

УДК 535.211

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ МОЩНЫМИ СВЕТОВЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

© 2024 г. Б. Ф. Фаррахов^{1,*}, Я. В. Фаттахов¹, А. Л. Степанов¹

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

* E-mail: bulat_f@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Изучена возможность модификации приповерхностного слоя кремния до и после ионной имплантации с последующим импульсным световым отжигом для возможности структурирования поверхности подложек с целью повышения эффективности их применения в солнечной энергетике. Проведено сравнение результатов с данными, полученными на монокристаллическом и имплантированном германии.

Ключевые слова: кремний, ионная имплантация, импульсный световой отжиг, солнечные элементы

DOI: 10.31857/S0367676524070158, EDN: PATNEQ

ВВЕДЕНИЕ

Солнечная энергетика в последние десятилетия занимает все большее место в нише возобновляемых альтернативных источников энергии [1]. Исходя из различных данных доля мощностей солнечных электростанций к 2023 году составляет порядка 200 ГВт и продолжает стремительно расти. В процессе развития отрасли приходится искать разные подходы по удешевлению и упрощению материалов фотоэлементов, увеличению их прочности и эффективности преобразования падающего света в электрический сигнал [2–4]. Одним из перспективных методов увеличения эффективности является уменьшение коэффициента отражения поверхности, создание направленного в глубь образца рассеяния и повышение поглощательной способности солнечных элементов, за счет формирования на поверхности фотоэлементов специфических рельефных структур различной формы, размеров и плотности [5], т. е. за счет проведения текстурирования поверхности [6, 7].

На сегодняшний день известны разнообразные способы текстурирования поверхности полупроводниковых слоев для применения в солнечных элементах. Одним из распространенных методов является травление полупроводниковых пластин в реакционных растворах низкой концентрации, в котором создаются бугорки над поверхностью, возникающие из-за прилипания к ней пузырьков молекул водорода и осадков [8]. В других методах, например, при лазерных обработках образцов на их поверхности

создаются конусообразные столбы или пирамиды [9]. Также в последнее время широкое развитие получают способы создания таких наноструктур, как нанонити или нанопровода, формирующихся на поверхности кремния при химическом осаждении вещества из газовой фазы [10] и металл-стимулированного химического травления [11].

Общая эффективность солнечных элементов также зависит от ряда дополнительных факторов, к которым относятся: химический состав полупроводника, температура его поверхности, особенности организации контактов, тип просветляющих или структурированных покрытий, концентрация легирующего вещества, топология слоев элемента и др. Для производства фотоэлектрических элементов преимущественно используется кремний вследствие его широкого распространения в природе и относительно низкой стоимости производства. Для кремниевых элементов разработано множество технологий обработок поверхностей. При этом энергетическая ширина запрещенной зоны кремния позволяет ему аккумулировать большую часть солнечного спектра. В настоящее время мировое производство солнечных элементов в основном сосредоточено на мульти/микро/поликристаллическом и монокристаллическом кремнии, причем последний отличается наибольшей эффективностью.

В представляемой работе предлагается подход текстурирования поверхностных слоев имплантированного и неимплантированного монокристаллического кремния в сравнении с германием под воздействием

мощного светового импульса [12]. Показано, как, используя различные режимы и условия светового импульсного облучения, удается структурировать и получать различные морфологические формы на изначально гладких поверхностях полупроводниковых подложек.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для исследования были выбраны образцы монокристаллического кремния марки КДБ-1 с ориентацией поверхности (111) и (100). Имплантация проводилась ионами P^+ с энергией 50 кэВ и дозой $3.12 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Импульсная световая обработка неимплантированных и имплантированных образцов была выполнена двумя способами. В первом случае, поверхность кремния модифицировалась под воздействием мощных световых импульсов миллисекундных и секундных длительностей, на установке УОЛ.П.-1, подробно описанной в работе [13]. Для этого использовалось спектральное излучение ксеноновых ламп-вспышек. Во втором случае импульсная световая обработка проводилась импульсами секундных длительностей излучением галогенных ламп накаливания на установке «Импульс-6» [14–15].

