

Г.Е. АЙВАЗЯН, А.В. АГАБЕКЯН, А.В. СЕМЧЕНКО, В.В. СИДСКИЙ,
Д.Л. КОВАЛЕНКО, В.Е. ГАЙШУН, В.В. МАЛЮТИНА-БРОНСКАЯ,
В.Б. ЗАЛЕССКИЙ

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ЧЕРНОГО КРЕМНИЯ

Представлены результаты исследования структурных, вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик тонких золь-гель пленок ZnO, TiO₂ и SiO₂ на поверхности черного кремния (b-Si). Показано, что пленки ZnO и TiO₂ имеют стабильные структурные свойства и не ухудшают отражение b-Si в широком диапазоне солнечного излучения. Заметной фоточувствительностью обладают только образцы с пленкой TiO₂. Проанализированы функциональные возможности применения структур b-Si/оксидная пленка в полупроводниковых приборах различного назначения. В качестве пассивирующих и защитных покрытий в солнечных элементах на основе b-Si предпочтительно использовать золь-гель пленки ZnO и TiO₂.

Ключевые слова: золь-гель метод, оксидная пленка, черный кремний, вольт-амперная и вольт-фарадная характеристики, солнечный элемент.

Введение. Проблема повышения эффективности кремниевых солнечных элементов является весьма актуальной. Ее решение обеспечивается, в частности, применением фронтальных антиотражающих поверхностей. В последнее время в качестве антиотражающих поверхностей солнечных элементов большой интерес вызывает новый материал - черный кремний (b-Si), состоящий из периодически расположенных конических тонких игл [1]. Предполагается, что падающий на такую поверхность свет полностью поглощается вследствие многократных отражений с боковой поверхности игл. При этом антиотражающие свойства b-Si определяются в основном глубиной рельефа и параметром заполнения, а достижимой является величина коэффициента отражения менее 5% во всем видимом диапазоне [2-4].

Несмотря на то, что с помощью b-Si было получено особенно низкое поверхностное отражение, эффективность солнечных элементов на основе этого материала снижается из-за повышенной скорости рекомбинации носителей в силу большой площади поверхности, что приводит к плохим спектральным характеристикам, особенно для коротких длин волн. Кроме того, b-Si имеет тенденцию постепенно окисляться и загрязняться примесями при контакте с

воздухом, что отрицательно влияет на эксплуатационные характеристики солнечных элементов. Эффективным способом преодоления этих проблем является использование тонких пассивирующих и защитных покрытий на поверхности b-Si [5-7].

Ранее нами была продемонстрирована технологическая возможность защиты и пассивации слоев b-Si пленками оксида цинка (ZnO), двуокиси титана (TiO₂) и двуокиси кремния (SiO₂), осажденными золь-гель методом [8, 9]. Данная технология является низкотемпературной, сочетает простоту процесса и низкую стоимость используемого оборудования и материалов [10]. С помощью метода конечных разностей во временной области (Finite Difference Time Domain - FDTD) смоделированы антиотражающие свойства этих пленок на поверхности b-Si и показана целесообразность их использования в солнечных элементах [6, 11].

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований структурных и фотоэлектрических характеристик тонких золь-гель пленок ZnO, TiO₂ и SiO₂ на поверхности b-Si. Полученные результаты имеют важное практическое значение, так как позволяют оценить функциональные возможности структур b-Si/оксидная пленка.

Образцы и методы исследования. Экспериментальные образцы b-Si были сформированы на поверхности пластин монокристаллического Si методом реактивного ионного травления (Reactive Ion Etching - RIE) в газовой смеси гексафторида серы (SF₆) и кислорода (O₂) в камере плазменного травления (рис. 1). Пластины помещались на нижний электрод с водяным охлаждением (23°C), подключенный к радиочастотному генератору со значением 13,56 МГц. Давление в камере составляло 55 мТорр, а скорости потока газа - 75 см³/мин и 40 см³/мин для SF₆ и O₂ соответственно. Продолжительность травления составляла 10 мин.

