

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ КРЕМНИЕВЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Т.И. Таурбаев, В.Э. Никулин

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

*Рассчитаны спектры отражения, пропускания и поглощения неоднородных слоев, состоящих из пористого кремния и нанокмпозита  $Si-SiO_2$  на поверхности кремния. Проанализировано влияние профиля распределения параметров среды на прохождение электромагнитных волн через систему, состоящую из кремниевой подложки и градиентного антиотражающего покрытия. Методом электрохимического анодирования сформированы слои нанопористого кремния. Исследована зависимость спектрального коэффициента отражения от режимов формирования слоя.*

### Введение

Поверхность кристаллического кремния, из которого изготавливается большая часть выпускаемых в мире **солнечных элементов (СЭ)**, отражает до 35% света в фотоактивном диапазоне. Поверхностное отражение фотоэлемента вызвано значительной разностью между оптическими параметрами материала фотопреобразователя и окружающей среды. Оно может быть уменьшено путем нанесения антиотражающих интерференционных покрытий, состоящих из одного или нескольких однородных слоёв. Однако однослойное покрытие не может эффективно уменьшить отражение в широком диапазоне длин волн из-за наличия соседних интерференционных максимумов. Более широкий спектральный диапазон может быть получен или путем увеличения количества слоёв или при использовании других технических решений. Один из способов решения задачи - использование неоднородных по толщине покрытий, обеспечивающих лучшее согласование оптических параметров различных сред [1-3]. Недавно также было показано, что эффективные антиотражающие покрытия можно изготавливать с использованием наноструктурированного пористого кремния [4-6], кроме того, из пористого кремния могут быть изготовлены неоднородные слои [6].

В данной работе проведено исследование по уменьшению отражения от

поверхности кремния с использованием неоднородных однослойных антиотражающих покрытий. С помощью численного моделирования проведён поиск профилей распределения оптических параметров в слое, при которых достигается высокая эффективность работы антиотражающих покрытий. Также изготовлены покрытия из пористого кремния при различных режимах травления – постоянного и изменяющегося во времени тока (спуска и подъёма). Травление производилось стандартной ячейке и капиллярным методом.

### Методика проведения вычислений

Так как для прохождения электромагнитных волн через неоднородные среды точные решения известны только для некоторых профилей неоднородности среды, целесообразно выбрать один из приближённых расчётных методов для достижения большей общности и возможности моделирования любых распределений параметров среды в слое. В представленной работе используется метод разбиения неоднородного слоя на тонкие однородные подслои [7]. Далее полученная последовательность из тонких подслоёв рассчитывается как обычная многослойная система. Кроме того, метод разбиения на подслои позволяет путем варьирования параметров подслоев подбирать профиль слоя, обеспечивающий наилучшую

эффективность.

При расчетах были использованы формулы, выражающие отражение и пропускание подслоев через параметры подслоев [8]:

$$r = \frac{r_1 + r_2 \cdot e^{-i2\varphi}}{1 + r_1 \cdot r_2 \cdot e^{-i2\varphi}}, \quad t = \frac{t_i \cdot t_{i+1} \cdot e^{-i\varphi_i}}{1 + r_i \cdot r_{i+1} \cdot e^{-i2\varphi_i}}, \quad (1)$$

где  $r_i, r_{i+1}, t_i$  и  $t_{i+1}$  – коэффициенты Френеля:

$$r_i = -\frac{n_{i-1} - n_i}{n_{i-1} + n_i}, \quad r_{i+1} = -\frac{n_i - n_{i+1}}{n_i + n_{i+1}}, \quad (2)$$

$$t_i = \frac{2n_{i-1}}{n_{i-1} + n_i}, \quad t_{i+1} = \frac{2n_i}{n_i + n_{i+1}},$$

$n_{i-1}, n_i, n_{i+1}$  – показатели преломления (комплексные) предыдущего, текущего и следующего подслоя,  $\varphi_i$  – сдвиг по фазе:

$$\varphi_i = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot n_i \cdot h_i, \quad (3)$$

$h_i$  – толщина текущего подслоя.

