

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ, ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ, ՄՇԱԿՈՒՑԹԻ
ԵՎ ՍՊՈՐՏԻ ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ**

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Աղաբեկյան Արթուր Վալերիի

**ՍԵՎ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՄՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Ե.27.01 - «Էլեկտրոնիկա, միկրո և նանոէլեկտրոնիկա» մասնագիտությամբ
տեխնիկական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի հայցման
ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ 2026

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ, КУЛЬТУРЫ И СПОРТА
РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ АРМЕНИИ

Агабекян Артур Валерьевич

**ПОЛУЧЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЧЕРНОГО
КРЕМНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 05.27.01 "Электроника, микро – и наноэлектроника"

ЕРЕВАН 2026

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարանում

Գիտական ղեկավար

տ.գ.թ. Գագիկ Երջանիկի Այվազյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ

տ.գ.դ. Օլեգ Հարությունի Պետրոսյան

տ.գ.թ. Մանվել Տիգրանի Գրիգորյան

Առաջատար կազմակերպություն

Երևանի պետական համալսարան

Ատենախոսության պաշտպանությունը տեղի կունենա 2026թ. փետրվարի 20-ին, ժամը 16⁰⁰-ին, ՀԱՊՀ-ում գործող «Ռադիոտեխնիկայի և էլեկտրոնիկայի» 046 Մասնագիտական խորհրդի նիստում (հասցեն 0009, Երևան, Տերյան փ., 105, 17 մասնաշենք):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀԱՊՀ-ի գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 2026թ. հունվարի 16-ին:

046 Մասնագիտական խորհրդի
գիտական քարտուղար, տ.գ.թ.



Բենիամին Ֆելիքսի Բադալյան

Тема диссертации утверждена в Национальном политехническом университете Армении

Научный руководитель:

к.т.н. Гагик Ерджаникович Айвазян

Официальные оппоненты:

д.т.н. Олег Арутюнович Петросян

к.т.н. Манвел Тигранович Григорян

Ведущая организация:

Ереванский государственный университет

Защита диссертации состоится 20-го февраля 2026г. в 16⁰⁰ ч. на заседании Специализированного совета 046 - "Радиотехники и электроники", действующего при Национальном политехническом университете Армении (НПУА) (адрес: 0009, г. Ереван, ул. Теряна, 105, корпус 17).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НПУА.

Автореферат разослан 16-го января 2026 г.

Ученый секретарь

Специализированного совета 046, к.т.н.



Бениамин Феликсович Бадалян

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие современной микро- и нанoeлектроники требует материалов и структур, обеспечивающих эффективное управление оптическими и электрическими процессами на наноуровне. Наноструктурированный черный кремний (black silicon, b-Si), представляющий собой слой с вертикально ориентированными, случайно распределенными наноразмерными иглами/столбиками, относится к числу таких материалов благодаря сочетанию уникальных свойств: чрезвычайно низкому оптическому отражению, высокой удельной поверхности, сильно развитой морфологии, высокой химической активности и выраженным фотоэлектрическим эффектам.

Широкое распространение и развитие технологии реактивного ионного травления (Reactive Ion Etching, RIE) позволило сформировать управляемые наноструктуры b-Si, что делает его перспективным материалом для фотодетекторов, сенсоров, гетероструктур и, в первую очередь, для солнечных элементов. Однако имеющиеся исследования недостаточно полно раскрывают взаимосвязь между технологическими параметрами RIE, морфологией нанорельефа и совокупностью оптических, электрических и функциональных свойств b-Si. Кроме того, интеграция b-Si в солнечные элементы сталкивается с рядом нерешенных научно-технических проблем, включая деградацию нанорельефа при высокотемпературных обработках, повышенную поверхностную рекомбинацию носителей заряда, а также недостаточную эффективность существующих методов пассивации. Практически отсутствуют комплексные исследования гибридных структур «тонкая диэлектрическая пленка/b-Si», способных расширить функциональные возможности микроэлектронных устройств на их основе. Отдельный интерес представляет применение b-Si в новых архитектурах высокоэффективных солнечных элементов, включая тандемные перовскит/кремний структуры, где b-Si может выполнять роль эффективной антиотражающей промежуточной прослойки. Таким образом, указанные направления исследований являются актуальными и требуют дальнейшего изучения.

Целью диссертационной работы является получение и исследование свойств и функциональных возможностей слоев b-Si, в том числе в комбинации с тонкими пленками, а также разработка структурно-технологических методов по применению b-Si в однопереходных и тандемных солнечных элементах.

Для достижения поставленной цели в работе были поставлены следующие **задачи**:

- Установление закономерностей влияния технологических параметров процесса RIE (давление, состав газовой смеси, время травления) и последующих технологических обработок на морфологию слоев b-Si.
- Численное моделирование и экспериментальное исследование оптических свойств (отражения, поглощения и пропускания) слоев b-Si в зависимости от их геометрических параметров (высоты, диаметра, плотности и периодичности наноструктур).
- Исследование пассивирующих, антиотражающих и электрооптических свойств диэлектрических пленок (SiO_2 , HfO_2 , TiO_2 , ZnO), нанесенных на поверхности слоев b-Si.
- Разработка и тестирование новых структурно-технологических методов по применению b-Si в солнечных элементах для:

- о внешнего геттерирования структурных дефектов и металлических примесей в кремниевых подложках солнечного качества;
- о оптимизации процесса изготовления однопереходных солнечных элементов;
- о повышения оптической согласованности и эффективности поглощения излучения в тандемных перовскит/кремний структурах.

Объектом исследования являются наноструктурированные слои b-Si, сформированные методом RIE, а также их гибридные структуры с тонкими диэлектрическими пленками и перовскитными слоями.

Предметом исследования являются закономерности формирования морфологии нанорельефа b-Si, ее влияние на оптические и функциональные свойства материала, механизмы взаимодействия слоев b-Si с диэлектрическими пленками и перовскитными слоями, а также их роль в функционировании оптоэлектронных устройств.

В работе применялись экспериментальные и численные **методы исследования** b-Si, включая сканирующую электронную микроскопию и атомно-силовую микроскопию, для анализа морфологии, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию для определения элементного состава, спектрофотометрические измерения, а также моделирование оптических свойств методом конечных разностей во времени. Кроме того, выполнялись электрические измерения и моделирование вольтамперных характеристик солнечных элементов с использованием программного комплекса Solar Cell Capacitance Simulator.

В диссертационной работе получены следующие результаты, обладающие **научной новизной**:

1. Впервые исследовано влияние высокотемпературных обработок в различных атмосферах на морфологию и оптические свойства слоев b-Si.
2. Впервые исследованы функциональные свойства гибридных структур тонкая диэлектрическая пленка/b-Si, сформированных методами золь-гель и атомно-слоевого осаждения.
3. Впервые предложена и экспериментально продемонстрирована способность слоя b-Si выполнять функцию внешнего геттера структурных дефектов и металлических примесей в кремнии солнечного качества.
4. Научно обоснован и экспериментально реализован новый технологический маршрут изготовления однопереходных солнечных элементов на основе слоя b-Si, пассивированным тонкой пленкой HfO_2 .
5. Предложена и исследована новая архитектура перовскит/кремний структур, в которой b-Si используется в качестве антиотражающей оптической прослойки, а также изготовлены и протестированы тандемные солнечные элементы на их основе.

Практическая значимость работы заключается в разработке оптимизированной технологии формирования слоев b-Si, совместимой со стандартными технологическими процессами микро- и нанoeлектроники. Полученные результаты демонстрируют возможность целенаправленного улучшения оптических свойств кремниевых подложек, а также повышения их структурного качества за счет применения b-Si для геттерирования структурных дефектов и металлических примесей. Разработанный технологический маршрут изготовления однопереходных солнечных элементов, а также использование b-Si в тандемных перовскит/кремний структурах, открывают перспективы создания высокоэффективных солнечных

элементов. Результаты исследования могут быть применены при разработке и оптимизации других кремниевых оптоэлектронных устройств.