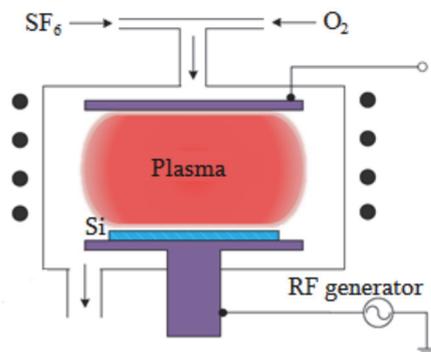


Рис. 1. Схематическое изображение RIE камеры

Для получения пленок ZnO требуемое количество ацетата цинка заливали абсолютным изопропиловым спиртом, диметилформамидом, 2-метоксиэтанолом (в зависимости от вида золя) и перемешивали. Состав пленкообразующего раствора для получения золь-гель пленок SiO₂ был изготовлен на основе метилтриэтоксисилана и тетраэтилортосиликата, растворенного в смеси этилового спирта и воды. Пленки TiO₂ синтезировались на основе этоксида титана, изопропилового спирта, азотной кислоты и воды. Для созревания пленкообразующие растворы выдерживали при температуре окружающей среды (22 ± 2) °C в течение 2...3 дней.

Золь наносили на поверхность b-Si методом центрифугирования со скоростью 2000 об/мин, после чего образцы помещали в печь для сушки в течение 10 мин пошагово с интервалом 20°C до температуры 350°C. Процесс нанесения и сушки повторялся до получения нужной толщины пленок (300 нм). На последней стадии образцы помещали в печь и нагревали пошагово с интервалом 20°C до температуры 550°C.

Морфологию поверхностей пленок и слоев b-Si исследовали с помощью высокоразрешающего атомно-силового микроскопа (Atomic-Force Microscope - AFM) SolverPro 47 и сканирующего электронного микроскопа (Scanning Electron Microscope- SEM) SEMXL 40 Philips. Для обработки полученных изображений использовалась модульная программа Gwyddion. Спектры поглощения-отражения пленок были измерены на двухлучевом спектрофотометре Cary 60.

Измерение фотоэлектрических характеристик (вольт-амперных и вольт-фарадных – соответственно ВАХ и ВФХ) проводилось под воздействием лазерного излучения разной длины волны на автоматизированном базовом лазерном испытательном комплексе с использованием ртутных зондов [12]. Оптический модуль комплекса включает в себя модуль позиционирования для размещения испытуемого образца и мультиспектральный источник лазерного излучения, состоящий из набора 9 лазерных диодов с длинами волн 405, 450, 520, 660, 780, 808, 905, 980 и 1064 нм с общим оптоволоконным выводом и с платами управления. В качестве источника глубокого ультрафиолетового (УФ) излучения с длиной волны 278 нм использовался светодиод ТО-3535BC-UVC265-30-6V-E, размещенный в специализированной оснастке. ВФХ образцов были измерены при двух частотах сигнала - 100 кГц и 1 МГц. Все измерения были проведены с разверткой по напряжению от -15 В до +15 В при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. На рис. 2 представлены типичные AFM изображения топографии поверхности пленок ZnO, TiO₂ и SiO₂ на b-Si, а в таблице приведена статистика зерен этих же пленок.

