Исследование влияния облучения потоком электронов на фотоэлектрические свойства солнечных элементов на основе наноструктурированного „черного“ кремния с пассивирующим слоем *n*-GaP

© О.П. Михайлов[1], А.И. Баранов[1], А.А. Максимова[1,2], А.В. Уваров[1], Е.А. Вячеславова[1], А.С. Гудовских[1,2]

[1] Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
[2] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
197376 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: oleg.mikhaylov.00@gmail.com

Поступила в Редакцию 6 мая 2025 г.
В окончательной редакции 30 июня 2025 г.
Принята к публикации 9 июля 2025 г.

Исследованы гетероструктурные солнечные элементы на подложках *p*-Si, легированных B, на поверхности *b*-Si, созданного сухим травлением. В качестве *n*-слоя выступает тонкий слой широкозонного GaP, выращенного атомно-слоевым плазмохимическим осаждением. Было показано, что облучение потоком электронов с энергией 1 МэВ и флюенсом $5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$ приводит к уменьшению плотности тока короткого замыкания с 26.3 до 12.2 мА/см^2, а при $1 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ — до 2.8 мА/см^2. Согласно спектрам квантовой эффективности и спектрам нестационарной спектроскопии глубоких уровней, в объеме Si не происходит существенного ухудшения его свойств. С другой стороны, после облучения на ВАХ появляется перегиб, свидетельствующий о наличии паразитного барьера в структуре, причиной которого является несовершенство металлического контакта к *n*-GaP из-за ухудшения его свойств после облучения.

Ключевые слова: фосфид галия, черный кремний, спектроскопия полной проводимости, нестационарная спектроскопия глубоких уровней.

DOI: 10.61011/FTP.2025.04.61254.8113

В современном мире происходит переход на возобновляемые источники энергии, особенно активно это наблюдается с 2020 года, после которого значительно выросла стоимость электроэнергии. На сегодняшний день наибольший потенциал по производительности и экономической выгоде показывают однопереходные солнечные элементы (СЭ) на основе анизотипного гетероперехода аморфного гидрогенизированного и кристаллического кремния (*a*-Si:H/*c*-Si) [1,2]. Однако эта технология практически достигла своего максимального теоретического кпд, а используемая подложка кремния именно *n*-типа крайне чувствительна к влиянию потока любых частиц из-за образования радиационных дефектов, образующихся при использовании даже на низких орбитах в космосе. По этой причине ученые ищут подходы по повышению выработки энергии за счет уменьшения оптических потерь, связанных с поглощением в эмиттере, а также для уменьшения потерь при разных углах падения солнечного излучения.

С этой целью в последнее время активно исследуются текстурированные поверхности, в частности черный кремний („black silicon“, *b*-Si) [3,4], созданный методом сухого травления с последующим нанесением эмиттера. Ключевым фактором работы с данной технологией является рекомбинация на границе раздела, которая негативно влияет на эффективность. По этой причине исследование пассивации текстурированной поверхности кремния стало ключевым для проектирования высокоэффективных гетероструктурных СЭ на основе *b*-Si. В данном исследовании *b*-Si был получен путем криогенного травления подложки КДБ 1-20 на установке „Oxford PlasmaLab System 100 ICP 380“. Травление производилось в течение 380 с, при температуре $-150\,^\circ$C, в результате этого был получен однородный массив нановолокон с высотой 1.4 мкм. Для создания эмиттера в данной работе был выбран GaP, так как гетеропереход *n*-GaP/*p*-Si может быть создан путем атомно-слоевого осаждения, а, согласно литературе, подложки *p*-типа, более стойкие к космическому облучению [5,6]. Для исследования свойств границы раздела одними из наиболее распространенных и эффективных являются емкостные измерения, которые помогут выявить наличие дефектов, влияющих на безызлучательную рекомбинацию.

В данной работе исследованы гетероструктурные СЭ. Образцы получены на подложке *p*-Si, легированной бором (удельное сопротивление $1-20$ Ом $\cdot$ см), путем осаждения тонкого слоя широкозонного полупроводника *n*-GaP. Слой GaP должен за счет большого разрыва валентных зон ограничивать транспорт дырок, образующихся в Si, а также за счет малого разрыва зон проводимости обеспечить эффективный транспорт электронов через границу в зоне проводимости. Пленки

