

ФОРМИРОВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПРОСВЕТЛЯЮЩИХ СЛОЁВ ДЛЯ КРЕМНИЕВЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Т.И. Таурбаев, В.Э. Никулин, Е.Т. Таурбаев, К.К. Диханбаев

НИИЭТФ, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

Методом электрохимического анодирования на поверхности кремниевых полированных пластин с поверхностным сильнолегированным p^+ слоем сформированы слои нанопористого кремния. Слои формировались при постоянном токе в процессе анодизации, и при токе, изменяющемся по определённому закону во времени. Электрохимическое анодирование проводилось как в стандартной ячейке, так и капиллярным методом. Исследована зависимость спектрального коэффициента отражения от режимов (плотности тока, времени травления, закона изменения плотности тока от времени) формирования слоя.

Введение

Поверхность кристаллического кремния, из которого изготавливается большая часть выпускаемых в мире солнечных элементов (СЭ), отражает до 35% света в фотоактивном диапазоне. Применение традиционных однослойных антиотражающих покрытий позволяет снизить среднее отражение до 11-13 %. Последнее время показано, что эффективные антиотражающие покрытия можно изготавливать с использованием наноструктурированного пористого кремния (ПК) [1-3]. Также существует возможность снижения отражения путём применения однослойных покрытий, неоднородных по толщине [3, 4]

В данной работе проведено исследование по уменьшению отражения с использованием однослойного антиотражающие покрытия из пористого кремния, изготовленного при трёх режимах травления – постоянного тока и изменяющегося тока (спуска и подъёма). Травление производилось в стандартной ячейке и капиллярным методом.

Экспериментальная часть

Были изготовлены структуры с p^+ -р переходом глубиной 1,2 и 0,3 мкм. Диффузия фосфора проводилась при температуре 970°C в течение 1 часа и при 860°C в течение 30 мин. Подложками служили пластины кремния р-типа с зеркально полированной поверхностью, удельным сопротивлением 2 – 10 Ом·см и кристаллографической ориентацией (100). В качестве диффузанта использовался PCl_3 .

Слои ПК изготавливались на подложках р и n типа, на p^+ слое структуры p^+ -р с полированной поверхностью без контактной сетки на лицевой стороне, а также на лицевой поверхности СЭ. Контактная система на лицевой стороне СЭ наносилась методом фотолитографии и термической обработки. Слои ПК формировались посредством электрохимического анодирования в растворах электролитов $HF:CH_3CN = 3:2$ и $HF:C_4O_2H_{10} = 3:2$ в стандартной ячейке и с использованием капиллярного метода. В режимах спуска и подъёма сила тока изменялась в пределах от 50 до 0 мА и от 0 до 50 мА соответственно по экспоненциальному и параболическому законам. Плотность тока определялась с учётом площади участка травления. В случае постоянного тока время задавалось с помощью электронного таймера ZYS48A, сила тока задавалась с помощью источника питания постоянного тока Б5-50. В случае изменяющегося во времени тока профиль тока задавался программируемым генератором тока, время определялось заданием тактовой частоты от генератора прямоугольных импульсов Г5-60.

Спектры отражения измерялись с помощью спектрофотометра Lambda-35 с приставкой для измерения отражения Labsphere RSA-PE-20, позволяющей измерять диффузное и интегральное отражение.

Результаты и обсуждение

Снижение отражения в обычных антиотражающих покрытиях достигается за счёт интерференционных эффектов в тонком слое. При этом минимальное отражение достигается на длине волны, удовлетворяющей условию интерференционного минимума [5]:

$$m = \frac{N\lambda_0}{4n} \quad (1)$$

где λ_0 – длина волны в вакууме, n – показатель преломления плёнки, N – целое нечётное число. Если n удовлетворяет условию

$$n = \sqrt{n_1 n_2} \quad (2)$$

где n_1 и n_2 – показатели преломления подложки и окружающей среды, то отражение в минимуме обращается в нуль.

В случае пористого кремния показатель преломления определяется оптическими свойствами среды, состоящей из нанокристаллитов кремния, воздушных промежутков и окисных включений. Если при этом размер неоднородностей среды меньше длины световой волны, то можно применить модель эффективной среды [6]. Как указано в [7], возможно наиболее адекватно свойства ПК отражает модель эффективной среды в форме Бруггемана [8]. В этой модели эффективная диэлектрическая константа ε_{eff} смеси может быть рассчитана согласно соотношению:

$$\varepsilon_{eff} = \sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_{eff}}, \quad (3)$$

где ε_i – диэлектрическая проницаемость i -й компоненты с коэффициентом объемного заполнения f_i . Из соотношения (3) следует, что эффективный показатель преломления $n = \sqrt{\varepsilon_{eff}}$ определяется объемным коэффициентом заполнения, обратным пористости.

