

Известия НАН Армении, Физика, т.60, №1, с.106–114 (2025)

УДК 535.015

DOI: 10.54503/0002-3035-2025-60.1-106

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛОВОГО ОТРАЖЕНИЯ ЧЕРНОГО КРЕМНИЯ

Г.Е. АЙВАЗЯН^{1*}, М.В. КАТКОВ², Л.М. ЛАХОЯН¹

¹Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения

²Ningbo New Material Technology Co., Ningbo, Zhejiang, China

*e-mail: agagarm@gmail.com

(Поступила в редакцию 29 января 2025 г.)

Представлены результаты исследования углового отражения слоев черного кремния (b-Si), сформированных методом реактивного ионного травления. Расчеты методом матрицы переноса и экспериментальные измерения подтверждали превосходное антиотражающее свойство b-Si при углах падения светового излучения до 60°. Это обеспечивает стабильность тока короткого замыкания солнечных элементов в широком угловом диапазоне, что особенно важно для эффективной эксплуатации стационарных фотовольтаических станций в течение дня и при облачной погоде.

1. Введение

Улучшение поглощения света в кремниевых структурах путем формирования антиотражающих поверхностей является одним из важнейших вопросов для достижения высокой эффективности преобразования кремниевых солнечных элементов. В качестве таких поверхностей традиционно используются микропирамидальные текстуры, получаемые жидким химическим травлением [1, 2]. Для них низкий уровень отражения обеспечивается за счет многократного переотражения светового излучения от боковых поверхностей микропирамид, а также увеличиванием оптической длины пути падающего излучения.

Новая концепция, позволяющая достичь очень низких значений отражательной способности в широком диапазоне длин волн солнечного спектра, заключается в формировании поверхностной текстуры из так называемого черного кремния (black silicon, b-Si) [3]. Этот материал представляет собой массив плотно упакованных конусообразных наноразмерных выступов (наноигл) из кристаллического кремния. Превосходные антиотражающие свойства слоя b-Si обусловлены формированием эффективной среды с непрерывно изменяющимся показателем преломления по высоте массива наноигл.

В настоящее время оптические свойства (отражение, рассеяние, поглощение, пропускание) b-Si интенсивно изучаются с целью применения этого материала в качестве антиотражающих фронтальных поверхностей для однопереходных [4–6] и межслоев для многопереходных [7, 8] солнечных

элементов. Во многих работах экспериментально исследована и моделирована отражательная способность слоев b-Si в зависимости от их структурных параметров, методов формирования и режимов последующих обработок [9–13]. При этом, как правило, измерения и расчеты проводятся при нормальном падении светового излучения. В то же время, практический интерес также представляют оптические свойства слоев b-Si под разными углами падения излучения. Такие исследования позволяют оценить эффективность солнечных элементов в реальных условиях эксплуатации, в частности, в течение всего дня, когда изменяется положение Солнца, и при пасмурной погоде, когда преобладает рассеянный свет. Кроме того, в многопереходных солнечных элементах свет проходит через несколько слоев, изменяя углы падения излучения на поверхности межслоя b-Si [7]. Изучение угловой зависимости отражения позволит оптимизировать дизайн tandemных структур.

В этой работе представлены результаты моделирования и экспериментального исследования отражательной способности слоев b-Si и фотоэлектрических параметров изготовленных на их основе однопереходных солнечных элементов при широком диапазоне угла падения светового излучения.

2. Экспериментальная часть

Для сравнительного анализа были изготовлены и исследованы экспериментальные образцы кремниевых структур с антиотражающим слоем b-Si и без него (далее именуемые нанотекстурированные и планарные, соответственно). В качестве исходных образцов использовались полированные пластины монокристаллического кремния *p*-типа толщиной 400 мкм с удельным сопротивлением 3.0 Ом×см. Слои b-Si формировались методом реактивного ионного травления (reactive ion etching, RIE) в газовой смеси SF₆ и O₂. Для процесса RIE были использованы технологические режимы, ранее определенные как оптимальные для однопереходных солнечных элементов [14]: давление в RIE камере 55 мТорр, продолжительность травления 10 мин, скорости потока газа 75 см³/мин для SF₆ и 40 см³/мин для O₂.