Достоверность результатов. представленных в диссертационной работе, обеспечивается использованием современных методов экспериментальных исследований и численного моделирования, многократной воспроизводимостью измерений, а также согласованностью и взаимным подтверждением данных, полученных различными независимыми методами.

На защиту выносятся следующие **научные положения:**

1. Установленные закономерности формирования и функциональные свойства гибридных структур тонкая диэлектрическая пленка/b-Si.
2. Метод внешнего геттерирования структурных дефектов и металлических примесей в кремниевых подложках с применением слоя b-Si.
3. Разработанная и экспериментально апробированная технология изготовления однопереходных кремниевых солнечных элементов с фронтальным антиотражающим слоем b-Si и пассивацией пленкой HfO_2 .
4. Предложенная и реализованная архитектура tandemных перовскит/кремний солнечных элементов с использованием слоя b-Si в качестве антиотражающей и оптически согласующей прослойки.

Апробация работы. Основные научные и практические результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на:

- IEEE 32nd International Conference on Microelectronics (Nis, Serbia, 2021);
- XIII International Conference on Computer Science and Information Technologies (Yerevan, Armenia, 2021);
- 18th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (Florence, Italy, 2022);
- 7th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (Chisinau, Moldova, 2025);
- ежегодных научных конференциях НПУА (Ереван, Армения, 2022 и 2023 гг.);
- научных семинарах базовой лаборатории НПУА «Фотоэлектронные приборы в оптических системах связи» (Ереван, Армения, 2022-2025 гг.).

Публикации. По теме диссертации получен один национальный патент на изобретение и опубликовано десять научных работ, четыре из которых индексируются в базе данных Scopus.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов и списка литературы, включающего 141 наименование. Ее общий объем составляет 122 страницы и содержит 51 рисунок и 11 таблиц. Текст диссертации изложен на русском языке.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость результатов, основные положения, выносимые на защиту, а также приведены данные об апробации результатов работы и перечень публикаций.

В первой главе представлен критический анализ современного состояния исследований b-Si – перспективного наноструктурированного материала для микро- и наноэлектроники.

Рассмотрена эволюция кремния от классического монокристаллического состояния к наноструктурированным формам (включая пористый кремний и b-Si), а также основные методы получения b-Si: металл-стимулированное химическое травление, RIE и лазерная обработка. Показано, что метод RIE обеспечивает наилучшее управление морфологией и анизотропией наноструктур, что обусловило его выбор в качестве основного в данной работе.

Подробно описаны структурные, оптические, электрические и смачивающие свойства b-Si. Установлено, что уникальные антиотражающие свойства материала (коэффициент отражения менее 3% в видимом диапазоне) обусловлены эффектами многократного рассеяния света и градиентного изменения показателя преломления в нанорельефе. Отмечены ключевые проблемы, связанные с высокой плотностью поверхностных дефектов и повышенной рекомбинацией носителей заряда, требующие применения методов пассивации, например, диэлектрическими пленками. При этом подчеркивается, что системные исследования других функциональных возможностей гибридных структур «тонкая пленка / b-Si» в литературе практически отсутствуют.

Проанализированы функциональные возможности и области применения b-Si. Отмечено, что основной областью использования являются однопереходные кремниевые солнечные элементы, где b-Si используется в качестве антиотражающей фронтальной поверхности, тогда как другие его функциональные свойства и потенциальные применения в фотовольтаике остаются недостаточно изученными.

В завершении главы на основе проведенного анализа сформулированы задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена экспериментальному и численному исследованию процессов формирования, морфологии и оптических свойств слоев b-Si, полученных методом RIE в газовой смеси гексафторида серы (SF_6) и кислорода (O_2).

С использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM, Scanning Electron Microscopy) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) изучено влияние ключевых параметров процесса RIE на структуру и элементный состав слоев b-Si. Показано, что слой b-Si представляет собой плотный массив хаотично ориентированных нанопил с высоким аспектным отношением и четко выраженной границей раздела с монокристаллической подложкой (рис. 1). По данным EDS доминирующим элементом является кремний (78–88 мас.%), что подтверждает сохранение кремниевой основы после травления. Дополнительно зарегистрированы сигналы от кислорода (6–15 мас.%) и фтора (1–5 мас.%), участвующих в плазмохимических реакциях.

Установлено, что морфология b-Si определяется совокупностью технологических параметров: давлением в реакторе, RF мощностью, соотношением газов, временем травления и температурой подложки. В частности, соотношение газов SF_6/O_2 критически влияет на баланс между химическим травлением и пассивацией, определяя высоту и анизотропию структур (рис. 2). Увеличение времени травления приводит к линейному росту высоты нанопил с последующим замедлением после ~10 мин (рис. 3). На основе проведенных исследований определены параметры процесса RIE для получения высокоанизотропного и морфологически однородного слоя b-Si: давление 50–70 мТорр, RF мощность 80–120 Вт, соотношение $\text{SF}_6/\text{O}_2 \approx 2:1$ и время травления 9–11 мин.

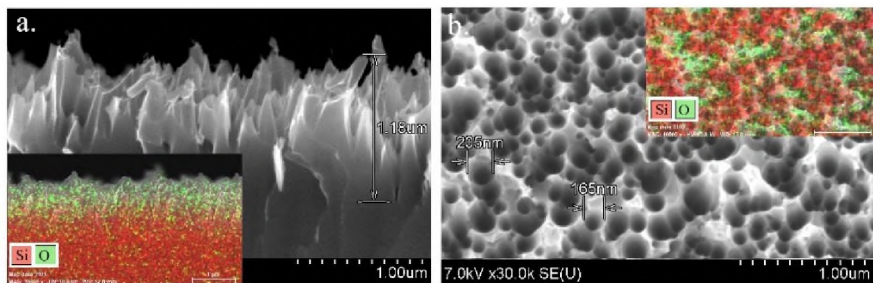


Рис. 1. Типичные SEM изображения поперечного сечения (а) и поверхности (б) кремниевых подложек со слоем b-Si, а также соответствующие EDS-карты (вставки).

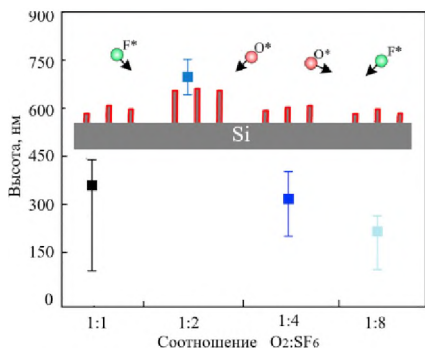


Рис. 2. Зависимость высоты нанойгл от объемного соотношения O_2/SF_6

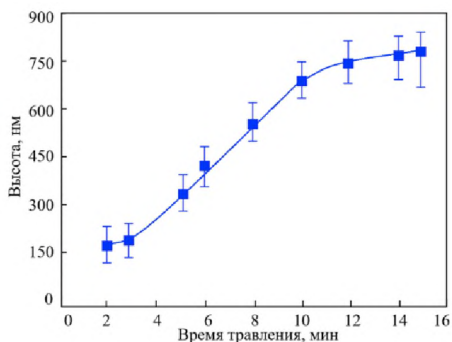


Рис. 3. Зависимость высоты нанойгл от времени травления

Исследовано влияние высокотемпературного отжига ($500\text{--}1100^\circ\text{C}$) и химических обработок на морфологическую стабильность b-Si. Показано, что отжиг при температурах выше 750°C приводит к существенному сглаживанию и укорочению нанойгл вследствие процессов спекания и минимизации поверхностной энергии. Деградация выражена сильнее в окислительной атмосфере, что обусловлено образованием и последующим удалением оболочек SiO_2 на нанойглах (рис. 4). Обработка исходного b-Si в растворе HF вызывает лишь незначительное уменьшение высоты наноструктур (5–10 %).