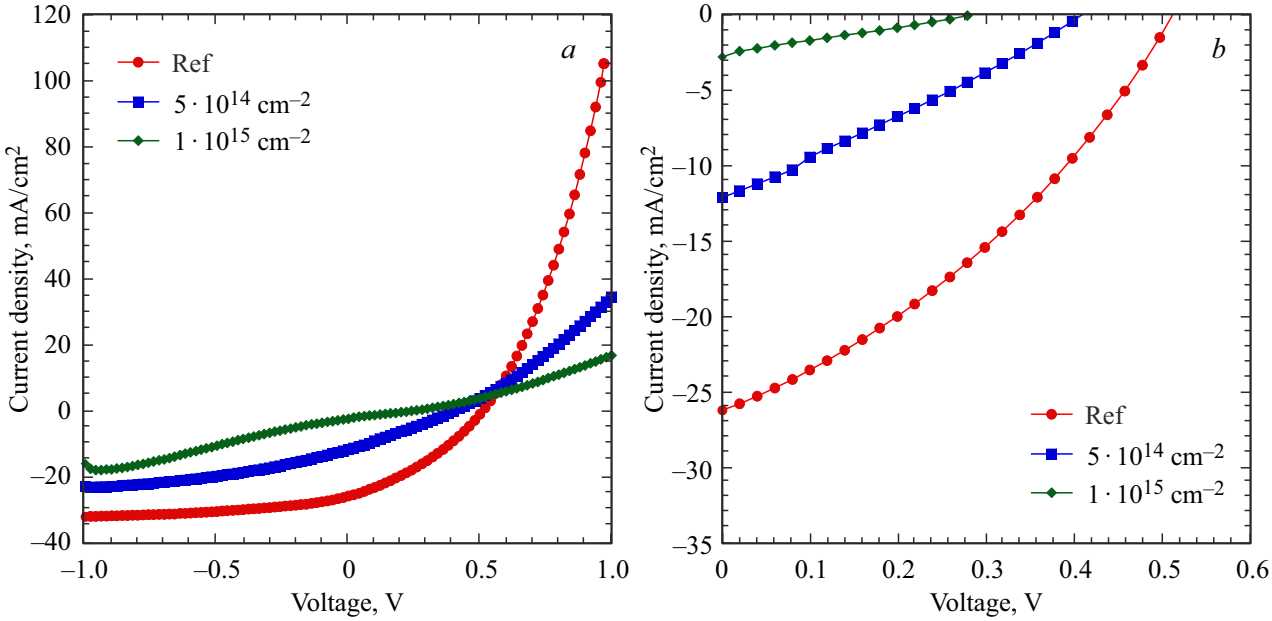

Рис. 1. Вольт-амперная характеристика (*a*) и 4 квадрант вольт-амперной характеристики (*b*) образцов, облученных электронами с энергией 1 МэВ и флюенсами $5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$ и $1 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$, а также исходные образцы.

