

УДК 546.28

СВЕТОУЛАВЛИВАЮЩИЕ СТРУКТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

Е. В. Ултургашева¹, А. А. Настулявичус^{1,2}, С. И. Кудряшов^{1,2}

Рассмотрен лазерный абляционный метод формирования светоулавливающих пирамидальных микроструктур на поверхности монокристаллического кремния. Определены оптимальные параметры получения таких структур, исследован их химический состав, а также проведены измерения зеркального отражения и пропускания в спектральном диапазоне 700–5000 см⁻¹.

Ключевые слова: кремний, лазерное микроструктурирование, светоулавливающие структуры.

Введение. Кремний широко используется для производства полупроводниковых устройств. Например, эффективность солнечных батарей зависит от того, насколько хорошо кремниевые (Si) пластины поглощают солнечное излучение. Это означает, что отражение (и пропускание) излучения от поверхности Si должно быть сведено к минимуму. Структурирование поверхности кремния является одним из самых эффективных способов уменьшения отражения. Наиболее распространенным является влажное химическое травление, где широко используются растворы на основе гидроксида натрия (NaOH) или гидроксида калия (KOH) для формирования текстурированной поверхности, состоящей из вертикальных пирамид, расположенных в случайном порядке [1]. Однако после влажного химического травления структуры имеют острую вершину и ребро, что способствует возникновению дислокаций и других дефектов [1], а из-за большого размера пирамида может увеличивать контактное сопротивление [2]. Чтобы минимизировать вышеуказанные дефекты, текстурированные образцы подвергаются повторному травлению кислотным раствором с целью увеличения радиуса кривизны краев и вершин пирамиды [2].

Появление лазеров открыло перспективные возможности для обработки кремния [3]. Лазерное структурирование нашло широкое применение в создании так называемо-

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: e.ulturgasheva@lebedev.ru.

² МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, 2-я Бауманская ул., 5.

го чёрного кремния. Первые исследования в этой области были проведены Tsing-Hua и Eric Mazur в 1998 году [4], в которых использовались фемтосекундные лазерные импульсы для модификации материала в среде газа SF_6 (гексафторид серы или, по-другому, элегаз). В работе [5] авторы рассматривают процесс влажного травления, в результате которого были получены пирамидальные структуры на поверхности кремния. Благодаря эффекту улавливания света поверхностью, такие структуры используются для создания кремниевых солнечных элементов [1, 2], преимуществами которых является низкая стоимость изготовления. Коэффициент отражения для структурированной поверхности составил 8.7%, что позволяет кремниевой пластине поглощать больше солнечного света и, таким образом, повышает эффективность преобразования. В работе [6] было показано, что после лазерного структурирования кремния фемтосекундным лазером в атмосфере SF_6 удалось достичь максимального значения поглощения $\approx 87\%$, в другой работе рассмотрены эффекты экспозиции, плотности энергии, длины волны и состава атмосферы на процессы формирования светоулавливающих микроструктур кремния [7]. В нашей ранней работе [8] также исследовалось получение черного кремния разными способами: химический, лазерный и гибридный. Минимальное значение полного отражения составило 3.5% при лазерном структурировании, 8.9% при химическом методе и 6.9% при гибридном.

Данная работа посвящена лазерному микроструктурированию поверхности кремния в воздушной среде в целях получения оптимального режима для образования светоулавливающей “пирамидальной” структуры.

Экспериментальная часть. В качестве образцов использовались монокристаллические кремниевые пластины p -типа КДБ20 толщиной 350 ± 20 мкм и удельным сопротивлением 20 Ом·см. Образцы были структурированы с помощью лазерного излучения с длиной волны 1030 нм фемтосекундного лазера на основе ионов Yb^{3+} (длительность импульса 250 фс) ТЕТА (Avesta Project, Москва, Россия), фокусируемого посредством f -theta объектива с фокусным расстоянием 100 мм.

На первом этапе экспериментального исследования требовалось определить положение перетяжки гауссова пучка, которое было получено экспериментально с помощью отрисовки полосы по оси Y лазером при разных положениях образца вдоль оси Z . Расстояние по вертикальной оси Z регулировалось трансляционным столиком. Схема эксперимента и СЭМ-изображение полосы приведены на рис. 1.

При плотности энергии лазерного излучения: 0.24 Дж/см², частоте следования импульсов 5 кГц, скорости сканирования 2 мм/с (350 импульсов в точку) в процессе дви-

жения по оси Y происходило движение по оси Z , таким образом была получена калибровочная линия длиной 14 мм (см. вставку на рис. 1).