Для установления количественной связи между геометрией нанорельефа и оптическим откликом проведено параметрическое моделирование оптических свойств b-Si методом конечных разностей во времени (FDTD, Finite-Difference Time-Domain) с использованием программного пакета Lumerical Solutions. Слой b-Si рассматривался как регулярная структура в виде гексагонально расположенных наноконусов с заданными морфологическими параметрами: высотой h , диаметром основания d и периодом решётки t (рис. 5). Показано, что коэффициент поглощения монотонно возрастает с увеличением h от 300 до 700 нм, выходя на плато при дальнейшем росте. Минимальное отражение достигается в режиме плотной упаковки, когда диаметр наноконусов близок к периоду решетки (рис. 6). Установлено, что для

достижения максимального антиотражающего эффекта необходимо формировать структуры высотой 600–700 нм с плотной упаковкой.

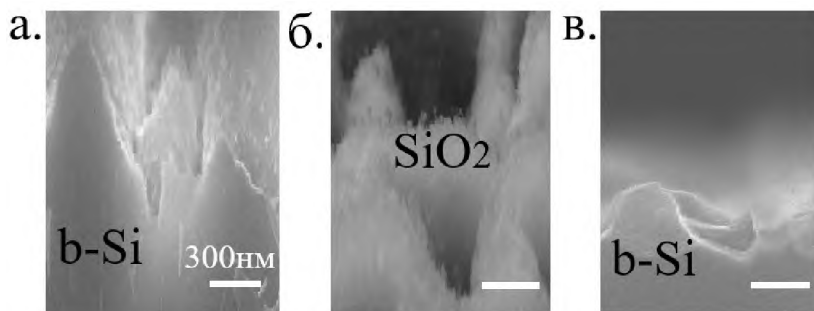


Рис. 4. SEM изображения исходного $b\text{-Si}$ (а), после высокотемпературного отжига в окислительной атмосфере (б) и последующего удаления оксида (в)

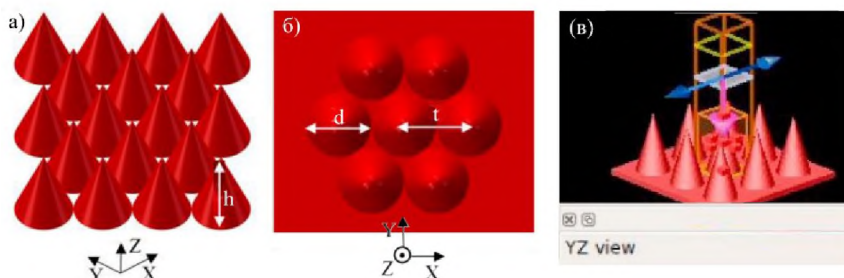


Рис. 5. Схематические изображения трехмерного (а) и двухмерного (б) вида конусообразной наноструктуры, и интерфейс программного окна (в)

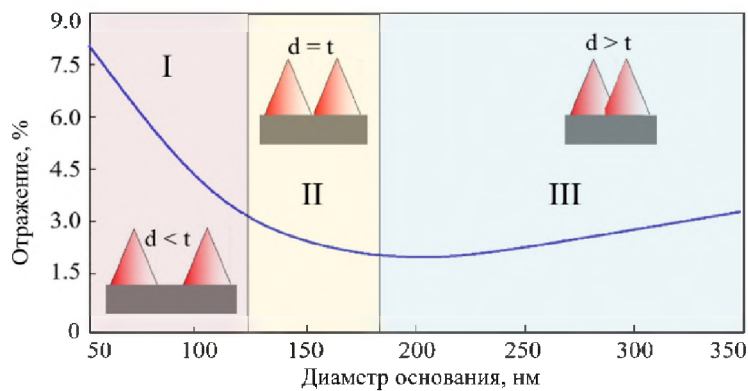


Рис. 6. Зависимость коэффициента отражения от диаметра наноконусов

На рис. 7 представлены экспериментальные спектры отражения, поглощения и пропускания слоев b-Si и значения средневзвешенного коэффициента отражения (WAR, Weighted Average Reflection) кремниевых подложек с различной высотой наногл b-Si. Расчет WAR проводился по экспериментальным спектрам отражения в диапазоне длин волн $\lambda = 250\text{-}1100$ нм по выражению

$$WAR = \frac{\int_{250\text{ нм}}^{1100\text{ нм}} R(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int_{250\text{ нм}}^{1100\text{ нм}} S(\lambda) d\lambda},$$

где $S(\lambda)$ и $R(\lambda)$ – плотность потока фотонов и коэффициент отражения соответственно

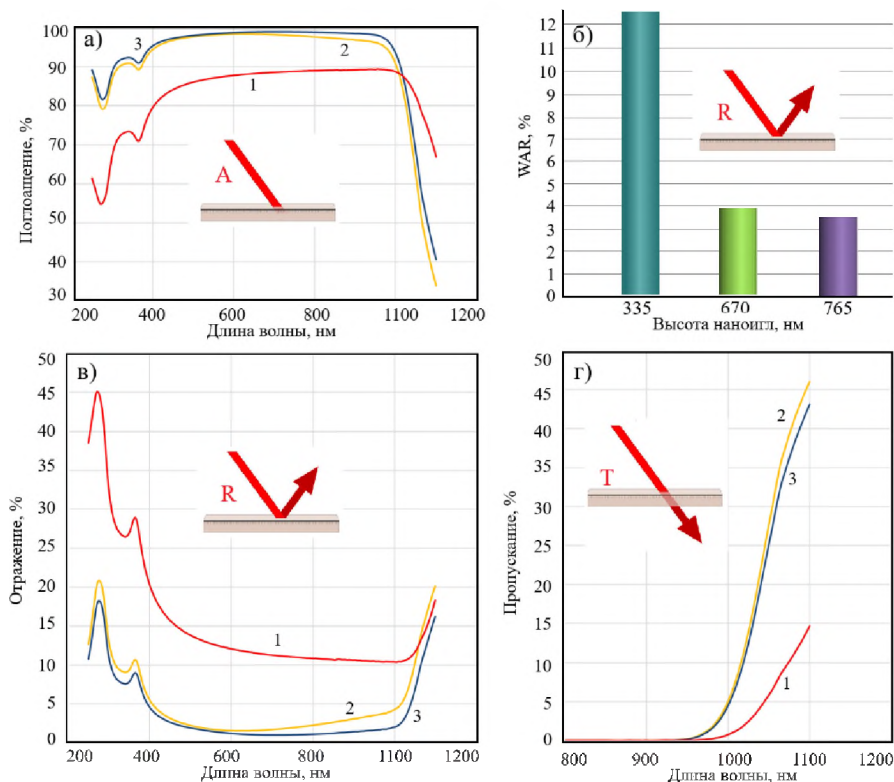


Рис. 7. Спектр поглощения (а), средневзвешенное отражение (б) и спектр отражения (в), спектр пропускания (г) кремниевых подложек со слоем b-Si толщиной 335 (1), 670 (2) и 765 нм (3)

Средневзвешенное отражение (WAR) для слоя b-Si высотой 670 нм составило $\sim 3.9\%$, что существенно ниже, чем у полированной кремниевой подложки. Важным практическим результатом является установленная угловая независимость антиотражающих свойств: коэффициент отражения остается ниже 8% при углах падения вплоть до 70° .

