

等离子体浸没离子注入制备黑硅抗反射层及其光学特性研究*

刘杰¹⁾²⁾ 刘邦武²⁾ 夏洋²⁾ 李超波²⁾ 刘肃^{1)†}

1) (兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

2) (中国科学院微电子器件与集成技术重点实验室, 北京 100029)

(2011年11月30日收到; 2011年12月28日收到修改稿)

表面织构是一种有效降低表面反射率、提高硅基太阳能电池效率的方法. 采用等离子体浸没离子注入的方法制备了黑硅抗反射层. 分别通过原子力显微镜和紫外-可见-近红外分光光度计对黑硅样品表面形貌和反射率进行分析, 结果发现黑硅样品表面布满了高度为 0—550 nm 的山峰状结构, 结构层中硅体积分数和折射率随抗反射层厚度增加而连续降低. 在 300—1000 nm 波段范围内, 黑硅样品的加权平均反射率低至 6.0%. 通过传递矩阵方法对黑硅样品反射谱进行模拟, 得到的反射谱与实测反射谱非常符合.

关键词: 等离子体浸没离子注入, 折射率, 抗反射层, 黑硅

PACS: 81.07.-b, 52.77.Bn, 78.67.-n, 85.40.Ry

1 引言

菲涅尔反射源于两种材料界面处折射率的不连续性, 如在空气和硅材料的界面, 折射率就是由空气的 $n_{\text{air}} = 1$ 跳变到 $n_{\text{Si}} = 3.5$, 这种折射率的跳变导致原始硅片表面的反射率高达 40%, 严重影响了硅基光电器件特别是硅基太阳能电池的性能^[1]. 为了降低入射光在硅片表面的反射, 通常在硅的表面沉积一层折射率介于硅和空气之间的抗反射膜, 如沉积一层折射率介于 2.0—2.3 的氮化硅薄膜, 但这只能对特定波长的入射光起抗反射作用^[2]. 表面织构是另一种有效降低硅表面反射率的方法, 如工业上常采用碱液腐蚀的方法在单晶硅表面制备微米级的金字塔结构^[3], 由于多晶硅材料晶向的不一致性, 碱液腐蚀的方法不能用于多晶硅的制绒. 工业上常采用酸液腐蚀的方法在多晶硅表面制备微米级的凹槽结构达到减少反射的目的, 但酸液腐蚀后硅片表面反射率仍高达 25%^[4]. 为了进一步降低

硅片表面的反射率, 人们研究了多种制备黑硅抗反射层的方法. 飞秒激光虽能制备宽波段低反射率的抗反射层^[5,6], 但其制备的抗反射层往往厚达几十微米, 由于抗反射层的自身消耗从而影响了太阳能电池的性能. 电化学腐蚀^[1,7]和反应离子刻蚀^[8]的方法虽能制备厚度约 1 μm 的抗反射层, 但该述方法制备的抗反射层的低反射率区域较窄.

本文采用等离子体浸没离子注入 (plasma immersion ion implantation, 简记为 PIII) 的方法制备黑硅抗反射层. 分别通过原子力显微镜 (atomic force microscope, 简记为 AFM) 和紫外-可见-红外分光光度计对黑硅表面形貌和反射率进行分析. 并通过传递矩阵方法对黑硅样品光学反射进行模拟, 分析黑硅的抗反射特性.

2 实验

实验所用的硅片为 p 型 (100) 晶向, 直径为 150 mm, 边长为 125 mm 的类方形单晶硅, 硅

* 国家自然科学基金 (批准号: 61106060) 和中国科学院科研装备研制项目 (批准号: YZ200755) 资助的课题.

† E-mail: liusu@lzu.edu.cn

片厚 $210 \pm 20 \mu\text{m}$, 电阻率为 $1\text{--}3 \Omega/\text{cm}$. 黑硅抗反射层的制备由 PIII 设备系统完成. 所用工艺气体为 SF_6/O_2 , 气体流量比为 4/1; 等离子体电源功率为 1000 W, 工作压强为 1 Pa; 所加偏置电压为脉冲直流偏压, 电压的大小为 -500 V , 脉冲宽度 $30 \mu\text{s}$; 整个等离子体处理过程持续 5 min. 在 PIII 过程中, 离化的氟基会注入到硅衬底中并与硅反应生成挥发性的 SiF_4 气体, 从而起到刻蚀的作用; 生成物 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 会沉积到硅的表面阻止氟基与硅的继续反应, 从而起到钝化的作用; 在这过程中, 在直流脉冲偏压作用下加速的高能离子会撞击沉积的 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$, 从而使氟基继续与硅反应. 在上述三种效应的共同作用下, 硅片表面形成随机分布的结构 [9].

黑硅样品表面形貌由 AFM 测得. 黑硅样品反射率由带有积分球的紫外-可见-近红外分光光度计测得, 测试波长范围为 300—1000 nm, 光入射角为 8° .

3 结果及讨论

图 1 给出采用 PIII 制备的黑硅表面形貌的 AFM 图. 可见黑硅样品表面布满了随机分布的山峰状结构, 结构高度分布在 0—550 nm, 即抗反射层厚 550 nm, 结构周期约为 300 nm.