Визуальный анализ модифицированных поверхностей образцов кремния проводился на оптическом микроскопе МБС-9 со 100-кратным увеличением с фоторегистрацией сформированных структур

на цифровую камеру. Анализ образцов германия проводился на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin Carl Zeiss. С целью характеристики отражательной способности модифицированных образцов кремния проводилось их зондирование излучениями непрерывных полупроводниковых лазеров мощностью 5 мВт, с диаметром луча 1.1 мм, под углом 45° к нормали образца на длинах волн $\lambda_c = 405 \text{ нм}$, $\lambda_z = 532 \text{ нм}$ и $\lambda_k = 650 \text{ нм}$. Плоскость поляризации была выставлена параллельно поверхности. Регистрация интенсивности отраженных лучей измерялась фотодиодом ФД-24К и цифровым мультиметром.

Для сравнения морфологий структурированных поверхностей были также проведены эксперименты по световому воздействию на неимплантированные образцы, на образцы со шлифованной поверхностью, а также на образцы пластин германия, имплантированных ионами Ag^+ с энергией 40 кэВ и дозой $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии структур на поверхности образцов кремния, полученных по первому способу. Как видно из микрофотографий, воздействие мощных световых импульсов ксеноновых ламп в диапазоне длительностей от 70 мс до 3.5 с позволяет получать рельефные поверхностные структуры различных форм и плотностей. Если на рис. 1а, 1б и 1г можно наблюдать двумерные периодические