Параметры подслоев определялись по модели эффективной среды. Известно несколько соотношений, связывающих диэлектрическую проницаемость двухкомпонентной смеси с содержанием компонент. В работе Аспнеса и др. [9] было показано, что свойства системы Si-SiO<sub>2</sub> наиболее адекватно отражает соотношение Бруггемана [10]. Поэтому была выбрана модель эффективной среды именно в форме Бруггемана:

$$f \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{eff}} + (1-f) \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{eff}} = 0, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  и  $\varepsilon_{eff}$  – диэлектрические проницаемости компонент и результирующей смеси, компонент 1 и 2 и  $f$  – объемный коэффициент заполнения компоненты 1. При расчетах были использованы диэлектрические проницаемости кремния [11] и диоксида кремния [12] в комплексном виде. Для расчетов параметров пористого кремния также использовалась формула (4). При этом вместо констант кремниевого диоксида в формулу подставлялась единица.

Далее профили, оптимальные для сопряжения подложки с окружающей средой, были определены методом пошагового

приближения. Метод заключается в том, что в качестве стартового выбирается какой-либо профиль (например, линейный) и задается стартовая толщина слоя. Далее данный профиль разбивается на участки (в нашем случае 50) с заданием шага изменения толщины и шага изменения объемного фактора содержания компонент на каждом из них (в нашем случае  $\Delta n = 0,005$  мкм и  $\Delta f = 0,005$  соответственно). Начиная с первого участка показатель преломления каждого подслоя последовательно подбирается для максимизации пропускания. После подбора одного подслоя, новый параметр сохраняется для использования при последующей оптимизации. Завершение последнего подслоя и целой толщины пленки составляет один проход. Процесс повторяется, начинаясь снова с первого подслоя в течение многих проходов.

### Эксперимент

Были изготовлены структуры с n<sup>+</sup>-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 p-типа с зеркально полированной поверхностью, удельным сопротивлением 2 – 10 Ом·см и кристаллографической ориентацией (100). В качестве диффузанта использовался РСl<sub>3</sub>.

Слои ПК изготавливались на подложках p и n типа, на n<sup>+</sup> слое структуры n<sup>+</sup>-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<sub>3</sub>CN = 3:2 и HF:C<sub>4</sub>O<sub>2</sub>H<sub>10</sub> = 3:2 в стандартной ячейке и с использованием капиллярного метода. В режимах спуска и подъема 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

В качестве модельного примера по данной методике были рассчитаны параметры градиентных слоёв, состоящих из нанокompозита, представляющего собой кремниевые нанокластеры, распределённые в матрице из диоксида кремния, и из пористого кремния.

На рисунке 1 приведены полученные данным способом профили распределения компонент с сопряжением по комплексному показателю преломления для нанокompозита Si-SiO<sub>2</sub>. В этом случае компьютерное моделирование отдаёт предпочтение профилю распределения, в котором между областями градиентного слоя и подложки вводится слой с низким показателем преломления (SiO<sub>2</sub>), с толщиной значительно меньше длины волны (менее 20 нм). Данная прослойка не вносит значительного искажения в интерференционную картину, но позволяет снизить поглощение в области с наибольшей экстинкцией. Общая толщина покрытия, обеспечивающего наилучшую эффективность, составила 0,17 мкм в случае с защитным стеклом и 0,165 мкм без стекла.

В случае использования пористого

кремния неоднородный слой не должен со-

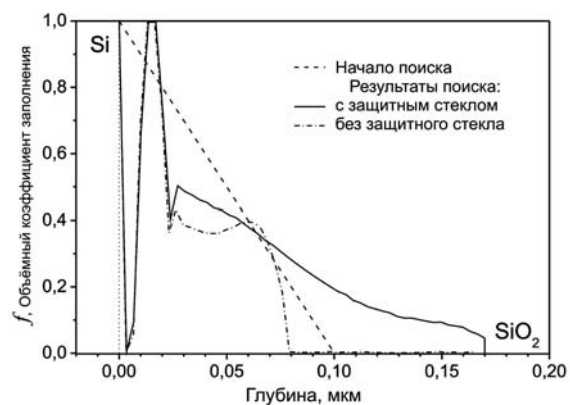


Рис. 1. Профили сопряжения, рассчитанные для пленок нанокompозита Si-SiO<sub>2</sub>.