Пористость ПК зависит от плотности тока, состава электролита и подложки и может изменяться в широких пределах [9]. Таким образом, управляя пористостью путём изменения технологических режимов травления, можно формировать слои ПК, имеющие оптические параметры, и близкие к оптимальным, определяемым условием (2).

Есть ещё одна причина, ограничивающая эффективность традиционных антиотражающих покрытий. Как видно из формулы (1), условие минимума интерференции может выполняться только для определённых длин волн. При изменении длины волны условие минимума интерференции нарушается, что приводит к увеличению отражения, которое достигает своего максимума при целом чётном N в формуле (1). Отражение на длинах волн, не удовлетворяющих условию минимума, может быть снижено путём применения слоя, имеющего неоднородное распределение показателя преломления по толщине [4]. Численное моделирование показывает, что возможно подобрать профиль, позволяющий достичь очень низкого отражения в широком диапазоне длин волн [10], однако его практическое осуществление технологически сложно. На основе ПК слой с непрерывным изменением параметров можно сформировать, изменяя плотность тока в течение электрохимического анодирования по определённому закону [3].

На зеркально полированной поверхности p^+ слоя структуры p^+ -р были сформированы слои ПК при различных временах анодизации в стандартной ячейке с применением

растворов электролитов $\text{HF}:\text{CH}_3\text{CN} = 3:2$ и $\text{HF}:\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_{10} = 3:2$. Измеренные спектральные зависимости коэффициентов отражения приведены на Рис. 1.

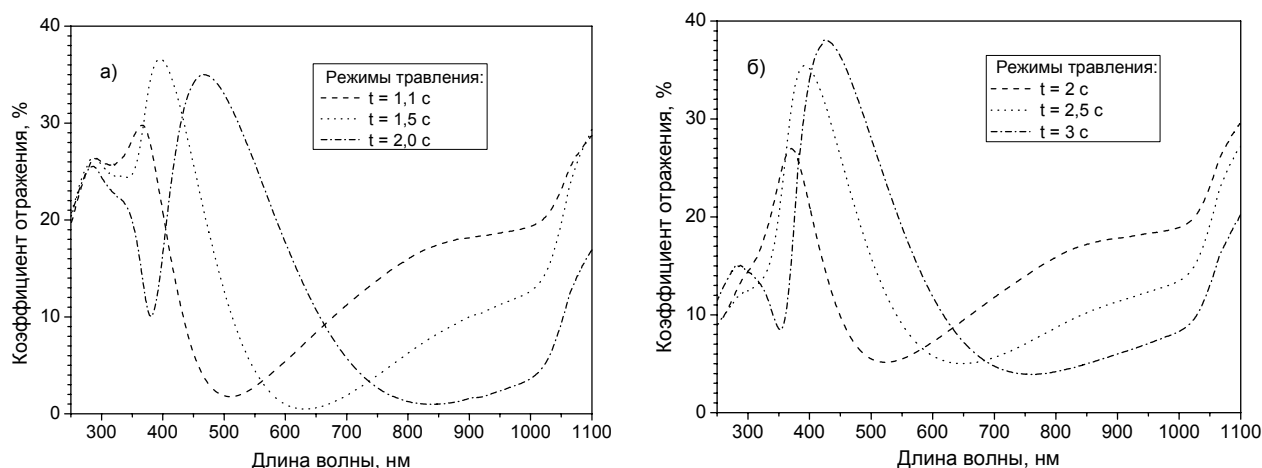


Рисунок 1 - Спектральные зависимости коэффициентов отражения слоёв ПК, сформированных при различных временах травления с использованием электролитов $\text{HF}:\text{CH}_3\text{CN} = 3:2$ (а) и $\text{HF}:\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_{10} = 3:2$ (б) в стандартной ячейке при плотности тока $63,7 \text{ mA/cm}^2$

Из графиков видно, что увеличение времени травления приводит к сдвигу спектров отражения в длинноволновую область, что связано с увеличением толщины слоя. Кроме того, спектры образцов, полученные при одинаковых временах травления с использованием электролита $\text{HF}:\text{CH}_3\text{CN}$ сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с образцами, анодированными в $\text{HF}:\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_{10}$, что предположительно связано с большей скоростью травления и с большими размерами нанокристаллитов в случае использования электролита, имеющего в составе ацетонитрил CH_3CN . Б $\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_{10}$. Бóльший размер нанокристаллитов следует из отсутствия фотолюминесценции у образцов, сформированных с применением электролита, содержащего ацетонитрил CH_3CN при больших временах травления в отличие от образцов, анодированных в электролите, содержащем этоксиэтанол $\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_{10}$. Люминесценция начинает проявляться только после длительного хранения, когда размеры нанокристаллитов снижаются за счет поверхностного окисления.