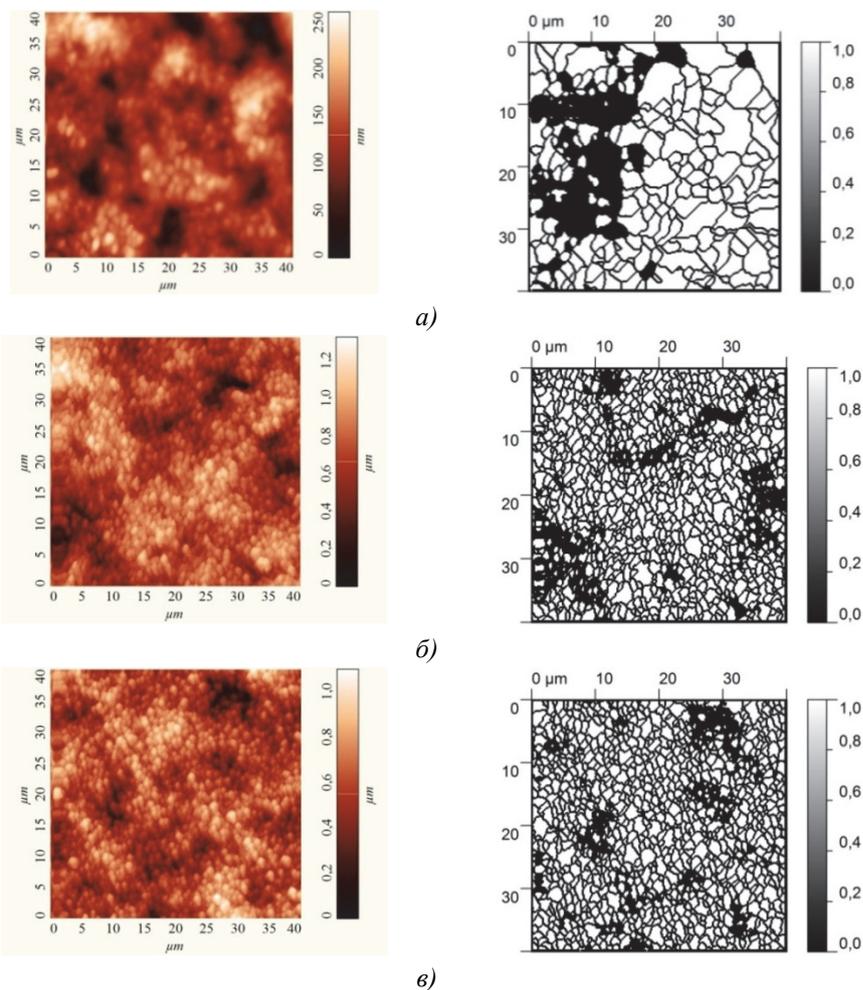


Рис. 2. Типичные AFM изображения топографии поверхности пленок SiO_2 (а), ZnO (б) и TiO_2 (в) на $b\text{-Si}$

Таблица

Статистика зерен на поверхности пленок

Характеристика	Пленка		
	SiO_2	ZnO	TiO_2
Число зерен	266	1150	1202
Шероховатость, мкм	0,225	0,155	0,118
Средний размер зерна, мкм	1,5	0,7	0,75

Поверхность полученных оксидных пленок характеризуется развитым рельефом с высокой степенью шероховатости и упаковкой кристаллитов по типу “муравьей” структуры. Пленки сформированы пирамидальными кристалли-

тами с одинаковым направлением роста, перпендикулярным пластине. Синтезированные пленки имели высокую адгезию к поверхности b-Si. Средний размер зерен на поверхности пленок SiO₂ составляет около 1,5 мкм, число зерен – 266, а шероховатость – 0,225 мкм. Для пленок ZnO и TiO₂ размер зерен уменьшается в 2 раза, шероховатость - в 1,5...2 раза.

На рис. 3 представлена типичная SEM микрофотокартина поперечного сечения структур b-Si/ZnO. Видно, что пленка покрывает поверхность b-Si сплошным слоем высокой степени конформности и равномерности, без пор и проколов. Однако рельеф пленки не полностью копирует рельеф b-Si. Из-за сравнительно большой толщины пленки происходит “схлопывание” растущих навстречу друг другу слоев и сглаживание рельефа. Аналогичные изображения были получены и для пленок SiO₂ и TiO₂.

