

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧЁРНОГО КРЕМНИЯ, ПАССИВИРОВАННОГО ТОНКИМИ ПЛЁНКАМИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

М.В. КАТКОВ^{1,3}, Г.Е. АЙВАЗЯН^{2*}, В.Р. ШАЯПОВ¹, М.С. ЛЕБЕДЕВ¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения

³Durban University of Technology, Institute of Systems Science, Durban, South Africa

*e-mail: agagarm@gmail.com

(Поступила в редакцию 06 сентября 2019 г.)

Методом конечных разностей во временной области (FDTD) исследованы оптические свойства слоев черного кремния (b-Si), пассивированных пленками оксидов различных металлов (Al_2O_3 , TiO_2 , HfO_2 и Sc_2O_3), полученных методом атомно-слоевого осаждения (ALD). Результаты FDTD моделирования свидетельствуют об улучшении антиотражающих свойств структур «b-Si/ALD-пленка» в широком спектральном диапазоне. Показана необходимость выбора оптимальной толщины пленок.

1. Введение

Черный кремний (black silicon, b-Si) представляет собой игольчатую поверхность, где иголки выполнены из монокристаллического кремния и имеют высоту 0.3–10 мкм и диаметр 0.05–1.0 мкм [1,2]. Черный кремний является типом пористого кремния, морфология поверхности которого обеспечивает градиентный показатель преломления между поверхностью устройства на основе кремния и воздухом, что приводит к низкой отражательной способности и, соответственно, высокому поглощению видимого света [3–5]. Эти уникальные оптические характеристики, в сочетании с полупроводниковыми свойствами кремния, делают b-Si привлекательным для использования в солнечных элементах [6–11].

Несмотря на то, что с помощью b-Si было получено особенно низкое поверхностное отражение, эффективность солнечных элементов на основе этого материала снижается из-за повышенной скорости рекомбинации носителей в силу большой площади поверхности, что приводит к плохим спектральным характеристикам, особенно на коротких длинах волн. Кроме того, при термообработке солнечных элементов глубина слоя b-Si снижается, и оптические характеристики могут испытывать существенный регресс. Наконец, b-Si имеет тенденцию постепенно окисляться и загрязняться примесями при контакте с

воздухом, что отрицательно влияет на эксплуатационные характеристики солнечных элементов. Эффективным способом преодоления этих проблем является нанесение тонких пассивирующих пленок на поверхность b-Si [12,13].

Помимо обеспечения хорошей пассивации поверхности, нанесение пленки на поверхность b-Si может дополнительно увеличивать антиотражательную способность, что достигается путем выбора материала с подходящим показателем преломления и регулировки толщины пленки.

В литературе рассматривается набор методов для пассивации поверхности b-Si [14], среди которых атомно-слоевое осаждение (Atomic Layer Deposition–ALD) наиболее полно отвечает требованиям пассивации поверхности плоских и текстурированных поверхностей кремниевых солнечных элементов в силу конформности нанесенных пленок, отсутствия в них микроотверстий, а также высокой степени контроля толщины.

Ранее было показано, что высокая эффективность пассивации b-Si может быть достигнута посредством использования ALD-пленок оксида алюминия Al_2O_3 [15–18]. Однако отрицательный заряд, присутствующий в пленках Al_2O_3 , обеспечивает хорошую пассивацию только для поверхностей кремния p-типа [19]. Другие тонкопленочные ALD-материалы практически не были исследованы для пассивации b-Si. Между тем, например, диоксид гафния HfO_2 может служить альтернативой для пассивации поверхности кремния n и p+-типа, так как этот материал имеет положительный связанный заряд на поверхности кремния [20]. Другие возможные пассивирующие материалы, как диоксид титана TiO_2 и оксид скандия Sc_2O_3 , известны своими фотокаталитическими свойствами и могут быть использованы в качестве покрытия, самоочищающегося от органических загрязнителей под действием света, что также полезно при эксплуатации солнечных элементов [21,22].

В данной работе проводится сравнение антиотражающих свойств тонких плёнок Al_2O_3 , TiO_2 , HfO_2 и Sc_2O_3 разной толщины, полученных на основе моделирования методом конечных разностей во временной области (Finite Difference Time Domain – FDTD).

