УДК 535.015

АНТИОТРАЖАЮЩИЕ СВОЙСТВА ЧЕРНОГО КРЕМНИЯ, ПОКРЫТОГО ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Г.Е. АЙВАЗЯН^{1*}, М.В. КАТКОВ^{2,3}, М.С. ЛЕБЕДЕВ², В.Р. ШАЯПОВ², М.Ю. АФОНИН², Д.Е. ПЕТУХОВА², И.В. ЮШИНА², Е.А. МАКСИМОВСКИЙ², А.В. АГАБЕКЯН¹

¹Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения ²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия ³Durban University of Technology, Institute of Systems Science, Durban, South Africa

*e-mail: agagarm@gmail.com

(Поступила в редакцию 02 мая 2021 г.)

Представлены результаты экспериментальных исследований антиотражающих свойств слоев черного кремния (b-Si), покрытых тонкими пленками оксидов металлов TiO₂, HfO₂ и Sc₂O₃ методом атомно-слоевого осаждения (ACO). Показано улучшение антиотражающих свойств b-Si в широком спектральном диапазоне. Исследованные ACO пленки целесообразно использовать в солнечных элементах в качестве эффективного пассивирующего покрытия поверхности b-Si.

1. Введение

Черный кремний (b-Si) или «кремниевая трава» представляет собой игольчатую поверхностную структуру Si [1–3]. Этот тип пористого Si обеспечивает градиентный показатель преломления между поверхностью Si и воздухом, что приводит к низкой отражательной способности и высокому поглощению видимого света [4–6]. Благодаря своим оптическим свойствам b-Si является перспективным материалом при создании фотоэлектрических устройств, в частности, солнечных элементов.

Структурирование поверхности Si может быть выполнено влажным химическим травлением, лазерным текстурированием, плазменной иммерсионной ионной имплантацией или реактивным ионным травлением (Reactive Ion Etching, RIE). Среди перечисленных способов формирование слоя b-Si методом RIE имеет определенные преимущества – это быстрый, надежный и воспроизводимый процесс, не требующий использования технологии маскирования. В отличие от влажного химического травления, RIE оставляет поверхностную наноструктуру свободной от химических загрязнений. Кроме того, RIE может быть использовано для различных типов Si (например, кристаллического или аморфного) и не зависит от кристаллической ориентации исходных подложек [7].

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 для коротких длин волн [8]. Уменьшение такой рекомбинации, обычно называемое пассивацией поверхности, достигается за счет комбинированного эффекта – уменьшения состояний ловушек, присутствующих на поверхности, через химическую составляющую пассивации, и уменьшения носителей заряда, доступных для процесса рекомбинации, за счет составляющей полевого эффекта [9]. Кроме того, b-Si подвержен процессам, проистекающим во времени: развитая внутренняя поверхность игл имеет тенденцию постепенно окисляться и загрязняться примесями при контакте с воздухом. Недостаточная стабильность структурных и оптических свойств b-Si отрицательно сказывается на работе фотоэлектрических устройств.

Эффективным способом преодоления вышеперечисленных проблем является нанесение тонких пассивирующих пленок на поверхность слоя b-Si [10–12]. Помимо эффективного подавления рекомбинации носителей и защиты от окисления, эти пленки могут дополнительно увеличивать антиотражательную способность, что достигается путем выбора материала с подходящим показателем преломления и регулировки толщины пленки.

Атомно-слоевое осаждение (ACO)/Atomic Layer Deposition (ALD) наиболее полно отвечает требованиям пассивации поверхности планарных и текстурированных Si подложек в силу конформности нанесенных пленок, отсутствия в них пор, а также высокой степени контроля толщины [13]. Кроме того, этот метод можно использовать для осаждения на большой площади и при низкой температуре.

