

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и
науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический
университет имени Ж.И. Алферова
Российской академии наук»

На правах рукописи



Вячеславова Екатерина Александровна

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ
ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ СОЛНЕЧНОГО
ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО
КРЕМНИЯ

1.3.11 Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.т.н. Гудовских Александр Сергеевич

Санкт-Петербург

2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1 Монокристаллические солнечные элементы	14
1.2 Методы получения монокристаллического кремния.....	16
1.3 Эффективность монокристаллических кремниевых солнечных элементов .	19
1.4 Современные технологии производства кремниевых солнечных элементов	21
1.4.1 PERC/PERT технологии	22
1.4.2 TOPCon технология	24
1.4.3 Гетероструктурная технология (HJT)	26
1.4.4 Перовскит-кремниевая технология	29
1.5 Выводы к главе 1.....	31
ГЛАВА 2. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ КРЕМНИЙ.....	32
2.1 Основные методы получения структур черного кремния.....	33
2.1.1 Металл-стимулированное химическое травление	34
2.1.2 Лазерное текстурирование	35
2.1.3 Плазмохимическое травление.....	36
2.2 Формирование пассивирующих и эмиттерных слоев на наноструктурированной поверхности	55
2.2.1 Плазмохимическое осаждение из газовой фазы	57
2.2.2 Плазмохимическое атомно-слоевое осаждение	60
2.3 Выводы к главе 2.....	62
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ	63
3.1 Криогенное травление кремния	63
3.1.1 На шлифованной поверхности подложки.....	64

3.1.2 На полированной поверхности подложки	77
3.1.3 Химическая обработка кремниевых подложек перед процессом травления.....	80
3.1.4 Травление через слой резиста PMGI	82
3.2 Исследование оптических свойств развитой поверхности черного кремния	89
3.3 Выводы к главе 3.....	95
ГЛАВА 4. ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫЙ $(p)a\text{-Si:H}/(n)c\text{-Si}$ СОЛНЕЧНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ.....	97
4.1 Исследование влияния морфологии наноструктур черного кремния.....	97
4.2 Исследование влияния толщины собственного $(i)a\text{-Si:H}$ слоя	101
4.3 Моделирование зонной диаграммы гетероперехода $(p)a\text{-Si:H}/(n)c\text{-Si}$ на основе черного кремния	109
4.4 Спектроскопия полной проводимости	116
4.5 Выводы к главе 4.....	120
ГЛАВА 5. ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫЙ $(n)\text{GaP}/(p)c\text{-Si}$ СОЛНЕЧНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ	121
5.1 Плазмохимическое атомно-слоевое осаждение	122
5.2 Структурные свойства слоя фосфида галлия.....	124
5.3 Фотоэлектрические свойства.....	127
5.4 Моделирование зонной диаграммы гетероперехода $(n)\text{GaP}/(p)c\text{-Si}$ на основе черного кремния.....	130
5.5 Выводы к главе 5.....	132
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	133
СПИСОК СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	135
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	139

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Будущее мировое производство электроэнергии в значительной степени будет обеспечено возобновляемыми источниками энергии. Солнечная энергетика занимает ключевые позиции в направлении развития энергоэффективных и экологически чистых источников энергии. По данным [1], к концу 2023 года на солнечную энергетику приходилось 73,1% прироста в сфере возобновляемых источников энергии, а ее установленная мощность достигла 1419 ГВт. Фотоэлектрическое преобразование солнечной энергии является наиболее перспективным способом генерации электроэнергии, а дальнейшее ее развитие зависит от инвестиций и технологических прорывов. На мировом рынке солнечных элементов (СЭ) выделяются кремниевые элементы, в первую очередь, благодаря балансу стоимости, долговечности и распространенности сырья.

Одним из ключевых требований к эффективному солнечному элементу является низкий коэффициент отражения поверхности, позволяющий уменьшить оптические потери [2]. Традиционные способы снижения оптических потерь заключаются в применении антиотражающих покрытий и формировании текстурированной поверхности в виде пирамидальных микроструктур [3]. Однако эти подходы обеспечивают минимальное отражение в достаточно ограниченном спектральном диапазоне, расширение которого требует применения многослойных систем. Но главным недостатком такого подхода является сильная зависимость коэффициента отражения от угла падения солнечного излучения. Поскольку в большинстве случаев солнечные модули установлены неподвижно, без систем слежения за Солнцем, увеличение коэффициента отражения при отклонении угла падения от нормали приводит к уменьшению суммарной выработки энергии как суточной, так и ежегодной.

Сравнительно недавно был предложен более эффективный способ снижения отражения за счет формирования наноструктурированной поверхности кремния, известной как черный кремний (black Si, *b*-Si). В отличие от антиотражающих

покрытий, черный кремний эффективно уменьшает отражение как в широком диапазоне длин волн, так и при разных углах падения излучения [4]. Солнечный элемент на основе черного кремния со встречно-штыревым задним контактом (interdigitated back contact, IBC), что устраняет затенение лицевой поверхности, уже достиг коэффициента полезного действия (КПД) 22,1% [5]. Однако такой подход технологически не привлекателен для массового промышленного выпуска из-за своей сложности и несовместимости с концепцией двустороннего солнечного элемента.

Одной из наиболее эффективных коммерческих технологий производства однопереходных СЭ является гетероструктурная технология (heterojunction technology, HJT) на основе гетероперехода аморфного гидрогенизированного кремния/кристаллического кремния ($a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$). В начале 2026 года сообщалось о достижении эффективности 26,92% для солнечного HJT-элемента на половине 210-мм промышленной пластины [6]. Однако, в случае гетероперехода на основе черного кремния, рекомбинация на развитой границе раздела существенно влияет на эффективность. При концентрации объемного легирования $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ плотность поверхностных состояний на единицу проекционной площади возрастает пропорционально коэффициенту увеличения площади поверхности, что усиливает рекомбинацию на гетерогранице. Таким образом, качество пассивации наноструктурированной поверхности кремния является критически важным моментом при проектировании СЭ на основе наноструктурированного кремния.

Поверхность кремния пассивируют наноразмерными слоями с использованием метода плазмохимического осаждения из газовой фазы (plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD) при низких температурах ($< 400^\circ \text{C}$). Наиболее популярным является применение тонкого нелегированного (5 нм) слоя аморфного гидрогенизированного кремния (i) $a\text{-Si:H}$, что позволяет получить рекордно низкую скорость поверхностной рекомбинации, равную 0,7 см/с [7]. Для эффективной работы $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$ СЭ на основе черного кремния необходимо обеспечить эквивалентную планарную толщину пассивирующего нелегированного слоя (i) $a\text{-Si:H}$ не менее 5 нм. В данной работе исследование сосредоточено на

изучении влияния морфологии наноструктур черного кремния, а также толщины собственного (*i*)*a*-Si:H слоя на качество пассивации границы раздела и, как следствие, на фотоэлектрические характеристики гетероструктурных СЭ (*p*)*a*-Si:H/(*n*)*c*-Si. Следует отметить, что использование *a*-Si:H сопровождается потерями на поглощение в коротковолновой области спектра и сложностью конформного осаждения на развитую поверхность.

Помимо традиционных методов осаждения *a*-Si:H слоев в последние годы внимание исследователей привлекает новый подход к формированию гетеропереходных СЭ на основе наноструктурированного кремния. Подход заключается в использовании низкотемпературного метода плазмохимического атомно-слоевого осаждения (plasma-enhanced atomic layer deposition, PE-ALD), который потенциально позволяет конформно наносить слои при низких температурах даже на наноструктурированную поверхность. В контексте формирования эмиттерных слоев, для PE-ALD представляют интерес бинарные соединения A^3B^5 , в частности, широкозонный фосфид галлия. Фосфид галлия является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2,26 эВ, что обеспечивает низкие потери на поглощение. Небольшая разница в значениях постоянной решетки (~0,4%) для GaP и Si может способствовать снижению плотности межфазных дефектов. Большой разрыв валентных зон на границе GaP/Si ограничивает транспорт дырок, генерируемых в кремнии, что подавляет поверхностную рекомбинацию. С другой стороны, сравнительно малые значения разрыва зон проводимости обеспечивают эффективный транспорт электронов через эту границу раздела [8–10]. Известно большое количество работ по росту и изучению гетеропереходов GaP/Si [11–13], но, насколько известно, нет работ по созданию и исследованию СЭ GaP/Si на наноструктурированной поверхности.

Таким образом, существует необходимость в целенаправленном изучении гетероструктурных фотоэлектрических преобразователей на основе наноструктурированного кремния для дальнейшего успешного развития солнечной энергетики.

Целью работы является формирование гетероструктурных фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии на основе наноструктурированного кремния и исследование их фотоэлектрических свойств.

Задачи работы:

1. Разработка и оптимизация технологии формирования наноструктурированной поверхности черного кремния методом криогенного травления.
2. Исследование морфологии и оптических свойств структур черного кремния.
3. Исследование процесса формирования эмиттера на развитой поверхности кремния с применением низкотемпературных технологий.
4. Исследование фотоэлектрических свойств гетероструктурных солнечных элементов на основе наноструктурированного кремния.

Научная новизна

1. Впервые исследовано влияние добавки аргона в газовую смесь SF_6/O_2 при криогенном травлении. Показано, что введение Ar позволяет получать конусообразную форму наноструктур кремния, необходимую для достижения более эффективной пассивации поверхности. При использовании аргон-содержащей плазмы время жизни неосновных носителей заряда в объеме кремния сохраняется на уровне 0,7 мс, как и для процесса без добавки Ar.
2. Получены новые данные о влиянии толщины собственного $(i)a\text{-Si:H}$ слоя, осажденного на наноструктуры $b\text{-Si}$, на время жизни носителей заряда. Установлено, что пассивация $(i)a\text{-Si:H}$ слоем позволяет достичь времени жизни неосновных носителей заряда в кремнии 0,75 мс и сохранить его на уровне 0,25 мс после последующего осаждения легированного слоя $(p)a\text{-Si:H}$.
3. Впервые сформирован гетероструктурный солнечный элемент $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$, демонстрирующий напряжение холостого хода 0,66 В.

4. Впервые сформирован гетероструктурный солнечный элемент $(n)\text{GaP}/(p)b\text{-Si}$, обладающий повышенной фоточувствительностью в коротковолновой области спектра за счет снижения потерь на поглощение.

Теоретическая и практическая значимость

1. Предложена технология создания черного кремния на кремниевых пластинах диаметром 100 мм с кристаллографической ориентацией (100) методом криогенного травления с добавлением потока Ar в газовую смесь SF_6/O_2 , что обеспечивает конусообразную форму наноструктур и не оказывает негативного влияния на фотоэлектрические свойства. Разработан режим травления через слой резиста PMGI, обеспечивающий формирование черного кремния на кремниевых пластинах (100), прошедших процедуру жидкостной химической обработки для удаления нарушенного при резке слоя.

2. Определены условия формирования структур черного кремния, демонстрирующих слабую зависимость полной отражательной способности от угла падения светового пучка ($\pm 65^\circ$) и длины волны в спектральном диапазоне 450–1000 нм.

3. Разработана автоматизированная методика определения площади поверхности кремния с конусообразными структурами на основе изображений РЭМ, показывающих увеличение площади в 5–10 раз по сравнению с планарной поверхностью.

4. На основе моделирования гетероперехода $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$ выявлены обусловленные развитой морфологией поверхности особенности распределения свободных носителей заряда и профиля электростатического потенциала, определяющего изгиб энергетических зон.

5. Создан гетероструктурный солнечный элемент $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$, демонстрирующий напряжение холостого хода 0,66 В.

6. Предложен новый подход по формированию гетероперехода $(n)\text{GaP}/(p)b\text{-Si}$ с применением низкотемпературной конформной технологии плазмохимического атомно-слоевого осаждения.

7. Создан гетероструктурный солнечный элемент $(n)\text{GaP}/(p)b\text{-Si}$, обладающий повышенной fotocувствительностью в диапазоне коротких длин волн за счет снижения потерь на поглощение.

Методология и методы исследования

1. Формирование наноструктурированной поверхности черного кремния проводилось методом плазмохимического травления кремниевых пластин (100) при криогенной температуре.

2. Морфология и структурные свойства полученных наноструктур исследовались с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), дифракции электронов от выбранной области в составе ПЭМ. Элементный состав в локальных областях определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС), интегрированной в ПЭМ.

3. Спектры полной отражательной способности структур черного кремния измерялись с помощью интегрирующей сферы и спектрометра.

4. С учетом геометрии наноструктур выполнено моделирование гетероперехода $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$ в среде COMSOL Multiphysics для выявления особенностей распределения свободных носителей заряда, профиля электростатического потенциала, а также связанного с ним изгиба энергетических зон. Проведено моделирование в среде AFORS-HET, построена зонная диаграмма гетероперехода $(p)a\text{-Si:H}/(n)c\text{-Si}$ на основе черного кремния и рассчитаны спектры $C\text{-}T\text{-}f$ для оценки влияния плотности поверхностных состояний на интерфейсе гетероперехода.

5. Измерение времени жизни носителей заряда осуществлено методами затухания фотолюминесценции и квазистационарной фотопроводимости.

6. Формирование пассивирующих и эмиттерных слоев проведено низкотемпературными методами плазмохимического осаждения из газовой фазы $(a\text{-Si:H})$ и плазмохимического атомно-слоевого осаждения (GaP).

7. Формирование металлических контактов проведено вакуумными методами.

8. Фотоэлектрические характеристики полученных гетероструктурных солнечных элементов исследовались методами измерения вольтамперных характеристик и спектров внешней квантовой эффективности.

9. Емкостными методами были исследованы свойства дефектов в полученных гетероструктурах в объеме и на границе гетероперехода.

Положения, выносимые на защиту

1. Добавление аргона в газовую смесь SF_6/O_2 в процессе плазмохимического травления кремния в индуктивно-связанной плазме при криогенной температуре (-150°C) позволяет получить конусообразную форму наноструктур кремния, необходимую для достижения более эффективной пассивации поверхности и обеспечивающую полную отражательную способность не более 1,5% в диапазоне длин волн 450–1000 нм и углов падающего излучения $\pm 65^\circ$. При использовании аргон-содержащей плазмы концентрация радиационных дефектов в приповерхностной области кремния (3–1000 нм) не превышает 10^{12} см^{-3} , что позволяет сохранить значения эффективного времени жизни неосновных носителей заряда в объеме кремния на уровне 0,7 мс.

2. Осаждение нелегированного слоя $(i)a\text{-Si:H}$ с толщиной, обеспечивающей полное покрытие наноструктурированной поверхности кремния не менее 5 нм, позволяет уменьшить плотность поверхностных состояний и достичь эффективного времени жизни неосновных носителей заряда в кремнии 0,75 мс и сохранить его на уровне 0,25 мс после последующего осаждения легированного слоя $(p)a\text{-Si:H}$, необходимого для формирования гетероструктурного солнечного элемента, напряжение холостого хода которого достигает значения 0,66 В.

3. Использование метода плазмохимического атомно-слоевого осаждения для конформного нанесения широкозонного эмиттерного слоя GaP n -типа на поверхность наноструктурированного кремния p -типа проводимости позволяет сформировать гетероструктурные $(n)\text{GaP}/(p)b\text{-Si}$ солнечные элементы,

обладающие повышенной фоточувствительностью в коротковолновой области спектра (<400 нм) за счет снижения потерь на поглощение и низким коэффициентом полного отражения ($<2\%$) при отсутствии дополнительных антиотражающих покрытий.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих международных и всероссийских конференциях:

1. Международная конференция European Materials Research Society (E-MRS) 2022 Spring Meeting, 30 мая – 3 июня 2022 г., онлайн.

2. 10th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, 23–26 мая 2023 г., Санкт-Петербург.

3. XIII Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 03–05 июля 2023 г., г. Санкт-Петербург.

4. 11th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, 14–17 мая 2024 г., Санкт-Петербург.

5. III Международная научная конференция «Современные тенденции развития физики полупроводников: достижения, проблемы и перспективы», 26–27 сентября 2024 г., Ташкент.

6. 12th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, 20–23 мая 2025 г., Санкт-Петербург.

7. Восьмой семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы «Кузнецовские чтения 2026», 2–4 февраля 2026 г., Новосибирск.

8. 13th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, 26–29 мая 2026 г., Санкт-Петербург.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 7 статей в журналах, индексируемых в Scopus и/или Web of Science, в том числе 4 статьи в изданиях из перечня ВАК РФ.

Список публикаций по теме диссертации

1. Vyacheslavova E.A. Study of Cryogenic Unmasked Etching of «Black Silicon» with Ar Gas Additives / E.A. Vyacheslavova, I.A. Morozov, D.A. Kudryashov, et al. // ACS Omega. – 2022. – V. 7. – no. 7. – P. 6053–6057.
2. Vyacheslavova E.A. Black silicon formation using cryogenic etching and photoresist layer / E.A. Vyacheslavova, D.V. Mokhov, A.V. Uvarov, et al. // St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. – 2025. – V. 18. – no. 3.1. – P. 182–186.
3. Ярчук Э.Я. Исследование возможности повышения годовой выработки электроэнергии за счет использования кремниевых солнечных элементов с наноструктурированной поверхностью / Э.Я. Ярчук, Е.А. Вячеславова, А.С. Гудовских, М.З. Шварц // Физика и техника полупроводников. – 2023. – Т. 57. – № 7. – С. 522–525.
4. Gudovskikh A.S. Interface properties study of black silicon solar cells with front surface α -Si:H/ c -Si heterojunction / A.S. Gudovskikh, A.I. Baranov, A.V. Uvarov, E.A. Vyacheslavova, et al. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2025. – V. 58. – no. 4. – P. 045101.
5. Vyacheslavova E.A. Heterojunction solar cells based on nanostructured black silicon / E.A. Vyacheslavova, A.V. Uvarov, A.A. Maksimova, et al. // St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. – 2023. – V. 16. – no. 3.1. – P. 434–438.
6. Uvarov A.V. Conformal growth of GaP on high aspect ratio Si structured surface via plasma-enhanced atomic layer deposition / A.V. Uvarov, A.S. Gudovskikh, A.I. Baranov, A.A. Maksimova, E.A. Vyacheslavova, D. Kirilenko // Surface and Coatings Technology. – 2024. – V. 477. – P. 130357.
7. Vyacheslavova E.A. Gallium phosphide/black silicon heterojunction solar cells / E.A. Vyacheslavova, A.V. Uvarov, A.A. Maksimova, A.I. Baranov, A.S. Gudovskikh // St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. – 2024. – V. 17. – no. 3.1. – P. 199–203.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современных экспериментальных методов и использованием апробированных программных пакетов численного моделирования. Основные результаты работы представлены на российских и международных научных конференциях, а также опубликованы в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных РИНЦ, Scopus и Web of Science.

Личный вклад соискателя

Автор самостоятельно обосновал актуальность, научную новизну и практическую значимость работы, сформулировал цель и задачи, разработал методику исследования. Основной объем экспериментальных работ выполнен лично автором. Обработка и анализ полученных результатов, а также формулировка научных выводов и положений, выносимых на защиту, принадлежат автору.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, библиографического списка. Содержит 154 страницы машинописного текста, 73 рисунка, 16 таблиц, список использованных источников из 142 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Солнечная фотоэлектрическая энергетика является одним из наиболее динамично развивающихся направлений в секторе возобновляемых источников энергии. За последнее десятилетие стоимость солнечных модулей снизилась более чем на 80% [14]. В 2023 году удельная приведенная стоимость солнечной электроэнергии составляла \$0,04–0,06/кВт·ч, что дешевле угля и газа во многих регионах [15]. Солнечная фотоэлектрическая энергетика имеет огромный потенциал и к 2050 году может покрывать 30–40% мирового спроса на электроэнергию [16, 17]. Глобальная цель отрасли состоит в снижении капитальных затрат и стоимости единицы энергии фотоэлектрической генерации путем непрерывного внедрения инноваций и усовершенствования структур фотоэлементов.

Кремниевые солнечные элементы составляют ~97% мирового рынка фотоэлектрических технологий [18]. Несмотря на конкуренцию с перовскитами и тандемными элементами, они сохраняют свое лидерство благодаря отработанной производственной цепочке, высокой надежности и продолжающемуся снижению стоимости. Существует несколько видов кремниевых солнечных элементов, отличающихся технологией производства и структурой рабочей поверхности фотоэлемента, но наибольший интерес представляют собой солнечные элементы на монокристаллическом кремнии.

1.1 Монокристаллические солнечные элементы

Монокристаллические солнечные элементы являются одним из самых эффективных (КПД 18–24%, а лабораторные рекорды – до 26–27%) и распространенных типов фотоэлектрических преобразователей с долей рынка ~85%. Важным преимуществом монокристаллических панелей является их долговечность и надежность. Срок службы превышает 25–30 лет при сохранении не менее 80% начальной мощности, что обусловлено стабильностью кристаллической структуры, устойчивостью к деградации под воздействием УФ-

излучения и перепадов температур (температурный коэффициент мощности по модулю составляет 0,3...0,5%/°C).

В монокристалле кремния кубическая кристаллическая структура типа алмаза с периодом решетки 0,357 нм и межатомным расстоянием 0,235 нм. Средняя энергия одной связи Si-Si составляет около 1,83–2,32 эВ в зависимости от метода расчета [19]. Полная энергия связи на один атом кремния составляет ~3,66–4,64 эВ, так как каждый атом образует 4 связи, но каждая связь делится между двумя атомами. Таким образом, для монокристаллического кремния энергия когезии составляет ~3,66–4,64 эВ/атом (~354–450 кДж/моль) [20]. Ширина запрещенной зоны (E_g) для кремния при комнатной температуре (около 300 К) составляет 1,12 эВ и оптимальна для поглощения солнечного света в видимом и ближнем ИК-диапазоне. Собственная концентрация носителей при 300 К составляет $1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Введение примесей, например, фосфора и бора в монокристаллический кремний, существенно изменяет его электронные свойства, формируя *n*- и *p*-тип проводимости, соответственно. Эти примеси также влияют на энергию связи и структуру кристаллической решетки. Фосфор (Р) является элементом 5 группы, образуя донорные уровни в кремнии (полупроводник *n*-типа). Атом фосфора имеет пять валентных электронов. Замещая атом кремния в кристаллической решетке, он образует четыре ковалентные связи с соседями, а пятый электрон оказывается слабо связан с атомом примеси. Чтобы этот электрон стал свободным носителем заряда, ему нужно сообщить энергию, равную энергии ионизации донорного уровня фосфора в кремнии (~0,045 эВ) [21, 22], что значительно меньше ширины запрещенной зоны кремния (1,12 эВ при температуре 300 К). Поэтому уже при комнатной температуре почти все атомы примеси ионизированы. Энергия образования дефекта замещения Р-Si немного ниже, чем энергия связи Si-Si из-за локального искажения решетки. Из-за небольшой разницы атомных радиусов фосфора (ковалентный радиус Р ~110 пм) и кремния (ковалентный радиус Si ~117,5 пм), решетка почти не деформируется. Фосфор имеет высокую растворимость в кремнии: максимальная равновесная растворимость составляет порядка 10^{20} – $2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ при 1000–1200 °C [23, 24]. Бор

(В) – элемент 3 группы, создает акцепторные уровни, принимая электрон. Замещая атом кремния, образует ковалентные связи только с тремя соседними атомами. Одна ковалентная связь оказывается ненасыщенной, то есть образуется дырка. Электрон от соседней пары Si-Si может перескочить на это место, чтобы завершить ковалентную связь с атомом бора. Энергия ионизации акцепторной примеси бора в кремнии составляет $\sim 0,045$ эВ [25]. Таким образом, на разорванной связи Si-Si появляется дырка. Дырка ведет себя как положительный носитель заряда в валентной зоне, и ее движение обуславливает проводимость. Атомный радиус В ~ 88 пм значительно меньше, чем у Si, что вызывает напряжения в решетке. Из-за меньшего ковалентного радиуса бора связь В-Si становится короче и прочнее, чем энергия связи Si-Si. Бор менее растворим (предельная концентрация бора в кремнии $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) [26], но широко используется из-за возможности точного контроля концентрации. Энергия образования дефекта замещения В-Si выше, чем энергия связи Si-Si. Уровень легирования, то есть концентрация примеси и энергия ее ионизации определяют концентрацию свободных электронов в *n*-слое и дырок в *p*-слое, что влияет на последовательное сопротивление СЭ.

1.2 Методы получения монокристаллического кремния

Для получения монокристаллического кремния необходимо осуществить переход от поликристалла к монокристаллу, то есть атомы должны быть напрямую преобразованы из неупорядоченной жидкой фазы в упорядоченное расположение, то есть в симметричную структуру. Это преобразование постепенно завершается за счёт движения границы раздела между твердым и жидким веществом: поликремний должен пройти преобразование из твёрдого кремния в расплавленный кремний, а затем в твёрдый кристаллический кремний. В настоящее время наиболее широко используются два метода: метод Чохральского в тигле и метод зонной плавки, выбор зависит от требований к чистоте, размерам и стоимости.

Метод Чохральского используется для выращивания монокристаллов вытягиванием их вверх от свободной поверхности расплава, находящегося в

тигле [27]. Кремний высокой чистоты плавится в кварцевом тигле при температуре 1420 °С в инертной (Ar) атмосфере. В расплав опускается затравочный монокристалл кремния с заданной кристаллографической ориентацией. Далее, затравка медленно вытягивается вверх с вращением, увлекая за собой формирующийся столбик кристалла. Расплавленный кремний охлаждается, формируя единый кристалл с ориентацией, заданной затравкой. Полученный цилиндрический слиток диаметром до 300 мм охлаждается и разрезается на тонкие пластины. К недостаткам метода относится риск загрязнения кремния кислородом (10^{17} – 10^{18} ат/см³) из-за кварцевого тигля, что может снижать КПД СЭ. Отмечается высокая производительность метода: получение крупных слитков до 2 м в длину, высокое качество кристалла при низкой плотности дефектов.

В методе зонной плавки без тигля поликремний в форме стержня фиксируется вертикально. Узкая область стержня расплавляется индукционной катушкой. Расплавленная зона медленно перемещается вдоль стержня, увлекая примеси. Эффект очистки основан на различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазах. После многократных проходов зоны формируется монокристалл с высокой чистотой по сравнению с другими методами. Примесь же скапливается в одной части исходного образца, которую удаляют в процессе последующей механической обработки [28]. Недостатками могут считаться ограниченный размер слитков (диаметр до 150 мм), высокая стоимость и сложность масштабирования.

Метод Чохральского доминирует в производстве солнечных элементов благодаря балансу между качеством монокристалла и стоимостью производства. Влияние кислорода в кремнии частично компенсируется пассивацией поверхности (водородная пассивация и плазменное нанесение покрытий из нитрида кремния).

Ключевым в производстве полупроводниковых устройств, в том числе солнечных элементов, является процесс легирования кремния, то есть введение примесей в собственный полупроводник с целью изменения его электрических и электронных свойств. Одним из основных методов является *in situ* легирование в процессе Чохральского. Перед выращиванием монокристалла в расплав кремния

добавляют легирующие примеси (например, фосфор или бор). Этот метод обеспечивает равномерное распределение примеси в расплаве при соответствующем контроле процесса за счет конвекции и вращения тигля. Кристалл вытягивается уже из легированного расплава. Атомы примеси встраиваются в растущую кристаллическую решетку кремния по мере ее формирования, что является технологически оправданным для массового производства кремниевых подложек с заданным типом проводимости.

Для модификации свойств готовых кремниевых пластин широко применяется термическая диффузия [29]. В этом случае кремниевую пластину помещают в высокотемпературную печь (800–1200 °C) в атмосферу газа, содержащего легирующие вещества (например, трихлорид фосфора (PCl_3) для фосфора или газообразный диборан (B_2H_6) для бора). Атомы примеси сначала осаждаются на поверхности и постепенно проникают вглубь материала, формируя области с нужной проводимостью. Метод отличается простотой, однородностью для больших площадей и низкой стоимостью, но имеет недостатки: низкую точность контроля профиля распределения примесей и риск деформации кристаллической решётки из-за высоких температур. Тем не менее, он остаётся востребованным в производстве солнечных элементов.

Более точным и гибким способом является ионная имплантация. Ионы легирующих элементов (например, бора или фосфора), ускоренные в электрическом поле, бомбардируют поверхность кремния, внедряясь в его структуру на заданную глубину. Последующий отжиг активирует примеси и восстанавливает кристаллическую решётку, повреждённую ионами. Этот метод позволяет точно регулировать концентрацию и распределение примесей, создавая сложные наноструктуры. Однако высокая стоимость, сложность оборудования и необходимость постобработки ограничивают его применение в массовом производстве [29].

Каждый метод, сочетая уникальные преимущества и ограничения, позволяет адаптировать свойства кремния под требования современных технологий.

1.3 Эффективность монокристаллических кремниевых солнечных элементов

Теоретический предел эффективности кремниевого солнечного элемента с одним переходом составляет 29,4%, однако практически достижимая эффективность ниже. Монокристаллические кремниевые солнечные элементы демонстрируют КПД 15–22%, а современные разработки, такие как PERC-технология, TOPCon-технология и гетероструктурная HJT-технология, позволяют увеличить этот показатель до 24–27%.

Основными факторами, определяющими высокую эффективность, являются:

– Высокая чистота исходного сырья

Монокристаллический кремний выращивается методом Чохральского, что минимизирует наличие структурных дефектов и примесей (например, металлов). Для высококачественных пластин среднее значение времени жизни неравновесных носителей заряда составляет несколько мс, удельное сопротивление порядка 10 Ом·см.

– Упорядоченность структуры

Отсутствие границ между зернами уменьшает рассеяние носителей заряда и повышает подвижность. В слаболегированном монокристаллическом кремнии при 300 К подвижность электронов достигает $1400 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, что напрямую влияет на эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую.

– Оптимизированная текстура поверхности

Для уменьшения отражения солнечного излучения поверхность монокристаллических элементов текстурируют, создавая микрорельеф в виде пирамид, что увеличивает прохождение фотонов внутри материала и повышает вероятность их поглощения. Процесс текстурирования тесно связан с кристаллографической анизотропией кремния, проявляющейся в неравномерности травления разных кристаллографических плоскостей. Плоскость (100) предпочтительна для анизотропного травления, так как формируются грани {111} [30]. Условное обозначение кристаллографических плоскостей и направлений в

кубическом кристалле, и изображения трех ориентаций поверхности кремния с соответствующими им направлениями показаны на рисунке 1.

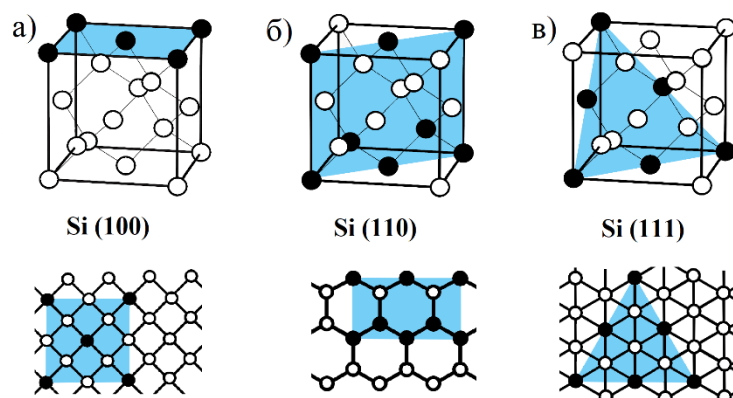


Рисунок 1 – Условное обозначение кристаллографических плоскостей и направлений в кубической решетке, и изображения трех ориентаций поверхности кремния с соответствующими им направлениями:
для кремния а) (100), б) (110), в) (111) [31, 32]

В разных кристаллографических плоскостях атомы упакованы по-разному, что влияет на их химическую активность и поведение при травлении. В кристаллической плоскости (111) каждый атом связан с тремя соседями в плоскости и с одним атомом слоя выше или ниже (4 связи). В других плоскостях (100) и (110), у каждого атома две связи в плоскости и одна с нижним слоем (3 связи). Таким образом, при травлении пластин кремния (100) в анизотропных травителях (например, гидроксиде калия, KOH) плоскость (100) травится быстрее, чем (111) из-за разной плотности атомов. При травлении (100) формируются стенки под углом 54.74° из-за обнажения медленно травящихся плоскостей $\{111\}$. Форма вытравленных структур зависит от формы окна в маске. Если окно квадратное, то травление идет до обнажения четырех плоскостей $\{111\}$, формируя перевернутую пирамиду. Если окно прямоугольное, то образуется V-образная канавка с наклонными стенками $\{111\}$ и плоским дном (100). Если окно круглое, то образуется коническая яма. Из-за анизотропии идеальный конус не формируется. Получается многогранная структура, приближенная к конусу, с гранями близкими к $\{111\}$. В местах выхода дислокаций или других дефектов атомы слабее связаны с

решеткой и поэтому обладают повышенной химической активностью и пониженной энергией активации отрыва. В этих точках травление идет быстрее, образуя характерные ямки травления [33].

Следует отметить, что производство монокристаллических СЭ остаётся более энергоёмким и дорогостоящим, чем изготовление поликристаллических или тонкоплёночных панелей, что связано со сложностью процесса выращивания кристаллов и большими отходами материала при резке цилиндрических слитков на тонкие пластины (150-300 мкм). Тем не менее, с развитием технологий, таких как использование алмазной проволоки для резки и переход на пластины большего формата (M10, G12), себестоимость постепенно снижается. Экологические аспекты также учитываются: современные предприятия внедряют системы переработки для повторного использования кремниевой пыли и сокращения углеродного следа. По прогнозу агентства BloombergNEF [34] в 2026 году годовая установленная мощность солнечных электростанций в мире может достичь 753 ГВт, а в 2027 году – 780 ГВт. Согласно отчету компании Wood Mackenzie на 2023 год среднегодовая стоимость производства кремниевого фотоэлектрического модуля составляет \$0,10–0,15/Вт в Китае и \$0,25–0,30/Вт в Европе/США [35]. Сейчас на рынке доминируют технологии TOPCon, HJT и двусторонние панели.

1.4 Современные технологии производства кремниевых солнечных элементов

Усовершенствование подходов в проектировании солнечных элементов направлено на повышение их эффективности и снижение потерь энергии. В традиционных солнечных элементах *p*-типа задняя поверхность металлизирована сплошным алюминиевым контактом, что недостаточно эффективно снижает потери на поверхностную рекомбинацию электронов. Основная особенность технологии PERC-элемента – дополнительный диэлектрический слой на задней стороне элемента, который значительно уменьшает количество центров рекомбинации на тыльной поверхности за счет пассивации оборванных связей. Кроме того, диэлектрик может усиливать отражение света, прошедшего через

фотоэлемент, и направлять фотоны обратно внутрь слоев кремния, увеличивая плотность тока короткого замыкания.

1.4.1 PERC/PERT технологии

В PERC-элементах (passivated emitter and rear contact, пассивированный эмиттер и тыльный контакт) на передней стороне создается сильнолегированная область фосфора (эмиттер n^+ -типа), формируя p - n переход с подложкой. Поверх эмиттера наносится пассивирующий и просветляющий слой нитрида кремния (SiN_x) для снижения поверхностной рекомбинации и уменьшения отражения света за счет интерференционного эффекта. Для сбора и отвода генерируемого тока формируются серебряные (Ag) контакты. На тыльную сторону между кремнием и алюминием (Al) наносят пассивирующий слой (оксид алюминия (Al_2O_3), SiN_x) с микроотверстиями, сформированными с помощью лазера. Пассивирующий слой снижает рекомбинацию носителей заряда и увеличивает отражение непоглощенного света обратно в активный слой кремния. Формирование алюминиевого контакта на тыльной стороне осуществляется через эти локальные отверстия, что минимизирует площадь контакта, где рекомбинация максимальна. Схематичное изображение структуры PERC показано на рисунке 2.

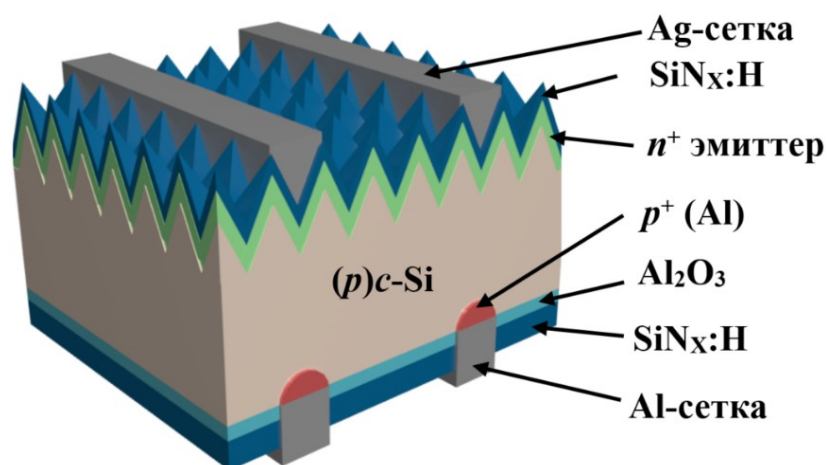


Рисунок 2 – Схематичное изображение структуры PERC-элемента [36]

Первое сообщение о высокоэффективной ячейке PERC было опубликовано командой профессора М. А. Грина из Университета Нового Южного Уэльса в 1989

году [37]. Тогда в качестве пассивирующего слоя использовался оксид кремния (SiO_2) вместо Al_2O_3 . На данный момент технология PERC массово внедрена и эффективность достигает 23–24%, в сравнении с 17–19% у обычных элементов p -типа. Температурный коэффициент мощности составляет $<-0,4\%/^{\circ}\text{C}$, а коэффициент двусторонности, то есть отношение мощности, вырабатываемой тыльной стороной при стандартном освещении, к мощности, вырабатываемой лицевой стороной в тех же условиях, достигает примерно 70% [38].

PERT (passivated emitter and rear totally diffused, пассивированный эмиттер и полностью диффузионный тыл) – это обычно технология элементов n -типа, которая была разработана для преодоления ограничений элементов p -типа. Преимущество n -типа заключается в устойчивости к деградации, вызванной светом, так как в нем нет бор-кислородных комплексов, что обеспечивает долгосрочную стабильность мощности [39]. С другой стороны, подложки n -типа менее чувствительны к уменьшению времени жизни носителей заряда из-за рекомбинационно-активных металлических примесей (например, загрязнение железом), что обеспечивает более длительный срок службы [40].

В PERT-элементах на передней стороне создается сильнолегированный эмиттер n^+ -типа, путем диффузии фосфора, который образует потенциальный барьер с подложкой. Поверх эмиттера наносится пассивирующий/просветляющий слой (SiN_x), снижая поверхностную рекомбинацию носителей заряда. На тыльной стороне формируют сплошной сильнолегированный p^+ диффузионный слой. Этот слой формирует p - n переход (активный и эффективный сбор неосновных носителей заряда – дырок), что улучшает разделение зарядов и снижает потери. Поверх диффузионного слоя нанесен высокоэффективный пассивирующий слой ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiN}_x$). Al_2O_3 подходит для пассивации p -слоя, а SiN_x – служит защитным барьером для оксида алюминия и выполняет функцию просветления для двусторонних модификаций элемента. Задний Al наносится на всю поверхность или сегментами поверх пассивирующего слоя, обеспечивая омический контакт и сбор тока.

Такая технология дороже и сложнее в производстве, так как требует точного контроля легирования, но КПД может достигать 24–25%. Температурный коэффициент мощности составляет $<-0,36\%/^{\circ}\text{C}$ [38], то есть модуль лучше сохраняет свою мощность при реальных рабочих условиях. Таким образом, варианты PERT-элементов находят применение в областях, где критична высокая эффективность и надежность.

Согласно [41, 42] доля рынка PERC-элементов *p*-типа в 2024 году составляла примерно 40%, но к 2030 году сократится до 10–20%, уступив рынок более эффективным структурам *n*-типа.

1.4.2 TOPCon технология

Впервые в качестве концепции технология солнечных элементов TOPCon (tunnel oxide passivated contact, пассивированный контакт с туннельным оксидом) была представлена в 2013 году немецким научно-исследовательским институтом фотовольтаики Fraunhofer ISE [43]. Технология TOPCon близка к PERT-элементам, но на тыльной стороне формируется тонкий слой SiO_2 (1–2 нм), служащий туннельным барьером. Поверх оксида наносится поликристаллический кремний, легированный фосфором (n^+ -polySi). Слои оксида и поликремния минимизируют рекомбинацию носителей заряда на поверхности, увеличивая напряжение холостого хода и общий КПД [18]. На рисунке 3 показано схематичное изображение структуры TOPCon. TOPCon элементы могут быть изготовлены как *n*-типа, так и *p*-типа, но вариант *n*-типа оказался более эффективным и устойчивым к металлическим примесям. Первым шагом в технологии TOPCon является химическое текстурирование поверхности пластины в КОН для устранения повреждений, вызванных пилой при резке пластины. После этого, методом диффузии формируют эмиттер на передней стороне элемента путем подачи газа трибромида бора (BBr_3). Затем, эмиттер с обратной стороны удаляют путем жидкостного химического травления в растворе плавиковой и азотной кислот (HF/HNO_3), с последующим оксидированием поверхности (SiO_2). Далее, методом PECVD осаждается слой аморфного кремния, легированный фосфором ($n\text{-a-Si:H}$),

который после отжига при 900 °C превращается в слой n^+ -поли-Si. После этого, солнечный элемент подвергается очистке, и с помощью PECVD на него наносятся пассивирующие слои и покрытия. Наконец, металлические Ag контакты формируются методом трафаретной печати для металлизации с использованием быстрого обжига при температуре 760 °C.

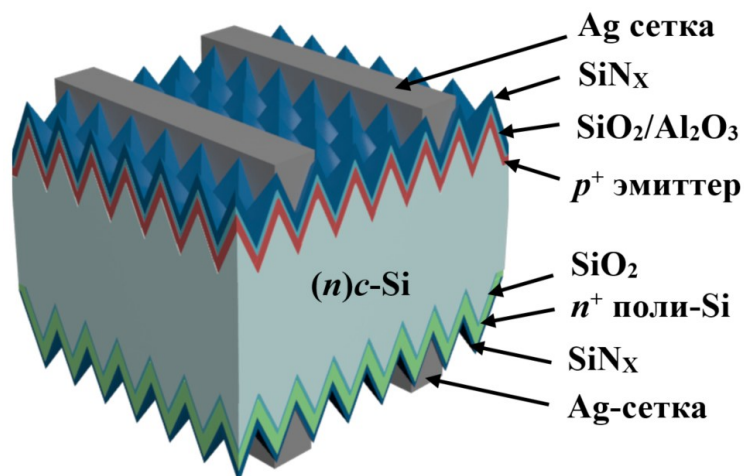


Рисунок 3 – Схематичное изображение структуры TOPCon-элемента

Технология обеспечивает КПД до 25–26%, вытесняя традиционные PERC-элементы (23–24%) за счет снижения рекомбинационных потерь. Низкий температурный коэффициент мощности ($<-0,3\%/^{\circ}\text{C}$) обеспечивает стабильность работы при изменении окружающей температуры. Коэффициент двусторонности составляет 85%, что позволяет панели генерировать больше энергии за счет отраженного света. Технология TOPCon может внедряться на существующих производственных линиях PERC с небольшой модернизацией, снижая затраты на процесс перехода с технологии PERC. По прогнозу Китайской ассоциации фотовольтаической промышленности (China Photovoltaic Industry Association, CPIA) доля технологии TOPCon на рынке может достичь 60% и более к 2033 году, что подтверждает ее долгосрочный доминирующий потенциал [44].

Недостатком технологии TOPCon n -типа по сравнению с PERC p -типа можно считать использование большего количества серебра, так как оно применяется для металлизации как на передней, так и на тыльной стороне элемента, что сказывается на увеличении стоимости производства [45]. Замена серебра на медь (Cu) может

рассматриваться как ключевой шаг для повышения надежности и долговечности элементов TOPCon и снижения их стоимости производства [46, 47]. Помимо вышеизложенного, технология сталкивается с конкуренцией со стороны другой перспективной технологии n -типа – гетероструктурной (HJT), которая также предлагает высокий КПД и лучший температурный коэффициент на рынке.