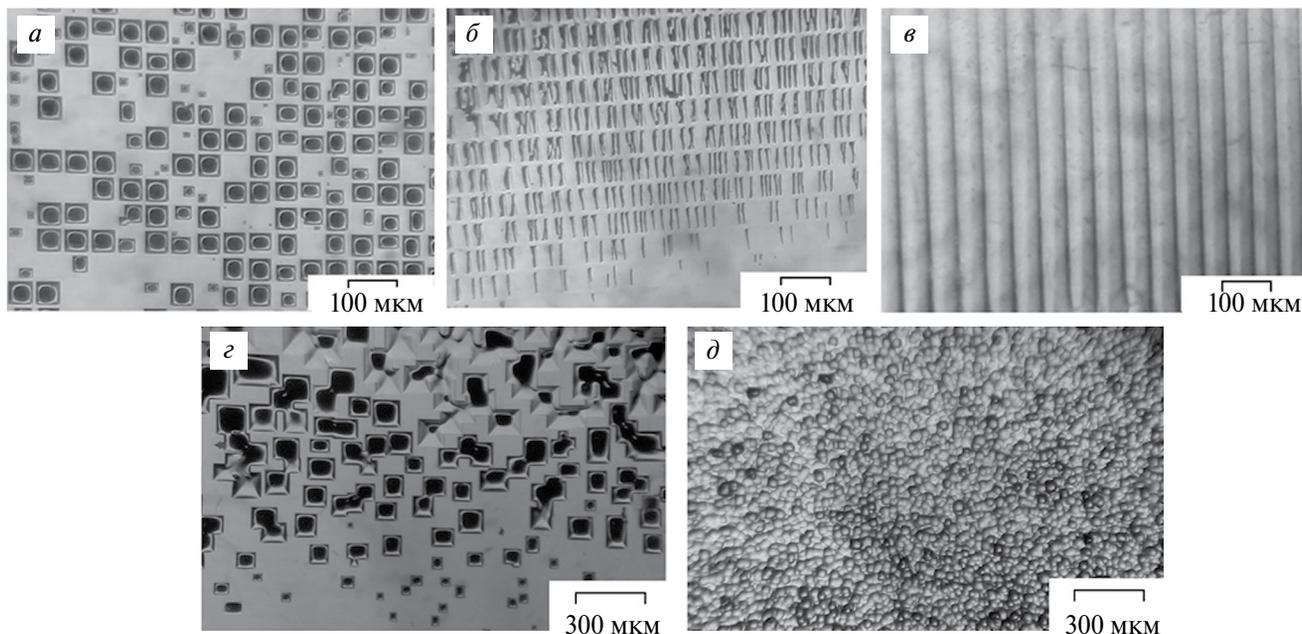


Рис. 1. Фотографии поверхности кремния КДБ-1 (111), имплантированного ионами фосфора P^+ с энергией 50 кэВ и дозой $3.12 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ через металлическую сетку периодом 40 мкм, после импульсного светового отжига на УОЛ.П.-1 с плотностями мощности 60 (а), 240 (б), 900 $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ (в) и длительностями 3.5 (а), 750 (б) и 120 мс (в) соответственно. Фотографии неимплантированного кремния КДБ-1 (100) после импульсного светового отжига на УОЛ.П.-1 с плотностью мощности 1200 $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ и длительностями 70 (г) и 90 мс (д) (поверхность до отжига шлифовалась).

структуры, то на рис. 1в отчетливо видны одномерные образования, а на рис. 1д — хаотически расположенные микроскопические сферы.

Локальные области плавления на монокристаллическом кремнии образуются при мощном импульсном световом облучении преимущественно на ростовых дефектах или дефектах обработки поверхности. Плотность их (количество на единицу площади) относительно невелико: для длительности импульсного облучения 70 мс составляет около $5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$, рис. 1г. Их правильная геометрическая форма обусловлена кристаллографической ориентацией поверхности монокристаллического кремния.

Локальные области плавления на поверхности образцов, имплантированных через периодическую маску с шагом 40 мкм, образуются в пределах аморфизованных ячеек и увеличиваются в размерах в течение светового импульса до 40 мкм. Сетка монокристаллического кремния, оставшаяся под маской, не плавится (рис. 1а).

Как видно на изображениях рис. 2, при секундных обработках пластин монокристаллического кремния импульсами галогенных ламп по второму способу на поверхности неимплантированных образцов формировались рельефные структуры рекристаллизованных локальных областей плавления миллиметровых размеров. Форма полученных образований в данном случае также зависит от кристаллографической ориентации поверхности полупроводниковой подложки: (100) и (111) [6]. В германии при секундных обработках пластин спектром галогенных ламп

образовались рельефные структуры микронных размеров, о чем свидетельствуют СЭМ-изображения на рис. 2г и 2д.

Для модифицированных образцов кремния были измерены коэффициенты отражения R_p под углом к поверхностям соответствующих структур и проведены сопоставления со значениями для исходных поверхностей $R_{исх}$ (поверхность до структурирования).

Результаты измерений представлены в таблице 1. Как видно из полученных данных уменьшение R_p в большей степени происходила от рельефных структур, показанных на рис. 1г и 1д. Из сравнения микрофотографий на рис. 1а, 1г и 1д можно предположить, что если в первом случае на изменение R_p повлияли размеры рельефных структур, то во втором случае эффект обусловлен формами образования. Более того, сферические образования могут служить как линзы с высоким показателем преломления для усиления поглощения длинноволнового излучения, так как эффект сильно проявляется в диапазоне красных длин волн (табл. 1). Такая текстурированная поверхность может быть хорошей формой для солнечных концентраторов с микролинзами. На ряде структур наблюдается снижение коэффициента отражения до 7%.

СЭМ-изображения поверхностей на германиевых подложках, сформированных при импульсном световом облучении по второму способу приведены на рис. 2г, 2д. Как и в случае подложек кремния, на поверхности германия образуются достаточно равномерно распределенные треугольные ямки