2. Экспериментальное исследование морфологии b-Si

Черный кремний – это поверхностная наноструктура со статистически распределенными иглами монокристаллического кремния. Для создания адекватной стохастической модели поверхности b-Si проводились экспериментальные исследования морфологии поверхности этого материала.

Слой b-Si был сформирован на поверхности монокристаллического кремния методом реактивного ионного травления (Reactive Ion Etching - RIE) в газовой смеси гексафторида серы SF_6 и кислорода O_2 в камере плазменного травления (рис.1). Пластины кремния помещались на нижний электрод с водяным охлаждением ($23^\circ C$), подключенный к радиочастотному генератору со

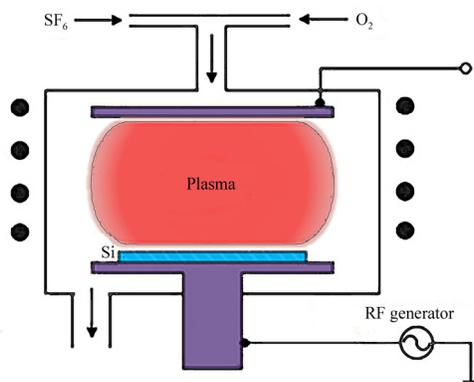


Рис.1. Схематическое изображение RIE камеры.

значением 13.56 МГц. Давление в камере составляло 55 мТорр, а скорости потока газа 75 см³/мин и 40 см³/мин для SF₆ и O₂, соответственно. Продолжительность травления составляла 10 мин.

Данные о морфологии b-Si были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) JEOL JSM-6700F при напряжении 5 кВ. Рис.2 показывает вид сверху (a), поперечное сечение (b) и под углом 70° (c) слоя b-Si.

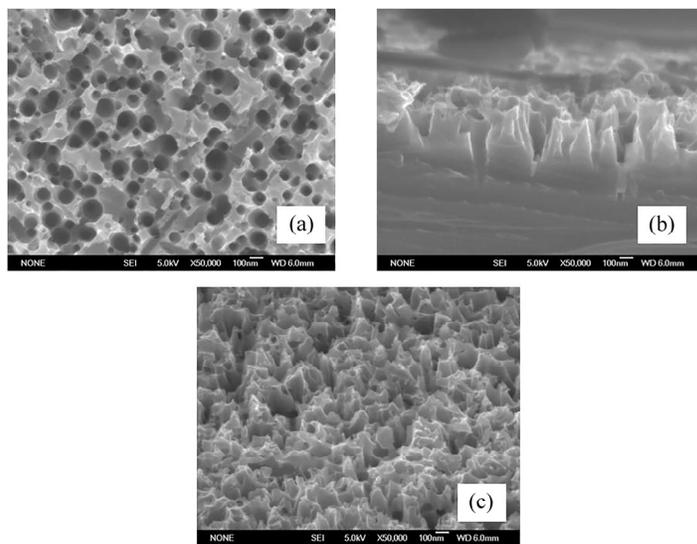


Рис.2. SEM – изображения слоя b-Si: (a) вид сверху, (b) поперечное сечение, (c) под углом 70°.

Полученные микроскопические изображения были использованы для создания стохастической поверхности b-Si на основе модуля Rough Surface (шероховатая поверхность) программы Lumerical FDTD Solutions, которая определяется такими величинами как среднеквадратичная амплитуда (Root Mean Square – RMS), пространственное разрешение (δ) и длина корреляции (LC). Отметим, что RMS определяет среднеквадратичную высоту пиков, δ – среднее горизонтальное расстояние между локальным минимумом на поверхности и максимумом рядом

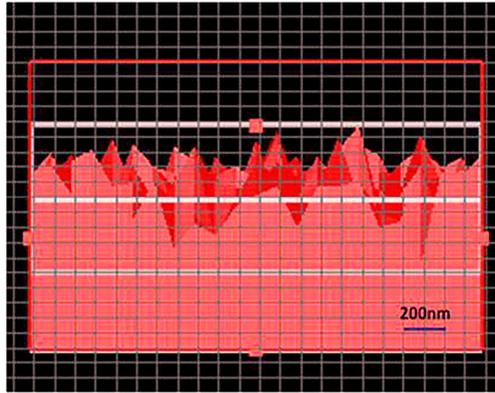


Рис.3. Модель b-Si на основе модуля Rough Surface программы Lumerical FDTD Solutions.