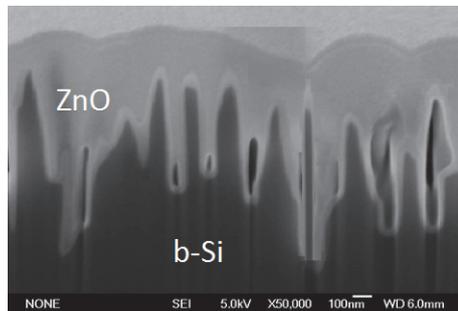


Рис. 3. SEM микрофотокартина поперечного сечения структур b-Si/ZnO

На рис. 4 представлены спектры отражения пленок SiO₂, ZnO и TiO₂ на поверхности b-Si в диапазоне длин волн 200...900 нм (в относительных единицах). Видно, что пленки ZnO и TiO₂, особенно в длинноволновой видимой области спектра, имеют наименьший коэффициент оптического отражения, что, скорее всего, обусловлено большим числом и маленьким размером их зерен. Поэтому в качестве пассивирующих и защитных покрытий в солнечных элементах на основе b-Si предпочтительно использовать золь-гель пленки ZnO и TiO₂. Эти пленки не только сохраняют малое отражение b-Si в ближней инфракрасной и видимой областях солнечного излучения, но и расширяют ее в коротковолновую область спектра.

Следует отметить, что экспериментальные значения коэффициентов оптического отражения исследованных структур не полностью совпадают со значениями моделирования спектров отражения, полученными методом FDTD [6, 11]. Это отличие обусловлено тем, что эффективная толщина реальных пленок, осажденных золь-гель методом, в среднем существенно ниже, чем номинально заложенная в модель FDTD.

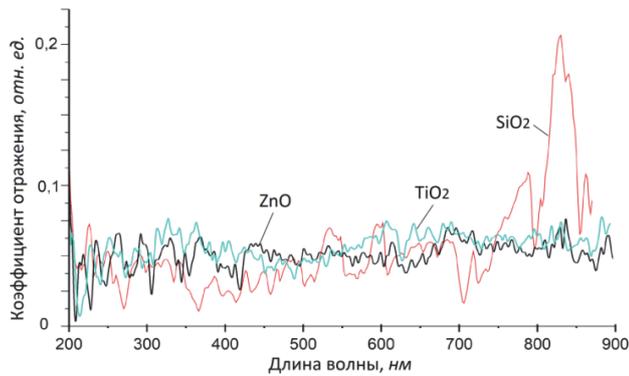


Рис.4. Спектры отражения пленок SiO_2 , ZnO и TiO_2 на $b\text{-Si}$

На рис. 5 представлены темновые ВАХ образцов $b\text{-Si}$ с пленками SiO_2 , ZnO и TiO_2 и эти же характеристики под воздействием лазерного излучения. Анализ ВАХ позволяет оценить токоперенос в структурах и, тем самым, фоточувствительность пленок, т.е. отношение фотопроводимости к темновой проводимости.

