В диссертационный совет АУ 02.01,
созданный на базе федерального государственного
бюджетного учреждения высшего образования и науки
«Санкт-Петербургский национальный исследовательский
Академический университет имени Ж.И. Алферова
Российской академии наук»

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора технических наук, доцента, заведующего кафедрой «Физика и фотоника» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Середина Бориса Михайловича

на диссертационную работу Вячеславовой Екатерины Александровны

на тему «Формирование и свойства гетероструктурных фотоэлектрических преобразователей солнечного излучения на основе наноструктурированного кремния», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 – физика полупроводников

Актуальность диссертационной работы

На сегодняшний день кремниевые солнечные элементы занимают лидирующие позиции в наземной фотоэнергетике, а также находят новое применение в космической отрасли, что обусловлено острой потребностью в экономически эффективных солнечных элементах для массового производства коммерческих спутников. В настоящее время одним из ключевых требований к эффективному солнечному элементу является низкий коэффициент отражения поверхности, позволяющий уменьшить оптические потери. Традиционные способы снижения оптических потерь заключаются в применении антиотражающих покрытий и формировании текстурированной поверхности в виде пирамидальных микроструктур на поверхности кремния. Однако эти подходы обеспечивают низкое отражение в достаточно ограниченном спектральном диапазоне, расширение которого требует применения многослойных систем. Но главным недостатком такого подхода является сильная зависимость коэффициента отражения от угла падения солнечного излучения, так как большинство модулей фиксируется под постоянным углом без систем слежения за солнцем. В последние десять лет идет активное развитие применения наноструктурированного кремния, в частности, черного кремния (black silicon,

b-Si), поверхность которого уменьшает отражение как в широком диапазоне длин волн, так и при разных углах падения излучения.

Однако при этом возникают две важные технологические задачи. Во-первых, создание самой поверхности черного кремния с необходимыми свойствами (коэффициент отражения менее 5% в широком диапазоне длин волн) без ухудшения при этом времени жизни в подложке кремния, например, из-за воздействия плазмы при сухом травлении. Во-вторых, пассивация развитой поверхности черного кремния и создание эмиттера на ней путем осаждения слоев различных составов, в частности, аморфного кремния либо A3B5 полупроводников. Таким образом, существует значительный запрос на изучение физики обоих процессов, что и было сделано в текущей работе, поэтому тема и результаты диссертационной работы Е.А. Вячеславовой несомненно являются **актуальными**.

Целью работы является формирование гетероструктурных фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии на основе наноструктурированного кремния и исследование их фотоэлектрических свойств.

Новизна исследований и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, состоит в следующем.

1. Впервые исследовано влияние добавки аргона в газовую смесь SF_6/O_2 при криогенном травлении. Показано, что введение Ar позволяет получать конусообразную форму наноструктур кремния, необходимую для достижения более эффективной пассивации поверхности. При использовании аргон-содержащей плазмы время жизни неосновных носителей заряда в объеме кремния сохраняется на уровне 0,7 мс, как и для процесса без добавки Ar.
2. Получены новые данные о влиянии толщины собственного (i)a-Si:H слоя, осажденного на наноструктуры b-Si, на время жизни носителей заряда. Установлено, что пассивация (i)a-Si:H слоем позволяет достичь времени жизни неосновных носителей заряда в кремнии 0,75 мс и сохранить его на уровне 0,25 мс после последующего осаждения легированного слоя (p)a-Si:H.
3. Впервые сформирован гетероструктурный солнечный элемент (p)a-Si:H/(n)b-Si, демонстрирующий значение напряжения холостого хода 0,66 В.
4. Впервые сформирован гетероструктурный солнечный элемент (n)GaP/(p)b-Si, обладающий повышенной фоточувствительностью в коротковолновой области спектра за счет снижения потерь на поглощение.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем.

1. Предложена технология создания черного кремния на кремниевых пластинах диаметром 100 мм с кристаллографической ориентацией (100) методом криогенного

травления с добавлением потока Ar в газовую смесь SF_6/O_2, что обеспечивает конусообразную форму наноструктур и не оказывает негативного влияния на фотоэлектрические свойства. Разработан режим травления через слой резиста PMGI, обеспечивающий формирование черного кремния на кремниевых пластинах (100), прошедших процедуру жидкостной химической обработки для удаления нарушенного при резке слоя.

