

## СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЛОЯ ЧЕРНОГО КРЕМНИЯ И ПЛЕНКИ ZnO В СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Г.Е. Айвазян<sup>1</sup>, С.Х. Худавердян<sup>1</sup>, В.Е. Гайшун<sup>2</sup>, А.В. Семченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный политехнический университет Армении

<sup>2</sup>УО "Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины"

В последнее время в качестве фронтальных антиотражающих поверхностей солнечных элементов большой интерес представляет черный кремний (b-Si). Однако низкая стабильность структурных и оптических свойств во времени b-Si затрудняет его практическое применение в производстве солнечных элементов. В данной работе для решения указанной проблемы предлагается использовать сплошные стабилизирующие пленки оксида цинка, легированные алюминием (ZnO:Al). Пленки ZnO:Al получены золь-гель осаждением при температурах отжига 350...550<sup>o</sup>C с применением различного типа реагентов. Методами атомно-силовой микроскопии и оптического пропускания исследована зависимость структурных, морфологических и оптических свойств ZnO:Al пленок от условий осаждения. Полученные пленки имели коэффициент оптического пропускания до 95% в широком спектральном диапазоне. Слои b-Si формировали методом реактивного ионного травления монокристаллических кремниевых пластин в среде газовой смеси SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>. Морфологию поверхностей слоев b-Si исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа, а оптические свойства - на спектрометре, оборудованном интегрирующей сферой. Изучены структурные изменения и геометрические параметры b-Si в зависимости от расходов применяемых газов и продолжительности травления. Слои b-Si имели низкое значение коэффициента отражения (меньше 2%) в оптическом диапазоне 500...1000 нм. Проанализирована возможность совместного использования пленок ZnO:Al и слоев b-Si в качестве антиотражающих поверхностей солнечных элементов. Методом конечных разностей во временной области показано, что пленки ZnO:Al могут не только обеспечить стабильность во времени слоев черного кремния, но и дополнительно уменьшить отражение солнечного излучения до 1% в спектральном диапазоне функционирования кремниевых солнечных элементов.

**Ключевые слова:** ZnO:Al, золь-гель метод, черный кремний, антиотражающая поверхность, солнечный элемент.

**Введение.** Проблема повышения эффективности кремниевых солнечных элементов (СЭ) является весьма актуальной, решение которой обеспечивается, в частности, применением фронтальных антиотражающих поверхностей. В последнее время в качестве антиотражающих поверхностей СЭ большой интерес представляет новый материал - черный кремний (b-Si), состоящий из

периодически расположенных конических тоненьких игл [1-3]. Предполагается, что падающий на такую поверхность свет полностью поглощается вследствие многократных отражений с боковой поверхности игл. Однако практическое применение b-Si затруднено из-за неконтролируемых изменений его структуры и оптических свойств при хранении на воздухе с течением времени вследствие развитой поверхности этого материала [4, 5].

Существенного увеличения стабильности b-Si слоев во времени можно добиться путем их защиты пленками оксидов металлов, в частности, оксида цинка (ZnO). ZnO не только имеет высокую радиационную, химическую и термическую стойкость, но и широко применяется как просветляющее покрытие промышленных СЭ [6, 7]. С этой точки зрения, пленки ZnO, в свою очередь, могут дополнительно уменьшить коэффициент отражения солнечного излучения. Более того, легированные различными металлами пленки ZnO, в частности алюминием (Al), можно использовать как прозрачный проводящий контакт СЭ.

В данной работе исследованы структурные и оптические свойства слоев b-Si и легированных алюминием пленок ZnO (ZnO:Al) с целью оценки возможностей их совместного применения в производстве СЭ.

**Материалы и методика исследования.** Осаждение ZnO:Al пленок осуществлялось нанесением золь-гель методом, который сочетает простоту технологического процесса и низкую стоимость используемого оборудования и материалов [8].

Для приготовления пленкообразующего раствора требуемое количество ацетата цинка и нитрата алюминия заливали абсолютным изопропиловым спиртом (либо диметилформамидом, или 2-метоксиэтанолом в зависимости от вида золя) и перемешивали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин до получения гомогенного раствора. Для созревания раствор выдерживали при температуре окружающей среды ( $22 \pm 2$ )<sup>0</sup>С в течение 2...3 дней. В качестве катализатора использовали моноэталамин. Золь наносился на монокристаллические кремниевые пластины методом центрифугирования со скоростью 2000 об/мин. Толщина затравочного слоя золя составляла примерно 50 нм. После нанесения золя пластины проходили ступенчатую термообработку при 100<sup>0</sup>С в течение 10 мин. Процесс нанесения и сушки повторялся до получения необходимой толщины ZnO:Al пленки (200...400 нм). На последней стадии пластины помещались в печь и отжигались пошагово при температурах 350...550<sup>0</sup>С.