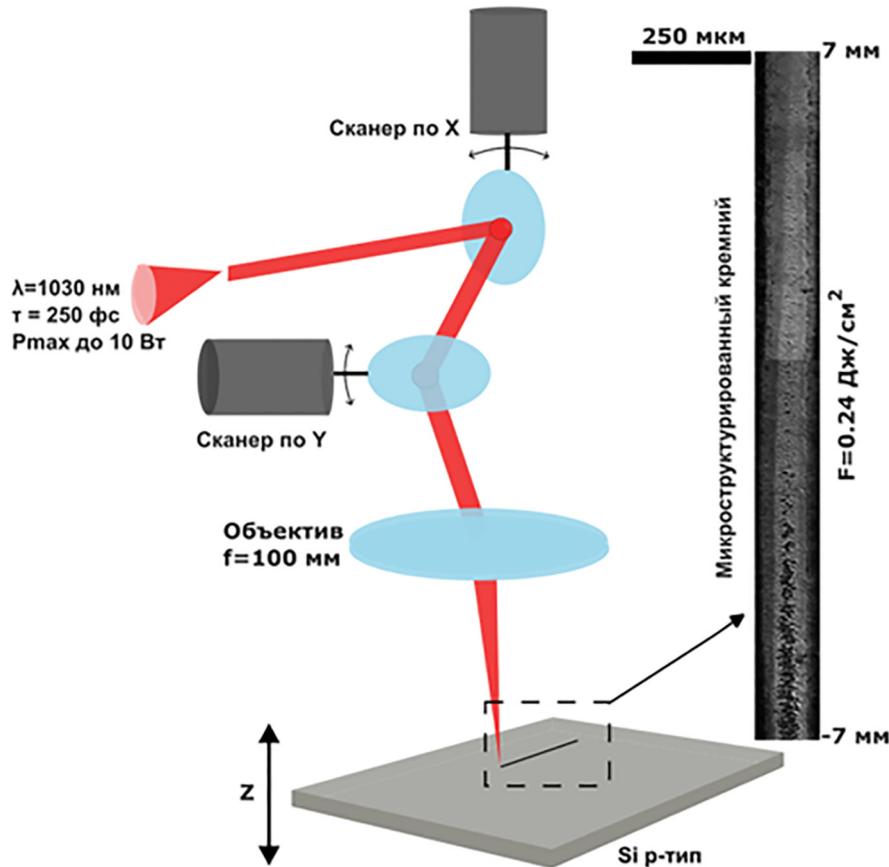


Рис. 1: Экспериментальная схема, вставка: СЭМ-изображение калибровочной линии.

В ходе эксперимента для записи вспомогательных линий варьировались следующие параметры обработки: скорость сканирования от 1 мм/с до 3 мм/с, плотность энергии излучения от 0.1 до 0.84 Дж/см² за импульс, частота повторения импульсов 1–10 кГц, диаметр фокусировки гауссова лазерного пучка на $1/e^2$ его максимальной интенсивности от 50 до 140 мкм. Параметры обработки для дальнейшей записи квадратных областей были отобраны после анализа записанных вспомогательных линий точек обработки. Таким образом, формирование необходимых пирамидальных структур происходило при диаметре пучка 140 мкм, плотности энергии от 0.24 до 0.84 Дж/см², скорости сканирования 2 мм/с (350 импульсов в точку) и при двух значениях частот 2 и 5 кГц.

При дальнейшей записи квадратных областей размерами $1 \times 1 \text{ мм}^2$ производилось варьирование расстояния между соседними линиями d . Этот параметр регулировал перекрытие лазерных импульсов и однородность полученной структуры.

После подбора оптимальных параметров обработки микроструктуры формировались на квадратной площадке размером $19 \times 19 \text{ мм}^2$. После лазерного облучения все образцы очищались в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой.

Обработанные области визуализировались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) с приставкой химического анализа (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДРС)) для исследования полученных нано/микротекстур и химического состава.

Спектральное полное отражение и пропускание в диапазоне волновых чисел от 1000 до 5500 см^{-1} измерялись с помощью спектрального комплекса: ИК фурье-спектрометр ФТ-805 с ИК микроскопом МИКРАН-2. Для регистрации полного пропускания угол падения лучей составил 45° , а отражение измерялось при угле падения 15° . Стоит отметить, что при измерении значения отражения не учитывалось диффузное отражение, что может повлиять на конечные значения.

