

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТРАЖАЮЩИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТОГО И ЧЕРНОГО КРЕМНИЯ

Г.Е. АЙВАЗЯН*

Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения

*e-mail: agagarm@gmail.com

(Поступила в редакцию 11 января 2023 г.)

Представлены результаты FDTD моделирования спектральных характеристик отражения периодических систем с элементарными ячейками в виде цилиндров и конусов, соответствующих морфологиям слоев пористого и черного кремния. Проанализировано антиотражающее поведение этих систем с характерным размером порядка нескольких сотен нанометров. Исследованы особенности отражения в зависимости от геометрических параметров элементарных ячеек и угла падения световых лучей. Показано, что периодические системы с конусами по антиотражающим свойствам превосходят системы с цилиндрами.

1. Введение

В последнее время наноструктурированный кремний в виде пористого и черного кремния активно исследуется с целью практического применения в нано и микроэлектронике [1–6]. Поверхность такого кремния имеет наноразмерные неровности в виде случайно расположенных каналов (пористый кремний) или игл (черный кремний), что приводит к низкому отражению и эффективному поглощению падающего на поверхность световых лучей. Этим и обусловлено широкое использование наноструктурированного кремния в качестве антиотражающих фронтальных поверхностей для однопереходных [7–9] и tandemных [10–12] солнечных элементов. При этом низкий коэффициент отражения достигается как при нормальном падении световых лучей, так и при наклонном освещении солнечных элементов [13–15].

В общем случае антиотражающее поведение наноструктурированного кремния объясняется следующими двумя механизмами взаимодействия со светом [16–19]: когда характерный размер Λ неровностей (периодичность, высота, диаметр) больше длины волны λ падающих световых лучей ($\Lambda > \lambda$), возникают многократные отражения от соседних неровностей, приводящие к захвату световых лучей. Иными словами, имеет место запутывания прошедшего света; когда взаимодействие происходит в субволновом диапазоне ($\Lambda < \lambda$), основным становится градиентное изменение показателя преломления в наноструктуре от оптически менее плотной среды к среде с большей плотностью, что приводит к

уменьшению отражательной способности подобно переходному слою с непрерывно меняющимся коэффициентом преломления.

В имеющихся работах моделирование отражающих характеристик наноструктурированного кремния проводилось, как правило, отдельно для указанных механизмов. При этом в первом предельном случае, в основном, применялся метод трассировки лучей [17, 18], а во втором – приближение эффективной среды [20–22] или метод матриц переноса [23–25]. Однако характерный размер неровностей наноструктурированного кремния сопоставим с длинами волн «рабочего» диапазона спектра для кремниевых солнечных элементов: $\Lambda \sim \lambda = 400\text{--}1000$ нм. Поэтому моделирование отражающих характеристик наноструктурированного кремния только тем или иным методом может привести к неточным результатам. В связи с этим для корректного анализа необходим учет обоих механизмов взаимодействия световых лучей с наноструктурой. Кроме того, с точки зрения практического применения актуально сравнение антиотражающих свойств пористого и черного кремния с одинаковым характерным размером неровностей.

Настоящая работа посвящена сравнительному теоретическому исследованию отражающих характеристик пористого и черного кремния в широком диапазоне длин волн излучения. Обсуждаются вопросы их практического применения в солнечных элементах.

2. Методика моделирования

На рис.1 представлены типичные СЭМ микрофотографии поперечных сечений и поверхностей слоев пористого и черного кремния практически с одинаковым характерным размером неровностей [21,26]. Формирование этих антиотражающих поверхностей осуществлялось, соответственно, методами реактивного ионного и электрохимического травления. Видно, что пористый и черный кремний состоят из четко выраженных вертикальных каналов и иглообразных выступов, имеющих достаточно четкую границу раздела с кремниевой

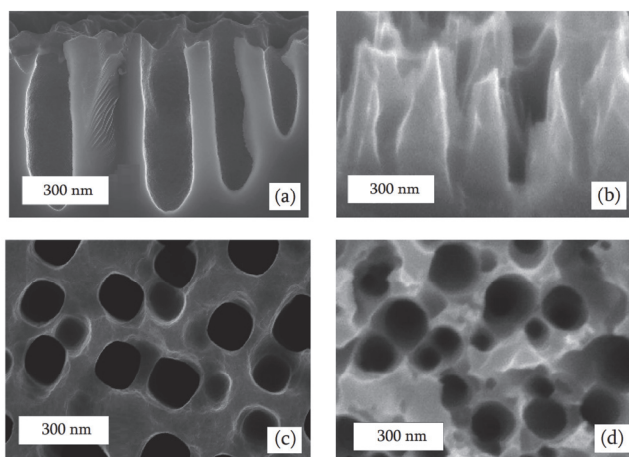


Рис.1. Типичные СЭМ микрофотографии (а, б) поперечных сечений и (с, д) поверхностей слоев (а, с) пористого и (б, д) черного кремния.