держат подслоёв с очень низким показателем преломления и, как следствие, очень высокой пористостью. Иначе может быть нарушена целостность этого слоя. Более строгим требованием будет требование монотонности зависимости пористости и связанного с ним объёмного коэффициента заполнения от координаты. Поэтому в программу поиска профиля было вставлено условие, по которому немонотонные профили исключались. В качестве иницирующего при расчётах использовался профиль вида [4]:

$$n(x) = \frac{n_i \cdot n_s}{n_s - (n_s - n_i)(x/d)}, \quad (5)$$

где  $n_i$  — показатель преломления области падения,  $n_s$  — показатель преломления подложки,  $d$  — толщина слоя.

Для антиотражающего покрытия из пористого кремния рассчитывался только вариант без использования защитного стекла. Таким способом был получен профиль распределения параметров, показанный на рисунке 2. Как видно из него, слой, описываемый найденным профилем, можно представить как комбинацию квазиоднородных и неоднородных слоёв. Кроме того, объёмный коэффициент заполнения находится в пределах 0.1-0.7, что соответствует диапазону пористостей 30-90%. Это облегчает задачу изготовления реальных слоёв пористого кремния, соответствующих этому

профилю, так как технологически возможно получить ПК с пористостью, лежащей в этих пределах.

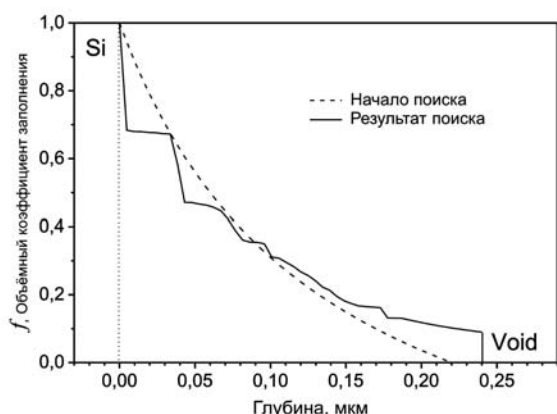


Рис. 2. Профиль сопряжения, рассчитанный для слоёв пористого кремния.

На рисунках 3 и 4 приведены потери на отражение и поглощение в слое. В коротковолновой части спектра наблюдается возрастание потерь на поглощение. Это связано с высоким значением показателя поглощения кремния в этом диапазоне. Среднее в диапазоне 0,4-1,1 мкм поглощение в слое нанокompозита Si-SiO<sub>2</sub> составило 2.5% в случае с использованием защитного стекла и 2.0% без стекла. Средние потери на отражение 4.6% со стеклом (с учетом 4% отражения от фронтальной поверхности стекла) и 1.3% без стекла. Суммарные потери составили 7.1% в случае с использованием защитного стекла и 3.3% без стекла. В случае использования пористого кремния, усреднённые по диапазону отражение и поглощение составили 0.74% и 3.44 % соответственно. Общие потери в этом случае составили 4.18 %.

На рисунке 5 приведены зависимости оптической прозрачности покрытия, отражающие его эффективность. Среднее пропускание слоя в диапазоне 0,4-1,1 мкм 92.9% в случае использования нанокompозита Si-SiO<sub>2</sub> с защитным стеклом, 96.7% без стекла, и 95.82% с использованием неоднородного слоя пористого кремния как

антиотражающих покрытий.



Рис. 3. Расчётное отражение от градиентных антиотражающих слоёв.

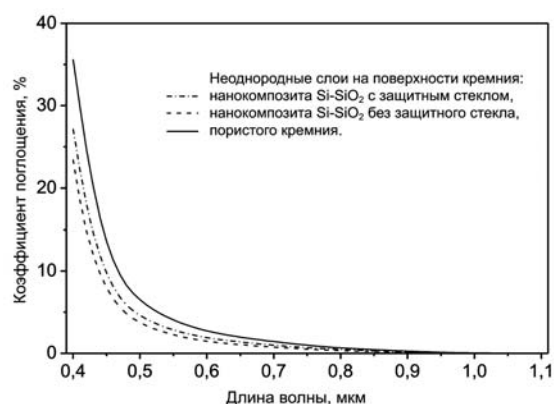


Рис. 4. Расчётное оптическое поглощение градиентных антиотражающих слоёв.