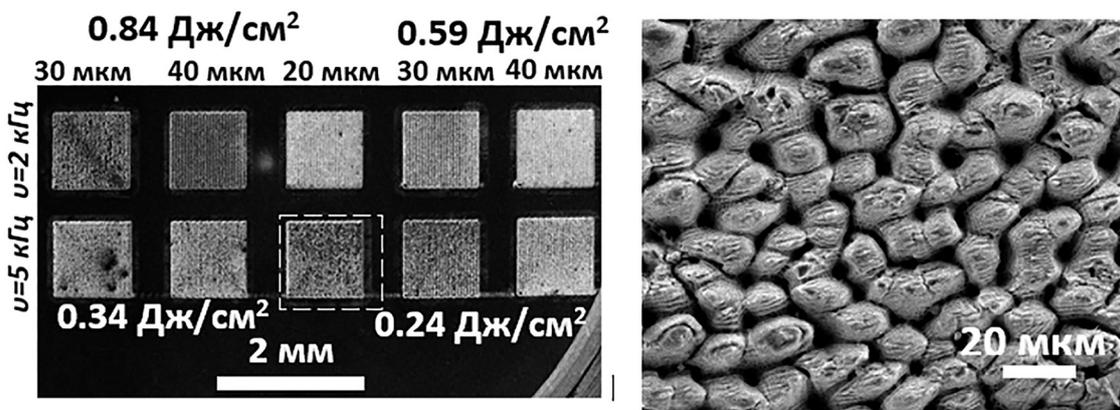


Рис. 2: СЭМ-визуализация поверхности кремния: (а) панорамное изображение; (б) увеличенное изображение при оптимальном режиме сканирования: частота сканирования 5 кГц, скорость сканирования 2 мкм/с (350 импульсов в точку), плотность энергии излучения 0.24 Дж/см^2 и расстояние d между двумя дорожками 20 мкм.

Кристаллическое состояние каждого из образцов анализировалось с помощью 3D сканирующего лазерного конфокального рамановского микроскопа со спектрометром Confotec 350 со спектральным разрешением 1.5 см^{-1} и длиной волны возбуждения 532 нм.

Результаты и обсуждение. Полученные структурированные области визуализировались с помощью сканирующего электронного микроскопа с ускоряющим напряжением 5 кэВ для двух значений увеличения ($123\times$ и $3500\times$) (рис. 2).

Морфология обработанной лазером поверхности (см. рис. 2(б)) представляет собой хаотичный рельеф из микроскопических конусов со сглаженной вершиной. Несмотря на хаотичность пирамид, плотность заполнения ими поверхности достаточно однородна.

Пирамидальные структуры, выполненные на кремниевой подложке, обеспечивают многократное отражение и преломление света, что позволяет максимизировать его взаимодействие с активной зоной полупроводника. Таким образом, даже при малом угле падения световых лучей достигается высокая степень поглощения.

Т а б л и ц а 1

Режимы записи структур на поверхности кремния

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8
Режим сканирования при $\nu = 5$ кГц и $v = 2$ мм/с	$F = 0.20$ Дж/см ² , $d = 20$ мкм	$F = 0.20$ Дж/см ² , $d = 30$ мкм	$F = 0.24$ Дж/см ² , $d = 20$ мкм	$F = 0.24$ Дж/см ² , $d = 30$ мкм	$F = 0.24$ Дж/см ² , $d = 40$ мкм	$F = 0.24$ Дж/см ² , $d = 50$ мкм	$F = 0.34$ Дж/см ² , $d = 40$ мкм	$F = 0.34$ Дж/см ² , $d = 50$ мкм
№ образца	1	2	3	4	5	6	7	
Режим сканирования при $\nu = 2$ кГц и $v = 2$ мм/с	$F = 0.5$ Дж/см ² , $d = 20$ мкм	$F = 0.59$ Дж/см ² , $d = 20$ мкм	$F = 0.59$ Дж/см ² , $d = 30$ мкм	$F = 0.59$ Дж/см ² , $d = 40$ мкм	$F = 0.84$ Дж/см ² , $d = 20$ мкм	$F = 0.84$ Дж/см ² , $d = 30$ мкм	$F = 0.84$ Дж/см ² , $d = 40$ мкм	

На рис. 3 представлены результаты анализа химического состава для шестнадцати записанных образцов, включая необработанный кремний.