подложкой. Неровности расположены неупорядоченно с небольшими зазорами между ними.

На основе СЭМ микрофотографий оптическую модель пористого и черного кремния можно представить как толстую подложку с регулярно расположенными рассеивателями в виде прямых круговых цилиндров в матрице и конусов на поверхности, соответственно. При этом поверхность подложки лежит в плоскости XY , цилиндры и конусы сформированы по высоте в направлении Z , а их замощение соответствует четырехугольной упаковке. На поверхность рассеивателей падает плоская поляризованная оптическая волна. Плоскость падения совпадает с плоскостью XZ , угол падения равен θ . Такие периодические системы можно характеризовать следующими базовыми геометрическими параметрами: h – высота цилиндра или конуса, d – диаметр цилиндра или основания конуса, t – периодичность расположения цилиндров или конусов. Таким образом, задача моделирования пористого и черного кремния сводится к получению спектральных характеристик отражения от регулярно расположенных рассеивателей в виде цилиндров и конусов при падении на них оптического излучения.

Для моделирования был выбран метод конечных разностей во временной области (finite-difference time-domain, FDTD), в основе которого лежит простая схема дискретизации уравнений Максвелла, записанных в дифференциальной форме [20]. Конечно-разностные уравнения позволяют определить электрические и магнитные поля на данном временном шаге на основании известных значений полей на предыдущем шаге, и при заданных начальных условиях вычислительная процедура дает эволюционное решение во времени от начала отсчета с заданным временным шагом. После окончания расчета определяются оптические характеристики рассматриваемой наноструктуры для широкого диапазона длин волн с применением дискретного преобразования Фурье к записанной истории распространения электромагнитного поля. Очень важно, что FDTD метод позволяет одновременно учитывать как градиентное изменение показателя преломления, так и многократное отражение световых лучей, проявляющиеся в двух предельных случаях взаимодействия [27,28].

Для численных расчетов использовали модуль Rough Surface (версия 8.17.1072, 2017a) коммерческого пакета программ FDTD Solutions (Lumerical Solutions Inc, Канада), позволяющий, в зависимости от длины волны и угла падения световых лучей, формы и геометрических размеров элементарной ячейки, определить и в различных форматах представить оптические характеристики периодических систем. Расчет осуществляли на основе параметров стохастической поверхности наноструктуры, а именно, по величинам среднеквадратичной амплитуды (root mean square, RMS), пространственного разрешения (δ) и длины корреляции (correlation length, LC). Отметим, что RMS определяет среднеквадратичную высоту неровностей, δ – среднее горизонтальное расстояние между локальным минимумом на поверхности и максимумом рядом с ним, используемое для описания плотности неровностей на поверхности, LC применяется для определения шероховатости поверхности: чем меньше LC, тем сильнее флуктуация поверхности. Входные параметры стохастической поверхности для пористого и черного кремния однозначно можно извлечь из геометрических параметров соответствующих периодических систем. Раньше программа FDTD Solutions была

использована нами для моделирования оптических характеристик тонких пассивирующих пленок Al_2O_3 , TiO_2 , HfO_2 и Sc_2O_3 разной толщины на поверхности черного кремния [26].

При моделировании значения длин корреляции в обоих направлениях были выбраны как одна десятая от пространственного разрешения, чтобы гарантировать достаточную шероховатость поверхности. Область моделирования была определена как трехмерный прямоугольный параллелепипед (кубоид) с размерами 100 нм по осям X и Y и высотой 2 мкм по оси Z . Источник света был расположен над параллелепипедом на расстоянии 0.75 мкм и был настроен на охват света в диапазоне длин волн $\lambda = 300\text{--}1400$ нм. Монитор отражения был расположен в верхней части области моделирования, прямо над источником света. Граничные условия были выбраны как периодические по осям, определяющим поверхность подложки, и как идеально согласованные слои в направлении распространения излучения. Для упрощения расчетов исследования проводили в одномерном и двухмерном форматах и рассматривали отражение только линейно поляризованного света. Толщину подложки, включенной в область моделирования, установили равной 1 мкм. Численное моделирование осуществляли при нормальном ($\theta = 0^\circ$) и различных углах падения световых лучей.

