

Известия НАН Армении, Физика, т.59, №2, с.196–202 (2024)

УДК 535.015

DOI:10.54503/0002-3035-2024-59.2-196

ОТРАЖАЮЩИЕ СВОЙСТВА ЧЕРНОГО КРЕМНИЯ В ШИРОКОМ СПЕКТРАЛЬНОМ ДИАПАЗОНЕ

Г.Е. АЙВАЗЯН

Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения

*e-mail: agagarm@gmail.com

(Поступила в редакцию 16 апреля 2024 г.)

Изучены структурные и отражающие свойства (полное отражение и рассеяние) слоев черного кремния, сформированных методом реактивного ионного травления. Определены спектры отражения в видимом, ближних инфракрасном и ультрафиолетовом диапазонах длин волн излучения. Исследовано влияние продолжительности травления на оптическое поведение слоев черного кремния и обсуждены возможности их применения в солнечных элементах и фотодетекторах.

1. Введение

Черный кремний (black silicon, BSi) представляет собой приповерхностный слой кристаллического Si, состоящий из массива плотно упакованных конусообразных наноразмерных выступов (наноигл) [1]. Этот материал обладает уникальными оптическими и электронными свойствами, что делает его перспективным для применения в различных областях, включая интегральные схемы, фотодиоды и газовые сенсоры [2–4]. В настоящее время BSi активно используется в качестве фронтальных антиотражающих слоев для однопереходных [5, 6] и tandemных [7] солнечных элементов из-за чрезвычайно низкой отражательной способности поверхности. Это связано как с многократным отражением солнечного излучения от боковых поверхностей наноигл, так и с образованием наноиглами эффективной среды с непрерывно изменяющимся показателем преломления. Исходя из этого, для моделирования отражающих свойств BSi применяются метод трассировки лучей (ray-tracing) на основе геометрической оптики [8, 9] или методы на основе электромагнитной теории, такие как приближение эффективной среды (effective medium approximation, EMA), метод матриц переноса (transfer matrix method, TMM) и метод конечных разностей во временной области (finite-difference time-domain, FDTD) [7, 10–12].

Во многих работах экспериментально исследованы отражающие свойства слоев BSi в зависимости от различных структурных параметров и технологических режимов их формирования [5, 12, 13]. При этом, как правило, измерения проводятся в видимом диапазоне длин волн излучения, охватывающем основную часть спектра солнечного излучения и являющемся областью сильного поглощения кристаллического Si. Между тем определенный интерес представляют оптические свойства слоев BSi в более широком спектральном

диапазоне длин волн излучения для оценки возможностей их применения в фотодетекторах ближнего инфракрасного и ультрафиолетового зондирования. Кроме того, в имеющихся работах практически не рассматривается вклад рассеяния в полном отражении слоев BSi. Такой анализ позволит более детально изучить оптическое поведение BSi, а также определить условия применения того или иного метода моделирования в отношении его способности предсказывать отражение этих слоев.

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является исследование отражения и рассеяния слоев BSi в широком спектральном диапазоне длин волн солнечного излучения.

2. Экспериментальная часть

Несмотря на то, что существует множество различных методов изготовления BSi, включая металл-стимулированное химическое травление (metal-assisted chemical etching, MACE) и лазерно-индуцированное травление (laser-induced etching, LIE) [1], в этом исследовании мы сосредоточились на слоях BSi, изготовленных с помощью наиболее широко применяемого метода – реактивного ионного травления (reactive ion etching, RIE) в газовой смеси гексафторида серы (SF_6) и кислорода (O_2). Слой BSi был сформирован на поверхности подложек монокристаллического Si(100). В экспериментах варьировалась только продолжительность травления – 3, 6 и 10 мин, а остальные технологические параметры поддерживались фиксированными. Детали параметров процесса и описание RIE камеры приведены в работе [14].

Морфологию слоя BSi исследовали с помощью высокоразрешающего атомно-силового микроскопа (Atomic-Force Microscope, AFM) SolverPro 47 и сканирующего электронного микроскопа (Scanning Electron Microscope, SEM) SEMXL 40 Philips. Анализ полученных данных был выполнен при помощи специализированного программного комплекса Gwyddion, позволяющего рассчитать среднеквадратичную (root mean square, RMS) шероховатость, а также геометрические параметры BSi.