1.4.3 Гетероструктурная технология (HJT)

Гетероструктурный элемент (HJT) представляет собой солнечный элемент на основе гетероперехода $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$. Ширина запрещенной зоны $c\text{-Si}$ составляет 1,12 эВ, а щель подвижности $a\text{-Si:H}$ находится в диапазоне 1,7–1,8 эВ в зависимости от содержания водорода и условий осаждения. Такие элементы представляют собой одну из самых передовых технологий современной фотовольтаики. Данная технология объединяет в себе преимущество высокой светопоглощающей способности кристаллического кремния и эффективной пассивации поверхности собственным $(i)a\text{-Si:H}$ слоем аморфного кремния. Собственный слой между кристаллическим кремнием и легированным слоем пассивирует оборванные связи на поверхности $c\text{-Si}$ и действует как буфер, не вводя легирующие примеси в межфазную границу. В результате получается контакт, пропускающий носители заряда, но препятствующий их рекомбинации [48]. Схематичное изображение структуры HJT-элемента показано на рисунке 4. Основой элемента HJT является пластина монокристаллического кремния n -типа, где поглощаются фотоны солнечного света и генерируются электронно-дырочные пары. На лицевую поверхность пластины сначала осаждается тонкий (~5 нм) нелегированный слой $(i)a\text{-Si:H}$ для пассивации поверхности и снижения поверхностной рекомбинации, а затем легированный слой $(p)a\text{-Si:H}$ (~15 нм) для создания встроенного поля для разделения носителей (формируется гетеропереход). На тыльной стороне, аналогично формируется тонкий слой $(i)a\text{-Si:H}$, а затем слой $(n^+)a\text{-Si:H}$ (~20 нм), что формирует омический контакт.

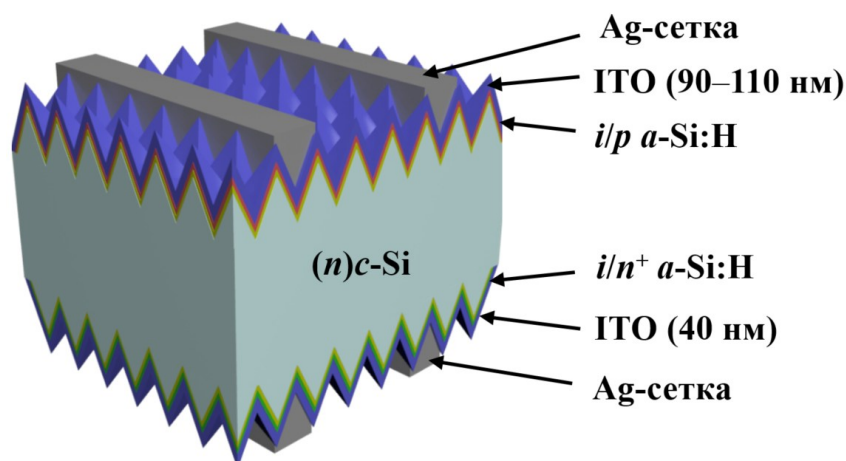


Рисунок 4 – Схематичное изображение структуры HJT-элемента

Для создания тонких легированных слоёв $a\text{-Si:H}$ с минимальными дефектами используется эпитаксиальное осаждение легированного слоя. В процессе PECVD на подложке выращивается эпитаксиальный слой кремния, в который вводятся легирующие газы, такие как фосфин (PH_3) или B_2H_6 . Метод обеспечивает превосходный контроль над толщиной и составом слоя, а низкие температуры процесса ($250\text{ }^\circ\text{C}$) снижают риск термических повреждений. Далее, с обеих сторон элемента наносится прозрачный проводящий оксид, например, оксид индия-олова (ITO), обеспечивающий эффективную латеральную проводимость заряда и уменьшение отражения света от поверхности. Наконец, для сбора тока формируются контакты путем нанесения низкотемпературной ($180\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$) серебряной пасты методом трафаретной печати.

На рисунке 5 представлена упрощенная зонная диаграмма гетероструктуры $(p)a\text{-Si:H}/(n)c\text{-Si}$ в состоянии термодинамического равновесия. Тонкий слой $(i)a\text{-Si:H}$ пассивирует поверхностные состояния кристаллического кремния, уменьшая тем самым встроенный заряд на границе раздела. Разрывы зоны проводимости (ΔE_C) со стороны фронтального контакта и валентной зоны (ΔE_V) со стороны тыльного контакта создают потенциальные барьеры, которые эффективно препятствуют попаданию электронов в $(p)a\text{-Si:H}$ и дырок в $(n^+)a\text{-Si:H}$ слои. Вследствие пассивации поверхностных состояний на границе раздела между аморфным и кристаллическим кремнием уменьшаются потери дырок на

рекомбинацию, что способствует повышению эффективности сбора дырок на фронтальном электроде [49].

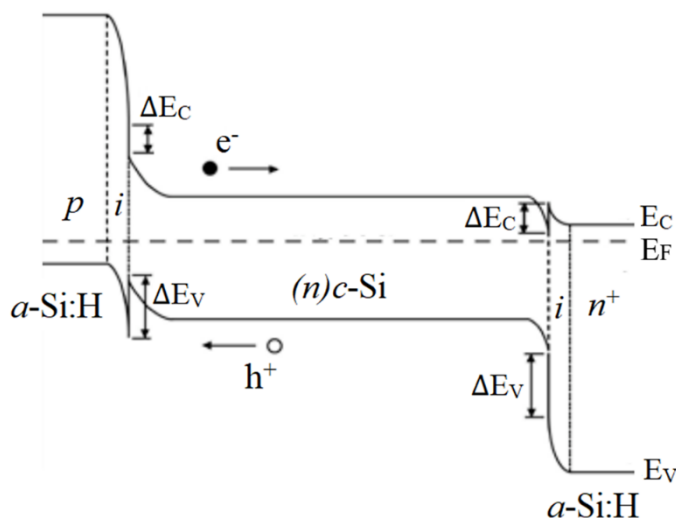


Рисунок 5 – Зонная диаграмма гетероструктуры $(p)\alpha\text{-Si:H}/(n)\text{c-Si}$ в состоянии термодинамического равновесия [49]

В 1974 году японский физик Сатоси Хамакава (Satoshi Hamakawa) и его коллеги из университета Осаки впервые предложили и экспериментально продемонстрировали концепцию гетероперехода для улучшения эффективности СЭ. Структура НЈТ была разработана и запатентована в 1980-х годах инженерами японской компании Sanyo (Panasonic), а первые коммерческие продукты выпущены в 1997 году с КПД >16% [50]. В период с 2000-х по 2010-е велось постоянное совершенствование технологии и установление множества рекордов: оптимизировались процессы текстурирования поверхности, PECVD и формирования контактов. КПД массовых продуктов стал превышать 22%, а лабораторные образцы стали приближаться к 24% [51]. В 2010-х годах технология перестает быть эксклюзивной и получает массовое распространение (Китай, Европа), поскольку срок действия ключевых патентов Sanyo истекает. С 2020-х годов началось массовое распространение технологии. Китайские и европейские компании запускают ГВт-линии по производству НЈТ. КПД массовых панелей достигает 24,5–25,2% [38]. В 2017 году компания Hevel провела модернизацию завода в Новочебоксарске и начала производство солнечных модулей по технологии НЈТ [52]. В 2021 году в Калининградской области компания Hevel

совместно с предприятием EnCORE запустила строительство завода полного цикла по производству солнечных панелей мощностью 1 ГВт в год [53].

В 2025 году китайская компания LONGI объявила о новом мировом рекорде эффективности (27,81%) гетероструктурного солнечного элемента с гибридным встречно-штыревым задним контактом (hybrid interdigitated back-contact, HIBC). Данный лабораторный рекорд стал основой для коммерческого модуля EcoLife мощностью 700 Вт и эффективностью, приближающейся к 26% [54].

Мировой лабораторный рекорд по эффективности HJT-элементов без IBC-структуры принадлежит компании Trinasolar и составляет 27,08% [55]. В начале 2026 года компания Maxwell Technologies сообщила о достижении эффективности 26,92% солнечного HJT-элемента на половине промышленной 210-мм пластины. Достижение было реализовано с применением промышленного оборудования и серийных материалов [6].

По стоимости и гибкости производства HJT-модули пока уступают технологии TOPCon, что усложняет их масштабирование. Новая производственная линия HJT мощностью 1 ГВт стоит примерно на 40–50% дороже, чем модернизация TOPCon [48]. Тем не менее, преимущества HJT-элементов перевешивают их недостатки в проектах, где критична высокая мощность на единицу площади, например, как перспектива в космической энергетике, где важна радиационная стойкость и долговечность. Несмотря на конкуренцию с TOPCon, HJT сохраняет лидерство по эффективности ($>26\%$), температурной стабильности (температурный коэффициент мощности по модулю $0,21\%/^{\circ}\text{C}$) и коэффициенту двусторонности (92%), что делает эту технологию ключевым элементом перехода к высокоэффективной и устойчивой энергетике будущего [56].

1.4.4 Перовскит-кремниевая технология

Перовскит-кремниевый тандем является одним из многообещающих направлений в фотовольтаике. Данная технология способна преодолеть теоретический предел эффективности однопереходных кремниевых элементов ($\sim 29,4\%$, Шокли-Квиссера) и приблизиться к 40% КПД в будущем. Ключевое

преимущество перовскит-кремниевых элементов заключается в комбинации перовскита с оптимизированной шириной запрещенной зоны, эффективно поглощающего синюю часть спектра, и узкозонного кремния, преобразующего красный и ИК-диапазон, что позволяет повысить общую эффективность преобразования света и минимизировать тепловые потери.

Успех тандемных элементов зависит от решения проблем стабильности и масштабируемости. Перовскиты деградируют под действием влаги, кислорода, УФ-излучения и тепла. Современные инкапсуляционные методы позволяют увеличить срок службы, но это требует дополнительных затрат. Переход от лабораторных ячеек ($<1 \text{ см}^2$) к полноразмерным модулям ($>800 \text{ см}^2$) приводит к падению КПД из-за потерь в межсоединениях и неоднородности покрытия. В статье [57] рассматривается метод осаждения перовскитного активного слоя из газовой фазы как потенциально быстрый путь к коммерциализации этой технологии. Однако необходимо решить технологические и экономические проблемы для его широкого внедрения.

В 2023 году китайская компания LONGI объявила о первом зафиксированном лабораторном рекорде эффективности (33,9%) двухпереходного тандемного перовскит-кремниевого элемента. LONGI использовала в качестве нижнего элемента собственную технологию гетероперехода (HJT), которая идеально подходит для тандемных структур благодаря симметричной и прозрачной структуре [58]. В 2025 году LONGI установила новый мировой лабораторный рекорд эффективности в 34,85% для тандемного элемента на той же основе [59].

Компания Oxford PV (Великобритания/Германия) в 2024 году объявила об эффективности в 26,9% для тандемного коммерческого модуля размером около $1,6 \text{ м}^2$ [60]. В этом же году компания анонсировала коммерческий запуск перовскитных тандемных модулей и их планируемую поставку в США с КПД 24,5%. В 2025 году китайская компания GCL Optoelectronics сообщила о достижении эффективности 29,51% для тандемной ячейки площадью 2048 см^2 [61]. В июле 2026 года компания Trinasolar (Китай) представила тандемный солнечный модуль ($3,1 \text{ м}^2$) с эффективностью 29,2% и максимальной выходной мощностью

907 Вт. Как ожидается, крупные коммерческие поставки планируются к 2028–2029 годам [62].

Таким образом, тандемные решения сочетают высокую эффективность перовскитов с надежностью кремния. В свою очередь, гетероструктурная технология (HJT) может служить основой и отправной точкой для тандемных перовскит-кремниевых солнечных элементов.

1.5 Выводы к главе 1

В главе представлен обзор современного состояния кремниевой фотоэлектрической энергетики и проанализированы основные современные технологии производства монокристаллических солнечных элементов: PERC, TOPCon и гетероструктурной технологии (HJT). По стоимости и гибкости производства гетероструктурные модули пока уступают технологии TOPCon. Несмотря на это, HJT-технология сохраняет лидерство по эффективности, температурной стабильности и коэффициенту двусторонности, что делает ее перспективной технологией для высокоэффективной фотовольтаики.

Ключевым требованием к эффективным HJT-элементам является минимизация оптических потерь за счет снижения коэффициента отражения от поверхности. Эффективность традиционных подходов, таких как пирамидальное текстурирование и антиотражающие покрытия, ограничена, поскольку они работают в достаточно узком диапазоне длин волн и углов падения излучения. В качестве альтернативы предлагается наноструктурированная поверхность, обеспечивающая эффективное снижение отражения в широком спектральном диапазоне и при разных углах падения излучения.

ГЛАВА 2. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ КРЕМНИЙ

Черный кремний представляет собой наноструктурированную поверхность кремния с низкой отражательной способностью в широком спектральном диапазоне, в отличие от планарной поверхности. Улучшенная светоулавливающая способность черного кремния обусловлена совокупностью нескольких оптических явлений: антибликового эффекта, структурного рассеяния, волноводных эффектов и локальных резонансов, а не какого-то одного доминирующего механизма [63].

Во-первых, теория эффективной среды. Теория применима, когда диаметр и период структур намного меньше длины волны в кремнии (d и $p \ll \lambda/n_{Si}$). Наноструктуры постепенно меняют эффективную оптическую плотность от поверхности вглубь материала. Это создает плавное изменение эффективного показателя преломления от воздуха (~ 1) к кремнию ($n_{Si} \sim 3,5$). Градиент показателя преломления минимизирует френелевское отражение на границе раздела, позволяя большему количеству света проникать в материал. Этот эффект аналогичен эффекту «глаза мотылька» или антибликовым покрытиям, но работает в широком спектральном диапазоне. В статье [64] градиент создается за счет слоя пористого кремния (размер пор ~ 100 нм), где пористость увеличивается от подложки к поверхности. В статье об аморфном кремнии ($n_{a-Si:H} \sim 4,23$) [65] градиент создается за счет изменения геометрии структур ($h \sim 600$ нм) с нановолокон на наноконусы. Ключевое отличие заключается в плавном уменьшении диаметра наноконусов от основания ($d \sim 300$ нм) к вершине (~ 20 нм).

Во-вторых, геометрическая оптика. Применима, когда размер структур значительно превышает длину волны (h и $d \gg \lambda/n_{Si}$). Наноструктуры многократно рассеивают падающий свет, увеличивая эффективную длину его оптического пути внутри материала. Хаотично расположенные наноиголки/конусы действуют как световые ловушки, заставляя фотоны отражаться под разными углами, что повышает вероятность их поглощения. Такое многократное поверхностное рассеяние уменьшает отражение и улавливает свет, усиливая поглощение в широком диапазоне длин волн. В работе [66] сообщается о создании и проверке

модели, предсказывающей излучательную способность конусообразного b -Si ($h \sim 20$ мкм) в диапазоне длин волн 500–2000 нм в рамках геометрической оптики.

В-третьих, режим сильного удержания света за счет полного внутреннего отражения. Применяется, когда размеры b -Si сопоставимы с длиной волны света (d и $p \sim \lambda/n_{Si}$ для ИК диапазона). Наноструктуры могут действовать как своеобразные волноводы, удерживая свет внутри себя. Волновое моделирование методом RCWA (rigorous coupled wave analysis, строгий анализ связанных волн) в работе [67] показало, что около 70% света после прохождения через массив b -Si ($h \sim 0,6$ – 1 мкм, $d \sim 0,2$ – $0,4$ мкм) распространяется под углами, превышающими критический угол ($\sim 16^\circ$) для границы кремний-воздух. Это вызывает полное внутреннее отражение (ПВО) и многократно удлиняет оптический путь света, особенно для длинных волн ($\lambda \sim 1,1$ мкм), что позволяет компенсировать низкий коэффициент поглощения кремния при энергиях фотонов, близких к ширине запрещенной зоны.

В-четвертых, резонансные явления в одиночной структуре b -Si. В наноструктуре ($d \sim \lambda/n_{Si}$) под действием света возникают резонансы (Мирезонансы), концентрирующие световую энергию внутри или вблизи отдельной структуры. Это резко усиливает локальное электромагнитное поле и резонансное поглощение инфракрасного излучения [68, 69].

Исследования показывают, что для достижения рекордно низкого отражения (менее 0,1%) в видимой области спектра характерная высота структур b -Si должна составлять 1,5–2 мкм, а диаметр у основания 650–750 нм [70]. В черном кремнии с низким отражением период (p) структур должен быть меньше самой короткой длины волны в материале, то есть 100–150 нм для полного подавления дифракции ($p < \lambda_{\min}/n_{Si}$).

2.1 Основные методы получения структур черного кремния

Черный кремний может быть получен разными методами, включающими в себя металл-стимулированное химическое травление (МСХТ), лазерное текстурирование и плазмохимическое травление (ПХТ) [71]. Выбор технологии травления зависит от требований к образцу, включая желаемые свойства

поверхности, технические характеристики, а также возможность упрощения и интеграции процесса в существующее производство. Методы роста кремниевых наноструктур «снизу-вверх», например, пар-жидкость-кристалл и осаждение из газовой фазы не рассматриваются из-за их низкой скорости роста (десятки нм/мин) и относительно высокой стоимости.

2.1.1 Металл-стимулированное химическое травление

Метод металл-стимулированного химического травления основан на селективном химическом вытравливании полупроводника с использованием металла в качестве катализатора. Процесс происходит в несколько этапов, обычно при комнатной температуре. Схема процесса МСХТ изображена на рисунке 6.

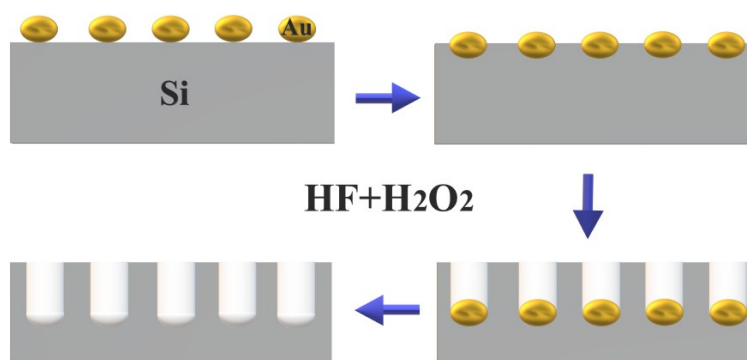


Рисунок 6 – Схема процесса металл-стимулированного химического травления

На поверхность подложки сначала осаждаются частицы благородного металла (золото, серебро) в качестве катализатора. Затем образец помещается в раствор, обычно содержащий HF и окислитель, например, перекись водорода (H_2O_2). Окислительно-восстановительные реакции происходят в местах контакта металла, который является источником положительно заряженных ионов, необходимых для травления [72]. В результате, в области под металлом образуются вертикальные каналы, а области без металла остаются нетронутыми. Таким образом, формируется массив кремниевых наноструктур.

Следует отметить, что существует ключевая разница в МСХТ *n*- и *p*-типа кремния, которую объясняют авторы статьи [73]. Одна и та же металлическая частица, формируя контакт Шоттки с разными типами кремния, создает

противоположно направленные внутренние электрические поля. Это поле либо эффективно доставляет дырки к месту реакции под частицей (в p -Si), либо отводит их от него (в n -Si), что и определяет все последующие различия в кинетике и морфологии травления. Для p -Si травление происходит преимущественно под металлической частицей с высокой скоростью травления. Для n -Si травление часто происходит не только под частицей, но и вокруг нее, приводя к разветвленным и пористым структурам, а скорость травления низкая и сильно растет с уровнем легирования.

Использование фотолитографии в методе МСХТ позволяет формировать упорядоченный рисунок на поверхности кремния. Преимуществами данного метода являются относительная простота и низкая стоимость. В работе [74] было показано экспоненциальное уменьшение отражения с увеличением толщины слоя с наноструктурами черного кремния: согласно расчетам для длины волны 400 нм отражение от подложки с толщиной такого слоя 136 нм достигает 1%. Для структур черного кремния высотой 750 нм было достигнуто значение около 0,1% [75]. Следует отметить, что в процессе МСХТ может возникать неравномерное травление из-за неоднородного распределения металлического катализатора по поверхности. Это приводит к неконтролируемым или неоднородным углублениям, тем самым влияя на воспроизводимость процесса. В методе МСХТ также создается большое количество нанопор, что приводит к наблюдаемым потерям носителей заряда из-за поверхностной рекомбинации, что сильно сказывается на значении напряжения холостого хода (V_{xx}) солнечного элемента. Наилучший результат V_{xx} не превышает 646 мВ [76].

2.1.2 Лазерное текстурирование

Процесс лазерного текстурирования обычно осуществляется с использованием фемтосекундного лазерного излучения, которое создает случайные микро-/нанотекстуры с высоким поглощением на кремниевой поверхности за счет абляции, плавления и перекристаллизации материала. Данный метод является бесконтактным, что снижает риск механических повреждений и

загрязнения обрабатываемой поверхности. Важными параметрами процесса являются длина волны лазера (обычно УФ или ИК), энергия импульса, частота повторения и среда обработки (воздух, вакуум, реактивные газы, такие как гексафторид серы, SF_6). Мощность лазера определяет скорость абляции (порог ~ 3 Дж/см²) и испарения кремния, а количество импульсов контролирует время взаимодействия лазера с кремнием. В присутствии SF_6 происходит химическое травление, которое усиливает формирование глубоких текстур. В научной работе [77] авторы сообщают, что фемтосекундное лазерное облучение поверхности кремния в атмосфере SF_6 приводит не только к формированию острых конических структур, но и к химическому легированию поверхностного слоя серой, образуя аморфные и нанокристаллические фазы. Это существенно изменяет электронные свойства материала, включая уменьшение ширины запрещенной зоны в поверхностном слое (до ~ 1 эВ). Кремний, легированный серой, обладает и более высоким коэффициентом поглощения в инфракрасном диапазоне длин волн (до примерно 2500 нм) за счет создания внутризонных состояний [78]. Это открывает возможности для создания высокочувствительных оптоэлектронных устройств.

Однако мощное лазерное излучение может создавать значительное тепловое воздействие на обрабатываемую поверхность. Плавление и перекристаллизация поверхности кремния могут привести к высокой плотности ловушек рекомбинации на границе зерен [79]. После данного процесса образцы должны подвергаться дополнительной обработке для удаления с поверхности дефектного кристаллического слоя и аморфизированных участков [80]. Также нужно учесть низкую пропускную способность метода при обработке больших площадей из-за необходимости последовательного поточно-точечного сканирования.

2.1.3 Плазмохимическое травление

Плазмохимическое травление представляет собой процесс, происходящий в результате реакции между химически активными частицами (ХАЧ) реакционного газа (радикалами) и атомами обрабатываемого материала. В результате химического взаимодействия образуются летучие, химически стабильные

соединения, удаляемые из камеры насосной системой в процессе травления. К основным преимуществам ПХТ можно отнести высокую направленность процесса и возможность полной автоматизации.

Процесс ПХТ можно разделить на несколько этапов: доставка плазмообразующего газа в камеру вакуумной установки; образование энергетических и химически активных частиц в газовом разряде; доставка их к поверхности обрабатываемого материала; химическое взаимодействие с образованием летучих соединений; десорбция и удаление продуктов взаимодействия от поверхности обрабатываемого материала.

Первый образец черного кремния был получен методом ПХТ в качестве артефакта травления кремния в процессе реактивного ионного травления (РИТ) [81]. Уже в 1997 году был показан первый солнечный элемент на основе черного кремния, полученного РИТ, с эффективностью 17,1% [82]. Однако было обнаружено снижение времени жизни неосновных носителей заряда после РИТ-процесса кремниевой подложки [83]. Модификация метода РИТ, которая получила название реактивное ионное травление с индуктивно связанной плазмой (РИТ-ИСП), может позволить осуществить такое травление без повреждений электронных свойств материала подложки [84]. ИСП-травление позволяет добиться уменьшения полного отражения поверхности кремния до 8% [85]. Еще одним перспективным подходом формирования структурированной поверхности является криогенное травление кремния [86], которое позволяет получать черный кремний без использования маски [87, 88]. Травление без нанесения маски (шаблона) значительно уменьшает количество технологических операций по структурированию поверхности кремния и, соответственно, оптимизирует технологический процесс. Поверхность черного кремния (высотой 800 нм и диаметром 200 нм), сформированная криогенным травлением, была использована для солнечного элемента с IBC-структурой [5, 89]. Архитектура СЭ с задним контактом, представленная на рисунке 7, устраняет затенение лицевой поверхности и достигает эффективности (22,1%), но для массового производства непривлекательна из-за сложности и высокой стоимости производства.

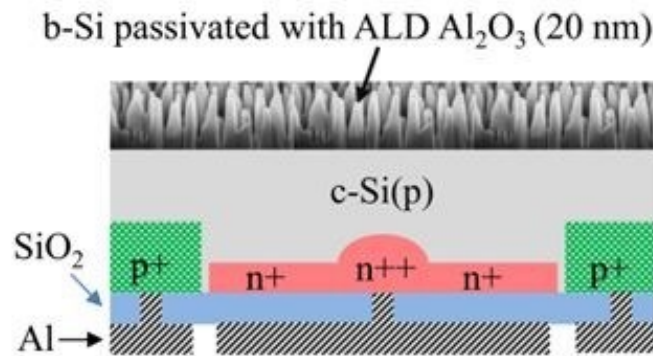


Рисунок 7 – Конструкция солнечного элемента на основе *b*-Si с IBC-структурой [89]

Для изготовления IBC-структуры требуются высокотемпературные этапы диффузии легирующей примеси (фосфора и бора) для создания чередующихся p^+/n^+ областей на тыльной стороне и термическое окисление (SiO_2). Для формирования контактов в виде встречных гребенок с малым зазором необходимы сложные фотолитографические процессы. Кроме того, данная технология несовместима с концепцией двустороннего СЭ.

2.1.3.1 Механизм образования химически активных частиц в плазме

При индуцировании газового разряда происходит разложение газовой смеси на электроны, ионы и активные радикалы. Радикалы – незаряженные частицы, имеющие на внешней оболочке неспаренные электроны и вследствие этого обладающие высокой химической активностью. Средняя энергия электронов (от 1 до 10 эВ) значительно превышает энергию тяжелых частиц (ионов, атомов, молекул), поэтому именно электроны играют наиболее важную роль в разряде. Приобретая энергию от электрического поля, они расходуют ее на диссоциацию, ионизацию и электронное возбуждение молекул рабочего вещества. При низких энергиях электронов (~ 1 эВ) большая часть энергии разряда идет на возбуждение молекул. При более высоких энергиях электронов доминируют процессы диссоциации, в связи с высокими пороговыми энергиями этих процессов. Самый высокий энергетический порог имеют процессы, связанные с ионизацией [90, 91].

Основные процессы, которые приводят к образованию активных частиц в газоразрядной плазме, рассматриваются на примере двухатомного газа АВ при электронном ударе:

- Возбуждение:



где $\bar{e}$ – электрон, AB^* – молекула в возбужденном состоянии. Электроны переводят атомы/молекулы в возбужденное состояние, которое может излучать фотоны или участвовать в реакциях;

- Диссоциация с образованием радикалов:



где $A^\bullet$ и $B^\bullet$ – радикалы. Электроны разрушают молекулы, образуя свободные радикалы (например, $O^\bullet$, $H^\bullet$, $N^\bullet$ в воздушной плазме);

- Диссоциация с захватом электрона и образованием отрицательного иона и радикала:



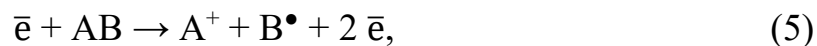
где A^- – отрицательный ион, $B^\bullet$ – радикал;

- Ионизация:



где AB^+ – положительный ион. Электроны, ускоренные полем, сталкиваются с нейтральными атомами/молекулами, выбивая из них электроны и создавая новые ионы и электроны (лавинообразный процесс).

- Диссоциативная ионизация с образованием положительного иона, радикала и дополнительного электрона:



где A^+ – положительный ион.

Параллельно с процессами образования ХАЧ в плазме протекают процессы рекомбинации. В основном реакции рекомбинации происходят с участием третьей частицы. Они могут быть гомогенными (реакции в объеме плазмы, где в качестве третьей частицы, например, выступают молекулы рабочего вещества) и

гетерогенными, где третьей частицей является, например, стенка рабочей камеры [91].

Для образования ХАЧ обычно требуется энергия разрыва одной связи в молекуле тетрафторметана (CF_4) порядка 515 кДж/моль ($\sim 5,4$ эВ). В результате неупругих столкновений электронов с молекулами CF_4 в разряде образуются не только ХАЧ, но и ионы, например, CF_2^+ , CF_3^+ . Для образования ионов требуются большие затраты энергии. Так, для образования ионов CF_2^+ необходима энергия 13,3 эВ, а для образования ионов CF_3^+ 9,5 эВ. В настоящее время установлено, что более 90% частиц плазмы, участвующих в процессе ПХТ, являются свободными радикалами фтора $\text{F}^\bullet$ и фтор-углерода $\text{CF}_3^\bullet$. При этом число ионов не превышает нескольких процентов от числа радикалов [30].

2.1.3.2 Факторы, влияющие на скорость, селективность и анизотропию травления материала

Для количественной характеристики процессов ПХТ материалов используют понятие скорости травления, которая определяется по толщине поверхностного слоя материала, удаляемого в единицу времени. Оптимизация скорости травления требует баланса между химическими и физическими процессами. Скорость травления определяется многочисленными технологическими факторами, ключевыми из которых являются: состав и расход газовой смеси, значение подводимой мощности, рабочее давление и температура подложки. Параметры настраиваются в зависимости от материала и требуемого профиля.

Селективность или избирательность травления определяется отношением скорости травления рабочего слоя к скорости травления резистивной маски. Материал рабочего слоя должен травиться быстрее маски.

Под анизотропией при плазменном травлении понимают свойство материала травиться по-разному в зависимости от направления. Показатель анизотропии определяется отношением скоростей травления в вертикальном и боковом направлениях относительно поверхности.

Состав рабочего газа оказывает влияние на скорость плазмохимического травления материалов. Реакционные газы выбираются в соответствии с типом материала, подвергаемого травлению, и требованиями к селективности по отношению к другим материалам, а также с учетом анизотропии. Плазмообразующие газы должны быть нетоксичными и при разложении в разряде давать максимальный выход энергетически активных частиц. Поэтому, в основном, для ПХТ используются высокореакционные галогеносодержащие газы, а также их смесь с кислородом.

Травление, например, кремния может происходить как в хлорсодержащих, так и во фторсодержащих газах. При этом травление в хлорсодержащих газах протекает с более высокой анизотропией, но с меньшей скоростью, чем во фторсодержащих. Связано это непосредственно с размером атомов хлора и фтора. Более крупные атомы хлора ($d_{Cl} = 0,176$ нм) сорбируются на свободных связях поверхностных атомов кремния, образуя соединение $SiCl_4$, которое не в состоянии самостоятельно десорбироваться. Для удаления применяется электронная или ионная бомбардировка. В свою очередь, более мобильные атомы фтора ($d_F = 0,106$ нм) образуют соединение SiF_4 , которое легко самостоятельно десорбируется. Среди фторсодержащих газов используются, например, CF_4 или SF_6 . Энергия разрыва первой связи S-F ($\sim 4,35$ эВ) в молекуле SF_6 меньше, чем энергия связи C-F ($\sim 5,4$ эВ) в молекуле CF_4 , то есть скорость диссоциации молекул SF_6 под действием электронных ударов больше. Таким образом, травление в плазме SF_6 является более эффективным по сравнению с CF_4 [30].

– Активные реакционные газы (CF_4 , Cl_2 , SF_6) обеспечивают химические реакции, например, SF_6 обеспечивает высокую концентрацию $F^\bullet$ -радикалов для быстрого химического травления Si. Скорость травления в SF_6 высокая, но профиль преимущественно изотропный с сильным боковым подтравливанием.

Таким образом, имеет значение выбор добавок к основному газу-травителю, которые могут существенно изменить коэффициент использования этого газа.

– Кислород (O_2) добавляет ионы O^+ и O_2^+ и радикалы, что влияет на химию плазмы. При добавлении O_2 (1–10%) сначала скорость травления кремния растет, а

затем, при определенной концентрации O_2 , достигает своего максимума. Дальнейшее увеличение концентрации O_2 ($>10\text{--}30\%$) в смеси ведет к снижению скорости травления. Селективность также растет с увеличением содержания кислорода, но начинает уменьшаться, когда кислород составляет большую часть газовой смеси, что связано с окислением рабочей поверхности [90, 92].

– Инертные газы (Ar, Ne) увеличивают плотность плазмы и энергию ионов за счет физического распыления. Добавка аргона к основному рабочему газу (SF_6) сначала ускоряет процесс травления за счет усиления бомбардировки поверхности тяжелыми ионами Ar^+ . При определенной концентрации Ar ($20\text{--}50\%$) достигается максимум скорости травления, а затем она может снижаться. Скорость падает из-за разбавления SF_6 и недостатка химически активных $F^\bullet$ -радикалов. Кроме этого, ионная бомбардировка Ar подавляет подтравливание под маской, улучшая анизотропию [93].

Расход рабочего газа оказывает существенное влияние на скорость травления. При малом расходе газовой смеси концентрация ХАЧ может быть недостаточной для обеспечения высокой скорости травления. При увеличении расхода наблюдается рост скорости травления, поскольку растет число образующихся в плазме ХАЧ. При значительном увеличении потока скорость травления уменьшается. Это может быть связано с тем, что активные частицы уносятся потоком из зоны взаимодействия, прежде чем успеют вступить в реакцию с материалом подложки. Равномерность расхода рабочего газа критична для однородности травления (например, $50\text{--}100\text{ см}^3/\text{мин}$ для Cl_2).

Мощность ИСП-источника, зависящая от геометрии реактора и состава газа, определяет плотность энергии, состав и концентрацию ХАЧ в плазме.

– Низкая ИСП мощность снижает скорость из-за недостаточной ионизации газа. С увеличением мощности растет плотность высокоэнергетических электронов в плазме. Это приводит к более интенсивной диссоциации молекул SF_6 и O_2 , то есть возрастает концентрация активных частиц, и, соответственно, растет скорость травления [93].

– При очень высоких ИСП мощностях скорость травления может выйти на насыщение, так как процесс начинает определяться не поставкой реагентов, а, например, скоростью удаления продуктов реакции. Кроме того, высокая мощность может вызвать перегрев, повреждение маски или рекомбинацию частиц.

– Оптимальная ИСП мощность обеспечивает баланс между достаточной плотностью энергии для поддержания стабильного разряда и эффективностью процесса. Типичные значения мощности для криогенного травления (SF_6/O_2) кремния в ИСП-реакторе с источником диаметром 380 мм составляют 900–1500 Вт.

Селективность (кремний/маска) обычно снижается при увеличении ИСП мощности. Травление кремния в основном химическое и его скорость растет с увеличением концентрации $\text{F}^\bullet$ -радикалов, то есть с ИСП мощностью. Хотя фтор и травит SiO_2 , для этого требуется большая энергия. Основным механизмом травления маски является физическое распыление, то есть процесс имеет сильную ионно-стимулированную компоненту.

Мощность ВЧ-смещения создает отрицательное напряжение смещения постоянного тока (DC bias) на подложке, ускоряя положительные ионы по направлению к ней.

– Низкая мощность ВЧ-смещения обеспечивает низкую энергию ионов, что минимизирует физическое распыление, то есть доминирует химическое травление $\text{F}^\bullet$ -радикалами. Как результат, хорошая анизотропия, но низкая скорость травления.

– Высокая мощность ВЧ-смещения обеспечивает мощную ионную бомбардировку, сильное физическое распыление и риск повреждений. В результате, обеспечивается высокая скорость травления, однако ухудшается анизотропия: может появляться трапецевидный профиль травления с положительным уклоном стенок.

– Оптимальное значение мощности определяет сбалансированное физико-химическое травление и для большинства стандартных задач составляет 10–50 Вт.

При увеличении высокочастотной (ВЧ) мощности на малых и средних мощностях абсолютное значение напряжения смещения (DC bias) возрастает. Чем

больше мощность ВЧ-генератора, тем больше амплитуда переменного напряжения на электроде и тем больше разница между электронным и ионным токами, которую нужно скомпенсировать.

Рабочее давление влияет на скорость травления через изменение длины свободного пробега частиц.

– В области низкого давления ($\sim 1\text{--}10$ мТорр) увеличение давления приводит к росту энергии электронов, соответственно, к увеличению концентрации ХАЧ и скорости травления. При определенном давлении, когда концентрация электронов достигает максимального значения, она начинает снижаться из-за уменьшения длины свободного пробега электронов [30].

– В области больших давлений ($\sim 20\text{--}100$ мТорр) возрастает число столкновений частиц, а средняя энергия электронов уменьшается, что приводит к снижению скорости травления.

– Оптимальное значение давления зависит от материала и требуемого профиля, например, типичная область процессов травления кремния составляет $3\text{--}20$ мТорр.

Анизотропность с ростом давления ухудшается из-за увеличения столкновений ионов и ослабления направленного ионного воздействия. Высокое давление может привести к изотропному травлению. Селективность (Si/SiO_2) с ростом давления улучшается. При повышении давления растет скорость травления кремния, а скорость ионно-стимулированного травления оксида кремния ослабевает [30].

Как правило, при прочих равных условиях абсолютное значение DC bias с ростом давления уменьшается. При низком давлении ($1\text{--}10$ мТорр) длина свободного пробега частиц велика. Ионы слабо рассеиваются и долетают до подложки с большей энергией. Для компенсации необходимо большое отрицательное смещение на электроде. При высоком давлении ($20\text{--}100$ мТорр) ионы часто сталкиваются, теряют энергию и для поддержания процесса необходимо меньшее DC bias.

Тип и уровень легирования кремния являются важными технологическими параметрами, которые оказывают влияние на скорость травления. В работе [94] авторы предлагают диффузионную модель для описания травления сильнолегированного n^+ -кремния атомарным фтором без учета ионной бомбардировки. Показывается, что скорость травления для слаболегированного n -кремния не зависит от концентрации примеси-донора. Тогда как скорость травления для сильнолегированного n^+ -кремния увеличивается с увеличением концентрации донорной примеси. Авторы связывают это с влиянием высокого уровня легирования на электрические свойства приповерхностной области, что может облегчить диффузию или транспорт фтора через слой продуктов реакции или приповерхностную область кремния.

В большинстве случаев для стандартных РИТ-процессов с галогенами (SF_6/O_2 , CF_4/O_2 , Cl_2) кремний n^+ -типа ($> \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) травится быстрее, чем собственный нелегированный i -Si, а скорость травления сильнолегированного кремния p^+ -типа ниже, чем у нелегированного. Однако направление эффекта и его величина сильно зависят от конкретной химии плазмы, энергии ионов и механизма травления.

Авторы работы [95] предлагают объяснение этого эффекта полярностью области пространственного заряда (ОПЗ), возникающей в приповерхностной области полупроводника во время плазменного травления. В условиях плазменного травления на поверхности кремния возникает эффективный положительный потенциал (из-за ионов из плазмы и адсорбции фтора). В n^+ -Si в приповерхностном слое формируется ОПЗ отрицательной полярности, обогащенная электронами. Это облегчает передачу электрона от кремния к атому фтора для образования прочной связи Si-F. Электроны в зоне проводимости активно участвуют в поверхностной химической реакции, что ускоряет травление. В p^+ -Si в приповерхностном слое формируется ОПЗ положительной полярности. Положительный потенциал отталкивает дырки (основные носители), притягивая электроны, которых в объеме мало. Вследствие этого, формируется обедненный слой с дефицитом электронов, что может замедлить химические реакции. Авторы также измерили энергию

термической активации для самопроизвольного химического травления (0,10 эВ), которая одинакова для всех типов легирования. Это указывает на то, что сам химический механизм травления един, а разница в скорости травления обусловлена наличием и полярностью объемного заряда в обедненном слое n^+ -Si и p^+ -Si во время РИТ-процесса [96].

2.1.3.3 Первоначальная шероховатость поверхности черного кремния при безмасочном плазменном травлении

Первоначальная шероховатость черного кремния является результатом самоорганизующегося анизотропного травления, управляемого балансом между химическим травлением, динамической пассивацией (оксифторид кремния, SiO_xF_y) и ионной бомбардировкой. Микроскопические дефекты, загрязнения или неоднородности на исходной подложке становятся центрами для ускоренного травления и формирования наноструктур. В научной статье [97] рассматривается формирование первоначальной шероховатости поверхности b -Si без учета воздействия ионов на поверхность. На рисунке 8 показана схема рассматриваемых механизмов на поверхности кремния при плазменном травлении.

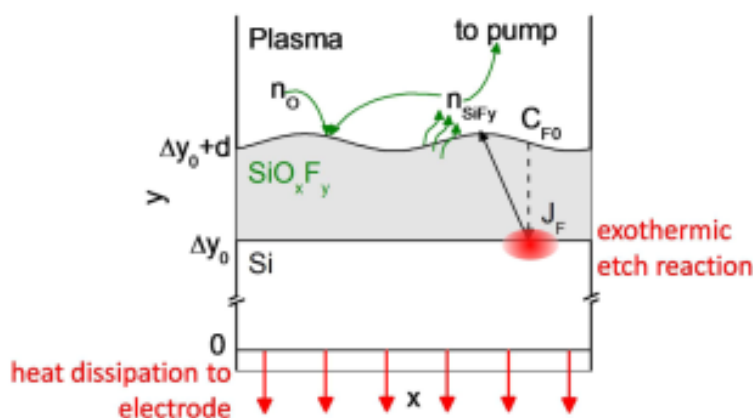


Рисунок 8 – Схема рассматриваемых механизмов на поверхности кремния (вид в профиль) при плазменном травлении [97]

Для этого предлагается модель диффузионного переноса частиц плазмы вдоль поверхности кремния с учетом локальных температурных неоднородностей подложки, при этом физическая составляющая процесса травления, то есть

воздействие ионов, не учитывается. Авторы работы утверждают, что шероховатость при плазменном безмасочном травлении определяется рассеянием тепла в подложке (длинноволновая) и переносом частиц в плазме (коротковолновая).

Длинноволновая шероховатость (большие поперечные длины «волн») объясняется задержкой температурной компенсации, то есть тепло не успевает перераспределяться между двумя точками на поверхности, расположенными на больших расстояниях. В результате участки с более высокой температурой травятся быстрее, а холодные – медленнее. Это приводит к усилению неровностей на больших длинах волн, например, десятки мкм или больше.

Развитие коротковолновой шероховатости (небольшие поперечные длины «волн», например, нм или единицы мкм) определяется диффузией частиц (SiF_y , SiO_xF_y) в плазме. На участках с высокой скоростью травления (обычно более нагретых) образуется больше летучих продуктов (SiF_y), а пассивирующий слой SiO_xF_y тоньше. На холодных участках скорость травления ниже, и слой SiO_xF_y толще, что дополнительно замедляет травление. Предполагается, что молекулы SiF_y диффундируют от более теплых участков поверхности, где их много к более холодным участкам и там они могут адсорбироваться, увеличивая толщину SiO_xF_y слоя, который все больше препятствует травлению в этих местах. Таким образом, где пассивирующий слой SiO_xF_y толще, травление замедляется и наоборот, что приводит к анизотропным условиям травления.

Экспериментальные наблюдения показывают, что на изготовление структур черного кремния влияет и ионная бомбардировка, вызывая локальное повреждение поверхности и способствуя избирательному травлению [98]. Ионы, например, SF_x^+ ускоряются в направлении электрического поля плазмы, бомбардируют поверхность преимущественно вертикально. Это удаляет пассивирующие слои на вершинах структур и углубляет существующие неровности, усиливая шероховатость. Энергия ионов вызывает микроскопический нагрев, ускоряя химические реакции в отдельных точках.

Шероховатость сохраняется за счет того, что наноструктуры экранируют нижележащие области от плазмы, поддерживая неравномерное травление.

2.1.3.4 Криогенное травление

Основной целью криогенного процесса является создание высокоаспектных структур на кремниевой подложке с использованием методик сухого травления. Травление выполняется с использованием таких технологических газов, как SF_6 и O_2 . При воздействии ВЧ-излучения генерируется плазма высокой плотности: SF_6 производит большое количество фторсодержащих радикалов, а O_2 способствует образованию пассивирующего слоя SiO_xF_y . Кроме этого, O_2 нужен для управления химией плазмы, а также удаления образовавшихся соединений серы с поверхности кремния. Схема физических и химических механизмов в процессе криогенного травления кремния представлена на рисунке 9.