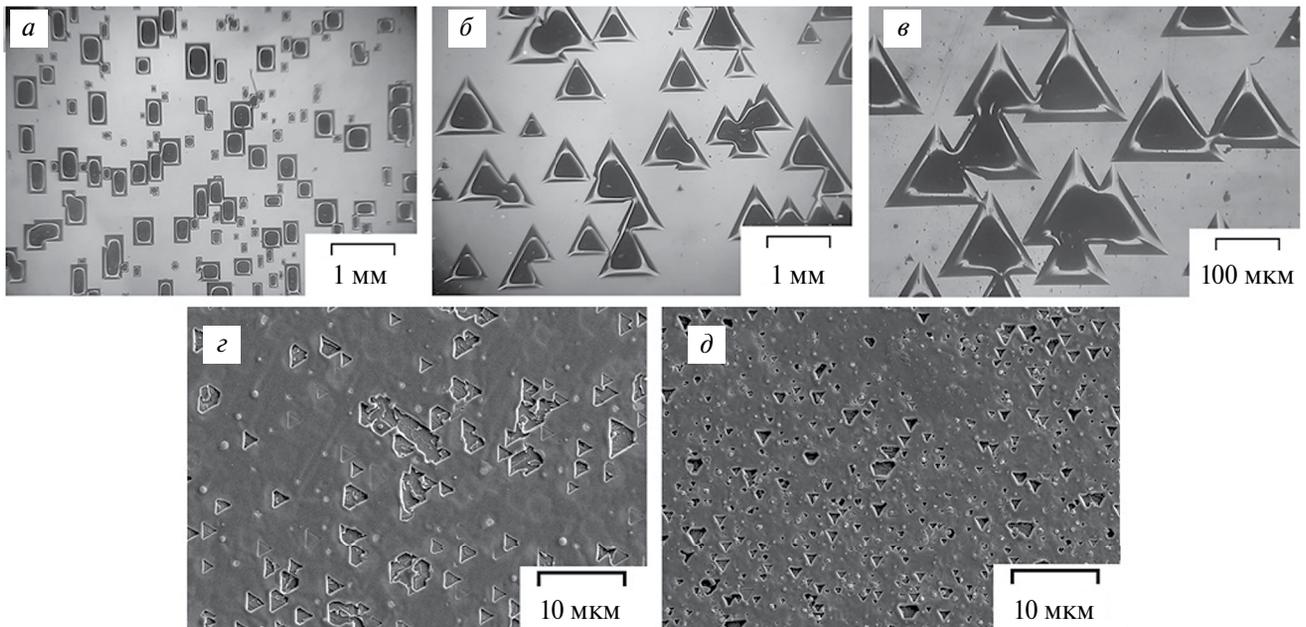


Рис. 2. Фотографии поверхности неимплантированного кремния КДБ-1 (100) (а), (111) (б, в) после импульсного светового отжига на установке «Импульс-6» с плотностью мощности $20 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ и длительностями 5 (а), 10 (б) и 15 с (в) соответственно. Фотографии имплантированного ионами Ag^+ германия с энергией 30 кэВ и дозой $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, отожженного световыми импульсами с плотностью мощности $10 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ и длительностями 6 (г) и 4.5 с (д).

Таблица 1. Коэффициент отражения поверхности кремния до и после формирования рельефных структур

Образец соответ- ствует фотографии	Длина волны зондирования λ , нм	Коэффициент отражения исходной поверхности $R_{исх}$	Коэффициент отражения рельефной поверхности R_p	$(R_{исх}-R_p)/$ $R_{исх} \times 100, \%$
1а	405	0.46	0.46	0
	532	0.36	0.35	1
	630	0.34	0.31	3
1б	405	0.46	0.46	0
	532	0.36	0.34	2
	630	0.34	0.33	1
1в	405	0.46	0.46	0
	532	0.36	0.34	2
	630	0.34	0.30	4
1г	405	0.46	0.43	3
	532	0.36	0.32	4
	630	0.34	0.27	7
1д	405	0.46	0.45	1
	532	0.36	0.33	3
	630	0.34	0.28	6
2в	405	0.45	0.44	1
	532	0.33	0.31	2
	630	0.31	0.30	1

«травления» или вспученностей. Однако поперечный размер этих образований в случае германия не превышает примерно 1 мкм для длительности импульса 6 с (рис. 2д), что оказывается, как минимум, на порядок меньше размера структур на пластинах кремния. Если исходить из результатов современных экспериментальных работ, данные структурные образования определяются механизмами образования локальных областей плавления [12]. Тогда наблюдаемые отличия в формировании микронных и миллиметровых структур в германии и кремнии можно связывать с различной температурой плавления данных полупроводников и с различной кинетикой образования и отжига дефектов при имплантации и импульсных световых обработках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены результаты по модификации поверхности монокристаллического и имплантированного кремния импульсным световым отжигом. Показана возможность получения как одномерных, так и двумерных ступенчатых микроструктур на поверхности с различной высотой, формой и размерами. Ряд формируемых микроструктур являются перспективными для создания элементов солнечной энергетики.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания: «Фундаментальные основы молекулярно-конструирования, физико-химического анализа строения и функциональных свойств новых интеллектуальных систем и материалов для современных наукоемких технологий в области биомедицины,