Было показано, что высокая эффективность пассивации слоя b-Si может быть достигнута посредством использования ACO пленок оксида алюминия (Al₂O₃) [14–18]. Однако отрицательный фиксированный заряд, присутствующий в пленках Al₂O₃, обеспечивает хорошую пассивацию на основе полевого эффекта только для слоев b-Si p-типа и, возможно, на поверхностях n⁺-типа с высоким уровнем легирования. Другие тонкопленочные ACO материалы практически не были исследованы для пассивации слоя b-Si. Между тем, например, диоксид гафния (HfO₂) может служить альтернативой для пассивации слоев b-Si n- и n⁺типов, так как этот материал имеет положительный связанный заряд на поверхности Si [19]. Таким же кандидатом в качестве пассивирующего материала является диоксид титана (TiO₂), который известен своими фотокаталитическими свойствами и может быть использован для покрытия, самоочищающегося от органических загрязнителей под действием света, что является полезным при эксплуатации солнечных элементов [20,21]. При этом HfO₂. TiO₂ и оксид скандия (Sc₂O₃) являются хорошей альтернативой Al₂O₃ в качестве антиотражающего покрытия, способные улучшить свойства b-Si слоев. Эти материалы за счет более высокого показателя преломления позволяют достичь желаемого эффекта снижения коэффициента отражения при использовании пленок меньшей толщины [22].

В работе представлены результаты исследований антиотражающих свойств слоев b-Si, пассивированых тонкими пленками оксидов металлов (TiO₂, HfO₂ и Sc₂O₃) посредством технологии ALD.

2. Эксперимент

Слой b-Si был сформирован на поверхности подложек монокристаллического Si(100) методом RIE в газовой смеси гексафторида серы (SF₆) и кислорода (O₂) в камере плазменного травления. Детали параметров процесса и описание оборудования приведены в [4,22].

Подготовка подложек со слоями b-Si к осаждению тонких пленок состояла из следующих этапов: (1) кипячение в деионизированной воде; (2) кипячение в смеси растворов NH₃:H₂O₂:H₂O (1:1:7); (3) выдерживание в 5% растворе HF в течение 30 с. Подложки промывались деионизированной водой после каждого из этапов. По этой же процедуре готовились Si(100) планарные подложки-спутники для измерения толщины осажденных пленок.

Тонкие пленки оксидов металлов TiO₂, HfO₂ и Sc₂O₃ наносились методом ACO. В эксперименте использовалась установка PICOSUNTM R-200 Advanced ALD System. Применялся стандартный цикл ACO: импульс паров летучего предшественника металла; продувка реакционной камеры инертным газом (азот чистотой 99.999%); импульс паров источника кислорода; продувка. Циклы ACO повторялись заданное число раз для получения требуемой толщины пленок. Общими параметрами для всех ACO процессов являлись температура реакционной камеры ($T_{dep} = 300^{\circ}$ С), температура испарительного контейнера с деионизованной водой ($T_{H2O} = 20^{\circ}$ С) и время продувки газом-носителем реакционной камеры между импульсами подачи паров предшественников металлов и H₂O (7 c). Используемые предшественники металлов, температура их испарительных контейнеров и длительности импульсов подачи представлены в табл. 1.

На основании наших данных о приросте толщины за один реакционный цикл [23–25], было выбрано число циклов АСО для получения пленок толщиной ~20, 40 и 60 нм, а именно, для $HfO_2 - 250$, 500 и 750, для $Sc_2O_3 - 250$, 500, 750 и для $TiO_2 - 380$, 750 и 1130 циклов соответственно.

Толщина пленок была измерена на подложках-спутниках методом монохроматической нулевой эллипсометрии (эллипсометр ЛЭФ-3М, длина волны $\lambda = 632.8$ нм, угол падения $\phi = 70^{\circ}$). При решении обратной задачи использована модель однослойной непоглощающей пленки (метод Холмса).

Пленка	Предшественник	$T_{\text{evap}}, ^{\circ}\text{C}$	$t_{\rm pulse},{ m c}$	$t_{\rm H2Opulse}, c$
HfO ₂	Тетракис-диэтиламидгафния Hf[N(C2H5)2]4	120	3.0	0.2
Sc_2O_3	Трис-метилциклопентадиенил скандия Sc(CH ₃ C ₅ H ₄) ₃	180	5.0	0.5
TiO ₂	Тетрахлорид титана TiCl ₄	25	0.1	0.5

Табл. 1. Предшественники металлов, температура их испарительных контейнеров и длительность импульсов подачи

Морфология поперечного сечения структур оксид/b-Si была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) JEOL JSM-6700F при напряжении 5 кВ. Измерение оптической отражательной способности поверхности b-Si проводилось на спектрофотометре UV-3101PC с интегрирующей сферой. В качестве эталона отражения использовался BaSO₄.