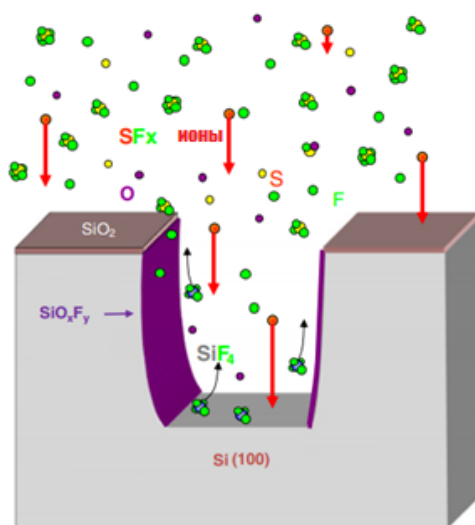


Рисунок 9 – Схема физических и химических механизмов в процессе криогенного травления кремния [86]

В процессе плазменного травления поверхность кремниевой подложки бомбардируется фторсодержащими ($\text{F}^\bullet$, SF_x) и кислородсодержащими ($\text{O}^\bullet$, O_3) радикалами с образованием летучего соединения SiF_4 . При температурах выше $-100\text{ }^\circ\text{C}$ процесс проявляет поведение изотропного травления. При понижении температуры летучие продукты (SiF_4) не полностью удаляются и взаимодействуют

с кислородом. Таким образом, на охлаждаемой поверхности кремниевой подложки происходит адсорбция молекул SiO_xF_y .

Критическим этапом является образование первых стабильных оксидных/оксифторидных кластеров ($\text{SiO}_x/\text{SiO}_x\text{F}_y$). Формирование оксидных зародышей (нуклеация) происходит за счет следующих основных механизмов:

- Стохастическая нуклеация – случайное образование кластеров SiO_x из адсорбированных атомов Si и O_2 . Вероятность нуклеации пропорциональна потоку кислорода и времени экспозиции поверхности в плазме, содержащей $\text{O}^\bullet$, соединения F и Si;
- Дефектная нуклеация – естественные дефекты поверхности подложки (микроцарапины, остаточный оксид, загрязнения) служат центрами преимущественного осаждения;
- Ионно-индуцированная нуклеация – ионная бомбардировка создает точечные дефекты (вакансии, адсорбированные центры), на которых осаждение оксида происходит быстрее.

После формирования стабильного зародыша он начинает расти за счет продолжающегося осаждения SiO_xF_y . Критический размер, при котором зародыш начинает эффективно маскировать поверхность, составляет 10–30 нм. Далее, пассивирующий слой, содержащий связи Si-O и Si-F, сохраняется преимущественно на боковых стенках, где ионы имеют скользящее падение. На дне канавки слой частично удаляется ионной бомбардировкой, а обнажившийся кремний дополнительно травится $\text{F}^\bullet$. Реакция травления является экзотермической и снижает вероятность образования нового пассивирующего слоя, поскольку SiO_xF_y склонен к десорбции при нагревании [86]. Благодаря химической стабильности SiO_xF_y слоя при криогенных температурах достигается вертикальность стенок и уменьшается боковое подтравливание. Состав SiO_xF_y нестехиометричен и зависит от параметров процесса травления.

Следует отметить, что системы криогенного травления требуют специального оборудования для охлаждения и поддержания низких температур, что может ограничивать промышленное использование данной технологии.

Рассмотрим также другой метод глубокого и анизотропного травления. Bosch-процесс состоит из циклического изотропного травления (SF_6) и осаждения фторуглеродного пассивирующего слоя (C_4F_8). В цикле пассивации на всей поверхности кремниевой структуры, включая дно и боковые стенки, формируется тонкая пленка из фторуглеродного полимера (C_xF_y). Последующий SF_6 -плазменный цикл удаляет часть этой пленки, преимущественно со дна травящейся структуры. Повторяя и чередуя эти циклы, можно создавать очень глубокую и почти вертикальную кремниевую структуру [99, 100]. Следует отметить, что возможное накопление полимера в данном процессе травления может привести к серьезной проблеме загрязнения камеры, поэтому иногда требуется дополнительная постобработка. Кроме этого, этот циклический процесс формирует волнообразную структуру на боковых стенках кремниевых структур (микрошероховатости, 100–500 нм), в отличие от гладкой боковой стенки, получаемой в непрерывном криогенном методе (шероховатость стенки 10–50 нм) [101].

Для анизотропных процессов характерен эффект зависимости травления от аспектного отношения (aspect ratio dependent etching, ARDE). Скорость травления материала зависит от отношения глубины к ширине структуры. Основными физическими ограничениями, которые усугубляются с ростом глубины и уменьшением ширины, служат ограниченная доставка реагентов и накопление продуктов реакции травления. В узких и глубоких структурах реактивные частицы с трудом проникают ко дну структуры, что снижает скорость травления в такой области. В свою очередь, продукты травления не могут эффективно удаляться из узких щелей, что замедляет процесс травления. Кроме этого, в узких щелях из-за неравномерного потока заряженных частиц (ионов и электронов) на дно и боковые стенки структуры возникает эффект локальной «зарядки» поверхности. Положительные ионы из плазмы движутся преимущественно прямолинейно, а легкие электроны распределяются более хаотично. В результате дно травящейся структуры заряжается положительно, локально создавая электрическое поле, которое отклоняет последующие ионы от дна щели к ее стенкам. Это приводит к

неконтролируемому боковому травлению и появлению, например, эффекта зазубрин [102, 103].

Без оптимизации технологии и параметров процесса травления при глубине 2–5 мкм минимальная ширина структур составляет 200–500 нм (10:1). Для минимизации эффекта ARDE помогут: использование плазмы высокой плотности (ИСП) для увеличения скорости доставки реагентов; применение криогенного травления для уменьшения бокового травления и улучшения контроля профиля; использование газовых смесей с высокой летучестью (SF_6/O_2); низкое давление (<10 мТорр) для улучшения направленности ионов, но при этом ухудшится доставка реагентов в узкие щели; высокая мощность плазмы увеличит плотность реактивных радикалов, но может усилить ионную бомбардировку стенок.

Зависимость аспектного отношения от ширины структуры согласно эмпирическому логарифмическому закону:

$$AR = A - B * \ln(d), \quad (6)$$

где AR – аспектное отношение, d – ширина структуры, A и B – константы процесса, зависящие от параметров процесса, оборудования и материала травления.

Для стабильного технологического процесса обычно ориентируются на AR от 10:1 до 20:1. Минимальный размер кремниевых структур без существенного ARDE лежит при этом в диапазоне 50–100 нм для большинства передовых технологий [101]. Для достижения $AR > 20:1$ необходимо использовать маску с высокой селективностью по отношению к Si (SiO_2 , Al, Cr, Ni), работать при низком давлении (единицы мТорр), оптимизировать соотношение рабочих газов SF_6/O_2 и температуру подложки. В отдельных научных публикациях, например, [104] упоминается достижение значения $AR > 30:1$ для кремниевых решеток с шагом 400 нм.

2.1.3.5 Установка «Oxford PlasmaLab System 100 ICP 380»

Плазмохимическое криогенное травление кремниевых подложек для формирования поверхности черного кремния производилось на установке «Oxford PlasmaLab System 100 ICP 380», изображенной на рисунке 10 (а). Установка

предназначена для проведения процессов плазмохимического травления с использованием фтор- или хлорсодержащей химии. Объем камеры зависит от конфигурации, но рассчитан как на обработку пластин диаметром до 200 мм, так и на обработку небольших образцов. Загрузка и выгрузка подложки осуществляется через вакуумный шлюз с ручной загрузкой, который сообщается с реакционной камерой через шлюзовый затвор.

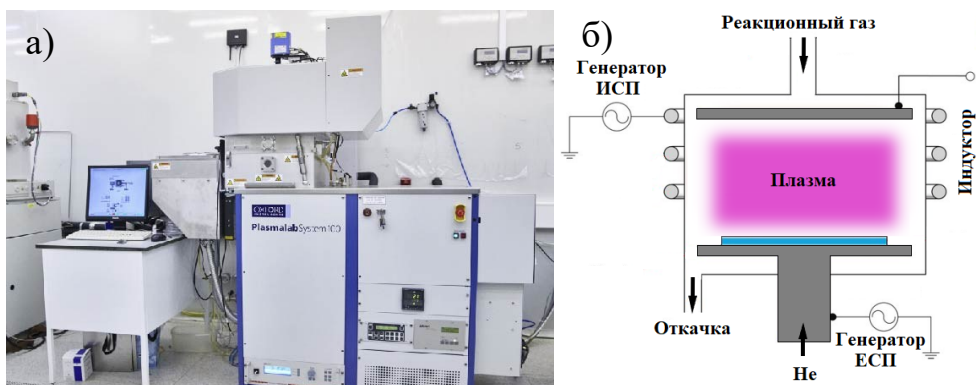


Рисунок 10 – Установка плазмохимического травления «Oxford PlasmaLab System 100 ICP 380» (а) и упрощенная схема реактора с индуктивным разрядом (б)

Остаточное давление перед запуском плазмы в реакторе $\sim 10^{-6}$ – 10^{-7} Торр измеряется с помощью вакуумного инверсно-магнетронного датчика ВОС Edwards AIM-S-NW25. Подача рабочих газов до давления 1–40 мТорр производится через газораспределительную систему. Поток газов контролируется регуляторами расхода газа (РРГ) с запорными клапанами. Газораспределительная система позволяет автоматически управлять несколькими газовыми магистралями для вариации газовой смеси в рабочей камере. Также система осуществляет подачу потока гелия (He) на заднюю сторону подложки для улучшения термического контакта (теплоотвода) между ней и подложкодержателем в процессе травления.

Вакуумная система для удаления продуктов реакций из объема реактора и поддержания заданного рабочего давления включает высокопроизводительный турбомолекулярный насос (Adixen ACT 1300M, ~ 130 л/с для N_2) и сухой двухступенчатый пластинчато-роторный насос (Alcatel Adixen ADP122P, ~ 26 л/с). Загрузочный шлюз откачивается отдельным сухим вакуумным спиральным

насосом (Alcatel Adixen ADP15G, ~ 4 л/с), что позволяет осуществлять загрузку/выгрузку подложек независимо от процесса откачки рабочей камеры.

В плазмохимическую установку интегрирована система криогенного травления. К установке подключен криогенный модуль, в том числе линия подачи сжиженного азота (LN_2), что дает возможность работать при экстремально низких температурах (до -150 °C). Точность контроля температуры составляет ± 1 °C, что критично для предотвращения переосаждения продуктов травления на поверхности стенок реактора и частично на поверхности травимых образцов.

Установка оснащена двумя генераторами высокой частоты: источником с емкостной связью (генератор Advanced Energy HiLight, мощность до 500 Вт), соединенным с подложкодержателем, и источником ИСП (генератор Advanced Energy Cesar, мощность до 3000 Вт). Диаметр ИСП-источника составляет 380 мм, а нижнего электрода 240 мм. Управление мощностью осуществляется через компьютерную программу PC2000 и программируемый логический контроллер в установке. Обрабатываемая полупроводниковая пластина располагается на держателе подложки, представляющем собой плоский электрод. Столик-подложкодержатель имеет жесткую фиксацию, без возможности перемещения в направлении разрядной плазмы. К подложкодержателю подключается дополнительный ВЧ-генератор для создания на нем отрицательного напряжения смещения (DC bias). Это позволяет управлять энергией потока ионов, бомбардирующих подложку, независимо от генерации плазмы. Электрод-подложкодержатель за счет встроенного нагревательного элемента обеспечивает регулировку температуры тыльной стороны подложки от -150 °C до 200 °C. Значение температуры столика-подложкодержателя измеряется термопарой, расположенной внутри столика.

Генерация энергетических и химически активных частиц для процесса плазменного травления осуществляется в реакторе индуктивно-связанной плазмы. ИСП-источник является наиболее подходящим для высокоскоростного направленного и глубинного травления. Реактор работает в диапазоне относительно низких значений давления (от 0,1 до 10 Па), обеспечивая высокую

плотность плазмы (10^{18} м^{-3}). В триодных и диодных реакторах обеспечивается недостаточная плотность плазмы, ниже 10^{16} м^{-3} . Источники на основе электронно-циклотронного резонанса не подходят из-за очень низкого рабочего давления (менее 0,1 Па), при котором реализуется режим циклотронного резонанса. Процессы с использованием индуктивно-связанной плазмы позволяют точно регулировать плотность газового разряда и поэтому используются для получения структур с высоким аспектным отношением.

Принцип действия реактора ИСП состоит в следующем. К индукционной катушке, расположенной вокруг камеры, через согласующее устройство подводится ВЧ-мощность от генератора (частота 13,56 МГц – промышленный стандарт для минимизации помех радиосвязи). Генератор ВЧ-мощности подает переменный ток в катушку, создавая электромагнитное поле с частотой, соответствующей частоте генератора. Электроны в плазме ускоряются под действием электромагнитного поля, сталкиваясь с нейтральными атомами газа, ионизируя их (ударная ионизация). Таким образом, формируется плазменный разряд высокой плотности заряженных частиц. Схема реактора показана на рисунке 10 (б). Мощность, вкладываемая в индуктивный разряд, определяет плотность плазмы и, как следствие, плотность активных радикалов и ионов.

Индуктор соединен с ВЧ-генератором, но отделен от зоны разряда слоем диэлектрического материала, который должен обладать высокой диэлектрической проницаемостью (для обеспечения эффективной, с минимальными потерями, передачи энергии ВЧ поля от индуктора в рабочую зону), низкими потерями и термостойкостью [105]. Плазма не контактирует с электродами, что минимизирует загрязнение материала. Установка оборудована замкнутой системой водяного охлаждения рабочей камеры, индуктора и столика-подложкодержателя.

Параметр неравномерности травления обычно составляет $\pm 3\text{--}5\%$ для пластин диаметром до 200 мм. Это обеспечивается за счет: прецизионной системы подачи газа, то есть равномерным распределением реактивов по поверхности образца; ИСП-источника, то есть достижение высокой плотности плазмы позволяет контролировать скорость и равномерность травления; автоматической регулировки

параметров, таких, как мощность ВЧ-генератора, давление в камере и состав газовой смеси.

Плотность плазмы в ИСП-реакторе зависит от нескольких факторов, включая мощность ВЧ-генератора, частоту индукционного поля, давление газа, тип рабочего газа (SF_6/O_2). Гексафторид серы – это электроотрицательный газ, его молекулы активно захватывают свободные электроны, образуя малоподвижные тяжелые ионы SF_5^- , F и др. из-за чего развитие электронных лавин становится трудным. Это может снижать эффективную электронную плотность плазмы по сравнению, например, с аргоном ($\sim 3 \cdot 10^{17}$ – 10^{18} м^{-3}). Кислород добавляет ионы и радикалы, что влияет на химию плазмы. Низкая электронная плотность $\sim 10^{16}$ – $5 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$ для SF_6/O_2 , даже полезна в контексте травления, так как снижает ионную бомбардировку и повреждение подложки [106]. В газовой смеси SF_6/O_2 наблюдается двухтемпературная (неравновесная) плазма, где температура электронов $\sim 1,1 \cdot 10^4$ – $5,8 \cdot 10^4 \text{ К}$ (1–5 эВ), а ионы и нейтралы остаются холодными (~ 300 – 1000 К).

Развитая поверхность черного кремния действует как центр рекомбинации для избыточных носителей, что приводит к снижению фотоэлектрических свойств. Следовательно, качество пассивации наноструктурированной поверхности кремния является ключевым моментом при проектировании солнечных элементов на основе наноструктурированного кремния.

2.2 Формирование пассивирующих и эмиттерных слоев на наноструктурированной поверхности

Аморфный гидрогенизированный кремний является функциональным полупроводником, который служит и высококачественным пассивирующим слоем, и активным эмиттерным слоем, формирующим гетеропереход. Для пассивации поверхности кремния методом PECVD при низких температурах наносят тонкий (5–10 нм) нелегированный слой $(i)\alpha\text{-Si:H}$. Он насыщает оборванные связи на поверхности c-Si атомами водорода, что позволяет получить рекордно низкую скорость поверхностной рекомбинации, составляющую 0,7 см/с [7]. Поверх него

наносится уже легированный слой $(p)a\text{-Si:H}$, который выполняет функцию эмиттера, создавая встроенное электрическое поле для разделения носителей заряда. Тем не менее, существенными недостатками использования $a\text{-Si:H}$ являются паразитные потери на поглощение части солнечного излучения из-за высокого коэффициента поглощения в УФ-области спектра. Кроме того, слои $(p)a\text{-Si:H}/(i)a\text{-Si:H}$ трудно осадить с точным контролем толщины на наноструктурированную поверхность.

В качестве подходящих материалов для пассивации поверхности кремния могут выступать и термически выращенные SiO_2 и SiN_x [107, 108], скорость поверхностной рекомбинации для которых составляет 2,5–3,5 см/с. Преимуществом этих материалов является низкий коэффициент поглощения фотонов с энергией менее 3,5 эВ, поэтому они могут использоваться в качестве антиотражающих покрытий для кремниевых солнечных элементов. Кроме того, в последнее время был проведен ряд экспериментов по формированию тонких слоев материалов, таких, как оксид титана (TiO_x), оксид молибдена (MoO_x), Al_2O_3 и других методом атомно-слоевого осаждения (АСО) для пассивации поверхности кремния [109–111, 5]. Скорость поверхностной рекомбинации для них немного больше, чем для аморфного кремния (от 5 до 17 см/с), однако их способность обеспечить конформное покрытие наноструктурированной поверхности может нивелировать этот недостаток. Применение TiO_x позволило достичь КПД порядка 20,5%, однако существенным недостатком этого оксида является очень низкая температура роста (75 °С) методом атомно-слоевого осаждения. Чувствительность к термообработке исключает использование последующих, хорошо отработанных технологических операций, в частности, создание омического контакта путем отжига серебряных контактов. Аналогичная проблема характерна и для MoO_x [112], где наблюдалось ухудшение вида вольтамперной характеристики (ВАХ), в частности, уменьшение фактора заполнения (FF) в процессе отжига серебряных омических контактов при температурах более 130 °С. Применение слоя Al_2O_3 в солнечных элементах с IBC-структурой позволило достичь эффективности около 22% [5]. Следует отметить, что 20-нм слой Al_2O_3 на $b\text{-Si}$ обеспечивает

пассивацию, как для *p*-типа (~ 17 см/с), так и для *n*-типа (~ 5 см/с) кремниевых подложек [89]. Al_2O_3 залечивает оборванные связи на поверхности кремния (химическая пассивация), а за счет встроенного отрицательного заряда создает электрическое поле на поверхности кремния. Это поле отталкивает носители заряда от поверхности, снижая рекомбинацию (полевая пассивация). Диэлектрик Al_2O_3 ($E_g = 8,8$ эВ) обладает хорошими пассивирующими свойствами, но не может выполнять функцию проводящего эмиттерного слоя. Для формирования контакта его приходится либо делать сверхтонким (< 2 нм) для туннелирования носителей, либо локально удалять (PERC-технология). Таким образом, использование материалов на основе кремния и оксидов имеет ряд недостатков.

В контексте формирования эмиттерных слоев представляют интерес соединения A^3B^5 , полученные при относительно низких температурах, в частности GaP. Фосфид галлия является непрямозонным широкозонным полупроводником ($E_g = 2,26$ эВ), что снижает потери на поглощение в синей и УФ-области спектра. Небольшая разница в значениях постоянной решетки ($\sim 0,4\%$) для GaP и Si может способствовать снижению плотности межфазных дефектов. Большой разрыв валентной зоны на гетерогранице $(n)\text{GaP}/(p)\text{c-Si}$ ограничивает транспорт дырок, генерируемых в кремнии, что подавляет поверхностную рекомбинацию. С другой стороны, сравнительно малые значения разрыва зоны проводимости обеспечивают эффективный транспорт электронов через эту границу раздела [8, 10, 113]. Следовательно, существует необходимость в целенаправленном изучении возможности использования слоя GaP в качестве широкозонного эмиттера на наноструктурированной поверхности черного кремния.

2.2.1 Плазмохимическое осаждение из газовой фазы

Плазмохимическое осаждение из газовой фазы является низкотемпературным вакуумным процессом осаждения тонких пленок и покрытий. Процесс происходит в вакуумной камере и основан на емкостном высокочастотном разряде между двумя параллельными электродами. Схема реактора с емкостно-связанной плазмой показана на рисунке 11 (а). Один из электродов

(нагревательный стол диаметром 240 мм) заземлен и подогревается до температур в диапазоне 250–400 °С. Температура является одним из ключевых параметров, так как обеспечивает необходимую энергию для поверхностных реакций и диффузию адсорбированных атомов, влияя на плотность и структуру пленки. Подложка располагается на данном электроде-подложкодержателе. Второй электрод (диаметр 300 мм) с приложенным ВЧ потенциалом оснащается оптимизированным распределителем газа. Через систему РРГ, которая обеспечивает точное регулирование потоков, подаются газы-прекурсоры, например, силан (SiH_4) с добавкой рабочих инертных газов, например, Ar. Емкостной разряд генерирует плазму – активную среду, содержащую высокоэнергичные электроны, ионы, радикалы и возбужденные молекулы. Активные радикалы диффундируют с потоком газа-носителя к поверхности подложки, адсорбируются на ней и вступают в химические реакции, приводящие к образованию пленки. Ионы из плазмы могут бомбардировать растущую пленку, оказывая влияние на ее плотность, напряжения и структуру. Побочные продукты реакции десорбируются с поверхности подложки и удаляются насосной системой.

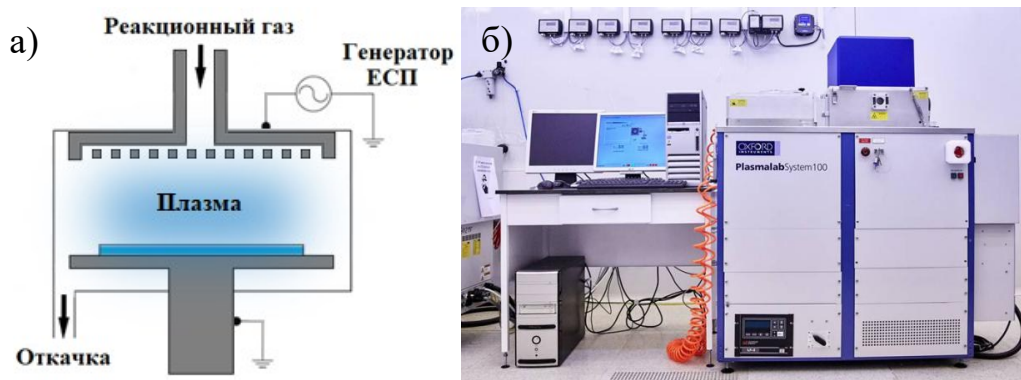


Рисунок 11 – Упрощенная схема реактора с емкостным разрядом (а) и установка плазмохимического осаждения «Oxford Plasmalab System 100 PECVD» (б)

Плазмохимическое осаждение проводилось на установке Oxford Plasmalab System 100 PECVD с источником емкостной ВЧ плазмы частотой 13,56 МГц (см. рисунок 11, б). Установка имеет шесть газовых магистралей, позволяющих варьировать газовую смесь в рабочей камере. Установка снабжена загрузочным шлюзом. Вакуумная система (форвакуумный и двухступенчатый сухой насос ВОС

Edwards iH600) откачивает рабочую камеру до достижения вакуума порядка 0,5 мТорр. Это критически важный этап для удаления кислорода, паров воды и других примесей.

Путем изменения основных параметров процесса, таких, как мощность ВЧ-разряда, давление в камере, температура подложки, состав газовой смеси в реакционной камере, контролируются свойства получаемой пленки. На внутренние напряжения получаемых покрытий напрямую влияет частота плазменного разряда (ВЧ-генератора). Увеличивая частоту разряда, можно увеличить скорость осаждения или уменьшить температуру подложки, не уменьшая скорость роста [114].

Плазмохимическое разложение SiH_4 или его смеси с водородом (H_2) в тлеющем разряде является основным способом получения нелегированных пленок аморфного гидрогенизированного кремния. С одной стороны, атомы водорода встраиваются в аморфную кремниевую решетку, пассивируя оборванные связи и тем самым снижая плотность дефектов до $\sim 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [115]. Это делает возможным легирование и управление проводимостью аморфного кремния. В негидрогенизированном аморфном кремнии ($a\text{-Si}$), полученном при распылении кремниевой мишени, плотность дефектов составляет $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$. С другой стороны, атомарный водород, образующийся в плазме, активно воздействует на растущую поверхность пленки, вытравливая слабые химические связи и способствуя перестройке решетки в более упорядоченное состояние.

Равномерность покрытия структур с высоким аспектным отношением сторон в первую очередь зависит от метода нанесения. Например, предел отношения сторон для конформного термического напыления составляет 3:1 [116], а для процесса плазмохимического осаждения (ПХО) 5:1–7:1 [117].

Известно, что метод термического атомно-слоевого осаждения используется для конформного осаждения на структурах с аспектным отношением 50:1, 100:1 и выше [118]. Однако для нанесения промежуточных слоев термический метод АСО требует нагрева до температур 500–600 °С [119]. Нагрев до таких температур значительно сокращает время жизни неосновных носителей заряда в кремниевой

подложке. Для снижения температуры осаждения обычно используются такие методы плазменного осаждения, как PE-ALD. В методе PE-ALD при осаждении фосфида галлия на стадии осаждения фосфора используется плазма высокочастотного разряда, что позволяет снизить температуру процесса до 400 °С. Таким образом, в данной работе для формирования тонкого слоя GaP используется метод PE-ALD, который потенциально позволяет конформно наносить слои при низких температурах даже на наноструктурированную поверхность [120].

2.2.2 Плазмохимическое атомно-слоевое осаждение

Метод плазмохимического атомно-слоевого осаждения представляет собой циклический химический процесс нанесения конформных пленок с точным контролем толщины на атомарном уровне. Схема этапов плазмохимического атомно-слоевого осаждения фосфида галлия изображена на рисунке 12.

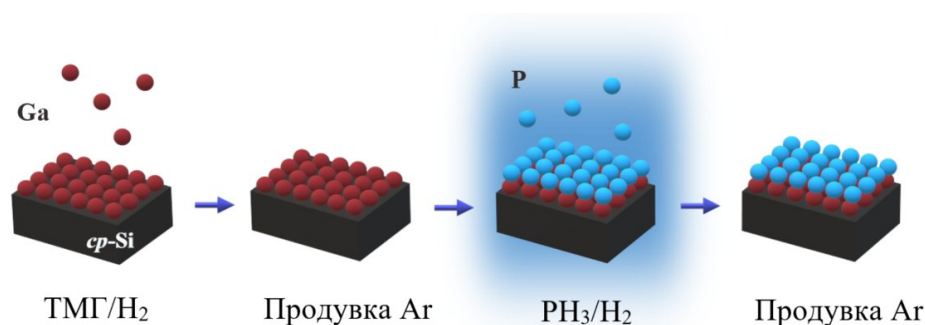


Рисунок 12 – Этапы плазмохимического атомно-слоевого осаждения GaP

Процесс характеризуется поочередным, самоограничивающимся поверхностным взаимодействием газообразных прекурсоров (реактивов) с поверхностью подложки. В нашем случае для обеспечения конформного покрытия развитой поверхности кремния используются прекурсоры элементов III и V группы (например, триметилгаллий (ТМГ) для Ga и PH_3 для P).

Плазмохимическое атомно-слоевое осаждение состоит из нескольких циклов, каждый из которых включает в себя:

- 1) Подача первого прекурсора;

В камеру вводится пар первого прекурсора (металлорганическое соединение, ТМГ). Молекулы прекурсора диффундируют к поверхности подложки и

хемосорбируются на ее активных центрах (гидроксильных группах $-\text{OH}$). Эта реакция протекает до тех пор, пока все доступные активные центры на поверхности не будут заняты, образуя монослой реагента. Так как реакция является самоограничивающейся, как только поверхность становится насыщенной, дальнейшая химическая адсорбция прекращается.

2) Продувка Ar;

Потоком инертного газа-носителя из камеры удаляются избыток непрореагировавшего прекурсора и летучие побочные продукты реакции. Продувка продолжается до полного очищения камеры, что предотвращает нежелательные газофазные реакции при вводе второго прекурсора.

3) Подача второго прекурсора;

В очищенную камеру подается пар второго реагента (PH_3). Молекулы этого прекурсора взаимодействуют с хемосорбированным монослоем первого прекурсора. Происходит вторая поверхностная химическая реакция, вследствие которой формируется слой GaP и регенерируются активные центры на поверхности. Эта реакция также является самоограничивающейся, и прекращается, как только весь монослой первого прекурсора прореагировал.

4) Продувка Ar;

Аналогично первой продувке, поток инертного газа очищает реакционную камеру от всех летучих веществ, оставшихся после реакции со вторым прекурсором. После завершения этой стадии поверхность Si возвращается в состояние, готовое к взаимодействию с первым прекурсором, но теперь она покрыта одним монослоем GaP.

Количество циклов определяет итоговую толщину пленки с высочайшей точностью. Такой способ осаждения обладает неоспоримым преимуществом в виде более прогнозируемой физики процесса в камере роста, а также возможностью добавления дополнительных шагов в одном цикле и варьирования большого количества параметров роста (давление в камере, потоки газов, атмосфера плазмы, время шага, температура роста) для получения требуемых свойств слоев. Одним из важнейших параметров при осаждении методом PE-ALD является температура.

Оптимизированный процесс PE-ALD с осаждением одного монослоя за цикл наблюдается в узком диапазоне температур, который ограничен свойствами используемых прекурсоров. При слишком низких температурах наблюдается недостаточная реакционная способность, и осаждение носит островковый характер. При температуре выше оптимальной происходит термическое разложение прекурсоров, либо десорбция хемосорбированных видов в объеме камеры, что приводит к газофазному осаждению.

2.3 Выводы к главе 2

В главе представлен обзор основных методов получения черного кремния и проведен их сравнительный анализ. Показано, что методы металл-стимулированного химического травления и лазерного текстурирования уступают плазмохимическому травлению по точности и контролю формируемых структур, по воспроизводимости и совместимости с масштабированием. Одним из высокоаспектных методов плазмохимического травления является криогенное травление, позволяющее получать *b*-Si без использования маски (шаблона), что существенно сокращает количество технологических операций.

Увеличенная эффективная площадь поверхности *b*-Si приводит к росту рекомбинации носителей заряда. Качество пассивации развитой поверхности является критически важным этапом при создании гетероперехода на основе *b*-Si. В главе рассмотрены основные методы и материалы для пассивации наноструктурированной поверхности. Собственный слой $(i)a$ -Si:H, наносимый методом PECVD, обеспечивает эффективную химическую пассивацию оборванных связей, но сопровождается паразитным поглощением и сложностью конформного осаждения на развитую поверхность. Альтернативой для пассивации *b*-Si могут служить широкозонные оксидные материалы, наносимые методом ACO. Например, диэлектрический слой оксида алюминия нашел применение в изготовлении солнечных элементов с IBC-структурой. В контексте формирования эмиттерных слоев рассмотрен новый подход, заключающийся в использовании метода PE-ALD для осаждения широкозонного фосфида галлия.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

Для солнечных элементов выбор оптимальной структуры черного кремния – это всегда поиск компромисса между низким коэффициентом отражения и подавлением поверхностной рекомбинации на развитой поверхности структур. Данная глава посвящена разработке технологии формирования наноструктурированной поверхности кремния, оптимизации морфологии структур (высота, форма, периодичность) и применении эффективных методов пассивации интерфейса для поиска баланса между противоречащими оптическими и электрическими требованиями.

3.1 Криогенное травление кремния

Поверхность наноструктурированного черного кремния была получена криогенным травлением ($T \leq -100\text{ }^{\circ}\text{C}$) в индуктивно-связанной плазме (ИСП) SF_6/O_2 без использования маски или литографии по механизму самомаскирования. Криогенное травление без нанесения маски значительно уменьшает количество технологических операций по структурированию поверхности кремния и, соответственно, упрощает данную технологию. Схема этапов формирования наноструктурированной поверхности представлена на рисунке 13. Случайное травление слоя естественного оксида (ионами и радикалами фтора $\text{F}^{\bullet}$) формирует шероховатую поверхность. Изотропное травление поверхности кремния радикалами $\text{F}^{\bullet}$ повышает шероховатость. Окисление поверхности радикалами $\text{O}^{\bullet}$ защищает шероховатости по мере того, как происходит травление кремния (локально формируется SiO_xF_y пассивирующий слой). Со дна канавки этот пассивирующий слой частично удаляется ионной бомбардировкой, а обнаженный кремний дополнительно протравливается радикалами $\text{F}^{\bullet}$. В отличие от этого, на боковых стенках сформированных кремниевых структур ионная бомбардировка гораздо слабее, поэтому пассивирующий слой там сохраняется, предотвращая дальнейшее травление. Такое взаимодействие между пассивацией и травлением

приводит к самоорганизующемуся формированию случайных высокоаспектных кремниевых структур.

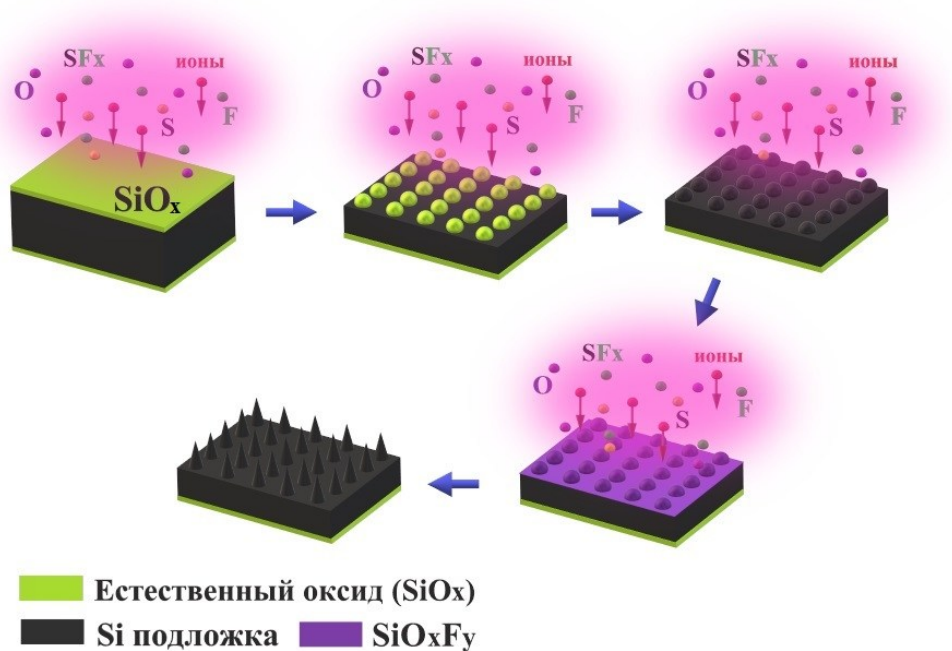


Рисунок 13 – Схема этапов криогенного травления черного кремния

Травление осуществлено на подложках *n*- и *p*-типа проводимости, на шлифованной и полированной стороне, с вариацией соотношения газовой смеси SF₆/O₂, температуры, времени травления, с добавкой потока Ar в газовую смесь и через сформированный слой резиста.

3.1.1 На шлифованной поверхности подложки

Создание черного кремния обусловлено преимущественно наличием поверхностных дефектов (шероховатостей, неоднородностей) на исходной кремниевой подложке. В случае шлифованной поверхности подложки таких шероховатостей достаточно, то есть увеличивается вероятность стабильного получения наноструктурированной поверхности в широком диапазоне вариаций параметров травления. Соответственно, первоначально проведена серия по травлению *b*-Si на шлифованной стороне подложки. Для эксперимента использовались кремниевые подложки диаметром 100 мм *n*- и *p*-типа

проводимости кристаллографической ориентации (100). В таблице 1 представлены основные параметры процесса криогенного травления.

Таблица 1 – Параметры процесса криогенного травления образцов на шлифованной стороне подложки

Образец	ICP744	ICP774	ICP790	ICP909
Тип проводимости подложки	<i>p</i> -	<i>n</i> -	<i>n</i> -	<i>n</i> -
Удельное сопротивление, $\Omega \cdot \text{см}$	12	4,5	4,5	4,5
Температура процесса, $^{\circ}\text{C}$	-150	-150	-150	-150
Время травления, с	440	440	440	360
ИСП мощность, Вт	1000	1000	1000	1000
ВЧ-мощность смещения, Вт	30	40	40	10
Напряжение смещения, В	-170	-220	-220	-88
Поток SF_6/O_2 , ст. $\text{см}^3/\text{мин}$	50/11	45/15	45/15	45/15
Высота структур, мкм	$\sim 10 \pm 0,2$	$\sim 5,7 \pm 0,2$	$\sim 6,2 \pm 0,5$	$\sim 2,9 \pm 0,3$
Диаметр структур, мкм	$\sim 0,2\text{--}0,4$	$\sim 0,15\text{--}0,3$	$\sim 0,7\text{--}0,9$	$\sim 0,5\text{--}0,7$
Образец	ICP884	ICP908	ICP910	ICP931
Тип проводимости подложки	<i>p</i> -	<i>p</i> -	<i>p</i> -	<i>p</i> -
Удельное сопротивление, $\Omega \cdot \text{см}$	1–20	1–20	1–20	9,6–14,4
Температура процесса, $^{\circ}\text{C}$	-150	-150	-150	-120
Время травления, с	440	260	360	360
ИСП мощность, Вт	1000	1000	1000	1000
ВЧ-мощность смещения, Вт	10	10	10	10
Напряжение смещения, В	-88	-88	-88	-88
Поток SF_6/O_2 , ст. $\text{см}^3/\text{мин}$	45/15	45/15	45/15	45/15
Высота структур, мкм	$\sim 2,1 \pm 0,2$	$\sim 1,4$	$\sim 1,9 \pm 0,2$	~ 5
Диаметр структур, мкм	$\sim 0,9\text{--}1,2$	$\sim 0,5\text{--}0,7$	$\sim 0,7$	-

В результате процесса травления был получен массив кремниевых структур на всей поверхности 100 мм кремниевой пластины за исключением ее края, где пластина механически прижата к подложкодержателю кварцевым кольцом. Эти структуры *b*-Si формируются исключительно за счет самоорганизации в процессе криогенного анизотропного травления. Морфология структур черного кремния была изучена с помощью РЭМ на установке SUPRA-25 (Carl Zeiss). Высота структур варьируется от $\sim 1,4$ до ~ 10 мкм. РЭМ-изображения образцов ICP744, ICP790, ICP909 и ICP910 представлены на рисунке 14.

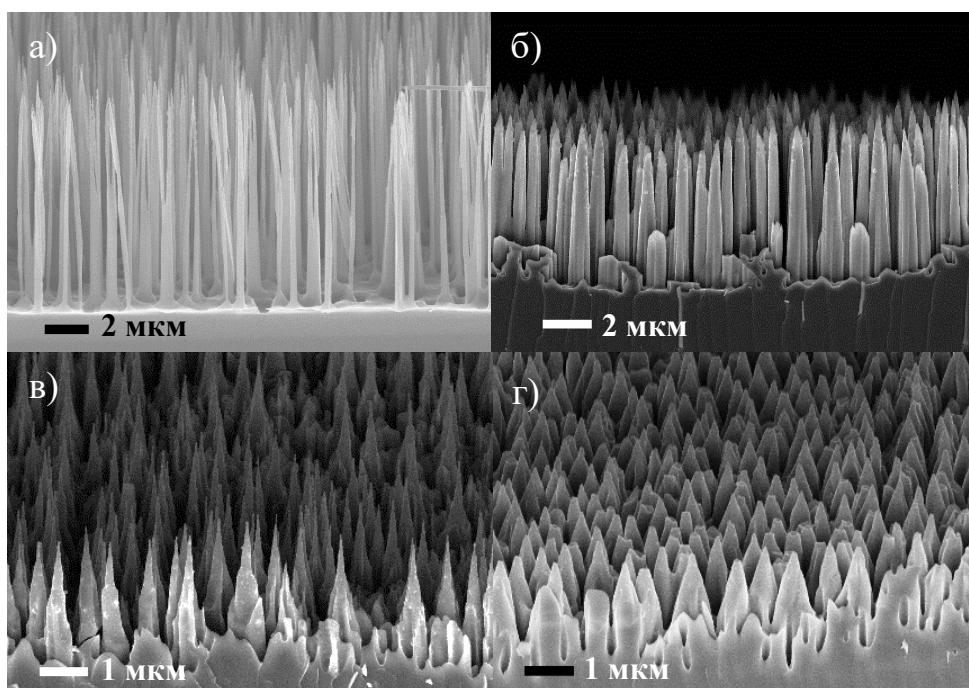


Рисунок 14 – РЭМ-изображения образцов *b*-Si ICP744 (а), ICP790 (б), ICP909 (в) и ICP910 (г)

Структурные свойства структур черного кремния были изучены методом ПЭМ на установке JEOL JEM-2100F при ускоряющем напряжении 200 кВ и разрешении по точкам 0,19 нм. Образцы для ПЭМ были подготовлены путем сухого механического переноса структур *b*-Si на углеродную пленку с отверстиями, закрепленную на медной ПЭМ-сетке. Согласно ПЭМ-изображениям, показанным на рисунке 15, на поверхности *b*-Si (ICP744) присутствует аморфный оксидный слой толщиной от 3 нм, местами в виде капель толщиной до 20–30 нм.

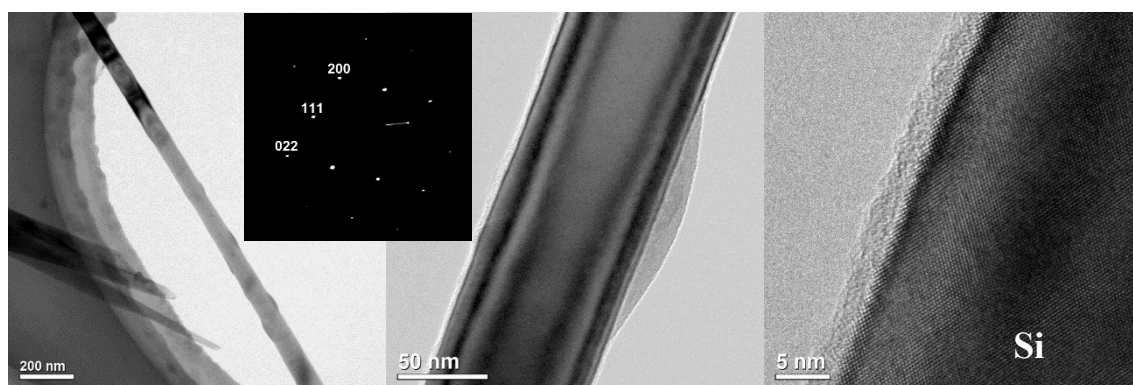


Рисунок 15 – ПЭМ-изображения *b*-Si (ICP744) и картина электронной дифракции

Изображения, полученные методом дифракции электронов от выбранной области (selected area electron diffraction, SAED) и ПЭМ высокого разрешения (high-

resolution transmission electron microscopy, HR-TEM) показывают, что преимущественной ориентацией *b*-Si является направление [100] кристаллической решетки кремния.

На установке ПЭМ методом ЭДРС проводилось исследование элементного состава от тонкой пленки на поверхности *b*-Si после травления. Присутствие пиков меди (Cu) и углерода (C) в спектре ЭДРС, представленном на рисунке 16, обусловлено экспериментальной процедурой анализа.

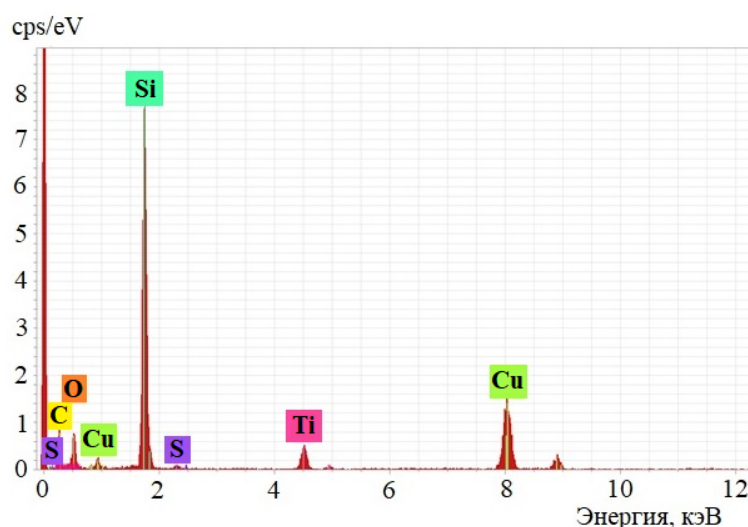


Рисунок 16 – Спектр ЭДРС от тонкой пленки на поверхности *b*-Si после травления

В поверхностной пленке также регистрируется наличие пиков титана (Ti), кислорода (O) и серы (S). Источником серы служит гексафторид серы. В случае неоптимально подобранных параметров травления, атомы серы могут не образовывать летучие соединения и адсорбироваться на поверхности. Присутствие пика титана может быть обусловлено использованием держателя образцов с титановыми зажимами, применяемого в предыдущих процессах травления. Для исключения распыления титана прекращено использование данного держателя. Пик кислорода, скорее всего, связан с поверхностным окислением структур или загрязнениями, адсорбированными из воздуха.