На рис.2 показаны схематические картины трехмерного вида, поперечного сечения и графического окна программы FDTD Solutions моделируемых систем с конусами и цилиндрами.

3. Результаты моделирования и обсуждение

Расчетные спектры отражения кремниевых периодических систем с цилиндрами и конусами в диапазоне длин волн $\lambda = 300\text{--}1400$ нм при нормальном падении световых лучей представлены на рис.3. Для сравнения на вставке приведен спектр отражения плоской (зеркальной) кремниевой поверхности. Расчеты проводили при следующих значениях базовых параметров периодических систем: $h = 650$ нм, $d = 150$ нм и $t = 250$ нм. Отметим, что средние значения этих же

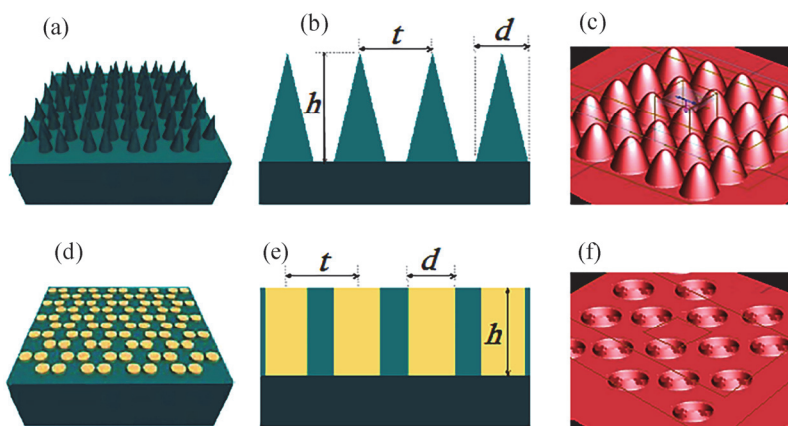


Рис.2. Схематические картины (a,d) трехмерного вида, (b,e) поперечного сечения и (c,f) графического окна программы FDTD Solutions моделируемых систем с (a,b,c) конусами и (d,e,f) цилиндрами.

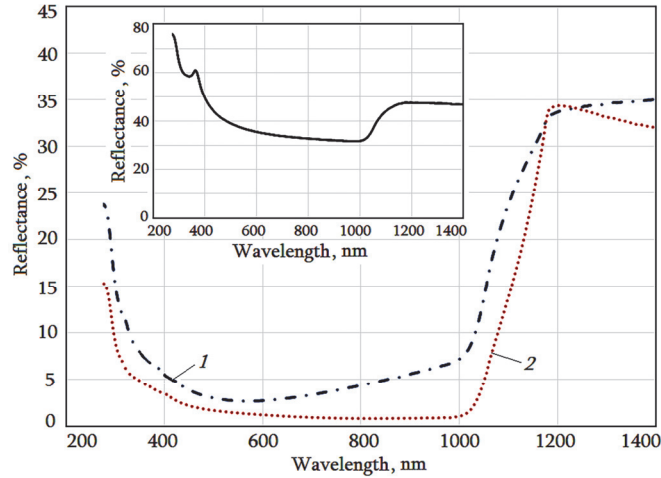


Рис.3. Расчетные спектры отражения смоделированных систем с цилиндрами (кривая 1) и конусами (кривая 2). На вставке спектр отражения плоской кремниевой поверхности.

параметров на СЭМ микрофотографиях в рис.1 для черного кремния составляют 640, 130 и 245 нм, а для пористого кремния – 670, 155 и 270 нм, соответственно.

Как видно из полученных спектров, наличие наноструктурированных поверхностей способствует значительному снижению коэффициента отражения в широком диапазоне длин волн излучения по сравнению с плоской поверхностью. Минимальная отражательная способность наблюдается во всех видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах. Периодические системы с цилиндрами по антиотражающему свойству заметно уступают системам с конусами. Так, например, для систем с цилиндрами минимальный коэффициент отражения составляет 2.61%, а в случае конусов – 0.85%, причем со сдвигом положения минимума отражения в «красную» часть спектра. Отметим, что для плоской поверхности эта величина составляет 31.1%.