3. Результаты и обсуждение

На рис.1 представлены результаты исследования морфологии поперечного сечения структур HfO_2/b -Si с пленками разной толщины, а также измеренные зависимости коэффициента отражения R этих структур от длины волны λ . На графиках указаны толщины d оксидных ACO пленок по данным эллипсометрических измерений на подложках-спутниках. Эти же данные были получены для структур Sc₂O₃/b-Si (рис.2) и TiO₂/b-Si (рис.3).



Рис.1. SEM микрофотографии поперечного сечения структур HfO_2/b -Si с пленками разной толщины: (a) – 20 нм, (b) – 40 нм, (c) – 60 нм и (d) – спектры отражения этих же структур.



Рис.2. SEM микрофотографии поперечного сечения структур Sc₂O₃/b-Si с пленками разной толщины: (a) - 20 нм, (b) - 40 нм, (c) - 60 нм и (d) - спектры отражения этих же структур.

Из SEM микрофотографий поперечного сечения структур HfO₂/b-Si (рис.1а-с) видно, что пленка HfO₂ покрывает поверхность b-Si сплошным слоем высокой степени конформности и равномерности, без пор и проколов. Толщина пленки хорошо соответствует ожидаемым значениям в соответствии с количеством проведенных ACO циклов и совпадает с данными эллипсометрических измерений на подложках-спутниках.

Коэффициент отражения заметно снижается уже при толщине пленки $d \sim 20$ нм (рис.1d). Наибольшее снижение проявляется в УФ области, а в видимом диапазоне спектра, актуальном для солнечной энергетики, *R* уменьшается на 50%. Увеличение толщины HfO₂ до $d \sim 40$ нм еще более улучшает антиотражающие характеристики структур в видимом диапазоне, и *R* снижается с 6 до 3%. При этом отражение УФ излучения ($\lambda \sim 250$ нм) от поверхности слоя b-Si без ACO пленки (initial) является близким по значению. Увеличение толщины пленки до $d \sim 60$ нм приводит к ухудшению антиотражающих свойств даже в видимом диапазоне спектра.

Для структур Sc₂O₃/b-Si (рис.2) наблюдается практически та же зависимость коэффициента отражения от толщины, что и для структур с пленкой HfO₂. Очевидно, это связано с близкими значениями показателей преломления этих оксидов.

Структуры TiO₂/b-Si (рис.3) демонстрируют подобные характеристики,



Рис.3. SEM микрофотографии поперечного сечения структур TiO_2/b -Si с пленками разной толщины: (a) – 20 нм, (b) – 40 нм, (c) – 60 нм и (d) – спектры отражения этих же структур.

но деградация антиотражающих характеристик после увеличения толщины покрытия до $d \sim 60$ нм проявляется более заметно. В том числе наблюдается даже повышение R в УФ области по сравнению с поверхностью b-Si без ACO пленки.

Для удобства сравнения и оценки влияния толщины пленок на спектры отражения, на рис.4 представлены нормированные на b-Si без ACO пленки зависимости коэффициента отражения $R/R_{initial}$ исследованных структур от длины волны.

Из рис. 4а можно видеть, что при толщине d = 18-20 нм материал пленки практически не влияет на антиотражающие характеристики структур пленка/b-Si. В видимой области $R/R_{initial}$ снижается на 20–30%, а значительное уменьшение достигается лишь при длинах волн $\lambda = 250-400$ нм. Наблюдается хорошее соответствие с результатами численного моделирования, проведенного нами ранее в [22].

Толщина d = 38-41 нм (рис. 4b) дает максимальный эффект и снижает коэффициент отражения в видимом диапазоне на 40-60% по сравнению с b-Si без ACO пленки, но в УФ области начинает проявляться максимум интерференции, подчиняющийся условию $2dn = (2m + 1)\lambda/2$, где n – показатель преломления и m – целое число с нуля, как и в случае пленки на планарной поверхности. Повышение толщины до d = 56-60 нм приводит к сдвигу данного максимума интерференции уже в видимую область, что наиболее очевидно для пленок TiO₂,



Рис.4. Спектры отражения структур пленка/b-Si, нормированные на b-Si без ACO пленок для разных толщин пленок: (a) – 18–20 нм; (b) – 38-41 нм; (c) – 56–60 нм.

обладающих наибольшим показателем преломления – n(632.8 нм) = 2.41-2.45. В этом отношении экспериментальные результаты также коррелируют с результатами численного моделирования [22], где данный эффект обнаруживался только при толщинах пленки $d \sim 100$ нм и более. При этом антиотражающие характеристики TiO₂ незначительно деградировали по сравнению с более тонкими покрытиями. Коффициент отражения увеличивался, но никогда не достигал значений, демонстрируемых b-Si без ACO пленок.

