ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

Антиотражающие слои для солнечных элементов на основе кремниевых нанонитей, полученных на легированной подложке

А. В. Павликов[1,2,a], О. В. Рахимова[1], П. К. Кашкаров[1,2]

[1] *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и молекулярной электроники. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

[2] *НИЦ «Курчатовский институт». Россия, 123182, Москва, пл. Акад. Курчатова, д. 1.*

E-mail: [a] *pavlikov@physics.msu.ru*

Статья поступила 27.04.2017, подписана в печать 26.06.2017.

В работе методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и спектроскопии ИК-отражения исследованы слои квантовых нанонитей кремния, полученных на сильнолегированных подложках. По данным спектроскопии ИК-отражения определена пористость слоев различной толщины с использованием модели эффективной среды Бруггемана. Согласно данным спектроскопии комбинационного рассеяния света, концентрация свободных носителей заряда в квантовых нанонитях кремния падает по сравнению с подложкой. На основе полученных результатов делается вывод, что толщина слоя квантовых нанонитей 2 мкм является оптимальной для использования в качестве антиотражающего покрытия в солнечных элементах. Исследованы слои с толщиной 10 и 15 мкм. Показано, что в таких слоях не наблюдается эффекта усиления сигнала комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: кремниевые нанонити, солнечные элементы, КРС, ИК-спектроскопия.

УДК: 535.415, 538.911. PACS: 42.25.Hz, 78.20.–e.

Введение

Растущие потребности человечества в электроэнергии и поиск эффективных альтернативных источников энергии обеспечивают высокий темп роста в производстве фотоэлементов, который, очевидно, будет продолжаться еще в течение многих лет. Солнечные элементы на основе кристаллического кремния (c-Si) составляют огромную долю всего рынка солнечных элементов (около 90%) [1].

В производстве солнечных элементов существуют две основные тенденции. Первая — создание эффективных (с высоким КПД), но дорогих солнечных элементов, вторая — создание более дешевых, но менее эффективных солнечных элементов. Солнечные элементы на основе c-Si, имеющие КПД преобразования 25.6% (по состоянию на 2016 г.) [2], относятся к группе дорогостоящих солнечных элементов. Преимуществом солнечных элементов, полученных на основе c-Si, является высокий КПД, большой срок службы и нетоксичность материала. Современные антиотражающие покрытия солнечных элементов представляют собой текстурированные слои нитридов кремния и оксидов титана (SiN_x и TiO_x) [1], что удорожает технологию изготовления. Продолжающиеся исследования призваны дальше повышать КПД солнечных элементов, главным образом за счет уменьшения потерь на отражение и эффективного преобразования солнечного света в широком спектральном диапазоне.

В настоящей работе исследуются слои кремниевых нанонитей (КНН). Большой интерес к этим структурам исследователи проявляют в течение нескольких последних лет [2–4]. Обусловлен этот интерес тем, что слои упорядоченных КНН эффективно рассеивают электромагнитное излучение в видимой и ближней инфракрасной (ИК) области. Слои КНН могут найти применение в качестве антиотражающих покрытий в солнечных элементах [2]. Приконтактные области солнечных элементов на основе c-Si дополнительно легируются [1]. Поэтому исследование КНН с высокой концентрацией свободных носителей заряда представляет практический интерес. Получение антиотражающих слоев КНН, одновременно имеющих высокую концентрацию свободных носителей заряда, позволило бы совместить способность кремния к фотоэлектрическому преобразованию энергии и уменьшить потери на отражение.

Методика эксперимента

Для получения КНН был применен двухступенчатый метод металл-стимулированного травления. Образцы были сформированы химическим травлением пластин c-Si с двусторонней полировкой, p-типом проводимости, кристаллографической ориентацией (100) и удельным сопротивлением 1–10 мОм·см. Сначала исходную пластину c-Si помещали в раствор $AgNO_3$/HF (0.02 моль $AgNO_3$ / 5 моль HF) на 15–60 с. В результате на поверхность пластины осаждались частицы серебра. Затем пластину помещали во второй раствор H_2O_2/HF (30% H_2O_2 / 5 моль HF в соотношении 1 : 10

по объему) при комнатной температуре. Это приводило к химическому протравливанию тех участков пластины, которые были покрыты частицами Ag. В зависимости от времени травления менялась толщина слоя образовавшихся нитевидных структур. Чтобы удалить частицы серебра, образцы промывались в 65%-м растворе HNO_3 в течение 15 мин.