Экспериментальные образцы b-Si изготавливались методом реактивного ионного травления монокристаллических кремниевых пластин на модернизированной установке "Плазма 150" в среде газовой смеси SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>. Для возбуждения высокочастотной плазмы был использован генератор с частотой 13,56 МГц с регулируемой выходной мощностью от 0,1 до 2,7 кВт. При травлении расход SF<sub>6</sub> составлял 75 см<sup>3</sup>/мин, а расход O<sub>2</sub> – 20 и 40 см<sup>3</sup>/мин. В

ходе эксперимента продолжительность травления варьировалась в интервале от 1 по 6 мин.

Морфологию поверхностей пленок ZnO:Al и слоев b-Si исследовали с помощью высокоразрешающего атомно-силового микроскопа (AFM) SolverPro 47 и сканирующего электронного микроскопа (SEM) SEMXL 40 Philips. Спектры отражения/пропускания в диапазоне UV/VIS/NIR были измерены на спектрометре T70 UV-VIS, оборудованном интегрирующей сферой.

**Результаты исследования.** На рис. 1 представлены типичные AFM топография и трехмерное изображение поверхности пленок ZnO:Al, осажденных золь-гель методом с использованием изопропилового спирта.

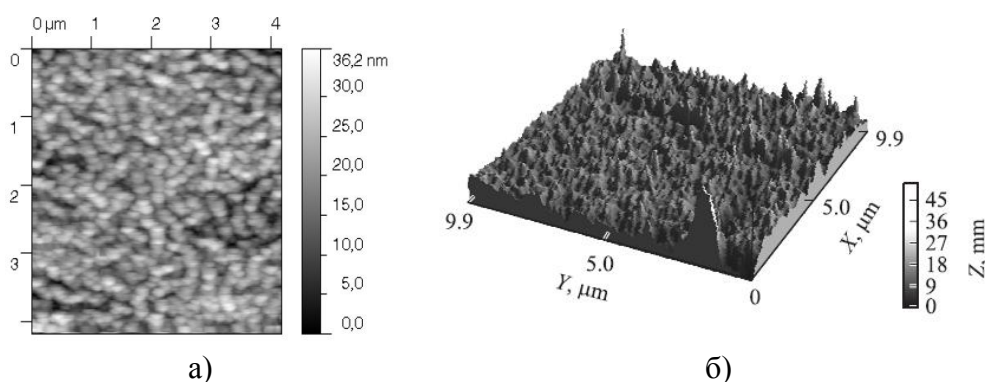


Рис. 1. AFM топография (а) и трехмерное изображение (б) поверхности пленок ZnO:Al

Видно, что поверхность полученных пленок характеризуется развитым рельефом с высокой степенью шероховатости и упаковкой кристаллитов по типу “муаровой” структуры. Пленки без видимых пор и проколов сформированы пирамидальными кристаллитами с одинаковым направлением роста, перпендикулярным подложке. Синтезированные пленки имели высокую адгезию к поверхности пластин. Средний размер частиц на поверхности пленок составляет около 19 нм, число зерен – 280, а шероховатость – 4,3 нм.

Морфология поверхности пленок зависит от типа растворителя и температуры отжига на последней стадии. Наименьшей шероховатостью поверхности характеризуются пленки ZnO:Al, полученные с применением в качестве растворителя изопропилового спирта. При использовании 2-метоксиэтанола и диметилформамида размер зерен и шероховатость увеличивались, хотя эти пленки не имели четко выраженной текстуры. Увеличение температуры приводило к увеличению шероховатости и уплотнению пленок за счет уменьшения среднего размера зерен.

На рис. 2 приведен типичный SEM микрофотоснимок профиля b-Si, а на рис. 3 представлена зависимость высоты игл от продолжительности реактивного ионного травления при двух значениях расхода O<sub>2</sub>.

Установлено, что с увеличением продолжительности травления монотонно увеличивается высота игл. Отношение расходов применяемых газов

практически не влияет на высоту игл, однако является доминирующим фактором с точки зрения их плотности. Увеличение расхода  $O_2$  приводит к увеличению плотности игл.

