работе были теоретически и экспериментально исследованы оптические и фотоэлектрические свойства наноструктур на основе кремния и

органометаллических перовскитов и получены следующие основные результаты:

1. Теоретический анализ в рамках приближения эффективной среды оптических свойств слоев анизотропных кремниевых нанокристаллов выявил сильную зависимость их двулучепреломления, анизотропии отражения и дихроизма от концентрации свободных носителей заряда в нанокристаллах в диапазоне от 10^{18} до 10^{20} см⁻³, а также от фактора заполнения среды нанокристаллами. Экспериментально обнаружена и теоретически обоснована немонотонная зависимость ИК спектров разностного пропускания анизотропных слоев пористого кремния, полученных на подложках сильно легированного кристаллического кремния и измеренных при взаимно перпендикулярных направлениях поляризации света. Полученные результаты указывают на новые возможности использования анизотропных кремниевых наноструктур в фотонике и терагерцовой оптике в качестве активных сред для управления оптическим излучением.

2. Исследованы оптические свойства пленок органометаллических галоидных перовскитов, полученных двухступенчатым методом осаждения из растворов и имеющих различный состав по содержанию йода и брома. Полученные данные свидетельствуют об усилении вклада экситонов в поглощение света вблизи края запрещенной зоны в бромистых перовскитах по сравнению с йодсодержащими. Край поглощения органометаллических перовскитов на основе соединений метил-аммония с йодид-бромидом свинца можно описать в рамках модели экситонов Ванье-Мотта с энергиями связи около 10 и 20 мэВ для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ соответственно, что можно объяснить усилением связи в экситонах в материале с большей ионностью связи.

3. Предложена количественная феноменологическая модель рекомбинации и разделения заряда в слоях органо-металлических перовскитов, осажденных на различные подложки, позволяющая рассчитывать пространственно-временные профили распределения неравновесных носителей заряда с учетом величины встроенного электрического поля в перовскитовом слое, его толщины, значений коэффициентов диффузии и времен жизни неравновесных носителей заряда, а также скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации на поверхности слоя и на границе с подложкой, которая позволяет моделировать экспериментально измеряемые кинетики спада интенсивности фотолюминесценции и фототока при импульсном фотовозбуждении с различной интенсивностью.

4. Исследованы кинетики фотолюминесценции слоев метил-аммониевых свинцово-йодистых перовскитов, полученных испарением в вакууме на диэлектрические подложки, и продемонстрировано, что при концентрации фотовозбужденных носителей заряда $10^{15} - 10^{16}$ см⁻³, при которой вкладом межзонной рекомбинации можно пренебречь, короткие времена жизни кинетики ФЛ объясняются относительно быстрой диффузией носителей заряда, приводящей к безызлучательной рекомбинации на

поверхности. Используя численное решение одномерного уравнения диффузии проведено моделирование кинетик ФЛ и определены коэффициенты амбиполярной диффузии D и поверхностной рекомбинации S в таких слоях. Обнаружено что коэффициент диффузии D превышает $1 \text{ см}^2/\text{с}$, что на порядок больше, чем обычно наблюдается в пленках аналогичного перовскита, полученных из растворов. В то же время моделирования показало высокие значения скорости поверхностной рекомбинации $S \sim 10^4 \text{ см/с}$ в слоях перовскитов, полученных испарением в вакууме. Более высокие значения D в последних объясняются отсутствием электронных ловушек, характерных для получаемых из растворов аналогичных металл-галогенидных перовскитов. Полученные результаты применимы при экспресс-диагностике оптоэлектронного совершенства слоев органометаллических перовскитов для использования в высокоэффективных солнечных элементах.

5. Обнаружен сдвиг спектра фотолюминесценции органометаллических перовскитов в сторону больших энергий фотонов и укорочение времени жизни фотолюминесценции по сравнению с слоями, нанесенными на стеклянную подложку с покрытием из проводящих оксидов металлов, что объясняется влиянием электрического поля с напряженностью порядка 10 кВ/см в формируемой гетероструктуре на кремниевой подложке, приводящего к полевой ионизации и распаду экситонов в слое перовскита. Проведенное экспериментальное и теоретическое исследование фотолюминесценции и фототока в гетероструктурах на основе слоев органометаллических перовскитов, нанесенных на подложки из кристаллического кремния и слоев кремниевых нанонитей, выявило возможности эффективного разделения и переноса фотовозбужденных носителей заряда, что проявляется в зависимости интенсивности и времен жизни фототока и фотолюминесценции от приложенного напряжения смещения. Полученные результаты указывают на возможности использования слоев органометаллических перовскитов в светоизлучающих оптоэлектронных устройствах, совместимых с кремниевыми управляющими элементами.