

Текстурування кремнієвої підкладки нанопорами та нанонитками Si для антивідбивних поверхонь сонячних елементів

А.О. Дружинін, В.Ю. Єрохов, С.І. Нічкало, Є.І. Бережанський, М.В. Чекайло

Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

(Отримано 16.04.2015; опубліковано online 10.06.2015)

Показано перспективність отримання функціонального багатошарового антивідбивного покриття фронтальної поверхні типу "Black Si" фотоелектричних перетворювачів шляхом текстурування кремнієвої поверхні методом електрохімічного травлення. Представлено фізичну модель і технологічні аспекти отримання функціонального антивідбивного покриття типу "Black Si" з дискретною неоднорідністю показника заломлення. Наведено результати вивчення спектральних характеристик отриманого багатошарового мультипористого покриття типу "Black Si" для кремнієвих сонячних елементів методом електрохімічного травлення. Показано можливість створення текстури поверхні кремнієвої пластини з використанням нанониток кремнію, а також впорядкованих нанопор, отриманих методом метал-індукованого хімічного травлення.

Ключові слова: Антивідбивне покриття, Пористий кремній, Сонячний елемент, Нанонитки Si, Текстурування поверхні, Електрохімічне травлення, Фотоелектричний перетворювач.

PACS numbers: 42.79.Wc, 84.60.Jt

1. ВСТУП

Внаслідок відносно великого показника заломлення кремнію фронтальна поверхня кремнієвих фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) відбиває значну частину випромінювання з довжиною хвилі в діапазоні – 400-1100 нм. Ефективним способом зменшення втрат, зумовлених відбиванням, можуть слугувати як антивідбивні покриття (АВП), нанесені на поверхню ФЕП, так і текстура, створена на фронтальній і зворотній поверхні сонячного елемента (СЕ). Вибір оптимального АВП кремнієвих СЕ, згідно [1], зумовлено наступними чинниками:

- неспівпадінням положення максимуму спектрального розподілу енергії випромінювання джерела світла і максимуму спектральної чутливості СЕ;
- дисперсією показника заломлення кремнію;
- невеликими розмірами і нерівностями фронтальної поверхні, що не завжди дозволяє використати деякі з відомих методів нанесення АВП;
- залежністю форми кривої спектральної чутливості ФЕП від глибини залягання *p-n*- переходу та параметрів текстури і нанесеної плівки.

Усі ці чинники необхідно враховувати при виборі технологічного методу отримання АВП.

На сьогодні відомі різні методи нанесення АВП [2]: 1) хімічне і електрохімічне травлення поверхні кремнію; 2) високотемпературне окиснення кремнію; 3) нанесення АВП термічним випаровуванням у вакуумі. Застосування цих методів (хімічного і електрохімічного травлення поверхні кремнію та просвітлення кремнієвих ФЕП окисненням кремнію за високої температури) дозволило отримати низку технологічних методів, які успішно використовують впродовж останніх років, а також перейти до новітніх нанотехнологічних методів отримання антивідбивних поверхонь, формування поверхонь типу "Black Si" (bSi) [3, 4], зокрема на основі нанониток Si, і при цьому прогнозувати вихідні параметри ФЕП.

Використання функціонального багатошарового АВП фронтальної поверхні ФЕП типу bSi разом із

текстуrowаними поверхнями на основі нанониток Si спростить технологічний цикл, зменшить вартість виробу та підвищить експлуатаційні характеристики сонячних елементів.

Необхідно зауважити, що недоліком нанесення багатошарового АВП шляхом термічного випаровування у вакуумі є те, що нанесені плівки різних матеріалів мають строго визначений показник заломлення. Використання пористого кремнію при формуванні АВП дозволяє змінювати товщину плівки, значення показника заломлення і кількість шарів за рахунок технологічних режимів.