Для объяснения наблюдаемого явления следует учитывать отличия морфологии модельной структуры пленка/b-Si от структуры, образующейся в реальном процессе осаждения ACO пленок. Эти отличия схематично иллюстрируются на рис.5.

При моделировании спектров отражения по программе Lumerical FDTD Solutions [22], пленка вводится в модель посредством вертикального сдвига поверхности слоя b-Si на величину d_{film} (рис.5а). Рельеф пленки полностью повторяет рельеф слоя b-Si. При этом эффективная толщина пленки в среднем существенно ниже, чем номинально заложенная в модель. Такие пленки формируются при физическом напылении. В то время как при использовании метода ACO формирующаяся пленка не повторяет рельеф поверхности слоя b-Si, a ее поверхность является огибающей (рис.5b). Происходит «схлопывание» растущих навстречу друг другу слоев и сглаживание рельефа. В результате, реальные



Рис.5. Модельный (а) и реальный (b) схемы морфологий структур пленка/b-Si. *d*_{film} – величина толщины пленки, используемая при обработки данных.

пленки имеют большую толщину по сравнению с модельными объектами. При малой толщине пленок отклонения от модели не столь значительны, поэтому результаты эксперимента хорошо соответствуют результатам численного моделирования. С увеличением толщины пленок происходит заметное расхождение между модельным и реальным объектами. Это не позволяет напрямую использовать результаты расчетов для количественных оценок коэффициента отражения структур пленка/b-Si с ACO пленками толщиной d > 40 нм и требует учета различий морфологии модельной и реальной поверхностей.

4. Заключение

Были изготовлены и исследованы антиотражающие свойства слоев b-Si, покрытых методом ACO тонкими пленками оксидов металлов TiO₂, HfO₂ и Sc₂O₃. Показано, что пленки поглощают до 98% падающего света в диапазоне длин волн от 250 нм до 800 нм. Экспериментально продемонстрировано, что исследованные пленки являются хорошими кандидатами в качестве пассивирующего материала, способного существенно улучшить антиотражающие свойства слоев b-Si при оптимальном выборе толщины пленки в наиболее значимой области светового спектра для применения в солнечных элементах. Показаны и объяснены различия в эффективной толщине ACO пленок для модельной и реальной структур.

Работа выполнена в рамках госзадания ИНХ СО РАН (проект FWUZ-2021–0006) и партнерского соглашения о научном сотрудничестве между Национальным политехническим университетом Армении и Институтом неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской АН.