Спектры отражения измеряли на спектрофотометре UV-3101PC с интегрирующей сферой в спектральном диапазоне длин волн $\lambda = 250\text{--}1400$ нм. Установка имела два режима работы: один – диффузный режим, при котором измеряется только рассеянный свет из-за плазменной текстуры поверхности, а другой – режим полного отражения, при котором измеряется полное отражение (сумма диффузного и зеркального отражения). Схема измерения отражения излучения приведена на рис.1, где вышеуказанные режимы отличаются с учетом или устранением в ловушке (trap) зеркального отражения. Из-за геометрии интегрирующей сферы образец, помещенный в порт отражения, устанавливается под углом 8° относительно падающего излучения. Наличие перегородки (baffle) между образцом и детектором предотвращает немедленный сбор излучения и способствует многократному отражению внутри сферы. Оптические измерения проводили при комнатной температуре на воздухе.

Эффективность рассеяния отраженного излучения характеризовали коэффициентом диффузного отражения $H(\lambda)$ (Haze-factor), который определяется как

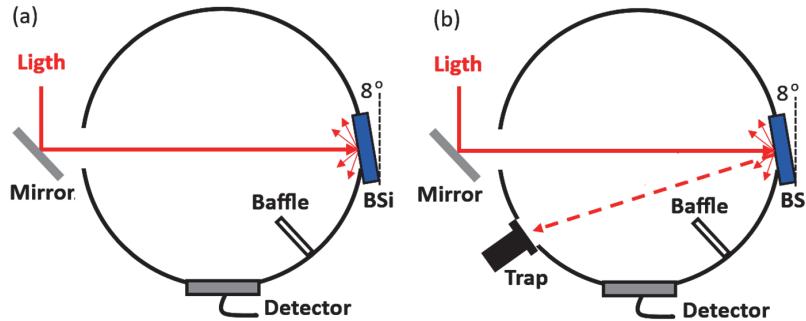


Рис.1. Схема измерения (а) полного и (б) диффузного отражения.

$$H(\lambda) = \frac{R_D(\lambda)}{R_F(\lambda)} \cdot 100\%,$$

где $R_D(\lambda)$ – диффузное отражение, $R_F(\lambda)$ – полное отражение.

3. Результаты и их обсуждение

На рис.2 представлены SEM микрофотография и трехмерное изображение реконструкции AFM топографии слоя BSi, сформированного при продолжительности травления 10 мин. Видно, что слой BSi состоит из четко выраженных конусообразных наномасштабных выступов, имеющих резко выраженную границу с Si подложкой. Боковые поверхностиnanoигл гладкие, без нанокластеров и наноусиков, характерных для слоев, изготовленных методами MACE и LIE [1]. Nanoиглы расположены неупорядоченно с небольшими зазорами между ними (меньше 100 нм), диаметр их основания находится в диапазоне от 170 до 200 нм, а среднее значение высоты составляет 670 нм. Расчетное значение RMS шероховатости составляло 58 нм. Морфологические параметры слоев BSi были однородны по всей площади подложек Si, за исключением краев, где они механически прижимаются к держателю RIE камеры.

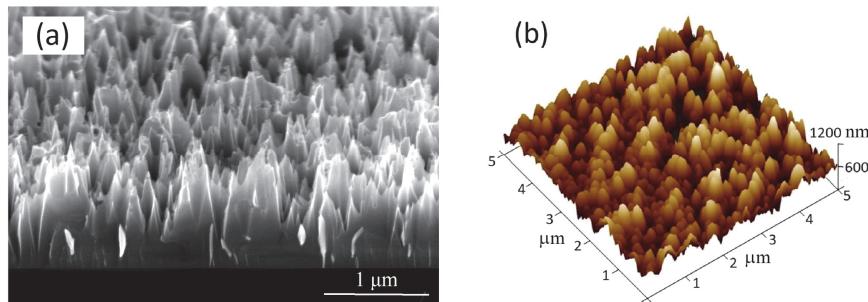


Рис.2. (а) SEM микрофотография и (б) трехмерное изображение реконструкции AFM топографии слоя BSi.