Класичне текстурування здійснюють методом анізотропного травлення поверхні монокристалічного кремнію шляхом створення хаотично розподілених пірамід. В той же час на поверхні кремнію різними методами текстурування можна створювати АВП типу bSi [5, 6]. Для цього застосовують: фемто- і пікосекундне лазерне текстурування [7-9]; механічне різання алмазною пилою [10]; фотолітографічне травлення; оптичну інтерференційну літографію; отримання багатошарового пористого кремнію "сухим", "рідким" [11], а також реактивним іонним травленням (RIE) з використанням SF₆/O₂ плазми [12]. При цьому текстура типу bSi формується шляхом зміни поверхневого обміну в плазмі RIE з наповнювачем SF₆/O₂. Існує можливість змінювати напрямок травлення між ізотропним і анізотропним, в той час як наявність компоненти Cl₂ в плазмі характеризується низькими швидкостями травлення, але забезпечує набагато кращий контроль профілю текстури. Текстурування bSi базується на локальному і регенеруючому оксидному маскуванні. На початку поверхня кремнію покрита природним оксидом, який слугує маскувальним шаром. Він не знімається однорідно, а в першу чергу перфорується. Незамасковані плями підлягають травленню і на поверхні кремнію утворюються хаотично розподілені піраміди із шпильастою структурою.

При реактивному іонному травленні з наповнювачем SF₆/O₂ використовують газоподібний SF₆ з метою утворення радикала F* для травлення кремнію, з утворенням газоподібного леткого SiF₄. Крім того, кисень виробляє O* радикали для пасивації бічної поверхні кремнію з Si_xO_yF_z, який допомагає контролювати профілі травлення. Для зменшення деградації кремнієвих структур, після реактивного іонного травлення, застосовують рідке хімічне травлення (PXT). Високий час життя неосновних носіїв заряду є показником низької концентрації дефектів і має важливе значення для отримання високої ефективності поглинання носіїв заряду.

Метою даної роботи є формування функціонального багатошарового антивідбивного покриття фронтальної поверхні ФЕП типу bSi, у тому числі на основі нанониток Si, для кремнієвих сонячних елементів методом електрохімічного травлення, і розроблення ефективних та рентабельних технологічних способів, які можуть бути максимально адаптовані до процесу створення кремнієвих СЕ.

2. СТВОРЕННЯ АНТИВІДБИВНОГО ПОКРИТТЯ ТИПУ "BLACK Si" МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ТРАВЛЕННЯ

Необхідні значення показника заломлення пористого кремнію можна отримати підбором режимів електрохімічного травлення. На рис. 1 показано фізичну модель покриття типу "Black Si" з дискретною неоднорідністю показника заломлення. Кількість шарів може варіюватися, однак оптимальна кількість шарів АВП – 20-30, оскільки технологічно зробити більше складно [13].

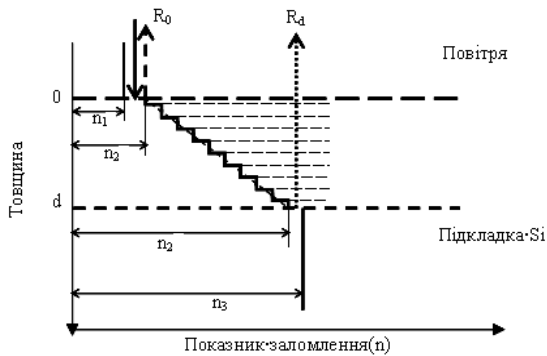


Рис. 1 – Фізична модель покриття типу "Black Si" з дискретною неоднорідністю показника заломлення

На рис. 2 зображено модель багатошарового мультипористого покриття типу "Black Si".

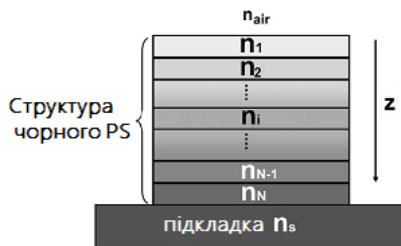


Рис. 2 – Структурна модель багатошарового мультипористого покриття типу "Black Si"

Така модель багатошарового мультипористого покриття (bSi) відображає переріз структури із стрібокподібною зміною показників заломлення моношарів від значень показників заломлення для повітря до значень показника заломлення кремнію, де: $n_{air} < n_1 < n_2 < \dots < n_i < n_N$ ($n_{air} = 1, n_{Si} = 3,5$). Темніші ділянки на моделі відображають збільшення показника заломлення (зменшення пористості). Товщина кожного шару визначає швидкість травлення, яка є функцією часу і густини струму під час електрохімічного травлення. Експериментально встановлено, що створена таким чином багатошарова структура має низьку відбивну здатність в межах широкого інтервалу довжин хвиль.

