

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРЕМНИЕВО-ПЕРОВСКИТНЫХ СТРУКТУР СО СЛОЕМ ИЗ ЧЕРНОГО КРЕМНИЯ

Г.Е. АЙВАЗЯН¹, Д.Л. КОВАЛЕНКО², М.С. ЛЕБЕДЕВ³,
Л.А. МАТЕВОСЯН⁴, А.В. СЕМЧЕНКО²

¹Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения

²Гомельский государственный университет, Гомель, Беларусь

³Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴Институт радиопизики и электроники НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: agagarm@gmail.com

(Поступила в редакцию 14 марта 2022 г.)

Проанализирована технологическая возможность применения черного кремния (b-Si) в тандемных кремниево-перовскитных солнечных элементах в качестве антиотражающей поверхности. Исследованы структурные и оптические свойства кремниево-перовскитных структур, состоящие из кремниевой подложки с поверхностью из b-Si, электронного транспортного слоя диоксида титана и фотоактивного слоя металлоорганического галогенидного перовскита. Показано, что эти слои без пор и пустот, с высокой степени конформности покрывают поверхность b-Si. Изготовленные образцы характеризуются низким коэффициентом отражения в широком диапазоне длин волн излучения.

1. Введение

Солнечные элементы (СЭ) на основе перовскитов являются предметом многочисленных исследований и технологических разработок последнего десятилетия [1–4]. Их эффективность демонстрирует впечатляющий рост с 3.8% в 2009 г. до более 25% в настоящее время [5,6]. Преимуществами перовскитных СЭ являются также низкая стоимость и простая технология изготовления. Однако из-за относительно широкой запрещенной зоны ($E_g > 1.5$ эВ) они проявляют эффективное поглощение света только в коротковолновой части видимого диапазона ($\lambda < 600$ нм).

Одним из направлений работ по расширению спектрального диапазона поглощения перовскитных СЭ является их сочетание с кремниевыми СЭ со сравнительной узкой шириной запрещенной зоны ($E_g = 1.12$ эВ) для взаимного дополнения спектров поглощения. При этом принято подразделять такие тандемные СЭ на двухконтактные (Two-Terminal – 2Т) и четырехконтактные (Four-Terminal – 4Т) [7–13]. Первые представляют собой класс тандемных СЭ, в котором верхний перовскитный и нижний кремниевый элементы монолитно

соединены между собой и имеют на выходе два электрических контакта. Во втором случае отдельные СЭ соединены механически и каждый из них снабжен независимыми электрическими контактами.

По теоретическим оценкам эффективность tandemных СЭ может составлять более 30% при обеспечении нулевых потерь на оптическое отражение [14,15]. Для преодоления проблем, связанных с отражением, на фронтальной поверхности кремниевых подложек формируют текстуру, состоящую из массива пирамидок или канавок микронного размера [16–19]. Снижение доли отраженного света обеспечивается тем, что лучи, первоначально отразившиеся от микротекстурированной поверхности, все же проникают в среду при последующих переотражениях с боковой поверхности пирамидок. Кроме того, создаются условия, при которых прошедший луч может отклоняться от нормали, что ведет к эффекту запутывания прошедшего света (light trapping).

Исследования показывают, что для достижения наименьшей величины отражения кремниевых подложек, наиболее эффективным решением является применение нанотекстурированных поверхностей, в частности, из черного кремния (black silicon, b-Si) [20–26]. Структурно b-Si имеет игольчатую поверхность в виде закругленных в вершинах конусообразных выступов или бугорков высотой 0.3–10 мкм и диаметром менее 1.0 мкм. Низкая отражательная способность b-Si связана с образованием выступами так называемой «эффективной среды», внутри которой отсутствует четкая граница и как следствие достигается непрерывное изменение показателя преломления, что уменьшает отражение Френеля. Иными словами, свет распространяется через слой b-Si так же, как если бы он распространялся через среду с непрерывно меняющейся эффективной диэлектрической проницаемостью.