На рис.4 представлены двумерные картины средневзвешенного коэффициента отражения (weighted average reflection, R_{WAR}) рассматриваемых систем в зависимости от высоты и периода цилиндров и конусов при фиксированном значении их диаметра ($d = 150$ нм) в случае нормального падения световых лучей ($\theta = 0^\circ$). Расчет R_{WAR} проводили по смоделированным спектрам отражения для «рабочего» диапазона длин волн $\lambda = 400\text{--}1000$ нм по следующему выражению [10]:

$$R_{WAR} = \frac{\int_{400\text{нм}}^{1000\text{нм}} R(\lambda)S(\lambda)d\lambda}{\int_{400\text{нм}}^{1000\text{нм}} S(\lambda)d\lambda},$$

где $R(\lambda)$ и $S(\lambda)$ – зависящие от длины волны коэффициент отражения и поток световых фотонов, соответственно.

Полученные результаты ясно показывают, что отражение падает при увеличении высоты и сохранении постоянной величины периода цилиндров и конусов. При фиксированной высоте наименьшее отражение достигается в случае

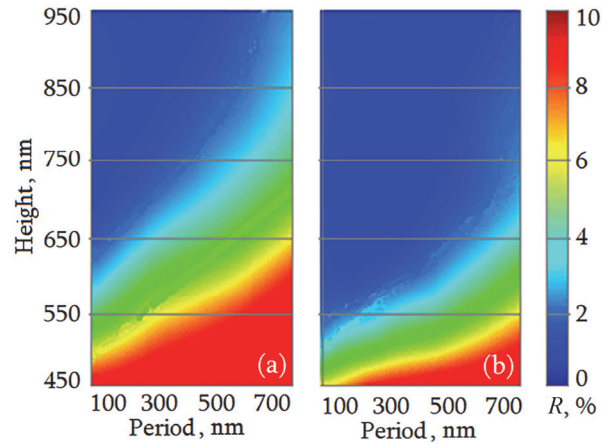


Рис.4. Двумерные картины средневзвешенного коэффициента отражения смоделированных систем в зависимости от высоты и периода (a) цилиндров и (b) конусов.

наиболее плотной упаковки цилиндров и конусов. Скорость убывания отражения выше для периодических систем с конусами, причем начиная с высоты $h = 700$ нм величина отражения выходит на постоянное значение.

В табл.1 приведены значения R_{WAR} смоделированных систем при различных диаметрах цилиндра и основания конуса, когда $h = 650$ нм, $t = 250$ нм и $\theta = 0^\circ$. Видно, что по мере увеличения диаметра отражательная способность наноструктурированных поверхностей уменьшается. Минимальный R_{WAR} наблюдается при полном замещении, когда $d \sim t$, и в случае периодических систем с конусами.

Табл.1. Средневзвешенный коэффициент отражения в % при различных диаметрах цилиндра и основания конуса

Система / Диаметр	100 нм	150 нм	200 нм	250 нм
С цилиндрами	6.95	4.21	3.89	–
С конусами	2.31	1.26	1.14	0.98

На рис.5 представлены двумерные картины отражательной способности смоделированных систем, нормализованных относительно отражения плоской кремниевой поверхности, в диапазоне длин волн $\lambda = 400\text{--}1000$ нм при углах падения световых лучей $\theta = 0\text{--}80^\circ$. Очевидно, что во всех углах падения наноструктурированная поверхность имеет более низкий коэффициент отражения, чем плоская поверхность. Низкая отражательная способность периодических систем с конусами практически не меняется в широком интервале углов падения лучей (до $\theta = 70^\circ$). В сравнении с ними коэффициент отражения систем с цилиндрами существенно увеличивается начиная с угла $\theta = 55^\circ$, что особенно заметно для больших λ .