Нижче показано часову діаграму густини струму формування багатошарового мультипористого покриття типу bSi з кількістю шарів до 10 (рис. 3). При цьому показник заломлення розбивається дискретно на таку ж кількість значень (див. рис. 1 і рис. 2) – від показників заломлення для повітря до значень показника заломлення кремнію.

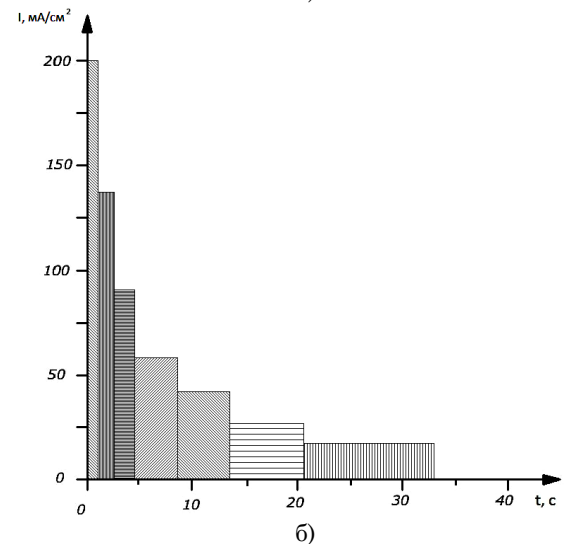
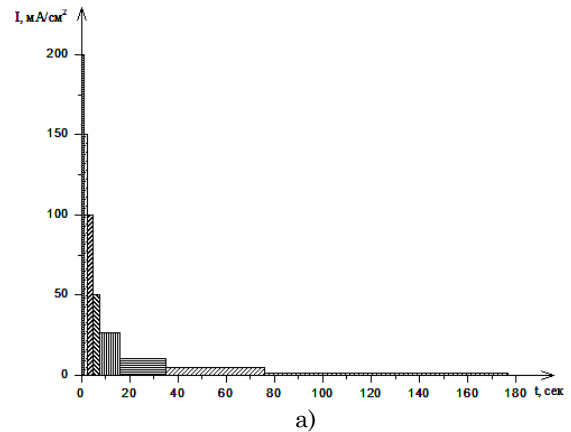


Рис. 3 – Часова діаграма густини струму для формування багатошарового мультипористого покриття типу "Black Si" із співвідношенням анодного заряду формування сусідніх шарів пористого кремнію: а) 2; б) 1,5

Для отримання багатошарового мультипористого покриття типу bSi на кремнієвій підкладці був запропонований метод, що базується на формуванні

шарів при співвідношенні різної густини струму і часу, тобто анодного заряду, що формує відповідний шар, при тому важливий дискретний перехід від одного режиму до другого, що забезпечувалось відповідною лабораторною технікою (високоточними таймерами, джерелами постійного струму, тощо).

При цьому співвідношенні між густиною струму і часом формування задовільняється умова: $j_m \times t_m = \text{const}$, де m – порядковий номер моношару багатшарової структури. Густина струму знижується ступінчасто від 200 до 10 мА/см² за співвідношенням:

$$\frac{j_m \times t_m}{j_{m+1} \times t_{m+1}} = 2 \text{ та } \frac{j_m \times t_m}{j_{m+1} \times t_{m+1}} = 1,5 \text{ (рис. 3а і рис. 3б, відповідно).}$$

Ориму багатшарову структуру показано на рис. 4.

