

УДК 621.3

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ДВУХ- И ТРЕХСЛОЙНЫХ АНТИОТРАЖАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ КРЕМНИЕВЫХ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

В.М. АРУТЮНЯН<sup>1</sup>, Х.С. МАРТИРОСЯН<sup>1</sup>,  
А.С. ОГАННИСЯН<sup>1</sup>, П.Г. СУКИАСЯН<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Центр полупроводниковых приборов и нанотехнологии,  
Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

<sup>2</sup> Commissariat a l'Energie Atomique, Laboratoire SIMA associe a l'Universite  
de Paris-Sud/Orsay, DSM/DRECAM/SPCSI, Gif-sur-Yvette Cedex, France

(Поступила в редакцию 23 ноября 2007 г.)

С помощью метода приближения оптических матриц рассчитаны спектры отражения двух- и трехслойных антиотражающих покрытий, созданных из пористого кремния. Полученные результаты сравнены со спектрами отражения других антиотражающих покрытий. Значения коэффициента отражения для двух- и трехслойных антиотражающих покрытий из пористого кремния малы по сравнению с антиотражающими покрытиями из SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Эти результаты могут найти применение в кремниевых фотовольтаических элементах.

### 1. Введение

Для получения электрической энергии человечество в основном использует энергию ископаемого топлива, ядерные и гидроэлектростанции. Известно, что использование тепловых и ядерных источников энергии приводит к серьезным финансовым и экологическим проблемам; следовательно, роль альтернативных источников энергии, в частности, широкомасштабное преобразование солнечной энергии, увеличивается. В частности, большое внимание уделяется фотовольтаическим преобразователям солнечной энергии в электроэнергию, изготовленным на основе различных полупроводников.

Кремний был и остается основным материалом в микро- и нанoeлектронике фотовольтаической промышленности. Кремниевые фотовольтаические преобразователи характеризуются умеренной ценой и высокой надежностью при применениях на Земле и в космосе [1]. Экспоненциальный рост производства фотовольтаических преобразователей в последние годы обусловлен значительным спадом цены монокристаллического, поликристаллического и наводороженного аморфного кремния.

Из-за высокого коэффициента преломления кремния ( $n = 3,5$ ) значительная часть солнечного излучения отражается от поверхности фотовольтаического преобразователя

(величина отражения может составлять ~35%) и, следовательно, не вносит вклада в процесс генерации электронно-дырочных пар. Очевидно, что это ведет к уменьшению КПД таких преобразователей. Задача понижения отражения решается нанесением на поверхность фотовольтаических преобразователей антиотражающих покрытий (ARC) – однородных тонких пленок с величинами коэффициентов преломления между  $n = 1$  (воздух) и  $n = 3.5$  [2-4]. Применение таких покрытий приводит к увеличению коэффициента эффективности преобразования, удлинению срока службы и улучшению электрофизических и рабочих характеристик фотовольтаических преобразователей.

## 2. Постановка задачи и метод расчета

Нами рассмотрена возможность применения двух- и трехслойных антиотражающих покрытий на основе пористого кремния для кремниевых фотовольтаических преобразователей с помощью приближения оптических матриц, подробное описание которого дано в работах [5,6]. На основе этого метода были рассчитаны спектры отражения антиотражающих покрытий  $MgF_2/ZnS$ ,  $SiO_2/TiO_2$  и  $MgF_2/CeO_2$ , обычно применяющихся в фотовольтаических преобразователях, и результаты расчетов были сравнены с соответствующими экспериментальными данными, приведенными в [7,8]. Показано, что рассчитанные методом приближения оптических матриц спектры отражения и экспериментальные данные совпадают. Поэтому этот метод можно использовать для расчетов спектра отражения других антиотражающих покрытий. Полученные результаты будут точными и могут быть использованы для моделирования спектров отражения антиотражающих покрытий с последующей экспериментальной реализацией. Вышеупомянутые двухслойные антиотражающие покрытия приводят к улучшению характеристик кремниевых солнечных элементов, но они обладают следующими недостатками: фторид магния и сульфид цинка – относительно мягкие материалы и имеют малую устойчивость к агрессивной среде, со временем приводящей к деградации параметров солнечных элементов. Некоторые оксидные пленки имеют малую прозрачность [9], делающую их непригодными для применения в качестве ARC. С другой стороны, эти конструкции характеризуются малым отражением только в узкой области длин волн солнечного излучения [5,6]. Следовательно, возникает необходимость поиска таких покрытий, которые характеризовались бы малым отражением в коротковолновой области спектра, высокой твердостью и стабильностью. Кроме того, технология изготовления таких антиотражающих покрытий должна быть дешевой для использования в широкомасштабном производстве фотовольтаических преобразователей.