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. Z. Fan, D. Cui, Z. Zhang, Z. Zhao, H. Chen, Y. Fan, P. Li, Z. Zhang, C. Xue, S. Yan. Nanomaterials, 11 (41), 1 (2021).
- G.Y. Ayvazyan, R.N. Barseghyan, S.A. Minasyan. Green Energy and Smart Grids. E3S, 69, 01008 (2018).
- 5. Z.H. Mkhitaryan, V.M. Aroutiounian. J. Contemp. Phys., 46, 135 (2011).
- 6. L. Jian, T. Zhang, P. Zhang, S. Li. Nanoscale Res. Letters., 13, 10 (2018).
- M. Steglich, T. Käsebier, M. Zilk, T. Pertsch, E.-B. Kley, A. Tünnermann. J. Appl. Phys., 116, 173503 (2014).
- P. Repo, A. Haarahiltunen, L. Sainiemi, M. Yli-Koski, H. Talvitie, M.C. Schubert, H. Savin. IEEE J. Photovolt., 3(1), 90 (2013).
- 9. R.S. Bonilla, P.R. Wilshaw. J. Appl. Phys., 104, 232903 (2014).
- 10. M. Steglich, A. Bingel, G. Jia, F. Falk. Sol. Energy Mater. & Sol. Cells, 103, 62 (2012).
- A. Leszek, L. Dobrzański, M. Szindler, A. Drygała, M.M. Szindler. Central European J. Phys., 12 (9) 666 (2014).
- I.T.S. Heikkinen, G. Koutsourakis, S. Virtanen, M. Yli-Koski, S. Wood, V. Vähänissi,
 E. Salmi, F.A. Castro, H. Savin, J. Vac. Sci. Technol .A, 38, 022401 (2020).
- J. Schmidt, F. Werner, B. Veith, D. Zielke, S. Steingrube, P.P. Altermatt, S. Gatz, T. Dullweber, R. Brendel. Energy Procedia, 15, 30, (2012).
- 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).
- E. Calle, P. Ortega, G. Gastrow, I. Martín, H. Savin, R. Alcubilla. Energy Procedia, 92, 341 (2016).
- W.C. Wang, M.-C.Tsai, J. Yang, C. Hsu, M.-J. Chen. ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 10228 (2015).
- G. Gastrow, R. Alcubilla, P. Ortega, M. Yli-Koski, S. Conesa-Boj, A. Morral, H. Savin. Sol. Energy Mater.& Sol. Cells, 142, 29 (2015).
- H. Savin, P. Repo, G.V. Gastrow, P. Ortega, E. Calle, M. Garin, R. Alcubilla. Nat. Nanotechnol., 10, 624 (2015).
- 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).
- 20. S. Jana, B.C. Mitra, P. Bera, M. Sikdar, A. Mondal. J. Alloys Compd., 602, 42 (2014).
- H. Oladipo, C. Garlisi, Kh. Al-Ali, E. Azar, G. Palmisano. J. Environ. Chem. Eng., 7, 102980 (2019).
- 22. M.V. Katkov, G.Y. Ayvazyan, V.R. Shayapov, M.S. Lebedev. J. Contemp. Phys., 55(1), 16 (2020).
- 23. I.B. Mishchenko, D.E. Petukhova, M.S. Lebedev. Int. Conf. on Micro/Nanotechn. and Electron Dev., EDM 2018-July, 8434943, 26 (2018).
- 24. 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).
- M.S. Lebedev, V.N. Kruchinin, M.I. Lebedeva, E.V. Spesivtsev. Thin Solid Films, 642, 103 (2017).

ԱՏՈՄԱՇԵՐՏԱՅԻՆ ՆՍՏԵՑՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԲԱՐԱԿ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐՈՎ ՊԱՏՎԱԾ ՍԵՎ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՀԱԿԱԱՆԴՐԱԴԱՐՁՆՈՂ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

ዓ.Ե. ԱՅՎԱՉՅԱՆ, Մ.Վ. ԿԱՏԿՈՎ, Մ.Ս. ԼԵԲԵԴԵՎ, Վ.Ռ. ՇԱՅԱՊՈՎ, Մ. Յ. ԱՖՈՆԻՆ, Դ.Ե. ՊԵՏՈՒԽՈՎԱ, Ի.Վ. ՅՈՒՇԻՆԱ, Է.Ա. ՄԱԿՍԻՄՈՎՍԿԻ, Ա.Վ. ԱՂԱԲԵԿՅԱՆ

Ներկայացված են ատոմաշերտային նստեցման (Atomic Layer Deposition - ALD) մեթոդով TiO₂, HfO₂ և Sc₂O₃ մետաղների օքսիդների բարակ թաղանթներով պատված սև սիլիցիումի (b-Si) շերտերի հակաանդրադարձնող հատկությունների փորձարարական ուսումնասիրությունների արդյունքները։ Ցույց է տրվել b-Si-ի հակաանդրադարձնող հատկությունների լավացումը սպեկտրային լայն տիրույթում։ Հետազոտված ALD թաղաթները նպատակահարմար է կիրառել արևային էլեմենտներում որպես b-Si-ի մակերևույթի արդյունավետ մեկուսացնող ծածկույթ։

ANTI-REFLECTION PROPERTIES OF BLACK SILICON COATED WITH THIN FILMS OF METAL OXIDES BY ATOMIC LAYER DEPOSITION

G.Y. AYVAZYAN, M.V. KATKOV, M.S. LEBEDEV, V.R. SHAYAPOV, M.Yu. AFONIN, D.E. PETUKHOVA, I.V. YUSHINA, E.A. MAKSIMOVSKII, A.V. AGHABEKYAN

The results of experimental studies of the anti-reflection properties of black silicon (b-Si) layers coated with thin films of TiO_2 , HfO_2 , and Sc_2O_3 metal oxides by atomic layer deposition (ALD) are presented. An improvement in the antireflection properties of b-Si in a wide spectral range is shown. It is expedient to use the investigated ALO films in solar cells as an effective passivating coating of the b-Si surface.