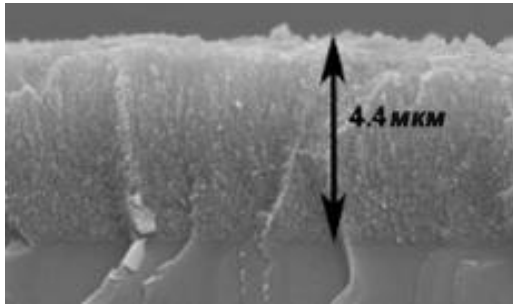


Рис. 4 – СЕМ мікрофотографія сколу кремнієвого зразка з покриттям типу “Black Si” для ФЕП

На рис. 5 наведено спектральні характеристики багатшарового мультипористого покриття типу “Black Si” для ФЕП при АМ 1,5. З отриманих результатів можна зробити висновок, що використання покриття типу “Black Si” забезпечує зниження показника відбивання в 20 разів у порівнянні з полірованою поверхнею у видимій частині спектру, а у ближньому інфрачервоному – у 5 разів. Зміна показника відбивання залежить від співвідношення показників заломлення і довжини шарів, що, головним чином, обумовлено інтерференцією між променями світла, відбитих від верхніх і нижніх меж розділу створеної структури.

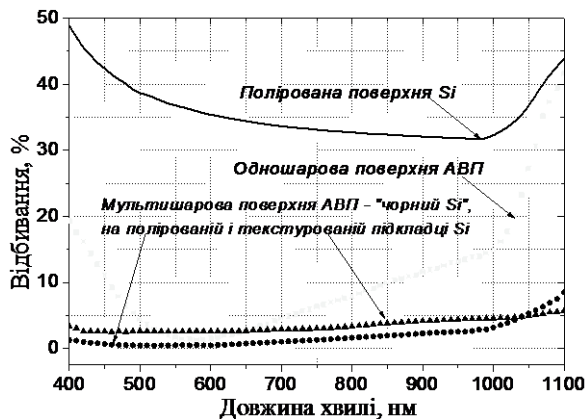


Рис. 5 – Спектральні характеристики відбивання для текстури типу “Black Si” з дискретною неоднорідністю показника заломлення

Зменшення відбивної здатності в широкому діапазоні довжин хвиль можна пояснити поступовою змі-

ною показника заломлення по всій структурі, в якій відбивання відбувається на кожній межі розділу між двома сусідніми шарами з різними показниками і відбитими променями. Багатшарові мультипористі покриття типу “Black Si” з порами різної форми, розмірів і дискретною зміною показника заломлення активно досліджують дотепер.

3. АНТИВІДБИВНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ НИТКУВАТИХ НАНОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ

Як згадувалось вище, типове значення коефіцієнта відбивання для кремнієвих сонячних елементів дорівнює 30-40 %, що є лімітуючим чинником проникнення потоку фотонів у область збіднення переходу Si ФЕП. Відповідно, для збільшення числа випадкових фотонів, абсорбованих напівпровідником, необхідний низький коефіцієнт відбивання (КВ) на поверхні ФЕП. Зазвичай, КВ зменшують за рахунок формування $\lambda/4$ антивідбивного покриття на поверхні ФЕП, який комбінують з багатшаровими покриттями для розширення спектральної ширини відбивання [14, 15]. Однак таке антивідбивне покриття є ефективним у обмеженому спектральному діапазоні та при визначених кутах падіння сонячного випромінювання.

Альтернативним підходом до підвищення поглинальної здатності ФЕП є текстурування поверхні з використанням наноструктур, зокрема ниткуватих нанокристалів (ННК) Si (рис. 6). Завдяки багаторазовому розсіюванню носіїв заряду і, як наслідок, високому оптичному поглинанню у широкому діапазоні довжин хвиль, масиви кремнієвих ННК зарекомендували себе, як ефективний абсорбуючий шар. До того ж, такі масиви утворюють шари зі змінною щільністю поверхні подібно до текстури bSi. Оскільки, як згадувалось раніше, в основі bSi лежить довільна нанопориста морфологія або мікрорельєфна текстура, яка складається з періодичних наноструктур, то КВ такої структури зменшується експоненційно до відстані між функціональними елементами ННК. А завдяки відсутності інтерференції в ННК, кут сприйняття сонячного випромінювання такої текстури – широкий.