с ним, используемое для описания плотности пиков на поверхности, LC применяется для определения шероховатости поверхности: чем меньше LC, тем сильнее флуктуация поверхности. Параметры RMS и δ , используемые в модуле Rough Surface, были извлечены из микрографии образцов и составляли 0.2 и 0.1 мкм, соответственно. Значение длины корреляции в обоих направлениях (LCX и LCY) было выбрано как одна десятая от пространственного разрешения, чтобы гарантировать достаточную шероховатость поверхности [23,24]. На рис.3 представлена модель b-Si на основе модуля Rough Surface программы Lumerical FDTD Solutions.

3. Моделирование оптических свойств

Моделирование антиотражающих свойств поверхности b-Si, покрытого плёнками оксидов металлов, было выполнено с помощью программы Lumerical FDTD Solutions на основе метода FDTD. При этом были использованы дисперсионные зависимости показателя преломления $n(\lambda)$ и коэффициента экстинкции $k(\lambda)$, полученные экспериментально методом спектральной эллипсометрии для ALD-плёнок TiO₂ [25], HfO₂ [26] и Sc₂O₃ [27]. Данные по Al₂O₃ взяты из базы Lumerical FDTD Solutions.

Для уменьшения времени расчёта область моделирования была ограничена одной ячейкой с бипериодической границей. Граничные условия были выбраны как периодические по осям, определяющим поверхность (X и Y) и как идеально согласованные (Perfectly Matched Layer) в направлении распространения света (Z). Поскольку псевдопериодичность поля инициируется периодичностью структуры, время моделирования может быть уменьшено, когда область моделирования ограничена одной ячейкой с бипериодической границей. В действительности, b-Si не является периодической структурой, поэтому элементарная ячейка должна быть максимально большой. В нашем случае размеры ячейки в направлениях X и Y существенно превышали максимальную длину волны. Структура освещается в направлении, нормальном к пластине.

4. Результаты и обсуждение

Для проверки выбранной модели отражение, полученное в результате расчётов методом FDTD, сопоставлялось с экспериментальными данными. Измерение оптической отражательной способности поверхности b-Si проводилось спектрофотометром T70 UV-VIS с интегрирующей сферой.

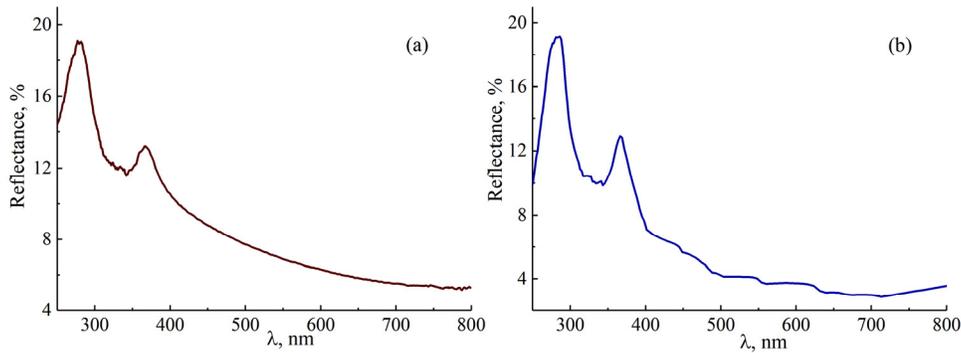


Рис.4. Экспериментальный (а) и моделируемый (б) спектры отражения b-Si.

На рис.4 представлены экспериментальный и моделируемый спектры отражения b-Si в диапазоне длин волн $\lambda = 250\text{--}800$ нм. Видно, что FDTD расчеты хорошо коррелируют с результатами измерения.