На основе пористого кремния слой с непрерывным изменением параметров можно сформировать, изменяя плотность тока в течение электрохимического анодирования по определённому закону [6]. На зеркально полированной поверхности p<sup>+</sup> слоя структуры p<sup>+</sup>-р были сформированы слои ПК при различных временах анодизации в стандартной ячейке с применением растворов электролитов HF:CH<sub>3</sub>CN = 3:2 и HF:C<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>10</sub> = 3:2. Измеренные спектральные зависимости коэффициентов отражения приведены на рисунке 6.

Из графиков видно (рис. 6), что увеличение времени анодизации приводит к сдвигу спектров отражения в длинноволновую область, что связано с увеличением толщины слоя. Кроме того, спектры образцов, полученные при одинаковых временах анодизации

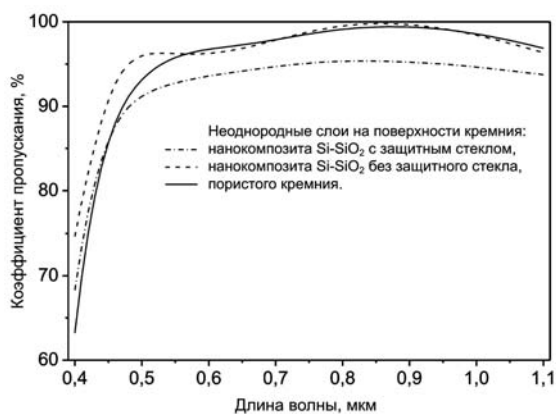


Рис. 5. Расчётная прозрачность градиентных антиотражающих слоев.

с использованием электролита HF:CH<sub>3</sub>CN сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с образцами, анодированными в HF:C<sub>4</sub>O<sub>2</sub>H<sub>10</sub>, что предположительно связано с большей скоростью травления и с большими размерами нанокристаллитов в случае использования электролита, имеющего в составе ацетонитрил CH<sub>3</sub>CN. В C<sub>4</sub>O<sub>2</sub>H<sub>10</sub>. Бóльший размер нанокристаллитов следует из отсутствия фотолюминесценции у образцов, сформированных с применением электролита, содержащего ацетонитрил CH<sub>3</sub>CN при больших временах травления в отличие от образцов, анодированных в электролите, содержащем этоксиэтанол C<sub>4</sub>O<sub>2</sub>H<sub>10</sub>. Люминесценция в образцах, приготовленных с использованием этоксиэтанола, начинает проявляться только после длительного хранения, когда размеры нанокристаллитов снижаются за счет поверхностного окисления.

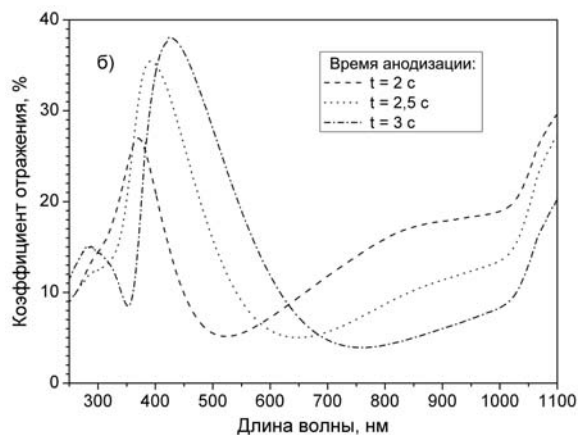
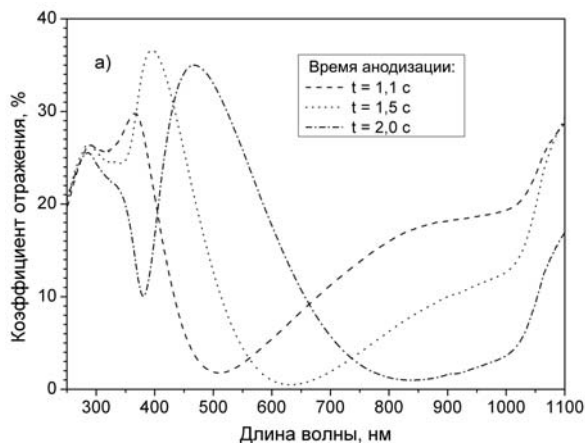