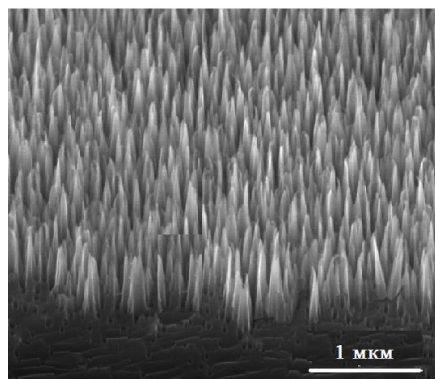


Рис. 2. SEM микрофотоснимок профиля *b-Si*

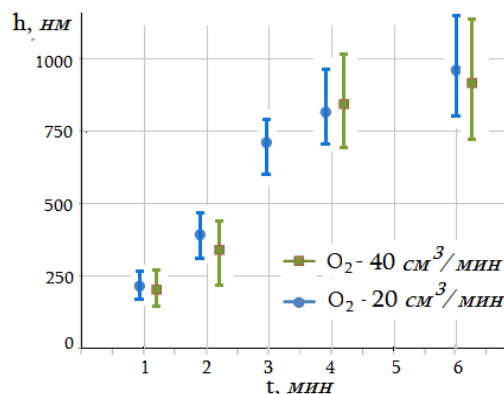


Рис. 3. Зависимость высоты игл *b-Si* от продолжительности травления

На рис. 4 представлены спектры пропускания в зависимости от температуры отжига пленок  $ZnO:Al$  на основе изопропилового спирта. Видно, что пленки имеют коэффициент оптического пропускания свыше 80% в видимой области спектра. Однако  $ZnO:Al$  пленки, отожженные при температурах рекристаллизации свыше  $500^{\circ}C$ , характеризуются увеличением пропускания до 95% в оптическом диапазоне 400...800 нм, а также более резким краем поглощения в области 380 нм, что очень близко к значению ширины запрещенной зоны  $ZnO$  (3,2 эВ).

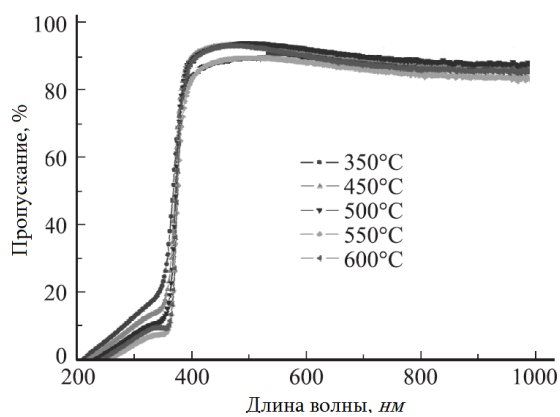


Рис. 4. Спектры пропускания в зависимости от температуры отжига пленок  $ZnO:Al$

Спектр отражения для слоя *b-Si* с высотой игл порядка 650 нм представлен на рис. 5, что подтверждает возможность достижения низкого значения коэффициента отражения (меньше 2%) в оптическом диапазоне 500...1000 нм.

Отметим, что для нетекстурированной (полированной) поверхности кремниевых пластин коэффициент отражения равен 30...40%.

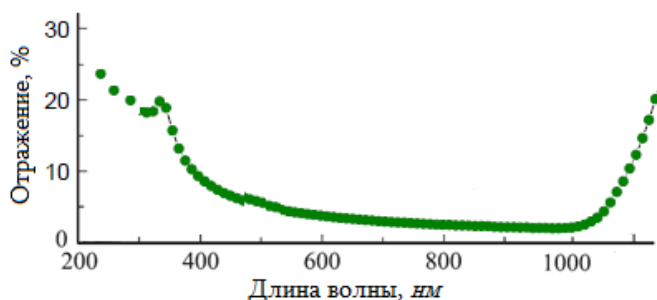


Рис. 5. Спектр отражения для слоя b-Si

**Анализ результатов.** Сопоставление структурных характеристик слоя b-Si и пленки ZnO:Al показывает их совместимость с точки зрения формирования однородных и близких по составу и стехиометрии пленок ZnO на развитой поверхности слоя b-Si. Выбранный нами золь-гель метод с последующим отжигом будет способствовать проникновению Zn содержащего раствора между иглами в слое b-Si.