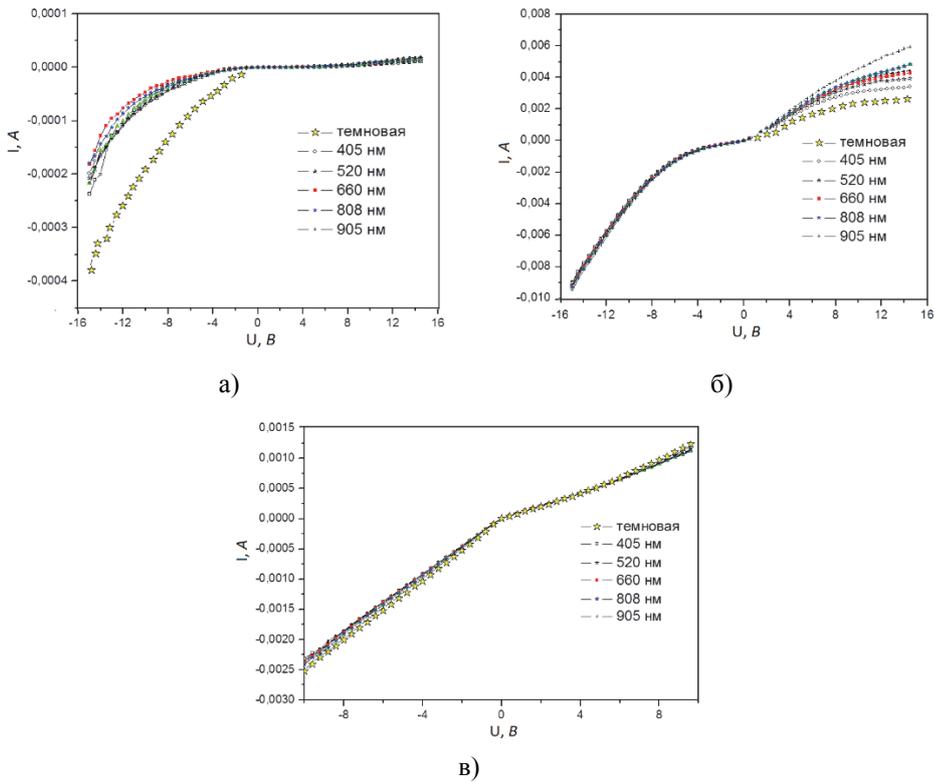


Рис. 5. ВАХ образцов $b\text{-Si}$ с пленками SiO_2 (а), TiO_2 (б) и ZnO (в)

Как видно из рис. 5, заметной фоточувствительностью при прямом смещении обладают только образцы с пленкой TiO_2 . Данный оксид имеет высокое значение диэлектрической проницаемости (~ 80) и ширину запрещенной зоны в диапазоне $\sim 3,2 \dots 3,8$ эВ (в зависимости от типа кристаллической решетки). Наиболее характерные степени окисления TiO_2 - Ti^{4+} и Ti^{3+} . Донорный тип TiO_2 обеспечивается кислородными вакансиями, которые присутствуют в этом оксиде при нормальных условиях. Эти вакансии компенсируются атомами титана, некоторое число которых принимает степень окисления $3+$. Образовавшиеся ионы Ti^{3+} ведут себя как доноры электронов, создавая локализованные состояния вблизи зоны проводимости [13]. Образование “темнового тока” сопровождается рекомбинацией неосновных носителей тока. При рекомбинациях потенциальная энергия электронно-дырочных пар либо преобразуется в излучение фотонов с $h\nu \approx E_g$, либо расходуется на нагревание кристаллической решетки.

Абсолютные значения фототока в структурах b-Si/TiO_2 , в силу значительного сопротивления оксидных пленок, недостаточны для преобразования солнечной энергии на практике. Однако совместное использование пленок TiO_2 и солнечных элементов на основе b-Si может способствовать эффективному использованию солнечного спектра, например, в tandemных солнечных элементах на основе материалов с разной шириной запрещенной зоны [14]. Что касается пленок ZnO , то при легировании различными металлами (в основном, алюминием) их можно дополнительно использовать как прозрачный проводящий контакт в солнечных элементах на основе b-Si [15].

На рис. 6 представлены темновые ВФХ образцов b-Si с исследованными пленками при двух частотах 100 кГц и 1 МГц и эти же характеристики под воздействием УФ излучения. ВФХ дают наглядную информацию об электронных состояниях на межфазной границе структур $\text{b-Si/оксидная пленка}$.

Типичные ВФХ структур b-Si/TiO_2 и b-Si/ZnO представляют собой кривые, характерные для высокочастотных ВФХ классических МОП-структур на Si пластине p -типа проводимости [16]. На высокочастотных ВФХ этих структур наблюдается ярко выраженный максимум, соответствующий перезарядке моноэнергетического уровня быстрых поверхностных состояний.

Из рис. 6 видно, что при отрицательных напряжениях смещения от -15 В до 0 В реализуется режим обогащения электронами поверхности b-Si вблизи границы раздела с оксидной пленкой. Однако емкость в этой области уменьшается с ростом напряжения смещения, что может свидетельствовать об утечках. В диапазоне положительных напряжений смещения от 0 до 15 В происходит обеднение свободными носителями заряда b-Si вблизи границы раздела с

оксидной пленкой. С уменьшением частоты сигнала емкость структуры увеличивается по абсолютному значению. Это особенно ярко выражено для структур с оксидами металлов Zn и Ti, что может быть вызвано образованием на границе раздела высокоомного слоя, обусловленного избыточной концентрацией металлов. Расширенный наклон экспериментальных кривых в средней части ВФХ обусловлен наличием значительной плотности поверхностных состояний на границе раздела.