Далее представлены результаты исследования влияния добавки аргона на образование черного кремния. Добавление инертных газов в рабочую газовую смесь позволяет увеличить интенсивность ионной бомбардировки поверхности

травления и, следовательно, потенциально изменить форму структур b -Si, образующихся в процессе. Аргон широко используется в процессах ионного травления [121, 122]. Существуют научные работы, в которых аргон добавлялся при реактивно-ионном травлении кремния через маску. Л. Чен и др. сообщили об эффекте чередования потоков газа Ar и SF_6/C_4F_8 при плазменном травлении кремния. Добавление шага Ar увеличивало скорость травления и улучшало селективность кремния по отношению к полимерной маске [123].

Насколько известно на момент исследования, аргон не использовался для получения черного кремния путем криогенного травления без маски. Аргон химически инертен и не участвует в химических реакциях травления. Ионы Ar^+ выделяются из плазмы под действием электрического поля и бомбардируют поверхность подложки. Когда ионы Ar^+ сталкиваются с поверхностью подложки, энергия передается приповерхностным атомам материала. Таким образом, ионы Ar^+ влияют на химические реакции, протекающие на поверхности кремния.

Параметры процесса криогенного травления длительностью 440 секунд при потоке Ar от 0 до 7 ст. $см^3/мин$ представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры процесса криогенного травления при потоке Ar от 0 до 7 ст. $см^3/мин$

Параметр процесса/образец	ICP781	ICP787	ICP774	ICP788
Тип проводимости подложки	<i>n</i> -	<i>n</i> -	<i>n</i> -	<i>n</i> -
Удельное сопротивление, $\Omega \cdot см$	4,5	4,5	4,5	4,5
Температура процесса, $^{\circ}C$	-150	-150	-150	-150
Время травления, с	440	440	440	440
Поток Ar, ст. $см^3/мин$	0	2	5	7
Поток SF_6/O_2 , ст. $см^3/мин$	45/15			
ВЧ-мощность смещения, Вт	40			
Напряжение смещения, В	-220			
ИСП мощность, Вт	1000			
Давление, мТорр	5			
Высота структур, мкм	$\sim 5 \pm 0,2$	$\sim 5,1 \pm 0,2$	$\sim 5,7 \pm 0,2$	$\sim 5,1 \pm 0,5$

На рисунке 17 показаны РЭМ-изображения структур черного кремния, полученных в процессах травления с потоком аргона.

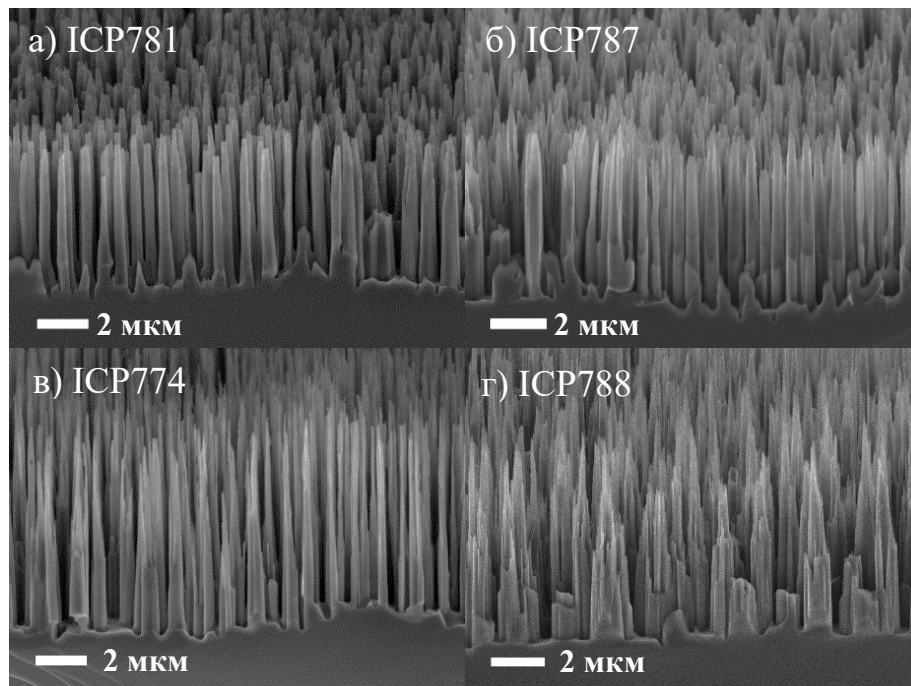


Рисунок 17 – РЭМ-изображения черного кремния (время травления 440 с) при расходе Ar 0 (а), 2 ст. см³/мин (б), 5 ст. см³/мин (в) и 7 ст. см³/мин (г)

При травлении без потока Ar на всей поверхности кремниевой пластины формируется массив структур *b*-Si высотой около 5 мкм и диаметром 500–600 нм. Структуры формируются без использования маски, исключительно по механизму самомаскирования. Добавление потока Ar влияет на форму структур. Во-первых, увеличение потока Ar до 5 ст. см³/мин приводит к уменьшению среднего диаметра структур до 150–300 нм, что сопровождается увеличением высоты (~5,7 мкм). Дальнейшее увеличение потока Ar приводит к уменьшению плотности структур с увеличением диаметра. Вероятно, это явление вызвано тем, что высокое содержание Ar в плазме приводит к усилению повреждений вершушек кремниевых структур под действием ионной бомбардировки. Последнее ослабляет пассивирующий эффект при криогенном травлении.

Однако незначительное разбавление рабочей смеси SF₆/O₂ аргоном позволяет уменьшить диаметр структур при сохранении высокой плотности массива. С другой стороны, известно, что Ar-плазма оказывает разрушающее воздействие на кремний. Чтобы изучить влияние добавки Ar на структурные свойства *b*-Si, они

были исследованы с помощью ПЭМ. ПЭМ-изображения структур *b*-Si, полученные без Ar и при слабом потоке Ar (5 ст. см³/мин) представлены на рисунке 18.

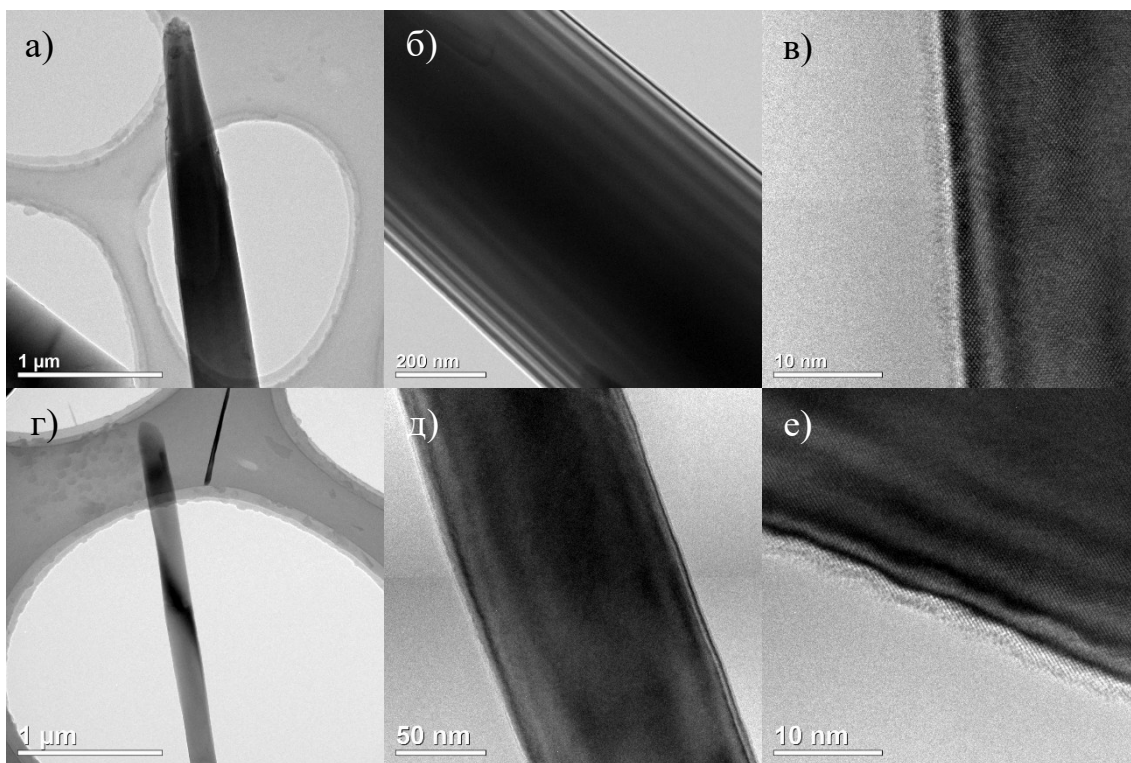


Рисунок 18 – ПЭМ-изображения структур *b*-Si, полученных без Ar (а-в) и с потоком Ar (5 ст. см³/мин) (г-е)

В обоих случаях наблюдается гладкая боковая поверхность стенок структуры (см. рисунок 18, а, б, г, д). ПЭМ-изображения высокого разрешения (см. рисунок 18, в, е) демонстрируют идеальную кристаллическую структуру поверхности *b*-Si, которая покрыта слоем естественного оксида толщиной 3–5 нм. Не было обнаружено ни нанопористости, ни аморфизации кремния, ни других структурных дефектов. Обе структуры *b*-Si имеют высокое кристаллическое качество и ориентированы вдоль направления [100] кристаллической решетки кремния. Единственное различие между структурами, полученными с потоком Ar и без него, заключается в диаметре, который значительно меньше в случае добавления Ar. Таким образом, повреждений структуры кремния, вызванных аргоновой плазмой, методом ПЭМ обнаружено не было.

На установке ПЭМ методом ЭДРС проводилось исследование элементного состава от поверхности *b*-Si после процедуры жидкостной очистки образца в

органических растворителях. На спектре ЭДРС, как показано на рисунке 19, помимо пика Si присутствуют пики Cu и C, что обусловлено экспериментальной процедурой анализа. Пик кислорода может быть связан с поверхностным окислением структур или загрязнениями, адсорбированными из воздуха.

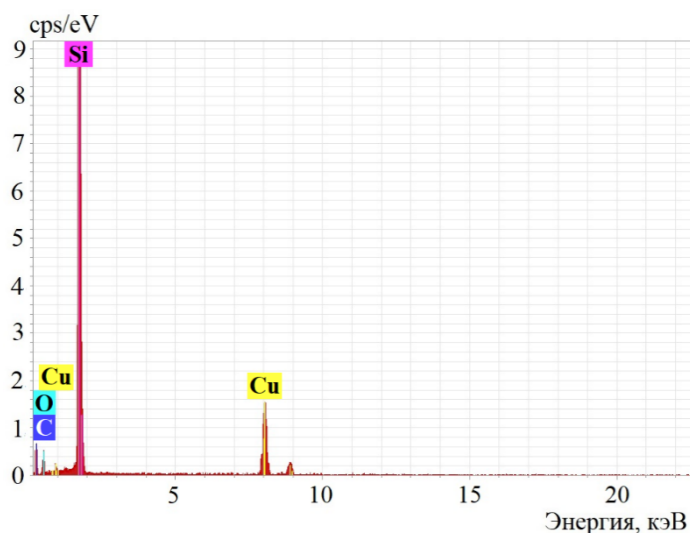


Рисунок 19 – Спектр ЭДРС от поверхности *b*-Si после процедуры жидкостной очистки

Введение Ar также не оказывает негативного влияния на фотоэлектрические свойства. Это было подтверждено измерениями времени жизни неосновных носителей заряда после пассивации *a*-Si:H кремниевых пластин двусторонней полировки. Для этого были использованы пластины *n*-Si (1–5 Ом·см) с временем жизни носителей заряда 10 мс. Поверхность полированных пластин остается гладкой после криогенного травления как с Ar, так и без него. Таким образом, измерение времени жизни характеризует объемное состояние кремния после травления полированных кремниевых пластин и исключает какое-либо влияние развитой морфологии *b*-Si на время жизни носителей заряда.

После плазменного травления пластины были очищены по методу Ширази [124]. Проведена отмывка в органических растворителях путем кипячения в четыреххлористом углероде (CCl₄) и в изопропиловом спирте. Затем пластины обработали в кипящем растворе азотной кислоты (HNO₃) для окисления поверхности. Очистка поверхности образцов в перекисно-аммиачном растворе

($\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/5/1$) для удаления механических и органических загрязнений, а также десорбции атомарных и ионных примесей проводилась на водяной бане при температуре 85 °С в течение 5 минут. Очистка поверхности образцов в перекисно-соляном растворе ($\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/5/1$) для удаления ионов металлов проводилась при температуре 80 °С в течение 5 минут. Перед процессами очистки в перекисно-аммиачном и перекисно-соляном растворах проводилась очистка от тонкого естественного оксида в десятипроцентном водном растворе HF. После каждого шага очистки образцы тщательно промывались в чистой деионизованной воде. Перед нанесением $a\text{-Si:H}$ с поверхности кремниевой пластины был удален естественный оксид путем окунания в водный раствор HF на 30 секунд. Далее, с обеих сторон кремниевой полированной пластины было выполнено плазмохимическое осаждение слоев $(i)a\text{-Si:H}$ и $(n)a\text{-Si:H}$. Процесс PECVD проводился при температуре 250 °С из газовой смеси SiH_4 и H_2 при давлении 350 мТорр и плотности ВЧ-мощности 11 мВт/см². Этот процесс был успешно использован для достижения значений времени жизни носителей заряда в несколько миллисекунд для полированных кремниевых пластин.

Время жизни носителей заряда в диапазоне низкой концентрации неосновных носителей ($\sim 10^{13}\text{--}10^{14}$ см⁻³) было определено с помощью метода затухания фотолюминесценции (photoluminescence decay, PLD), описанного в работе [125]. Для измерения времени жизни неосновных носителей заряда была использована разработанная ранее установка с лазером с длиной волны 850 нм и фиксированной плотностью мощности 70 мВт/см². Значение времени жизни в объеме кремния после криогенного травления с потоком Ar (5 ст. см³/мин), определяемое PLD-измерениями, остается на том же уровне 0,7 мс, что и для процесса травления без Ar.

Для более высокой концентрации неосновных носителей заряда ($\sim 1 \cdot 10^{15}\text{--}5 \cdot 10^{16}$ см⁻³) время жизни носителей заряда было определено с помощью метода квазистационарной фотопроводимости (quasi-steady-state photoconductance, QSSPC) с использованием прибора Sinton Instruments WCT-120. Результаты PLD-измерений хорошо коррелируют с измерениями методом QSSPC,

представленными на рисунке 20, которые подтверждают, что криогенный процесс с использованием Ar-содержащей плазмы может обеспечить эффективное время жизни неосновных носителей заряда чуть ниже 1 мс.

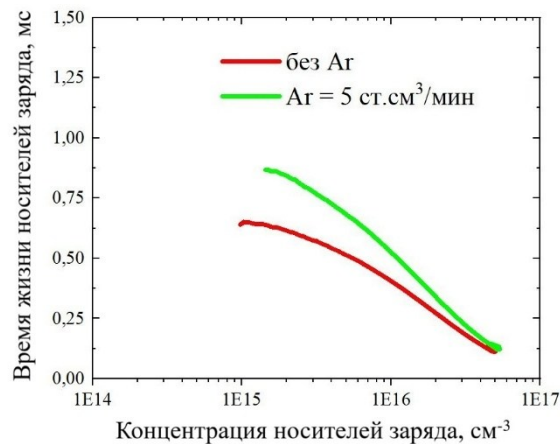


Рисунок 20 – Зависимость время жизни носителей заряда от концентрации носителей заряда по данным QSSPC

Следует отметить, что для наноструктур с высоким аспектным отношением ($>10:1$, см. рисунок 17) затруднительно обеспечить эффективную пассивацию, что ограничивает их применение в СЭ, поэтому предпочтительны наноструктуры меньшей высоты. Высота структур может быть уменьшена за счет сокращения времени травления. Зависимость высоты структур *b*-Si от времени травления представлена на рисунке 21.

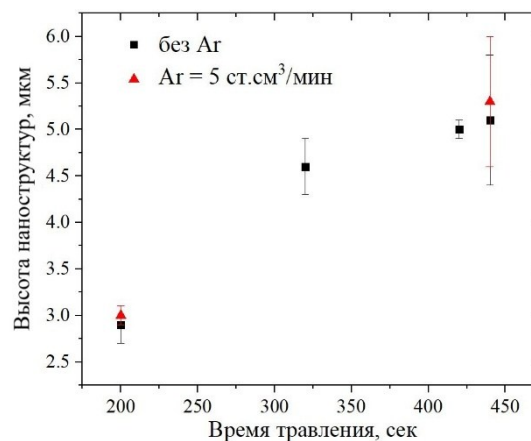


Рисунок 21 – Зависимость высоты структур *b*-Si от времени травления

Высота *b*-Si возрастает с увеличением времени травления, но не линейно и достигает значения около $5,7 \pm 0,2$ мкм. Увеличение высоты приостанавливается

из-за травления заостренных вершушек структур в процессе травления. Таким образом, время травления можно значительно сократить для получения структур высотой, предпочтительной для фотоэлектрических применений. Параметры процесса криогенного травления без добавки Ar и с ней представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Параметры процесса криогенного травления без добавки Ar и с ней

Параметр процесса/образец	ICP819	ICP820	ICP821	ICP822
Тип проводимости подложки	<i>n</i> -	<i>n</i> -	<i>n</i> -	<i>n</i> -
Удельное сопротивление, $\Omega \cdot \text{см}$	4,5	4,5	4,5	4,5
Температура процесса, $^{\circ}\text{C}$	-150	-150	-150	-150
Время травления, с	440	320	200	200
Поток Ar, ст. $\text{см}^3/\text{мин}$	0	0	0	5
Поток SF_6/O_2 , ст. $\text{см}^3/\text{мин}$	45/15			
ВЧ-мощность смещения, Вт	30			
Напряжение смещения, В	-170			
ИСП мощность, Вт	1000			
Давление, мТорр	5			
Высота структур, мкм	$\sim 5,1 \pm 0,7$	$\sim 4,6 \pm 0,3$	$\sim 2,9 \pm 0,2$	$\sim 3 \pm 0,2$

РЭМ-изображения структур черного кремния, полученных в процессах травления длительностью 200 секунд без добавки аргона и с ней (5 ст. $\text{см}^3/\text{мин}$) представлены на рисунке 22.

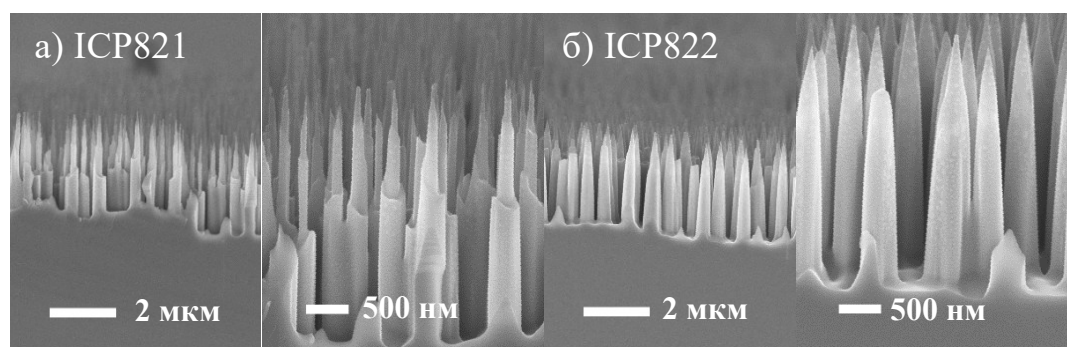


Рисунок 22 – РЭМ-изображения *b*-Si без Ar (а) и с потоком Ar (5 ст. $\text{см}^3/\text{мин}$) (б)

Несмотря на одинаковую высоту, структуры *b*-Si имеют разную форму. Структуры *b*-Si, сформированные без Ar, имеют заостренную вершушку, а в случае добавления Ar – конусообразную форму. Конусообразная форма является более предпочтительной, поскольку в таком профиле вершины структур не затеняют основание при осаждении, что может обеспечивать конформное

нанесение пассивирующих слоев и тем самым способствовать повышению эффективности пассивации поверхности.

Далее был исследован вопрос формирования радиационных дефектов при добавке Ar в рабочую газовую смесь SF_6/O_2 . Были проведены измерения методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ) для структур с барьером Шоттки на основе конусообразного черного кремния (ICP822). НСГУ исследует глубокие уровни в запрещенной зоне путем измерения и анализа релаксации емкости обедненной области после импульса напряжения. Измерения НСГУ были проведены в азотном криостате в диапазоне температур от 80 до 360 К на основе измерителя емкости Boonton-7200 на частоте 1 МГц. РЭМ-изображение (см. рисунок 23, а) демонстрирует, что поверхность черного кремния покрыта золотом (Au), которое формирует барьер Шоттки. Измерения НСГУ проводились в инжекционном режиме при исходном нулевом смещении с положительным импульсом напряжения смещения (+4 В) для исследования приповерхностной области.

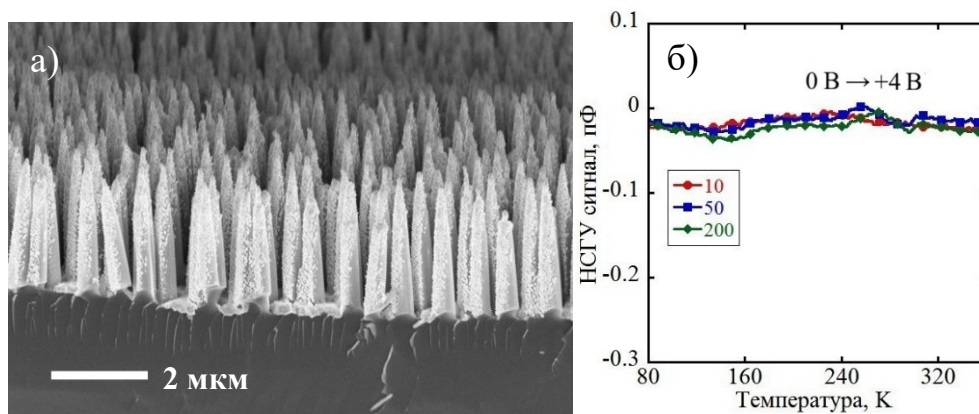


Рисунок 23 – РЭМ-изображение *b*-Si после осаждения Au (а) и спектры НСГУ для *b*-Si с положительным импульсом напряжения смещения (б)

Согласно спектру НСГУ, изображенному на рисунке 23 (б) радиационных дефектов, вызванных Ar-содержащей плазмой в криогенном ИСП-процессе травления, обнаружено не было.

Оптические свойства сформированного массива структур *b*-Si разной высоты, изготовленных без добавки Ar и с ней, представлены на рисунке 24.

Спектры полной отражательной способности структур *b*-Si были измерены с помощью интегрирующей сферы ISP-50-8-R-GT и спектрометра AvaSpec SensLine. Образцы были установлены под углом 0° относительно светового пучка, в качестве источника света использовалась галогеновая лампа. Структуры обладают коэффициентом отражения $1,5 \pm 0,5\%$ в диапазоне от 450 до 1000 нм. Таким образом, с точки зрения оптического отражения структуры с большей высотой (5–6 мкм) не имеют практических преимуществ по сравнению со структурами меньшей высоты, составляющей около 3 мкм.

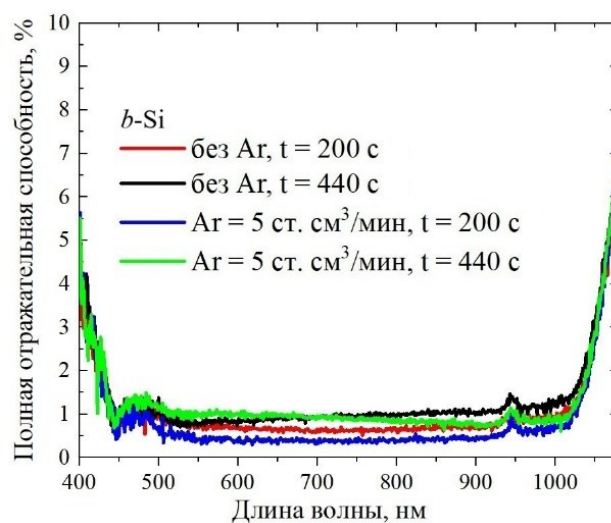


Рисунок 24 – Спектры полной отражательной способности структур *b*-Si разной высоты, изготовленных без потока Ar и с потоком Ar (5 ст. см³/мин)

Таким образом, за счет использования разработанного нами процесса с добавлением аргона в рабочую газовую смесь удастся сформировать структуры черного кремния конусообразной формы [126]. Благодаря конической форме структур гораздо проще достигнуть однородной толщины пассивирующего слоя. Важно отметить, что добавление Ar в газовую смесь не оказывает негативного влияния на фотоэлектрические свойства: значение времени жизни неосновных носителей заряда после криогенного травления с потоком Ar (5 ст. см³/мин) осталось на уровне 0,7 мс, как и для процесса травления без добавки Ar.

3.1.2 На полированной поверхности подложки

Проведена серия по травлению черного кремния на полированной стороне подложки. Следует отметить, что черный кремний на полированной стороне формируется с меньшей скоростью. В случае полированной пластины поверхностных дефектов меньше и необходимо задать начальную шероховатость, что требует подбора отличных от случая травления шлифованной пластины параметров процесса. Обработка подложек десятипроцентным водным раствором HF для удаления естественного оксида непосредственно перед травлением препятствует процессу формирования структур черного кремния на полированной стороне подложки, аналогично случаю со шлифованной стороной.

Создание пирамидально-текстурированной поверхности на полированной подложке способствует процессу формирования структур черного кремния (см. рисунок 25, а). Образец ICP775 с предварительно сформированной пирамидально-текстурированной поверхностью был потравлен при параметрах, аналогичных для образца ICP774 (см. рисунок 25, б), полученному на шлифованной стороне подложки. В результате травления на пирамидально текстурированной поверхности формируется массив структур *b*-Si, повторяющий рельеф пирамид.

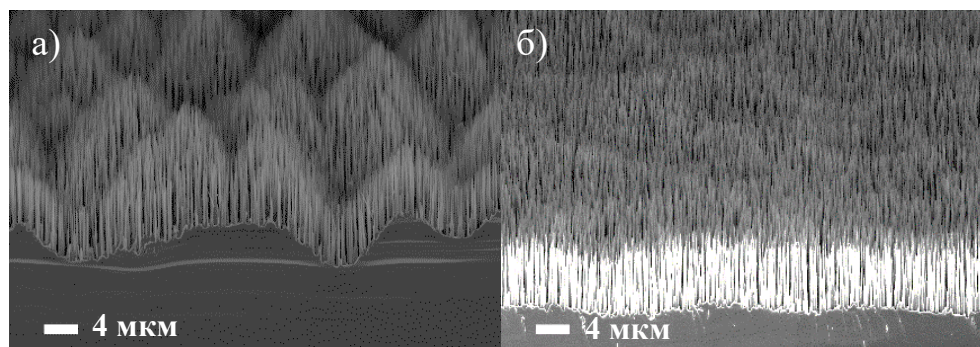


Рисунок 25 – РЭМ-изображения образцов ICP775 (а) и ICP774 (б)

Далее реализована серия экспериментов с вариацией соотношения потоков газов SF_6/O_2 при общем давлении в камере 5 мТорр. Изменение соотношения потоков газов SF_6/O_2 кардинально меняет химию плазмы. На подложке формируются гибридные структуры разной плотности и высоты. Параметры

процесса травления образцов показаны в таблице 4. РЭМ-изображения образцов, полученных при разном соотношении потоков SF_6/O_2 представлены на рисунке 26.

Таблица 4 – Параметры процесса травления образцов с вариацией соотношения потоков газов

Параметр процесса/Образец	ICP853		ICP926		ICP857	
Тип проводимости подложки	<i>p</i> -		<i>n</i> -		<i>p</i> -	
Удельное сопротивление, $\Omega\cdot\text{см}$	12		5-10		12	
Температура процесса, $^{\circ}\text{C}$	-120		-120		-120	
ИСП мощность, Вт	1000		1000		1000	
ВЧ-мощность смещения, Вт	10		10		10	
Напряжение смещения, В	-88		-88		-88	
Время травления, с	600		600	600	600	600
Поток SF_6/O_2 , ст. $\text{см}^3/\text{мин}$	50/9		40/20	40/20	50/9	40/20
Высота структур, мкм	$\sim 8,8 \pm 0,4$		$\sim 3 \pm 0,3$		~ 11 и $2,7$	
Параметр процесса/Образец	ICP932		ICP934		ICP957	
Тип проводимости подложки	<i>p</i> -		<i>p</i> -		<i>p</i> -	
Удельное сопротивление, $\Omega\cdot\text{см}$	9,6-14,4		9,6-14,4		9,6-14,4	
Температура процесса, $^{\circ}\text{C}$	-120		-120		-120	
ИСП мощность, Вт	1000		1000		1000	
ВЧ-мощность смещения, Вт	10		10		10	
Напряжение смещения, В	-88		-88		-88	
Время травления, с	600	600	600	600	600	600
Поток SF_6/O_2 , ст. $\text{см}^3/\text{мин}$	50/9	40/20	50/9	45/15	50/9	45/15
Высота структур, мкм	~ 11 и $2,5$		$\sim 13,7$ и $3,6$		$\sim 13,9$ и 4	

На рисунке 26 (а) показано, что при соотношении потоков газов $\text{SF}_6/\text{O}_2 = 50/9$ ст. $\text{см}^3/\text{мин}$ за время травления 600 секунд формируются редкие и высокие (около 8,8 мкм) структуры черного кремния. Наблюдаемая низкая плотность структур обусловлена недостаточным образованием стабильных оксидных и оксифторидных кластеров (наномасок SiO_xF_y) на начальной стадии процесса при относительно низком содержании O_2 . Увеличение доли O_2 до 15 ст. $\text{см}^3/\text{мин}$ (45/15) приводит к более интенсивному образованию областей нуклеации пассивирующего слоя на начальной стадии и, как следствие, формируется более плотный массив конечных структур. При данном соотношении (3:1) происходит снижение скорости вертикального травления и формирование структур высотой около 3,6 мкм за 600 секунд. Процесс травления при газовом соотношении

40/20 ст. см³/мин, с избытком O₂, приводит к сильному общему пассивированию, которое снижает скорость травления, ограничивая рост высоты и за 600 секунд формирует плотный массив низких ~3 мкм структур (см. рисунок 26, б). Дальнейшее увеличение продолжительности процесса (до 1200 с) не приводит к изменению высоты структур.

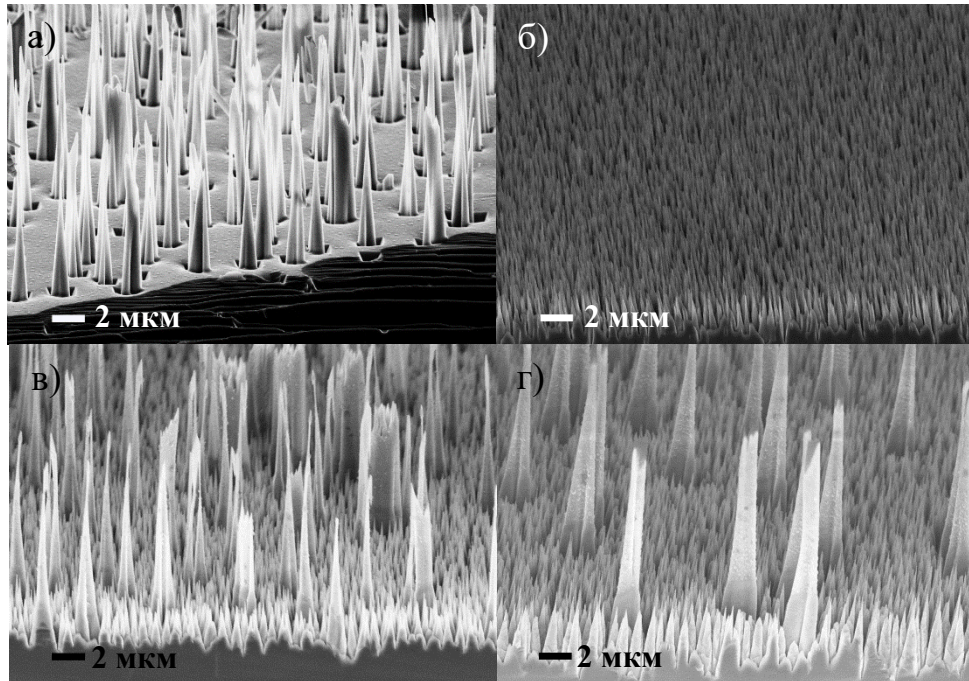


Рисунок 26 – РЭМ-изображения образцов ICP853 (а), ICP926 (б), ICP857 (в) и ICP934 (г) в изометрии под углом 20°

На рисунке 26 (г) продемонстрировано, что изменение соотношения газов SF₆/O₂ в ходе процесса травления длительностью 1200 секунд, например, с 5.6/1 (600 с) до 3/1 (600 с) позволяет сформировать гибридную поверхность с высотой структур 13,7 и 3,6 мкм. Такие гибридные поверхности со структурами черного кремния нашли свое применение в теплотехнических задачах. В научной статье [127] нами представлены новые экспериментальные данные о теплообмене при кипении воды на поверхностях черного кремния различной морфологии.

Следует отметить, что вышеупомянутые эксперименты были проведены на подложках без какой-либо очистки перед процессом травления. На необработанной подложке естественный оксид, органические загрязнения, а также нарушенный поверхностных слой могут приводить к неоднородному и плохо воспроизводимому

травлению. Для более управляемого и воспроизводимого процесса поверхность подложек необходимо предварительно подвергать жидкостной химической обработке.

3.1.3 Химическая обработка кремниевых подложек перед процессом травления

Для удаления загрязнений и нарушенного поверхностного слоя была проведена обработка кремниевых пластин *n*-типа толщиной 180 мкм ($2-3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) путем жидкостного травления в растворе КОН с концентрацией 20% при температуре 85 °С в течение 10 минут. После щелочного травления подложки тщательно промываются в деионизованной воде с последующей сушкой в потоке азота. РЭМ-изображение поверхности подложки после обработки в 20% растворе КОН представлено на рисунке 27 (а).

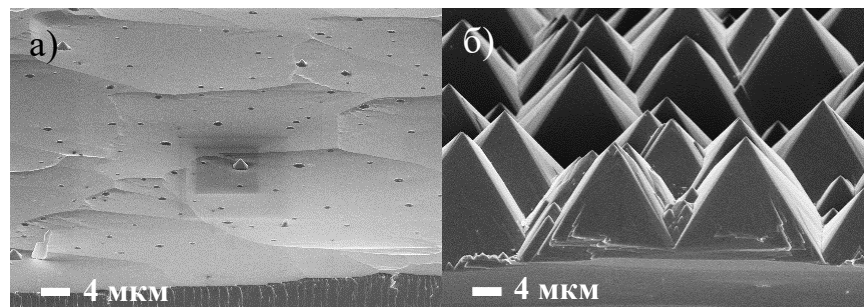


Рисунок 27 – РЭМ-изображения поверхности образца после удаления нарушенного слоя (а), пирамидальной поверхности (б)

Для создания пирамидальной поверхности после удаления нарушенного слоя была проведена обработка в 4% водном растворе КОН, содержащем 20 мл изопропилового спирта, на водяной бане (85 °С) в течение 1 часа. В результате формируются хаотично расположенные пирамидки высотой около 10 мкм (см. рисунок 27, б). Также были рассмотрены различные варианты химической обработки подложек перед плазменным процессом.

Плазменная очистка подложек для удаления загрязнений в кислородной плазме (50 ст. см³/мин) в течение 5 минут непосредственно перед процессом криогенного травления не способствует формированию развитой поверхности черного кремния. Предварительная обработка подложек в десятипроцентном

водном растворе плавиковой кислоты для удаления естественного оксида препятствует процессу формирования структур черного кремния. На рисунке 28 приведены фотографии подложек после процесса травления с предварительной обработкой в 10% водном растворе HF и без обработки при прочих равных условиях.

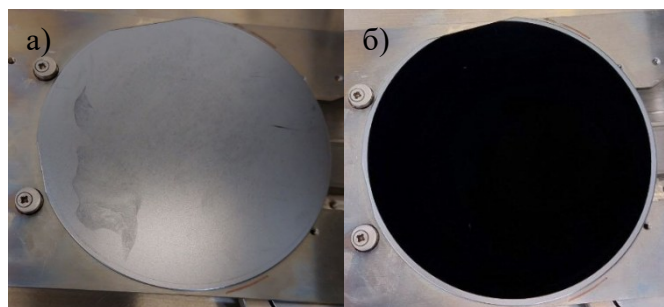


Рисунок 28 – Фотография кремниевых подложек после травления с предварительной обработкой в растворе HF (а), без обработки (б)

Обработка подложек в водном растворе HF для удаления оксида и последующее кипячение в растворе HNO_3 в течение 5 минут для оксидирования поверхности не приводит к формированию массива структур черного кремния по всей поверхности подложки диаметром 100 мм. Обработка в водном растворе HF для удаления оксида и осаждение пленки оксида кремния толщиной ~ 5 нм термическим испарением или ~ 8 нм плазмохимическим осаждением также не приводят к формированию массива структур черного кремния. Обработка в водном растворе HF для удаления оксида и осаждение слоя нелегированного (*i*) α -Si:H толщиной ~ 10 нм плазмохимическим осаждением также не приводит к формированию массива структур черного кремния.

В связи с возникшим затруднением проведена серия экспериментов по разработке и оптимизации режима плазмохимического травления наноструктурированного черного кремния на подложках, прошедших процедуру жидкостной химической обработки. Показано, что после жидкостной химической обработки формирование *b*-Si по всей поверхности подложки диаметром 100 мм достигается только при использовании слоя резиста полидиметилглутаримида (polydimethylglutarimide, PMGI).

3.1.4 Травление через слой резиста PMGI

Слой PMGI служит источником углеродсодержащих продуктов, которые в условиях плазменного травления переосаждаются на поверхности кремния и действуют как случайные микромаски, инициируя самоформирование наноструктур. PMGI обладает высокой термической стабильностью, а деформация не наблюдается вплоть до 300 °С. Кроме того, PMGI травится в плазме с контролируемой скоростью, что позволяет использовать его в качестве инициирующего слоя.

Ниже описаны основные шаги для осаждения слоя PMGI на поверхность подложки. Для начала проведена очистка подложек от органических загрязнений в нагретых CCl_4 и изопропиловом спирте, а также растворе пираньи $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2$ (4:1) в течение 5–10 минут. Далее в десятипроцентном водном растворе HF удален естественный оксид. После каждого шага очистки проведена тщательная промывка в деионизованной воде с последующей сушкой на лабораторной плите при 180 °С в течение 1 минуты. Для получения тонкого и однородного покрытия PMGI был разбавлен растворителем T-Thinner (производитель Micro Chem). Нанесение слоя PMGI осуществлено методом центрифугирования при 4000 об/мин в течение 4 минут на всю поверхность 100 мм кремниевой подложки с последующим запеканием на лабораторной плите при температуре 180 °С в течение 5 минут. В результате, на поверхности подложки формируется слой PMGI толщиной ~25 нм, выступающий в качестве органического слоя, инициирующего процесс формирования структур черного кремния (см. рисунок 29, б). Как видно на рисунке 29 (а), присутствуют локальные области без слоя резиста, на которых, соответственно, вследствие травления не был сформирован плотный массив структур черного кремния (см. рисунок 29, в).

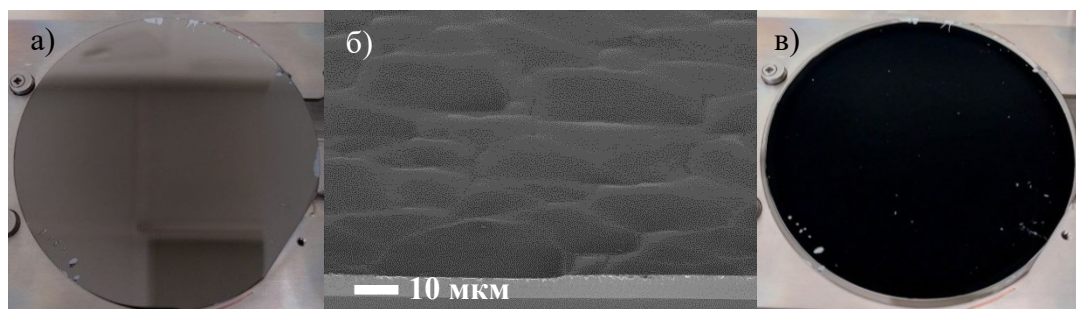


Рисунок 29 – Фотография (а) и РЭМ-изображение поверхности подложки с нанесенным слоем PMGI (б), фотография подложки после криотравления через слой PMGI (в)

Далее проведена серия экспериментов с вариацией соотношения потоков рабочих газов SF_6/O_2 (2:1, 3:1 и 5,6:1). Основные параметры процесса травления представлены в таблице 5. В качестве подложек были использованы квадратные пластины $(n)\text{-Si}$ площадью $243,36 \text{ см}^2$, толщиной 180 мкм ($2\text{--}3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$), предварительно обработанные для удаления поврежденного при резке слоя пластины (saw damage removal, SDR).

Таблица 5 – Параметры процесса криогенного травления образцов через слой PMGI с вариацией соотношения потоков рабочих газов и времени травления

Параметр процесса/Образец	ICP1002	ICP1003	ICP1019	ICP1004	ICP1018
Тип проводимости подложки	n -				
Степень легирования, см^{-3}	$2\text{--}3 \cdot 10^{15}$				
Температура процесса, $^{\circ}\text{C}$	-150	-150	-150	-150	-150
SF_6/O_2 , ст. $\text{см}^3/\text{мин}$	45/15	45/15	40/20	40/20	50/9
Время травления, мин	10	5	10	5	10
ВЧ-мощность смещения, Вт	10	10	10	10	10
Напряжение смещения, В	-88	-88	-88	-88	-88
ИСП мощность, Вт	1000	1000	1000	1000	1000
Давление, мТорр	5	5	5	5	5
Высота структур, мкм	$\sim 4,2 \pm 0,2$	$\sim 2 \pm 0,2$	$\sim 1,8 \pm 0,1$	-	-

Согласно РЭМ-изображению, представленному на рисунке 30 (б), при соотношении рабочих газов 45/15 ст. $\text{см}^3/\text{мин}$ за время травления 600 секунд формируется плотный массив структур черного кремния высотой около $4,2 \text{ мкм}$.

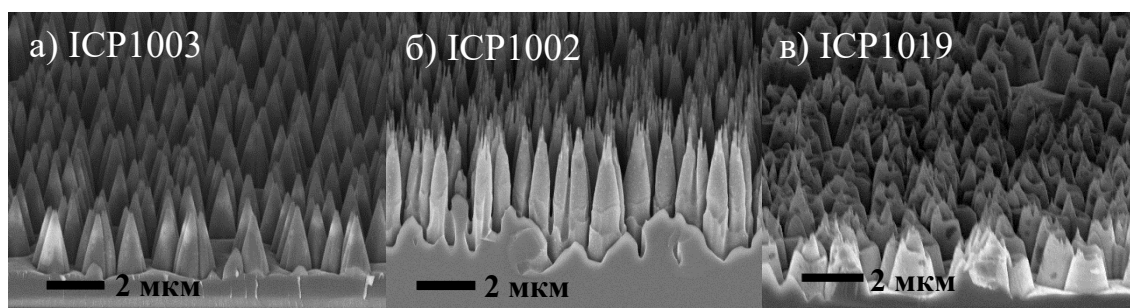


Рисунок 30 – РЭМ-изображения структур при соотношении рабочих газов 45/15 ст. см³/мин (а, б), и 40/20 ст. см³/мин (в)

При соотношении 40/20 ст. см³/мин с избытком кислорода скорость травления падает за счет снижения генерации активных-радикалов фтора, необходимых для реакции с кремнием (сильное разбавление газа-травителя SF₆). Кроме того, происходит сильный растрав верхней части структур черного кремния (см. рисунок 30, в). При соотношении газов 50/9 ст. см³/мин массив наноструктур за время травления 10 минут не формируется. Возможно, это связано с недостаточной долей (концентрацией) кислорода, не приводящей к формированию пассивирующего слоя.