В третьей главе исследованы закономерности формирования и функциональные свойства гибридных структур на основе b-Si с тонкими оксидными пленками.

Методами AFM и SEM показано, что диэлектрические пленки SiO_2 , HfO_2 , TiO_2 и ZnO , нанесенные методами золь-гель и атомно-слоевого осаждения (ALD, Atomic Layer Deposition) на поверхность слоев b-Si, формируют сплошное высококонформное покрытие с развитой шероховатой поверхностью и высокой адгезией к b-Si. Продемонстрировано, что полученные структуры обладают улучшенными антиотражающими и фотоэлектрическими характеристиками и перспективны для применения в различных кремниевых оптоэлектронных устройствах. В частности, анализ вольтамперных характеристик (ВАХ) выявил выпрямляющее поведение гетероструктур n- TiO_2 /p-(b-Si)/p-Si, при этом наличие слоя b-Si приводит к увеличению прямых и обратных токов и снижению высоты потенциального барьера вследствие высокой плотности поверхностных состояний (табл. 1). Кроме того, данные гетероструктуры характеризуются расширенной спектральной чувствительностью с максимумом около 0.28 А/Вт в видимой области (рис. 8), что обусловлено эффективным светозахватом в b-Si и увеличенной площадью гетерограницы.

Таблица 1

Основные электрические параметры гетероструктур TiO_2/Si и $\text{TiO}_2/\text{b-Si}/\text{Si}$

Параметр	TiO_2/Si	$\text{TiO}_2/\text{b-Si}/\text{Si}$
Напряжение включения (В)	0.45	0.52
Коэффициент идеальности	1.51	1.54
Коэффициент выпрямления при ± 2 В	160	120
Обратный ток насыщения (А)	6.2×10^{-8}	1.4×10^{-5}
Высота потенциального барьера (эВ)	0.83	0.68

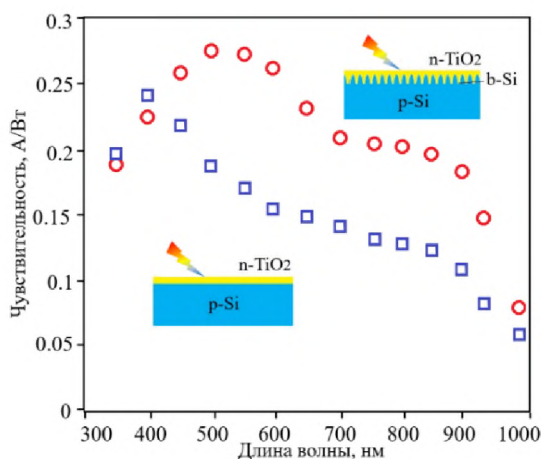


Рис. 8. Спектральная чувствительность структур $\text{TiO}_2/\text{b-Si}/\text{Si}$ и TiO_2/Si

На рис. 9 приведены SEM изображения поперечных сечений структур $\text{HfO}_2/\text{b-Si}$ с различной толщиной пленок, а также соответствующие экспериментальные спектры отражения. Найдено, что пленки HfO_2 , нанесенные методом ALD, выполняют двойную функцию: пассивации поверхности и дополнительного антиотражающего покрытия. Установлено, что оптимальная толщина пленки HfO_2 составляет около 40 нм, при которой достигается минимальный коэффициент отражения в видимой области спектра.

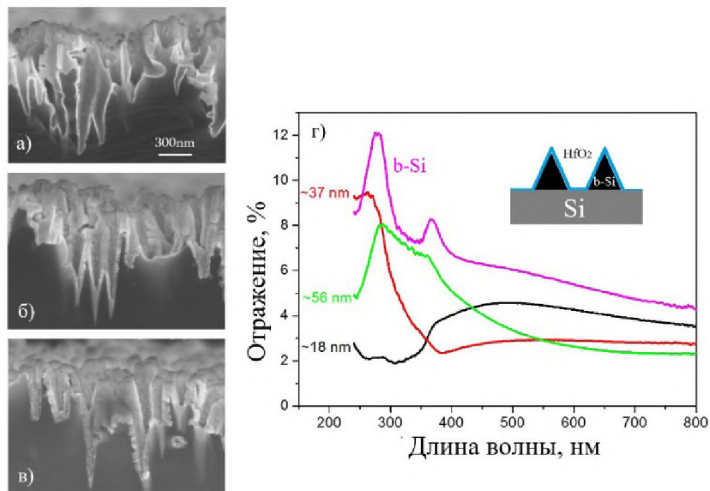


Рис. 9. SEM изображения поперечных сечений слоев b-Si без и с пленками HfO_2 различной толщины (а-в) и соответствующие спектры отражения (г)

В четвертой главе представлены разработанные структурно-технологические методы по применению b-Si в солнечных элементах.

Предложено использовать слои b-Si в качестве эффективных геттерирующих сред для улучшения фотоэлектрических параметров солнечных элементов. Были изготовлены и исследованы контрольные (без геттерирующего слоя b-Si) и тестовые (со слоем b-Si) солнечные элементы по специально разработанной технологической последовательности, что позволило оценить плотность структурных дефектов (N), эффективное время жизни неосновных носителей заряда (τ_{eff}) и фотоэлектрические параметры образцов (рис. 10). Отметим, что τ_{eff} зависит от объемного времени жизни τ_{bulk} и скоростей рекомбинации на передней (S_{front}) и задней (S_{rear}) поверхностях подложки и определяется согласно уравнению

$$\frac{1}{\tau_{eff}(\Delta n)} = \frac{\Delta n(0, t) S_{front}(\Delta n)}{\Delta n_{av}(t) W} + \frac{1}{\Delta n_{av}(t) W} \int_0^W \frac{\Delta n(x, t)}{\tau_{bulk}(\Delta n)} dx + \frac{\Delta n(0, t) S_{rear}(\Delta n)}{\Delta n_{av}(t)},$$

где Δn - избыточная концентрация носителей заряда, W - толщина подложки, Δn_{av} - средняя избыточная концентрация носителей заряда, а t характеризует время.

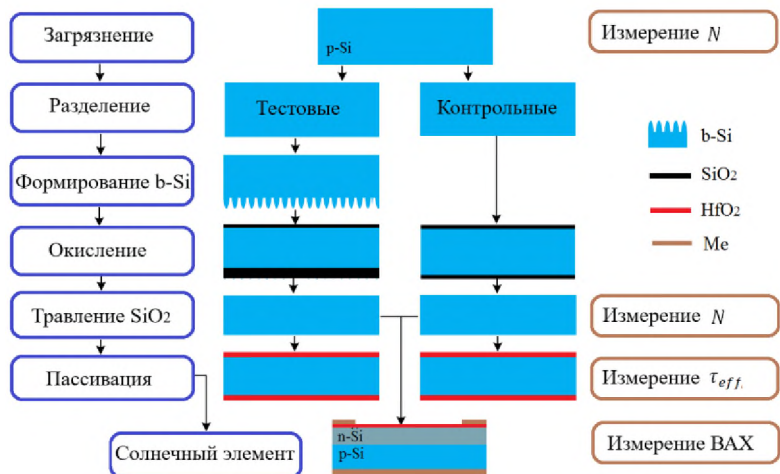


Рис. 10. Последовательность процесса подготовки и исследования тестовых и контрольных образцов

В проведенных экспериментах передняя и задняя поверхности подложек обрабатывались одинаково, а двухсторонние пленки HfO_2 эффективно пассивируют лицевую и тыльную поверхности кремниевых подложек, поэтому измеренные значения $\tau_{eff}(\Delta n_{av})$ с высокой точностью отражают объемное время жизни носителей, т. е.

$$\tau_{eff}(\Delta n_{av}) \approx \tau_{bulk}(\Delta n_{av}).$$

Установлено, что формирование слоев b-Si на тыльной (не рабочей) стороне кремниевых подложек солнечного качества и последующее термическое окисление приводят к снижению плотности окислительных дефектов упаковки на лицевой (рабочей) стороне подложек (рис. 11). В результате возрастает эффективное время жизни неосновных носителей заряда, при этом τ_{eff} увеличивается с ростом температуры окисления (рис. 12).