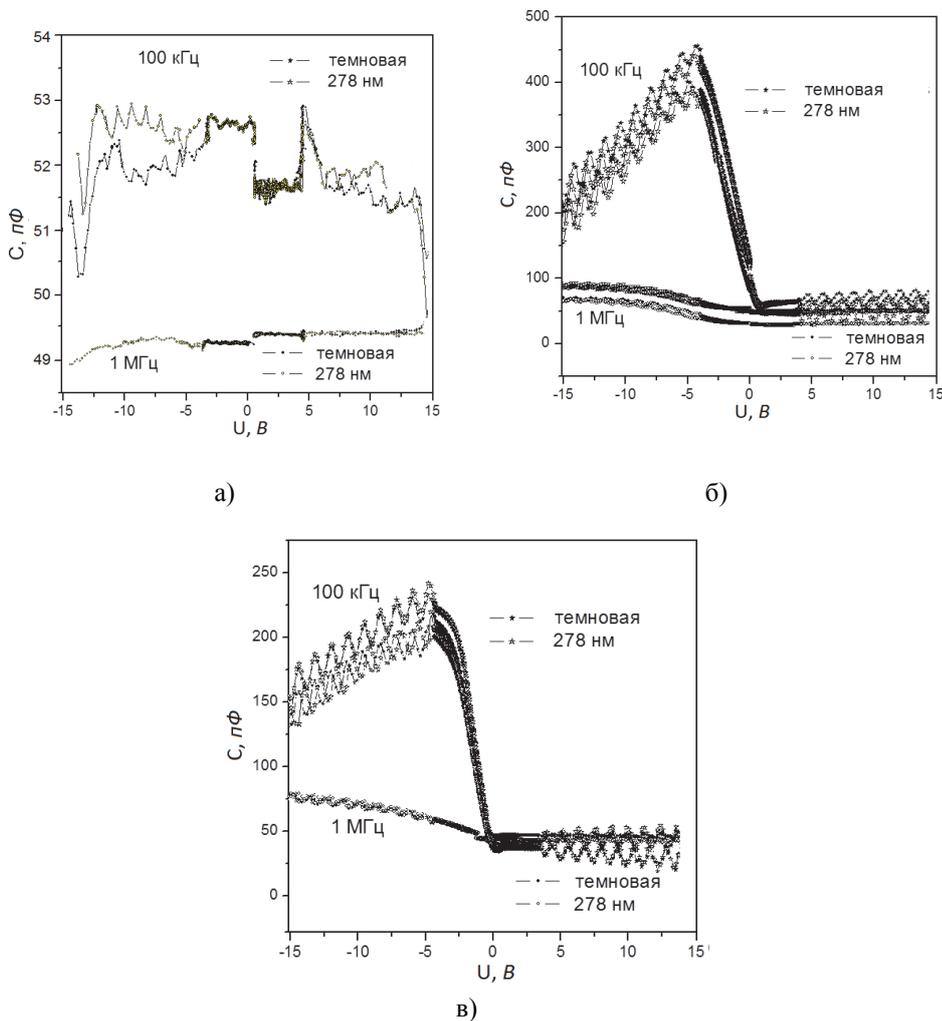


Рис. 6. ВФХ образцов b-Si с пленками SiO_2 (а), TiO_2 (б) и ZnO (в)

Для структур b-Si/ZnO и b-Si/SiO₂ воздействие УФ излучения практически не влияет на изменение емкости ни оксидной пленки, ни структуры в целом. Однако в случае структур b-Si/TiO₂ на частоте сигнала 1 МГц емкость струк-

туры незначительно уменьшается. Это свидетельствует о том, что в структурах b-Si/TiO₂ имеются метастабильные дефекты, перестройка которых под действием УФ излучения может привести к тому, что наблюдаемые ВФХ становятся неравновесными: в режиме обеднения b-Si основными носителями заряда инверсионный слой не образуется, а при прямом смещении через оксид протекает незначительный сквозной ток. Несмотря на это, можно констатировать, что в целом все исследованные структуры являются стабильными к различным внешним воздействиям.