По всем параметрам (технология, стоимость, характеристики) нанотекстурированная поверхность из b-Si превосходит поверхность с пирамидальной текстурой микронного размера и интенсивно исследуется для применения в кремниевых СЭ промышленного назначения. Однако этот материал в кремниевых-перовскитных СЭ до сих пор еще не опробован.

В настоящей работе для оценки технологической возможности применения b-Si в качестве антиотражающей поверхности кремниевых-перовскитных СЭ приготовлены соответствующие tandemные образцы и исследованы их морфология, структурные и оптические свойства.

2. Экспериментальная часть

Были изготовлены экспериментальные образцы кремниевых-перовскитных структур, состоящие из кремниевой подложки с нанотекстурированной фронтальной поверхностью из b-Si, слоев диоксида титана (TiO_2) и перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (рис. 1). Отметим, что TiO_2 характеризуется необходимым расположением энергетических зон, отличными оптоэлектронными свойствами и высокой стабильностью, а металлоорганический галогенидный перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ обладает высоким оптическим поглощением в видимой области спектра, и большой диффузионной длиной носителей заряда [1–4,17,27,28]. Они широко используются в кремниевых-перовскитных СЭ в качестве электронного

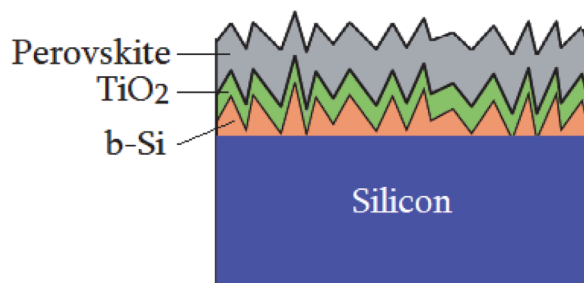


Рис.1. Структура экспериментальных образцов.

транспортного и фотоактивного слоев соответственно. Для сравнения также были изготовлены аналогичные образцы без нанотекстурированной фронтальной поверхности из b-Si.

Использовались подложки монокристаллического кремния n-типа, легированного фосфором и толщиной 400 мкм. Подложки обезжиривались в плавиковой кислоте, промывались в деионизированной воде, затем травились 10 мин в смеси $\text{H}_2(\text{SiF}_6)$ и этилового спирта, после чего тщательно промывались в деионизированной воде.

Слой b-Si сформировали методом реактивного ионного травления (Reactive Ion Etching) на поверхности подложек на модернизированной установке «Плазма 150» в среде газовой смеси SF_6/O_2 . 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_6 составлял $75 \text{ см}^3/\text{мин}$, а расход O_2 – $40 \text{ см}^3/\text{мин}$. Продолжительность травления составляла 10 мин.

Пленки TiO_2 толщиной 30 нм осаждались методом атомно-слоевого осаждения (Atomic Layer Deposition – ALD) при температуре 300°C на установке PICOSUNTM R-200 Advanced ALD System. Применялся стандартный цикл ALD: импульс паров летучего предшественника металла; продувка реакционной камеры инертным газом (азот чистотой 99.999%); импульс паров источника кислорода; продувка. В качестве предшественника использовали тетрахлорид титана (TiCl_4).

Осаждение слоя перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ проводилось в вакуумной установке ВУП-4 методом термического испарения из двух кварцевых тиглей в квазизамкнутом объеме. В качестве материала прекурсоров перовскита использовались неорганический йодид свинца (PbI_2) и органический хлорид метиламмония ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$). После осаждения для обеспечения полной кристаллизации слой перовскита подвергался отжигу в воздухе при 100°C в течение 60 мин. Толщина слоя составляла 200 нм.