Таким образом были получены регулярные нитевидные структуры на подложке c-Si из высоколегированных пластин (удельное сопротивление $\sim$ 1–10 мОм·см). Толщины слоев 0.45, 0.70, 2.0, 15 и 20 мкм.

Измерения спектров зеркального отражения инфракрасного излучения проводились на ИК-фурье-спектрометре фирмы Bruker IFS 66v/S в среднем (400–7500 см$^{-1}$) и ближнем (5000—13 000 см$^{-1}$) диапазонах, с разрешением 2 см$^{-1}$. Измерения проводились при комнатной температуре на приставке с переменным углом падения. Регистрация спектров отражения проводилась под углами падения 13, 30 и 45°.

Для регистрация спектров комбинационного рассеяния света (КРС) использовалась микрорамановская установка Horiba Jobin Yvon HR800. Источниками возбуждения служили аргоновый ($\lambda = 488$ нм) и гелий-неоновый ($\lambda = 633$ нм) лазеры.

Результаты и обсуждение

Характерный вид исследованных слоев КНН, выращенных на сильнолегированной подложке, представлен на рис. 1. Из приведенной микрофотографии видно, что нити вертикальны и имеют толщину сотни нанометров. Расстояние между нитями — того же порядка величины, что и толщина нитей. Высота нитей, которая определяет толщину слоя КНН, была различной и менялась от 0.40 до 15 мкм. На рис. 1 приведен образец, толщина слоя КНН которого составляла 2.0 мкм.

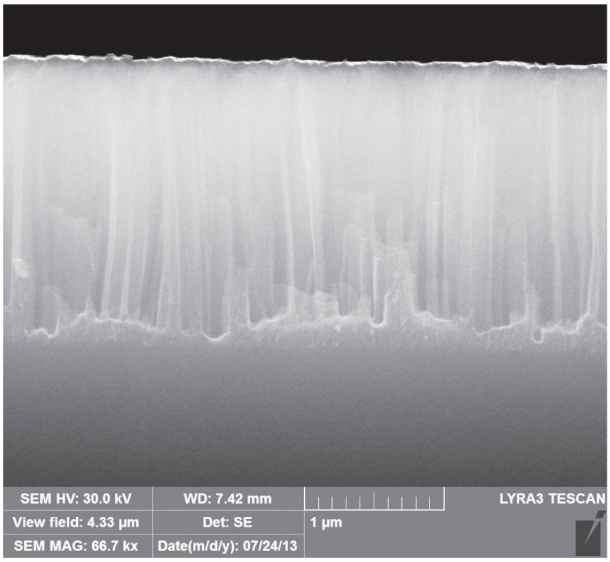

Рис. 1. РЭМ изображение слоя КНН толщиной 2 мкм

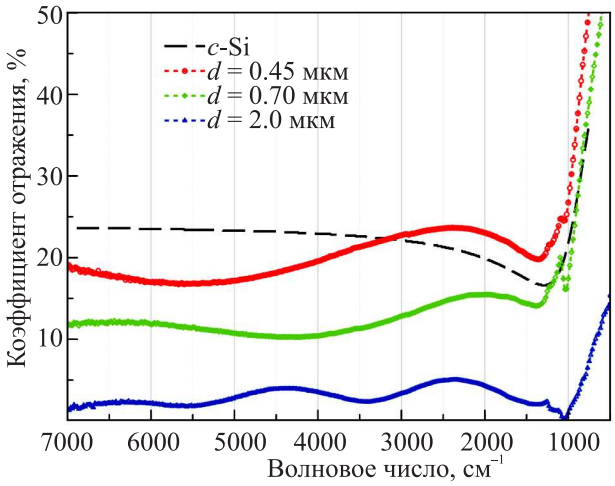

Рис. 2. Спектры ИК-отражения исходной подложки и слоев КНН толщиной 0.45, 0.70, 2.0 мкм

Методом ИК-спектроскопии были получены спектры отражения для указанных слоев. На рис. 2 представлены результаты этих исследований для слоев КНН малой толщины. Для сравнения на этом же рисунке приведен спектр ИК-отражения исходной подложки c-Si, на которой были получены слои КНН. В спектре отражения c-Si наблюдается плазменный минимум $\omega_{\rm pl}$, по положению которого можно оценить концентрацию N свободных дырок, используя модель Друде [5]. Выражение для плазменной частоты дается выражением

$$\omega_{\rm pl}^2 = \frac{Ne^2}{m_h \varepsilon_0}, \qquad (1)$$

где e — заряд электрона, m_h — эффективная масса дырки, ε_0 — электрическая постоянная.