Следует отметить, что после лазерного структурирования на поверхности кремния наблюдается присутствие кислорода от 10.7 до 35.2% в зависимости от режима сканирования, связанное с проведением эксперимента в воздушной среде. Содержание кислорода можно существенно снизить путем структурирования в среде достаточно инертного газа (напр., в SF₆).

Наименьшее содержание кислорода наблюдается для трех образцов с параметрами: $\nu = 2$ кГц, $v = 2$ мм/с, $F = 0.59$ Дж/см², $d = 30$ мкм и $\nu = 5$ кГц, $v = 2$ мм/с, $F = 0.20$ Дж/см², $d = 30$ мкм, $F = 0.24$ Дж/см², $d = 40$ мкм. С увеличением расстояния между линиями содержание кислорода сначала уменьшается, а затем увеличивается; с увеличением мощности излучения содержание кислорода растет для большей частоты, затем происходит всё в точности наоборот при достижении критической точки ($F = 0.24$ Дж/см², $d = 40$ мкм).

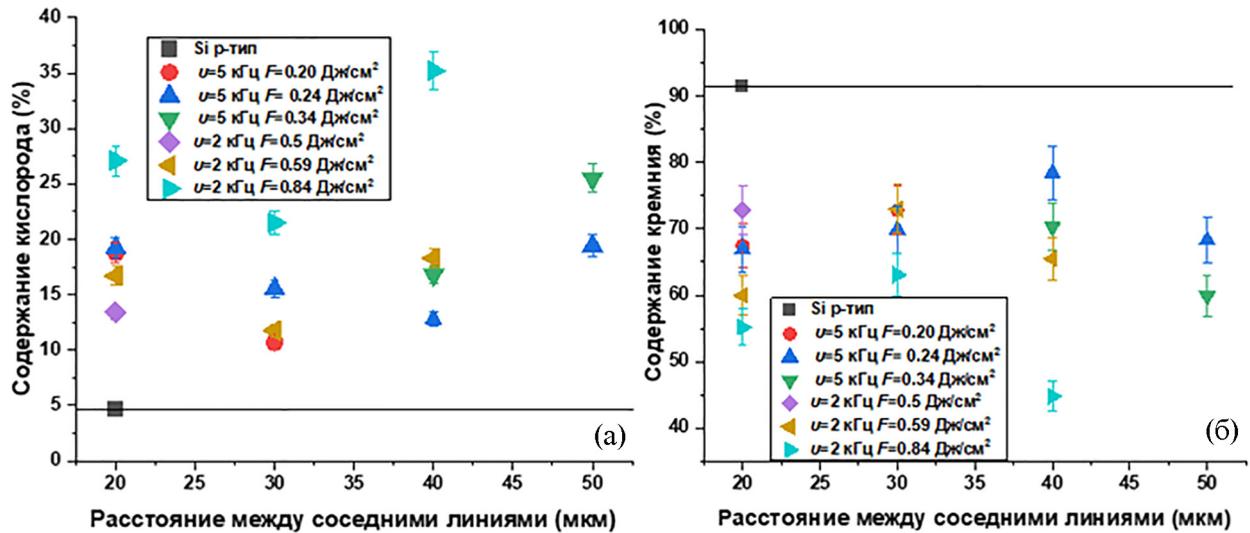


Рис. 3: ЭДРС содержание кислорода (а) и кремния (б) в зависимости от расстояния d между соседними линиями (дорожками).

Полученные значения зеркального отражения R и зеркального пропускания T от структурированной поверхности кремния позволили определить значение эффективной поглощательной способности: $A^* = 1 - R - T$, где в A^* содержатся данные о рассеянии в образце, рассеянии обработанной поверхностью и само значение поглощения.

На рис. 4 можно проследить, что значение эффективной поглощательной способности A^* лежит в диапазоне от 85 до 98%, при этом для неструктурированного кремния оно составляет менее 10%. Наибольшее значение эффективной поглощательной способности (около 98%) получилось для режима $\nu = 5$ кГц, $v = 2$ мм/с, $F = 0.20$ Дж/см², $d = 20$ мкм. Значение коэффициента экстинкции не превышает $7 \cdot 10^4$ см⁻¹.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) для полученных образцов представлены на рис. 5. Для всех исследуемых образцов наблюдаются характерные пики на 521 см⁻¹, 301 см⁻¹ и 963 см⁻¹, которые соответствуют кристаллической фазе кремния (с-Si). Наблюдаемый пик на ≈ 470 см⁻¹ соответствует аморфному кремнию (α -Si). Таким образом, после лазерной обработки монокристаллический кремний переходит в поликристаллический.