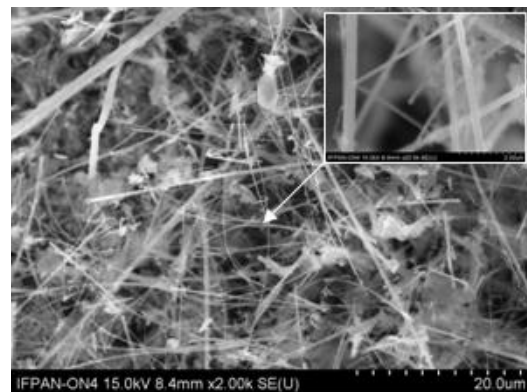


Рис. 6 – СЕМ мікрофотографія довільно впорядкованих нанониток Si, вирощених методом CVD у закритій бромідній системі (температура росту $T = 900$ К, концентрація броду $n_{Br} = 1$ мг/см³, діаметр ниток $d \sim 200$ нм, $t_{росту} \sim 10$ хв)

Як відомо, до параметрів ФЕП відносять: фотоелектричну ефективність перетворення, фактор заповнення, густину струму короткого замикання (J_{sc}), послідовний опір, напругу неробочого ходу (V_{oc}). Згідно з результатами експериментів J_{sc} та V_{oc} зменшуються з збільшенням довжини ННК, що призводить до зниження загальної ефективності перетворення ФЕП. Це може бути пояснено підвищенням поверхневої рекомбінації за рахунок збільшення кількості обірваних зв'язків. Таким чином, з'являється більше центрів розсіювання носіїв заряду. Також ефективність текстурованих ННК СЕ різко скорочується у видимому діапазоні спектра, що свідчить про те, що фотогенеровані носії значно більше втрачаються в даній ділянці спектру. Це можна пояснити тим, що видима частина випромінювання абсорбується у приповерхневому шарі ННК і носії, генеровані в даній області, повинні бути перенесені через всю довжину ННК, щоб досягти підкладки, де знаходиться *p-n*-перехід. Оскільки ННК мають високе співвідношення площі поверхні до об'єму, довжина дифузії носіїв є низькою через високу поверхневу рекомбінацію. Очевидно, що покращення пасивації поверхні та контроль легування ННК приведе до вищої ефективності ФЕП у видимій області спектру.

Згідно з [16] текстуровання поверхні дозволяє керувати відбивною здатністю матеріалу (рис. 7). Низький коефіцієнт відбивання можна пояснити такими властивостями масивів ННК Si: 1) надвеликою площею поверхні унаслідок високої концентрації нанониток; 2) субхвильовою структурою поверхні нанониток, яка може зменшувати відбивну здатність у широкому спектральному діапазоні. Таким чином, поряд з технологією отримання нанотекстурованих поверхонь важливим завданням є дослідження механізмів втрат, оскільки нанорозмірне текстуровання може бути ефективним лише за умови, що поглинання світла переважає над рекомбінацією через поверхневі стани зі збільшенням площі поверхні.

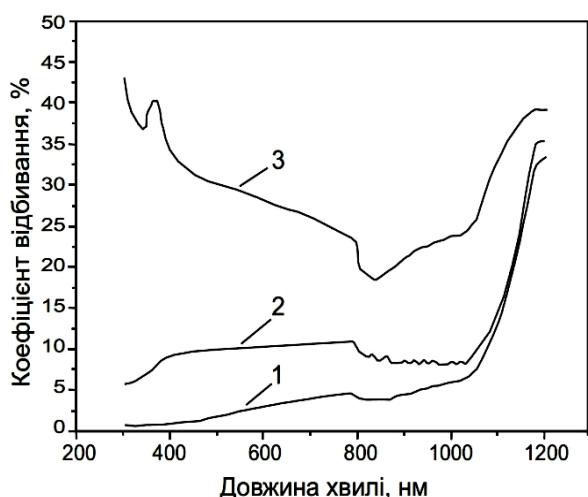


Рис. 7 – Залежність коефіцієнта відбивання від довжини хвилі для текстурованих поверхонь пластины Si: 1 – масиви нанониток Si; 2 – пористий Si; 3 – полірований Si