Морфология поверхности образцов была изучена методом атомно-силовой микроскопии (Atomic Force Microscopy – AFM) при использовании Solver Pro (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме. Анализ полученных данных был выполнен при помощи специализированного программного комплекса Gwyddion, позволяющего рассчитать среднее арифметическое отклонение всех точек профиля шероховатости от средней линии на длине оценки

(субшероховатость), а также количество, среднюю высоту, диаметр и распределение по размеру отдельных структурных образований (зерен). Структурные свойства полученных образцов были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (Scanning Electron Microscope - SEM) JEOL JSM-6700F при напряжении 5 кВ. Структурно-фазовая диагностика слоя перовскита проводилась методом рентгеновской дифракции с использованием минидифрактометра MD-10 с возбуждающим CoKa-излучением (1.54178 Å).

Измерение полной (одновременно диффузного и зеркального) отражательной способности поверхностей образцов проводилось на спектрофотометре UV-3101PC с интегрирующей сферой в диапазоне длин волн $\lambda=300\text{--}1200$ нм. В качестве эталона отражения использовался BaSO₄. Шаг изменения длины волны составлял 5 нм, погрешность измерения – 5%. На основе результатов измерений определяли средневзвешенный коэффициент отражения (Weighted Average Reflection – WAR) в диапазоне длин волн $\lambda_1 - \lambda_2$ по формуле

$$\text{WAR}(\lambda) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R(\lambda)S(\lambda)d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda)d\lambda},$$

где $R(\lambda)$ и $S(\lambda)$ зависящие от длины волны коэффициент отражения и поток фотонов соответственно.

3. Результаты и их обсуждение

На рис.2 представлены типичные SEM микрофотографии поперечного сечения и поверхности слоя b-Si. Видно, что b-Si состоит из четко выраженных конусообразных выступов, имеющих достаточно резкую границу раздела с монокристаллической кремниевой подложкой. Выступы расположены неупорядоченно с небольшими зазорами между ними (меньше 100 нм). Средняя высота выступов составляет 550 нм, диаметр основания находится в диапазоне от 70 до 120 нм.

В результате осаждения слоев TiO₂ и перовскита заметное искажение первоначальной формы выступов b-Si не наблюдается, что заметно в SEM микрофотографиях поперечного сечения образцов после последовательного формирования этих слоев (рис.3).

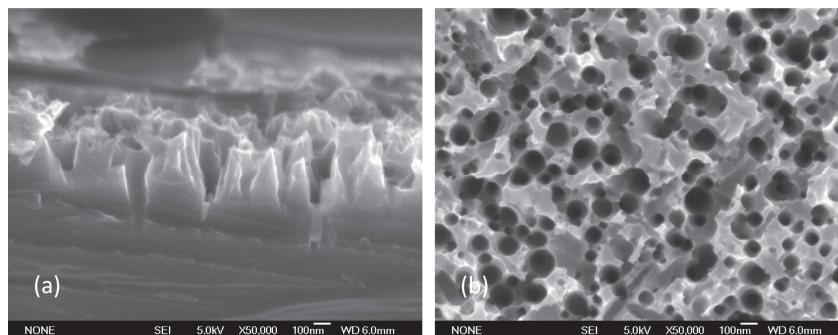


Рис.2. SEM микрофотографии поперечного сечения (а) и поверхности (б) слоя b-Si.

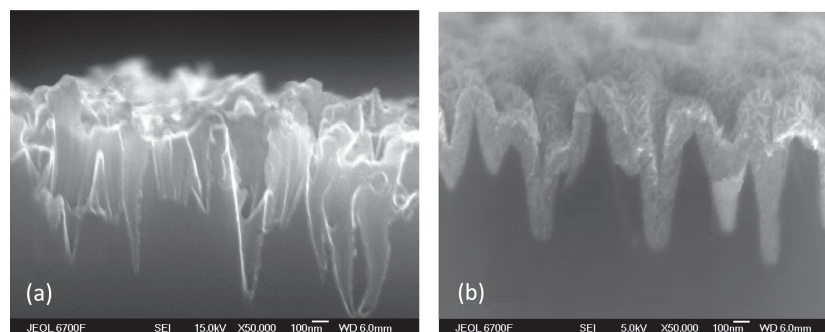


Рис.3. SEM микрофотографии поперечного сечения образцов после последовательного формирования слоев TiO_2 (a) и перовскита (b).