Тестовые солнечные элементы на основе нанотекстурированных и планарных образцов изготавливались с использованием стандартной технологической последовательности, описанной в [14]. Процесс включал следующие основные этапы: (i) высокотемпературная диффузия фосфора из источника POCl₃; (ii) формирование b-Si; (iii) нанесение пассивирующей пленки HfO₂; (iv) создание тыльных контактов Ti/Ag; (v) создание фронтальных сеточных контактов Al; (vi) отжиг при температуре 400°C в среде N₂ в течение 15 мин для снижения контактного сопротивления и активации процесса пассивации поверхности. Площадь солнечных элементов составляла 4 см². Технологические этапы (i) и (iii–vi) выполнялись одновременно для нанотекстурированных и планарных образцов.

Морфологию слоев b-Si исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (Scanning Electron Microscope, SEM) SEMXL 40 Philips. Спектры отражения измеряли с использованием спектрофотометра UV-3101PC, оснащенного интегрирующей сферой диаметром 150 мм с центральным вращающимся столиком. Оптические измерения проводили при комнатной температуре на воздухе в спектральном диапазоне длин волн неполяризованного

излучения $\lambda = 300\text{--}1100$ нм. Спектрофотометр работал в двух режимах. Первый из них режим нормального отражения, когда образец размещали на сфере под стандартным для таких экспериментов углом 8° к падающему излучению (рис.1a). Для предотвращения прямого попадания излучения на детектор использовалась перегородка (baffle), способствующая многократному отражению света внутри сферы. Второй режим – режим углового отражения, когда небольшой образец размерами 2×2 см² фиксировали в центре сферы на вращающемся столике, позволяющем изменять угол падения излучения θ в диапазоне $10\text{--}80^\circ$ (рис.1b).

Фотоэлектрические параметры тестовых солнечных элементов, такие как напряжение холостого хода V_{oc} , ток короткого замыкания J_{sc} , коэффициент заполнения FF (Fill Factor) и эффективность преобразования энергии PCE (power conversion efficiency) измерялись с использованием солнечного имитатора и испытательной системы Solar Cell $I\text{-}V$ (Ossila) в стандартных условиях испытаний (AM1.5G, 1000 Вт/м², 25°C) с применением вращающегося столика.

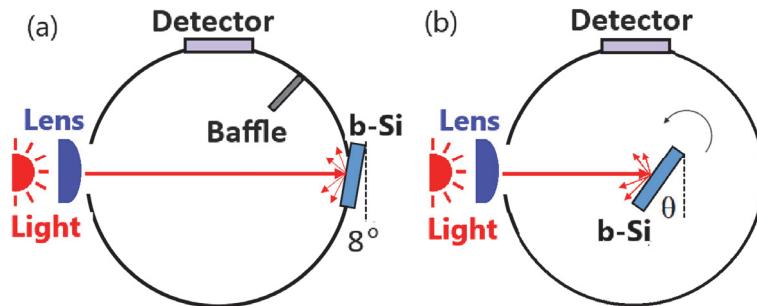


Рис.1. Схема измерения (а) нормального и (б) углового отражения.

3. Методика моделирования

Для моделирования оптических свойств слоев b-Si используются методы, основанные на электромагнитной теории, такие как приближение эффективной среды (effective medium approximation), метод конечных элементов (finite element method), строгий анализ связанных волн (rigorous coupled-wave analysis), метод конечных разностей во временной области (finite-difference time-domain) и др. [11, 15, 16]. В данной работе использован относительно несложный метод матрицы переноса (transfer matrix method, TMM) [17–19], в котором массив конусообразных наноигл слоя b-Si принимался за однородную оптическую среду с комплексным эффективным показателем преломления \bar{n}_{eff} и оптической толщиной t_{bSi} , равной средней высоте наноигл. Ранее эта расчетная методика применялась нами для моделирования оптических свойств тандемных структур перовскит/кремний с межслоем b-Si [7].