Слід зазначити, що поширеним методом отримання кремнієвих нанониток для антивідбивних поверхонь СЕ є хімічне парове осадження (або CVD). Зокрема, в працях [17-19] показано, що масиви нанониток Si, отримані цим методом, розширюють спектральний оптичний діапазон поглинання сонячного випромінювання, що повинно було б значно підвищити ККД СЕ. Проте, цього не вдається досягнути, оскільки згідно з ПРК-механізмом росту ННК використання металу-катализатора (Au, Pt, Ag та ін.) призводить до рекомбінації носіїв заряду в ділянці насичення або на поверхні ННК внаслідок входження металу-катализатора у структуру ННК. Такий процес спричиняє утворення в об'ємі кристала глибоких донорних домішкових рівнів. Як наслідок – пониження квантової ефективності такої структури. Своєю чергою, сухе травлення, призводить до іонно-індукованого пошкодження поверхні.

На противагу цьому, метал-індуковане хімічне травлення (MacEtch) дозволяє уникнути вищезгаданих ефектів, оскільки тут не використовують високоенергетичних іонів як у сухому іонному травленні. Крім того, не спричиняє входження домішки (металу-катализатора) у ННК, оскільки процес травлення проходить за кімнатних (або близьких до них) температур. Даний метод є масштабованим на всю підкладку, дозволяє формувати структури з роздільною здатністю до 10 нм, а їх досконалість визначається якістю матеріалу підкладки, при чому співвідношення об'єму до поверхні, перш за все, визначається часом травлення.

Зокрема, використовуючи 2D самоорганізовані колоїдні кристали-сфери (ДСКК) на початкових етапах текстуровання поверхні для отримання антивідбивних покриттів можна досягти коефіцієнту відбивання близьким до 0,3 % [20]. Такий спосіб ще називають наносферною літографією, яку застосовують для створення шаблонів на поверхні підкладки з подальшим отриманням добре організованих наномасивів кристалів на різних підкладках. Діаметр сфер визначає діаметр ННК. На сьогодні як маску широко використовують полістирол та кремнезем (SiO_2) у колоїдній формі. Модифікування розмірів наносфер з полістиролу здійснюють реактивним іонним травленням в атмосфері C_2F_6/O_2 , а сфер SiO_2 шляхом травлення в плавиковій кислоті (HF).

У даній роботі, як маску, використовували наночастинки кремнезему (SiO_2). Колоїдний розчин наносфер SiO_2 наносили спін-методом протягом 1 хв при 2000 об/хв (рис. 8).

У даній роботі, як маску, використовували наночастинки кремнезему (SiO_2). Колоїдний розчин наносфер SiO_2 наносили спін-методом протягом 1 хв при 2000 об/хв (рис. 8).

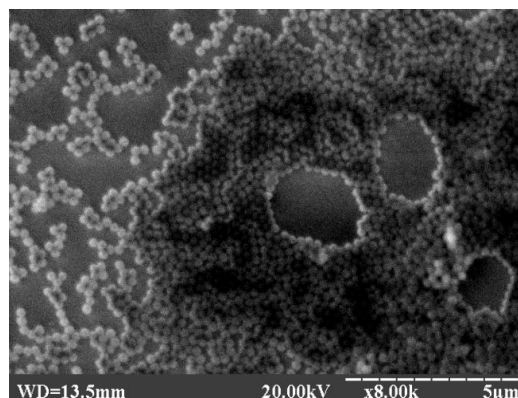


Рис. 8 – СЕМ мікрофотографія нанесеної на кремнієву підкладку маски у вигляді наносфер колоїдного кремнезему

В результаті проведених експериментів, отримано впорядковану нанопорувату поверхню кремнієвої пластини (рис. 9).