Как видно из рис.3, тонкая пленка TiO_2 покрывает поверхность b-Si сплошным слоем с высокой степени конформности и равномерности (на рис.3a пленка проявляется в виде тонкой светлой полоски на выступах). Слой перовскита без видимых пор и пустот почти полностью заполняет пространство между выступов b-Si (рис.3b). Важно отметить, что антиотражающая нанотекстура b-Si передается к поверхности слоя перовскита, хотя перепад по высоте выступов уменьшается почти вдвое.

Визуально свежие слои перовскита определяются как тонкие пленки темно-коричневого цвета. На рис.4 приведены обработанные программным комплексом Gwyddion типичные AFM изображения (топография, фазовый контраст, маркировка зерен) поверхности перовскита, область сканирования составляла 2×2 мкм.

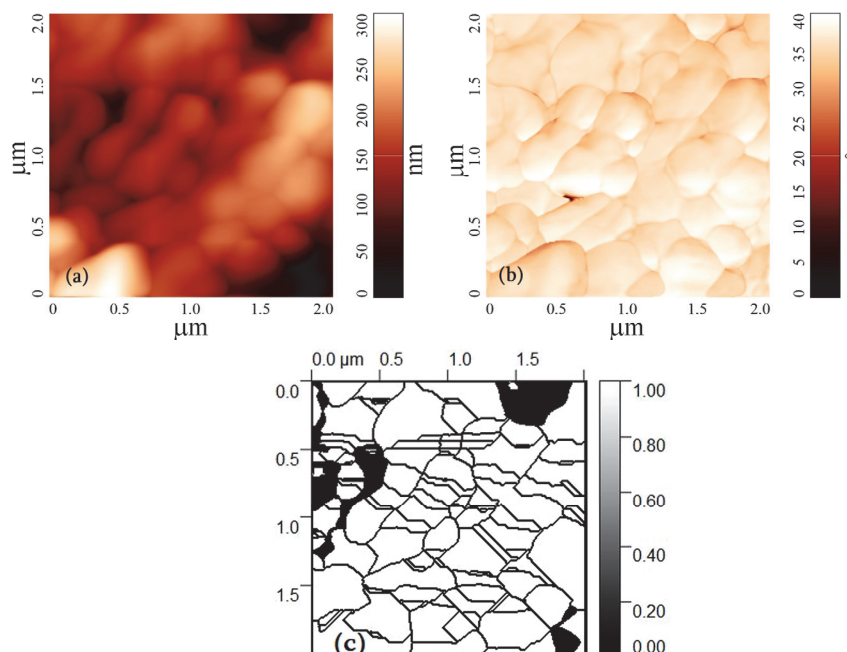


Рис.4. AFM изображения поверхности перовскита: а – топография, б – фазовый контраст, с – маркировка зерен.

Как следует из рис.4, слой перовскита образован равномерно распределенными зернами сферической формы с четкими границами между ними. На поверхности $\text{TiO}_2/\text{b-Si}$ образуется плотный слой перовскита с характерным размером зерен 170 нм при субшероховатости 68 нм. Для сравнения отметим, что субшероховатость слоя перовскита на полированную поверхность кремния или стекла не превышает 7 нм [27]. Синтезированные слои имели высокую адгезию к поверхности подложек.

На рис.5 представлена рентгеновская дифрактограмма слоя перовскита. Наблюдаются сильные дифракционные пики при 28.50° и 31.94° , которые отвечают плоскостям кристалла перовскита (220) и (310) соответственно и указывают на высокую кристалличность структуры. Также отсутствуют дополнительные пики, принадлежащие прекурсорам перовскита, что свидетельствует о полной конвертации прекурсоров в перовскит.