Рис.5 показывает результаты моделирования отражательной способности структуры «b-Si / ALD-пленка» для HfO_2 , TiO_2 , Sc_2O_3 и Al_2O_3 пленок различной

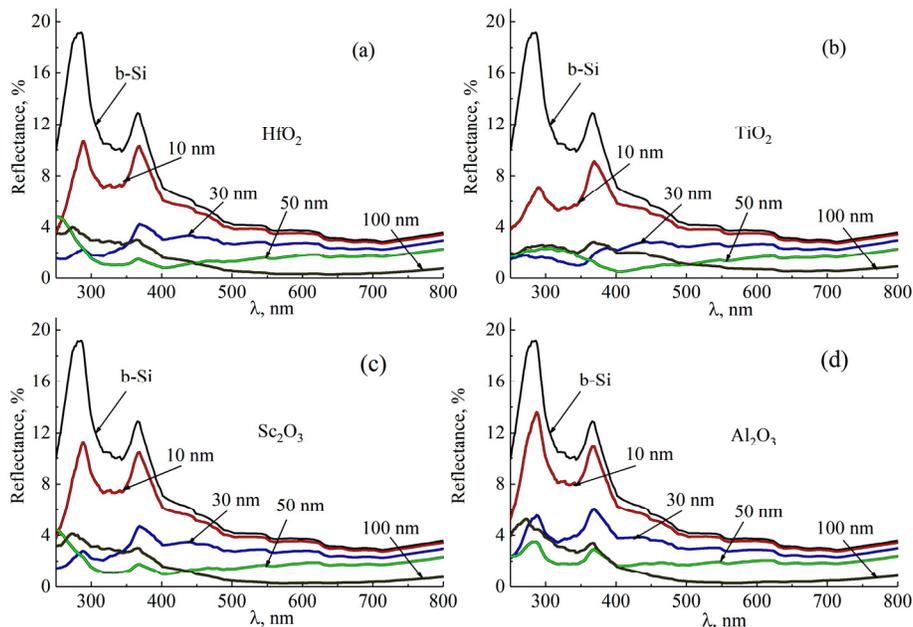


Рис.5. Моделируемые спектры отражения b-Si, покрытого плёнками HfO_2 (а), TiO_2 (б), Sc_2O_3 (с) и Al_2O_3 (д) различной толщины.

толщиной в диапазоне $d = 10\text{--}100$ нм. Можно видеть, что, независимо от материала пленки, все модельные структуры демонстрируют снижение коэффициента отражения по сравнению с исходным b-Si. При этом влияние материала пленки и его толщины на спектр отражения очень существенно. Более детальное рассмотрение полученных зависимостей позволяет оценить влияние выбранного оксида и его толщины на антиотражательные характеристики b-Si.