Из результатов численного моделирования следует, что во всех одинаковых

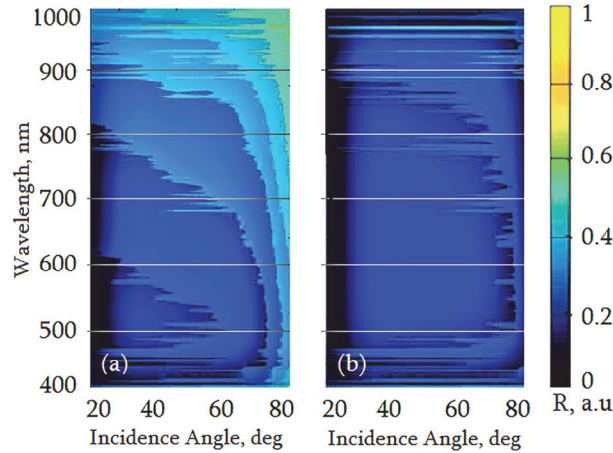


Рис.5. Двумерные картины относительной отражательной способности смоделированных систем с (а) цилиндрами и (б) конусами при различных углах падения световых лучей.

условиях периодические системы с конусами по антиотражающим свойствам заметно превосходят системы с цилиндрами. С точки зрения механизма многократного отражения световых лучей следовало ожидать обратного эффекта, поскольку площадь светопринимающей поверхности ячейки в виде цилиндра больше, чем в случае конуса. Поэтому можно предполагать, что для смоделированных систем с характерным размером порядка нескольких сотен нанометров определяющим является механизм градиентного изменения показателя преломления, который описывается следующим выражением [29]:

$$n(z) = [f(z)n_{Si}^q + 1 - f(z)]^{1/q},$$

где $q = 2/3$, n_{Si} – показатель преломления кремния, $f(z)$ – фактор заполнения конусов и цилиндров в плоскостях $0 < z < h$, зависящий от отношения диаметра к периоду (у вершин наноструктур $f(0) = 0$, а у оснований $f(h) = 1$).

На рис.6 схематически показано изменение показателя преломления в наноструктурах с цилиндрами и конусами от воздуха ($n_{Air} = 1$) к кремниевой подложке ($n_{Si} = 3.8$). Видно, что в случае систем с конусами изменение показателя преломления происходит плавно, в отличие от систем с цилиндрами, для которых изменение скачкообразно. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что многослойные антиотражающие покрытия с плавно изменяющимся показателем преломления более эффективны, чем однослойные покрытия с однородным показателем преломления [21,22,30].

Нетрудно заметить, что увеличение фактора заполнения и высоты наноструктур увеличивает площадь светопринимающей поверхности и более плавно меняет показатель преломления, что в совокупности приводит к уменьшению отражения. Этим и объясняются наблюдаемые зависимости отражательной способности смоделированных систем от базовых геометрических параметров конусов и цилиндров. Отметим также, что численные расчеты спектров отражения для систем с цилиндрами и конусами хорошо совпадают с результатами

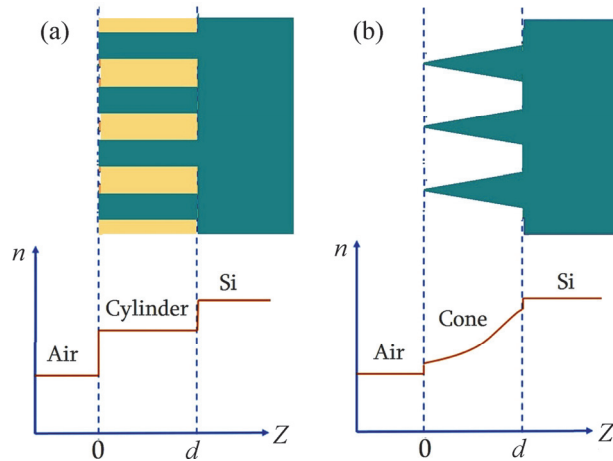


Рис.6. Изменение показателя преломления в наноструктурах с (a) цилиндрами и (b) конусами.

экспериментальных исследований для пористого и черного кремния, соответственно [21,31,32]. В частности, по нашим измерениям для черного кремния с геометрическими параметрами $h = 640$ нм, $d = 130$ нм и $t = 245$ нм средневзвешенный коэффициент отражения в диапазоне длин волн $\lambda = 400\text{--}1000$ нм составляет 1.29% [32], а для смоделированных систем с конусами при $h = 650$ нм, $d = 150$ нм и $t = 250$ нм – $R_{\text{WAR}} = 1.26\%$. Следовательно, предложенную методику моделирования можно использовать для точного прогнозирования оптического отклика различных образцов с наноструктурированными поверхностями путем изменения вида и входных параметров элементарных ячеек.