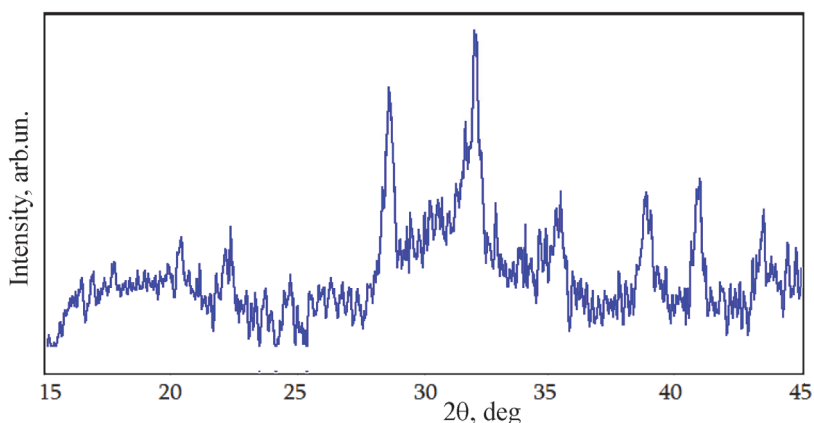


Рис.5. Рентгеновская дифрактограмма слоя перовскита.

Одним из наиболее существенных факторов, оказывающих влияние на фотовольтаические свойства кремниево-перовскитных структур, является морфология фотоактивного слоя перовскита. Важно, чтобы его поверхность представляла собой сплошное и однородное покрытие без каких-либо дефектов в виде проколов и кратеров. В противном случае на дефектных участках перовскита будут образовываться прямые контакты между электрон-транспортным и дырочно-транспортным слоями, которые, в свою очередь, приведут к появлению токов утечки. Кроме того, однородная морфология поверхности фотоактивного слоя способствует увеличению числа поглощенных фотонов и, следовательно, более эффективной генерации зарядов. Исходя из результатов исследований можем констатировать, что наличие слоя b-Si не препятствует формированию качественного по структуре и фазовому составу слоя перовскита.

На рис. 6 представлен спектр полного оптического отражения поверхностей изготовленных кремниево-перовскитных структур с и без слоя b-Si . Для сравнения там же приведен спектр отражения полированной подложки монокристаллического кремния.

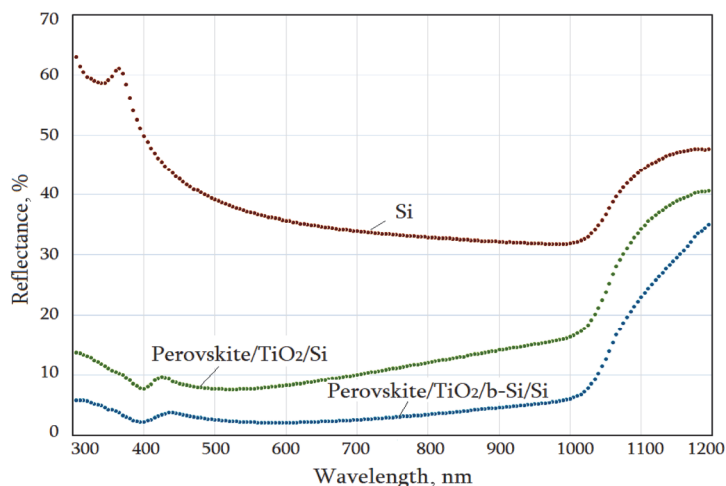


Рис.6. Спектры отражения полированной подложки кремния (Si), кремниево-перовскитных структур с и без слоя из b-Si (соответственно Perovskite/TiO₂/b-Si/Si и Perovskite/TiO₂/Si).

Средневзвешенный коэффициент отражения подложки монокристаллического кремния в видимой и ближней ИК областях спектра ($\lambda=400\text{--}1000$ нм) составляет 34%. Эта величина резко увеличивается в ближней УФ области – $\text{WAR} = 53\%$ при $\lambda=300\text{--}400$ нм. Наличие там полосы отражения с максимумом при $\lambda = 370$ нм может быть объяснено оптическим переходом вблизи прямой запрещенной зоны кремния.