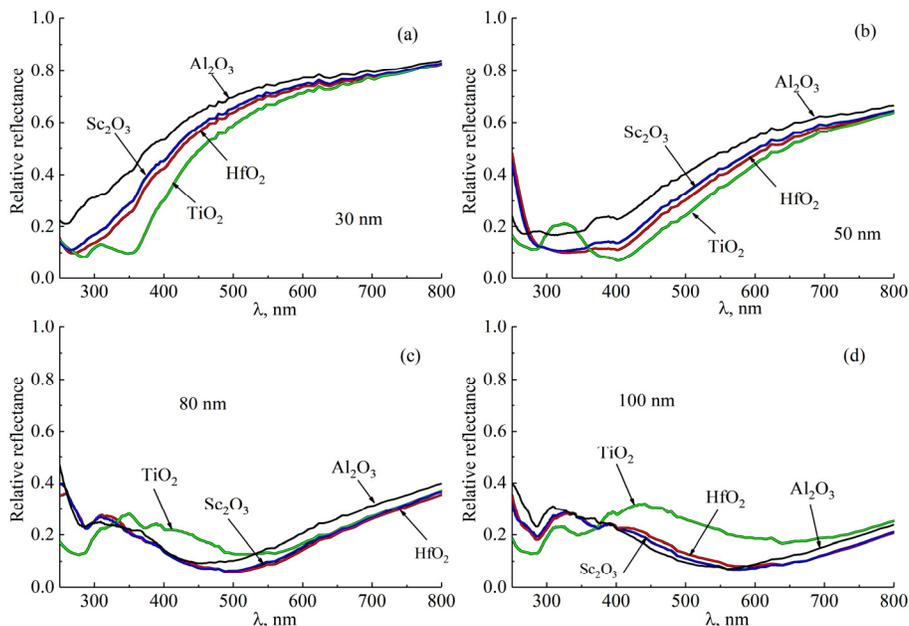


Рис.6. Моделируемые спектры отражения b-Si с плёнками HfO_2 , TiO_2 , Sc_2O_3 и Al_2O_3 толщиной 30 (a), 50 (b), 80 (c) и 100 нм (d), нормированные относительно отражения исходного b-Si.

На рис.6 показаны спектры отражения b-Si с плёнками HfO_2 , TiO_2 , Sc_2O_3 и Al_2O_3 при толщине плёнок 30, 50, 80 и 100 нм, нормированные относительно отражения исходного b-Si. Видно, что при толщине плёнок 30 нм значительное улучшение антиотражающих характеристик (до 90%) наблюдается в ультрафиолетовом диапазоне, который представляет меньший интерес для солнечной энергетики, в то время как в видимой области оно составляет 20–60%. При толщине плёнок 30 нм лучшие антиотражающие свойства показывает плёнка TiO_2 . Пленки толщиной 50 нм заметно снижают коэффициент отражения и в видимом диапазоне. При этом плёнка TiO_2 продолжает демонстрировать лучшие антиотражающие характеристики. Дальнейшее увеличение толщины приводит к еще большему снижению расчетного коэффициента отражения модельных структур и, соответственно, улучшению антиотражающих характеристик в видимом диапазоне (>90%). При толщине ≥ 80 нм TiO_2 теряет свои преимущества перед другими оксидами, а различия между ними становятся незначительны.

Следует отметить, что при толщине 100 нм происходит некоторая деградация антиотражающих свойств TiO_2 .

Кремниевый солнечный элемент работает в диапазоне 400–1100 нм. При длинах волн менее 400–500 нм проявляется сильная поверхностная рекомбинация, а при длинах волн, больших 1100 нм, кремний становится прозрачным. Пленки с малой толщиной (30–50 нм) нельзя назвать хорошим вариантом антиотражающих покрытий, так как в наиболее важной спектральной области (больше 500 нм) коэффициенты отражения сравнительно высоки. С другой стороны, при толщинах пленок 80–100 нм коэффициент отражения в этой спектральной области сравнительно мал и слабо зависит от толщины: с ростом толщины формируется ряд близкорасположенных спектров (рис.5). Это явление хорошо видно на зависимости коэффициента отражения от толщины для длины волны 600 нм, соответствующей максимуму энергии излучения солнца (рис.7).

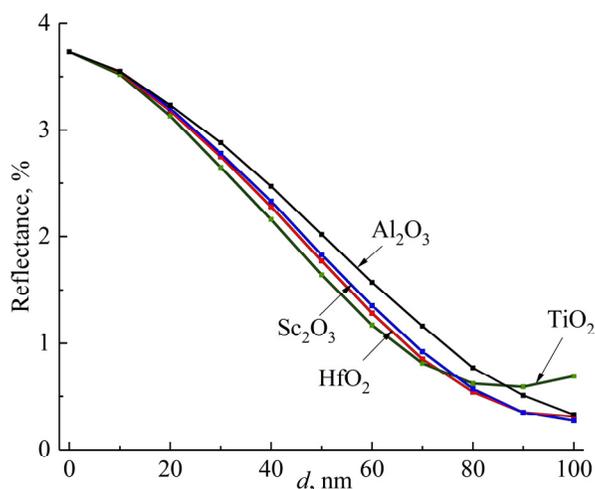


Рис.7. Зависимость коэффициента отражения от толщины пленок HfO_2 , TiO_2 , Sc_2O_3 , Al_2O_3 на длине волны 600 нм.