Проведена серия экспериментов с вариацией мощности индуктивно-связанной плазмы (700, 1000 и 1200 Вт). Основные параметры процесса травления представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Параметры процесса криогенного травления образцов через слой PMGI с вариацией ИСП мощности

Параметр процесса/Образец	ICP1002	ICP1007	ICP1093
Температура процесса, °C	-150	-150	-150
Поток SF ₆ /O ₂ , ст. см ³ /мин	45/15	45/15	45/15
Время травления, мин	10	10	10
ВЧ-мощность смещения, Вт	10	10	10
Напряжение смещения, В	-88	-88	-88
ИСП мощность, Вт	1000	700	1200
Давление, мТорр	5	5	5
Высота структур, мкм	~4,2 ± 0,2	-	~6,3 ± 0,2

Уменьшение ИСП мощности с 1000 до 700 Вт согласно РЭМ-изображению, представленному на рисунке 31 (а), не способствует формированию развитой поверхности. Наблюдаются локальные области с оставшимся слоем резиста.

Вероятно, уменьшение ИСП мощности снижает плотность плазмы, замедляя генерацию реактивных радикалов ($F^\bullet$ и $O^\bullet$). Увеличение ИСП мощности до 1200 Вт приводит к растраву вершушек структур и усложняет дальнейшую пассивацию поверхности (см. рисунок 31, в).

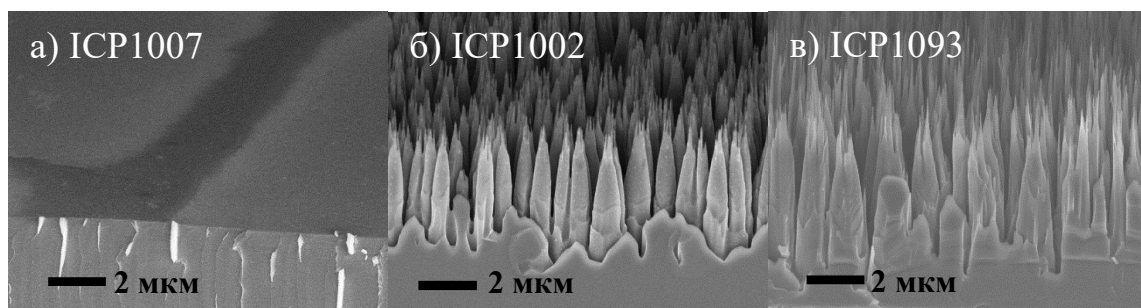


Рисунок 31 – РЭМ-изображения структур при ИСП мощности 700 Вт (а), 1000 Вт (б) и 1200 Вт (в)

Проведена серия экспериментов с вариацией мощности смещения, подаваемой на столик-подложкодержатель (5, 10, 20 и 30 Вт). Основные параметры процесса травления представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Параметры процесса криогенного травления образцов через слой PMGI с вариацией мощности смещения

Параметр процесса/Образец	ICP1095	ICP1002	ICP1005	ICP1017	ICP1006
Температура процесса, °C	-150	-150	-150	-150	-150
Поток SF_6/O_2 , ст. см ³ /мин	45/15	45/15	45/15	45/15	45/15
Время травления, мин	10	10	10	10	10
ВЧ-мощность смещения, Вт	5	10	10	20	30
Напряжение смещения, В	-56	-88	-88	-139	-178
ИСП мощность, Вт	1000	1000	1000	1000	1000
Давление, мТорр	5	5	5	5	5
Высота структур, мкм	$\sim 1,1 \pm 0,1$	$\sim 4,2 \pm 0,2$	$\sim 4,3 \pm 0,1$	$\sim 6,3 \pm 0,2$	-

На рисунке 32 показаны РЭМ-изображения структур, полученных при вариации мощности смещения. При ВЧ-мощности смещения 5 Вт (-56 В) из-за ослабленного направленного ионного воздействия пассивация на дне может удаляться не полностью, в результате чего формируется нерегулярный массив структур высотой около 1 мкм (см. рисунок 32, а).

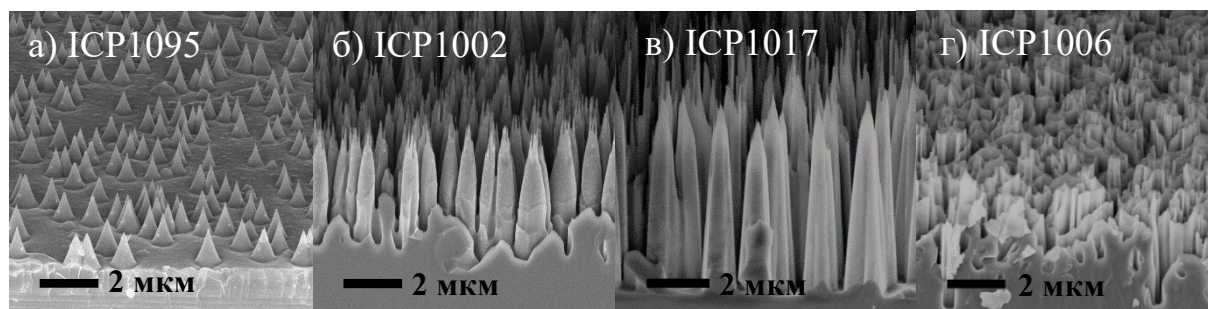


Рисунок 32 – РЭМ-изображения структур при ВЧ мощности 5 Вт (а), 10 Вт (б), 20 Вт (в) и 30 Вт (г)

Увеличение ВЧ-мощности (напряжения смещения) с 5 до 20 Вт при прочих равных условиях приводит к увеличению скорости травления за счет растущего вклада ионной (физической) составляющей процесса травления. При ВЧ-мощности смещения 10 Вт (-88 В) формируется плотный массив структур высотой около 4,2 мкм (см. рисунок 32, б). Мощность 30 Вт (-178 В) приводит к деградации морфологии структур, что продемонстрировано на рисунке 32 (г).

Проведена серия экспериментов с вариацией рабочего давления (5, 7 и 10 мТорр). Параметры процесса травления представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Параметры процесса криогенного травления образцов через слой PMGI с вариацией рабочего давления

Параметр процесса/Образец	ICP1002	ICP1010	ICP1011	ICP1015	ICP1016
Температура процесса, °С	-150	-150	-150	-150	-150
Поток SF ₆ /O ₂ , ст. см ³ /мин	45/15	45/15	45/15	45/15	45/15
Время травления, мин	10	10	10	15	15
ВЧ-мощность смещ., Вт	10	10	10	10	10
Напряжение смещения, В	-88	-88	-88	-88	-88
ИСП мощность, Вт	1000	1000	1000	1000	1000
Давление, мТорр	5	7	7	7	10
Высота структур, мкм	~4,2 ± 0,2	~1,8 ± 0,1	~1,8 ± 0,1	~5,7 ± 0,2	~1,5 ± 0,2

РЭМ-изображения структур, полученных при разном давлении представлены на рисунке 33.

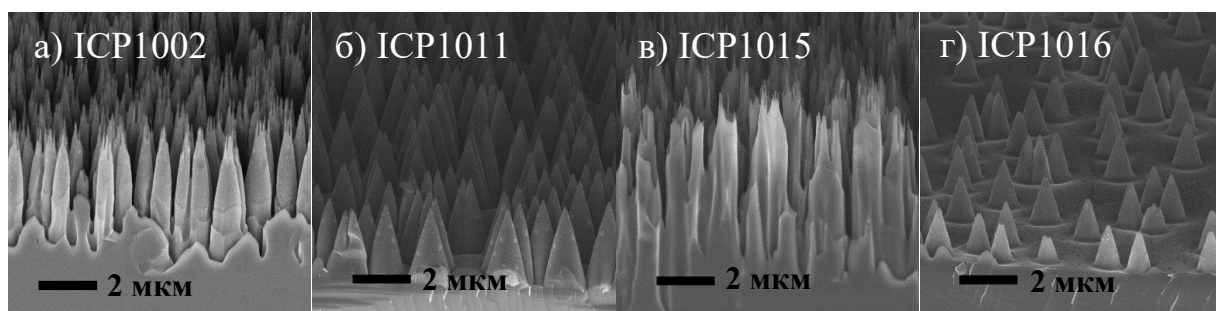


Рисунок 33 – РЭМ-изображения структур при давлении 5 мТорр (а), 7 мТорр (б, в) и 10 мТорр (г)

При давлении 5 мТорр и времени травления 10 минут формируется плотный массив структур высотой около 4,2 мкм (см. рисунок 33, а). Повышение давления с 5 до 10 мТорр в реакторе при постоянном соотношении газов ведет к уменьшению длины свободного пробега ионов и их энергии, что приводит к снижению скорости травления и анизотропии профиля. При давлении 7 мТорр за 10 минут формируется массив структур высотой примерно 1,8 мкм (см. рисунок 33, б). При давлении 10 мТорр с увеличением времени травления до 15 минут формируется нерегулярный массив структур высотой 1,5 мкм (см. рисунок 33, г). Следует отметить, что увеличивается вклад химической (изотропной) составляющей процесса травления из-за роста концентрации активных радикалов. При изотропной пассивации маскирующие участки возникают случайно, а не вследствие упорядоченного процесса. Из-за ослабленного направленного ионного воздействия пассивация на дне может удаляться не полностью, а на боковых стенках – накапливаться. Массив становится нерегулярным, так как локальные флуктуации потока радикалов и ионов могут приводить к хаотичному «схлопыванию» или смыканию отдельных структур.

Для определения оптимальной температуры травления через слой PMGI проведена серия экспериментов при различных температурах. При высоких температурах время жизни адсорбированных частиц SiF_x на поверхности сокращается, что приводит к недостаточной пассивации и потере анизотропии травления. При более низких может начаться неконтролируемая конденсация

пассивирующего слоя, что затрудняет десорбцию продуктов реакции. Параметры процесса травления с вариацией температуры представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Параметры процесса криогенного травления образцов через слой PMGI с вариацией температуры травления

Параметр процесса/Образец	ICP1002	ICP1097	ICP1096	ICP1101
Температура процесса, °C	-150	-135	-120	-120
Поток SF ₆ /O ₂ , ст. см ³ /мин	45/15	45/15	45/15	45/15
Время травления, мин	10	10	10	20
ВЧ-мощность смещения, Вт	10	10	10	10
Напряжение смещения, В	-88	-88	-88	-88
ИСП мощность, Вт	1000	1000	1000	1000
Давление, мТорр	5	5	5	5
Высота структур, мкм	~4,2 ± 0,2	~1,9 ± 0,1	~1,4 ± 0,1	~3,7 ± 0,5

Согласно РЭМ-изображениям, показанным на рисунке 34, при прочих равных параметрах, с повышением температуры с -150 °C до -120 °C уменьшается высота и плотность структур. При температуре -150 °C за 10 минут формируется плотный массив *b*-Si высотой около 4,2 мкм (см. рисунок 34, а), а при температуре -120 °C редкий массив высотой примерно 1,4 мкм. Возможно, при температурах -135 °C и -120 °C пассивация недостаточна и механизм самомаскирования перестает работать (см. рисунок 34, б и в).

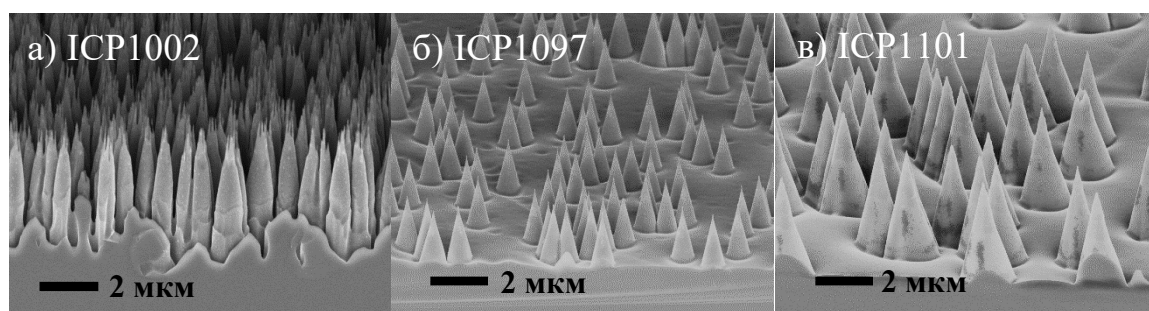


Рисунок 34 – РЭМ-изображения структур при разной температуре травления -150 °C (а), -135 °C (б) и -120 °C (в)

Спектры полной отражательной способности структур *b*-Si, полученных при различных технологических параметрах травления через слой PMGI представлен на рисунке 35. Для сравнительного анализа был взят образец *c*-Si полированной пластины.

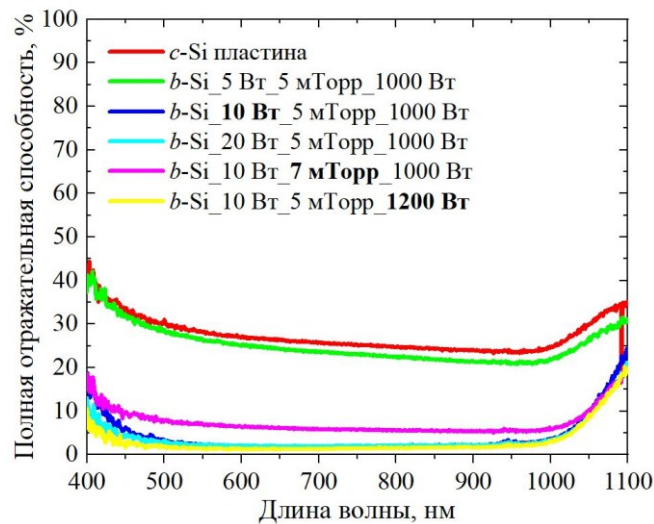


Рисунок 35 – Спектры полной отражательной способности структур *b*-Si, полученных при различных параметрах травления через слой PMGI

Кремниевая подложка демонстрирует полную отражательную способность более 24% в диапазоне длин волн от 400 до 1000 нм. Образец, полученный при ВЧ-мощности 5 Вт, состоит из редких конусообразных структур высотой около 1,1 мкм. Его отражательная способность близка к отражательной способности кремниевой подложки. Структуры кремния, полученные при давлении 7 мТорр, имеют конусообразную форму и высоту около 1,8 мкм. Они демонстрируют коэффициент отражения ниже 10% в широком спектральном диапазоне.

Таким образом, была разработана технология плазмохимического травления наноструктурированного черного кремния на подложках, прошедших процедуру жидкостной химической обработки. Формирование ~25 нм слоя резиста на основе PMGI методом центрифугирования способствует процессу формирования структур черного кремния на всей поверхности 100 мм подложки.

3.2 Исследование оптических свойств развитой поверхности черного кремния

Для проведения экспериментов и расчетов были использованы образцы площадью 2 см² из серии травления черного кремния на шлифованной стороне подложки. Образцы отличаются геометрией и высотой кремниевых структур, а также типом подложки — *n*-тип (марки КЭФ 4,5) и *p*-тип (марки КДБ 1-20)

соответственно. Спектральная зависимость полной отражательной способности при освещении галогенной лампой представлена на рисунке 36.

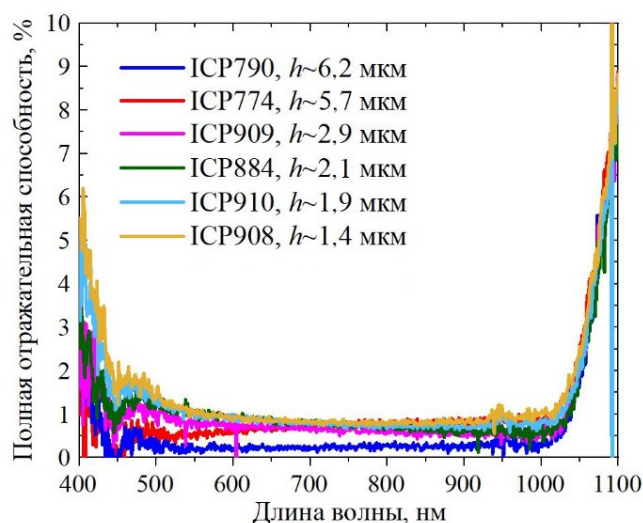


Рисунок 36 – Спектры полной отражательной способности структур *b*-Si

Образцы были установлены под углом 0° относительно светового пучка. Полная отражательная способность для всех образцов находится в диапазоне 1–3% в широком спектральном диапазоне. В УФ-области (200–400 нм) все образцы имеют изменяющуюся отражательную способность, что обусловлено колебаниями коэффициента поглощения кремния, которые совпадают с пиками отражательной способности.

Далее проведено измерение спектров полной отражательной способности структур черного кремния под разными углами падения светового пучка на образец в эффективном диапазоне от 0° до 75° – 80° . Для сравнительного анализа был взят образец СЭ на основе *a*-Si:H/*c*-Si гетероперехода с пирамидально-текстурированной поверхностью кремния и нанесенным слоем оксида индия-олова (ИТО). При этом полная отражательная способность измерялась на установке интегрирующей сферы, внешний вид которой представлен на рисунке 37 (а). Для приёма полученного излучения для всего спектрального диапазона использовался сдвоенный спектрометрический прибор CAS 140B Array Spectrometer, измеряющий спектр частями: 250–800 нм и 800–1650 нм; а также интегрирующая сфера UPB-150-ART с установленной линзой перед ней для формирования светового пятна.

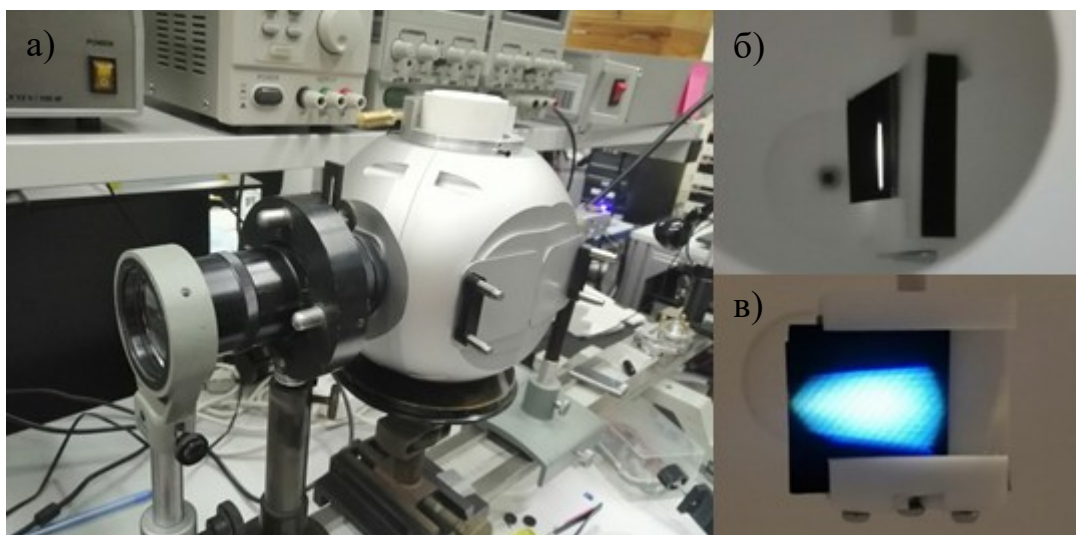


Рисунок 37 – Внешний вид интегрирующей сферы (а), световое пятно на образце после прохождения через линзу (б), при максимальном угле поворота без засветки торца на образце НЖТ (в)

Вид светового пятна на образце при измерении показан на рисунке 37 (б). Данная разработанная установка оборудована поворотным держателем образцов, что позволяет изменять угол падения входного светового пучка в диапазоне от 0° до 90° . Для точности измерений держатель, изготовленный из белого фторопласта, был обклеен с внешней стороны и с торцов светопоглощающей черной бумагой. Для снижения паразитного отражения под образец при измерении вкладывалась черная светопоглощающая подложка, также обклеенная черной бумагой. Пример светового пятна на максимальном угле показан на рисунке 37 (в). При дальнейшем увеличении угла падения лучей возрастает вероятность их попадания в торец образца и на его держатель, что снижает точность измерений. Были получены зависимости полного отражения по более широкой части спектра в эффективном диапазоне от 300 нм до 1600 нм. Образцы измерялись под разными углами наклона относительно светового пучка в диапазоне от 0° до 75° – 80° с шагом 10° (дополнительные углы – 5° , 45° , 75°). На максимальных углах снимались дополнительные серии измерений отражения, такие как 76° или 78° в зависимости от образца, максимально допустимые, чтобы не допустить засветки торца образца или держателя, рисунок 38.

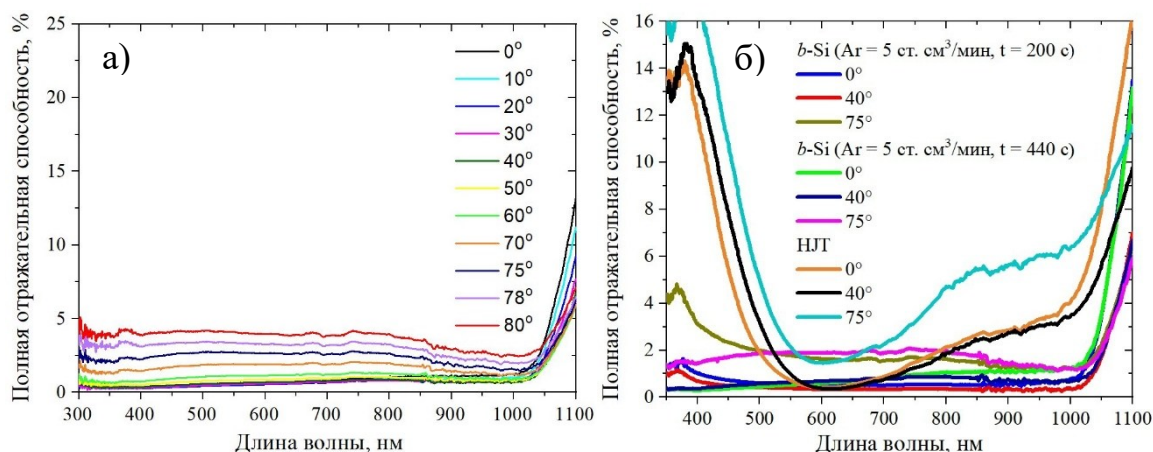


Рисунок 38 – Спектры полной отражательной способности структур *b*-Si (ICP774) под разными углами падения излучения (а) и при углах 0°, 40° и 75° для образцов ICP774, ICP822, НЛТ (б)

В целом, исследуемые образцы демонстрируют слабую зависимость полного отражения от угла падения светового пучка и длины волны в спектральном диапазоне 450–1000 нм. (от 1–2% на минимальном угле до 2–10% на максимальном, в зависимости от образца). При этом наименьшее полное отражение на значительной части спектра (до ~1150 нм) наблюдается у образцов ICP774 и ICP790 независимо от угла падения на них светового пучка. Из серии образцов на подложке *p*-типа наименьшее полное отражение наблюдалось у образца ICP884 на малых и средних углах, но на максимальных углах он уступал образцу ICP908.

Для каждого образца был рассчитан средневесовой коэффициент полного отражения (weighted average reflectance, WAR) по наиболее значимой части спектра (от 350 нм до 1150 нм), как интегральное отношение отраженного потока фотонов к общему их потоку на поверхность [128]:

$$WAR = \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_i} \Phi_R d\lambda}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_i} \Phi d\lambda}, \quad (7)$$

где поток Φ рассчитан на основе стандартного спектра солнечного излучения AM1,5G [129]:

$$\Phi = \frac{E_0}{1240e} \lambda, \quad (8)$$

E_0 – спектральная плотность мощности спектра AM1,5G; λ – длина волны; e – элементарный заряд.

Зависимость средневесового коэффициента полного отражения от угла падения излучения представлена на рисунке 39.

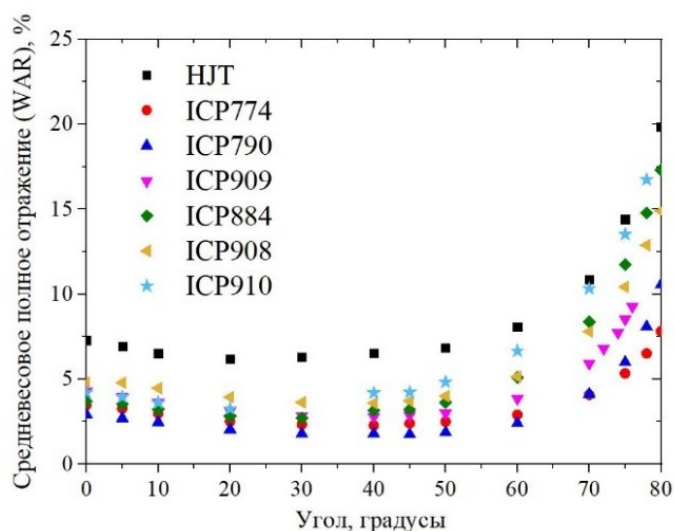


Рисунок 39 – Зависимость средневесового коэффициента отражения для HJT и *b*-Si от угла падения излучения

Наименьший средневесовой коэффициент полного отражения по данной части спектра наблюдается для образцов на КЭФ-подложке ICP774 и ICP790 – 2–3% вплоть до угла 60°. Для образцов на КДБ-подложке наилучший результат достигнут у образца ICP884. Все образцы черного кремния демонстрируют значительное снижение отражения в сравнении с HJT-образцом.

Наноструктурирование поверхности кремния приводит к росту эффективной площади поверхности по сравнению с площадью проекции. Соответственно, произведен оценочный расчет площади поверхности подложки с конусообразными структурами черного кремния для количественной оценки роста площади и обоснования требований к морфологии наноструктур и толщине пассивирующего слоя. РЭМ-изображения наноструктур высотой 6,2 мкм и диаметром основания 0,9 мкм (радиусом 0,45 мкм, ICP790) представлены на рисунке 40.

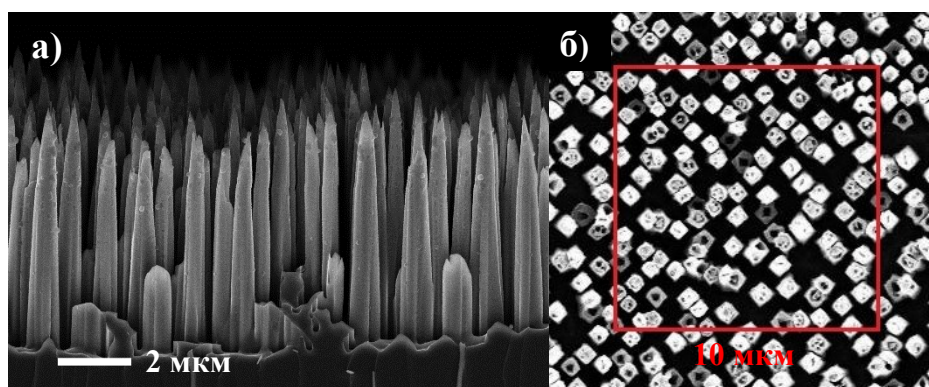


Рисунок 40 – РЭМ-изображения образца ICP790

а) поперечное сечение б) вид сверху

Для оценки выбрана область поверхности площадью 100 мкм^2 ($10 \times 10 \text{ мкм}$), которая принимается за проекционную площадь. Наноструктуры аппроксимировались конусом. Такое упрощение не учитывает неровности поверхности и разброс размеров структур. Согласно репрезентативному РЭМ-изображению (см. рисунок 40, б) примерное количество структур *b*-Si на данной площади $N = 108$. Для автоматизации расчетов площади поверхности с наноструктурами было подготовлено программное обеспечение, исходный код которого написан на языке программирования C#. Интерфейс калькулятора представлен на рисунке 41.

Размер образца		
Длина (мкм)	Ширина (мкм)	
10	10	$S_{\text{проекционная}} = 100.000 \text{ (мкм}^2\text{)}$
Конус Высота (мкм): 6.2 Диаметр (мкм): 0.9 Количество: 108		$S_{\text{эффективная}} = 980.408 \text{ (мкм}^2\text{)}$ $k = 9.804$

Рисунок 41 – Интерфейс приложения по расчету площади поверхности

Нужно учитывать, что площадь боковой поверхности ($S_{\text{бок}}$) конуса вносит вклад в увеличение площади, а площадь основания конуса ($S_{\text{осн}}$) должна быть исключена из проекционной площади поверхности.

Суммарная боковая площадь поверхности всех конусов:

$$S_{\Sigma \text{бок}} = N\pi r l = N\pi r \sqrt{r^2 + h^2} \quad (9)$$

Суммарная площадь оснований всех конусов:

$$S_{\Sigma \text{осн}} = N\pi r^2 \quad (10)$$

Тогда, эффективная площадь поверхности:

$$S_{\text{эфф}} = S_{\text{проекционная}} - S_{\Sigma \text{осн}} + S_{\Sigma \text{бок}} \quad (11)$$

Таким образом, оценочная эффективная площадь поверхности с конусообразными структурами $b\text{-Si}$ высотой 6,2 мкм и диаметром основания 0,9 мкм составляет 980,4 мкм², а коэффициент увеличения площади (k) равен примерно 10 по сравнению с планарной подложкой.

3.3 Выводы к главе 3

Данная глава посвящена разработке и оптимизации технологии формирования структур черного кремния методом криогенного травления в индуктивно-связанной плазме SF_6/O_2 . Травление осуществлено на подложках n - и p -типа проводимости, на шлифованной и полированной стороне подложки. Для серии по травлению на шлифованной поверхности подложки показано, что добавление Ar в газовую смесь SF_6/O_2 обеспечивает конусообразную форму структур черного кремния, при этом не оказывает негативного влияния на фотоэлектрические свойства. Полученные структуры $b\text{-Si}$ имеют высокое кристаллическое качество и ориентированы вдоль направления $[100]$ кристаллической решетки кремния. Не было обнаружено ни нанопористости, ни аморфизации кремния, ни других структурных дефектов. При использовании аргон-содержащей SF_6/O_2 плазмы значение эффективного времени жизни неосновных носителей заряда в объеме кремния сохраняется на уровне 0,7 мс, как и для процесса без добавки аргона. Для серии по травлению на полированной поверхности подложки разработан режим травления с вариацией соотношения

газов для получения структур разной плотности и высоты. Разработан режим травления через слой резиста PMGI, обеспечивающий формирование черного кремния на пластинах (100), прошедших процедуру жидкостной химической обработки для удаления нарушенного при резке слоя.

Полученные структуры черного кремния демонстрируют слабую зависимость полной отражательной способности от угла падения светового пучка ($\pm 65^\circ$) и длины волны в спектральном диапазоне 450–1000 нм. Оценочный расчет площади поверхности подложки с конусообразными структурами черного кремния показал, что площадь увеличивается не более чем в 10 раз.

ГЛАВА 4. ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫЙ $(p)a\text{-Si:H}/(n)c\text{-Si}$ СОЛНЕЧНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

Формирование гетероперехода $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$ на основе наноструктурированного кремния сталкивается с проблемой пассивации развитой поверхности кремния. Без качественной пассивации все преимущества низкого отражения черного кремния сводятся на нет из-за больших поверхностных рекомбинационных потерь. В данной главе исследование сосредоточено на изучении влияния морфологии наноструктур черного кремния, а также толщины собственного $(i)a\text{-Si:H}$ слоя на качество пассивации границы раздела и, как следствие, на фотоэлектрические характеристики гетероструктурных солнечных элементов $(p)a\text{-Si:H}/(n)c\text{-Si}$. В качестве подложек были использованы кремниевые пластины (100) n -типа проводимости ($2\text{--}3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) толщиной 180 мкм, предварительно обработанные для удаления поврежденного при резке слоя пластины (SDR). После процесса травления поверхность пластин обрабатывали по методу Ширази [124].

4.1 Исследование влияния морфологии наноструктур черного кремния

Исследование сосредоточено на влиянии морфологии черного кремния (конусообразной, нитевидной) на качество пассивации и фотоэлектрические характеристики гетероструктурных СЭ $(p)a\text{-Si:H}/(n)c\text{-Si}$. Лицевая поверхность с наноструктурами $b\text{-Si}$ и тыльная сторона элемента были запассивированы собственным нелегированным $(i)a\text{-Si:H}$ слоем с последующим нанесением на лицевую сторону $(p)a\text{-Si:H}$ слоя, а на тыльную сторону $(n)a\text{-Si:H}$. Перед нанесением слоев $a\text{-Si:H}$ образцы обрабатывались в десятипроцентном водном растворе HF для удаления естественного оксида и после промывались в деионизованной воде. Конструкция гетероструктурного солнечного элемента $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$ представлена на рисунке 42.

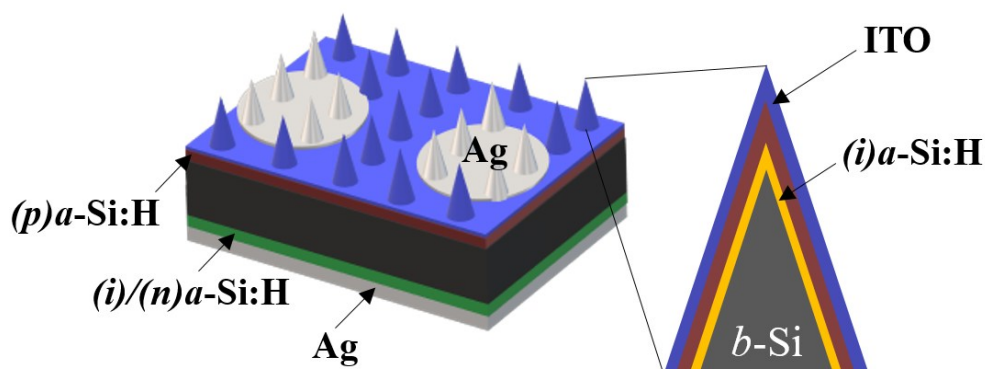


Рисунок 42 – Конструкция гетероструктурного СЭ $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$

Для формирования $(i)a\text{-Si:H}$ и $(p)a\text{-Si:H}$ слоев на структурах $b\text{-Si}$ использовался метод плазмохимического осаждения из газовой фазы при следующих параметрах: мощность емкостно-связанной плазмы 5 Вт, давление 350 мТорр и температуре 250 °С. Нелегированный $(i)a\text{-Si:H}$ слой осаждался из газовой смеси SiH_4 с расходом 40 ст. см³/мин и H_2 в течение 160 секунд. Слой p -типа проводимости, легированный бором, формировался с использованием SiH_4 и триметилбора (ТМБ) с расходом 40 и 50 ст. см³/мин соответственно. Процесс длился 6 минут, что соответствует 50 нм на планарной поверхности.

С тыльной стороны образцов был сформирован $(i)a\text{-Si:H}$ слой толщиной 5 нм, после чего наносили $(n)a\text{-Si:H}$ слой толщиной 10 нм с использованием газовой смеси SiH_4 , H_2 и PH_3 . Слой Ag толщиной 500 нм был термически напылен на тыльную сторону образца для формирования омического контакта. Напыление осуществляли в течение 3 минут с использованием установки BOC Edwards Auto 500 при давлении 10^{-5} Торр. Далее, на лицевую поверхность методом магнетронного напыления был нанесен слой прозрачного проводящего электрода на основе ITO. Для этого использовалась 3-дюймовая мишень (90% In_2O_3 и 10% SnO_2) на установке BOC Edwards Auto 500 при следующих технологических параметрах: ВЧ-мощность 50 Вт, давление в камере 0,2 Па и температура 130 °С. Время нанесения антиотражающего проводящего слоя ITO на образцы с черным кремнием было увеличено по сравнению с планарными подложками в два раза, чтобы обеспечить равномерное покрытие каждой структуры, что соответствует толщине 200 нм на планарной поверхности. С фронтальной стороны были

сформированы точечные контакты при помощи низкотемпературной серебряной пасты с последующей сушкой при 170 °С в течение 10 минут.

Морфологию образцов изучали методом РЭМ. На рисунке 43 (а, б) показаны РЭМ-изображения структур черного кремния высотой около 700 нм и различной морфологии (нитевидной и конусообразной).

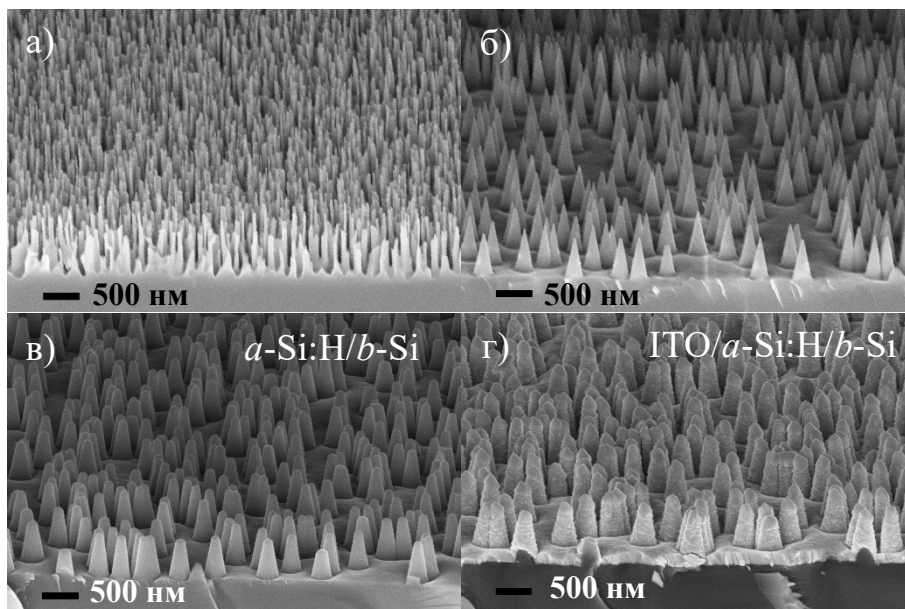


Рисунок 43 – РЭМ-изображения структур черного кремния: нитевидный (а), конусообразный (б) покрытый $a\text{-Si:H}$ (в), $a\text{-Si:H}$ и ITO (г)

На рисунке 43 (в) показано РЭМ-изображение конусообразного $b\text{-Si}$, покрытого $(i)a\text{-Si:H}$ и $(p)a\text{-Si:H}$ слоями. Аморфный кремний повторяет конусообразный контур структур черного кремния. На рисунке 43 (г) видно покрытие наноструктур $b\text{-Si}$ слоем ITO.

Зависимости плотности тока от напряжения ($J\text{-}V$ характеристики) полученных гетероструктурных СЭ $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$ приведены на рисунке 44 (а). Измерения проводились с использованием солнечного имитатора Abet Technologies (AM1,5G, 100 мВт/см²) и электрометра Keithley 2400 при температуре 25 °С. V_{xx} , плотность тока короткого замыкания ($J_{\text{кз}}$), коэффициент заполнения вольтамперной характеристики (FF) и КПД, определенные из освещенных вольтамперных характеристик, представлены в таблице 10. Солнечный элемент на основе конусообразного $b\text{-Si}$ превосходит элемент на основе нитевидного $b\text{-Si}$ по

V_{xx} в 1,4 раза. Следует отметить, что для СЭ на основе нитевидного b -Si FF составляет 83%. В случае СЭ на основе конусообразного b -Si снижение FF можно объяснить влиянием последовательного сопротивления.

Таблица 10 – Фотоэлектрические параметры СЭ $(p)a$ -Si:H/ $(n)b$ -Si на основе b -Si различной морфологии

СЭ	V_{xx} [мВ]	$J_{кз}$ [мА/см ²]	$J_{кз}$ [мА/см ²] (из EQE)	FF [%]	КПД [%]
Нитевидный	440	24,1	27,2	83	8,8
Конусообразный	620	28	28,7	60	10,3

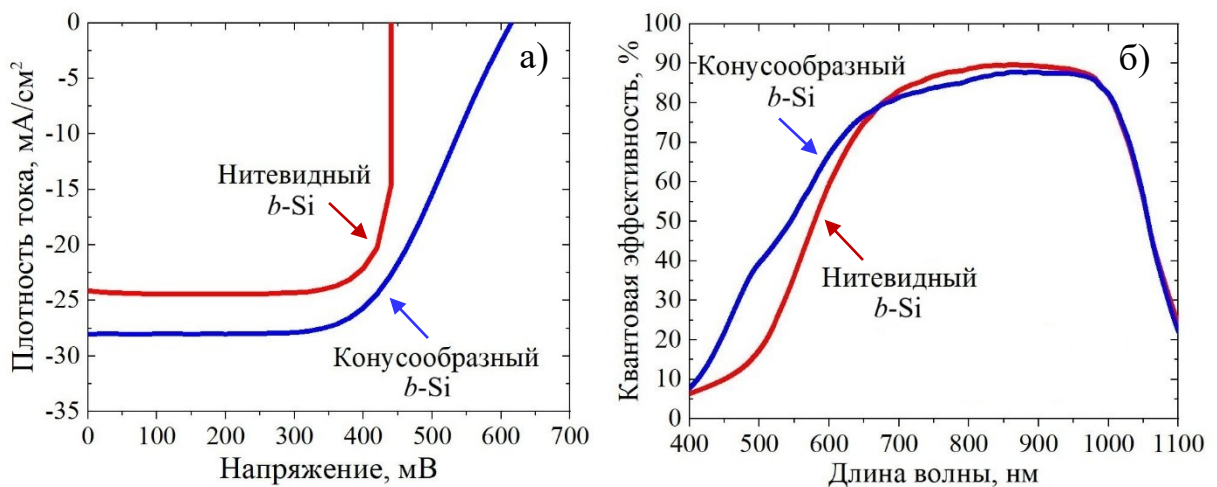


Рисунок 44 – J - V характеристики (а) и спектры внешней квантовой эффективности (б) гетероструктурных СЭ $(p)a$ -Si:H/ $(n)b$ -Si на основе b -Si различной морфологии

Согласно спектрам внешней квантовой эффективности (EQE), представленным на рисунке 44 (б), демонстрируется преимущество конусообразного b -Si в коротковолновой области спектра из-за улучшения пассивации боковой поверхности структуры и подавления рекомбинации [130]. Спектры EQE были измерены с использованием эталонного кремниевоего элемента (фотодиод UVS-050-TE2-H), монохроматора SLS M266 и галогенной лампы. Интегральные значения плотности тока и $J_{кз}$, полученные с помощью измерений EQE и ВАХ, соответственно, были сопоставлены и показаны в таблице 10. Близость плотности тока короткого замыкания (28 и 28,7 мА/см²) между этими двумя измерениями подтверждает точность полученных данных. Полученное V_{xx} (620 мВ)

для СЭ на основе конусообразного b -Si демонстрирует, что достигается хорошая пассивация кремниевой поверхности, что является многообещающим результатом для изготовления гетероперехода на основе наноструктурированного кремния.

4.2 Исследование влияния толщины собственного $(i)a$ -Si:H слоя

Исследование сосредоточено на свойствах границы раздела a -Si:H/ c -Si. Поверхность черного кремния была запассивирована собственным нелегированным $(i)a$ -Si:H слоем с последующим нанесением слоя a -Si:H p -типа, соответственно. Время осаждения слоя $(i)a$ -Si:H варьировалось от 40 до 320 с, что соответствует толщинам от 5 до 40 нм на планарной поверхности. Время осаждения $(p)a$ -Si:H слоя составляло 6 минут, что соответствует 50 нм на планарной поверхности. Для проведения сравнительного анализа был подготовлен контрольный образец, представляющий собой пирамидально-текстурированную поверхность, полученную путем жидкого анизотропного травления кремниевой пластины из той же серии. Травление проводили в растворе КОН (4 мас. %) с добавлением изопропилового спирта при температуре 85 °С в течение 60 минут. Для контрольного образца время осаждения слоя $(i)a$ -Si:H составляло 40 секунд. С тыльной стороны образцов последовательно формировали пассивирующий слой $(i)a$ -Si:H толщиной 5 нм и слой $(n)a$ -Si:H толщиной 10 нм. Для формирования омического контакта осажден слой серебра. На лицевую поверхность нанесен проводящий слой ИТО и сформированы точечные серебряные контакты.