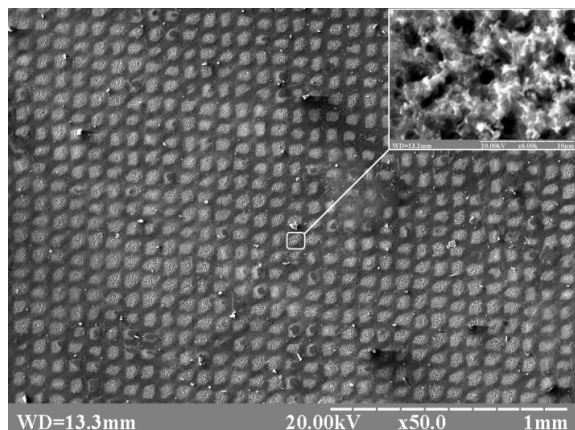


Рис. 9 – SEM мікрофотографія впорядкованої нанопоруватої текстури на поверхні кремнієвої пластини, отриманої методом MacEtch

Використання регулярної нанопористої текстури на поверхні кремнієвої пластини, створеної методом MacEtch, дозволяє суттєво підвищити проходження світлових променів у тіло ФЕП. Як результат – збільшення енергії фотонів, яка потрапляє у область просторового заряду, створеного *p-n*-переходом, а також підвищення ККД.

4. ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень створено модель багатошарового мультипористого покриття типу "Black Si" з дискретною неоднорідністю показника заломлення, а також текстурованою поверхнею з нанониток кремнію. Показано, що технологія виготовлення багатошарового мультипористого покриття типу "Black

Si" методом електрохімічного травлення для текстур фронтальної поверхні з урахуванням спектральних характеристик відбивання, в цілому є передумовою для створення концепції високоефективних кремнієвих ФЕП.

На основі досліджень структурних особливостей кремнієвих підкладок запропоновано нову електрохімічну технологію отримання пористого кремнію шляхом ступінчастого зниження густини струму і збільшення тривалості електрохімічної обробки для кожного окремого шару. Створення багатошарового мультипористого антивідбивного покриття типу "Black Si", уможливило збільшити як кількість шарів в багатошаровому антивідбивному покритті від 2-4 до 20-30, так і градієнт показника заломлення, що є характерним від значень для повітря (1) до підкладки (3,5) з дискретною неоднорідністю в кожному шарі. Забезпечено зменшення інтегрального показника відбивання світла до 1% при АМ 1,5 в спектральному діапазоні 400-1000 нм за рахунок суттєвого зменшення значення показника відбивання в ультрафіолетовій та інфрачервоній ділянках спектрального діапазону.

Використання багатошарового мультипористого покриття типу "Black Si" з дискретною неоднорідністю показника заломлення і поверхні нанониток кремнію спрощує технологічний цикл, зменшує вартість виробу та підвищує експлуатаційні характеристики сонячних елементів.

Показано, що метод каталітичного хімічного травлення (MacEtch) можна розглядати як ефективний і відносно недорогий спосіб текстуровання кремнієвої поверхні, і дозволяє отримувати структур з різною морфологією та розподілом на поверхні підкладки. Використовуючи метод MacEtch, отримано регулярні нанопоруваті структури на кремнієвій підкладці, які можуть бути використані як антивідбивні поверхні ФЕП.

Текстурирование кремниевой подложки нанопорами и нанонитями Si для антиотражающих поверхностей солнечных элементов

А.А. Дружинин, В.Ю. Ерохов, С.И. Ничкало, Е.И. Бережанский, Н.В. Чекайло

Национальный университет "Львовская политехника", ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина

Показана перспективность получения функционального многослойного антиотражающего покрытия фронтальной поверхности типа "Black Si" фотоэлектрических преобразователей путем текстурирования кремниевой поверхности методом электрохимического травления. Представлена физическая модель покрытия типа "Black Si" с дискретной неоднородностью показателя преломления и технологические аспекты получения функционального антиотражающего покрытия типа "Black Si". Приведены результаты изучения спектральных характеристик полученных многослойных мультипористых покрытий типа "Black Si" для кремниевых солнечных элементов методом электрохимического травления. Показано возможность создания текстуры поверхности кремниевой пластинки с использованием нанонитей кремния, а также упорядоченных нанопор, полученных методом металл-индуцированного химического травления.

Ключевые слова: Антиотражающее покрытие, Пористый кремний, Солнечный элемент, Нанонити Si, Текстурирования поверхности, Электрохимическое травление, Фотоэлектрический преобразователь.