В результате выполненного моделирования спектра отражения удалось добиться совпадения с экспериментальным спектром. Оценка концентрации носителей в подложке c-Si дает значение $N = 5 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$.

Спектры отражения слоев КНН малой толщины, как видно из рис. 2, также характеризуются наличием плазменного минимума, а также наличием максимумов и минимумов интерференции и уменьшением коэффициента отражения с увеличением толщины слоя КНН. Из сопоставления спектров видно, что для слоев КНН меньшей толщины (0.45 и 0.70 мкм) положение плазменного минимума совпадает с положением минимума подложки. Значение коэффициента отражения для самого тонкого слоя (0.45 мкм) в среднем совпадает с таковым для c-Si-подложки, но из-за интерференции в слое КНН коэффициент отражения в максимумах интерференции больше коэффициента отражения c-Si, а в минимумах — меньше. Для слоя толщиной 0.70 мкм значение коэффициента отражения падает, а для слоя наибольшей толщины в этой серии (2.0 мкм) близко к нулю. Точное определение положения плазменного минимума в этом случае затруднено наличием линии поглощения на Si–O-связях вблизи 1100 см$^{-1}$.

Можно утверждать лишь то, что положения минимумов для образцов 0.45 и 0.70 мкм практически не меняются, а для слоя 2.0 мкм оно смещается несущественно, и, скорее всего, совпадает с положением линии поглощения на Si–O-связях. Достоверное определение концентрации в слоях КНН по положению плазменного минимума затруднительно из-за наличия интерференции, линий поглощения на химических связях и отражения от подложки. В нашем случае интерференция — результат сложения волн, отраженных и от верхней границы слоя, и от нижней. Этот факт позволяет утверждать, что в среднем ИК-диапазоне слои прозрачны, при этом коэффициент отражения падает по мере роста толщины слоя до 2.0 мкм из-за возрастающего вклада рассеяния.

Наличие четких интерференционных максимумов и минимумов позволило провести измерения под углами 13, 30 и 45°, что дало возможность независимо определить толщину и эффективный показатель преломления. Оценки эффективного показателя преломления дали следующие значения: $n = 1.3$ для слоя $d = 2.0$ мкм, $n = 1.5$ для слоя $d = 0.70$ мкм и $n = 1.8$ для слоя $d = 0.45$ мкм. Толщины слоев КНН, определенные из спектров ИК-отражения, находятся в хорошем соответствии со значениями, полученными из данных растровой электронной микроскопии. Найденные значения эффективных показателей преломления позволили определить пористость слоев КНН при использовании модели эффективной среды Бруггемана [6]:

$$\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{\text{eff}}}\right) f_1 + \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{\text{eff}}}\right) f_2 = 0,$$

где $\varepsilon_{1,2}$ — диэлектрические постоянные сред 1 и 2, ε_{eff} — эффективная диэлектрическая проницаемость, $f_{1,2}$ — факторы заполнения сред 1 и 2.

Модель эффективной среды Бруггемана применялась для двух сред: 1 — c-Si и 2 — воздух. Найденный таким образом фактор заполнения f_2 является пористостью слоев. Значения толщин, эффективных показателей преломления и пористости приведены в таблице.

Толщины, значения эффективных показателей преломления и пористостей образцов

Толщина, мкм	Эффективный показатель преломления n	Пористость, %
0.45 ± 0.05	1.8	70 ± 5
0.70 ± 0.05	1.5	80 ± 5
2.0 ± 0.1	1.3	85 ± 5

Учитывая высокие значения пористости слоев и взаимодействие падающего излучения с кристаллической подложкой, можно заключить, что определение концентрации носителей заряда по спектроскопии отражения для данного случая не является надежным.

Для дополнительного контроля концентрации свободных носителей заряда в слоях КНН были проведены измерения КРС при возбуждении лазерами с длинами волн 633 и 488 нм.