Морфологию и структурные свойства образцов изучали методами РЭМ и ПЭМ. Согласно РЭМ изображению, показанному на рисунке 45 (а), контрольный пирамидально-текстурированный кремний имеет однородную поверхность с пирамидами высотой около 5–10 мкм. Исходная поверхность черного кремния после плазмохимического травления состоит из структур высотой около 700 нм и диаметром 100–200 нм (см. рисунок 45, б). Осаждение слоев a -Si:H и ИТО происходит по всей поверхности кремниевых структур, включая боковые стенки (см. рисунок 45, в и г). Однако геометрия структур b -Si изменяется после осаждения a -Si:H от острых структур b -Si к цилиндрическим, как показано на

рисунке 45 (в), где представлено РЭМ-изображение для самого толстого слоя a -Si:H (320 с). Это изменение в геометрии может указывать на неконформное осаждение a -Si:H, по крайней мере, на начальной стадии.

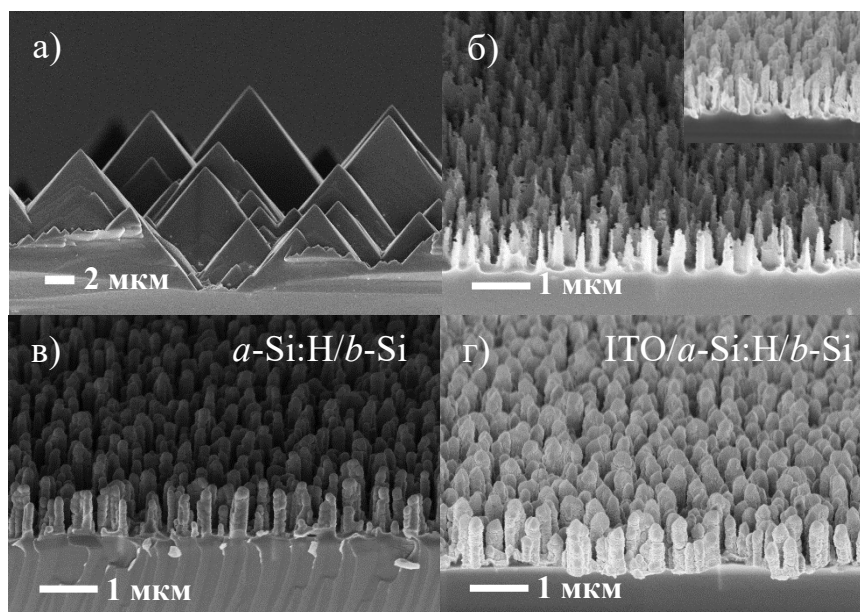


Рисунок 45 – РЭМ-изображения структур пирамидальных (а), черного кремния (б), a -Si:H/ b -Si (в) и ITO/ a -Si:H/ b -Si (г)

Спектры полной отражательной способности образцов с различной толщиной (i) a -Si:H представлены на рисунке 46. Полная отражательная способность в видимом диапазоне (от 400 до 700 нм) значительно снижается после осаждения a -Si:H, при этом она слабо зависит от толщины слоя (i) a -Si:H.

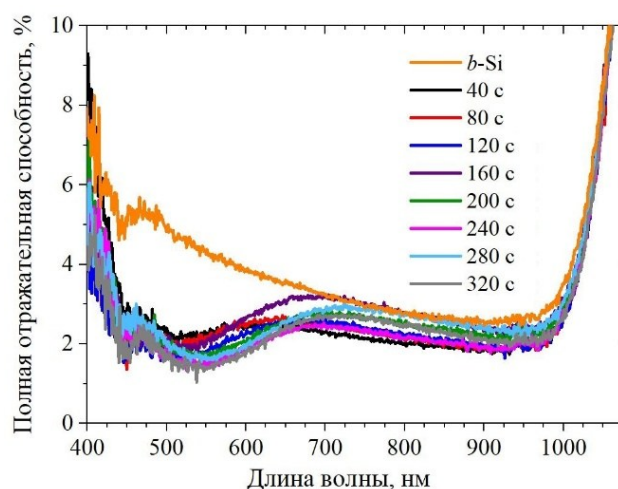


Рисунок 46 – Спектры полной отражательной способности структур b -Si и после осаждения (i)/(p) a -Si:H слоев с разным временем осаждения (i) a -Si:H слоя

Известно, что плазменное травление влияет на эффективное время жизни неосновных носителей в кремниевых пластинах из-за образования радиационных дефектов [131, 132]. Для контроля этого процесса были проведены измерения методом НСГУ для структур с барьером Шоттки на основе *b*-Si и контрольного образца с пирамидально-текстурированной поверхностью. РЭМ-изображение (см. вставку на рис. 45, б) демонстрирует, что поверхность *b*-Si полностью покрыта Au, которое формирует барьер Шоттки. Измерения НСГУ проводились в инжекционном режиме при нулевом смещении с положительным импульсом напряжения смещения (+2 В) для исследования приповерхностной области и в режиме обеднения при отрицательном смещении (-4 В) с импульсом напряжения смещения +4 В для исследования более глубоких областей в кремнии (~2 мкм от поверхности). Спектры НСГУ поверхности черного кремния для обоих импульсов напряжения смещения, представленные на рисунке 47 (а, б), демонстрируют только один пик низкой интенсивности при 80 К. Концентрация наблюдаемого дефекта с энергией активации 0,075 эВ, по оценкам, составляет менее $8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Однако такой же дефект с той же концентрацией наблюдался и на пирамидальной поверхности, полученной жидкостным текстурированием (см. рисунок 47, в), что указывает на то, что этот дефект не связан с процессом ИСП-травления. Таким образом, для *b*-Si, полученного методом ИСП-травления, не было обнаружено радиационных дефектов с концентрацией выше $8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

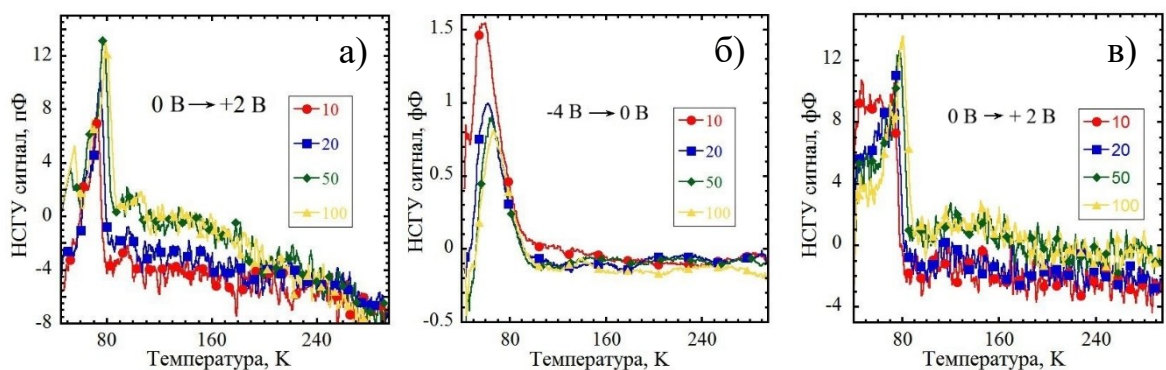


Рисунок 47 – Спектры НСГУ для *b*-Si, полученные в режиме инжекции (а) и обеднения (б). Спектры НСГУ в режиме инжекции для контрольного образца (в)

После осаждения $a\text{-Si:H}$ и до напыления ИТО было оценено качество пассивации (время жизни носителей заряда) с помощью PLD-измерений для всех образцов с различной толщиной $(i)a\text{-Si:H}$. Для измерения времени жизни носителей заряда с пространственным разрешением (карта распределения) была использована разработанная ранее установка с лазером с длиной волны 850 нм и фиксированной плотностью мощности 70 мВт/см^2 [125]. Полученные карты затухания фотолюминесценции представлены на рисунке 48.

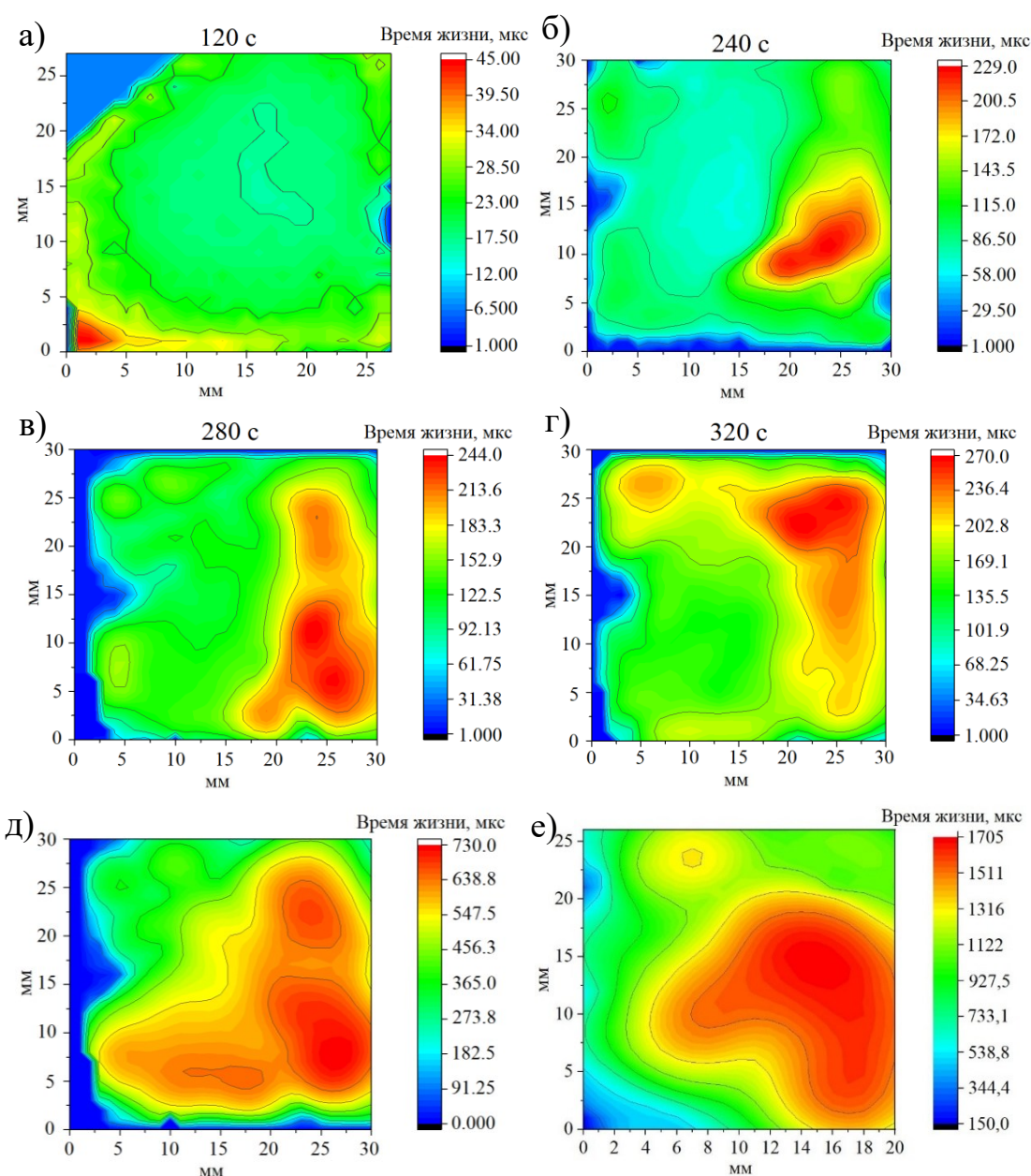


Рисунок 48 – Карты распределения времени жизни носителей заряда на $b\text{-Si}$ с нанесенными слоями $(i)/(p)a\text{-Si:H}$ с разным временем осаждения $(i)a\text{-Si:H}$ слоя (а-г), $b\text{-Si}$ (д) и контрольного образца (е) с осажденным $(i)a\text{-Si:H}$ слоем

Карты демонстрируют несколько неоднородное распределение, в основном обусловленное краевым эффектом пассивации и обработкой образца. Согласно нашим расчетам, приведенным в [133], при используемой плотности мощности лазера ожидается, что концентрация избыточных носителей заряда будет находиться в диапазоне 10^{13} – 10^{14} см⁻³. Таким образом, измерения отражают время жизни носителей заряда при низком уровне инжекции (10^{13} – 10^{14} см⁻³), ограниченное рекомбинацией Шокли-Рида-Холла, что благоприятно для сравнительного анализа пассивации образца.

Среднее и максимальное значения времени жизни в зависимости от времени осаждения (*i*)*a*-Si:H приведены на рисунке 49.

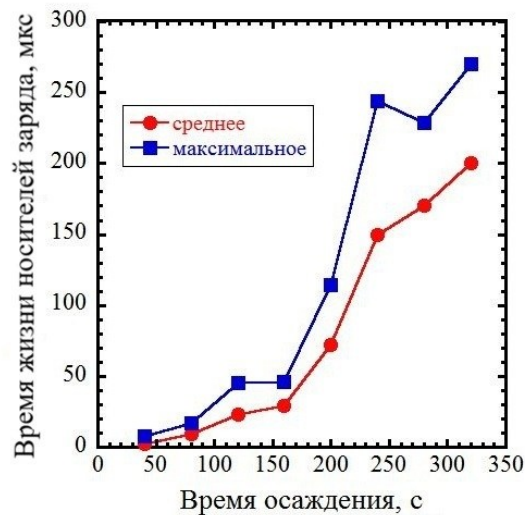


Рисунок 49 – Среднее и максимальное значения времени жизни носителей заряда в зависимости от времени осаждения (*i*)*a*-Si:H слоя

Оба значения демонстрируют монотонный рост с увеличением толщины *i*-слоя, что указывает на улучшение пассивирующих свойств. Для образца с временем осаждения (*i*)*a*-Si:H 240 секунд также было измерено время жизни носителей заряда перед нанесением (*p*)*a*-Si:H. В этом случае было получено значение 0,75 мс, что указывает на довольно низкую плотность дефектов на поверхности черного кремния. Это означает, что шероховатая поверхность стенок *b*-Si структур, являющаяся основной частью черного кремния, может быть успешно запассивирована с помощью *a*-Si:H. Для контрольного образца с пирамидально-текстурированной поверхностью при времени осаждения (*i*)*a*-Si:H, равном

40 секунд, было достигнуто время жизни носителей заряда 1,7 мс, что указывает на максимальный уровень пассивации $a\text{-Si:H}$ для использованных кремниевых пластин.

Зависимости плотности тока от напряжения (J - V характеристики) полученных СЭ $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$ с ИТО и Ag контактами, измеренные при освещении AM1,5G (100 мВт/см^2 , 25°C) приведены на рисунке 50. Для сравнительного анализа представлена J - V характеристика контрольного СЭ.

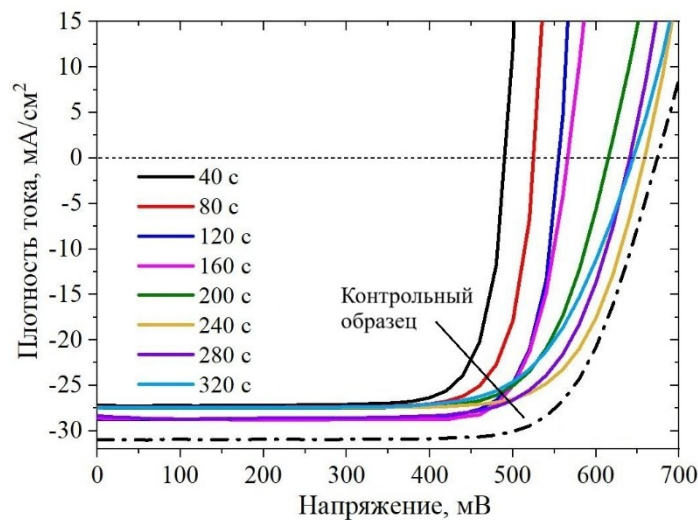
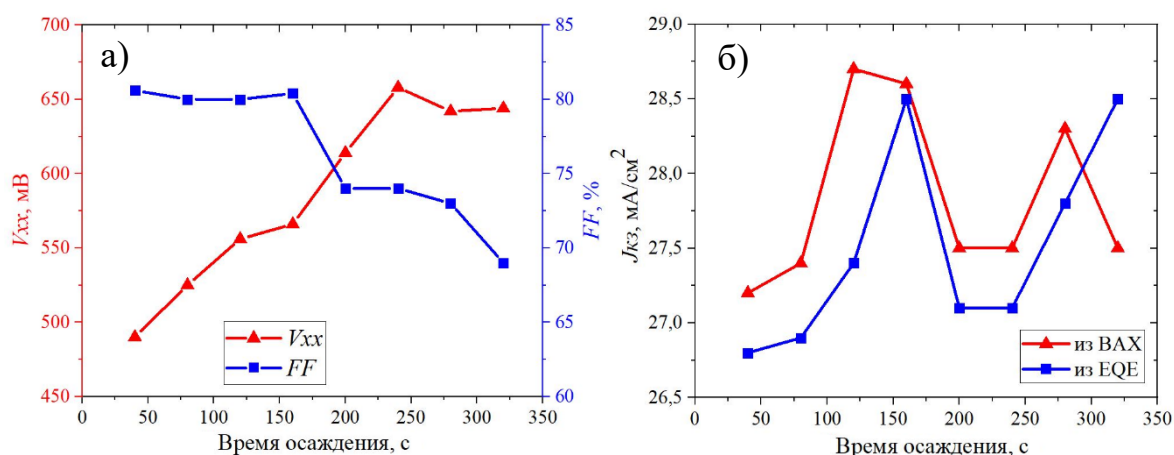


Рисунок 50 – J - V характеристики гетероструктурных СЭ $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$ с разным временем осаждения $(i)a\text{-Si:H}$ слоя

Фотоэлектрические параметры, такие как V_{xx} , $J_{кз}$ и FF определенные из освещенных ВАХ, представлены в таблице 11 и показаны в зависимости от времени осаждения $(i)a\text{-Si:H}$ на рисунке 51. V_{xx} возрастает с увеличением толщины i -слоя, достигая 658 мВ (см. рисунок 51, а), что хорошо коррелирует с зависимостью времени жизни. Таким образом, наблюдаемое изменение V_{xx} и значения времени жизни хорошо согласуется с улучшением пассивирующих свойств границы раздела для более толстых i -слоев. Согласно предыдущим исследованиям, для обеспечения эффективной пассивации минимальная локальная толщина i -слоя $a\text{-Si:H}$ на поверхности наноструктуры должна быть не менее 5 нм. Оптимальное время осаждения $(i)a\text{-Si:H}$ составляет 240 секунд, что соответствует планарной эквивалентной толщине около 30 нм.

Таблица 11 – Фотоэлектрические параметры СЭ $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$

Время осаждения (i) $a\text{-Si:H}$, с	$V_{\text{хх}}$, мВ	$J_{\text{кз}}$, мА/см ²	$J_{\text{кз}}$, мА/см ² (из EQE)	FF , %	КПД, %
40	490	27,2	26,8	80,6	10,8
80	525	27,4	26,9	80	11,5
120	556	28,7	27,4	80	12,8
160	566	28,6	28,5	80,4	13
200	614	27,5	27,1	74	12,5
240	658	27,5	27,1	74	13,4
280	642	28,3	27,8	73	13,3
320	644	27,5	28,5	69	12,3

Рисунок 51 – Зависимости $V_{\text{хх}}$ и FF (а), $J_{\text{кз}}$ (б) от времени осаждения $(i)a\text{-Si:H}$ слоя

Также ожидалось резкое снижение $J_{\text{кз}}$ и FF с увеличением толщины $(i)a\text{-Si:H}$ из-за повышенного поглощения и увеличения последовательного сопротивления $(i)a\text{-Si:H}$. Однако FF с увеличением толщины $(i)a\text{-Si:H}$ снижается, но умеренно (см. рисунок 51, а), а зависимость $J_{\text{кз}}$ от толщины $(i)a\text{-Si:H}$ слоя имеет немонотонный характер (см. рисунок 51, б). Во всем диапазоне толщин $(i)a\text{-Si:H}$ на J - V характеристиках не наблюдается изгиба, который возникает в случае паразитных потенциальных барьеров и снижения диффузионного потенциала, когда толщина i -слоя слишком велика для планарных солнечных элементов с гетеропереходом. В итоге эффективность имеет максимум, обусловленный компромиссом между ростом $V_{\text{хх}}$ и снижением значения FF . Немонотонную зависимость $J_{\text{кз}}$ от толщины $(i)a\text{-Si:H}$ можно объяснить на основе анализа спектров EQE , которые представлены на рисунке 52 (а). Также представлен спектр контрольного СЭ с временем осаждения $(i)a\text{-Si:H}$ равным 40 секундам.

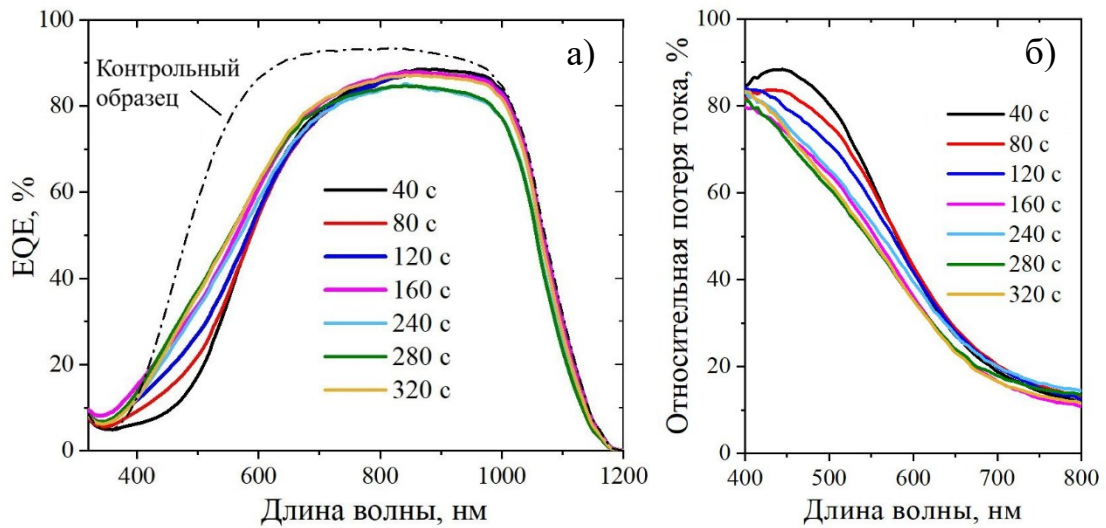


Рисунок 52 – Спектры внешней квантовой эффективности (а) и относительной потери тока (б) гетероструктурного СЭ $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$ с разным временем осаждения $(i)a\text{-Si:H}$ слоя

Интегральные значения плотности тока, рассчитанные по спектрам EQE , которые приведены в таблице 11 и на рисунке 52 (б), хорошо коррелируют со значениями $J_{кз}$, полученными с помощью измерений ВАХ. Колебание $J_{кз}$ для более толстого i -слоя (см. рисунок 51, б) связано с небольшим изменением оптических свойств в диапазоне 800–1000 нм при различной толщине $a\text{-Si:H}$ (см. рисунок 46 и рисунок 52).

Для структуры с наименьшей толщиной $(i)a\text{-Si:H}$ наблюдается падение EQE в коротковолновой области. Наблюдаемое падение EQE связано с сильной поверхностной рекомбинацией на боковых стенках структур черного кремния, когда толщины i -слоя недостаточно для хорошей пассивации. Увеличение толщины i -слоя приводит к росту EQE в этом диапазоне и, следовательно, к более высокому $J_{кз}$. Такое поведение, предположительно, связано с меньшей рекомбинацией на границе раздела $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$ для больших толщин $(i)a\text{-Si:H}$. Однако увеличение $J_{кз}$ с ростом толщины $(i)a\text{-Si:H}$ не вполне согласуется с ожидаемым поведением. Ожидалось, что при увеличении толщины $(i)a\text{-Si:H}$ будет наблюдаться повышенное поглощение в $(i)a\text{-Si:H}$, что приведет к снижению EQE в этом диапазоне. Очевидно, что на практике реальная толщина $(i)a\text{-Si:H}$ оказалась

недостаточна, чтобы повлиять на коротковолновый край по сравнению с влиянием рекомбинационных потерь.

Как правило, в планарных гетеропереходах $(p)a\text{-Si:H}/(n)c\text{-Si}$ в условиях короткого замыкания встроенное электрическое поле в ОПЗ остается сильным (10^4 В/см) и эффективно разделяет фотогенерированные носители. $J_{\text{кз}}$ и EQE демонстрируют слабую зависимость от плотности поверхностных состояний (D_{it}) на границе раздела.

Однако при переходе к наноструктурированному $b\text{-Si}$ ситуация качественно меняется. Формирование развитой поверхности приводит к увеличению эффективной площади поверхности с наноструктурами не более чем в 10 раз по сравнению с планарной поверхностью. Несмотря на то, что увеличение площади сопровождается пропорциональным ростом плотности поверхностных состояний, определяющим фактором оказывается режим полного обеднения. Это связано с тем, что характерный диаметр наноструктур сравним с шириной ОПЗ (~ 1 мкм для 10^{15} см $^{-3}$) или меньше ее, то есть наноструктуры находятся в состоянии полного обеднения свободными носителями. Для полностью обедненных структур вклад поверхностной рекомбинации становится доминирующим и эффективное время жизни носителей заряда падает на порядки.

4.3 Моделирование зонной диаграммы гетероперехода $(p)a\text{-Si:H}/(n)c\text{-Si}$ на основе черного кремния

Для учета реальной геометрии наноструктур было выполнено моделирование гетероперехода $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$ с использованием программного обеспечения COMSOL Multiphysics для выявления особенностей распределения свободных носителей заряда, профиля электростатического потенциала, а также связанного с ним изгиба энергетических зон. Решалась система уравнений Пуассона и непрерывности тока для электронов и дырок с учетом реальной геометрии наноструктур черного кремния. В таблице 12 представлены входные параметры для моделирования, а на рисунке 53 изображена 2D-модель, используемая при расчете.

Таблица 12 – Основные параметры для моделирования гетероперехода на основе $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$ в COMSOL Multiphysics

Параметр	$(n)c\text{-Si}$	$(p)a\text{-Si:H}$
Ширина запрещенной зоны/щель подвижности, эВ	1,12	1,7
Электронное сродство χ , эВ	4,05	3,9
Уровень легирования, см^{-3}	10^{15}	10^{19}
Эффективная плотность состояний в зоне проводимости N_c , см^{-3}	10^{19}	10^{20}
Эффективная плотность состояний в валентной зоне N_v , см^{-3}	10^{19}	10^{20}
Диэлектрическая проницаемость ϵ , отн. ед	11,7	11,9
Подвижность электронов, $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	1400	1
Подвижность дырок, $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	410	0,01

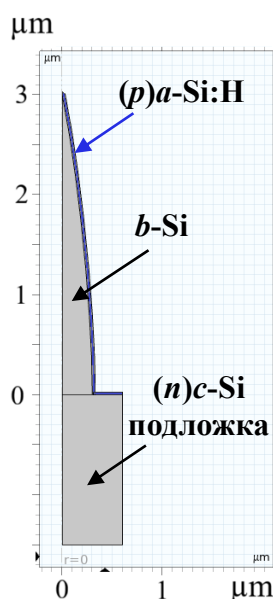


Рисунок 53 – 2D-модель геометрии $b\text{-Si}$, используемая при расчете

Для расчета использовались конусообразные наноструктуры черного кремния, высотой 3 мкм и диаметром у основания 0,6 мкм (ICP822). Наноструктуры были покрыты 30 нм слоем $(p)a\text{-Si:H}$. Участок шириной 1,2 мкм и высотой 1,5 мкм ниже наноструктуры представлял собой кремниевую подложку n -типа проводимости с уровнем легирования 10^{15} см^{-3} . Внешние границы полупроводниковых областей были выбраны для установки металлических контактов с нулевым потенциалом (0 В).

На рисунке 54 показаны полученные распределения концентрации электронов и профиль электростатического потенциала в наноструктуре $b\text{-Si}$. Поскольку радиус наноструктуры (0,3 мкм) не превышает ширину ОПЗ (1 мкм для 10^{15} см^{-3}), встроенное поле гетероперехода $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$ пронизывает весь объем

наноструктуры, обуславливая ее полное обеднение свободными носителями заряда. ОПЗ в наноструктурах b -Si охватывает весь их объем и проникает вглубь подложки на глубину около 1 мкм (для 10^{15} см^{-3}). Структура b -Si инвертируется, то есть приобретает проводимость p -типа с высокой концентрацией дырок [134, 135].

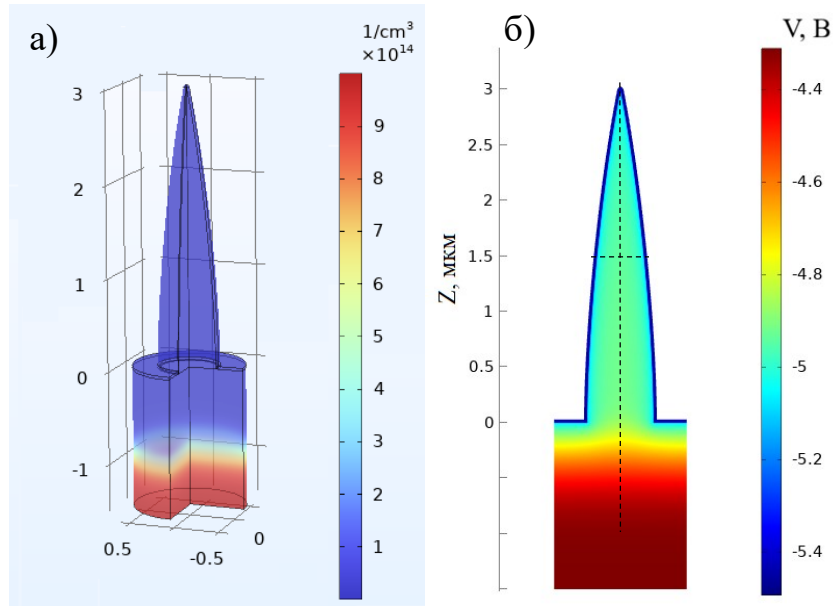


Рисунок 54 – Распределение концентрации электронов (а) и профиль потенциала (б), рассчитанные для гетероструктуры $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$

На рисунке 55 представлены рассчитанные зонные диаграммы в поперечном сечении и вдоль наноструктуры черного кремния в режиме термодинамического равновесия. В условиях полного обеднения наноструктуры b -Si согласно зонной диаграмме в поперечном сечении на интерфейсе $(p)a\text{-Si:H}/b\text{-Si}$ наблюдается слабый изгиб зон (см. рисунок 55, а). Отсутствие встроенного электрического поля на границе раздела $a\text{-Si:H}/b\text{-Si}$ приводит к тому, что носители заряда, генерируемые в объеме наноструктуры, могут беспрепятственно диффундировать к поверхности b -Si. Таким образом, при значительной плотности поверхностных состояний рекомбинация на границе значительно усиливается, как описано в нашей работе [135].

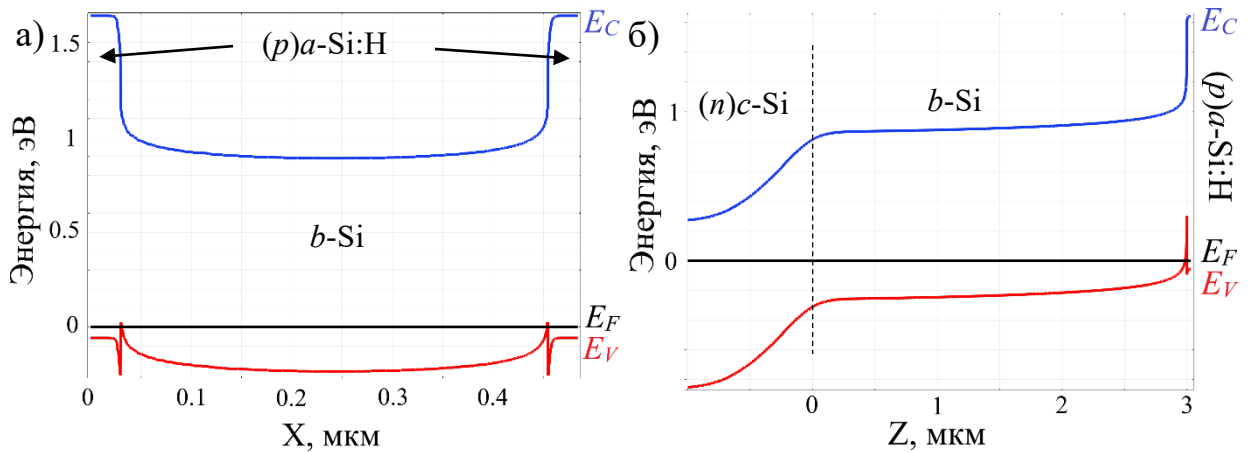


Рисунок 55 – Рассчитанные зонные диаграммы гетероструктуры $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$ в поперечном сечении (а) и вдоль (б) $b\text{-Si}$

Для оценки влияния плотности поверхностных состояний на интерфейсе $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$ на свойства переноса носителей заряда в программном обеспечении AFORS-HET проведено одномерное моделирование гетероперехода $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$ и построение его зонной диаграммы. Моделирование базируется на решении уравнений Пуассона и непрерывности тока. При построении модели также были рассчитаны спектры проводимости (G) и емкости (C) на разных частотах в зависимости от температуры и при разных значениях плотности дефектов на интерфейсе $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$.

Моделирование включает последовательное задание параметров для каждого слоя структуры. Основные параметры задаются в соответствии с литературными данными. В слое кристаллического кремния n -типа толщиной 280 мкм и уровнем легирования $N_d \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ задан точечный дефект ($N \sim 5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$) на уровне середины запрещенной зоны 0,56 эВ для оценочной величины времени жизни носителей заряда. В одномерном приближении AFORS-HET наноструктурированная поверхность задавалась через эффективную толщину слоя (инверсный Si). Поскольку структуры черного кремния полностью обеднены и инвертированы, то есть приобретают проводимость p -типа с высокой концентрацией дырок, как описано в работе [135], в модель был введен промежуточный инверсный слой Si $c\text{-Si}$ p -типа эффективной толщиной 100 нм и уровнем легирования $N_a \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. В интерфейсном слое $c\text{-Si}/a\text{-Si:H}$ толщиной

1 нм заданы дефекты от 0 до 0,56 эВ донорного типа с варьируемой эффективной плотностью поверхностных состояний ($D_{it} = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}/\text{эВ}$, $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}/\text{эВ}$ и $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}/\text{эВ}$) и от 0,56 эВ до 1,12 эВ акцепторного типа с варьируемой эффективной плотностью ($D_{it} = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}/\text{эВ}$, $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}/\text{эВ}$ и $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}/\text{эВ}$). В слое аморфного кремния p -типа толщиной 50 нм заданы два типа локализованных состояний: хвосты Урбаха, связанные со структурным беспорядком, и гауссово распределение локальных состояний, преимущественно из-за оборванных связей $a\text{-Si:H}$. Щель подвижности $a\text{-Si:H}$ принята равной 1,7 эВ, а уровень легирования $N_a \sim 3,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В таблице 13 представлены входные параметры слоев для моделирования, а на рисунке 56 показана рассчитанная зонная диаграмма структуры при $D_{it} = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}/\text{эВ}$ в режиме термодинамического равновесия.

Таблица 13 – Основные параметры для моделирования гетероперехода на основе $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$ в AFORS-HET

Параметр	$(n)c\text{-Si}$	Инверсный слой Si	Интерфейс $c\text{-Si}/a\text{-Si:H}$	$(p)a\text{-Si:H}$
Ширина запрещенной зоны/щель подвижности, эВ	1,12	1,12	1,12	1,7
Электронное сродство χ , эВ	4,05	4,05	4,05	3,9
Диэлектрическая проницаемость ϵ , отн. ед	11,7	11,7	11,7	11,9
Уровень легирования, см^{-3}	$N_d \sim 10^{15}$	$N_a \sim 10^{16}$	$N_a \sim 10^{16}$	$N_a \sim 3,7 \cdot 10^{18}$
Толщина, см	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$

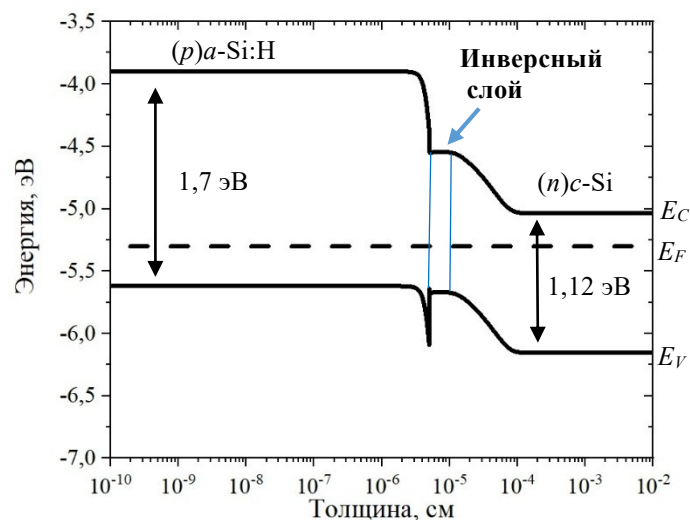


Рисунок 56 – Зонная диаграмма, используемая при расчете гетероперехода $(p)a\text{-Si:H}/(n)c\text{-Si}$ на основе черного кремния

Согласно зонной диаграмме, на интерфейсе $(p)a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$ наблюдается слабый изгиб зон. Из-за слабого электрического поля у гетерограницы дрейфовый транспорт ослабевает. Движение носителей происходит за счет диффузионного транспорта. Следовательно, повышенная плотность поверхностных состояний существенно усиливает рекомбинацию.

Также в программе AFORS-HET проведено моделирование спектров полной проводимости, а именно емкости и проводимости в зависимости от частоты (100 Гц, 1 и 10 кГц) и температуры (150–350 К). Каждый дефект (ловушка) имеет характерное время захвата и эмиссии носителей. При определенной температуре это время (частота эмиссии) становится сравнимо с частотой измерительного сигнала. Возникает резонанс, то есть ловушка успевает перезаряжаться, вызывая ступеньку емкости на спектрах $C-T-f$ и давая максимальный вклад в проводимость (пик на спектре $G-T-f$). В низкотемпературной области (150–200 К) на зависимости $C-T-f$, представленной на рисунке 57 (а), наблюдается первая ступень емкости. Этот сигнал связан с дефектами в объеме $(p)a\text{-Si:H}$.

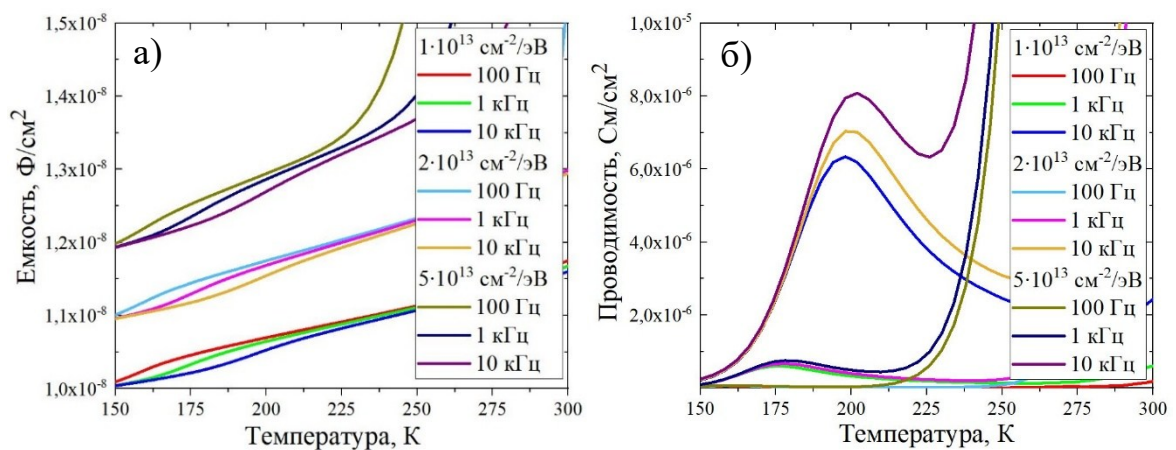


Рисунок 57 – Расчетные спектры $C-T-f$ (а) и $G-T-f$ (б) для разной плотности состояний (низкотемпературная область)

При низких температурах емкость минимальна, так как носители заряда заморожены, а глубокие уровни не успевают перезаряжаться на частоте измерительного сигнала. Резкое изменение емкости с ростом температуры обусловлено термической активацией транспорта носителей и дефектных состояний в $(p)a\text{-Si:H}$ слое, которые начинают успевать реагировать на изменение

переменного измерительного сигнала, давая вклад в общую емкость структуры. На этом же температурном интервале на графике G - T наблюдается соответствующий пик (см. рисунок 57, б). При увеличении частоты с 100 Гц до 10 кГц ступень емкости (и пик проводимости) будет сдвигаться в область более высоких температур, так как дефектам нужно больше тепловой энергии, чтобы успевать перезаряжаться. При низкой частоте (100 Гц) дефекты в $(p)a$ -Si:H успевают перезаряжаться, следуя за измерительным сигналом. Наблюдается максимальная емкость структуры. При частоте 1 кГц ступень смещается в сторону более высоких температур. Часть глубоких состояний уже не успевает реагировать, емкость начинает падать. При 10 кГц ступень наблюдается только при самых высоких температурах.

В высокотемпературной области (200–350 К) на зависимости C - T - f , изображенной на рисунке 58 (а), наблюдается вторая ступень емкости.

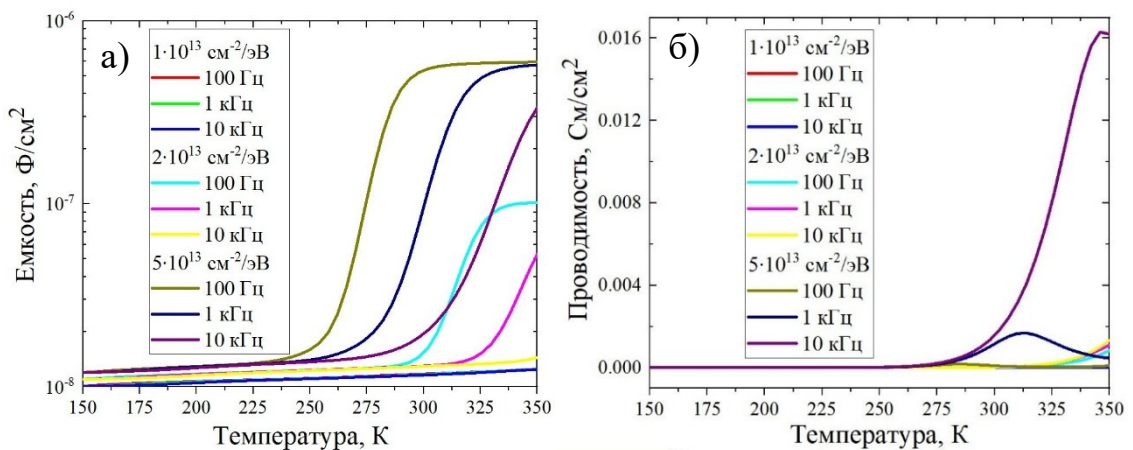


Рисунок 58 – Расчетные спектры C - T - f (а) и G - T - f (б) для разной плотности состояний

Этот сигнал напрямую связан с качеством интерфейса $(n)c$ -Si/ $(p)a$ -Si:H. Ступень емкости возникает из-за обмена носителями заряда (электронами и дырками) между уровнем Ферми в $(n)c$ -Si и энергетическими состояниями, расположенными на границе раздела (интерфейсными ловушками) [136]. Эта ступень также сдвигается по температуре при изменении частоты, но характер сдвига отличается, так как он определяется параметрами захвата конкретно на интерфейсных состояниях. Интенсивность пика проводимости (см. рисунок 58, б)

и высота ступеньки емкости в высокотемпературной области напрямую зависят от плотности дефектов на интерфейсе. Увеличение плотности дефектов приводит к росту емкости на низких частотах, ступень смещается в область более низких температур.