Заключение. Исследованы структурные и фотоэлектрические характеристики (ВАХ и ВФХ) тонких золь-гель пленок ZnO, TiO₂ и SiO₂ на поверхности b-Si. Показано, что в качестве пассивирующих и защитных покрытий в солнечных элементах на основе b-Si предпочтительно использовать пленки ZnO и TiO₂, которые имеют стабильные структурные и оптические свойства, а также, по крайней мере, не ухудшают отражение b-Si в широком диапазоне солнечного излучения. Кроме того, полифункциональный характер этих пленок на поверхности b-Si создает принципиальную возможность их использования в качестве активного слоя в приборах различного назначения (в tandemных солнечных элементах, фотодетекторах, физических и химических сенсорах, устройствах визуализации информации).

Исследование выполнено при финансовой поддержке КН МОНКС РА и ГКНТ РБ в рамках совместного научного проекта (гранты № T19APMG-001 и 21SC-RBSCST-2B002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ayvazyan G.Y.** Crystalline, Porous and Black Silicon: Research and Application.- Yerevan: Chartaraget, 2020.- 240 p.
2. **Jian L., Ting Zhang, Peng Zhang, Shibin Li.** Review Application of Nanostructured Black Silicon // Nanoscale Res. Letters.- 2018.- V. 13.- P. 1-10.
3. Black Silicon Photovoltaics / **M. Otto, M. Algasinger, H. Branz, et al** // Adv. Opt. Mat.- 2015.- V. 3.- P. 147-164.
4. **Ayvazyan G.Y., Barseghyan R.N., Minasyan S.A.** Optimization of Surface Reflectance for Silicon Solar Cells // Green Energy & Smart Grids. E3S Web of Conf.- 2018.- V. 69.- P. 01008.
5. **Repo P., Savin H.** Effect of Different ALD Al₂O₃ Oxidants on the Surface Passivation of Black Silicon // Energy Procedia.- 2016.- V. 69.- P. 381-385.
6. **Katkov M.V., Ayvazyan G.Y., Shayapov V.R., Lebedev M.S.** Modeling of the Optical Properties of Black Silicon Passivated by Thin Films of Metal Oxides // J. of Contemporary Phys.- 2020.- V. 55.- P. 16-22.

7. Surface Passivation of N-Type Doped Black Silicon by Atomic-Layer-Deposited SiO₂/Al₂O₃ Stacks / **B. Loo, A. Ingenito, M. Verheijen, et al** // Appl. Phys. Lett.- 2017.- V. 110, № 26.- P. 263106.
8. **Ayvazyan G.Y., Khudaverdyan S.K., Lebedev M.S., Semchenko A.V.** Efficient Surface Passivation of N-Type Black Silicon // Proc. of the RA NAS and NPUA. Ser. of Tech. Sci. - 2019.- V. LXXII, № 1.- P. 78-84.
9. **Айвазян Г.Е., Худавердян С.Х., Гайшун В.Е., Семченко А.В.** Совместное использование слоя черного кремния и пленки ZnO в солнечных элементах // Вестник НПУА: Информационные технологии, электроника, радиотехника.- 2016.- № 2.- С. 83-89.
10. **Rogachev A.V., Gaishun V.E., Semchenko A.V., Kovalenko D.L.** Sol-Gel Synthesis of Functional Nanostructured Materials for Electronic Devices // Adv. Mat. Res. – 2015.- V. 1117. – P. 164-167.
11. **Айвазян Г.Е., Ахоян Л.А., Хачатрян М.Г.** Моделирование отражения слоя черного кремния, пассивированного пленкой оксида цинка // Вестник НПУА: Информационные технологии, электроника, радиотехника.- 2020.- №1.- С. 86-93.
12. Автоматизированный базовый лазерный испытательный комплекс для тестирования перспективных видов полупроводниковых фотоприемников / **В.В. Малютина-Бронская, В.Б. Залесский, С.А. Сорока и др.** // Сб. материалов 13-й Межд. конф. “Приборостроение – 2020”.- 2020.- С. 391-392.
13. Наноструктурированные фотокаталитические золь-гель покрытия на основе диоксида титана / **Д.Л. Коваленко, А.В. Семченко, В.В. Сидский и др.** // Проблемы физики, математики и техники. – 2015.- №4 (25). – С. 7-10.
14. Overview of Si Tandem Solar Cells and Approaches to PV-Powered Vehicle Applications / **M. Yamaguchi, K-H. Lee, D. Sato, et al** // MRS Advances.- 2020.- V. 5, № 8-9.- P. 441-450.
15. Structural, Optical and Electrical Properties of ZnO:Al Thin Films Synthesized by Sol-Gel Method / **A.V. Rogachev, A.V. Semchenko, D.L. Kovalenko, et al** // IFMBE Proceedings.- 2016.- V. 55.- P. 111–114.
16. **Боброва Е.А., Омеляновская Н.М.** Особенности вольт-фарадных характеристик МОП структур, обусловленные зарядом в окисле // Физика и техника полупроводников.- 2008.- Т. 42, № 11.- С. 1380-1383.