На рис. 3 представлена зависимость сигнала КРС для c-Si и слоев КНН малой толщины при возбуждении гелий-неоновым (HeNe) лазером с длиной волны 633 нм. Для всех спектров наблюдаемый сигнал КРС в районе 520 см$^{-1}$ имеет ярко выраженную асимметричную форму, характерную для резонанса Фано. Это известный из литературы [7] спектр КРС сильнолегированного c-Si. В этом случае фотоны возбуждающего излучения взаимодействуют не только с подсистемой фононов, но и с подсистемой свободных носителей заряда. Результатом взаимодействия этих подсистем является то видоизменение спектра КРС, которое зарегистрировано для c-Si. Сопоставляя форму спектра с литературными данными [7], можно утверждать, что концентрация носителей заряда имеет порядок $N \approx 10^{19}$ см$^{-3}$. Спектры КРС для КНН различной толщины имеют аналогичную форму и отличаются интенсивностью. Наблюдается усиление сигнала КРС в слоях с большей толщиной по сравнению с c-Si подложкой. Эффект усиления КРС известен и наблюдался ранее [8], но не было проведено систематического исследования слоев разной толщины на одной и той же сильнолегированной подложке.

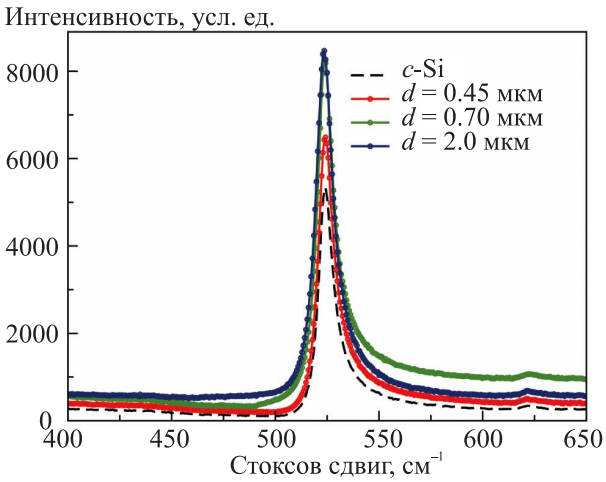

Рис. 3. Спектры КРС исходной подложки и слоев КНН толщиной 0.45, 0.70, 2.0 мкм, полученные при возбуждении He–Ne-лазером

Для того чтобы исключить влияние подложки, были проведены измерения КРС при возбуждении аргоновым (Ar) лазером с длиной волны 488 нм. Оценки глубин проникновения, полученных из литературы [9], составляют 3.0 мкм на длине волны 633 нм и 0.7 мкм на длине волны 488 нм. Для исследованных слоев такое различие является существенным. Спектры КРС, полученные при возбуждении на длине волны 488 нм, представлены на рис. 4. Следует отметить, что асимметрия КРС сигнала при резонансе Фано зависит от длины волны

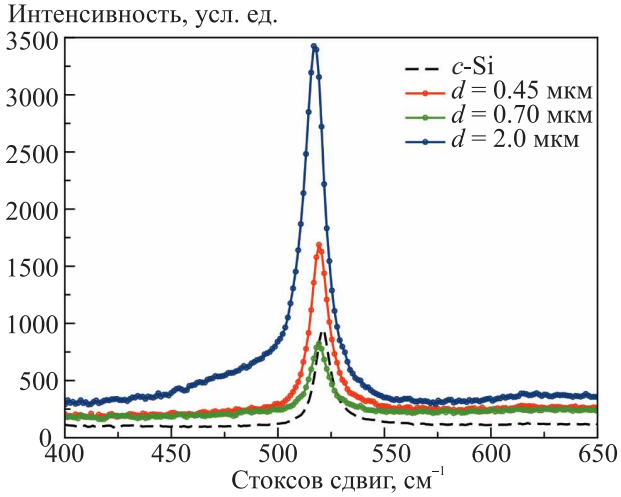

Рис. 4. Спектры КРС исходной подложки и слоев КНН толщиной 0.45, 0.70, 2.0 мкм, полученные при возбуждении Ar-лазером