Рассмотрим возможность применения других перспективных материалов для изготовления ARC. Ниже обсуждена возможность использования для этих целей пористого кремния (PS).

Преимущества использования пористого кремния в кремниевых фотовольтаических преобразователях в качестве ARC следующие. Известно, что поверхность пористого кремния текстурирована, что ведет к улучшению захвата света и, следовательно, к уменьшению отражательных потерь. Также возможно технологически контролировать ширину запрещенной зоны слоя пористого кремния для оптимизации поглощения солнечного излу-

чения. Преобразователи могут быть легко изготовлены на кремниевых солнечных элементах больших площадей простым электрохимическим анодированием. Кроме того, применение пористого кремния приводит к уменьшению скорости поверхностной рекомбинации, увеличению спектральной чувствительности кремниевых солнечных элементов в коротковолновой области спектра, увеличению скорости фотогенерации носителей заряда [10]. Коэффициент преломления пористого кремния колеблется от 1,25 до 3 [11] и, следовательно, открываются дополнительные возможности для использования их в качестве ARC. С другой стороны, за один технологический цикл, изменяя плотность тока во время электрохимического анодирования, можно получить слои с различными коэффициентами преломления и профилями распределения и, следовательно, получить многослойные ARC.

Однако, как известно, пористый кремний деградирует со временем, если не принять специальные меры защиты. Поэтому необходимо защитить слой пористого кремния от окружающей среды посредством покрытия его другими слоями. В этом контексте, как показано нами в [12-18], весьма перспективно применение пленок из алмазоподобного углерода (DLC) и оксинитрида кремния ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ). Рассмотрим преимущества каждой пленки по отдельности.

Преимущества пленок DLC в качестве антиотражающих покрытий для кремниевых солнечных элементов следующие: эти пленки обладают высокой механической стойкостью, высокой устойчивостью к таким факторам как агрессивное химическое воздействие, излучение с высокими дозами и изменение условий окружающей среды [10]. Пленки DLC могут быть выращены методом CVD углеводород-содержащих веществ или распылением из графитовой мишени [19,20]. К тому же, изменяя параметры роста, можно изменять коэффициент преломления этого материала от 1,5 до 3,1 [21]. Отметим, что ширина запрещенной зоны DLC пленок может достигать 4 эВ. Они могут быть использованы в качестве широкозонного оптического окна и обладают высокой прозрачностью в УФ области, что делает пленки DLC особо многообещающими в космических фотовольтаических преобразователях [22].

Преимущества пленок оксинитрида кремния таковы: слои оксинитрида кремния перспективны для замены чистого  $\text{SiO}_2$  в микроэлектронике, особенно для тонкопленочных затворов в СБИС на МОП-технологии [23]. Пленки  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  можно изготовить посредством прямого оксинитридирования поверхности кремния или нитридирования  $\text{SiO}_2$  слоев [23]. Это приводит к значительному уменьшению концентрации поверхностных состояний, а также к чрезвычайно малым скоростям поверхностной рекомбинации и тока утечки [24]. Кроме того, пленки  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  устойчивы к различным химическим воздействиям, к излучению с высокой энергией, весьма стойки к воздействию фтористоводородной кислоты и к диффузии различных примесей и ионов. В общем случае  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  можно рассматривать как диоксид кремния, легированный азотом. В таком слое сочетаются свойства нитрида кремния (высокая устойчивость к химическим воздействиям) и оксида кремния (пассивация поверхностных состояний кремния). Технология изготовления оксинитрида кремния и его оптические свойства хорошо известны [23,24]. Важной особенностью пленок  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  является то, что ширина запрещенной зоны и коэффициент преломления имеют промежуточное значение между диоксидом кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и стехиометрическим нитридом кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) в

зависимости от параметров  $x$  и  $y$  слоя  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . Таким образом, изменяя параметры роста, можно получить значения коэффициента преломления от 1,45 до 2 [25].

Использование однослойных ARC на основе оксинитрида кремния или алмазоподобного углерода хорошо известно [23]. Однако широкомасштабные эксперименты по сочетанию пористого кремния с пленками оксинитрида кремния или алмазоподобного углерода для солнечных элементов пока реально не осуществлены.