Используем приближение Брюггемана (Bruggeman) для вычисления \bar{n}_{eff} двухкомпонентной среды воздух/кремний [20]:

$$(1 - f) \frac{\bar{n}_{eff}^2 - \bar{n}_{Si}^2}{\bar{n}_{eff}^2 + 2\bar{n}_{Si}^2} + f \frac{\bar{n}_{eff}^2 - \bar{n}_{air}^2}{\bar{n}_{eff}^2 + 2\bar{n}_{air}^2} = 0, \quad (1)$$

где f – объемная доля кремния в слое b-Si, \bar{n}_{Si} и \bar{n}_{air} – комплексные показатели преломления кремния и воздуха, соответственно.

В случае многослойной структуры матрица переноса для j -го слоя с толщиной t_j по методу ТММ задается как [17]:

$$M_j = \begin{pmatrix} \cos\delta_j & i\sin\delta_j/\gamma_j \\ i\gamma_j\sin\delta_j & \cos\delta_j \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где $\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda}(\bar{n}_j t_j \cos \theta_j)$, $\gamma_j = \bar{n}_j \cos \theta_j$, $\bar{n}_j = n_j + ik_j$, n_j и k_j – соответственно действительная и мнимая части комплексного показателя преломления j -го слоя, λ – длина волны излучения, θ_j – угол прохождения света в j -м слое.

Общая матрица M_{total} всей рассматриваемой структуры рассчитывается как произведение матриц воздуха, слоя b-Si и кремниевой подложки:

$$M_{\text{total}} = M_{\text{air}} M_{\text{bSi}} M_{\text{Si}}. \quad (3)$$

С учетом элементов матрицы M_{total} выражение коэффициента отражения, усредненного по компонентам s - и p -поляризации, выглядит следующим образом [7]:

$$R = \left| \frac{\cos \delta_{\text{bSi}}(1-\gamma_{\text{Si}}) + i \sin \delta_{\text{bSi}}(\gamma_{\text{Si}}/\gamma_{\text{bSi}} - \gamma_{\text{bSi}})}{\cos \delta_{\text{bSi}}(1+\gamma_{\text{Si}}) + i \sin \delta_{\text{bSi}}(\gamma_{\text{Si}}/\gamma_{\text{bSi}} + \gamma_{\text{bSi}})} \right|^2, \quad (4)$$

где $\delta_{\text{bSi}} = \frac{2\pi}{\lambda}(\bar{n}_{\text{eff}} t_{\text{bSi}} \cos \theta_{\text{bSi}})$, $\gamma_{\text{bSi}} = \bar{n}_{\text{eff}} \cos \theta_{\text{bSi}}$, $\gamma_{\text{Si}} = \bar{n}_{\text{Si}} \cos \theta_{\text{Si}}$, а углы $\theta_{\text{b-Si}}$ и θ_{Si} определяются из закона Снеллиуса

$$\bar{n}_{\text{air}} \sin \theta = \bar{n}_{\text{eff}} \sin \theta_{\text{bSi}}, \quad \bar{n}_{\text{eff}} \sin \theta_{\text{bSi}} = \bar{n}_{\text{Si}} \sin \theta_{\text{Si}}.$$

Таким образом, оптическое поведение слоя b-Si определяется всеми физическими параметрами: длиной волны, углом падения излучения, толщиной слоя b-Si, а также комплексными показателями преломления кремния и слоя b-Si. В расчетах мы использовали зависящие от длины волн экспериментальные данные показателей преломления кристаллического кремния [21].

4. Результаты и их обсуждение

На рис.2 представлены SEM-микрофотографии и трехмерная схематическая модель топографии слоя b-Si (схема на вставке). Видно, что наноиглы представляют собой четко выраженные конусы с углом наклона граней 70–80° и резкой границей с монокристаллической подложкой. Боковые поверхности наноигл гладкие, без видимых наноусиков и кластеров, что обусловлено высокой

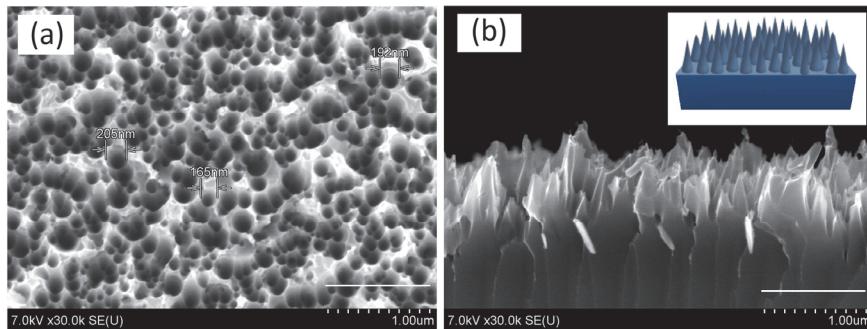


Рис.2. Типичные SEM микрофотографии поверхности (а) и поперечного сечения (б) слоя b-Si. На вставке представлено трехмерное схематическое изображение топографии слоя b-Si.