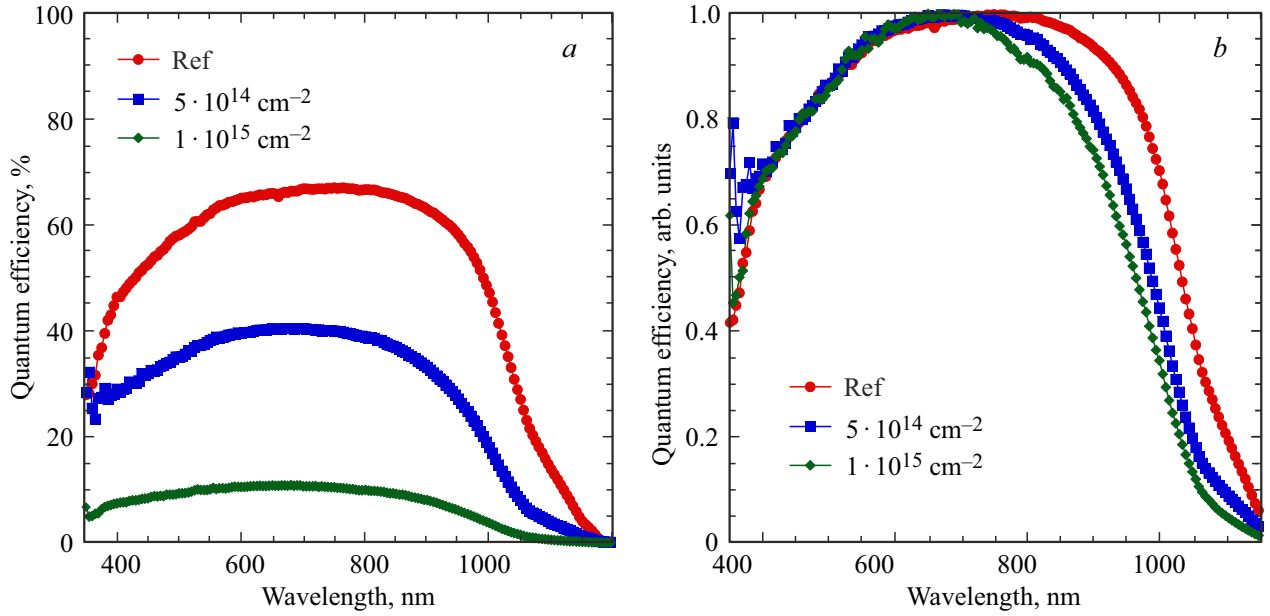

Рис. 2. Измеренные (*a*) и нормированные (*b*) спектры внешней квантовой эффективности исследуемых образцов *n*-GaP/*p*-Si.

GaP толщиной 50 нм наносились методом плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения на установке Oxford PlasmaLab System 100 PECVD в течение 800 циклов при температуре 380 °C с использованием триметилгаллия и фосфина, а также дополнительного потока силана. Нижний контакт был выполнен из алюминия, который был отожжен при 700 °C, кроме того, отжиг способствовал активации примеси кремния в GaP для создания *n*-типа проводимости. Верхний контакт выполнен из серебра, нанесенного методом вакуумного термического напыления в установке Auto 500 RF Boc Edwards. Далее некоторые образцы были облучены потоком электронов с энергией 1 МэВ и флюенсами $5 \cdot 10^{14}$см$^{-2}$ и $1 \cdot 10^{15}$см$^{-2}$. Данные флюенсы подобраны в расчете на использование на низких околоземных орбитах. Вольт-амперные характеристики и спектры квантовой эффективности были измерены в образцах до и после облучения, а также были проведены исследования с помощью нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ) на образцах. Это эффективный метод

исследования дефектных уровней в полупроводниковых приборах и гетеропереходах. Метод основан на измерении релаксации емкости области пространственного заряда после заполнения ее импульсом напряжения смещения. Скорость релаксации емкости определяется скоростью эмиссии носителей заряда с возможных глубоких уровней в запрещенной зоне полупроводника, которая в свою очередь зависит от температуры. Емкостная спектроскопия переходных процессов на глубоких уровнях проводилась с использованием автоматизированной установки на базе емкостного моста Boonton-7200B в диапазоне температур 78–300 K в гелиевом криостате Janis CCS-400H/204. Установка позволяет подавать напряжение смещения с различной амплитудой, все измерения проводились в среде LabView.

На рис. 1 показаны ВАХ образцов *n*-GaP/*p*-*b*-Si до и после облучения электронами с вышеописанными энергией и флюенсами, при освещении спектром излучения AM1.5G при температуре 25 °C.

Анализируя рис. 1, *a* и *b*, можно заметить корреляцию вольт-амперной характеристики в зависимости от флюенса облучения. В случае с флюенсом $5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$ ток короткого замыкания уменьшается на 54 %, до 12.2 мА/см^2 относительно исходных 26.3 мА/см^2. С флюенсом $1 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ ток короткого замыкания снижается на 89 %, до 2.8 мА/см^2. Также заметно падение напряжения холостого хода относительно исходных 520 мВ, в случае флюенса $5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$ до 420 мВ, а при $1 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ до 280 мВ. Рассматривая форму кривых вольт-амперной характеристики на рис. 1, *b*, очевидно, что фактор заполнения уменьшается, что связано с отклонением поведения ВАХ облученных образцов от экспоненциального. Особенно это становится заметным на рис. 1, *a*, где, в частности, при флюенсе $1 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ возникает перегиб на кривой ВАХ. Деградация ВАХ может быть связана с несколькими причинами: ухудшение свойств слоя GaP, появление центров рекомбинации на границе серебра и GaP, на интерфейсе гетероперехода *n*-GaP/*p*-*b*-Si, формирование центров в объеме подложки кремния.

На величину тока короткого замыкания оказывает влияние спектр квантовой эффективности, который был измерен при 0 В в диапазоне длин волн от 350 до 1200 нм (рис. 2).