### 3. Результаты и обсуждение

Используя представленный выше метод приближения оптических матриц, нами с помощью программы “Mathematica 6” были исследованы возможности реализации двух- и трехслойных ARC на основе пористого кремния в сочетании с пленками оксинитрида кремния или алмазоподобного углерода. Результаты для двух- и трехслойных антиотражающих покрытий обсуждаются по отдельности.

#### 3.1. Двухслойные ARC на основе пористого кремния

Для получения оптимальных значений коэффициента преломления и толщины двухслойных антиотражающих покрытий на основе пористого кремния, расчеты нами проводились при нескольких значениях параметров. Поскольку изменение параметров пленок и алмазоподобного углерода, и оксинитрида кремния приводит к схожим изменениям значений коэффициента отражения, то в дальнейшем, вместо обозначения названия слоя каждый раз, для простоты изложения они будут упоминаться как второй слой, в отличие от первого слоя из пористого кремния.

Как показывают результаты наших вычислений, увеличение коэффициента преломления первого слоя при фиксированном значении коэффициента преломления слоя пористого кремния и толщины всех слоев, ведет к формированию максимума кривой отражения при длине волны 500 нм, которая соответствует максимуму солнечного излучения. Поэтому применение ARC с такими параметрами не будет эффективным. Дальнейшие вычисления показывают, что рост коэффициента преломления первого слоя, когда остальные параметры остаются неизменными, ведет к увеличению значения максимума, обнаруженного на кривой отражения, и его смещению в длинноволновую область. Следовательно, необходимо тщательно рассмотреть возможность применения второго слоя, который имеет малую толщину и высокий коэффициент преломления. Малейшее увеличение толщины второго слоя, при фиксированных значениях толщины слоя пористого кремния и коэффициентов преломления всех слоев, ведет к уменьшению отражения подобной конструкции. Поэтому необходимо выбирать второй слой с большой толщиной. Подобные характеристики наблюдались, когда изменялись параметры пористого кремния. Увеличение значений коэффициента преломления и толщины слоя пористого кремния при неизменных параметрах второго слоя, ведет к уменьшению максимального значения коэффициента отражения на длине волны 500 нм. Нами показано, что при соответствующих низких значениях коэффициента преломления второго слоя и высоких значениях коэффициента преломления пористого кремния и больших толщинах всех слоев, возможно уменьшить отражение вблизи длины

волны 500 нм.

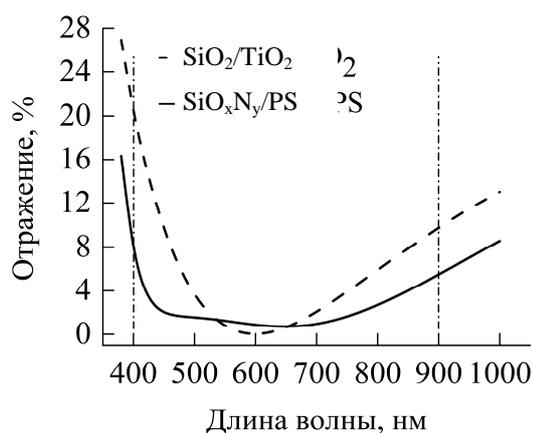


Рис.1. Спектры отражения двухслойных ARC SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/PS и SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.

Наилучшие результаты вычислений нами были получены при следующих параметрах слоев: коэффициенты преломления были  $n(\text{SiO}_x\text{N}_y) = 1,5$  и  $n(\text{PS}) = 2,8$ , толщины слоев  $d(\text{SiO}_x\text{N}_y) = 84$  нм,  $d(\text{PS}) = 52$  нм в случае верхнего слоя из оксинитрида кремния. Коэффициенты преломления  $n(\text{DLC}) = 1,6$  и  $n(\text{PS}) = 2,9$ , толщины слоев  $d(\text{DLC}) = 88$  нм,  $d(\text{PS}) = 50$  нм в случае верхнего слоя из алмазоподобного углерода. Эти зависимости показаны на рис.1 и 2, соответственно. Как видно из графиков, возможно не только сохранить малое отражение в ближней ИК и видимой областях солнечного излучения, но также расширить его в коротковолновую (УФ) область спектра. Следовательно, применение таких двухслойных антиотражающих покрытий в солнечных элементах будет весьма эффективным.