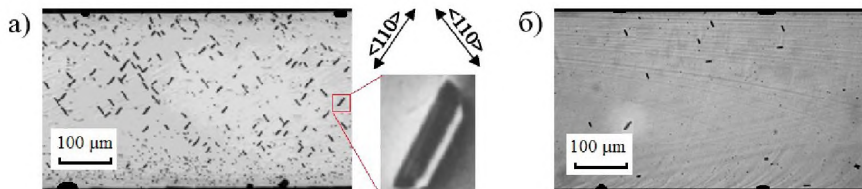


Рис. 11. Типичные изображения ямок травления окислительных дефектов упаковки на поперечных сечениях контрольных (а) и тестовых (б) кремниевых подложек

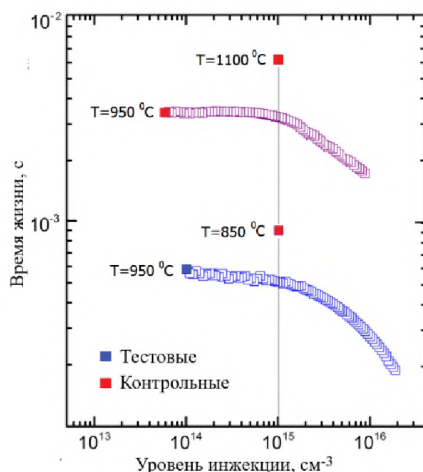


Рис. 12. Зависимости времени жизни неосновных носителей заряда для тестовых и контрольных образцов от уровня инжекции при различных температурах окисления

В табл. 2 представлены основные фотоэлектрические параметры изготовленных солнечных элементов: напряжение холостого хода (V_{oc}), ток короткого замыкания (J_{sc}), коэффициент заполнения (FF) и эффективность преобразования (η). Там же указан абсолютный прирост эффективности ($\Delta\eta$) в случае геттерирования слоем b-Si.

Таблица 2

Фотоэлектрические параметры солнечных элементов

Солнечный элемент	Температура окисления, °C	V_{oc} , мВ	J_{sc} , мА. см ⁻²	FF	η , %	$\Delta\eta$, %
Контрольный	-	672	36.72	0.68	16.8	-
Тестовый	850	681	37.51	0.71	18.1	1.36
	950	684	37.89	0.71	18.4	1.63
	1100	685	37.98	0.72	18.7	1.96

Как следует из табл. 2, геттерирование приводит к повышению эффективности солнечных элементов, что связано с изменениями ключевых свойств кремниевых подложек после геттерирования, включая эффективное время жизни неосновных носителей заряда, концентрацию межузельного железа и плотность структурных дефектов. Абсолютный прирост эффективности тестовых солнечных элементов по сравнению с контрольными в зависимости от температуры окисления составил 1.36-1.96%. С повышением температуры окисления эта положительная тенденция усиливается.

Предложен и экспериментально реализован новый технологический маршрут изготовления однопереходных солнечных элементов на основе слоя b-Si в сочетании с пассивацией пленкой HfO_2 . Ключевым отличием нового маршрута является формирование наноструктурированного слоя после высокотемпературной эмиттерной

диффузии. Кроме того, в традиционном маршруте большинство примесей проникает в наноиглы через боковые стенки, в то время как в объем кремния проникает меньше примесей из-за меньшей площади контакта. Это приводит к сильному и неравномерному легированию, что может вызвать нежелательную оже-рекомбинацию и/или шунтирование. В отличие от этого, в новой последовательности легирование осуществляется до формирования b-Si, что обеспечивает более равномерный профиль легирования. Применение пленки HfO_2 на b-Si помимо обеспечения пассивации поверхности дополнительно повышает антиотражающую способность, что достигается регулировкой толщины пленки.

На рис. 13 представлены основные этапы изготовления солнечных элементов на основе b-Si по новому технологическому маршруту. Здесь сначала формируется слой b-Si, затем проводится длительный высокотемпературный процесс диффузии, а пассивация поверхности осуществляется пленкой HfO_2 , нанесенная методом ALD.

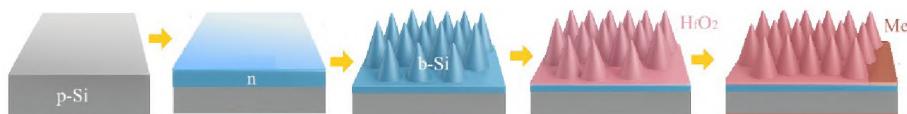


Рис. 13. Основные этапы изготовления однопереходных солнечных элементов со слоем b-Si по новому технологическому маршруту

На рис. 14 показаны типичные ВАХ контрольных и тестовых солнечных элементов. Анализ полученных зависимостей показывает, что тестовые элементы превосходят контрольные по всем ключевым параметрам. КПД тестовых солнечных элементов составлял 17.6%, тогда как у контрольных элементов он был равен 16.8%.

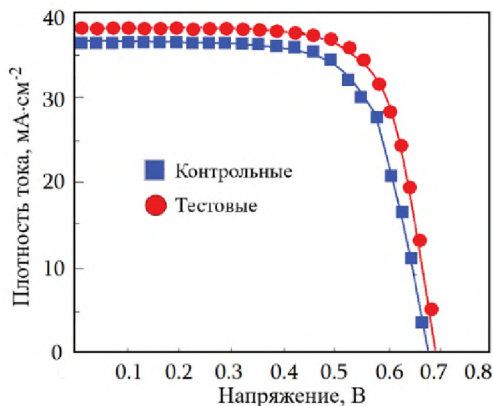


Рис. 14. ВАХ контрольных и тестовых солнечных элементов

Предложена и запатентована новая архитектура тандемных перовскит/кремний солнечных элементов, в которой слой b-Si применяется в качестве антиотражающей и оптически согласующей прослойки, расположенной между верхним перовскитным

фотопоглощающим слоем и нижней кремниевой подложкой. На рис. 15 приведены схематические и SEM изображения структур данной архитектуры. Осаждение галогенидного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (MAPbI_3) осуществлялось методом совместного термического испарения неорганического йодида свинца (PbI_2) и органического хлорида метиламмония ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$). Показано, что перовскитный слой эффективно заполняет межжильное пространство слоя b-Si, формируя сплошной и однородный фотопоглощающий слой.

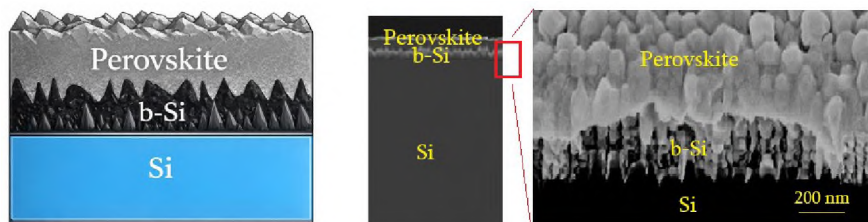


Рис. 15. Схематическое и SEM изображения tandemных перовскит/кремний структур с прослойкой b-Si

Изготовлены тестовые tandemные солнечные элементы перовскит/b-Si/Si площадью $1.1 \times 1.1 \text{ cm}^2$, структура и внешний вид которых представлены на рис. 16. Верхний субэлемент выполнен в p-i-n архитектуре с перовскитным фотопоглощающим слоем, расположенным между электронно-транспортным (ETL, Electron Transport Layer) и дырочно-транспортным (HTL, Hole Transport Layer) слоями. Нижний субэлемент реализован в виде кремниевой гетеропереходной структуры на основе гидрогенизированного аморфного кремния (a-Si:H), сформированной на кремниевой подложке с наноструктурированной лицевой поверхностью (b-Si). Субэлементы электрически соединены через рекомбинационный слой (Recombination Layer, RL). Контактная система включает прозрачный передний электрод и задний металлический электрод.