2. Определены условия формирования структур черного кремния, демонстрирующих слабую зависимость полной отражательной способности от угла падения светового пучка (±65°) и длины волны в спектральном диапазоне 450–1000 нм.

3. Разработана автоматизированная методика определения площади поверхности кремния с конусообразными структурами на основе изображений РЭМ, показывающих увеличение площади в 5–10 раз по сравнению с планарной поверхностью.

4. На основе моделирования гетероперехода (p)a-Si:H/(n)b-Si выявлены обусловленные развитой морфологией поверхности особенности распределения свободных носителей заряда и профиля электростатического потенциала, определяющего изгиб энергетических зон.

5. Создан гетероструктурный солнечный элемент (p)a-Si:H/(n)b-Si, демонстрирующий значение напряжения холостого хода 0,66 В.

6. Предложен новый подход по формированию гетероперехода (n)GaP/(p)b-Si с применением низкотемпературной конформной технологии плазмохимического атомно-слоевого осаждения.

7. Создан гетероструктурный солнечный элемент (n)GaP/(p)b-Si, обладающий повышенной фоточувствительностью в диапазоне коротких длин волн за счет снижения потерь на поглощение.

Обоснованность научных положений, выводов и заключений подтверждается приведенными в главах 3–5 результатами теоретических и экспериментальных исследований.

Достоверность полученных результатов, приведенных в диссертации, подтверждается использованием широкого спектра экспериментальных методов для создания образцов (сухое криогенное травление с индуктивно-связанной плазмой, плазменно-стимулированное химическое осаждение из газовой фазы, вакуумное напыление) и их исследование различными методиками (спектры полного отражения, растровая электронная микроскопия, вольт-амперные характеристики, спектры квантовой эффективности, спектроскопия полной проводимости), согласованностью их измерений между собой, сопоставлением с результатами моделирования в средах AFORS-HET и

COMSOL Multiphysics и литературными данными, полученными другими исследователями при изучении и анализе кремниевых наноструктур. Результаты работы прошли апробацию на российских и международных конференциях. Основные научные результаты диссертации опубликованы в 7 статьях в научных журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и/или Scopus (из них 4 — в изданиях из Перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России).

Структура и содержание диссертационной работы

Диссертационная работа Е.А. Вячеславовой состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 142 наименований. Общий объем работы составляет 154 страницы и содержит 73 рисунка и 16 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и задачи работы, раскрыты научная новизна и практическая значимость, сформулированы научные положения, выносимые на защиту, их достоверность и личный вклад соискателя.

В первой главе кратко рассмотрены методы получения монокристаллического кремния: Чохральского и зонной плавки. Далее проведен обзор создания однопереходных солнечных элементов на подложках кремния с различной структурой. Представлены наиболее распространенные на сегодняшний день архитектуры: на основе кремниевого гомоперехода (PERC, PERT, TOPCon) и гетероперехода с аморфным кремнием (HJT). Дальнейшее повышение их КПД приводит к значительному усложнению технологии производства и увеличению стоимости. Большинство промышленных солнечных элементов создаются на подложках кремния с пирамидальной поверхностью, которая не обеспечивает оптимальной производительности при произвольных углах падения солнечного излучения, а, кроме того, необходимость использования антиотражающих покрытий приводит к недостаточно эффективному подавлению оптических потерь. Именно это расхождение обуславливает интерес к наноструктурированному черному кремнию.

Во второй главе представлен обзор основных современных методов (металл-стимулированное химическое травление, лазерное текстурирование, плазмохимическое травление) получения наноструктурированного черного кремния и проведен их сравнительный анализ. Криогенное сухое травление позволяет формировать наноструктуры без использования литографии, минимизирует плазменно-индуцированное повреждение приповерхностного слоя, обеспечивает контроль морфологии и масштабируемость. Преимуществом работы является детальное описание физико-химических основ процесса сухого травления кремния, позволяющего понять степень

влияния различных параметров на скорость и характер травления. Проанализировано влияние исходных характеристик подложки (уровня легирования, шероховатости) на процесс травления, а также подробно описано криогенное травление кремния в среде SF_6/O_2. В главе рассмотрены методы плазмохимического осаждения из газовой фазы и атомно-слоевого осаждения для пассивации черного кремния и создания солнечных элементов на нем.