Как видно из рис.6, спектры отражения кремниево-перовскитных структур количественно и качественно отличаются от спектра отражения полированной подложки кремния. Коэффициент отражения значительно уменьшается во всем рассматриваемом диапазоне длин волн, причем в ближней УФ области уменьшение полного отражения намного больше. Последнее связано с эффективным поглощением света в перовските за счет относительно широкой запрещенной зоны этого материала. При увеличении длины волны в видимой области спектра наблюдается более ранний подъем коэффициента отражения.

Слой b-Si существенно уменьшает отражение кремниево-перовскитных структур. В частности, для этих образцов $\text{WAR}=3.1\%$ в диапазоне длин волн $\lambda=300\text{--}1000$ нм, что почти в 3 раза меньше, чем отражение от поверхности структур без слоя b-Si. Крайне низкое отражение связано с наличием нанотекстуры как на поверхности слоя перовскита, так и кремниевой подложки. Нанотекстуры приводят к сильным рассеянию и поглощению света в перовските и кремнии, соответственно для ближней УФ и видимой областях спектра.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что нанотекстурированная фронтальная поверхность из b-Si снижает оптические потери, обусловленные отражением на границах раздела образующих слоев кремниево-перовскитных структур.

4. Заключение

Изготовлены и изучены морфология, структурные и оптические свойства кремниево-перовскитных структур, состоящие из кремниевой подложки с фронтальной поверхностью из b-Si, слоев диоксида титана и перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Показано, что нанотекстурированная поверхность кремния не препятствует формированию качественного по структуре и фазовому составу слоя перовскита и способствует к значительному снижению оптических потерь на отражение. Полученные результаты свидетельствуют о технологической возможности и перспективности применения слоев b-Si в tandemных кремниево-перовскитных СЭ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта №21AG-2B011.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.-P. Correa-Baena, M. Saliba, T. Buonassisi, et al., *Science*, **358**(6367), 739 (2017).
2. S. Sahare, H.D. Pham, D. Angmo, et al., *Adv. Energy Mater.*, **11**(42), 2101085 (2021).
3. J.Y. Kim, J.-W. Lee, H.S. Jung, et al., *Chem. Rev.*, **120**(15), 7867 (2020).
4. E.J. Juarez-Perez, M. Haro. *Science*, **368**(6497), 1309 (2020).
5. T. Wu, Z. Qin, Y. Wang, et al., *Nano-Micro Lett.*, **13**, 152 (2021).
6. M. Green, E. Dunlop, J. Hohl Ebinger, et al., *Prog. Photovolt.*, **29**(1), 3 (2021).
7. S. Gu, R. Lin, Q. Han, et al., *Adv. Mater.*, **32**(27), 1907392 (2020).
8. K. Xiao, R. Lin, Q. Han, et al., *Nat. Energy*, **5**(11), 870 (2020).
9. A. Al Ashouri, E. Köhnen, B. Li, et al., *Science*, **370**(6522), 1300 (2020).
10. A. Bett, P. Schulze, K. Winkler, et al., *Prog. Photovolt.*, **28**(2), 99 (2020).
11. M. Haider, J.-L. Yang. *Rare Metals*, **39**, 745 (2020).
12. Y. Hu, L. Song, Y. Chen, W. Huan. *Solar RRL*, **3**(7), 1900080 (2019).
13. Y. Kuang, Y. Ma, D. Zhang, et al., *Nanoscale Res. Lett.*, **15**(213), 1 (2020).
14. F. Sahli, J. Werner, B.A. Kamino, et al., *Nature Mater.*, **17**, 820 (2018).
15. J. Werner, B. Niesen, C. Ballif. *Adv. Mater. Interfaces*, **5**, 1700731 (2018).
16. N. Lal, Y. Dkhissi, Li Wei, H. Qicheng. *Adv. Energy Mat.*, **7**(18), 1602761 (2017).
17. T. Leijtens, K.A. Bush, R. Prasanna, et al., *Nat. Energy*, **3**, 828 (2018).
18. Y. Hou, E. Aydin, M. De Bastian, et al., *Science*, **367**(6482), 1135 (2020).
19. N. Tucher, O. Höhn, M. Narasimha, et al., *Optics Express*, **27**(20), A1419 (2019).
20. M.M. Plakhotnyuk, M. Gaudig, R.S. Davidsen, et al., *J. Appl. Phys.*, **122**, 143101-1 (2017).
21. G.Y. Ayvazyan, M.V. Katkov, M.S. Lebedev, et al., *J. Contemp. Phys.*, **56** (3), 240 (2021).
22. G.Y. Ayvazyan, R.N. Barseghyan, S.A. Minasyan. *Green Energy and Smart Grids*, **69**, 01008 (2018).
23. M.V. Katkov, G.Y. Ayvazyan, M.S. Lebedev, et al., *J. Contemp. Phys.*, **55**(1), 16 (2020).
24. A.A. Elsayed, Y.M. Sabry, F. Marty. *Optics Express*, **26**(10) 13443 (2018).