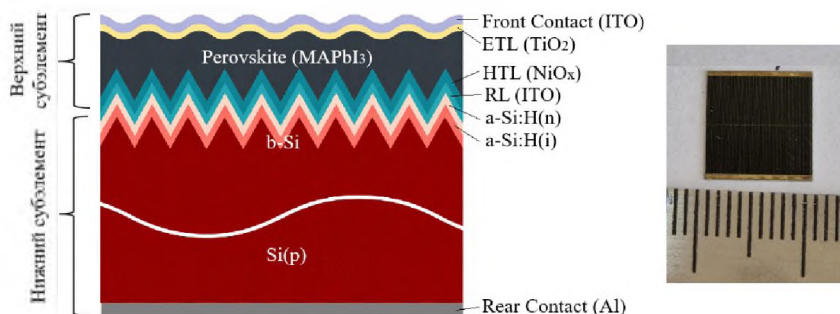


Рис. 16. Структура и общий вид tandemных перовскит/b-Si/Si солнечных элементов

В данной tandemной архитектуре верхний субэлемент поглощает коротковолновую часть солнечного спектра, тогда как длинноволновое излучение, не

поглощенное в перовските, передается в нижний кремниевый субэлемент. В качестве ETL использовался слой TiO_2 , в качестве HTL - NiO_x , а в качестве рекомбинационного слоя - оксид индия-олова (Indium-tin-oxide, ИТО). Для сравнительного анализа параллельно изготавливались контрольные tandemные структуры без b-Si-прослойки (перовскит/Si).

На рис. 17 представлены ВАХ tandemных солнечных элементов перовскит/Si и перовскит/b-Si/Si, а также соответствующих нижних кремниевых субэлементов. Экспериментальные результаты показывают, что использование b-Si приводит к заметному увеличению тока короткого замыкания, обусловленному улучшением оптического согласования и подавлением отражательных потерь. При этом относительное увеличение КПД составило 5.82 %. Полученные данные свидетельствуют о доминирующей роли оптических преимуществ, обеспечиваемых прослойкой b-Si, при одновременном наличии поверхностных рекомбинационных потерь, влияющих на итоговое значение КПД.

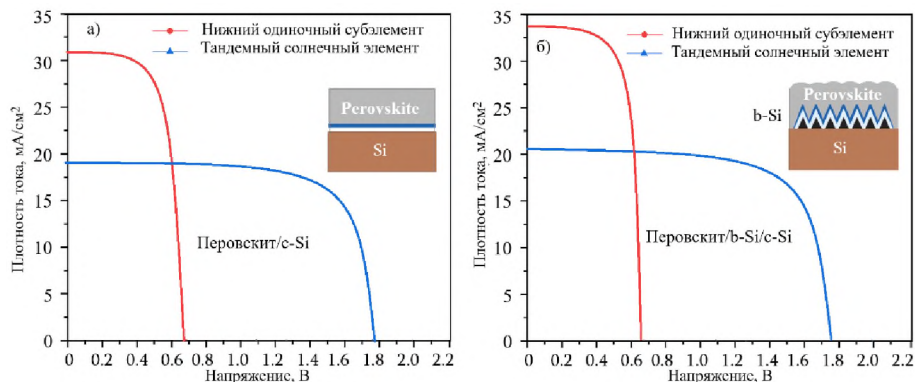


Рис. 17. ВАХ перовскит/Si (а) и перовскит/b-Si/Si (б) tandemных солнечных элементов и их нижних кремниевых субэлементов

Для проведения параметрического анализа выполнено численное моделирование фотоэлектрических параметров tandemных солнечных элементов с использованием программного обеспечения Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS), позволяющего воспроизводить ВАХ устройств путем решения связанных уравнений Пуассона и уравнений непрерывности. Моделирование проводилось в два этапа (рис. 18). На первом этапе рассчитывалась ВАХ верхнего перовскитного субэлемента при стандартном солнечном спектре AM1.5G. На втором этапе моделировался нижний кремниевый субэлемент, при этом в качестве входного использовался спектр излучения, прошедший через верхний субэлемент:

$$S_f(\lambda) = S_0(\lambda) \exp\left(\sum_{i=1}^4 -a_{mati}(\lambda)d_{mati}\right),$$

где $S_f(\lambda)$ - спектральная плотность излучения после прохождения через верхний субэлемент; $S_0(\lambda)$ - спектральная плотность AM1.5G; λ - длина волны; a_{mati} и d_{mati} -

коэффициент поглощения и толщина соответствующего слоя. Индекс i последовательно соответствует слоям ИТО, TiO_2 , перовскита и NiO_x .

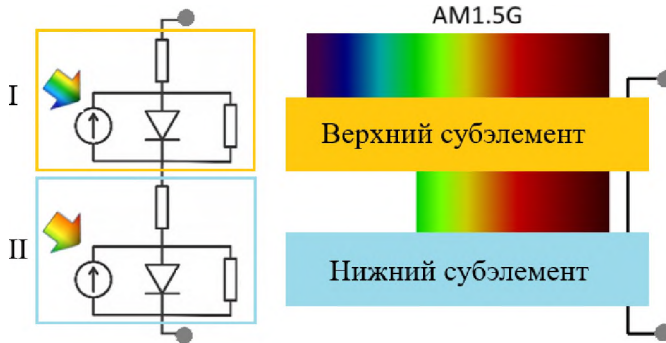


Рис. 18. Этапы моделирования тандемных солнечных элементов

ВАХ тандемного солнечного элемента рассчитывалась в рамках стандартного подхода, при котором ток короткого замыкания J_{sc} определяется минимальным фототоком одного из субэлементов, а напряжение холостого хода V_{oc} равно сумме V_{oc} верхнего и нижнего субэлементов. В ходе параметрического анализа варьируемыми параметрами являлись толщина b-Si прослойки (средняя высота нанопил) и плотность дефектов в ней. Предполагалось, что все параметры b-Si аналогичны параметрам объемного кремния, за исключением показателя преломления, который рассчитывался в рамках приближения эффективной среды Бруггемана:

$$(1 - f) \frac{\bar{n}_{Si}^2 - \bar{n}_{bSi}^2}{\bar{n}_{Si}^2 + 2\bar{n}_{bSi}^2} + f \frac{\bar{n}_{PVK}^2 - \bar{n}_{bSi}^2}{\bar{n}_{PVK}^2 + 2\bar{n}_{bSi}^2} = 0,$$

где \bar{n}_{PVK} , \bar{n}_{bSi} и \bar{n}_{Si} – комплексные показатели преломления перовскита, слоя b-Si и кремния соответственно, а f – объемная доля заполнения перовскитом в слое b-Si.