возбуждающего излучения. Представленный на рис. 4 спектр КРС *c*-Si имеет существенно меньшую асимметрию, чем на рис. 3. Зависимость интенсивности линий КРС при возбуждении Ar-лазером (рис. 4) носит немонотонный характер от толщины слоя. Но для слоя толщиной 2.0 мкм наблюдается максимальная интенсивность, т. е. можно говорить об эффекте усиления сигнала усиления КРС и на этой длине волны. Отличительной особенностью спектра КРС для слоя толщиной 2.0 мкм (рис. 4) является изменение его формы по сравнению со спектром *c*-Si и тонких слоев КНН. В спектре появляется плечо в области малых волновых чисел. Такая форма свойственна для сигнала КРС от наноструктурированных полупроводников, и объясняется она проявлением квантового ограничения фононов. С учетом выполненных оценок глубины проникновения возбуждающего излучения можно ожидать, что при возбуждении лазером с длиной волны 488 нм влияние подложки отсутствует. Детальное рассмотрение данных, приведенных на рис. 4 (возбуждение Ar-лазером), позволяет сделать вывод, что для слоев малой толщины форма линии КРС сохраняется такой же, как и для приведенной подложки, а для слоя толщиной 2 мкм она качественно меняется. В спектре КРС исчезает плечо в области 520–550 см$^{-1}$, характерное для резонанса Фано, и наблюдается смещение максимума линии в сторону меньших волновых чисел и уширение линии. Подобное смещение и уширение характерно для проявления пространственного ограничения фононов в нанокристаллических полупроводниках [10]. Именно спектр КРС для слоя толщиной 2.0 мкм, полученный при возбуждении Ar-лазером, позволяет сделать вывод, что концентрация носителей заряда в самих КНН меньше, чем в самой подложке. Падение концентрации носителей заряда может быть связано с захватом носителей заряда на образующихся дефектах типа оборванных связей или адсорбированных из воздуха центров. Такие дефекты на поверхности нитей могут появляться после длительного химического травления и как результат взаимодействия развитой поверхности наноструктур с молекулами воды, присутствующими в окружающем пространстве [11].

Однако результаты спектроскопии ИК отражения и КРС при возбуждении He–Ne-лазером позволяют сделать одновременно вывод, что слои толщиной до 2 мкм являются прозрачными в красной области видимого спектра, притом что в слоях КНН имеют место процессы многократного рассеяния, приводящего к усилению сигнала КРС. Таким образом, слои толщиной 2 мкм прозрачны вплоть до красной области видимого спектра и одновременно являются хорошим антиотражающим покрытием.

Хотя дальнейшее увеличение толщины слоя не должно приводить к образованию прозрачных в видимой и ближней ИК-области спектра слоев, были получены и исследованы образцы, имеющие толщину слоев 15 и 20 мкм. Спектры КРС этих образцов представлены на рис. 5, где видно присутствие фотолюминесценции (ФЛ) и слабый КРС-пик от кремниевых наноструктур. Наличие ФЛ может быть объяснено образованием дефектов на поверхности кремниевых нитей в процессе химического травления [12, 13]. Для сравнения на рисунке приведен спектр КРС от исходной подложки *c*-Si с удельным сопротивлением 1–10 мОм·см, форма которого имеет характерный вид для резонанса Фано. Детальное рассмотрение пиков КРС от слоев КНН толщиной 15 и 20 мкм показало, что они имеют иную форму. Результат разложения пика на составляющие компоненты показал, что, помимо основного вклада от нанокристаллического кремния на 518 см$^{-1}$, еще присутствует широкий пик в районе 480 см$^{-1}$, который свидетельствует о присутствии аморфной фазы кремния. Наличие смещения КРС линии *c*-Si свидетельствует о проявлении квантово-размерного эффекта в наноструктурах. Проявление этого эффекта

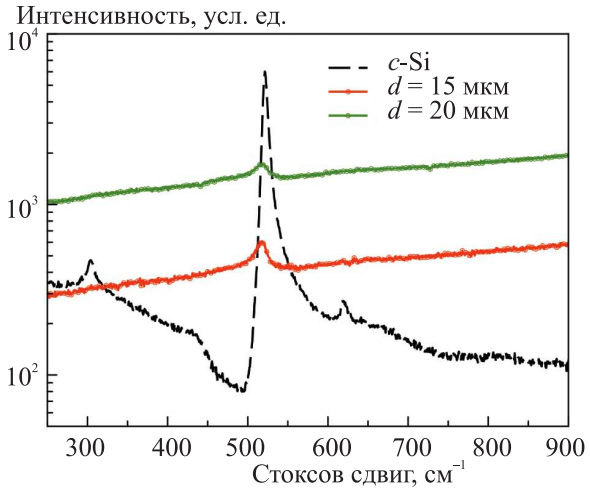

Рис. 5. Спектры КРС исходной подложки и слоев КНН толщиной 15 и 20 мкм, полученные при возбуждении He–Ne-лазером