С целью исследования влияния неоднородности распределения оптических параметров в слое были изготовлены слои ПК при плотности тока, изменяющейся по экспоненциальному и параболическому законам в режимах спадающей и возрастающей плотности тока. Анодизация производилась как в стандартной ячейке, так и с применением капиллярного метода. Спектральные зависимости коэффициентов отражения полученных образцов приведены на Рис. 2.

Из приведённых кривых видно, что при применении режима анодизации со спадом плотности тока минимумы спектральных коэффициентов отражения смещаются в сторону более коротких волн, а при применении режима анодизации с возрастанием плотности тока – в сторону более длинных волн по сравнению с режимом постоянной плотности тока. Кроме того, при применении режима со спадом происходит подавление интерференционного максимума в коротковолновой части спектра, при возрастании – напротив, величина коротковолнового максимума увеличивается.

Для исследования совместного действия текстурирования поверхности и слоя ПК был сформирован слой ПК на текстурированной поверхности p^+ -р монокристаллических кремниевых пластин. Спектры коэффициентов отражения полученных образцов приведены на Рис. 3. Из приведённых зависимостей видно, что отражение от поверхности текстурированного образца со слоем ПК, сформированным в режиме спадающей плотности

тока ниже, чем от поверхности образца, сформированного в режиме возрастающей плотности тока во всём фотоактивном диапазоне длин волн. Среднее по фотоактивному диапазону 300 – 1000 нм отражение составило 3,11 % для образца, сформированного в режиме спадающей плотности тока и 4,60 % для образца, полученного в режиме возрастающей плотности тока.

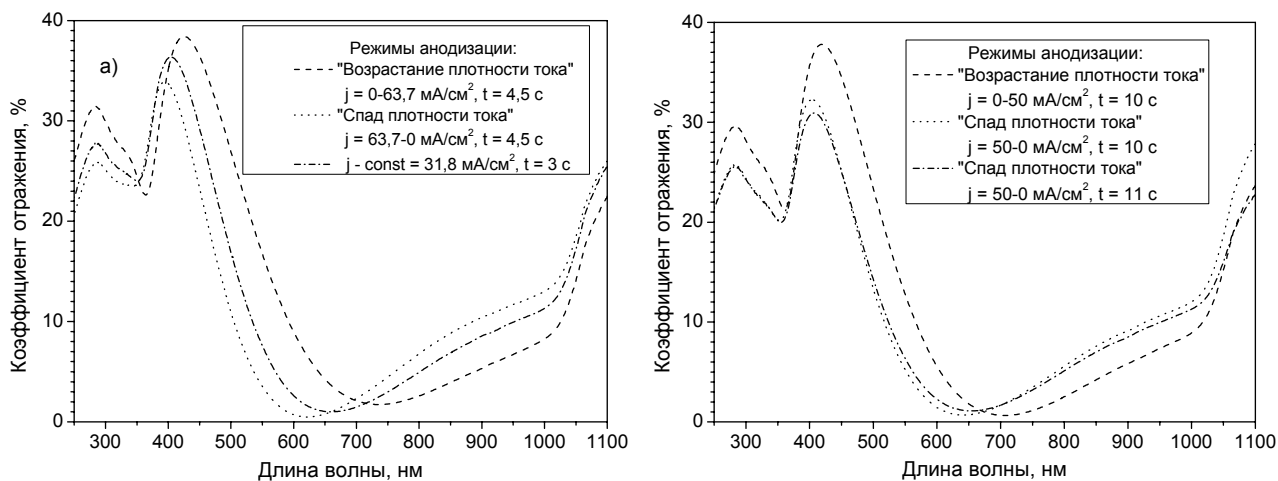


Рисунок 2 - Спектральные зависимости коэффициентов отражения слоёв пористого кремния, сформированных в различных режимах анодизации с использованием электролитов HF:CH₃CN = 3:2 в стандартной ячейке (а) и HF:C₄O₂H₁₀ = 3:2 капиллярным методом (б)

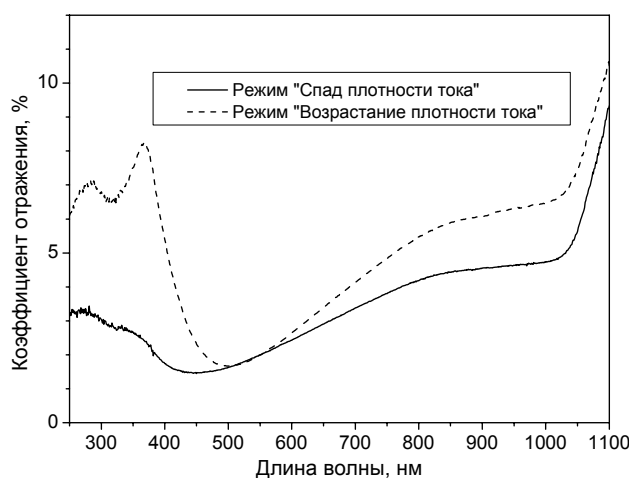


Рисунок 3 - Спектры коэффициента отражения АП из ПК, сформированных травлением текстурированной фотоприёмной поверхности СЭ. Травление в режимах «Спад плотности тока» и «Возрастание плотности тока» в течение 20 с капиллярным методом при плотности тока от 0 до 50 мА/см²