Таким образом, можем констатировать, что для достижения малых значений отражения наиболее эффективным решением является поверхность черного кремния. Эта модификация наноструктурированного кремния в сравнении с пористым кремнием имеет и другие преимущества: формируется сухим травлением, процесс легко регулируется и контролируется, не зависит от кристаллографической ориентации исходных кремниевых подложек. Кроме того, как следует из результатов моделирования, равнозначная с пористым кремнием антиотражающая способность достигается черным кремнием с меньшим характерным размером. Это обстоятельство важно с практической точки зрения, так как высокоразвитая поверхность черного кремния в технологическом процессе изготовления солнечных элементов препятствует формированию комфортных покрытий и слоев [33,34], а длинные и тонкие иглы часто сглаживаются и ломаются [32,35]. Отметим также, что низкая отражающая способность черного кремния в широком интервале углов падения лучей может существенно увеличить дневную выработку электроэнергии солнечных элементов, работающих в режиме без слежения за солнцем.

4. Заключение

Для моделирования отражающих характеристик пористый и черный кремний представили в виде периодических систем, элементарными ячейками

которых являются соответственно прямые круговые цилиндр и конус. С использованием метода конечных разностей во временной области определили спектры отражения этих систем для различных базовых геометрических параметров наноструктур и углов падения световых лучей. Показано, что в видимом диапазоне длин волн антиотражающее поведение смоделированных систем с характерным размером порядка нескольких сотен нанометров обусловлено, в основном, градиентным изменением показателя преломления в наноструктуре. Периодические системы с цилиндрами по антиотражающим свойствам заметно уступают системам с конусами, что указывает на перспективность применения черного кремния в качестве антиотражающей фронтальной поверхности солнечных элементов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта № 21AG-2B011.

ЛИТЕРАТУРА

1. G.A. Melikjanyan, K.S. Martirosyan. *J. Contemp. Phys.*, **47**, 133 (2012).
2. M.K. Sahoo, P. Kale. *Microporous and Mesoporous Mat.*, **289**, 109619 (2019).
3. G. Ayvazyan, L. Hakhoyan, K. Ayvazyan, A. Aghabekyan. *Phys. Status Solidi A*, **220**, 2200793 (2023).
4. X. Liu, B. Radfar, K. Chen, O.E. Setälä, T.P. Pasanen, M. Yli-Koski, H. Savin, V. Vähänissi. *IEEE Trans. on Semicond. Manuf.*, **35**, 504 (2022).
5. Y.A. Peschenyuk, A.A. Semenov, E.Y. Gatapova. *Exp. Fluids*, **64**, 1 (2023).
6. C.C. Chiang, B.T.H. Lee. *Sci. Rep.*, **9**, 12631 (2019).
7. R.S. Davidsen, H. Li, A. To, X. Wang, A. Han, J. An, J. Colwell, C. Chan, A. Wenham, M.S. Schmidt, A. Boisen, S. Wenham, A. Barnett. *Sol. Energy Mat. & Sol. Cells*, **144**, 740 (2016).
8. Y. Hikita, A.A.B. Padama, M. Rittiruam, M.Y. David, T. Seetawan, H. Kobayashi, W.A. Diño. *Optik*, **224**, 165539 (2020).
9. M. Otto, M. Algasinger, H. Branz., B. Gesemann., T. Gimpel, K. Füchsel, T. Käsebier, S. Kontermann, S. Koynov, X. Li, V. Naumann, J. Oh, A. Sprafke, J. Ziegler, M. Zilk, R. Wehrspoh. *Adv. Opt. Mater.*, **3**, 147 (2015).
10. A. Vaseashta, G. Ayvazyan, S. Khudaverdyan, L. Matevosyan. *Phys. Status Solidi RRL*, **17**, 2200482 (2023).
11. K.A. Khalaph, Z.J. Shanan, F. Al-Attar Mustafa, A.N. Abd, A.J. Mashot. *Mat. Today: Proc.*, **20**, 605 (2020).
12. Z. Ying, Z. Yang, J. Zheng, H. Wei, L. Chen, C. Xiao, J. Sun, C. Shou, G. Qin, J. Sheng, Y. Zeng, B. Yan, X. Yang, J. Ye. *Joule*, **6**, 2644 (2022).
13. W.Q. Xie, J.I. Oh, W.Z. Shen. *Nanotechnol.*, **22**, 065704 (2011).
14. R.S. Davidsen, J. Ormstrup, M.L. Ommen, P.E. Larsen, M.S. Schmidt, A. Boisen, Ø. Nordseth, O. Hansen. *Sol. Energy Mat. & Sol. Cells*, **140**, 134 (2015).
15. J. Müllerová, L. Scholtz, J. Ďurišová, E. Pinčík, M. Solanská, D. Pudiš. *Appl. Surf. Sci.*, **461**, 182 (2018).
16. L. Dong, Z. Zhang, L. Wang, Z. Weng, M. Ouyang, Y. Fu, J. Wang, D. Li, Z. Wang. *Appl. Optics*, **58**, 6706 (2019).
17. A. Deinega, I. Valuev, B. Potapkin, Y. Lozovik. *J. Opt. Soc. America A*, **28**, 770 (2011).