В третьей главе представлены результаты по формированию наноструктурированной поверхности методом криогенного травления с индуктивно-связанной плазмой на шероховатой и полированной поверхности кремния. Показано, что исходная морфология и шероховатость подложки определяют характер протекания микромаскирования и, следовательно, морфологию формируемого черного кремния. Дополнительно исследовано влияние добавки потока аргона в рабочую газовую смесь SF_6/O_2 на образование наноструктур. Автором показано, что добавление аргона в газовую смесь SF_6/O_2 обеспечивает конусообразную форму структур черного кремния, при этом не оказывает негативного влияния на фотоэлектрические свойства. После травления не было обнаружено ни нанопористости, ни аморфизации кремния, ни других структурных дефектов, в том числе методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней, а эффективное время жизни неосновных носителей заряда в объеме кремния сохраняется на уровне 0,7 мс, как и для процесса без добавки аргона. Автором разработан режим сухого травления через слой PMGI, обеспечивающий формирование черного кремния на пластинах (100) диаметром 100 мм, прошедших процедуру жидкостной химической обработки для удаления нарушенного при резке слоя. Полученные структуры черного кремния демонстрируют слабую зависимость полной отражательной способности от угла падения светового пучка (±65°) и длины волны в спектральном диапазоне 450–1000 нм.

Четвертая глава посвящена формированию солнечных элементов на основе гетероперехода между аморфным гидрогенизированным кремнием и черным кремнием (a-Si:H/b-Si). Поверхность черного кремния была пассивирована путем нанесения слоя собственной проводимости (i)a-Si:H, где варьировалось время осаждения от 40 до 320 с, с последующим осаждением легированного слоя (p)a-Si:H для формирования эмиттера. Автором показано, что наблюдаемый рост напряжения холостого хода при увеличении времени осаждения объясняется уменьшением плотности поверхностных состояний на гетерогранице (i)a-Si:H/b-Si, которое было оценено методом спектроскопии полной проводимости. Моделирование в средах AFORS-HET и COMSOL Multiphysics позволило рассчитать зонную диаграмму исследуемой структуры на черном кремнии с учетом обнаруженных дефектов и объяснить наблюдаемое поведение характеристик. Показано,

что осаждение нелегированного слоя (i)a-Si:H с толщиной, обеспечивающей полное покрытие наноструктурированной поверхности кремния не менее 5 нм в планарном эквиваленте, позволяет снизить плотность дефектов на границе раздела a-Si:H/b-Si и достичь эффективного времени жизни неосновных носителей заряда в кремнии 0,75 мс, а при нанесении (p)a-Si:H поверх (i)a-Si:H сохранить его на уровне 0,25 мс. Солнечный элемент на основе этого гетероперехода продемонстрировал напряжение холостого хода 0,66 В и плотность тока короткого замыкания 27,5 мА/см^2.