Результаты моделирования показали, что в тандемных элементах перовскит/Si токоограничивающим является нижний кремниевый субэлемент (19.8 mA/cm^2 против 21.1 mA/cm^2 для перовскитного субэлемента). В структурах перовскит/b-Si/Si увеличение фототока нижнего субэлемента приводит к тому, что токоограничивающим становится верхний перовскитный субэлемент. Оптимальное согласование токов достигается при толщине b-Si прослойки около 530 нм, при которой оба субэлемента генерируют $J_{sc} \approx 21.1 \text{ mA/cm}^2$, что соответствует расчетному КПД порядка 29%. Дальнейшее увеличение толщины b-Si является нецелесообразным, поскольку дополнительное поглощение в кремниевом субэlemente не приводит к росту суммарного фототока. Увеличение плотности дефектов в b-Si с 10^{14} до 10^{19} cm^{-3} вызывает монотонное снижение V_{oc} нижнего субэлемента с 679 до 642 мВ вследствие роста рекомбинационных потерь в наноструктурированном слое.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. Установлены оптимальные параметры процесса реактивного ионного травления (давление 50-70 мТорр, RF мощность 80-120 Вт, соотношение газов $\text{SF}_6/\text{O}_2 \approx 2:1$, время травления 9-11 мин), обеспечивающие формирование морфологически однородных и высокоанизотропных слоев b-Si. Показано, что последующие высокотемпературные обработки при температурах выше 750°C приводят к деградации нанорельефа и ухудшению его антиотражающих свойств [8].
2. Методом FDTD моделирования установлены количественные корреляции между геометрическими параметрами наноструктур b-Si и их оптическими свойствами. Показано, что минимальное средневзвешенное отражение ($\sim 3.9\%$ в спектральном диапазоне 250-1100 нм) достигается при высоте нанойгл 600-700 нм и высокой плотности их упаковки, формирующей плавный градиент эффективного показателя преломления по толщине слоя b-Si. Экспериментально подтверждено, что b-Si с указанными параметрами превосходит стандартно текстурированный кремний по оптическим свойствам [1, 3, 9].
3. Исследованы функциональные свойства гибридных структур на основе b-Si и тонких диэлектрических пленок, сформированных методами ALD и золь-гель. Показано, что нанесение пленок HfO_2 , TiO_2 , ZnO и SiO_2 обеспечивает эффективную пассивацию поверхности b-Si и одновременно формирует дополнительные антиотражающие и фотоэлектрические эффекты. Выявлен выраженный синергетический эффект в гетероструктуре $\text{TiO}_2/\text{b-Si/Si}$, проявляющийся в расширении спектрального отклика и повышении фоточувствительности, что делает такие структуры перспективными для фотодетекторных применений [2, 5, 10].
4. Впервые экспериментально продемонстрирована способность слоя b-Si выполнять функцию внешнего геттера структурных дефектов и металлических примесей в кремниевых подложках солнечного качества, что приводит к увеличению КПД кремниевых солнечных элементов на 1.36-1.96% (абс.) [6, 7].
5. Разработан и экспериментально реализован новый технологический маршрут изготовления однопереходных кремниевых солнечных элементов, предусматривающий формирование нанорельефа b-Si после высокотемпературной диффузии эмиттера в сочетании с пассивацией поверхности пленкой HfO_2 . Показано, что предложенный подход обеспечивает повышение эффективности солнечных элементов на 0.8% (абс.) по сравнению с традиционной технологией [4].
6. Предложена и исследована новая архитектура перовскит/кремний tandemных солнечных элементов с использованием слоя b-Si в качестве антиотражающей и оптически согласующей прослойки. Методом SCAPS моделирования установлены оптимальные условия применения b-Si: толщина прослойки около 530 нм для согласования токов субэлементов и плотность дефектов не выше 10^{14} см^{-3} для минимизации рекомбинационных потерь. Экспериментально подтверждено улучшение фотоэлектрических параметров tandemных солнечных элементов с b-Si прослойкой, сопровождающееся относительным увеличением КПД на 5.82% [11].

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. G.Y. Ayvazyan, M.V. Katkov, M.S. Lebedev, V.R. Shayapov, M.Y. Afonin, D.E. Petukhova, I.V. Yushina, E.A. Maksimovskii, A.V. Aghabekyan, Anti-reflection properties of black silicon coated with thin films of metal oxides by atomic layer deposition // J. Contemp. Phys. 56(3), 240–246 (2021). <https://doi.org/10.3103/S1068337221030075>
2. 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 // Изв. НАН РА и НПУА. Сер. ТН. LXXIV (3), 314–324 (2021). <https://doi.org/10.53297/002306X-2021.3.v74-314>
3. G.Y. Ayvazyan, K.G. Ayvazyan, A.V. Aghabekyan, FDTD modeling of antireflection black silicon layers for solar cells applications // Proc. 13th Int. Conf. Comput. Sci. Inf. Technol. (CSIT-21) 110–113 (2021).
4. G.Y. Ayvazyan, A.V. Aghabekyan, Fabrication and testing of black silicon solar cells // Proc. NPUA: Inf. Technol. Electron. Radio Eng. (1), 73–78 (2021).
5. G.Y. Ayvazyan, A.V. Aghabekyan, L.A. Hakhoyan, M.V. Katkov, M.S. Lebedev, Passivation properties of atomic-layer-deposited hafnium oxide on black silicon surface // Proc. 32nd Int. Conf. Microelectron. 145–147 (2021). <https://doi.org/10.1109/MIEL52794.2021.9569183>
6. Ս.Փ. Աղաբեկյան, Սև սիլիցիումի շերտով կառուցվածքային արատների հետերազնույթ // ՀԱՊՀ Լրաբեր, Մաս 1, 306–309 (2022).
7. G. Ayvazyan, L. Hakhoyan, K. Ayvazyan, A. Aghabekyan, External gettering of metallic impurities by black silicon layer // Phys. Status Solidi (a) 220(5), 2200793 1-7 (2023). <https://doi.org/10.1002/pssa.202200793>
8. A.V. Aghabekyan, G.Y. Ayvazyan, L.A. Hakhoyan, Properties of annealed black silicon // Bull. NPUA, Part I, 254–259 (2023).
9. С.Х. Худавердян, А.В. Агабекян, И.А. Погосян, М.Г. Хачатрян, Э.А. Макарян, Система оптического мониторинга на основе двухбарьерных кремниевых фотоприемников // Вестн. НПУА. Информ. Технол. Электрон. Радиотехн. (1), 91–99 (2025). <https://doi.org/10.53297/1829336-2025.1-91>
10. A. Aghabekyan, G. Ayvazyan, B. Gharibyan, S. Khudaverdyan, A. Vaseashta, Characterization of ALD TiO₂ films on nanostructured black silicon layer // IFMBE Proc. 134, 3–12 (2025). https://doi.org/10.1007/978-3-032-06494-3_1
11. ՀՀ Գյուտի Արտոնագիր 686 Կ. Պերովսկիա-սիլիցիում տանդեմային արևային տարրերի պատրաստման եղանակ (Այվազյան Գ.Ե., Աղաբեկյան Ս.Փ., Խուդավերդյան Ս.Խ., Կովալենկո Դ.Լ., Մեսչենկո Ա.Վ., 2021).