может быть объяснено образованием мелких пор в самих нитях при длительном химическом травлении. Наличие квантово-размерного эффекта позволяет сделать вывод, что взаимодействие излучения на длине волны 633 нм происходит только с КНН, но не с подложкой. Действительно, толщина слоя КНН представленных на рис. 5 образцов превышает глубину проникновения возбуждающего излучения на указанной длине волны. Отсутствие резонанса Фано в слоях КНН толщиной 15–20 мкм дает основание полагать, что концентрация свободных носителей заряда в таких слоях уменьшается по сравнению с подложкой. Этот вывод аналогичен тому, что был сделан для слоя толщиной 2 мкм. Помимо влияния подсистемы свободных носителей заряда, можно было бы ожидать наблюдение эффекта многократного усиления КРС из-за локализации света аналогично тому, что имеет место для слаболегированных нитей [8]. Но результаты эксперимента говорят скорее об обратном.

Измерения спектров ИК-отражения (рис. 6), показали, что коэффициент отражения резко падает в области больших волновых чисел (от 2000 см$^{-1}$ и выше). Значение коэффициента отражения в указанном спектральном диапазоне — менее 1%. Отсутствие интерференционных пиков в среднем ИК-диапазоне свидетельствует о рассеянии практически всего излучения слоем КНН толщиной в десятки микрометров. В области меньших волновых чисел рассеяние вносит меньший вклад и коэффициент отражения возрастает до единиц процентов, так что становятся различимы пики поглощения на химических связях. В области 1100 см$^{-1}$ в спектрах ИК наблюдается пик поглощения на связях Si–O, что свидетельствует о наличии оксидного покрытия КНН. На основании данных КРС-спектроскопии и ИК-отражения для слоев толщиной 10 и 15 мкм можно сделать вывод, что с увеличением толщины слоя растет рассеяние, но не наблюдается эффекта многократного усиления сигнала КРС.

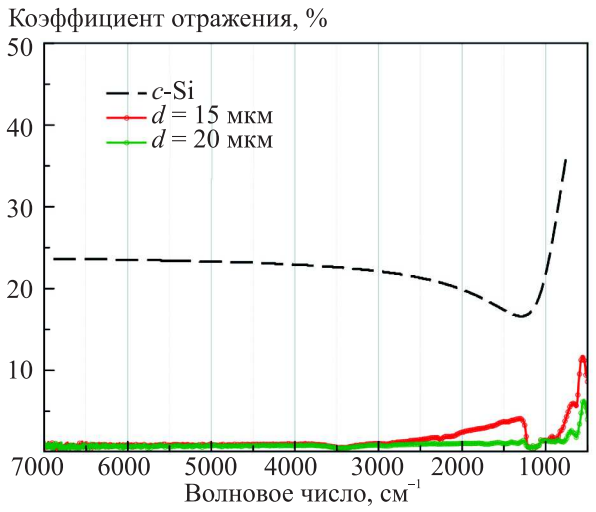

Рис. 6. Спектры ИК-отражения исходной подложки и слоев КНН толщиной 15 и 20 мкм

Заключение

Были исследованы слои КНН различной толщины, выращенные на сильнолегированной подложке *c*-Si, методами КРС и спектроскопии ИК-отражения. Показано, что слои толщиной менее 2 мкм являются прозрачными, но в то же время самые тонкие слои недостаточно эффективно рассеивают излучение, что приводит к высокому отражению, а следовательно, их нельзя рассматривать как эффективные антиотражающие слои. С другой стороны, слои КНН большой толщины (10 и 15 мкм) эффективно рассеивают свет, но при этом непрозрачны для падающего излучения и будут препятствовать генерации электрон-дырочных пар в объеме легированного *c*-Si. По этой причине слои КНН большой толщины непригодны для использования в качестве антиотражающих покрытий. Оптимальной толщиной слоя КНН является значение 2 мкм. Такие слои обладают низким коэффициентом отражения и одновременно прозрачны вплоть до красной области видимого спектра. Применение модели эффективной среды позволило оценить пористость слоев КНН, полученных методом металл-стимулированного травления. Значение пористости тонких слоев по нашей оценке составило от 70 до 85%. Контроль концентрации свободных носителей заряда показывает, что в слоях толщиной более 2 мкм происходит уменьшение концентрации. Это, по-видимому, связано с захватом носителей заряда на образующихся дефектах типа оборванных связей или адсорбированных из воздуха центров. Такие дефекты на поверхности нитей могут появляться после длительного химического травления и как результат взаимодействия развитой поверхности наноструктур с молекулами воды, присутствующими в окружающем пространстве. Исследование слоев большой толщины показало, что в них не наблюдается эффекта усиления КРС, подобного тому, что наблюдается в КНН большой толщины, полученных на слаболегированных подложках. Кроме того, в слоях большой толщины наблюдается ФЛ, что также может быть объяснено образованием дефектов на поверхности кремниевых нитей в процессе химического травления.