4.4 Спектроскопия полной проводимости

Для проверки влияния толщины $(i)a\text{-Si:H}$ на плотность состояний на границе раздела $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$ были проведены измерения методом спектроскопии полной проводимости, представляющий собой измерение емкости и проводимости в зависимости от температуры и частоты ($C\text{-}T\text{-}f$, $G\text{-}T\text{-}f$) [136]. Измерения проводили в азотном криостате в диапазоне температур от 80 до 360 К с помощью RLC-метр Agilent E4980-001 в диапазоне частот от 20 Гц до 2 МГц. Полученные спектры $C\text{-}T\text{-}f$ для структур с различной толщиной i -слоя представлены на рисунке 59.

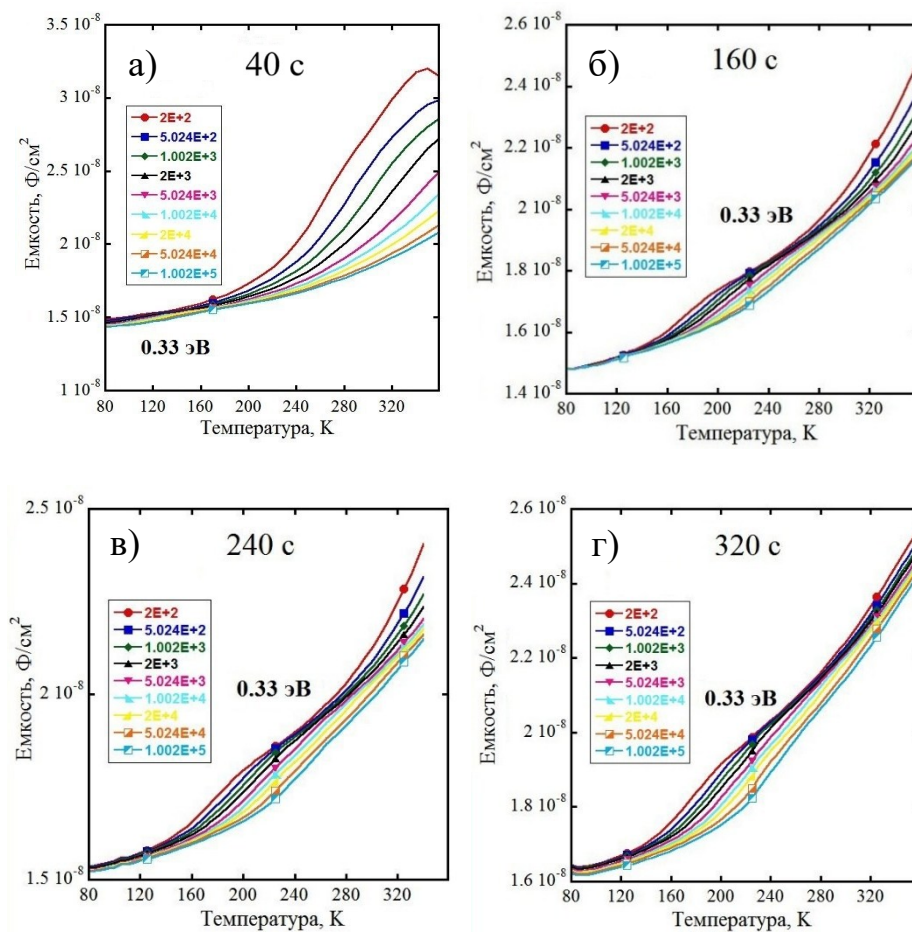


Рисунок 59 – Спектры $C\text{-}T\text{-}f$ для разных частот для структур с разным временем осаждения $(i)a\text{-Si:H}$ слоя: 40 с (а), 160 с (б), 240 с (в) и 320 с (г)

Все кривые $C-T-f$ демонстрируют ступеньку емкости в низкотемпературной области (120–240 К). Эта ступень сопровождается пиком на кривых $G-T-f$ (не представлен). Энергия активации (E_a), равная 0,33 эВ, была определена по графику Аррениуса на основе температурной и частотной зависимости положения пика [137]. Согласно предыдущему исследованию, данная низкотемпературная ступень обусловлена временем диэлектрической релаксации и связана с активацией переноса в $(p)/(i)a\text{-Si:H}$ слоях [138]. Значение энергии активации (0,33 эВ) хорошо согласуется с положением уровня Ферми в $(p)a\text{-Si:H}$ слое.

Следует подчеркнуть, что амплитуда низкотемпературной ступени возрастает с увеличением времени осаждения, что указывает на увеличение толщины $a\text{-Si:H}$. Абсолютные значения емкости на низкой и высокой частотах при фиксированной температуре ступени (амплитуда ступени) позволяют оценить толщину необедненного слоя $a\text{-Si:H}$ у фронтального контакта [138]. Зависимость толщины $a\text{-Si:H}$ слоя от времени осаждения, определенного таким образом, представлена на рисунке 60.

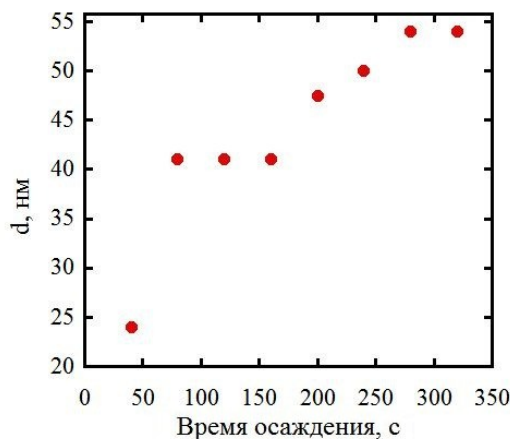


Рисунок 60 – Зависимость толщины $a\text{-Si:H}$ слоя, полученного на низкотемпературной ступени емкости, от времени осаждения

Несмотря на значительную погрешность такого подхода к определению толщины и ее неравномерное распределение вдоль структур $b\text{-Si}$, тенденция увеличения средней толщины $a\text{-Si:H}$ со временем осаждения отчетливо прослеживается. Однако наиболее интересной особенностью кривых $C-T-f$ является ступень в высокотемпературной области выше 240–280 К. Данная ступень

была связана с прямым откликом состояний на границе раздела $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$ [136]. Более высокая амплитуда ступени указывает на большую плотность дефектов. Наблюдается тенденция к уменьшению амплитуды высокотемпературной ступени с увеличением времени осаждения $(i)a\text{-Si:H}$ (см. рисунок 59). Это фактически указывает на то, что плотность дефектов на границе раздела $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$ снижается с увеличением толщины $(i)a\text{-Si:H}$.

Основная причина наблюдаемого поведения может быть связана с неконформным ростом $(i)a\text{-Si:H}$, как схематично показано на рисунке 61.

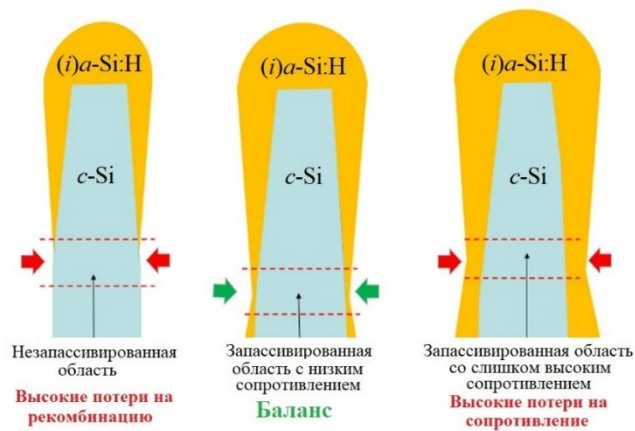


Рисунок 61 – Схематичное изображение неконформного осаждения $(i)a\text{-Si:H}$ слоя на $b\text{-Si}$ [139]

При малом времени осаждения некоторая область боковой стенки структуры $b\text{-Si}$ недостаточно покрывается $(i)a\text{-Si:H}$, что приводит к неэффективной пассивации. При более длительном осаждении одна область (например, вершина) покрывается достаточно толстым слоем $(i)a\text{-Si:H}$ для эффективной пассивации, что снижает рекомбинацию, в то время как в другой области, где толщина слоя $(i)a\text{-Si:H}$ минимальна, обеспечивается эффективный перенос носителей заряда. Поскольку $(i)a\text{-Si:H}$ слой обладает высоким сопротивлением, перенос осуществляется преимущественно за счет туннелирования через его тонкие участки. Именно через них проходит ток. Когда время осаждения слишком большое, структура $b\text{-Si}$ покрывается излишне толстым слоем $(i)a\text{-Si:H}$, который, с одной стороны, обеспечивает хорошую пассивацию, но, с другой стороны, приводит к ухудшению транспорта носителей, что подтверждается уменьшением

FF , наблюдаемым при большей толщине $(i)a\text{-Si:H}$ (см. рисунок 51, а). Кроме того, общая толщина слоя $a\text{-Si:H}$ (включая p -легированный слой) слишком велика, что приводит к паразитному поглощению света и, следовательно, к низкому значению $J_{\text{кз}}$.

На рисунке 62 показаны ПЭМ-изображение и картина электронной дифракции структуры $b\text{-Si}$, покрытой $(p)/(i)a\text{-Si:H}$, при временах нанесения слоев 360 с/240 с.

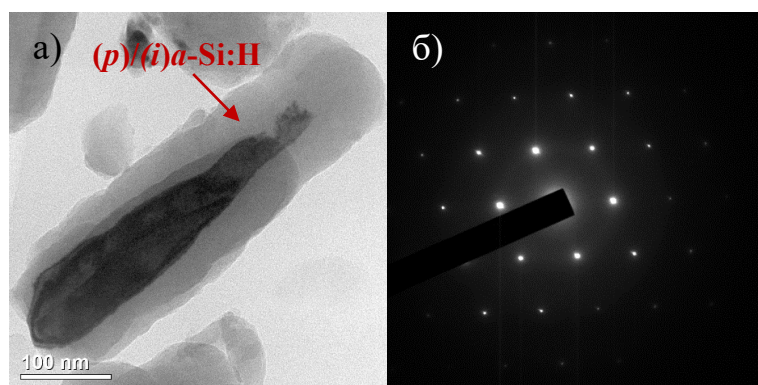


Рисунок 62 – ПЭМ-изображение (а) и картина электронной дифракции (б) структуры $b\text{-Si}$, покрытой $(i)a\text{-Si:H}$ (время осаждения 240 с) и $(p)a\text{-Si:H}$ (время осаждения 360 с)

Слои $a\text{-Si:H}$ полностью покрывают поверхность $b\text{-Si}$, их общая толщина составляет 30–50 нм у боковой стенки. Точное определение толщины затруднено из-за неровной формы структур $b\text{-Si}$. Тем не менее, неравномерный рост наглядно демонстрируется с помощью ПЭМ. Толщина $a\text{-Si:H}$ в верхней части кремниевой структуры выше (см. рисунок 62, а). Набор концентрических размытых диффузных колец (гало) на изображении, полученном методом дифракции электронов от выбранной области, указывает на аморфную фазу слоя $a\text{-Si:H}$ (см. рисунок 62, б). Микрокристаллических образований обнаружено не было.

Таким образом, разработка конформного роста $(i)a\text{-Si:H}$ является ключевым вопросом для дальнейшего улучшения фотоэлектрических характеристик солнечных элементов с гетеропереходом на основе черного кремния [139].

4.5 Выводы к главе 4

В главе исследованы свойства границы раздела $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$, как ключевого фактора, определяющего фотоэлектрические характеристики гетероструктурного солнечного элемента на основе черного кремния.

Показано, что осаждение нелегированного слоя $(i)a\text{-Si:H}$ с толщиной, обеспечивающей полное покрытие наноструктурированной поверхности кремния не менее 5 нм в планарном эквиваленте, позволяет снизить плотность дефектов на границе раздела $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$ и достичь эффективного времени жизни неосновных носителей заряда в кремнии 0,75 мс, а при нанесении $(p)a\text{-Si:H}$ поверх $(i)a\text{-Si:H}$ сохранить его на уровне 0,25 мс. Солнечные элементы на основе этого гетероперехода продемонстрировали $V_{xx} = 658$ мВ.

Для оценки плотности состояний в программном обеспечении AFORS-HET проведено моделирование и построение зонной диаграммы гетероперехода $(p)a\text{-Si:H}/(n)c\text{-Si}$ на основе черного кремния. При построении модели были проведены расчеты проводимости и емкости на разных частотах в зависимости от температуры и при разных значениях плотности дефектов на интерфейсе $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$. Для учета реальной геометрии наноструктур было выполнено моделирование гетероперехода $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$ с использованием программного обеспечения COMSOL Multiphysics для выявления особенностей распределения свободных носителей заряда, профиля электростатического потенциала, а также связанного с ним изгиба энергетических зон. В условиях полного обеднения наноструктур $b\text{-Si}$, согласно зонной диаграмме на интерфейсе $(p)a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$ наблюдается слабый изгиб зон. Слабое электрическое поле на границе $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$ приводит к чрезвычайно высокой чувствительности к плотности состояний на границе раздела. Разработка конформного осаждения $(i)/(p)a\text{-Si:H}$ слоев является ключевым вопросом для дальнейшего улучшения фотоэлектрических характеристик солнечных элементов с гетеропереходом на основе черного кремния.

ГЛАВА 5. ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫЙ $(n)\text{GaP}/(p)\text{c-Si}$ СОЛНЕЧНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

Традиционные методы пассивации (PECVD, $a\text{-Si:H}$) по-прежнему сталкиваются с трудностями конформного осаждения пассивирующих покрытий на развитую поверхность. В последние годы внимание исследователей привлекает новый подход, заключающийся в использовании низкотемпературного конформного метода плазмохимического атомно-слоевого осаждения. Для PEALD представляют интерес широкозонные полупроводниковые бинарные соединения A^3B^5 , в частности фосфид галлия. Использование фосфида галлия в качестве эмиттера в солнечных элементах на черном кремнии сочетает преимущества широкозонного материала с оптическими свойствами наноструктурированного кремния. Фосфид галлия является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2,26 эВ, что снижает потери на поглощение в коротковолновой части видимого диапазона в этом слое. Небольшая разница в значениях постоянной решетки ($\sim 0,4\%$) для GaP (5,45 Å) и Si (5,43 Å) может способствовать снижению плотности межфазных дефектов. Зонная диаграмма гетероперехода $(n)\text{GaP}/(p)\text{c-Si}$ представлена на рисунке 63.

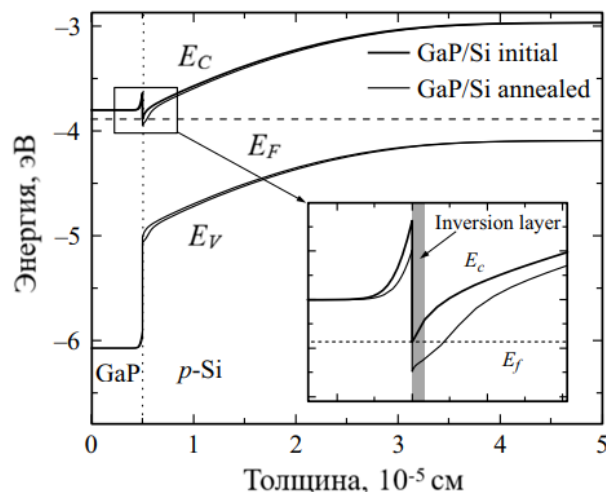


Рисунок 63 – Зонная диаграмма гетероперехода $(n)\text{GaP}/(p)\text{c-Si}$ [140]

Электронное сродство GaP выше, чем у Si и составляет 4,3 эВ. Большой разрыв валентной зоны на границе GaP/Si ограничивает транспорт дырок,

генерируемых в кремнии, что подавляет поверхностную рекомбинацию. С другой стороны, сравнительно малый разрыв зоны проводимости обеспечивают эффективный транспорт электронов из p -Si в n -область GaP. Это позволяет преодолеть ограничения традиционных структур, такие как высокие рекомбинационные потери и недостаточное поглощение в длинноволновой области спектра.

В нашей работе [141] было показано, что аспектное отношение наноструктуры при конформном нанесении слоя GaP методом PE-ALD составляет не менее 8:1, что выше показателей, полученных другими низкотемпературными методами.

5.1 Плазмохимическое атомно-слоевое осаждение

Осаждение слоя GaP проведено на b -Si (ICP910), представляющий собой массив структур высотой около 1,9 мкм. В качестве подложек использовались кремниевые пластины диаметром 100 мм p -типа, легированные бором, с удельным сопротивлением 1–20 Ом·см. Перед процессом плазмохимического атомно-слоевого осаждения образцы предварительно были очищены по методу Ширази [124]. Непосредственно перед нанесением слоев кремниевые структуры были обработаны десятипроцентным водным раствором HF в течение 30 секунд для удаления естественного оксида.

Образцы загружались в вакуумную камеру через шлюзовый модуль и располагались на нагревательном столике, предварительно разогретом до 380 °C. Нагрев подложек перед началом процесса осаждения занимал 30 минут. В качестве источников атомов Ga и P использовались металлоорганическое соединение ТМГ и газообразный PH_3 . Этапы PE-ALD GaP изображены ранее (см. рисунок 12). Суть метода заключается в циклическом воздействии прекурсоров на нагретую поверхность подложки, при этом между прекурсорами происходит реакции не в объеме камеры, а только на поверхности образца. Каждый цикл осаждения состоит из 4 этапов: подача ТМГ, продувка, подача PH_3 и продувка. Этапы продувки между этапами осаждения проводились с использованием инертного газа Ar, когда было

необходимо удалить остатки прекурсоров и продукты реакции. Температура процесса составляла 380 °С, обеспечивая однородность формируемых слоев и высокую степень покрытия развитой поверхности. Давление на этапах осаждения Ga и P равнялось 350 мТорр. Параметры процесса атомно-слоевого осаждения приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Параметры процесса формирования слоя GaP методом PE-ALD

PE-ALD	Галлий	Продувка	Фосфор	Продувка
Прекурсор	TMГ/H ₂	Ar	PH ₃ /H ₂	Ar
Поток, наномоль/(см ² мин)	5/50	30	3	30
Время этапа, с	5	10	3	10
ВЧ-мощность, Вт	0	0	200	0
Давление в камере, мТорр	350	0	350	0

Для легирования слоя GaP атомами Si в процессе PE-ALD использовалась газовая смесь SiH₄/H₂ с содержанием 1% SiH₄. В процессе роста слоя GaP *n*-типа поток смеси SiH₄/H₂ добавлялся на шаге фосфорной плазмы. ВЧ плазма использовалась только на шаге осаждения фосфора для повышения реакционной способности PH₃. Число циклов составляло 400 и скорость роста составляла 0,8 Å/цикл. На рисунке 64 показаны РЭМ- и ПЭМ-изображения наноструктур черного кремния с осажденным слоем GaP.

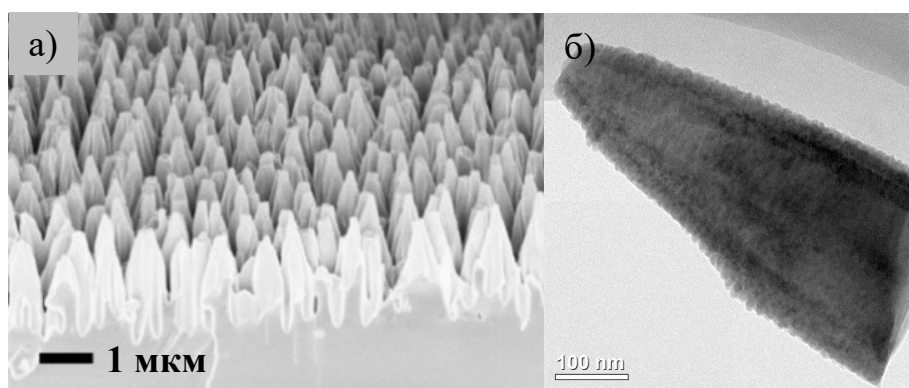


Рисунок 64 – РЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения *b*-Si с осажденным слоем GaP

Методом ПЭМ были изучены структурные свойства слоя GaP на развитой поверхности черного кремния. Согласно ПЭМ-изображению, слой имеет однородную структуру, толщина GaP составляет около 30 нм (см. рисунок 64, б).

5.2 Структурные свойства слоя фосфида галлия

По ПЭМ-изображению высокого разрешения интерфейса Si/GaP, представленному на рисунке 65 (а), вдоль кристаллографического направления $\langle 110 \rangle$ можно наблюдать ориентацию кристаллических плоскостей в слое GaP. На поверхности GaP наблюдается тонкий слой оксида галлия толщиной $\sim 3\text{--}5$ нм. Картина электронной дифракции показывает наличие кристаллической структуры с выраженным направлением ориентации кристаллов в GaP, когерентно связанных с решеткой кремния, а также образование двойников вдоль плоскостей $\{111\}$ в его структуре.

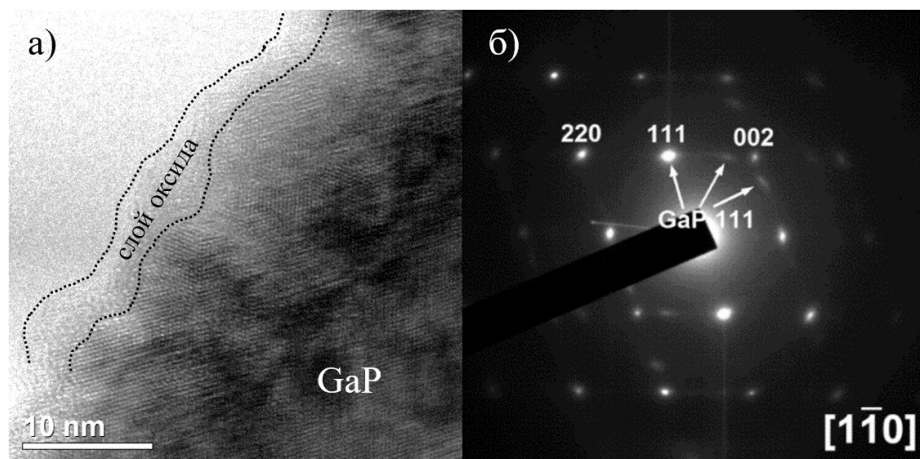


Рисунок 65 – HR-ТЕМ изображение (а) и электронно-дифракционная картина (б) слоя GaP на поверхности b -Si [141]

Исследование элементного состава проводилось на установке ПЭМ методом ЭДРС. Спектральное распределение сигнала ЭДРС, изображенное на рисунке 66, показывает компоненты слоя GaP на поверхности наноструктуры b -Si. Присутствие пиков Си в спектре ЭДРС обусловлено вкладом от медной сетки. Также присутствует пик кислорода, но он довольно мал по сравнению с другими элементами, и может быть связан с поверхностным окислением структур или загрязнениями, адсорбированными из воздуха.

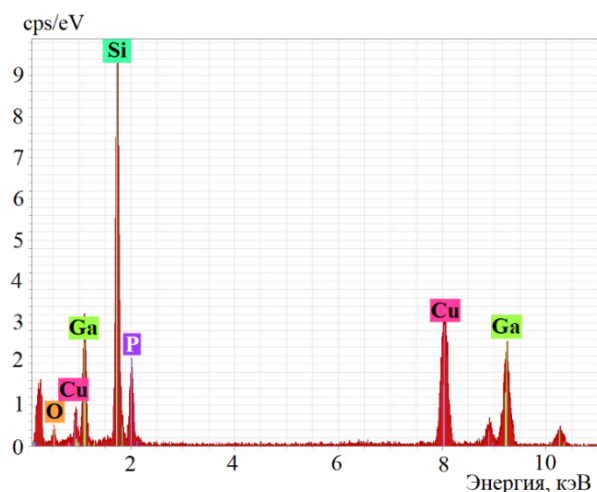


Рисунок 66 – Спектр ЭДРС от участка поверхности *b*-Si с осажденным слоем GaP

Кроме того, был выполнен элементный картографический анализ структуры *b*-Si, покрытой GaP. Изображение с высокоугловой кольцевой темнопольной сканирующей ПЭМ (High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy, HAADF STEM) и ЭДРС-карты элементного состава на поверхности структуры *b*-Si представлены на рисунке 67. Согласно ЭДРС-картам элементного состава, распределение атомов Ga и P в слое GaP равномерное.

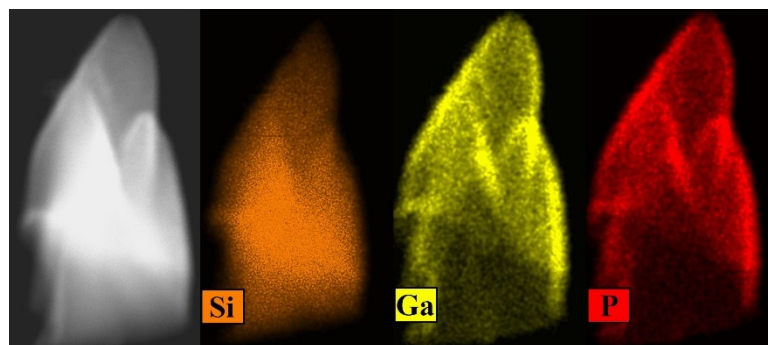


Рисунок 67 – HAADF STEM изображение и ЭДРС-карты элементного состава на поверхности *b*-Si с осажденным слоем GaP

Были исследованы композиционные свойства слоев при помощи метода рамановской спектроскопии. Спектры комбинационного рассеяния света были получены с использованием ПЗС-спектрометра EnSpectr R532 с длиной волны лазерного источника 532 нм и голографической решеткой 1800 линий/мм. Измерения проводились с оптимальным временем интегрирования сигнала 6000 мс

и числом операций усреднения, равным 100, чтобы уменьшить влияние шума ПЗС-матрицы. На рисунке 68 представлены спектры комбинационного рассеяния света от структур *b*-Si с тонким слоем GaP. Выраженные максимумы при 305 см^{-1} и 521 см^{-1} соответствуют резонансным линиям от кремния 2TA и ТО соответственно.

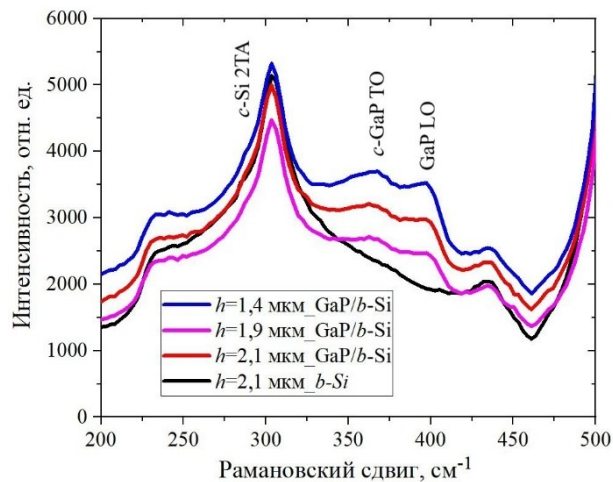


Рисунок 68 – Спектры комбинационного рассеяния света от структур *b*-Si со слоем GaP

Результаты исследования показали, что для всех образцов *b*-Si с нанесенным слоем GaP наблюдается сигнал при 365 см^{-1} и 402 см^{-1} , соответствующий поперечной (ТО) и продольной (LO) оптическим модам кристаллического фосфида галлия. Максимумы несколько расширены, но хорошо различимы при сравнении со спектром поверхности *b*-Si без нанесенного слоя GaP. Эти линии предоставляют важную информацию о структуре слоя GaP. Наличие отдельных линий указывает на то, что GaP в исследуемых образцах имеет кристаллическую форму.

Были измерены спектры полной отражательной способности структур *b*-Si с осажденным слоем GaP, представленные на рисунке 69. Образцы были установлены под углом 0° относительно светового пучка, в качестве источника света использовалась галогеновая лампа. Полная отражательная способность для образцов GaP/*b*-Si также составляет 1–3% в широком спектральном диапазоне, как и в случае образца без нанесенного слоя GaP (см. рисунок 69).

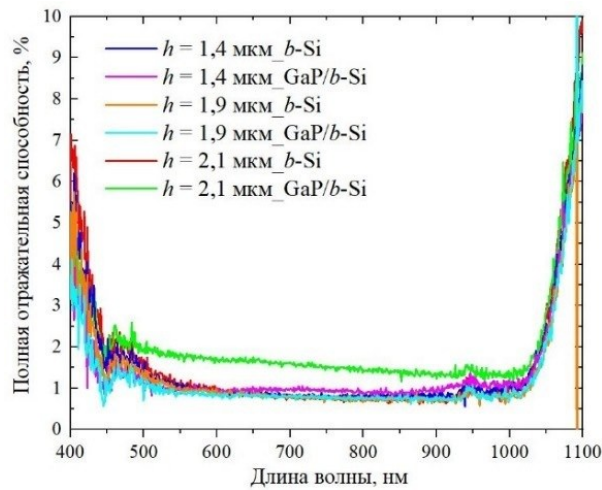


Рисунок 69 – Спектры полной отражательной способности структур $b\text{-Si}$ с осажденным слоем GaP

5.3 Фотоэлектрические свойства

Далее представлены этапы формирования гетероструктурного фотоэлектрического преобразователя на основе $(n)\text{GaP}/(p)b\text{-Si}$, схематично изображенного на рисунке 70 (а).

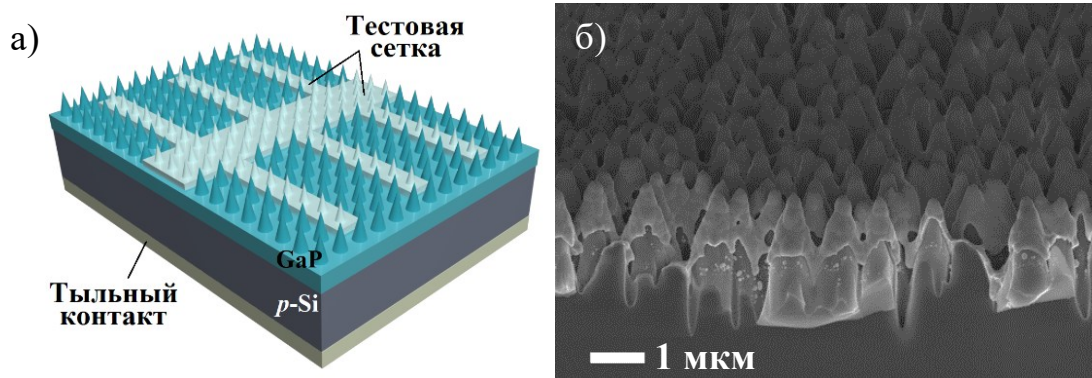


Рисунок 70 – Конструкция гетероструктурного СЭ $(n)\text{GaP}/(p)b\text{-Si}$ (а) и РЭМ-изображение структуры $(n)\text{GaP}/(p)b\text{-Si}$ после напыления Ag (б)

Образцы $\text{GaP}/b\text{-Si}$ были обработаны в десятипроцентном водном растворе HF в течение 1 минуты для удаления оксида с поверхности. Затем методом термического испарения был осажден алюминиевый тыльный контакт. После этого образцы $\text{GaP}/b\text{-Si}$ были отожжены при различных температурах (600–700 °C) в течение 1 минуты в установке быстрого термического отжига (rapid thermal annealing, RTA) для активации легирующей примеси кремния в GaP и

формирования тыльного контакта. При отжиге тыльного алюминиевого контакта происходит диффузия алюминия в кремний с образованием сильнолегированного p^+ -слоя, обеспечивающего омический контакт к p -Si. При температурах отжига 600–650 °C диффузия фосфора из GaP в кремниевую подложку пренебрежимо мала. При температурах выше ~700 °C диффузия фосфора становится существенной, то есть что атомы фосфора проникают из слоя GaP в приповерхностную область кремния, формируя там слой n -типа проводимости. Это формирует дополнительный p - n переход, который улучшает латеральную проводимость и может повысить V_{xx} [140]. Перед термическим напылением фронтального серебряного контакта (сетка 1×1 см) лицевая сторона образца была очищена в растворе соляной кислоты (HCl). РЭМ-изображение структуры GaP/ b -Si после напыления Ag представлено на рисунке 70 (б). Затем выполнен шаг отжига Ag-сетки при 330 °C в установке RTA.

На рисунке 71 (а) представлены J - V характеристики (AM1,5G, 100 мВт/см², 25 °C) гетероструктурных СЭ (n)GaP/(p) b -Si с алюминиевым тыльным контактом. Измерения были проведены с использованием апертуры (4×4 мм).

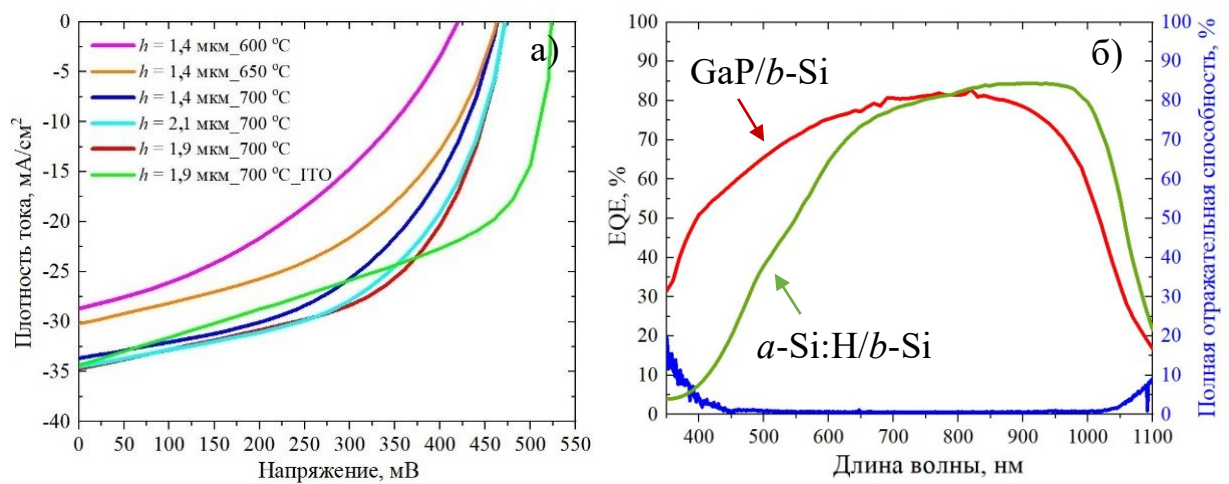


Рисунок 71 – J - V характеристики (а) и спектр EQE (б)
гетероструктурных СЭ (n)GaP/(p) b -Si

Фотоэлектрические параметры, такие как V_{xx} , $J_{кз}$ и FF определенные из освещенных ВАХ, гетероструктурных СЭ (n)GaP/(p) b -Si приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Фотоэлектрические параметры гетероструктурных СЭ (n)GaP/(p)b-Si

Высота <i>b</i> -Si, мкм	$T_{\text{отжига}}, ^\circ\text{C}$	ИТО	V_{xx} , мВ	$J_{kз}$, мА/см ²	FF , %	КПД, %
~1,4	600	без	419	28,7	38,5	4,63
	650		463	30,2	46,5	6,5
	700		464	33,7	49,6	7,75
~2,1	700		472	34,5	52,6	8,56
~1,9	700		473	34,7	54,5	8,94
	700	с	530	34,3	50,5	9,19

На ВАХ видно, что рост температуры отжига (от 600 до 700 °C) приводит к уменьшению последовательного сопротивления и улучшению латеральной проводимости. Для образца на основе *b*-Si высотой 1.4 мкм при температуре отжига 700 °C наблюдается улучшение $J_{kз}$ с 28,7 до 33,7 мА/см². СЭ с гетеропереходом (n)GaP/(p)b-Si на основе наноструктур высотой 1,9 мкм демонстрирует хорошую производительность, достигая $V_{xx} = 473$ мВ, $J_{kз} = 34,7$ мА/см² и $FF = 54,5\%$ без антиотражающего проводящего слоя и с шагом серебряной сетки 2 мм. Был получен коэффициент полезного действия, равный 9%. Для СЭ с аналогичной структурой, но со слоем ИТО, V_{xx} составило 530 мВ. Наблюдаемое увеличение V_{xx} по сравнению с СЭ без ИТО может быть связано с формированием дырочно-селективного контакта на границе ИТО/GaP, что снижает рекомбинацию. Однако вследствие шунтирования FF снижается с 54,5% до 50,5% [142].

На рисунке 71 (б) показан спектр полной отражательной способности структур *b*-Si, покрытых GaP. Можно видеть, что полная отражательная способность образца составляет менее 5% вплоть до 1050 нм. На рисунке 71 (б) приведен спектр EQE , максимум которого составляет 81,5% в условиях затенения серебряной сеткой. В диапазоне коротких длин волн мы можем наблюдать повышенную фоточувствительность в спектре EQE за счет снижения потерь на поглощение в GaP по сравнению с *a*-Si:H [130].

Следует отметить, что эффективность СЭ определяется не только качеством исходного материала, но и оптимизацией всех уровней структуры начиная от текстурирования и заканчивая контактными системами.

5.4 Моделирование зонной диаграммы гетероперехода $(n)\text{GaP}/(p)\text{c-Si}$ на основе черного кремния

Для выявления особенностей распределения свободных носителей заряда и профиля электростатического потенциала, определяющего изгиб энергетических зон было выполнено моделирование гетероперехода $(n)\text{GaP}/(p)b\text{-Si}$ с использованием программного обеспечения COMSOL Multiphysics. Решалась система уравнений Пуассона и непрерывности тока для электронов и дырок с учетом реальной геометрии наноструктур $b\text{-Si}$. Для расчета использовались конусообразные наноструктуры черного кремния, высотой 1,9 мкм и диаметром у основания 0,7 мкм (ICP910). Наноструктуры были покрыты 30 нм слоем $(n)\text{GaP}$. Участок шириной 1,2 мкм и высотой 1,5 мкм ниже $b\text{-Si}$ представлял собой кремниевую подложку p -типа проводимости с уровнем легирования 10^{15} см^{-3} . Внешние границы полупроводниковых областей были выбраны для установки металлических контактов с нулевым потенциалом. В таблице 16 представлены входные параметры для моделирования, а на рисунке 72 показаны полученные распределения концентрации дырок и профиль потенциала в $b\text{-Si}$. Основные параметры задаются в соответствии с литературными данными.

Таблица 16 – Основные параметры для моделирования гетероперехода на основе $(n)\text{GaP}/(p)b\text{-Si}$ в COMSOL Multiphysics

Параметр	$(p)\text{c-Si}$	$(n)\text{GaP}$
Ширина запрещенной зоны, эВ	1,12	2,26
Электронное сродство χ , эВ	4,05	4,3
Уровень легирования, см^{-3}	10^{15}	10^{18}
Эффективная плотность состояний в зоне проводимости N_c , см^{-3}	10^{19}	$1,2 \cdot 10^{19}$
Эффективная плотность состояний в валентной зоне N_v , см^{-3}	10^{19}	$1,8 \cdot 10^{19}$
Диэлектрическая проницаемость ϵ , отн. ед.	11,7	11,9
Подвижность электронов, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	1400	150
Подвижность дырок, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	410	100

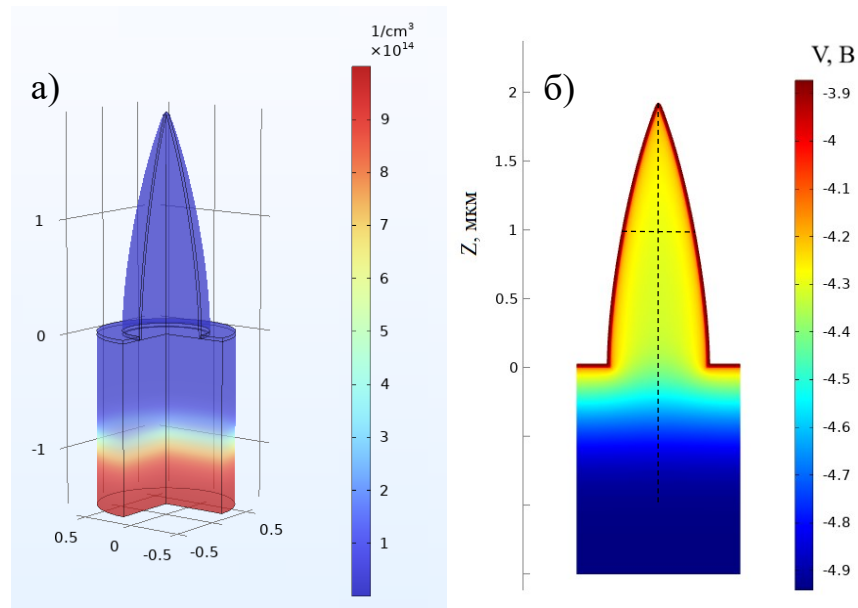


Рисунок 72 – Распределение концентрации дырок (а) и профиль потенциала (б), рассчитанные для гетероструктуры $(n)\text{GaP}/(p)b\text{-Si}$

Поскольку радиус наноструктуры (0,35 мкм) не превышает ширины ОПЗ, электрическое поле, создаваемое гетерограницей $(n)\text{GaP}/(p)c\text{-Si}$, пронизывает весь объем наноструктуры, обуславливая ее полное обеднение свободными дырками. ОПЗ формируется по всей поверхности наноструктуры $b\text{-Si}$, и у ее основания проникает вглубь подложки примерно на 1 мкм (для 10^{15} см^{-3}). На рисунке 73 представлены рассчитанные зонные диаграммы в поперечном сечении и вдоль наноструктуры черного кремния в режиме термодинамического равновесия.

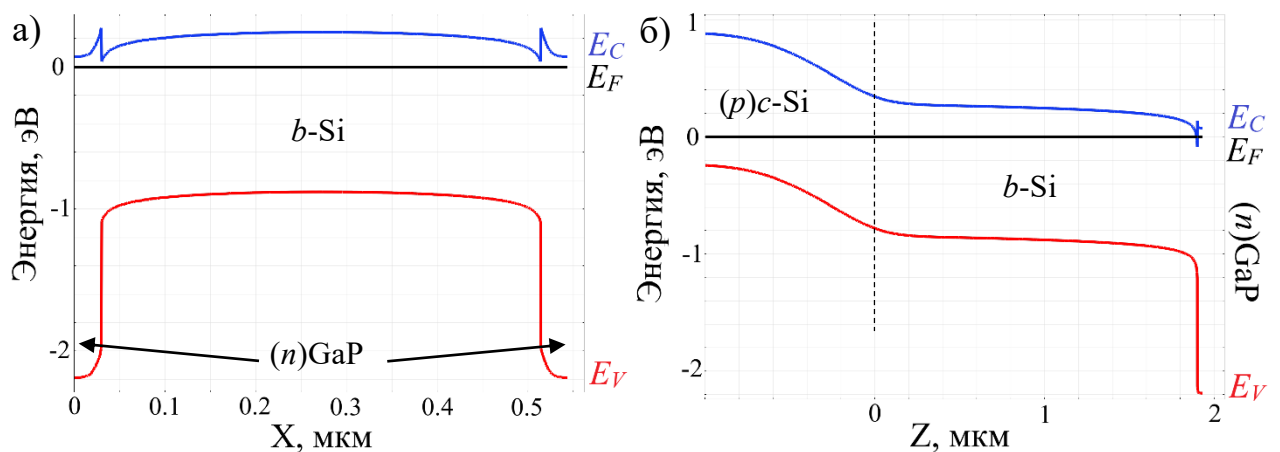


Рисунок 73 – Рассчитанные зонные диаграммы гетероструктуры $(n)\text{GaP}/(p)b\text{-Si}$ в поперечном сечении (а) и вдоль (б) $b\text{-Si}$

При полном обеднении наноструктуры свободные носители заряда в объеме b -Si отсутствуют. Это приводит к выравниванию зон и, как следствие, отсутствию встроенного электрического поля. В результате неравновесные носители заряда, генерируемые в объеме наноструктуры, беспрепятственно диффундируют к поверхности b -Si. При высокой плотности поверхностных состояний это приводит к усилению рекомбинации на гетерогранице.

5.5 Выводы к главе 5

В главе впервые созданы и исследованы гетероструктурные СЭ $(n)\text{GaP}/(p)b\text{-Si}$. Установлено, что слой GaP, сформированный методом плазмохимического атомно-слоевого осаждения, конформно покрывает развитую поверхность наноструктур. С учетом реальной геометрии наноструктур черного кремния было выполнено двумерное моделирование гетероперехода $(n)\text{GaP}/(p)b\text{-Si}$ с использованием программного обеспечения COMSOL Multiphysics для выявления особенностей распределения свободных носителей заряда и профиля электростатического потенциала, определяющего изгиб энергетических зон.