Проводя анализ полученного графика, можно увидеть практически равномерное падение величины внешней квантовой эффективности (ВКЭ) во всем спектре длин волн для облученных образцов: для флюенса $5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$ в ~ 2 раза относительно исходого, а для флюенса $1 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ в 7 раз. Однако если нормировать спектры квантовой эффективности, можно заметить незначительное изменение характеристик только в длинноволновой области спектра от 800 до 1200 нм, в то время как в коротковолновой области кривые практически совпадают. Такое равномерное уменьшение ВКЭ для всего диапазона может свидетельствовать о том, что, вероятно, облучение приводит к ухудшению

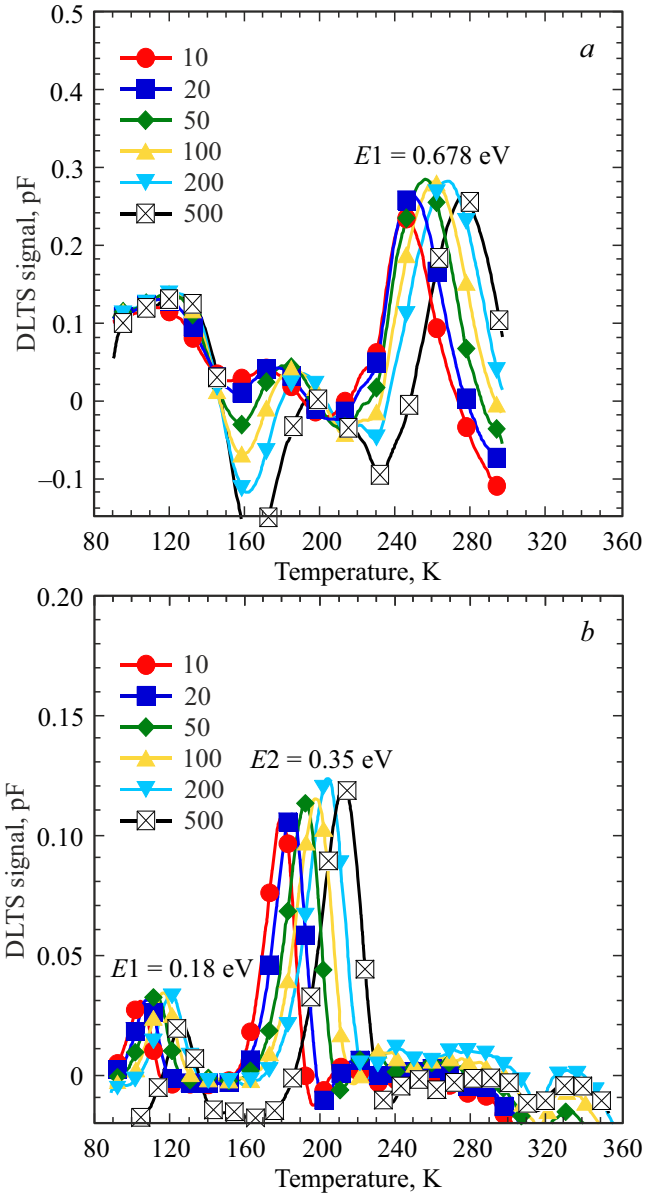

Рис. 3. График НСГУ спектра для исходного образца (*a*) и для образца, облученного электронами с энергией 1 МэВ при флюенсе $5 \cdot 10^{14}$см$^{-2}$ (*b*). Измерения проводились при $V_{\text{init}} = -2$ В, $V_{\text{pulse}} = 2$ В.

свойств структуры в общем вне зависимости от длины волны, что может наблюдаться, если происходит деградация слоя GaP, его контакта с серебром, появление паразитных токов утечки. Иными словами, в случае формирования центров безызлучательной рекомбинации вблизи поверхности кремния или формирования дополнительных поверхностных состояний на границе GaP/*p*-Si это привело бы к ощутимому падению ВКЭ в коротковолновой области, где эффективно поглощаются фотоны с высокой энергией. С другой стороны, при образовании огромного числа дефектов в объеме кремния это вызвало бы неравномерное падение в длинноволновой области из-за уменьшения времени жизни

в подложке. Такое падение ВКЭ наблюдалось в предыдущих работах с образцами на основе анизотипного гетероперехода *p-a*-Si/*i-a*-Si/*n-c*-Si [7] и характерно для *n*-Si. Таким образом, из поведения ВАХ и ВКЭ можно заключить, что облучение электронами не приводит к существенной деградации свойств подложки кремния в объеме и приповерхностной области подложки.

Для проверки этого факта была использована НСГУ, которая позволяет обнаруживать дефекты в объеме кремния. На рис. 3 для разных временны́х окон показаны спектры НСГУ, полученные при следующих параметрах.