Рис. 6. Спектральные зависимости коэффициентов отражения слоёв ПК, сформированных при различных временах анодизации с использованием электролитов HF:CH<sub>3</sub>CN = 3:2 (а) и HF:C<sub>4</sub>O<sub>2</sub>H<sub>10</sub> = 3:2 (б) в стандартной ячейке при плотности тока 63,7 мА/см<sup>2</sup>.

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 рисунке 7.

Из приведённых кривых (рис. 7) 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.

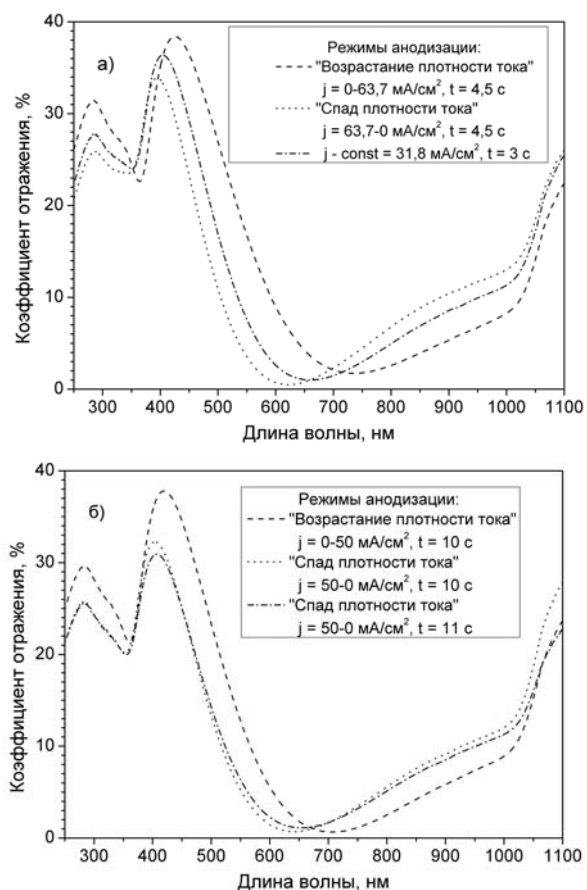


Рис. 7. Спектральные зависимости коэффициентов отражения слоёв пористого кремния, сформированных в различных режимах анодизации с использованием электролитов  $\text{HF}:\text{CH}_3\text{CN} = 3:2$  в стандартной ячейке (а) и  $\text{HF}:\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_{10} = 3:2$  капиллярным методом (б).

## Выводы

В работе показано, что применение градиентных антиотражающих покрытий может позволить увеличить эффективность полупроводниковых солнечных элементов в результате снижения потерь на отражение в