Солнечный элемент с гетеропереходом $(n)\text{GaP}/(p)b\text{-Si}$ высотой 1,9 мкм демонстрирует хорошую производительность, достигая $V_{\text{xx}} = 473$ мВ и $FF = 54,5\%$ без антиотражающего проводящего слоя и с шагом контактной сетки 2 мм. Установлено, что гетероструктурный $(n)\text{GaP}/(p)b\text{-Si}$ СЭ обладает повышенной фоточувствительностью по сравнению с гетероструктурным $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$ в коротковолновой области длин волн (<400 нм) за счет снижения потерь на поглощение и низким коэффициентом полного отражения ($<2\%$) при отсутствии дополнительных антиотражающих покрытий.

Таким образом, гетеропереход $(n)\text{GaP}/(p)b\text{-Si}$ является перспективной структурой для фотоэлектрических применений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана и оптимизирована технология формирования структур черного кремния методом криогенного травления в индуктивно-связанной плазме SF_6/O_2 . Показано, что добавление потока Ar в газовую смесь SF_6/O_2 обеспечивает конусообразную форму наноструктур, при этом не оказывает негативного влияния на фотоэлектрические свойства. Структуры $b\text{-Si}$ имеют высокое кристаллическое качество и ориентированы вдоль направления $[100]$ кристаллической решетки кремния. Значение времени жизни неосновных носителей заряда в объеме кремния после криогенного травления с потоком Ar ($5 \text{ ст. см}^3/\text{мин}$) осталось на уровне $0,7 \text{ мс}$, как и для процесса травления без добавки Ar. Разработан режим травления через слой резиста PMGI, обеспечивающий формирование $b\text{-Si}$ на пластинах (100) , прошедших процедуру жидкостной химической обработки для удаления нарушенного при резке слоя.

Наноструктуры черного кремния демонстрируют слабую зависимость полной отражательной способности от угла падения светового пучка ($\pm 65^\circ$) и длины волны в спектральном диапазоне $450\text{--}1000 \text{ нм}$. Оценочный расчет площади поверхности подложки с конусообразными структурами черного кремния показал, что площадь увеличивается не более чем в 10 раз.

Впервые сформированы гетероструктурные $(p)a\text{-Si:H}/(n)c\text{-Si}$ солнечные элементы на основе наноструктурированного кремния и изучены свойства границы раздела $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$. Установлено, что плотность дефектов на границе раздела $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$ уменьшается с увеличением толщины собственного $(i)a\text{-Si:H}$ слоя. При пассивации $(i)a\text{-Si:H}$ слоем было получено значение времени жизни, равное $0,75 \text{ мс}$, а при нанесении $(p)a\text{-Si:H}$ поверх $(i)a\text{-Si:H}$ было достигнуто $0,25 \text{ мс}$. Солнечный элемент на основе этого гетероперехода продемонстрировал $V_{xx} = 658 \text{ мВ}$.

На основе моделирования гетероперехода $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$ в COMSOL Multiphysics выявлены особенности распределения свободных носителей заряда, профиля электростатического потенциала, а также связанного с ним изгиба

энергетических зон. Для оценки влияния плотности поверхностных состояний на интерфейсе гетероперехода $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$ в AFORS-HET выполнено одномерное моделирование, построена зонная диаграмма и рассчитаны частотно-температурные зависимости емкости и проводимости. Поскольку область пространственного заряда охватывает весь объем наноструктур $b\text{-Si}$, они оказываются полностью обеднены. В условиях полного обеднения $b\text{-Si}$ наблюдается слабый изгиб зон на интерфейсе $(p)a\text{-Si:H}/(n)b\text{-Si}$, поэтому носители заряда, генерируемые в объеме наноструктуры, могут беспрепятственно диффундировать к поверхности $b\text{-Si}$. При высокой плотности поверхностных состояний это приводит к усилению рекомбинации на гетерогранице.

Впервые сформированы гетероструктурные $(n)\text{GaP}/(p)b\text{-Si}$ солнечные элементы. Продемонстрировано конформное осаждение слоя фосфида галлия на наноструктурированную поверхность черного кремния методом плазмохимического атомно-слоевого осаждения. Солнечный элемент с гетеропереходом $(n)\text{GaP}/(p)b\text{-Si}$ демонстрирует $V_{xx} = 473$ мВ, $J_{кз} = 34,7$ мА/см² и $FF = 54,5\%$ без антиотражающего проводящего слоя и с шагом контактной сетки 2 мм. Установлено, что гетероструктурный $(n)\text{GaP}/(p)b\text{-Si}$ СЭ обладает повышенной фоточувствительностью в диапазоне коротких длин волн за счет снижения потерь на поглощение и низким коэффициентом полного отражения ($<2\%$) при отсутствии дополнительных антиотражающих покрытий.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

В данной пояснительной записке применяются следующие термины с соответствующими определениями:

СЭ	– солнечный элемент;
<i>b</i> -Si	– black silicon, черный кремний;
IBC	– interdigitated back contact, встречно-штыревой задний контакт;
КПД	– коэффициент полезного действия;
HJT	– heterojunction technology, гетероструктурная технология;
<i>a</i> -Si:H	– аморфный гидрогенизированный кремний;
<i>c</i> -Si	– кристаллический кремний;
PECVD	– plasma-enhanced chemical vapor deposition, плазмохимическое осаждение из газовой фазы;
PE-ALD	– plasma-enhanced atomic layer deposition, плазмохимическое атомно-слоевое осаждение;
GaP	– фосфид галлия;
РЭМ	– растровая электронная микроскопия;
ПЭМ	– просвечивающая электронная микроскопия;
ЭДРС	– энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия;
Ar	– аргон;
<i>E_g</i> [эВ]	– ширина запрещенной зоны полупроводника;
P	– фосфор;
B	– бор;
PCl ₃	– трихлорид фосфора;
B ₂ H ₆	– диборан;
PH ₃	– фосфин;
KOH	– гидроксид калия;
PERC	– passivated emitter and rear contact, пассивированный

	эмиттер и тыльный контакт;
SiN_x	– нитрид кремния;
Ag	– серебро;
Al	– алюминий;
Al_2O_3	– оксид алюминия;
SiO_2	– оксид кремния;
PERT	– passivated emitter and rear totally diffused, пассивированный эмиттер и полностью диффузионный тыл;
TOPCon	– tunnel oxide passivated contact, пассивированный контакт с туннельным оксидом;
BBr_3	– трибромид бора;
HF	– плавиковая кислота;
HNO_3	– азотная кислота;
CPIA	– China Photovoltaic Industry Association, китайская ассоциация фотовольтаической промышленности;
Cu	– медь;
ITO	– оксид индия-олова;
E_C	– зона проводимости;
E_V	– валентная зона;
HIBC	– hybrid interdigitated back-contact, гибридный встречно-штыревой задний контакт;
RCWA	– rigorous coupled wave analysis, строгий анализ связанных волн;
ПВО	– полное внутреннее отражение;
МСХТ	– металл-стимулированное химическое травление;
ПХТ	– плазмохимическое травление;
H_2O_2	– перекись водорода;
V_{xx}	– напряжение холостого хода;

SF ₆	– гексафторид серы;
ХАЧ	– химически активные частицы;
РИТ	– реактивно ионное травление;
ИСП	– индуктивно-связанная плазма;
CF ₄	– тетрафторметан;
O ₂	– кислород;
DC bias	– напряжение смещения постоянного тока;
ВЧ	– высокочастотный;
ОПЗ	– область пространственного заряда;
SiO _x F _y	– оксифторид кремния;
ARDE	– aspect ratio dependent etching, эффект зависимости травления от отношения сторон;
PPГ	– регулятор расхода газа;
He	– гелий;
LN ₂	– жидкий азот;
TiO _x	– оксид титана;
MoO _x	– оксид молибдена;
ВАХ	– вольтамперная характеристика;
FF	– коэффициент заполнения вольтамперной характеристики;
SiH ₄	– силан;
H ₂	– водород;
ПХО	– плазмохимическое осаждение;
ТМГ	– триметилгаллий;
PLD	– photoluminescence decay, затухание фотолюминесценции;
QSSPC	– quasi-steady-state photoconductance, квазистационарная фотопроводимость;
СПП	– спектроскопия полной проводимости;

НСГУ	– нестационарная спектроскопия глубоких уровней;
SAED	– selected area electron diffraction, дифракция электронов от выбранной области;
HR-TEM	– high-resolution transmission electron microscopy, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения;
CCl ₄	– четыреххлористый углерод;
PMGI	– полидиметилглутаримид;
SDR	– saw damage removal, удаление поврежденного при резке слоя пластины;
КЭФ	– кремний электронной проводимости, легированный фосфором;
КДБ	– кремний дырочной проводимости, легированный бором;
WAR	– weighted average reflectance, средневесовой коэффициент полного отражения;
ТМБ	– триметилбор;
$J_{кз}$	– плотность тока короткого замыкания;
EQE	– внешняя квантовая эффективность;
Au	– золото;
C	– емкость;
Ea	– энергия активации;
HAADF	– High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission
STEM	Electron Microscopy, высокоугловая кольцевая сканирующая просвечивающая электронная микроскопия в темном поле;
RTA	– rapid thermal annealing, быстрый термический отжиг;
HCl	– соляная кислота.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Renewable capacity statistics 2024 [Электронный ресурс] / International Renewable Energy Agency. – Abu Dhabi: IRENA, 2024. – URL: <https://www.irena.org/Publications/2024/Mar/Renewable-Capacity-Statistics-2024> (дата обращения: 08.04.2025). – ISBN: 978-92-9260-587-2.
2. Arias M. Optical and electrical properties of silicon solar cells by wet chemical etching / M. Arias, M. Bricen, A. Marzo, A. Zarate // J. of the Chilean Chemical Society. – 2019. – V. 64. – no. 1. – P. 4268–4274.
3. Chuchvaga N.A. Problems arising from using KOH-IPA etchant to texture silicon wafers / N.A. Chuchvaga, N.M. Kislyakova, N.S. Tokmoldin, et al. // Technical Physics. – 2020. – V. 65. – no. 10. – P. 1685–1689.
4. Liu X. Black silicon: fabrication methods, properties and solar energy applications / X. Liu, P.R. Coxon, M. Peters, et al. // Energy & Environmental Science. – 2014. – V. 7. – no. 10. – P. 3223–3263.
5. Savin H. Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency / H. Savin, P. Repo, G. von Gastrow, et al. // Nature Nanotechnology. – 2015. – V. 10. – no. 7. – P. 624–628.
6. Maxwell claims 26.92% efficiency for heterojunction solar cell [Электронный ресурс] // PV Magazine. – 2026-02-04. – URL: <https://www.pv-magazine.com/2026/02/04/maxwell-claims-26-92-efficiency-for-heterojunction-solar-cell/> (дата обращения: 06.07.2026).
7. Deligiannis D. Understanding the thickness-dependent effective lifetime of crystalline silicon passivated with a thin layer of intrinsic hydrogenated amorphous silicon using a nanometer-accurate wet-etching method / D. Deligiannis, V. Marioleas, R. Vasudevan, et al. // J. of Applied Physics. – 2016. – V. 119. – no. 23. – 235307.
8. Wagner H. A numerical simulation study of gallium-phosphide/silicon heterojunction passivated emitter and rear solar cells / H. Wagner, T. Ohrdes, A. Dastgheib-Shirazi, et al. // J. of Applied Physics. – 2014. – V. 115. – P. 044508.

9. Sakata I. Band Discontinuities in Gallium Phosphide/Crystalline Silicon Heterojunctions Studied by Internal Photoemission / I. Sakata, H. Kawanami // *Applied Physics Express*. – 2008. – V. 1. – P. 091201.
10. Gudovskikh A.S. Study of GaP/Si Heterojunction Solar Cells / A.S. Gudovskikh, K.S. Zelentsov, A.I. Baranov, et al. // *Energy Procedia*. – 2016. – V. 102. – P. 56–63.
11. Hussein E.H. Thermal annealing effect on the structural properties of epitaxial growth of GaP on Si substrate / E.H. Hussein, S. Dadgostar, F. Hatami, W.T. Masselink // *J. of Crystal Growth*. – 2015. – V. 419. – P. 42–46.
12. Sobolev M.S. MBE growth of GaP on a Si substrate / M.S. Sobolev, A.A. Lazarenko, E.V. Nikitina, et al. // *Semiconductors*. – 2015. – V. 49. – no. 4. – P. 559–562.
13. Gudovskikh A.S. Low temperature plasma enhanced deposition approach for fabrication of microcrystalline GaP/Si superlattice / A.S. Gudovskikh, A.V. Uvarov, I.A. Morozov, A.I. Baranov, et al. // *Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2018. – V. 36. – no. 2. – P. 02D408.
14. Renewable Power Generation Costs in 2022 [Электронный ресурс] / International Renewable Energy Agency. – Abu Dhabi: IRENA, 2023. – URL: <https://www.irena.org/Publications/2023/Aug/Renewable-Power-Generation-Costs-in-2022>. – ISBN 978-92-9260-544-5. (дата обращения: 02.08.2025).
15. 2023 Levelized Cost of Energy⁺ [Электронный ресурс]: Version 16.0 / Lazard. – 2023. – URL: <https://www.lazard.com/research-insights/2023-levelized-cost-of-energyplus> (дата обращения: 02.08.2025).
16. World Energy Outlook 2024 [Электронный ресурс] / International Energy Agency. – Paris: IEA, 2024. – URL: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2024> (дата обращения: 02.08.2025).
17. BloombergNEF's New Energy Outlook 2026: Transition to Newer Technologies, Expanded Electrification to Strengthen Nations' Energy Security [Электронный ресурс] / BloombergNEF. – 2026-05-19. – URL: <https://about.bnef.com/insights/clean-energy/bloombergnefs-new-energy-outlook-2026->

[transition-to-newer-technologies-expanded-electrification-to-strengthen-nations-energy-security/](#) (дата обращения: 31.07.2026).

18. International Technology Roadmap for Photovoltaics (ITRPV): 2023 Results: 15th Edition / VDMA Photovoltaics Equipment. – Frankfurt, 2024.

19. Голубев В.К. Энергия связи атома кремния с кластерами, моделирующими различные участки поверхности аморфного диоксида кремния [Электронный ресурс] / В.К. Голубев // Электронный периодический научный журнал «SCI. ARTICLE.RU». – 2024. – №131. – URL: <https://sci-article.ru/stat.php?i=1720320519> (дата обращения: 10.09.2025).

20. Kittel C. Introduction to Solid State Physics / C. Kittel – 8th ed. – New Delhi: Wiley India, 2018. – 692 p. – ISBN 0-471-41526-X.

21. Даргис А.Ю. Ионизация электрическим полем атомов фосфора в кремнии / А.Ю. Даргис, С.В. Жураускас // Физика и техника полупроводников. – 1984. – Т. 18. – № 4. – С. 595–599.

22. Примесные полупроводники // Основы твердотельной электроники: учебное пособие. – Томск: ТУСУР. [Электронный ресурс]. – URL: <https://ie.tusur.ru/books/TTE/xml/1.5.xml> (дата обращения: 10.09.2025).

23. Арутюнян Н.А. Анализ термодинамических свойств и фазовых равновесий в системе Si-P / Н.А. Арутюнян, А.И. Зайцев, Н.Г. Шапошников // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – № 6. – С. 1005–1009.

24. Зикриллаев Н.Ф. Диффузия фосфора и галлия из напыленного слоя фосфида галлия в кремний / Н.Ф. Зикриллаев, С.В. Ковешников, Х.С. Турекеев и др. // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64. – № 11. – С. 1648–1655.

25. Жукавин Р.Х. Поглощение и излучение в терагерцовом диапазоне частот при фотоионизации акцепторов в одноосно-деформированном кремнии / Р.Х. Жукавин, К.А. Ковалевский, М.Л. Орлов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2016. – Т. 50. – № 11. – С. 1479–1483.

26. Александров О.В. Моделирование концентрационной зависимости диффузии бора в кремнии / О.В. Александров // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38. – № 3. – С. 270–273.

27. Чернов А.А. Современная кристаллография: в 4 т. Т. 3: Образование кристаллов / А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров и др.; под ред. Б.К. Вайнштейна. – М.: Наука, 1980. – 408 с.
28. Dietze W. Float-Zone Grown Silicon / W. Dietze, W. Keller, A. Muhlbauer; ed. J. Grabmaier // Crystals. – Berlin, Heidelberg. – 1981. – V. 5. – P. 1–42.
29. Блинов И.Г. Оборудование полупроводникового производства: учебное пособие для студентов вузов / И.Г. Блинов, Л.В. Кожитов. М.: Машиностроение, 1986. – 264 с.
30. Голишников А.А. Основы технологии электронной компонентной базы: лабораторный практикум / А.А. Голишников, А.Ю. Красюков, С.А. Поломошнов и др. / под ред. Ю. А. Чаплыгина. – М.: МИЭТ, 2013. – 175 с.
31. Bean K.E. Anisotropic etching of silicon / K.E. Bean // IEEE Trans. Electron Devices. – 1978. – V. 25. – no. 10. – P. 1185–1193.
32. Arafat M.Y. Fabrication of Black Silicon via Metal-Assisted Chemical Etching-A Review / M.Y. Arafat, M.A. Islam, A.W.B. Mahmood, et al. // Sustainability. – 2021. – V. 13. – no. 19. – 10766.
33. Осипов А.А. Разработка технологии скоростного глубокого плазмохимического травления монокристаллического кварца, карбида кремния и ниобата лития при малой мощности: дис. канд. техн. наук: 05.27.06 / Осипов Артем Арменакович. – СПб., 2018. – 146 с.
34. Solar Market 2024 Review & 2025 Outlook [Электронный ресурс] Webinar / TaiyangNews; J. Chase (BloombergNEF) – 2025-01-22. – URL: <https://taiyangnews.info/markets/taiyangnews-solar-market-2024-review-2025-outlook-conference-summary> (дата обращения: 20.07.2025).
35. China's solar production costs fall by 42% in last year [Электронный ресурс] // Wood Mackenzie. – 2023-12-14. – URL: <https://www.woodmac.com/press-releases/chinas-solar-production-costs-fall-by-42-in-last-year/> (дата обращения: 20.07.2025).
36. В чем разница между PERC, TOPCon и HJT? [Электронный ресурс] // Sunfree energy solution. – 2024-09-07. – URL: <https://www.sunfree->

energy.com/ru/news/what-s-difference-between-perc-topcon-and-hjt/

(дата

обращения: 21.07.2025).

37. Blakers A.W. 22.8% Efficient Silicon Solar Cell / A.W. Blakers, A. Wang, A.M. Milne, J. Zhao, M.A. Green // *Applied Physics Letters*. – 1989. – V. 55. – no. 13. – P. 1363–1365.

38. Green M.A. Solar cell efficiency tables (version 62) / M.A. Green, E.D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, et al. // *Progress in Photovoltaics: Research Applications*. – 2023. – P. 1–13.

39. Glunz S.W. On the degradation of Cz-silicon solar cells / S.W. Glunz, S. Rein, W. Warta, et al. // *Proceedings of 2nd World Conference and exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Vienna, Austria, 6-10 July 1998. – 1998. – P. 1343–1346.

40. Glunz S.W. High-Efficiency Crystalline Silicon Solar Cells / S.W. Glunz // *Advances in OptoElectronics*. – 2007. – V. 2007. – 97379. – P. 1–15.

41. International Technology Roadmap for Photovoltaics (ITRPV): 16th Edition and Release of the New Digital Product / VDMA Photovoltaics Equipment. – Frankfurt, 2025.

42. Philipps S. Photovoltaics Report / S. Philipps, W. Warmuth // *Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE*. – Freiburg, 2025.

43. Feldmann F. A passivated rear contact for high-efficiency n-type silicon solar cells enabling efficiencies > 22% / F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, et al. // *Presented on the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, September 30 - October 4, 2013, Paris, France.

44. 2023-2024 China Photovoltaic Industry Development Roadmap [Электронный ресурс] // China Photovoltaic Industry Association (CPIA). – 2024-02-28. – URL: <https://www.china5e.com/news/news-1166348-1.html> (дата обращения: 15.12.2025).

45. TOPCon Solar Cells: The New PV Module Technology in the Solar Industry [Электронный ресурс] // *Solar Magazine*. – 2023-03-28. – URL:

<https://solarmagazine.com/solar-panels/topcon-solar-cells/> (дата обращения: 17.12.2025).

46. Grubel B. Progress of plated metallization for industrial bifacial TOPCon silicon solar cells: Fraunhofer ISE / B. Grubel, G. Cimiotti, C. Schmiga, et al. // Progress in Photovoltaics. – 2021. – V. 30. – no. 6. – P. 615–621.

47. Wang X. Alleviating contaminant-induced degradation of TOPCon solar cells with copper plating / X. Wang, C. Sen, X. Wu, et al. // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2025. – V. 282. – 113444.

48. Rakholiya K. HJT Cell Architecture Explained 2026 / K. Rakholiya, R. Neumann // SurgePV – URL: <https://www.surgepv.com/blog/hjt-cell-architecture-explained> (дата обращения: 06.07.2026).

49. Гудзев В.В. Исследование глубоких энергетических уровней в барьерных структурах на основе кристаллического и аморфного гидрогенизированного кремния: дис. канд. физ-мат. наук: 01.04.10 / Гудзев Валерий Владимирович – Рязань: 2015. – 168 с.

50. Tanaka M. Development of HIT Solar Cells with More than 21% Conversion Efficiency and Commercialization of Highest Performance HIT Modules / M. Tanaka, S. Okamoto, S. Tsuge, et al. // Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, May 11–18 2003, Osaka, Japan.

51. Masuko K. Achievement of More Than 25% Conversion Efficiency with Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell / K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi, et al. // IEEE J. Photovoltaics. – 2014. – V. 4. – no. 6. – P. 1433–1435.

52. Гетероструктурная солнечная батарея Хевел HVL-260/HJT [Электронный ресурс]: описание и характеристики – URL: https://mywatt.ru/solnechnie_batarei/hevelsolar/hvl-260-hjt (дата обращения: 10.04.2025).

53. И солнце наше [Электронный ресурс] // Монокль. – 29.01.2024 – URL: <https://monocle.ru/monocle/2024/05/i-solntse-nashe/> (дата обращения: 17.04.2026).

54. HIBC [Электронный ресурс] // LONGI. – URL: <https://www.longi.com/en/solutions/hibc/> (дата обращения: 06.07.2026).

55. Trinasolar Sets New n-type Solar Cell Efficiency World Record of 27.08% [Электронный ресурс] // Trinasolar. – 2024-12-26. – URL: <https://www.trinasolar.com/us/resources/newsroom/Trinasolar-Sets-n-type-Efficiency-World-Record/#respond> (дата обращения: 09.07.2025).

56. Nan C. Investigation on temperature dependence of recent high-efficiency silicon solar modules / C. Nan, H. Yi, Y. Hao, et al. // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2024. – V. 266. – P. 112649.

57. Abzieher T. Vapor phase deposition of perovskite photovoltaics: short track to commercialization? / T. Abzieher, D.T. Moore, M. Rob, et al. // Energy & Environmental Science. – 2024. – V. 17. – no. 5. – P. 1645–1663.

58. LONGi sets a new world record of 33.9% for the efficiency of crystalline silicon-perovskite tandem solar cells [Электронный ресурс]. – 19th CSPV. – 2023-11-03. – URL: <https://www.longi.com/en/news/new-world-record-for-the-efficiency-of-crystalline-silicon-perovskite-tandem-solar-cells/> (дата обращения: 11.07.2025).

59. Longi Sets Dual Records in Solar Cell Efficiency for HIBC and Tandem Technologies [Электронный ресурс] // LONGI. – 2025-04-22. URL: <https://www.longi.com/eu/news/dual-world-record-hibc-tandem/> (дата обращения: 06.07.2026).

60. Oxford PV unveils 26.9% perovskite tandem module efficiency record [Электронный ресурс] // PV Magazine. – 2024-06-19. – URL: <https://www.pv-magazine.com/2024/06/19/oxford-pv-presents-26-9-cell-efficiency-record-at-intersolar-europe-2024/> (дата обращения: 11.07.2025).

61. 29,51%! GCL's Perovskite Tandem Module Smashes Global Record Again [Электронный ресурс] // GCL Technology Holdings Limited. – 2025-05-31. – URL: <https://www.gcltech.com/en/about/newsinfo/978.html> (дата обращения: 03.07.2026).

62. Trinasolar achieves 907W power output for perovskite/crystalline silicon tandem module, setting new world record [Электронный ресурс] // Trinasolar. – 2026-07-02. – URL: <https://www.trinasolar.com/en-apac/newsroom202607021412/> (дата обращения: 04.07.2026).

63. Bartschmid T. Recent Advances in Structuring and Patterning Silicon Nanowire Arrays for Engineering Light Absorption in Three Dimensions / T. Bartschmid, F.J. Wendisch, A. Farhadi, G.R. Bourret. // ACS Applied Energy Materials. – 2022. – V. 5. – no. 5. – P. 5307–5317.
64. Striemer C.C. Dynamic etching of silicon for broadband antireflection applications / C.C. Striemer, P.M. Fauchet // Applied Physics Letters. – 2002. – V. 81. – no. 16. – P. 2980–2982.
65. Zhu J. Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanocone arrays / J. Zhu, Z. Yu, G.F. Burkhard, et al. // Nano Letters. – 2009. – V. 9. – no. 1. – P. 1182–1186.
66. Anwar M. Modeling of the emissivity of super-wavelength black silicon in the geometrical optics regime / M. Anwar, Y.M. Sabry, D.A.M. Khalil // Conference: Physics and Simulation of Optoelectronic Devices XXVI, 2018.
67. Bett A.J. Wave optical simulation of the light trapping properties of black silicon surface textures / A.J. Bett, J. Eisenlohr, O. Hohn, et al. // Optics Express. – 2016. – V. 24. – no. 6. – P. A434–A445.
68. Wang Z.Y. Broadband optical absorption by tunable Mie resonances in silicon nanocone arrays / Z.Y. Wang, R.J. Zhang, S.Y. Wang, et al. // Scientific Reports. – 2014. – V. 5. – no. 1:7810. – P. 1–6.
69. Mitsai E. Chemically non-perturbing SERS detection of a catalytic reaction with black silicon / E. Mitsai, A. Kuchmizhak, E. Pustovalov, et al. // Nanoscale. – 2018. – V. 10. – no. 20. – P. 9780–9787.
70. Небольсин В.А. Черный кремний: новый метод изготовления и оптические свойства / В.А. Небольсин, N. Swaikat, А.Ю. Воробьев // Письма в журнал технической физики. – 2018. – Т. 44. – № 23. – С. 16–23.
71. Banobre A. Atomic force microscopy studies of formation of black silicon by reactive ion etching / A. Banobre, S.R. Marthi, N.M. Ravindra // Material Science & Engineering International. – 2018. – V. 2. – no. 4. – P. 134–137.
72. Жарова Ю.А. Оптические и структурные свойства наноструктур Ag и c-Si, формирующихся в процессе металл-стимулированного химического

травления кремния / Ю.А. Жарова, В.А. Толмачев, С.И. Павлов // Физика и техника полупроводников. – 2019. – Т. 53. – № 4. – С. 576–582.

73. Lai R.A. Schottky Barrier Catalysis Mechanism in Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon / R. A. Lai, T. M. Hymel, V. K. Narasimhan, Y. Cui // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – V. 8. – no. 14. – P. 8875–8879.

74. Branz H.M. Nanostructured black silicon and the optical reflectance of graded-density surfaces / H. M. Branz, V. E. Yost, S. Ward, et al. // Applied Physics Letters. – 2009. – V. 94. – no. 231121. – P. 1–3.

75. Pei T.-H. Ultra high-density silicon nanowires for extremely low reflection in visible regime / T.-H. Pei, S. Thiyaagu, Z. Pei // Applied Physics Letters. – 2011. – V. 99. – no. 153108. – P. 1–3.

76. Jura M.P. Conventionally-processed silicon nanowire solar cells demonstrating efficiency improvement over standard cells / M.P. Jura, J.B. Miller, J.W.L. Yim, et al. // 2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), Denver, CO, USA. – 2014. – P. 0598–0600.

77. Crouch C.H. Infrared absorption by sulfur-doped silicon formed by femtosecond laser irradiation / C.H. Crouch, J.E. Carey, M. Shen, et al. // Applied Physics A. – 2004. – V. 79. – no. 7. – P. 1635–1641.

78. Lv J. Review Application of Nanostructured Black Silicon / J. Lv, T. Zhang, et al. // Nanoscale Research Letters. – 2018. – V. 13. – no. 110. – P. 1–10.

79. Kontermann S. Laser Processed Black Silicon for Photovoltaic Applications/ S. Kontermann, T. Gimpel, A.N. Baumann, et al. // Energy Procedia. – 2012. – V. 27. – P. 390–395.

80. Хайдуков Е.В. Лазерное текстурирование кремния для создания солнечных элементов / Е.В. Хайдуков, О.Д. Храмова, В.В. Рочева, и др. // Изв. Вузов. Приборостроение. – 2011. – Т. 54. – № 2. – С. 26–32.

81. Jansen H.V. The black silicon method: A universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control / H.V. Jansen, M.J. de Boer, R. Legtenberg, M.C. Elwenspoek // J. of Micromechanics and Microengineering. – 1995. – V. 5. – no. 5. – P. 115–120.

82. Inomata Y. Surface texturing of large area multicrystalline silicon solar cells using reactive ion etching method / Y. Inomata, K. Fukui, K. Shirasawa // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1997. – V. 48. – P. 237–242.
83. Plakhotnyuk M. Lifetime of Nano-Structured Black Silicon for Photovoltaic Applications / M. Plakhotnyuk, R.S. Davidsen, M.S. Schmidt, et al. // *In Proceedings of 32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC)*. – 2016. – P. 764–767.
84. Hsu C.H. Fabrication and characteristics of black silicon for solar cell applications: An overview / C.H. Hsu, J.-R. Wu, Y.-T. Lu, et al. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2014. – V. 25. – P. 2–17.
85. Hirsch J. Optoelectronic Properties Of Black-Silicon Generated Through Inductively Coupled Plasma (ICP) Processing For Crystalline Silicon Solar Cells / J. Hirsch, M. Gaudig, N. Bernhard, D. Lausch // *Applied Surface Science*. – 2016. – V. 374. – P. 252–256.
86. Dussart R. Plasma cryogenic etching of silicon: from the early days to today's advanced technologies / R. Dussart, T. Tillocher, P. Lefauchaux, M. Boufnichel // *J. of Physics D. Applied Physics*. – 2014. – V. 47. – no. 123001. – P. 1–27.
87. Dussart R. Silicon columnar microstructures induced by an SF₆/O₂ plasma / R. Dussart, X. Mellhaoui, T. Tillocher, et al. // *Journal of Physics D. Applied Physics*. – 2005. – V. 38. – no. 18. – P. 3395–3402.
88. Jansen H.V. Black silicon method X: a review on high speed and selective plasma etching of silicon with profile control: an in-depth comparison between Bosch and cryostat DRIE processes as a roadmap to next generation equipment / H.V. Jansen, M.J. de Boer, S. Unnikrishnan, et al. // *Micromechanics and Microengineering*. – 2009. – V. 19. – no. 033001. – P. 1–41.
89. Ortega P. High-efficiency black silicon interdigitated back contacted solar cells on p-type and n-type c-Si substrate / P. Ortega, E. Calle, G. von Gastrow, et al. // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. – 2015. – V. 23. – no. 11. – P. 1448–1457.

90. Plasma etching: an Introduction / ed. by D.M. Manos, D.L. Flamm. – Boston: Academic Press, 1989. – 477 p. – ISBN 0-12-469370-9.
91. Григорьев Ф.И. Плазмохимическое и ионно-химическое травление в технологии микроэлектроники: учебное пособие / Ф. И. Григорьев. – М.: МИЭМ, 2003. – 48 с.
92. Абрамов А.В. Скорость травления кремния локализованным газовым разрядом / А.В. Абрамов, Е.А. Панкратова, И.С. Суровцев // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – № 10. – С. 34–38.
93. Mao M. Numerical study of the plasma chemistry in inductively coupled SF_6 and SF_6/Ar plasmas used for deep silicon etching applications / M. Mao, Y.N. Wang, A. Bogaerts // J. of Physics D: Applied Physics. – 2011. – V. 44. – no. 435202. – P. 1–15.
94. Kojima M. Model for the dry etching of heavily doped n-type silicon by atomic fluorine in the absence of ion bombardment / M. Kojima, H. Kato, M. Gatto // Journal of Applied Physics. – 1994. – V. 75. – no. 11. – P. 7507–7513.
95. Lee Y.H. Doping effects in reactive plasma etching of heavily doped silicon / Y.H. Lee, M.-M. Chen, A.A. Bright // Applied Physics Letters. – 1985. – V. 46. – no. 3. – P. 260–262.
96. Lee Y.H. Silicon Etching Mechanisms - Doping Effect / Y. H. Lee, M.-M. Chen, A.A. Bright // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 1984. – V. 38. – P. 163–169.
97. Gaudig M. Model for black silicon formation just from surface temperature non-uniformities / M. Gaudig, M. Maiberg, M. Plapp, R.B. Wehrspohn // J. of Applied Physics. – 2018. – V. 124. – no. 233302. – P. 1–7.
98. Pétri R. Silicon dangling bond creation at Si/SiO₂ interfaces by ion bombardment / R. Pétri, P. Brault, et al. // J. of Applied Physics. – 1994. – V. 75. – no. 11. – P. 7498–7506.
99. Ayon A.A. Characterization of a Time Multiplexed Inductively Coupled Plasma Etcher / A.A. Ayon, R. Braff, C.C. Lin, et al. // J. of the Electrochemical Society. – 1999. – V. 146. – no. 1. – P. 339–349.

100. Rudy A.S. A Modernized Bosch Etching Process for the Formation of Tapered Structures on a Silicon Surface / A.S. Rudy, O.V. Morozov, S.V. Kurbatov // J. of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2021. – V. 15. – no. 3. – P. 461–466.
101. Технология DRIE в микроэлектромеханических системах: полный обзор [Электронный ресурс] // Inner Engineering. – 29.07.2025. – URL: <https://inner.su/articles/tekhnologiya-drie-v-mikroelektromekhanicheskikh-sistemakh-polnyy-obzor/> (дата обращения: 19.11.2025).
102. Wu B. High aspect ratio silicon etch: A review / B. Wu, A. Kumar, S. Pamarthy // J. of Applied Physics. – 2010. – V. 108. – no. 051101. – P. 1–20.
103. Ishchuk V. Charging effect simulation model used in simulations of plasma etching of silicon / V. Ishchuk, B.E. Volland, M. Hauguth, et al. // J. of Applied Physics. – 2012. – V. 112. – no. 084308. – P. 1–9.
104. Miao H. Cryogenic Etching of High Aspect Ratio 400-nm Pitch Silicon Gratings / H. Miao, L. Chen, M. Mirzaeimoghri, et al. // J. of Microelectromechanical Systems. – 2016. – V. 25. – no. 5. – P. 963–967.
105. Волков А.В. Исследование технологических режимов плазменного ионно-химического травления на установке Caroline PE15 [Электронный ресурс]: электронное учебно-методическое пособие / А.В. Волков. – Самара: 2013. – 89 с.
106. Koch D. SF₆ properties, and use in MV and HV switchgear / D. Koch // Schneider Electric. – Paris: 2003. – (Cahier Technique Schneider Electric) – no. 188. – P. 1–24.
107. Wan Y. Passivation of c-Si surfaces by sub-nm amorphous silicon capped with silicon nitride / Y. Wan, D. Yan, J. Bullock, et al. // Applied Physics Letters. – 2015. – V. 107. – no. 231606. – P. 1–5.
108. Kerr M.J. Recombination at the interface between silicon and stoichiometric plasma silicon nitride / M.J. Kerr, A. Cuevas // Semiconductor Science and Technology. – 2002. – V. 17. – P. 166–172.

109. Richter A. Improved quantitative description of Auger recombination in crystalline silicon / A. Richter, S.W. Glunz, F. Werner, et al. // *Physical Review B*. – 2012. – V. 86. – no. 165202. – P. 1–14.
110. Black L.E. $\text{PO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ stacks: Highly effective surface passivation of crystalline silicon with a large positive fixed charge / L.E. Black, W.M.M. Kessels // *Applied Physics Letters*. – 2018. – V. 112. – no. 201603. – P. 1–5.
111. Cui J. Titanium oxide: A re-emerging optical and passivating material for silicon solar cells / J. Cui, T. Allen, Y. Wan, et al. // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2016. – V. 158. – no. 4. – P. 115–121.
112. Geissbühler J. 22.5% efficient silicon heterojunction solar cell with molybdenum oxide hole collector / J. Geissbühler, J. Werner, S.M. de Nicolas, et al. // *Applied Physics Letters*. – 2015. – V. 107. – no. 081601. – P. 1–5.
113. Уваров А.В. Исследование влияния обработки поверхности Si-подложек на морфологию слоев GaP, полученных методом плазмохимического атомно-слоевого осаждения / А.В. Уваров, В.А. Шаров, Д.А. Кудряшов, А.С. Гудовских // *Физика и техника полупроводников*. – 2022. – Т. 56. – № 2. – С. 213–220.
114. Хенкин М.В. Электрические, фотоэлектрические и оптические свойства двухфазных пленок гидрогенизированного кремния: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.10 / Хенкин Марк Владимирович. – М., 2015. – 159 с.
115. Stutzmann M. The Defect Density in Amorphous Silicon / M. Stutzmann // *Philosophical Magazine B*. – 1989. – V. 60. – no. 4. – P. 531–546.
116. Karabacak T. Enhanced Step Coverage by Oblique Angle Physical Vapor Deposition / T. Karabacak, T.M. Lu // *J. of Applied Physics*. – 2005. – V. 97. – no. 124504. – P. 1–5.
117. Baxamusa S.H. Thin Polymer Films with High Step Coverage in Microtrenches by Initiated CVD / S.H. Baxamusa, K.K. Gleason // *Chemical Vapor Deposition*. – 2008. – V. 14. – P. 313–318.

118. Elam J.W. Atomic Layer Deposition for the Conformal Coating of Nanoporous Materials / J.W. Elam, G. Xiong, C.Y. Han, et al. // *Nanomaterials*. – 2006. – V. 2006. – P. 1–5.
119. Sakuma Y. Atomic Layer Epitaxy of GaP and Elucidation for Self-limiting Mechanism / Y. Sakuma, K. Kodama, M. Ozeki // *Applied Physics Letters*. – 1990. – V. 56. – no. 9. – P. 827–829.
120. Cremers V. Conformality in Atomic Layer Deposition: Current Status Overview of Analysis and Modelling / V. Cremers, R.L. Puurunen, J. Dendooven // *Applied Physics Reviews*. – 2019. – V. 6. – no. 021302. – P. 1–43.
121. Gosset N. Single and multilayered materials processing by argon ion beam etching: study of ion angle incidence and defect formation / N. Gosset, M. Boufnichel, E. Bahette, et al. // *J. of Micromechanical and Microengineering*. – 2015. – V. 25. – no. 095011. – P. 1–14.
122. Ahrens P. Influence of argon ion beam etching and thermal treatment on polycrystalline and single crystal gold electrodes Au(100) and Au(111) / P. Ahrens, M. Zander, D. Hirsch, et al. // *J. of Electroanalytical Chemistry*. – 2019. – V. 832. – P. 233–240.
123. Chen L. Effect of alternating Ar and SF₆/C₄F₈ gas flow in Si nano-structure plasma etching / L. Chen, V. Luciani, H. Miao // *Microelectronic Engineering*. – 2011. – V. 88. – P. 2470–2473.
124. Ishizaka A. Low Temperature Surface Cleaning of Silicon and Its Application to Silicon MBE / A. Ishizaka, Y. Shiraki // *J. of Electrochemical Society*. – 1986. – V. 133. – no. 4. – P. 666–671.
125. Kudryashov D.A. Investigation of silicon wafers thermal degradation by photoluminescence decay measurements / D.A. Kudryashov, A.S. Gudovskikh, A.V. Uvarov, E.V. Nikitina // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – V. 2012. – no. 040005. – P. 1–7.
126. Vyacheslavova E.A. Study of Cryogenic Unmasked Etching of “Black Silicon” with Ar Gas Additives / E.A. Vyacheslavova, I.A. Morozov, D.A. Kudryashov, et al. // *ACS Omega*. – 2022. – V. 7. – no. 7. – P. 6053–6057.

127. Volodin O.A. Heat transfer during water boiling on black silicon surfaces of different morphologies / O.A. Volodin, V.S. Serdyukov, E.A. Vyacheslavova, et al. // *Thermophysics and Aeromechanics*. – 2024. – V. 31. – no. 5. – P. 1097–1102.
128. Womack G. Performance and durability of broadband antireflection coatings for thin film CdTe solar cells / G. Womack, P.M. Kaminski, A. Abbas, et al. // *J. of Vacuum Science & Technology A*. – 2017. – V. 35. – no. 021201. – P. 1–11.
129. Henriksen T. Solstråling, Sol-ozon-helse / T. Henriksen. – Oslo: Gyldendal akademisk. – 2002. – ISBN13 9788205304062.
130. Vyacheslavova E.A. Heterojunction solar cells based on nanostructured black silicon / E.A. Vyacheslavova, A.V. Uvarov, A.A. Maksimova, et al. // *St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*. – 2023. – V. 16. – no. 3.1. – P. 434–438.
131. Zin N.S. RIE-induced carrier lifetime degradation / N.S. Zin, A. Blakers, K. Weber // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. – 2010. – V. 18. – no. 3. – P. 214–220.
132. Chen Q. Plasma etching-induced bulk lifetime degradation of crystalline silicon wafers: The role of surface contamination and radiation defects / Q. Chen, Y. Liu, Y. Wang, et al. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2019. – V. 186. – P. 392–398.
133. Kudryashov D.A. Effect of Cryogenic Dry Etching on Minority Charge Carrier Lifetime in Silicon / D.A. Kudryashov, A.S. Gudovskikh, A.I. Baranov, et al. // *Physica Status Solidi A*. – 2020. – V. 217. – no. 4. – P. 1900534:1–9.
134. Kleider J.-P. Characterization of silicon heterojunction for solar cells / J.-P. Kleider, J. Alvarez, A.V. Ankudinov, et al. // *Nanoscale Research Letters*. – 2011. – V. 6. – no. 1. – P. 152:1–9.
135. Gudovskikh A.S. Impact of interface recombination on quantum efficiency of a-Si:H/c-Si solar cells based on Si wires / A.S. Gudovskikh, D.A. Kudryashov, A.I. Baranov // *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*. – 2021. – V. 218. – no. 22. – P. 2100339.

136. Gudovskikh A.S. Interface properties of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells from admittance spectroscopy / A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, J. Damon-Lacoste, et al. // Thin Solid Films. – 2006. – V. 511–512. – P. 385–389.

137. Lang D.V. Measurement of the density of gap states in hydrogenated amorphous silicon by space charge spectroscopy / D.V. Lang, J. D. Cohen, J. P. Harbison // Physical Review B. – 1982. – V. 25. – no. 8. – P. 5285–5320.

138. Gudovskikh A.S. Characterization of an a-Si:H/c-Si interface by admittance spectroscopy / A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, E.I. Terukov // Semiconductors. – 2005. – V. 39. – no. 8. – P. 904–909.

139. Gudovskikh A.S. Interface properties study of black silicon solar cells with front surface a-Si:H/c-Si heterojunction / A.S. Gudovskikh, A.I. Baranov, A.V. Uvarov, E.A. Vyacheslavova, et al. // J. of Physics D: Applied Physics. – 2025. – V. 58. – no. 4. – P. 045101.

140. Уваров А.В. Исследование влияния термического отжига на фотоэлектрические свойства гетероструктур GaP/Si, полученных методом атомно-слоевого плазмохимического осаждения / А.В. Уваров, К.С. Зеленцов, А.С. Гудовских // Физика и техника полупроводников. – 2019. – Т. 53. – № 8. – С. 1095–1102.

141. Uvarov A.V. Conformal growth of GaP on high aspect ratio Si structured surface via plasma-enhanced atomic layer deposition / A.V. Uvarov, A.S. Gudovskikh, A.I. Baranov, et al. // Surface and Coatings Technology. – 2024. – V. 477. – P. 130357.

142. Vyacheslavova E.A. Gallium phosphide/black silicon heterojunction solar cells / E.A. Vyacheslavova, A.V. Uvarov, A.A. Maksimova, et al. // St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. – 2024. – V. 17. – no. 3.1. – P. 199–203.