ԱՄՓՈՓԱԳԻՐ

Սև սիլիցիումը բյուրեղային սիլիցիումի մակերևույթին ձևավորված շերտ է, որը կազմված է բարձր խտությամբ բարակ նանոասեղիկներից: Ասեղիկների առկայությունն այս նյութին տալիս է մուգ երանգավորում, որտեղից էլ այն ստացել է իր անվանումը: Սև սիլիցիումն ունի լուսային ճառագայթների կլանման բարձր գործակից, քանի որ նանոասեղիկների բարձր խտության պայմաններում տեղի են ունենում լուսային ճառագայթների բազմակի անդրադարձումներ: Դրան նպաստում է նաև բեկման ցուցչի սահուն փոփոխությունը նանոասեղիկների բարձրության երկայնքով: Օպտիկական առանձնահատկությունների շնորհիվ սև սիլիցիումը համարվում է հեռանկարային միանցումային արևային էլեմենտների հակաանդրադարձող ձակատային շերտի կիրառման տեսանկյունից և ներկայումս իրականացվող գիտակիրառական հետազոտությունները կենտրոնացված են այս խնդրի ուղղությամբ:

Սև սիլիցիումի շերտերի ստացման լայնորեն տարածված մեթոդը առանց դիմակավորման իրականացվող ռեակտիվ իոնային խաժատումն է (Reactive Ion Etching, RIE) օքսիդացնող և խաժատող գազային խառնուրդի միջավայրում: Կառավարելի կառուցվածքային հատկություններով սև սիլիցիումի շերտերի ձևավորումը պահանջում է RIE-ի տեխնոլոգիական պարամետրերի, այդ թվում խաժատման խցիկում ճնշման, հարթակի ջերմաստիճանի, ռադիոհաճախականության գեներատորի լարման, գազային խառնուրդի կազմության և խաժատման տևողության հստակ կարգավորում: Սակայն առկա հետազոտությունները դեռևս լիարժեք չեն բացահայտում խաժատման ռեժիմների և սև սիլիցիումի տարբեր հատկությունների միջև գոյություն ունեցող փոխկապակցվածությունները: Բացի այդ, այս նյութի կիրառումն արևային էլեմենտներում ուղեկցվում է մի շարք չլուծված խնդիրներով, ներառյալ օպտիկական հատկությունների վատթարացումը ջերմային ու քիմիական մշակումների ընթացքում, ոչ հիմնական լիցքակիրների մակերևույթային վերամիավորման բարձր արագությունը, ինչպես նաև բարակ թաղանթներով պասիվացման սահմանափակ արդյունավետությունը: Գործնականում բացակայում են «բարակ թաղանթ/սև սիլիցիում» հիբրիդային կառուցվածքների համալիր ուսումնասիրությունները, որոնք կարող են ընդլայնել միկրոէլեկտրոնային սարքերի ֆունկցիոնալ հնարավորությունները: Առանձնահատուկ հետաքրքրություն է ներկայացնում սև սիլիցիումի կիրառումը պերովսկիտ/սիլիցիում տանդեմային արևային էլեմենտներում որպես արդյունավետ հակաանդրադարձող շերտ ենթաէլեմենտների միջև:

Ատենախոսության նպատակն էր սև սիլիցիումի հատկությունների և ֆունկցիոնալ հնարավորությունների ուսումնասիրությունը, ինչպես նաև միանցումային և տանդեմային արևային էլեմենտներում այս նյութի կիրառման կառուցվածքային և տեխնոլոգիական մեթոդների մշակումը:

Հետազոտության հիմնական արդյունքները հետևյալն են.

- Համակողմանի հետազոտվել են սև սիլիցիումի շերտերի կառուցվածքային և օպտիկական հատկությունները՝ կախված RIE-ի տեխնոլոգիական ռեժիմից, նանոասեղիկների երկրաչափական պարամետրերից և հաջորդող շերտային մշակումներից: Սահմանվել են իոնային խաճատման գործընթացի նախընտրելի տեխնոլոգիական պարամետրերը:
- Ուսումնասիրվել են սև սիլիցիումի մակերևույթին զոլ-գել և ատոմաշերտային նստեցման մեթոդներով ձևավորված դիէլեկտրիկ թաղանթների հատկությունները և վերլուծվել են դրանց ֆունկցիոնալ հնարավորությունները:
- Առաջարկվել է արևային որակի սիլիցիումային հարթակի ոչ ակտիվ տիրույթներում ձևավորված սև սիլիցիումի շերտով հարթակում առկա կառուցվածքային արատների և մետաղական խառնուրդների արտաքին հետերացման մեթոդ:
- Մշակվել և փորձարկվել է միանցումային սիլիցիումային արևային էլեմենտների պատրաստման նոր տեխնոլոգիական երթուղի՝ HfO_2 թաղանթով սև սիլիցիումի հակաանդրադարձող շերտի պասիվացման համադրությամբ:
- Առաջարկվել և ուսումնասիրվել է պերովսկիտ/սիլիցիում տանդեմային արևային էլեմենտների կառուցվածք, որտեղ սև սիլիցիումը կիրառվում է որպես հակաանդրադարձող և օպտիկապես համաձայնեցնող շերտ ենթաէլեմենտների միջև: SCAPS մոդելավորման միջոցով սահմանվել է այդ միջանցումային շերտի նախընտրելի հաստությունը:
- Մոդելավորմամբ և պատրաստված նախանմուշների փորձարկումներով ցույց է տրվել, որ մշակված կառուցվածքային և տեխնոլոգիական մեթոդները հանգեցնում են ինչպես միանցումային, այնպես էլ տանդեմային արևային էլեմենտների ֆոտոէլեկտրական պարամետրերի լավարկմանը և արդյունավետության բարձրացմանը: Բարակ թաղանթ/սև սիլիցիում հիբրիդային կառուցվածքները բարելավում են ֆոտոզգայուն միկրոէլեկտրոնային սարքերի բնութագրերը և ընդլայնում դրանց ֆունկցիոնալ հնարավորությունները:

FABRICATION AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF BLACK SILICON

SUMMARY

Black silicon is a surface layer of crystalline silicon consisting of densely packed, thin nanoneedles. The presence of these needles gives the material its dark coloration, which is the origin of its name. Black silicon exhibits a high light absorption coefficient due to multiple internal reflections of incident light caused by the high density of adjacent nanoneedles. This effect is further enhanced by the gradual change in the refractive index along the height of the nanoneedles. Owing to its optical properties, black silicon is considered a promising material for use as an anti-reflective front layer in single-junction solar cells, and current applied research is actively focused on this topic.

A widely used method for obtaining black silicon layers is maskless Reactive-Ion Etching (RIE) in an environment of oxidizing and etching gas mixtures. The formation of black silicon layers with controllable structural properties requires precise adjustment of RIE technological parameters, including chamber pressure, substrate temperature, RF generator voltage, gas mixture composition, and etching duration. However, existing research has not yet fully revealed the correlations between the RIE mode and the various properties of black silicon. Furthermore, the application of this material in solar cells is accompanied by a number of unresolved issues, including the degradation of optical properties during thermal and chemical treatments, a high surface recombination rate of minority charge carriers, as well as limited effectiveness of conventional thin-film passivation. In practice, there is a lack of comprehensive studies on "thin film/black silicon" hybrid structures that could expand the functional capabilities of microelectronic devices. Of particular interest is the application of black silicon in perovskite/silicon tandem solar cells as an effective anti-reflective layer between the subcells.

The objective of the dissertation was to investigate the properties and functional capabilities of black silicon, as well as to develop structural and technological methods for applying this material in single-junction and tandem solar cells.

The main results of the research are as follows:

- The structural and optical properties of black silicon layers were comprehensively investigated depending on the RIE process mode, the geometric parameters of the nanoneedles, and subsequent thermal treatments. Preferred technological parameters for the etching process were determined.
- The properties of dielectric films formed on the black silicon surface by sol-gel and atomic layer deposition methods were studied, and their functional capabilities were analyzed.
- A method for external gettering of structural defects and metallic impurities present in the wafer was proposed, utilizing a black silicon layer formed in the inactive areas of a solar-grade silicon wafer.

- A new technological route for fabricating single-junction silicon solar cells was developed and tested, combining passivation of the black silicon anti-reflective layer with an HfO_2 film.
- A structure for perovskite/silicon tandem solar cells was proposed and investigated, in which black silicon is used as an anti-reflective and optically matching interlayer between the subcells. The preferred thickness of this interlayer was determined using SCAPS modeling.
- Through modeling and testing of fabricated prototypes, it was demonstrated that the developed structural and technological methods lead to improved photovoltaic parameters and increased efficiency of both single-junction and tandem solar cells. Hybrid "thin film/black silicon" structures enhance the characteristics of photosensitive microelectronic devices and expand their functional capabilities.