широком диапазоне длин волн. Так как градиентное покрытие состоит из одних материалов с вариацией параметров по глубине, такое покрытие можно получить в едином технологическом процессе. В случае использования нанокompозита  $\text{Si} - \text{SiO}_2$  пропускание градиентного антиотражающего покрытия может быть повышено введением тонкого (менее 20 нм) подслоя с низким показателем преломления ( $\text{SiO}_2$ ) между подложкой и градиентным слоем. Такой подслоя не вносит существенных изменений в интерференционную картину, но позволяет снизить поглощение в диапазоне длин волн с высокой экстинкцией. В случае использования  $\text{por-Si}$  возможно использование профиля распределения, ограниченного технологически осуществимыми пористостями. Из 3-х применявшихся методов формирования слоя ПК – с постоянной плотностью тока и плотностью тока, меняющейся в режимах спада и возрастания, лучшее снижение отражения было достигнуто при режиме спадающей плотности тока. Кроме того, 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] Minot M.J. Single-layer, gradient refractive index antireflection films effective from 0.35 to 2.5  $\mu$  // J. Opt. Soc. Am. – 1976 – Vol. 66 – No. 6 – pp. 515-519.; [2] Southwell W. H. Gradient-index antireflection coatings // Optics Letters. – 1983. – Vol. 8 – No. 11 – pp. 584-586.; [3] Адамсон П.В. Антиотражающие поверхностные покрытия с непрерывно изменяющимся комплексным показателем преломления // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26. – № 22. – с. 50-57.; [4] 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.; [5] 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.; [6] Fauchet P. Porous Polycrystalline Silicon Thin Film Solar Cells // Final Report of National Renewable Energy Laboratory. – 2003. – NREL/SR-520-34824. – 20 p.; [7] Якобсон Р. Неоднородные и совместно напыленные однородные пленки для оптических применений. – Физика тонких пленок. – М. – 1978. – Т. 8. – с. 61-105.; [8] Борн М., Вольф Э. Основы оптики. – М. – 1973. – 720 с.; [9] 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.; [10] 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.; [11] Aspnes D.E., and



A.A.Studna A.A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV // Phys. Rev. B. – 1983. – Vol. 27. – Iss. 2. – pp. 985-1009.; [12] Philipp H. R. Optical Properties of non-Crystalline Si, SiO, SiO<sub>x</sub> and SiO<sub>2</sub> // J. Phys. Chem. Solids. – 1971. – Vol. 32. – Iss. 8. – pp. 1935-1945.

*Принято в печать 8.03.10*

**УДК 535.3+621.3**

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ  
ДЛЯ КРЕМНИЕВЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ**

**Токтар Искатаевич Таурбаев, Валерий Эдуардович Никулин**  
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы  
Алматы 050012, ул. Толе Би, 96  
e-mail: [taur@physics.kz](mailto:taur@physics.kz), тел./факс: 8 (727) 292-70-85

**КРЕМНИЙ ТҮРЛЕНДІГІШТЕРІ ҮШІН КӨПҚАБАТТЫ НАНОҚҰРЫЛЫМДЫҚ ҚАБЫРШАҚТАРДЫҢ  
ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**

**Токтар Искатаевич Таурбаев, Валерий Эдуардович Никулин**  
әл Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қаласы  
Алматы 050012, Толе Би көшесі, 96  
e-mail: [taur@physics.kz](mailto:taur@physics.kz), тел./факс: 8 (727) 292-70-85

Кремний бетіне Si-SiO<sub>2</sub> композитімен кеуек кремниден құралған біртекті емес қабаттардың шағылу, өткізу және жұту спектрлері есептелген. Кремний төсенішімен градиенттік керішағылысу қабатынан тұратын электромагниттік толқындардың ортадағы таралу системасы арқылы үлестіру параметрлерінің профиліне әсері қарастырылды. Электрохимиялық анодтау әдісі арқылы нанокеукті кремний қабаты орнатылды. Спектрлік шағылысу коэффициентімен қабаттардың қалыптастыру режиміне тәуелділігі зерттелді.

**OPTICAL PROPERTIES OF MULTILAYER NANOSTRUCTURED COATINGS  
FOR SILICON PHOTOCONVERTERS**

**Toktar Iskataevich Taurbayev, Valeriy Eduardovich Nikulin**  
Al-Farabi named Kazakh National University, Almaty  
Almaty 050012, Tole Bi street, 96  
e-mail: [taur@physics.kz](mailto:taur@physics.kz), tel./fax: 8 (727) 292-70-85

The spectra of reflection, transmittance and absorbance of the inhomogeneous layers, consisting of porous silicon and Si-SiO<sub>2</sub> nanocomposite on a silicon surface are calculated. The influence of a profile of the distribution of medium parameters on the propagation of electromagnetic waves through the system, consisting of a Si-substrate and gradient-index antireflection coating is analyzed. The nanoporous silicon layers were deposited by the method of electrochemical anodizing. The dependence of the spectral reflection on the conditions of layer formation is investigated.