При анализе графиков был сделан вывод о том, что после облучения не наблюдается увеличение концентрации дефектов в структуре. Также были найдены дефекты с энергиями активации $E1 = 0.18$ эВ и $E2 = 0.35$ эВ, концентрация этих дефектов не превышает 10^{12} см$^{-3}$. В результате не наблюдается серьезных различий в объемных свойствах кремния после облучения, поэтому к деградации поведения ВАХ приводит несовершенство металлического контакта к *n*-GaP и ухудшение свойств слоя после облучения. Поэтому дальнейшие работы будут направлены на оптимизацию слоев серебра и *n*-GaP.

Таким образом, в работе исследовано влияние облучения электронов на фотоэлектрические свойства фотопреобразовательных гетероструктур *n*-GaP/*p*-Si, полученных на поверхности черного кремния. Исходный образец обладал $J_{shc} = 26.3$ мА/см^2 и $V_{id} = 520$ мВ, после облучения $5 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$ параметры уменьшились до 12.2 мА/см^2 и 420 мВ соответственно, а при $1 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ до 2.8 мА/см^2 и 280 мВ. Согласно спектрам квантовой эффективности, испытывающим монотонное падение с увеличением флюенса на всех длинах волн, и спектрам НСГУ, измеренным в глубине подложки, в объеме кремния не происходит существенного ухудшения его свойств. Напротив, после облучения на ВАХ появляется перегиб, свидетельствующий о наличии паразитного барьера в структуре, причиной которого является несовершенство металлического контакта к *n*-GaP из-за ухудшения его свойств после облучения.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 24-79-10275 https://rscf.ru/prjcard_int?24-79-10275

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Y. Liu, Y. Li, Y. Wu, G. Yang, L. Mazzarella, P. Procel-Moya, A. Tamboli, K. Weber, M. Boccard, O. Isabella, X. Yang, B. Sun. Mater. Sci. Eng. R: Reports, **142**, 100579 (2020). DOI: 10.1016/j.mser.2020.100579

[2] S. De Wolf, A. Descoeudres, Z.C. Holman, C. Ballif. Green, **2**, 7 (2012). DOI: 10.1515/green-2011-0018

[3] E.A. Vyacheslavova, A.V. Uvarov, A.A. Maksimova, A.I. Baranov, A.S. Gudovskikh. St. Petersburg State Polytechnical University J. Phys. and Math., **16** (3.1), 434 (2023). DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.163.179

[4] M. Mews, C. Leendertz, M. Algasinger, S. Koynov, L. Korte. Phys. Status Solidi: Rapid Res. Lett., **8** (10), 831 (2014). DOI: 10.1002/pssr.201409327

[5] M. Yamaguchi, K.-H. Lee, K. Araki, N. Kojima, Y. Okuno, M. Imaizumi. Progr. Photovolt.: Res. Appl., **29** (1), 98 (2021). DOI: https://doi.org/10.1002/pip.3346

[6] Sh.B. Utamuradova, E.I. Terukov, O.K. Ataboev, I.E. Panaiotti, R.R. Kabulov, A.V. Troshin. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **560**, 165630 (2025). https://doi.org/10.1016/j.nimb.2025.165630

[7] O.P. Mikhaylov, A.I. Baranov, A.V. Uvarov, A.A. Maksimova, E.A. Vyacheslavova, A.S. Gudovskikh, M.Z. Shvarts, E.I. Terukov. St. Petersburg State Polytechnical University J. Phys. and Math., **17** (3.2), 251 (2024). DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.173.250

Редактор Г.А. Оганесян

Capacitance studies of solar cells based on nanostructured „black“ silicon with a passivating *n*-GaP layer

O.P. Mikhaylov[1], *A.I. Baranov*[1], *A.A. Maksimova*[1,2], *A.V. Uvarov*[1], *E.A. Vyacheslavova*[1], *A.S. Gudovskikh*[1,2]

[1] Alferov University,
194021 St. Petersburg, Russia
[2] St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia

Abstract The study investigated heterostructure solar cells based on *p*-Si substrates doped with B, featuring a *b*-Si surface created by dry etching. The *n*-layer consisted of a thin film of wide-bandgap GaP grown by plasma-assisted atomic layer deposition. It was demonstrated that irradiation with a 1 MeV electron beam at a fluence of $5 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} reduced the short-circuit current density from 26.3 to 12.2 mA/cm^2, and at $1 \cdot 10^{15}$cm^{-2}, it further decreased to 2.8 mA/cm^2. According to quantum efficiency spectra and deep-level transient spectroscopy data, no significant degradation of the bulk silicon properties was observed. However, after irradiation, a kink appeared in the current-voltage characteristics, indicating the presence of a parasitic barrier in the structure. This barrier is attributed to the degradation of the metallic contact to *n*-GaP due to irradiation-induced damage.