Наблюдается тесная связь спектров с показателями преломления материалов пленок. В частности, положение интерференционных минимумов примерно подчиняется условию $2dn = (2m+1)\lambda/2$, где d – толщина плёнки, n – показатель преломления, λ – длина волны и m – целое число с нуля, как и в случае пленки на планарной поверхности. С этим условием хорошо согласуются результаты моделирования (рис.6). Первый интерференционный минимум смещается в область больших длин волн при увеличении толщины. Он лежит в спектральной области 500–700 нм (соответствующей максимуму излучения солнца) для пленок HfO_2 , Sc_2O_3 , TiO_2 толщиной выше 60 нм и пленок Al_2O_3 толщиной выше 80 нм.

5. Заключение

Методом конечных разностей во временной области (FDTD) смоделированы антиотражающие свойства структур черного кремния (b-Si), пассивированных пленками Al_2O_3 , TiO_2 , HfO_2 и Sc_2O_3 , полученных методом атомно-слоевого осаждения (ALD). Характеристики поверхности b-Si были получены на основе экспериментальных данных.

Показано хорошее согласование между результатами моделирования и эксперимента. Данные расчётов показывают, что пленки TiO_2 , HfO_2 и Sc_2O_3 являются хорошей альтернативой пленке Al_2O_3 в качестве пассивирующего материала, способного улучшить антиотражающие свойства b-Si. При оптимальной толщине эти пленки за счет более высокого показателя преломления позволяют достичь желаемого эффекта снижения коэффициента отражения.

Работа выполнена в рамках партнерского соглашения о научном сотрудничестве между Национальным политехническим университетом Армении и Институтом неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук. Авторы благодарят И.В. Юшину и Е.А. Максимовского за данные спектродетекции и микроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. **H.M. Branz, V.E. Yost, S. Ward, B. To, K. Jones, P. Stradins.** Appl. Phys. Lett., **94**, 231121 (2009).
2. **Y-T. Lua, A.R. Barronw.** Phys. Chem. Chem. Phys., **15**, 9862 (2013).
3. **G. Koroteenkov, B.K. Cho.** Crit. Rev. in Solid State Mat. Sci., **35**, 153 (2010).
4. **Z.H. Mkhitaryan, V.M. Aroutiounian,** J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **46**, 135 (2011).
5. **G.A. Melikjanyan.** J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **47**, 288 (2012).
6. **G.Y. Ayvazyan, R.N. Barseghyan, S.A. Minasyan.** Green Energy and Smart Grids. E3S, **69**, 01008 (2018).
7. **S.A. Boden, D.M. Bagnall.** Prog. Photovolt: Res. Appl., **18**, 195 (2010).
8. **Y. Tang, Z. Chunlan, W. Wenjing, Z. Su.** J. Semiconduct., **33**, 118801 (2012).
9. **S. Koynov, M.S. Brandt, M. Stutzmann.** Appl. Phys. Lett., **88**, 203107 (2006).
10. **M. Otto, M. Algasinger, H. Branz, B. Gesemann, T. Gimpel, K. Füchsel.** Adv. Opt. Mater., **3**, 147 (2015).
11. **S. Koynov, M.S. Brandt, M. Stutzmann.** Phys. Stat. Sol. (RRL), **1**, R53 (2007).
12. **J. Oh, H.-C. Yuan, H.M. Branz.** Nature Nanotechnology, **7**, 743 (2012).
13. **C.-H. Lin, D.Z. Dimitrov, C.-H. Du, C.-W. Lan.** Phys. Stat. Sol. C, **7**, 2778 (2010).
14. **J. Schmidt, R. Peibst, R. Brendel.** Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **187**, 38 (2018).
15. **W.C. Wang, C.W. Lin, H.J. Chen, C.W. Chang, J.J. Huang, M.J. Yang, B. Tjahjono, J.J. Huang, W.C. Hsu, M.J. Chen.** ACS Appl. Mater. Interfaces, **5**, 9752 (2013).
16. **W.C. Wang, M.-C. Tsai, J. Yang, C. Hsu, M.-J. Chen.** ACS Appl. Mater. Interfaces, **7**, 10228 (2015).
17. **E. Calle, P. Ortega, G. Gastrow, I. Martín, H. Savin, R. Alcubilla.** Energy Procedia, **92**,

341 (2016).