На основании полученных экспериментальных результатов проанализирована возможность совместного применения слоя b-Si и пленки ZnO:Al в качестве фронтальной антиотражающей поверхности СЭ. Для имитационного моделирования спектров отражения такой поверхности b-Si - ZnO:Al структура рассмотрена как фотонный рассеиватель, состоящий из периодически расположенных микроконусов и покрытый тонкой оптической пленкой. Численное моделирование спектров прохождения и отражения осуществляли методом конечных разностей во временной области (Finite Difference Time Domain - FDTD) [9] с использованием пакета программы FDTD Solutions (Lumerical Solutions, Inc) [10] со следующими параметрами элементарной ячейки рассеивателя: высота - 650 нм, диаметр - 120 нм, периодичность расположения микроконусов - 150 нм, толщина оптической пленки – 330 нм. Именно при таких значениях обеспечиваются оптимальные оптические свойства экспериментальных образцов слоя b-Si и пленки ZnO:Al.

Расчеты показывают, что наличие оптической пленки не только сохраняет малое отражение в ближней инфракрасной и видимой областях солнечного излучения, но и расширяет в коротковолновую область спектра. При этом практически достижимой является величина отражения порядка одного процента во всем видимом диапазоне.

**Заключение.** Пленки ZnO:Al могут не только обеспечить стабильность структурных и оптических свойств слоев b-Si с течением времени, но и

дополнительно уменьшить отражение солнечного излучения. Следовательно, применение такого антиотражающего тандема в СЭ будет весьма эффективным, и требуются дальнейшие широкомасштабные эксперименты по его реализации.

#### Литература

1. **Айвазян К.Г.** Высокоэффективные солнечные элементы и станции. – Ереван: Гаспринт, 2016.- 198 с.
2. **Svetoslav K. Martins B., Stutzmann S.** Black Nonreflecting Silicon Surfaces for Solar Cells // Appl. Phys. Lett.- 2012.- V. 100.- P.19-25.
3. **Tang Y., Chunlan Z., Wenjing W., Su Z.** Characterization of the Nanosized Porous Structure of Black Si Solar Cells // J. of Semiconductors.- 2012.- V. 33, N. 6.- P. 118801.
4. US Patent 20130068297 A1. Black Silicon Solar Cell and Its Preparation Method / **Yang Xia, Bangwu Liu, Chaobo Li, Jie Liu, Minggang Wang, Yongtao Li.** - 2010.
5. **Айвазян К.Г., Айвазян Г.Е., Лахоян Л.М., Оганисян А.С.** Оптические характеристики черного кремния // Вестник Инженерной академии Армении. - 2015.- Т. 12, № 3.- С. 555-557.
6. **Loh L., Dunn S.** Recent Progress in ZnO-based Nanostructured Ceramics in Solar Cell Applications // J. Nanosci Nanotechnol.- 2012.- V. 12(11).- P. 8215-8230.
7. **Семченко А.В., Сидский В.В., Залесский В.Б.** Золь-гель синтез активных слоев ZnO:AL:RE<sup>3+</sup> солнечных элементов // Хімія, фізика та технологія поверхні.- 2013. - Т. 4, № 4. - С. 445-449.
8. **Зарецкая Е.П., Гременок В.Ф., Семченко А.В.** Структурные свойства пленок ZnO:Al, полученных золь-гель методом // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49, вып. 10. – С. 1297 -1303.
9. **Han K., Chih-Hung Chang.** Numerical Modeling of Sub-Wavelength Anti-Reflective Structures for Solar Module Applications // Nanomaterials. - 2014.- V. 4.- P. 87-128.
10. Lumerical Solutions Inc., Canada ([http:// www. Lumerical.com](http://www.Lumerical.com)).

*Поступила в редакцию 16.09.2016.  
Принята к опубликованию 09.12.2016.*

### ՍԵՎ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՇԵՐՏԻ ԵՎ ZnO ԹԱՂԱՆԹԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ԱՐԵՎԱՅԻՆ ՏԱՐԵՐՈՒՄ