Для всех образцов, независимо от продолжительности травления, плотность nanoигл практически была одинакова. Однако с увеличением продолжительности травления диаметр nanoигл уменьшался, а высота и RMS шероховатость увеличивались. Так для слоев BSi, сформированных при продолжительности

травления 3 и 6 мин, высота наноигл составляла 180 и 310 нм, а RMS шероховатость – 32 и 41 нм, соответственно. Такое поведение объясняется механизмом формирования BSi в среде газовой смеси SF₆/O₂ как результат двух противоположных эффектов: травление Si с образованием летучего SiF₄ и локальное окисление поверхности с образованием пассивирующей пленки SiO_yF_x [1]. С увеличением продолжительности процесса формирования BSi преобладает первый из этих эффектов, что приводит к удалению большего количества материала с поверхности Si и, соответственно, к росту высоты наноигл и уменьшению их диаметра. Поскольку в экспериментах скорость потока газовой смеси оставалась неизменной, в формировании BSi участвует одинаковое количество локальных островков пассивирующей пленки, что и обуславливает постоянство их плотности.

На рис.3 представлены спектры полного отражения и рассеяния (Haze-factor) изготовленных образцов в спектральном диапазоне длин волн $\lambda = 250\text{--}1400$ нм. Для сравнения там же показаны соответствующие спектры Si подложек с планарной поверхностью (без слоя BSi).

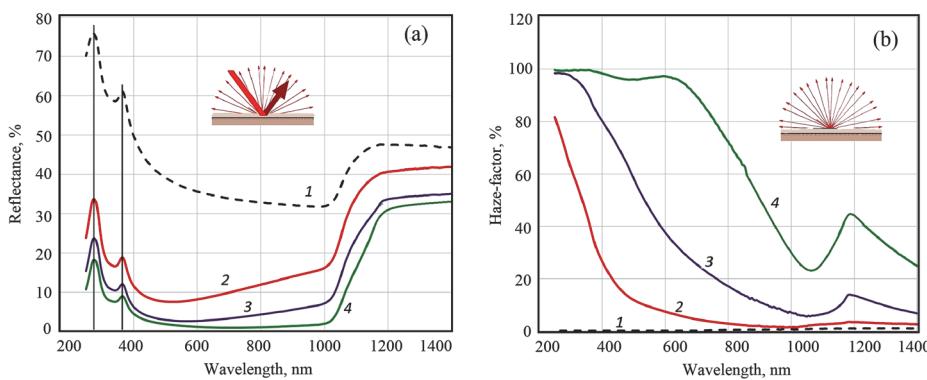


Рис.3. Спектры (а) полного отражения и (б) рассеяния планарных подложек (1) и со слоем BSi, сформированных при продолжительности травления 3 (2), 6 (3) и 10 (4) мин.

Как ожидалось, планарные подложки имеют наибольшее значение полного отражения и демонстрируют пренебрежимо малое диффузное отражение ($H(\lambda) \sim 1\%$) во всем интересующем спектральном диапазоне. Присутствие слоев BSi приводит к снижению отражательной способности и увеличению рассеяния. Увеличение продолжительности травления усиливает эту тенденцию. Это понятно, поскольку более длинные наноиглы и большие значения RMS шероховатость должны улучшить антиотражающие свойства как за счет геометрического оптического рассеяния, так и за счет более плавного изменения эффективной среды.

Если судить только по полному отражению, слои BSi, особенно при продолжительности травления в 10 мин, показывают превосходные антиотражающие результаты в видимом диапазоне длин волн солнечного излучения. Однако в этом диапазоне нельзя считать их идеальными рассеивателями из-за монотонного уменьшения коэффициента диффузного отражения при $\lambda > 600$ нм. Этот результат косвенно указывает на то, что слои BSi не будут эффективно способствовать рассеянию излучения при их формировании на

задней поверхности подложек, как предлагается в работе [15]. С другой стороны, отраженное излучение от фронтального слоя BSi, рассеянное под большими углами, может улавливаться посредством полного внутреннего отражения на границах раздела, созданных герметизирующими материалами и стеклом в модуле солнечных элементов [16]. Поэтому необходимо именно для диапазона $\lambda < 600$ нм найти условия и выбирать подходящие герметизирующие материалы для обратного перенаправления излучения на солнечный элемент, увеличивая общее количество излучения, попадающего в подложку. Таким образом, для солнечных элементов важен выбор оптимальной высоты наноигл с обеспечением низкого (почти нулевого) отражения и высокого (почти ламбертовского) рассеяния в видимом диапазоне длин волн излучения.