Национальный политехнический университет Армении, Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, ГНПО “Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника” НАН Беларуси, Минск. Материал поступил в редакцию 30.04.2021.

Գ.Ե. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Ա.Վ. ԱՂԱԲԵԿՅԱՆ, Ա.Վ. ՍԵՄՉԵՆԿՈ, Վ.Վ. ՄԻԴՄԿԻՑ,
Դ.Լ. ԿՈՎԱԼԵՆԿՈ, Վ.Ե. ԳԱՅՇՈՒՆ, Վ.Վ. ՄԱԼՅՈՒՏԻՆԱ-ԲՐՈՆՍԿԱՅԱ,
Վ.Բ. ԶԱԼԵՍՍԿԻՑ

ՄԵՎ ՄԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՑԹԻՆ ԶՈՒ-ԴՈՆԴՈՂ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ
ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԸ

Ներկայացվել են սև սիլիցիումի (b-Si) մակերևույթին ZnO, TiO₂ և SiO₂ զոլ-դոնդոլ թաղանթների կառուցվածքային, վոլտ-ամպերային և վոլտ-ֆարադային բնութագրերը: Ցույց է տրվել, որ ZnO և TiO₂ թաղանթներն ունեն կայուն կառուցվածքային հատկություններ և չեն վատթարացնում b-Si-ի անդրադարձումը արևային ճառագայթման լայն տիրույթում: Նկատելի լուսազգայնություն ունեն միայն TiO₂ թաղանթով նմուշները: Վերլուծվել են b-Si/օքսիդային թաղանթ - կառուցվածքների կիրառման ֆունկցիոնալ հնարավորությունները տարբեր նշանակությամբ կիսահաղորդչային սարքերում: Որպես b-Si-ի հիման վրա արևային էլեմենտների կայունացնող և պաշտպանիչ ծածկույթ նախընտրելի է օգտագործել ZnO և TiO₂ զոլ-դոնդոլ թաղանթները:

Առանցքային բառեր. զոլ-դոնդոլ մեթոդ, օքսիդային թաղանթ, սև սիլիցիում, վոլտ-ամպերային և վոլտ-ֆարադային բնութագրեր, արևային էլեմենտ:

**G.Y. AYVAZIAN, A.B. AGHABEKYAN, A.V. SEMCHENKO,
V.V. SIDSKY, D.L. KOVALENKO, V.E. GAISHUN,
V.V. MALYUTINA-BRONSKAYA, V.B. ZALESSKI
CHARACTERISTICS OF SOL-GEL FILMS ON THE SURFACE OF
BLACK SILICON**

The investigation results of the structural, current-voltage and capacitance-voltage characteristics of thin sol-gel ZnO, TiO₂ and SiO₂ films on the surface of black silicon (b-Si) are presented. It is shown that the ZnO and TiO₂ films have stable structural properties and do not worsen the reflection of b-Si in a wide range of solar radiation. Only samples with a TiO₂ film have a noticeable photosensitivity. The functional possibilities of using b-Si/oxide film structures in semiconductor devices for different applications are analyzed. It is preferable to use ZnO and TiO₂ sol-gel films as passivation and protective coatings in solar cells based on b-Si.

Keywords: sol-gel method, oxide film, black silicon, current-voltage and capacitance-voltage characteristics, solar cell.