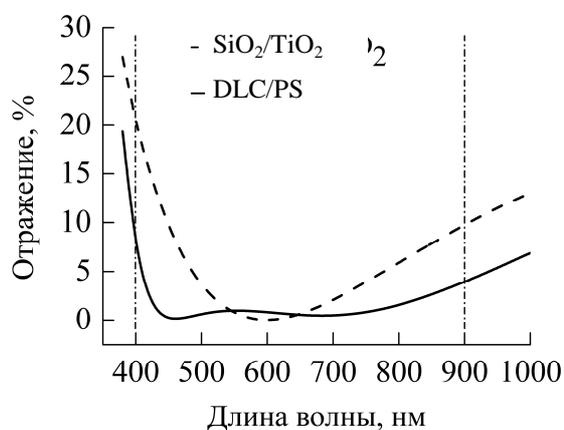


Рис.2. Спектры отражения двухслойных ARC DLC/PS и SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.

### 3.2. Трехслойные ARC на основе пористого кремния

Для получения оптимальных значений коэффициента преломления и толщины для всех трех слоев трехслойных антиотражающих покрытий на основе пористого кремния расчеты проводились для нескольких значений. Как показали расчеты, при определенных значениях толщин трех слоев и коэффициентах преломления первого и третьего слоев (третий слой в любом случае – пористый кремний) увеличение коэффициента преломления второго слоя ведет к уменьшению отражения в области длин волн 500–700 нм. При определенных значениях толщин всех трех слоев и коэффициентах преломления первого и второго слоев уменьшение коэффициента преломления слоя пористого кремния ведет к дополнительному уменьшению отражения. Подобные характеристики наблюдались также в следующих двух случаях: когда коэффициенты преломления всех трех слоев и толщины второго и третьего слоев неизменны, но толщина первого (внешнего) слоя уменьшается; а также в случае, когда коэффициенты преломления всех трех слоев и толщины первого и третьего слоев неизменны, а толщина второго (среднего) слоя уменьшается.

При определенных значениях коэффициентов преломления всех трех слоев и толщин первого и второго слоев, увеличение или уменьшение толщины третьего слоя (слоя пористого кремния) приводит к увеличению коэффициента отражения, и только при среднем значении толщины этого слоя можно уменьшить отражение. Интересно отметить, что толщины второго и третьего слоев должны изменяться в обратном порядке.

Как показывают результаты проведенных расчетов, коэффициент преломления второго слоя в любом случае не превышает высшего предела коэффициента преломления слоев алмазоподобного углерода или оксинитрида кремния. Следовательно, можно создавать разнообразные варианты ARC. Например, в случае ARC со слоями оксинитрида кремния возможны две конструкции трехслойных антиотражающих покрытий: первая из них – это оксинитрид кремния/пористый кремний (первый слой)/пористый кремний (второй слой) или оксинитрид кремния (первый слой)/оксинитрид кремния (второй слой)/пористый кремний. Несомненно, то же самое верно в случае пленок алмазоподобного углерода.

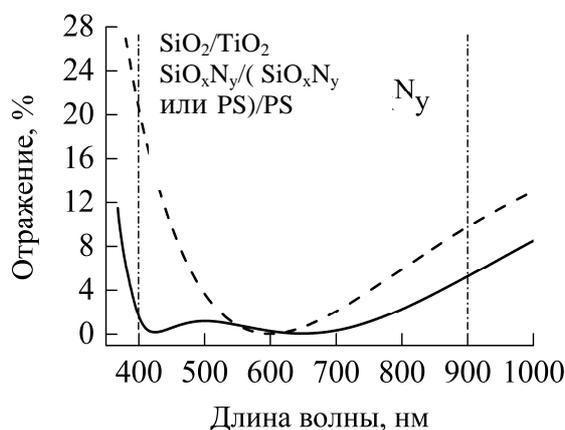


Рис.3. Спектры отражения трехслойных ARC SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/(SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> или PS)/PS и SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.