изотропностью процесса травления. Морфологические параметры слоев b-Si сохраняли однородность по всей площади кремниевых подложек, за исключением краевых областей, где подложки механически прижимались к держателю камеры RIE. В микроразмерных областях наноиглы расположены хаотично, с небольшими зазорами между ними (менее 100 нм). Диаметр основания наноигл варьируется от 165 до 205 нм, а средняя высота составляет 680 нм. Расчетное значение плотности наноигл при средних геометрических параметрах слоя b-Si составляет примерно 10^{19} см^{-2} , а объемной доли кремния – $f = 0.11$. Важно отметить, что размеры наноигл сравнимы с длиной волны излучения, что подтверждает обоснованность применения эффективного показателя преломления для описания оптических свойств слоев b-Si.

Измеренный и смоделированный спектры отражения нанотекстурированных образцов при почти нормальном падении светового излучения представлены на рис.3. Для сравнения на вставке также показан спектр отражения планарных образцов. Для всех случаев минимальная отражательная способность наблюдалась в видимом диапазоне излучения, где максимальна интенсивность солнечного света. При длинах волн свыше 1000 нм отмечалось резкое увеличение отражения, вызванное обратным рассеянием света от задней поверхности подложки [22]. При уменьшении длины волны в сторону ближнего ультрафиолетового диапазона (менее 400 нм) отражательная способность постепенно возрастала.

Сравнение представленных спектров отражения показывает, что нанотекстурированная поверхность в виде слоя b-Si значительно уменьшает отражение на всем диапазоне длин волн по сравнению с планарной поверхностью. Также наблюдается смещение минимума отражения в область более коротких длин волн, что связано с единственной разрешенной дифракированной волной нулевого порядка, возникающей из-за более короткого периода нанотекстуры (расстояние между наноиглами) по сравнению с длиной волны падающего излучения [23, 24]. В целом результаты подтверждают, что слой b-Si, показатель преломления которого находится между показателями воздуха и кремния, действует как эффективная «оптически согласующая» среда, обеспечивая широкополосное подавление отражения.

Из рис.3 следует, что, несмотря на общую тенденцию, расчетные значения

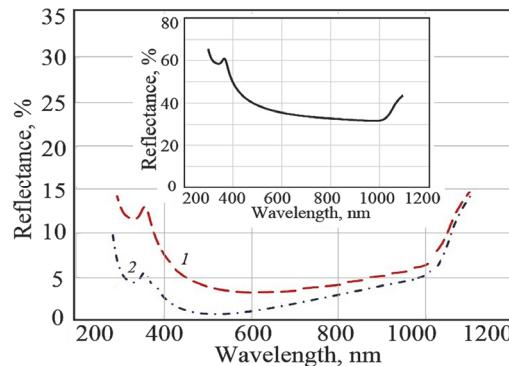


Рис.3. Смоделированный (1) и измеренный (2) спектры отражения нанотекстурированных образцов при нормальном падении светового излучения. На вставке показан спектр отражения планарных образцов.

отражения заметно превышают экспериментальные, особенно в области сравнительно коротких длин волн. Одной из возможных причин данного расхождения является значительное диффузное рассеяние излучения в ближнем ультрафиолетовом диапазоне, вызванное конусообразной структурой слоя b-Si [22], что не учитывается в модели ТММ. Другой причиной может быть допущение об однородности показателя преломления, согласно которой предполагается, что массив наноигл b-Si представляет собой слой с одинаковыми оптическими свойствами. В реальности слой b-Si имеет градиентный профиль плотности материала по высоте, а его показатель преломления описывается более сложным выражением [25]:

$$\bar{n}_{\text{bSi}}(z) = [f(z)\bar{n}_{\text{Si}}^q + 1 - f(z)]^{1/q},$$

где $q = 2/3$, $f(z)$ – объемная доля кремния в плоскостях $0 < z < t_{\text{bSi}}$ (у вершин наноигл $f(0) = 0$, а у оснований $f(t_{\text{bSi}}) = 1$).