В ближнем ультрафиолетовом спектральном диапазоне ($\lambda = 250\text{--}400$ нм) для всех образцов, включая планарную Si подложку, на спектрах отражения появляются два отчетливых пика (вертикальные линии на рис.3а). Первый из них наблюдается при ~ 365 нм, а более доминирующий второй пик при ~ 275 нм. Эти пики связаны с прямыми переходами в критических точках зонной энергетической структуры кристаллического Si, которые соответствуют точкам и линиям симметрии в первой зоне Бриллюэна Si в обратном пространстве. Первый пик связывают с центральной точкой зоны Г и краевой точкой L, а второй с краевой точкой X [17,18]. Совпадение длин волн пиков планарной Si подложки и слоев BSi можно рассматривать как свидетельство того, что процесс RIE не вызывает заметной деформации зонной структуры Si.

В ближнем инфракрасном спектральном диапазоне ($\lambda = 1000\text{--}1400$ нм) резко возрастает отражательная способность образцов и затухает диффузное отражение, поскольку энергия фотонов приближается к энергии собственной запрещенной зоны Si в 1.12 эВ. В результате, подложка становится прозрачной, а солнечное излучение, прошедшее через подложку, может отражаться от ее задней внутренней поверхности и вновь выходить из фронтальной поверхности. Причем из-за пропускающего рассеяния, когда часть излучения рассеивается и распространяется внутри подложки, излучение может многократно отражаться от внутренних поверхностей подложки, прежде чем покинуть ее, либо пропускаясь, либо отражаясь. В итоге увеличивается общий уровень полного отражения от фронтальной поверхности, с чем и связаны наблюдаемые высокие значения отражения в ближнем инфракрасном спектральном диапазоне. Следовательно, в пределах запрещенной зоны и выше слои BSi могут использоваться в фотодетекторах только после дополнительной модификационной обработки, способствующей повышению поглощения и уменьшению отражения. Например, это может быть достигнуто за счет комбинации с гетеропереходами (MoS₂, CuZnSnS₄ и т.д.) или с применением пассивирующих покрытий (SiO₂, Al₂O₃, Si₃N₄ и т.д.) [19].

Анализ спектров рассеяния показывает, что моделирование оптических свойств слоев BSi методами геометрической оптики лучше всего подходит для области коротких длин волн (вплоть до 600 нм), в пределах которой диффузный компонент отражения доминирует. Методы на основе электромагнитной теории, например, EMA и ТММ, могут обеспечить наилучшую точность в диапазоне средних и длинных длин волн излучения. Этот вывод совпадает с результатами

работы [20], где сопоставлением экспериментальных и расчетных данных найдены критерии применения разных методов моделирования оптических свойств слоев BSi. Для широкоспектрального моделирования требуются FDTD или другие строгие подходы.

В конце следует подчеркнуть, что в данной работе рассматривалось отражательное поведение слоев BSi только в случае нормально падающего излучения, а угловая зависимость будет объектом дальнейших исследований.