катализа, энергетики, нано- и оптоэлектроники»; руководители: А. А. Карасик, С. М. Хантимеров; номер регистрации в ЕГИСУ 122011800132-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королева Д.А., Целищев В.А., Шайдаков В.В. Солнечная энергетика. М.: Инфа-Инженерия, 2023. 140 с.
2. Смердов Р.С. // Физ. образ. в вузах. 2019. Т. 25. № 2. С. 276.
3. Codrin A., Elena L., Stephen C. // PLoS ONE. 2014. V. 9. No. 10. Art. No. e109836.
4. Аржанов А.И., Савостьянов А.О., Магарян К.А. и др. // Фотоника. 2022. Т. 16. № 2. С. 96; Arzhanov A.I., Savostianov A.O., Magaryan K.A. et al. // Photonics Russ. 2022. V. 16. No. 2. P. 96.
5. Lima Monteiro D., Honorato F., Oliveira Costa R., Salles L. // Int. J. Photoener. 2012. V. 2012. Art. No. ID743608.
6. Macdonald D., Cuevas A., Kerr M. et al. // Proc. Solar World Congress (Adelaide, 2001). P. 1.
7. Томаев В.В., Полищук В.А., Леонов Н.Б., Вартанян Т.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 10. С. 1446; Томаев В.В., Полищук В.А., Леонов Н.Б., Вартанян Т.А. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 10. P. 1478.
8. Lima Monteiro D.W., Akhzar-Mehr O., Sarro P.M., Vdovin G. // Opt. Express. 2003. V. 11. No. 18. P. 2244.
9. Rebecca S. // Progr. Photovolt. Res. Appl. 2021. V. 29. P. 1125.

10. *Hyeon-Seung L., Jaekwon S., Hyeuyeon K. et al.* // Sci. Reports. 2018. V. 8. Art. No. 3504.
11. *Гончар К.А., Божьев И.В., Шалыгина О.А., Осминкина Л.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 117. № 2. С. 115; *Gonchar K.A., Bozh'ev I.V., Shalygina O.A., Osminkina L.A.* // JETP Lett. 2023. V. 117. No. 2. P. 111.
12. *Фаттахов Я.В., Галяутдинов М.В., Львова Т.Н., Хайбуллин И.Б.* // Опт. и спектроск. 2000. Т. 89. № 1. С. 182; *Galyautdinov M.F., Farrakhov B.F., Fattakhov Ya.V., Zakharov M.V.* // Opt. Spectrosc. 2009. V. 107. No. 1. P. 640.
13. *Фаррахов Б.Ф., Фаттахов Я.В., Галяутдинов М.Ф.* // ПТЭ. 2019. № 2. С. 93; *Farrakhov B.F., Fattakhov Ya.V., Galyautdinov M.F.* // Instrum. Exp. Tech. 2019. V. 62. P. 226.
14. *Stepanov A.L., Farrakhov B.F., Fattakhov Ya.V. et al.* // Vacuum. 2021. V. 186. Art. No. 110060.
15. *Гаврилова Т.П., Фаррахов Б.Ф., Фаттахов Я.В. и др.* // ЖТФ. 2022. Т. 96. № 12. С. 1827; *Gavrilova T.P., Farrakhov B.F., Fattakhov Ya.V. et al.* // Tech. Phys. 2022. V. 67. No. 12. P. 1586.

Modification of the implanted silicon surface by a powerful light pulse

B. F. Farrakhov¹, *, Ya. V. Fattakhov¹, A. L. Stepanov¹

¹*Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029, Russia*

** e-mail: bulat_f@mail.ru*

We studied the possibility of modifying the near-surface silicon layer before and after ion implantation, followed by pulsed light annealing, in order to structure the surface of the substrates in order to increase the efficiency of their use in solar energy. The results were compared with the data obtained on monocrystalline and implanted germanium.

Keywords: silicon, ion implantation, pulsed light annealing, solar cells