На рис.4 представлены контурные карты смоделированного и измеренного углового отражения образцов в диапазоне длин волн $\lambda = 400\text{--}900$ нм при углах падения излучения $\theta = 10\text{--}80^\circ$. Для планарных образцов наблюдается постепенное увеличение отражения с ростом θ , начиная с 20° . В отличие от них, нанотекстурированные образцы демонстрируют превосходные антиотражающие свойства, сохраняя уровень отражения менее 10% при углах падения до 60° . Максимальное значение отражения для них достигает 25% при больших углах падения в ближней инфракрасной и ближней ультрафиолетовой областях. Стабильность углового отражения слоев b-Si объясняется как деструктивной интерференцией, так и изгибанием широкогольного излучения ближе к

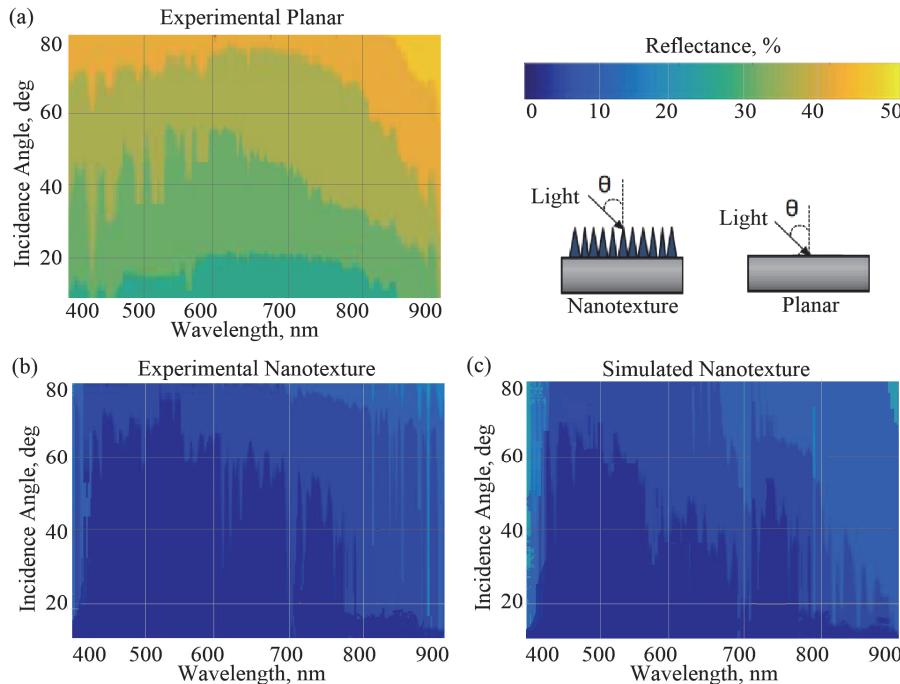


Рис.4. (а, б) Измеренная и (с) смоделированная контурные карты углового отражения (а) планарных и (б, с) нанотекстурированных образцов.

нормальному падению в каждой точке наноигл.

Подобно случаю с нормальным падением расчетные значения углового отражения отличаются от экспериментальных данных, что связано с ранее обсужденными причинами. В частности, теоретические оценки показывают, что оптическая среда с градиентным показателем преломления менее чувствительна к углу падения по сравнению с однородной средой или средой со ступенчатым показателем преломления [26]. Несмотря на это различие мы считаем, что результаты моделирования, выполненные с использованием предложенной методики, можно применять для качественного и сравнительного анализа угловой зависимости отражательной способности слоя b-Si.

В табл.1 приведены результаты измерения фотоэлектрических параметров тестовых солнечных элементов, изготовленных на основе планарных и нанотекстурированных образцов, при нормальном угле падения излучения. Как и ожидалось, наличие слоя b-Si снижает оптические потери на поверхности и повышает поглощение фотонов, что оказывает доминирующее влияние на ток короткого замыкания J_{sc} .