18. **G. Gastrow, R. Alcubilla, P. Ortega, M. Yli-Koski, S. Conesa-Boj, A. Morral, H. Savin.** Analysis Solar Energy Mat. and Solar Cells, **142**, 29 (2015).
19. **P. Repo, A. Haarahiltunen, L. Sainiemi, M. Yli-Koski, H. Talvitie, M.C. Schubert, H. Savin.** IEEE J. of Photovoltaics, **3**, 90 (2013).
20. **X.-Y. Zhang, C.-H. Hsu, S.-Y. Lien, S.-Y. Chen, W. Huang, C.-H. Yang, C.-Y. Kung, W.-Z. Zhu, F.-B. Xiong, X.-G. Meng.** Nanoscale Res. Lett., **12**, 324 (2017).
21. **S. Jana, B.C. Mitra, P. Bera, M. Sikdar, A. Mondal.** J. Alloy Compd. **602**, 42 (2014).
22. **H. Oladipo, C. Garlisi, Kh. Al-Ali, E. Azar, G. Palmisano.** J. Environ. Chem. Eng., **7**, 102980 (2019).
23. **S. Ma, S. Liu, Q. Xu, J. Xu, R. Lu, Y. Liu, Z. Zhong,** AIP Advances, **8**, 035010 (2018).
24. **A. Taflove, A. Oskooi, S.G. Johnson.** Advances in FDTD Computational Electrodynamics: Photonics and Nanotechnology, Artech House, 2013.
25. **V.V. Atuchin, M.S. Lebedev, I.V. Korolkov, V.N. Kruchinin, E.A. Maksimovskii, S.V. Trubin.** J. Mater. Sci. Mater. Electron., **30**, 812 (2019).
26. **M.S. Lebedev, V.N. Kruchinin, M.I. Lebedeva, E.V. Spesivtsev.** Thin Solid Films, **642**, 103 (2017).
27. **M.S. Lebedev, V.N. Kruchinin, M.Yu. Afonin, I.V. Korolkov, A.A. Saraev, A.A. Gismatulin, V.A. Gritsenko.** Appl. Surf. Sci., **478**, 690 (2019).

ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԲԱՐԱԿ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐՈՎ ՊԱՍՍԻՎԱՑՎԱԾ ՍԵՎ ՄԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ՀՍԱԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՈՂԵԼԱՎՈՐՈՒՄԸ

Մ.Վ. ԿԱՏԿՈՎ, Գ.Ե. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Վ.Ռ. ՇԱՅԱՊՈՎ, Մ.Ս. ԼԵԲԵԴԵՎ

Ժամանակային տիրություն վերջավոր տարբերությունների (FDTD) մեթոդով ուսումնասիրվել են սև սիլիցիումի (b-Si) շերտերի օպտիկական հատկությունները, որոնք պասսիվացված են ատոմաշերտային նստեցման (ALD) մեթոդով ստացված տարբեր մետաղական օքսիդների (Al_2O_3 , TiO_2 , HfO_2 և Sc_2O_3) թաղանթներով: FDTD մոդելավորման արդյունքները վկայում են սպեկտրային լայն տիրություն b-Si/ALD թաղանթ-կառուցվածքների հակամանրադարձնող հատկությունների լավացումը: Ցույց է տրվել թաղանթի օպտիմալ հաստության ընտրության անհրաժեշտությունը:

MODELING OF THE OPTICAL PROPERTIES OF BLACK SILICON PASSIVATED BY THIN FILMS OF METAL OXIDES

M.V. KATKOV, G.Y. AYVAZYAN, V.R. SHAYAPOV, M.S. LEBEDEV

Using the Finite Difference Time Domain (FDTD) method, we studied the optical properties of black silicon (b-Si) layers passivated with various metal oxides (Al_2O_3 , TiO_2 , HfO_2 , and Sc_2O_3) films, obtained by atomic layer deposition (ALD) method. The results of FDTD modeling indicate an improvement in the antireflection properties of b-Si/ALD film structures in the wide spectral range. The necessity of choosing the optimal film thickness is shown.