Texturing of the Silicon Substrate with Nanopores and Si Nanowires for Anti-reflecting Surfaces of Solar Cells

A.A. Druzhinin, V.Yu. Yerokhov, S.I. Nichkalo, Y.I. Berezhanskyi, M.V. Chekaylo

Lviv Polytechnic National University, 12, S. Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine

The paper presents the prospects of obtaining a functional multi-layer anti-reflecting coating of the front surface of solar cells by texturing the surface of the silicon by electrochemical etching. The physical model of the "Black Si" coating with discrete inhomogeneity of the refractive index and technological aspects of producing of "Black Si" functional anti-reflecting coatings were presented. The investigation results of the spectral characteristics of the obtained multilayer multiporous "Black Si" coatings for silicon solar cells made by electrochemical etching are presented. The possibility of creating the texture on a silicon wafer surface using silicon nanowires and ordered nanopores obtained by metal-assisted chemical etching was shown.

Keywords: Anti-reflecting coating, Porous silicon, Solar cell, Si nanowires, Surface texturing, Electrochemical etching, Photoelectric converter.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. S.-Y. Liena, D.-S. Wuua, W.-C. Yeh, *Sol. Energ. Mater. Sol. C.* **90**, 2710 (2006).
2. M.A. Green, *Solar Cells – Operating Principles, Technology and System Applications* (Kensington: University of NSW: 1992).
3. M.R. Gartia, Y. Chen, Z. Xu, *Proc. SPIE 8096, Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties IX*, art. no. 80962B (SPIE: Digital Library: 2011).
4. C.-L. Cheng, C.-W. Liu, J.-T. Jeng, *J. Electrochem. Soc.* **156**, H356 (2009).
5. C.-H. Lin, D.Z. Dimitrov, C.-H. Du, *phys. status solidi c* **7**, 2778 (2010).
6. V.Y. Yerokhov, R. Hezel, M. Lipinski, R. Ciach, H. Nagel, A. Mylyanych, P. Panek, *Sol. Energ. Mater. Sol. C.* **72**, 291 (2002).
7. W. Fang C. Changshui, H. Huili, *Appl. Phys. A* **103**, 977 (2011).
8. M. Halbwx, T. Sarnet, P. Delaporte, *Thin Solid Films* **516**, 6791 (2008).
9. X. Zhu, H. Zhu, D. Liu, *Adv. Mat. Res.* **418-420**, 217 (2012).
10. A. Medvid, P. Onufrijevs, E. Dauksta, *3rd International Conference – Radiation Interaction with Material and Its Use in Technologies 2010, Program and Materials, Interaction'2010*, 89 (2010).
11. J.K. Selj, E.S. Marstein, A. Thogersen, S.E. Foss, *phys. status solidi c* **8**, 1860 (2011).
12. J. Yooa, G. Yua, J. Yib, *Mater. Sci. Eng. B* **159-160**, 333 (2009).
13. W. Stuart, *Sol. Energ. Mater. Sol. C.* **41-42**, 3 (1996).
14. Y. Qu, L. Liao, Y. Li, H. Zhang et al, *Nano Lett.* **9** No 12, 4539 (2009).
15. V.Y. Yerokhov, I.I. Melnyk, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **3** No 4, 291 (1999).
16. V. Yerokhov, I. Melnyk, A. Tsisaruk, I. Semochko, *Opto-Electron. Rev.* **8** No 4, 414 (2000).
17. A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, *phys. status solidi c* **1**, 333 (2004).
18. A. Druzhinin, I. Ostrovskii, V. Yerokhov, Yu. Khoverko, S. Nichkalo, Iu. Kogut, *Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science – Proceedings of the 11th International Conference, TCSET'2012*, 484 (Lviv-Slavske: Publishing House of Lviv Polytechnic: 2012).
19. A. Evtukh, A. Druzhinin, I. Ostrovskii, A. Kizjak, A. Grigoriev, O. Steblova, S. Nichkalo, *Adv. Mat. Res.* **854**, 83 (2014).
20. J.C. Hulteen, R.P. Van Duyne, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** No 3, 1553 (1995).