Табл.1. Фотоэлектрические параметры солнечных элементов

Образец	V_{oc} , мВ	J_{sc} , mA cm^{-2}	FF	PCE, %
Планарный	626	34.1	0.796	17.0
Нанотекстур.	627	36.3	0.795	18.1

На рис.5 показаны измеренные угловые зависимости J_{sc} , нормализованные относительно их значений при нормальном угле падения излучения. Видно, что для тестовых солнечных элементов с планарной и нанотекстурированной поверхностью значения $J_{sc}(\theta)/J_{sc}(0)$ уменьшились на 26 и 28%, соответственно, при изменении угла падения излучения от 0 до 80°. При этом для солнечных элементов с нанотекстурированной поверхностью угловая стабильность J_{sc} сохраняется до угла падения $\theta = 60^\circ$, что связано с более выраженными угловыми антиотражающими свойствами слоя b-Si. Такая всенаправленная способность к

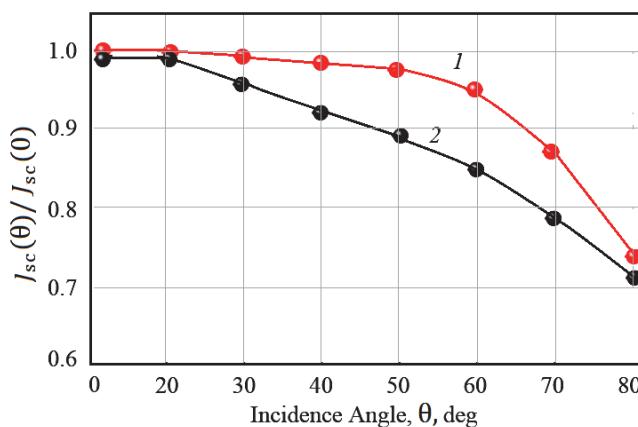


Рис.5. Нормализованные угловые зависимости тока короткого замыкания тестовых солнечных элементов с нанотекстурированной (1) и планарной (2) поверхностями.

светопоглощению особенно важна для стационарных (без систем слежения за солнцем) фотовольтаических станций, обеспечивая более эффективную генерацию электроэнергии в утренние и вечерние часы.

5. Заключение

Моделирование методом матрицы переноса и экспериментальные измерения подтверждают, что слои черного кремния (b-Si) обладают низким уровнем отражения – менее 10% при углах падения светового излучения до 60°, а максимальное отражение не превышает 25% даже при углах до 80°. Это связано с деструктивной интерференцией широкогоугольных волн и перенаправлением траектории излучения ближе к нормальному падению внутрь слоя b-Si. В результате солнечные элементы с нанотекстурированной поверхностью демонстрируют высокую стабильность тока короткого замыкания при значительных отклонениях угла падения излучения. Полученные данные подтверждают перспективность использования слоев b-Si в солнечных элементах и стационарных фотовольтаических станциях на их основе для эффективной генерации электроэнергии в утренние и вечерние часы, а также в условиях рассеянного света.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. A.A. Fashina, M.G.Z. Kana, W.O. Sobojejo. J. Mater. Res., **30**, 904 (2015).
2. M.S. Kim, J.H. Lee, M.K. Kwak. Int. J. Precis. Eng. Manuf., **21**, 1389 (2020).
3. G. Ayvazyan. Black Silicon: Formation, Properties, and Application. Cham, Switzerland: Springer, 2024.
4. B. Iandolo, I. Mizushima, R.S. Davidsen, P.T. Tang, O. Hansen. Jap. J. Appl. Phys., **57**, 08RH01 (2018).
5. J.Y.-H. Chai, B.T. Wong, S. Juodkazis. Mater. Today Energy, **18**, 100539 (2020).
6. M. Otto, M. Algasinger, H. Branz, et al., Adv. Opt. Mater., **3**, 147 (2015).
7. G. Ayvazyan, F. Gasparyan, V. Gasparian. Opt. Mater., **140**, 113879 (2023).
8. G. Kulesza-Matlak, M. Szindler, et al., Opto-Electron. Rev., **33**, e152685 (2025).
9. F. Atteia, J.L. Rouzo, L. Denaix, D. Duché, G. Berginc, J.J. Simon, L. Escoubas. Mater. Res. Bull., **131**, 110973 (2020).
10. C.-H. Hsu, S.-M. Liu, W.-Y. Wu, et al., Arab. J. Chem., **13**, 8239 (2020).
11. M.V. Katkov, G.Y. Ayvazyan, V.R. Shayapov, M.S. Lebedev. J. Contemp. Phys., **55**, 16 (2020).
12. A. Miakonkikh, V. Kuzmenko. Nanomaterials, **14**, 945 (2024).
13. Z. Zhao, Z. Zhang, J. Jing, et al., APL Mater., **11**, 021107 (2023).
14. G. Ayvazyan, K. Ayvazyan, L. Hakhoyan, X. Liu. Phys. Status Solidi RRL, **18**, 2300410 (2024).
15. K. Han, C. Chen. Nanomaterials, **4**, 87 (2014).
16. M. Kralik, M. Hola, S. Jurecka. Communications, **21**, 53 (2019).
17. M. Bellingeri, A. Chiasera, I. Kriegel, F. Scatognella. Opt. Mater., **72**, 403 (2017).
18. A.A. Elsayed, T.M. Sabry, F. Marty, T. Bourouina, K. Khalil. Opt. Express, **26**, 13443