При двух режимах получения черного кремния ($\nu = 5$ кГц, $v = 2$ мм/с, $F = 0.24$ Дж/см², $d = 20$ мкм и $\nu = 2$ кГц, $v = 2$ мм/с, $F = 0.59$ Дж/см², $d = 40$ мкм) образцы имеют интенсивность сигнала комбинационного рассеяния выше, чем у монокристаллического кремния. Также можно увидеть ярко выраженный пик для аморфно-

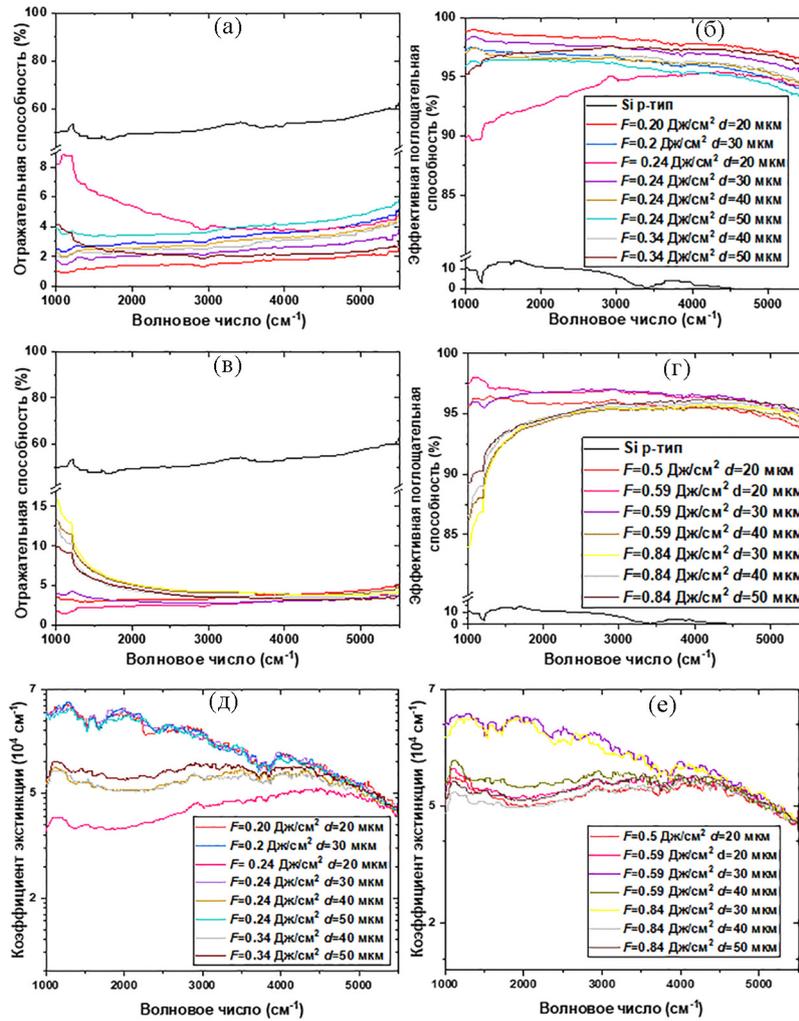


Рис. 4: Отражение, поглощение и коэффициент экстинкции кремния после обработки при режиме сканирования: $\nu = 5$ кГц и $v = 2$ мм/с (а), (б), (д) и $\nu = 2$ кГц и $v = 2$ мм/с (в), (е), (е).

го кремния при режиме обработки: $\nu = 5$ кГц, $v = 2$ мм/с, $F = 0.20$ Дж/см², $d = 30$ мкм. В остальных случаях этот пик все более сглаживается и при $\nu = 5$ кГц, $v = 2$ мм/с, $F = 0.34$ Дж/см², $d = 40$ мкм он полностью исчезает.

Размер кристаллитов варьируется от 2 до 6 нм, что увеличивает минимальное волновое число оптического фонона и смещает его частоту вниз по энергии [9]. Таким образом, по мере уменьшения размера кристаллитов большее количество фононов с меньшими частотами участвует в рассеянии, что приводит к более длинному и сильно-му низкочастотному хвосту.