Выводы

В работе показано, что с помощью использования ПК можно существенно уменьшить коэффициент отражения от поверхности кремния, следовательно ПК можно использовать в качестве антиотражающего покрытия для кремниевых солнечных элементов. Из 3-х применявшихся методов формирования слоя ПК – с постоянной плотностью тока и плотностью тока, меняющейся в режимах спада и возрастания, лучшее снижение отражения достигается при режиме спадающей плотности тока. Показано, что при применении для электрохимического анодирования электролитов, содержащих ацетонитрил, положение минимума в диапазоне, оптимальном для наиболее эффективного снижения отражения

достигается при меньших временах анодирования, чем при применении электролитов, содержащих этоксиэтанол.

Литература

1. Strehlke S., Bastide S., Lévy-Clément C. Optimization of porous silicon reflectance for silicon photovoltaic cells // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 1999. – Vol. 58, No 4. – pp. 399-409.
2. Yerokhov V., Melnyk I., Tsisaruk A. and Semochko I. Porous silicon in solar cell structures // *Opto-Electronics Review*. – 2000. – Vol. 8, No. 4. – pp. 414-417.
3. Fauchet P. Porous Polycrystalline Silicon Thin Film Solar Cells // *Final Report of National Renewable Energy Laboratory*. – 2003. – NREL/SR-520-34824. – 20 p.
4. Якобсон Р. Неоднородные и совместно напыленные однородные пленки для оптических применений. – *Физика тонких пленок*. – М.: «Мир», 1978, Т. 8. – с. 61 – 105.
5. Сивухин Д.В. *Общий курс физики. Т. IV. Оптика*. – М.: Физматлит, 2005. – с. 444.
6. Aspnes D.E., Theeten J.B., Hottier F. Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry // *Phys. Rev. B*. – 1979. – Vol. 20, No. 8. – pp. 3292-3302.
7. *Silicon Nanophotonics: Basic Principles, Present Status and Perspectives* // Khriachtchev L., Editor. – New York: Pan Stanford Publishing, 2008 – p. 248.
8. Bruggeman D.A.G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen // *Annalen der Physic*. – 1935. – Vol. 416, Iss. 7. – pp. 636-664.
9. Theisz W. Optical properties of porous silicon // *Surface Science Reports*. – 1997. – Vol. 29, No 3-4. – pp. 91-192.
10. Nikulin V.E., Sarsembinov Sh.Sh. and Taurbayev Y.T. Gradient-index Antireflection Coatings for Silicon: Modeling and Optimization // *Proceedings of 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows*. – Tomsk, Russia. – 2008. – pp. 483-486.

КРЕМНИЙ ФОТОТУРЛЕНГІШТЕРГЕ АРНАЛҒАН НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ ЖАРҚЫНДАНДАЛҒАН ҚАБАТТАРДЫ ҚАЛЫПТАСТЫРУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Т.И. Тауырбаев, В.Э. Никулин, Е.Т. Тауырбаев, К.К. Диханбаев

Беттік күшті қоспаланған n^+ қабаты бар кремний әрленген пластиналардың бетінде электрохимиялық әдісімен кремнийдің наноқұрылымды қабаттар қалыптастырылған. Қабаттар анодизация процесі кезінде тұрақты ток болғанда және ток белгілі заңы бойынша өзгергенде қалыптастырылған. Электрохимиялық анодизациясы стандартты ұяшықта және капиллярлық әдісімен өткізілген. Шағылудың спектрлік коэффициентінің қабатының қалыптастыру режимдерінен зерттелген (ток тығыздығы, уландыру уақыты, токтың тығыздығы уақыт бойынша өзгеруі).

PREPARATION AND OPTICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED ANTIREFLECTIVE LAYERS FOR Si-PHOTODEVICES

T.I. Taubayev, V.E. Nikulin, Ye.T. Taubayev, K.K. Dikhanbayev

The layers of nanoporous silicon are formed by using the method of electrochemical anodization on the surface of silicon polished wafers with the surface highly-doped n^+ layer. The layers were fabricated at the constant direct current using the anodization process and at the current, which varies according to the certain time law. The electrochemical anodization was performed in the standard cell and by using capillary method, as well. The dependence of the spectral reflection index on various of layer preparation (current density, etching time and the time dependence of the current density) is investigated.