- (2018).
19. **T. Rahman, S.A. Boden.** IEEE J. Photovolt., **7**, 1556 (2017).
 20. **S. Zandi, M. Razaghi.** Sol. Energy, **179**, 298 (2019).
 21. **E.D. Palik.** Handbook of Optical Constants of Solids. San Diego, USA, Academic Press, 1985.
 22. **G. Ayvazyan, H. Dashtoyan, L. Hakhoyan.** Phys. Status Solidi RRL, **19**, 2400235 (2025).
 23. **J.W. Leem, J.S. Yu, D.-H. Jun, J. Heo, W.-K. Park.** Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **127**, 43 (2014).
 24. **E.E. Perl, W.E. McMahon, R.M. Farrell, S.P. DenBaars, J.S. Speck, J.E. Bowers.** Nano Lett., **14**, 5960 (2014).
 25. **S. Kim, G.S. Jeong, N.Y. Park, J.-Y. Choi.** Micromachines, **12**, 119 (2021).
 26. **M. Chen, H. Chang, A.S.P. Chang, S.-Y. Lin, J.-Q. Xi, E.F. Schubert.** Appl. Opt., **46**, 6533 (2017).

ՍԵՎ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԱՆԿՅՈՒՆԱՅԻՆ ԱՆԴՐԱԴԱՐՁՄԱՆ
ՄՈԴԵԼԱՎՈՐՈՒՄԸ ԵՎ ՓՈՐՉԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ.Ե. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Մ.Վ. ԿԱՏԿՈՎ, Լ.Մ. ԼԱԽՈՅԱՆ

Ներկայացված են ռեալտիվ իոնային խածատմամբ ձևավորված սև սիլիցիումի (b-Si) շերտերի անկյունային անդրադարձման հետազոտման արդյունքները: Մատրիցային փոխանցման մեթոդով իրականացված հաշվարկները և փորձարարական չափումները հաստատում են b-Si-ի գերազանց հակաանդրադարձման հատկությունը լուսային ճառագայթների միջև 60° անկման անկյունների դեպքում: Դա ապահովում է արևային էլեմենտների կարճ միացման հոսանքի կայունությունը լայն անկյունային տիրույթում, ինչը հատկապես կարևոր է ցերեկային և ամպամած եղանակին անշարժ ֆուտովուլտային կայանների արդյունավետ շահագործման համար:

MODELING AND EXPERIMENTAL STUDY OF BLACK SILICON ANGULAR REFLECTION

G.Y. AYVAZYAN, M.V. KATKOV, L.M. LAKHOYAN

The study presents the results of angular reflection analysis of black silicon (b-Si) layers formed through reactive ion etching. Calculations using the transfer matrix method and experimental measurements confirm the excellent antireflective properties of b-Si at light incidence angles of up to 60° . This ensures the stability of the short-circuit current in solar cells across a wide angular range, which is particularly important for the efficient operation of stationary photovoltaic stations during daytime and under cloudy conditions.