25. **M. Otto, M. Algasinger, H. Branz, et al.**, Adv. Optical Mater, **3**(2), 147 (2015).
26. **J. Lv, T. Zhang, P. Zhang, et al.**, Nanoscale Res. Lett., **13**, 1 (2018).
27. **Zh. Gevorkian., L. Matevosyan, K. Avjyan, et al.**, Mat. Res. Express, **7**(1), 016408 (2020).
28. **D.L. Kovalenko, A.V. Semchenko, G.Y. Ayvazyan, et al.**, Lecture Notes in Networks and Systems, **101**, 46 (2019).

ՍԵՎ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՇԵՐՏՈՎ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄ-ՊԵՐՈՎՍԿԻՏ
ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՆԵՐԻ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ
ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ

Գ.Ե. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Դ.Լ. ԿՈՎԱԼԵՆԿՈ, Մ.Ս. ԼԵԲԵԴԵՎ,
Լ.Ա. ՄԱԹԵՎՈՍՅԱՆ, Ա.Վ. ՍԵՄՉԵՆԿՈ

Վերլուծվել է սև սիլիցիումի (b-Si) որպես հակաանդրադարձնող մակերևույթ կիրառման տեխնոլոգիական հնարավորությունը տանդեմային սիլիցիում-պերովսկիտ արևային էլեմենտներում: Ուսումնասիրվել են b-Si-ի մակերևույթով սիլիցիումային հարթակից, էլեկտրոնների տեղափոխման տիտանի երկօքսիդի և ֆոտոակտիվ օրգանամետաղային հալոգենային պերովսկիտի շերտերից կազմված սիլիցիում-պերովսկիտ կառուցվածքների օպտիկական և կառուցվածքային հատկությունները: Ցույց է տրվել, որ այս շերտերն առանց ծակոտիների և դատարկությունների, բարձր աստիճանի համաձևությամբ ծածկում են b-Si մակերևույթը: Պատրաստված նմուշները բնութագրվում են ճառագայթման ալիքի երկարությունների լայն տիրույթում անդրադարձման ցածր գործակցով:

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF
SILICON-PEROVSKITE STRUCTURES WITH A BLACK SILICON LAYER

G.Y. AYVAZYAN, D.L. KOVALENKO, M.S. LEBEDEV,
L.A. MATEVOSYAN, A.V. SEMCHENKO

The technological possibility of using black silicon (b-Si) in tandem silicon-perovskite solar cells as an antireflection surface is analyzed. The structural and optical properties of silicon-perovskite structures consist of a silicon substrate with a b-Si surface, an electron transport layer of titanium dioxide, and a photoactive layer of an organometallic halide perovskite are studied. It is shown that these layers without pores and voids cover the surface of b-Si with high conformity. The fabricated samples are characterized by a low reflection coefficient in a wide range of radiation wavelengths.