4. Заключение

Исследованы спектры полного отражения и рассеяния слоев BSi в спектральном диапазоне длин волн излучения от 250 до 1400 нм. Показано, что в видимом диапазоне спектра присутствие слоя BSi существенно снижает отражательную способность и увеличивает рассеяние. Эта тенденция усиливается с увеличением продолжительности процесса формирования BSi методом реактивно-ионного травления. В ближнем ультрафиолетовом диапазоне на спектрах отражения появляются два пика при длинах волн 365 и 275 нм, связанные с прямыми переходами в критических точках зонной энергетической структуры кристаллического Si. В ближнем инфракрасном спектральном диапазоне отражательная способность слоев BSi резко возрастает за счет отражения излучения от задней внутренней поверхности пластин.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **G. Ayvazyan.** Black Silicon: Formation, Properties, and Application, Cham, Switzerland: Springer, 2024.
2. **X. Liu, B. Radfar, K. Chen, O.E. Setälä, T.P. Pasanen, M. Yli-Koski, H. Savin, V. Vähänissi.** IEEE Trans. Semicond. Manuf., **35**, 504 (2022).
3. **G. Ayvazyan, L. Hakhoyan, K. Ayvazyan, A. Semchenko.** Phys. Status Solidi RRL, **17**, 2300058 (2023).
4. **J. Soueiti, R. Sarieddine, H. Kadiri, A. Alhussein, G. Lerondel, R. Habchi.** Nanoscale, **15**, 4738 (2023).
5. **B. Iandolo, I. Mizushima, R.S. Davidsen, P.T. Tang, O. Hansen.** Jap. J. Appl. Phys., **57**, 08RH01 (2018).
6. **J.Y.-H. Chai, B.T. Wong, S. Juodkazis.** Mater. Today Energy, **18**, 100539 (2020).
7. **G. Ayvazyan, F. Gasparyan, V. Gasparian.** Opt. Mater., **140**, 113879 (2023).
8. **A. Deinega, I. Valuev, B. Potapkin, Y. Lozovik.** J. Opt. Soc. America A., **28**, 770 (2011).
9. **S. Saive.** Prog. Photovolt., **29**, 1125 (2021).
10. **B.A. Chavez-Castillo, J.S. Pérez-Huerta, J. Madrigal-Melchor, S. Amador-Alvarado, I.A. Sustaita-Torres, V. Agarwal, D. Ariza-Flores.** J. Appl. Phys., **127**, 203106 (2020).
11. **T. Rahman, S. Boden.** IEEE J. Photovolt., **7**, 1556 (2017).
12. **F. Atteia, J.L. Rouzo, L. Denaix, D. Duché, G. Berginc, J.J. Simon, L. Escoubas.** Mater. Res. Bull., **131**, 110973 (2020).
13. **C-H. Hsu, S-M. Liu, W-Y. Wu, Y-S. Cho, P-H. Huang, C-J. Huang, S-Y. Lien,**

- W-Z. Zhu.** Arab. J. Chem., **13**, 8239 (2020).
14. **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).
 15. **Z-Q. Zhou, F. Hu, W-J. Zhou, H-Y. Chen, L. Ma, C. Zhang, M. Lu.** Nanoscale Res. Lett., **12**, 623 (2017).
 16. **T.E. Scheul, E. Khorani, T. Rahman, M.D.B. Charlton, S.A. Boden.** Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **235**, 111448 (2022).
 17. **C. Kühl, H. Schlötterer, F. Schwidetsky.** J. Electrochem. Soc., **121**, 1496 (1974).
 18. **H.V. Asriyan, A.A. Shatveryan, V.M. Aroutiounian, F.V. Gasparyan, S.V. Melkonyan, Z.H. Mkhitarian.** Proc. SPIE, **5846**, 192 (2005).
 19. **Z. Zhao, Z. Zhang, J. Jing, R. Gao, Z. Liao, W. Zhang, G. Liu, Y. Wang, K. Wang, C. Xue.** APL Mater., **11**, 021107 (2023).
 20. **Z. Zhao, Z. Zhang, J. Jing, R. Gao, Z. Liao, W. Zhang, G. Liu, Y. Wang, K. Wang, C. Xue.** APL Mater., **11**, 021107 (2023).

**ՍԵՎ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻՑ ՇԵՐՏԵՐԻ ԱՆԴՐԱԴԱՐՁՄԱՆ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԼԱՅՆ ՍՊԵԿՏՐԱՅԻՆ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ**

Գ.Ե. ԱՅՎԱԶՅԱՆ

Հետազոտվել է ռեակտիվ իոնային խածատման մեթոդով ձևավորված սև սիլիցիումից շերտերի կառուցվածքային և անդրադարձման (ընդհանուր անդրադարձում և ցրում) հատկությունները: Անդրադարձման սպեկտրերը որոշվել են ճառագայթման ալիքի երկարությունների տեսանելի, ենթախնֆրակարմիք և ենթառվարամանուշակագույն տիրույթներում: Ուսումնասիրվել է խածատման տևողության ազդեցությունը սև սիլիցիումից շերտերի օպտիկական վարքագծի վրա և քննարկվել են դրանց կիրառման հնարավորությունները արևային էլեմենտներում և ֆոտոդետեկտորներում:

REFLECTIVE PROPERTIES OF BLACK SILICON IN A WIDE SPECTRAL RANGE

G.Y. AYVAZYAN

The structural and reflective properties (total reflection and scattering) of black silicon layers formed by reactive ion etching have been studied. Reflection spectra were determined in the visible, near-infrared and near-ultraviolet wavelength ranges. The influence of etching duration on the optical behavior of black silicon layers is studied and the possibilities of their use in solar cells and photodetectors are discussed