Авторы выражают благодарность К. А. Гончару и Л. А. Осминкиной за предоставленные образцы и микрофотографии, полученные на растровом электронном микроскопе.

Список литературы

1. *Saga T.* // NPG Asia Mater. 2010. **2**(3). P. 96.
2. *Gaucher A., Cattoni A., Dupuis C.* et al. // Nano Lett. 2016. **16**, N 9. P. 5358.
3. *Oh Jihun, Yuan Hao-Chih, Branz H.M.* // Nature Nanotechnology. 2012. **7**, November. P. 743.
4. *Spinelli P, Verschuuren M.A., Polman A.* // Nature Communications. 2012. **3**. P. 692.
5. *Уханов Ю.* Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1973.

6. *Bruggeman D.A.G.* // Ann. Phys. 1935. **24**. P. 636.
7. *Cerdeira F., Fjeldly T.A., Cardona M.* // Phys. Rev. B. 1974. **9**, N 10. P. 4344.
8. *Буньков К.В., Головань Л.А., Гончар К.А.* и др. // ФТП. 2013. **47**, вып. 3. (*Bunkov K.V., Golovan L.A., Gonchar K.A.* // Semiconductors. 2013. **47**, N 3. P. 354.)
9. *Green M.A., Keevers M.J.* // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 1995. **3**, N 3. P. 189.
10. *Campbell I.H., Fauchet P.M.* // Solid State Commun. 1986. **58**, N 10. P. 739.
11. *Осминкина Л.А., Курепина Е.В., Павликов А.В.* и др. // ФТП. 2014. **38**, № 5. (*Osminkina L.A., Kurepina E.V., Pavlikov A.V.* et al. // Semiconductors. 2004. **38**, N 5. P. 581.)
12. *Hiroto Tomioka, Sadao Adachi* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2013. **2**, N 6. P. 253.
13. *Pavlikov A., Konstantinova E., Timoshenko V.* // Phys. Status Solidi C. 2011. **8**, N 6. P. 1928.

Antireflection layers for solar cells based on silicon nanowires produced on a doped wafer

A. V. Pavlikov[1,2,a], **O. V. Rakhimova**[1], **P. K. Kashkarov**[1,2]

[1] *Department of General Physics and Molecular Electronics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.*
[2] *NRC «Kurchatov Institute». Moscow 123182, Russia.*
E-mail: [a] *pavlikov@physics.msu.ru.*

In this paper, the layers of quantum silicon nanowires produced on highly-doped wafers were studied via the Raman spectroscopy and IR reflection spectroscopy methods. The porosity of layers of different thickness has been determined from IR spectroscopy data using the Bruggeman effective medium model. According to Raman spectroscopy data, the concentration of the free charge carriers in quantum silicon nanowires drops in comparison with that in the wafer. On the basis of these results we conclude that the thickness of a quantum nanowires layer of 2 μm is optimal for its use as an antireflection coating in solar cells. Layers with thicknesses of 10 and 15 μm were studied. It was demonstrated that there is no effect of Raman-scattering enhancement in these layers.

Keywords: silicon nanowires, solar cells, Raman scattering, IR spectroscopy.
PACS: 42.25.Hz, 78.20.–e.
Received 27 April 2017.

English version: *Moscow University Physics Bulletin.* 2018. **72**, No. 2. Pp. 199–204.

Сведения об авторах

1. Павликов Александр Владимирович — канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель; тел.: (495) 939-18-75, e-mail: pavlikov@physics.msu.ru.
2. Рахимова Ольга Валерьевна — студентка; тел.: (495) 939-18-75, e-mail: rakhimova.ov@physics.msu.ru.
3. Кашкаров Павел Константинович — доктор физ.-мат наук, профессор, зав. кафедрой; тел.: (495) 939-21-93, e-mail: kashkarov@physics.msu.ru.