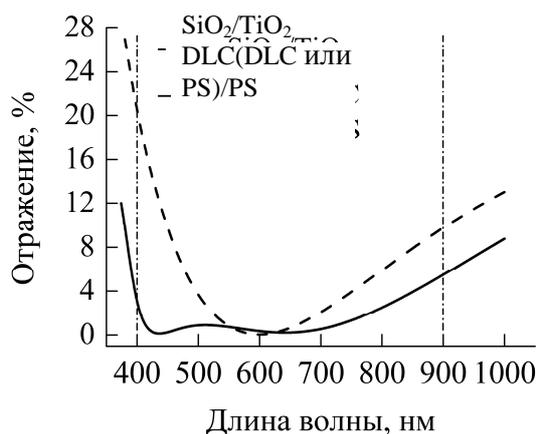


Рис.4. Спектры отражения трехслойных ARC DLC/(DLC или PS)/PS и SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.

Наилучшие результаты вычислений были получены нами при следующих параметрах слоев: коэффициенты преломления были  $n(\text{SiO}_x\text{N}_y) = 1,5$ ,  $n(\text{SiO}_x\text{N}_y \text{ или PS}) = 1,9$ ,  $n(\text{PS}) = 2,9$ , а толщины равнялись  $d(\text{SiO}_x\text{N}_y) = 79$  нм,  $d(\text{SiO}_x\text{N}_y \text{ или PS}) = 21$  нм,  $d(\text{PS}) = 39$  нм в случае верхнего слоя оксинитрида кремния, и коэффициенты преломления были  $n(\text{DLC}) = 1,6$ ,  $n(\text{DLC или PS}) = 1,8$ ,  $n(\text{PS}) = 3$ , а толщины равнялись  $d(\text{DLC}) = 69$  нм,  $d(\text{DLC или PS}) = 20$  нм,  $d(\text{PS}) = 43$  нм в случае верхнего слоя алмазоподобного углерода. Эти зависимости показаны на рис.3 и 4, соответственно. Как видно из этих рисунков, возможно достижение низкого значения отражения в широкой области солнечного излучения. Следовательно, применение таких конструкций будет особенно эффективно в кремниевых солнечных элементах.

Новая версия антиотражающих покрытий нами запатентована [26,27]. Необходимы точные измерения толщины и показателя преломления пленок для их реализации в крупномасштабном изготовлении кремниевых фотовольтаических преобразователей.

#### 4. Заключение

Таким образом, методом приближения оптических матриц нами рассчитаны на ЭВМ спектры отражения двух- и трехслойных ARC на основе пористого кремния. Показано, что в отличие от стандартных ARC из SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> и других материалов, применяющихся в кремниевых фотовольтаических преобразователях, удастся не только сохранить малое отражение в видимой и инфракрасной областях спектра, но и расширить его в коротковолновую (УФ) область (до 400 нм).

Работа была проведена в рамках гранта ISTC A-1232, а также в рамках Армянской Государственной Целевой Программы "Полупроводниковая Нанoeлектроника".