В пятой главе рассматривается подход к формированию эмиттера методом плазмохимического атомно-слоевого осаждения слоя фосфида галлия, легированного кремнием, на подложку кремния p-типа. Выбор GaP связан с малым рассогласованием параметров кристаллической решетки с кремнием и возможностью конформного роста на наноструктурах. Автором продемонстрировано конформное осаждение слоя (n)GaP на наноструктуры b-Si с аспектным отношением не менее 8:1. Гетероструктурный солнечный элемент (n)GaP/(p)b-Si с высотой структур 1,9 мкм без антиотражающего проводящего слоя демонстрирует Vxx = 0,47 В, Jкз = 34,7 мА/см^2 и FF = 54,5%. Установлено, что такой гетероструктурный солнечный элемент обладает повышенной фоточувствительностью по сравнению с гетероструктурным (p)a-Si:H/(n)b-Si в коротковолновой области длин волн (<400 нм) за счет снижения потерь на поглощение и низким коэффициентом полного отражения (<2%) при отсутствии дополнительных антиотражающих покрытий.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Общая оценка диссертационной работы является положительной, так как исследования выполнены по актуальной теме формирования однопереходных солнечных элементов на развитой поверхности черного кремния с применением современных технологических и измерительных методик, с которыми у автора есть опыт работы. В качестве наиболее значимых результатов можно выделить следующие: разработка и оптимизация процесса безмасочного криогенного травления подложек кремния с кристаллографической ориентацией (100); оптимизация времени плазмохимического осаждения пассивирующего (i)a-Si:H слоя на монокристаллическую подложку черного кремния n-типа, что позволило достичь времени жизни носителей заряда 0,75 мс, а после осаждения эмиттерного легированного (p)a-Si:H слоя – 0,25 мс, и создать солнечный элемент на основе этого гетероперехода с Vxx = 0,66 В и Jкз = 27,5 мА/см^2; использование метода плазмохимического атомно-слоевого осаждения для конформного осаждения эмиттерного слоя GaP и формирование гетероструктурного солнечного элемента (n)GaP/(p)b-Si с повышенной фоточувствительностью по сравнению с гетероструктурным солнечным элементом (p)a-Si:H/(n)b-Si в коротковолновой области спектра (<400 нм).

Рекомендуется продолжить работы по оптимизации осаждения эмиттерного слоя (p)a-Si:H и антиотражающего покрытия на основе оксида индия-олова (ITO) для уменьшения деградации времени жизни носителей заряда в подложке кремния. Кроме того, целесообразно оптимизировать формирование контактной сетки с низким контактным сопротивлением к (n)GaP и улучшить уровень пассивации поверхности черного кремния в гетероструктуре (n)GaP/(p)b-Si, например, за счет введения тонких пассивирующих слоев на основе оксидов или нитридов.

Замечания по диссертационной работе:

1. В работе приведены значения коэффициента полного отражения, однако сведения о погрешности их измерения изложены не единообразно. По тексту диссертации (например, стр. 76) указано значение 1,5% с погрешностью ±0,5%, тогда как в первом положении приводится только значение 1,5% без указания интервала неопределенности.
2. Автор исследует солнечные элементы на основе наноструктурированного кремния, однако технологии формирования металлических контактных слоев уделено недостаточно внимания, хотя это является существенным технологическим ограничением. Какие проблемы возникают при формировании таких слоев на развитой поверхности по сравнению с планарной и как предполагается их решать? В частности, при осаждении серебра непосредственно на (n)GaP, осажденный на наноструктурированный кремний.
3. Из формулировки заключения и третьего положения остается неопределенным, с какой именно структурой сопоставляется гетероструктурный солнечный элемент (n)GaP/(p)b-Si, а также на какую величину проявляется его повышенная фоточувствительность в коротковолновой области спектра (<400 нм). При этом в пятой главе (стр. 129 и 132) сравнение проводится с гетероструктурным солнечным элементом (p)a-Si:H/(n)b-Si. Желательно уточнить количественную оценку превышения фоточувствительности в области <400 нм относительно выбранной структуры сравнения.

Отмеченные замечания не снижают научной значимости и общей положительной оценки диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Вячеславовой Екатерины Александровны представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой решена актуальная научная задача кремниевой фотовольтаики — формирование гетероструктурных фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии на основе наноструктурированного кремния и исследование их фотоэлектрических свойств, имеющая значение для развития физики полупроводников и физико-математических наук в целом. Автореферат соответствует содержанию диссертации и отражает её основные положения и

результаты. Диссертационная работа соответствует критериям, изложенным в пунктах 11–15 Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алферова Российской академии наук», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор, Вячеславова Екатерина Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 – физика полупроводников.

Официальный оппонент,
д.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Физика и фотоника» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Середин Борис Михайлович

25 ноября 2026 года

Контактные данные оппонента:
Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова».
Адрес: 346428, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, д. 132.
Сайт организации: https://www.npi-tu.ru/
Телефон: +7 (9
Электронная почта: seredinboris@gmail.com

Подпись Середина Б.М. заверяю
Ученый секретарь Совета вуза Холодкова Нина Николаевна