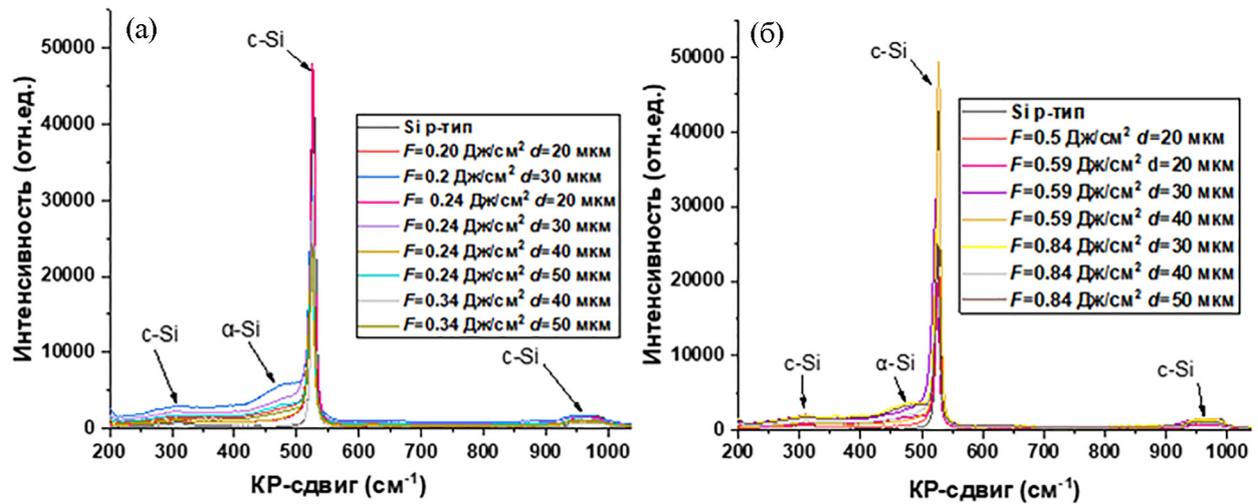


Рис. 5: Спектры комбинационного рассеяния для кремния после обработки при режиме сканирования $\nu = 5$ кГц и $v = 2$ мм/с (а) и $\nu = 2$ кГц и $v = 2$ мм/с (б).

Заключение. Продемонстрирован метод формирования светоулавливающих пирамидальных структур на поверхности монокристаллического кремния с помощью фемто-секундного лазера на основе ионов Yb^{3+} . Найдены оптимальные параметры обработки: частота следования импульсов 5 кГц, скорость сканирования 2 мм/с (350 импульсов в точку), мощность излучения 0.24 Дж/см² и расстояние между соседними дорожками обработки 20 мкм. При этом в структурированном виде кремний частично переходит в аморфное состояние. Значение поглощательной способности структурированной поверхности кремния в диапазоне 1000–5500 см⁻¹ при оптимальном режиме обработки составляет более 90%.

Результаты были получены в рамках Государственного задания № FSN-2024-0019.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] X. T. Gong, S. M. Feng, G. Lei, M. Q. Shi, Appl. Phys. **125**, 1 (2019). DOI: 10.1007/s00339-019-2565-1.
- [2] H. Park, J. S. Lee, S. Kwon, et al., Current Applied Physics **10**(1), 113 (2010). DOI: 10.1016/j.cap.2009.05.005.
- [3] J. C. Zolper, S. Narayanan, S. R. Wenham, M. A. Green, Applied Physics Letters **55**(22), 2363 (1989). DOI: 10.1063/1.102019.

- [4] T. H. Her, R. J. Finlay, C. Wu, et al., Applied Physics Letters **73**(12), 1673 (1998). DOI: 10.1063/1.122241.
- [5] Y. Zhang, B. Wang, X. Li, et al., Solar Energy Materials and Solar Cells **222**, 1 (2021). DOI: 10.1016/j.solmat.2020.110947.
- [6] C. H. Crouch, J. E. Carey, M. Shen, et al., Applied Physics A **79**, 1635 (2004). DOI: 10.1007/s00339-004-2676-0.
- [7] A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, A. A. Rudenko, et al., Optical Materials Express **7**(8), 2793 (2017). DOI: 10.1364/OME.7.002793.
- [8] M. Kovalev, I. Podlesnykh, A. Nastulyavichus, et al., Materials **16**(6), 1 (2023). DOI: 10.3390/ma16062350.
- [9] M. N. Islam, A. Pradhan, S. Kumar, Journal of Applied Physics **98**(2), 024309 (2005). DOI: 10.1063/1.1980537.

Поступила в редакцию 17 октября 2024 г.

После доработки 6 ноября 2024 г.

Принята к публикации 7 ноября 2024 г.