## ЛИТЕРАТУРА

1. **L.Kazmerski**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **1**, 71 (1997).
2. **M.Kerr, J.Schmidt, A.Cuevas**. Prog. Photovolt.: Res. Appl., **8**, 529 (2000).
3. **S.Winderbaum, F.Yun, O.Reinhold**. J. Vac. Sci. Technol., **A15**, 1020 (1997).
4. **G.San Vicente, A.Morales, M.T.Gutierrez**. Thin Solid Films, **391**, 133 (2001).
5. **V.M.Aroutiounian, K.R.Maroutyan, A.L.Zatikyan, K.J.Touryan**. Thin Solid Films, **403-404**, 517 (2002).
6. **V.M.Aroutiounian, K.R.Maroutyan, A.L.Zatikyan, C.Levy-Clement, K.J.Touryan**. Proc. SPIE on Solar and Switching Materials, **4458**, 61 (2001).
7. **D.Bouhafs, A.Moussi, A.Chikouche, J.M.Ruiz**. Sol Energy Mater. Sol. Cells, **52**, 79 (1998).
8. **B.S.Richards**. Prog. Photovolt.: Res. Appl., **12**, 253 (2004).
9. **H.O.Pierson**. Handbook of Carbon, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications. Park Ridge, NJ, Noyes Publications, 1994.
10. **P.Vitanov, M.Delibasheva**, et al. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **61**, 213 (2000).
11. Properties of Porous Silicon, ed. by **L.Canham**. London, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, 1997.
12. **V.M.Aroutiounian, Kh.S.Martirosyan, P.Soukiassian**. J. Phys. D.: Appl. Phys., **37**, L25 (2004).
13. **V.Aroutiounian, Kh.Martirosyan**. 14th International Sonneforum Workshop, Photovoltaics, H2 and Thermal Energy, Freiburg, Germany, 2004, p.65.
14. **Kh.S.Martirosyan, V.M.Aroutiounian, P.Soukiassian**. J. de Physique IV, **132**, 325 (2006).
15. **V.M.Aroutiounian, Kh.S.Martirosyan, P.Soukiassian**. J. Phys D.: Appl. Phys., **39**, 1623 (2006).
16. **Kh.S.Martirosyan, V.M.Aroutiounian, A.S.Hovhannisyan**. Proc. SPIE, Optics & Photonics, San Diego, USA, 13-17 August 2006, 6327OT1-6327OT10.
17. **Kh.S.Martirosyan, A.S.Hovhannisyan, V.M.Aroutiounian**. Phys. Stat. Sol. (c), **4**, 2103 (2007).
18. **V.M.Aroutiounian, Kh.S.Martirosyan, P.G.Soukiassian**. Phys. Stat. Sol. (c), **4**, 2107 (2007).
19. **M.A.Khan, M.S.Haque, H.A.Naseem**, et al. Thin Solid Films, **332**, 93 (1998).
20. **J.Deng, M.Braun**. Diamond and Related Materials, **4**, 936 (1995).
21. **D.P.Monaghan, K.C.Laing, P.A.Logan**, et al. Materials World, **1**, 347 (1993).
22. **V.G.Litovchenko, N.I.Klyui**. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **68**, 55 (2001).
23. **A.U.Ebong, M.Taouk**, et al. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **40**, 183 (1996).
24. **A.Chainani, S.K.Nema, P.Kiakni, P.I.John**. J. Phys. D: Appl. Phys., **35**, L44 (2002).
25. **B.S.Sahu, O.P.Agnihori**, et al. Semicond. Sci. Technol., **15**, L11 (2000).
26. **V.M.Aroutiounian, Kh.Martirosyan, P.Soukiassian**. Patent CEA/Yerevan State University (Armenia)/Université de Paris-Sud/Orsay, N  0405933, 2 June 2004.
27. **V.M.Aroutiounian, Kh.Martirosyan, P.Soukiassian**. Patent CEA/Yerevan State University (Armenia)/Universit  de Paris-Sud/Orsay, N  0552487, 10 August 2005.

ԾԱԿՈՏԿԵԼ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԱՅԻՆ ՖՈՏՈՎՈԼՏԱՅԻՆ ՓՈԽԱԿԵՐՊԻՉՆԵՐՈՒՄ ՈՐՊԵՍ ԵՐԿ- ԵՎ ԵՌԱՇԵՐՏ ՀԱԿԱԱՆԴՐԱԴԱՐՁԻՉ ԾԱԾԿՈՒՅԹ

Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Խ.Ս. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ,  
Ա.Ս. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Պ.Գ. ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ

Օպտիկական մատրիցների մոտավորության մեթոդով հաշվարկված են ծակոտկեն սիլիցիումի հիման վրա երկ- և եռաշերտ հակաանդրադարձիչ ծածկույթների անդրադարձման սպեկտրները: Ստացված արդյունքները համեմատվել են այլ տիպի հակաանդրադարձիչ ծածկույթի անդրադարձման սպեկտրների հետ: Ի տարբերություն SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> հակաանդրա-

դարձիչ ծածկույթի, ծակոտկեն սիլիցիումի հիման վրա երկ- և եռաշերտ հակաանդրադարձիչ ծածկույթները բնութագրվում են անդրադարձման ցածր մեծությամբ: Ստացված արդյունքները կարող են կիրառվել արեգակնային փոխակերպիչներում:

#### USE OF POROUS SILICON FOR DOUBLE- AND TRIPLE-LAYER ANTIREFLECTION COATINGS IN SILICON PHOTOVOLTAIC CONVERTERS

V.M. AROUTIOUNIAN, Kh.S. MARTIROSYAN,  
A.S. HOVHANNISYAN, P.G. SOUKIASSIAN

Reflectance spectrum calculations of double- and triple-layer antireflection coatings made of porous silicon layer are performed, using the optical matrix approach method. Obtained results are compared with the reflectance spectrum of other type antireflection coatings. Low reflectance value of both double- and triple-layer antireflection coatings made of porous silicon is obtained in comparison to that of  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  antireflection coatings. These results can be used in photovoltaic converters.