#### Գ.Ե. Այվազյան, Ս.Խ. Խուդավերդյան, Վ.Ե. Գայշուն, Ա.Վ. Սեմչենկո

Վերջին տարիներին որպես արևային տարրերի դիմային հակաանդրադարձող մակերևույթ մեծ հետաքրքրություն է առաջացրել սև սիլիցիումը (b-Si): Սակայն b-Si-ի կառուցվածքային և օպտիկական հատկությունների ցածր կայունությունը ժամանակի ընթացքում խոչընդոտում է դրա գործնական կիրառումը արևային տարրերի արտադրությունում: Այդ խնդրի լուծման համար առաջարկվում է կիրառել այլումինով լեգիրացված ցինկի օքսիդի (ZnO:Al) կայունացնող թաղանթներ: ZnO:Al թաղանթները ստացվել են զոլ-դոնդոլ նստեցման մեթոդով 350...550°C թրծման ջերմաստիճանում՝ կիրառելով տարբեր ռեագենտներ: Ատոմաուժային և օպտիկական զննման մեթոդներով հետազոտվել է ZnO:Al թաղանթների կառուցվածքային և օպտիկական հատկությունների կախվածությունը նստեցման պայմաններից: Ստացված թաղանթներն ունեն մինչև 95% օպտիկական կլանման գործակից լայն սպեկտրային միջակայքում: Սև սիլիցիումի շերտերը ձևավորվել են միաբյուրեղային սիլիցիումային հարթակի ռեակտիվ իոնային խաճատման եղանակով SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> գազային խառնուրդի միջավայրում: Շերտերի կառուցվածքը հետազոտվել է տեսաձրող էլեկտրոնային մանրադիտակով, իսկ օպտիկական հատկությունները

սպեկտրաֆոտոմետրով՝ համագումարող գնդի կիրառմամբ: Ուսումնասիրվել են b-Si-ի կառուցվածքային փոփոխությունները և երկրաչափական պարամետրերը՝ կախված կիրառվող գազերի ծախսից և խաճատման տևողությունից: Սև սիլիցիումի շերտերն ունեն անդրադարձման փոքր գործակից (գաժր 2%-ից) 500...1000 նմ օպտիկական միջակայքում: Վերլուծվել է ZnO:Al-ի թաղանթների և b-Si-ի շերտերի՝ որպես արևային տարրերի հակաանդրադարձնող մակերևույթների համատեղ կիրառման հնարավորությունը: Ցույց է տրվել, որ ZnO:Al զոլ-դոնդոլ ծածկույթները կարող են ոչ միայն ապահովել սև սիլիցիումի շերտերի կայունությունը ժամանակի ընթացքում, այլև լրացուցիչ նվազեցնել արևային ճառագայթման անդրադարձումը մինչև 1% սիլիցիումային արևային տարրերի գործառնման սպեկտրային միջակայքում:

**Ստանդարտային բաներ.** ZnO:Al, զոլ-դոնդոլ մեթոդ, սև սիլիցիում, հակաանդրադարձնող մակերևույթ, արևային տարր:

## JOINT APPLICATION OF THE BLACK SILICON LAYER AND THE ZnO FILM IN SOLAR CELLS

G.Y. Ayvazyan, S.K. Khudaverdyan, V.E. Gayshun, A.V. Semchenko

In recent years, black silicon (b-Si) has become of great interest as frontal antireflective surfaces of solar cells. However, the low stability of structural and optical properties over time hinders the real application of b-Si in the production of solar cells. To solve the mentioned problem, it is proposed to use continuous stabilizing films of zinc oxide doped with aluminum (ZnO:Al). ZnO:Al thin films are obtained by sol-gel deposition at annealing temperatures 350...550 °C using different reagents as a starting material. The dependence of structural, morphological and optical properties of ZnO:Al films on the deposition conditions is investigated, using atomic-force microscopy and optical absorption measurements. The obtained ZnO:Al films have optical transmittance up to 95% in a wide spectral range. Black silicon layers are fabricated by the method of reactive ion etching in a gas mixture of SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> on monocrystalline Si substrate. The morphology of b-Si is studied by scanning electron microscopy, while the optical properties - by the spectrometer with an integrating sphere. The structure evolution and the dependence of final structure geometry on the gas composition and etching time are investigated. The reflection of b-Si layers was lower than 2% in the spectral range 400...1000 nm. The possibility of the joint application of the b-Si layers and the ZnO:Al films as frontal antireflective surfaces of solar cells is analyzed. By the finite difference time domain method, it is shown that ZnO:Al films can not only ensure the stability of b-Si layers over time, but also reduce the solar reflection leading to values less than 1 % in the whole spectral range for Si solar cell operation.

**Keywords:** ZnO:Al, sol-gel method, black silicon, antireflection surface, solar cell.