18. **S. Saive.** Prog. Photovolt., **29**, 1125 (2021).
19. **H.V. Asriyan, A.A. Shatveryan, V.M. Aroutiounian, F.V. Gasparyan, S.V. Melkonyan, Z.H. Mkhitharian.** Proc. SPIE, **5846**, 192 (2005).
20. **K. Han, C. Chih-Hung.** Nanomaterials, **4**, 87 (2014).
21. **M. Kralik, M. Hola, S. Jurecka.** Communications, **21**, 53 (2019).
22. **A.A. Elsayed, Y.M. Sabry, F. Marty, T. Bourouina, D. Khalil.** Optics Express, **26**, 13443 (2018).
23. **B.A. Chavez-Castillo, J.S. Pérez-Huerta, J. Madrigal-Melchor, S. Amador-Alvarado, I.A. Sustaita-Torres, V. Agarwal, D. Ariza-Flores.** J. of Appl. Phys., **127**, 203106 (2020).
24. **A. Deinega, S. Belousov, I. Valuev.** Phys. Rev. E, **88**, 053305 (2013).
25. **N. Sahouane, A. Necaibia, A. Ziane, R. Dabou, A. Bouraiou, M. Mostefaoui, A. Rouabhia.** Mat. Res. Express, **5**, 1591 (2018).
26. **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.** J. Contemp. Phys., **56**, 240 (2021).
27. **A. Deinega, S. Belousov, I. Valuev.** Optics Lett., **39**, 13443 (2009).
28. **T. Rahman, S. Boden.** IEEE J. Photovolt., **7**, 1556 (2017).
29. **S. Kim, G.S. Jeong, N.Y. Park, J.-Y. Choi.** Micromachines, **12**, 119 (2021).
30. **H. Sayed, Z.S. Matar, M. Al-Dossari, A.F. Amin, A.H. Aly.** Crystals, **12**, 57 (2022).
31. **G. Ayvazyan, R. Barseghyan, S. Minasyan.** Green Energy and Smart Grids. E3S Web of Conf., **69**, 01008 (2018).
32. **G. Ayvazyan, A. Vaseashta, F. Gasparyan, S. Khudaverdyan.** J. Mater Sci: Mater. Electron., **33**, 17001 (2022).
33. **X. Liu, P. Coxon, M. Peters, B. Hoex, J. Cole, D. Frayc.** Energy & Env. Sci., **7**, 3223 (2014).
34. **G.Y. Ayvazyan, D.L. Kovalenko, M.S. Lebedev, L.A. Matevosyan, A.V. Semchenko.** J. Contemp. Phys., **57**, 274 (2022).
35. **T.P. Pasanen, H.S. Laine, V. Vahanissi, K. Salo, S. Husein, H. Savin.** IEEE J. Photovolt., **8**, 697 (2018).

MODELLING OF THE POROUS AND BLACK SILICON REFLECTION CHARACTERISTICS

G.Y. AYVAZYAN

The results of FDTD modelling of the spectral reflection characteristics of periodic systems with unit cells in the form of cylinders and cones, which correspond to the morphologies of porous and black silicon layers, are presented. The antireflection behavior of these systems with a characteristic size on the order of several hundreds of nanometers is analyzed. The features of reflection depending on the geometric parameters of unit cells and the angle of incidence of light rays are investigated. It is shown that periodic systems with cones are superior in antireflection properties to systems with cylinders.