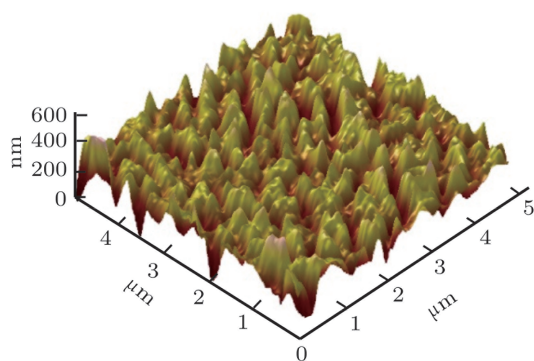


图 1 黑硅表面形貌 AFM 图

图 2 为原始单晶硅和黑硅样品反射率曲线, 其中曲线 a 为原始单晶硅反射谱, 曲线 b 为黑硅样品的反射谱. 可以看出: 在整个波段, 黑硅样品的反射率明显低于原始硅片的反射率. 在标准 AM1.5G ($1000 \text{ W}/\text{m}^2$, 25°C) 太阳光谱下, 对 300—1000 nm 波段范围内反射率求加权平均反射率, 得到原始单晶硅和黑硅样品的加权平均反射率分别 29.8% 和 6.0%. 黑硅样品的低反射率源于

其表面的山峰状结构抗反射层. 在黑硅抗反射层中, 硅的体积分数随抗反射层厚度的变化而变化, 导致折射率随抗反射层厚度的变化而变化, 最终导致黑硅样品在宽波段的低反射率.

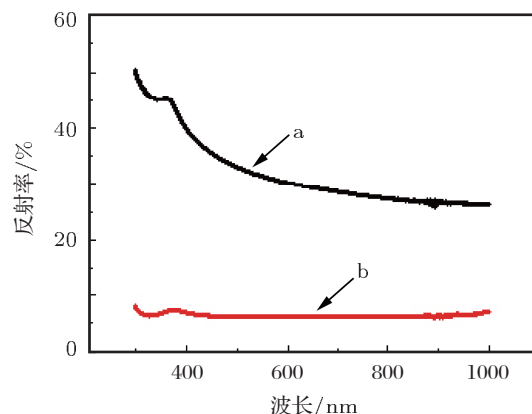


图 2 原始单晶硅和黑硅样品反射谱 a 为原始单晶硅反射谱; b 为黑硅样品反射谱

图 3 给出了硅体积分数和结构高度比率随着抗反射层深度的分布曲线, 其是根据 AFM 测得的黑硅样品表面形貌 (图 1) 分析得到. 图 3 曲线 a 为硅体积分数随抗反射层深度的分布, 曲线 b 为结构高度比率随抗反射层深度的分布. 由图 3 可见: 随着抗反射层深度的增加, 硅体积分数从 100% (硅衬底与抗反射层界面处) 连续降低至 0 (抗反射层与空气界面处). 当抗反射层深度从 0 增加到 150 nm 时, 硅体积分数从 100% 缓慢降低到 93%; 当抗反射层深度从 150 nm 继续增加到 370 nm 时, 硅体积分数由 93% 迅速降低到 7%; 当抗反射层深度继续由 370 nm 增加到 550 nm 时, 硅体积分数由 7% 缓慢降低到 0. 硅体积分数的降低主要分布在 150—370 nm 区间, 与图 3 曲线 b 给出的结构高度比率随抗反射层深度的分布一致.

由于黑硅结构特征尺寸小于入射光波长, 所以当光照射到黑硅样品表面时, 光不是通过与单个结构的漫散射作用降低反射率, 而是通过与整个结构层的作用降低反射率. 根据有效介质理论, 特征周期小于入射光波长的黑硅抗反射层可以等效成多层有效介质, 有效介质的折射率介于空气与硅之间, 每层等效介质的折射率 $n(z)$ 可根据 Maxwell-Garnett 模型求出 [10,11]:

$$\frac{n(z)^2 - n_{\text{air}}^2}{n(z)^2 + 2n_{\text{air}}^2} = (1 - f(z)) \frac{n_{\text{Si}}^2 - n_{\text{air}}^2}{n_{\text{Si}}^2 + 2n_{\text{air}}^2}, \quad (1)$$

其中, $f(z)$ 为硅体积分数, n_{air} 为空气的折射率, n_{Si} 为硅衬底的折射率. 图 4 给出了整个黑硅抗反射层

中折射率随抗反射层深度的分布曲线, 其中曲线 a 为线性变化曲线 (对比曲线), 曲线 b 为黑硅抗反射层中折射率随抗反射层深度的分布曲线. 由图 4 可见: 随着黑硅抗反射层深度从 0 增加到 550 nm, 折射率从与衬底相邻处的 3.5 连续变化到与空气相邻处的 1. 这种连续的变化不是简单的线性变化, 通过多项式拟合发现, 折射率随抗反射层深度的增加呈七次幂函数分布.

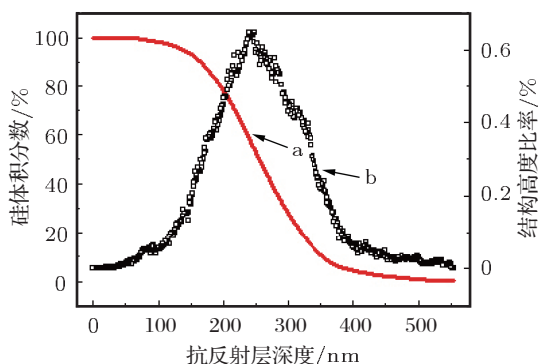


图 3 硅体积分数和结构高度比率随抗反射层深度的分布曲线 a 为硅体积分数随抗反射层深度的分布曲线; b 为结构高度比率随抗反射层深度的分布曲线

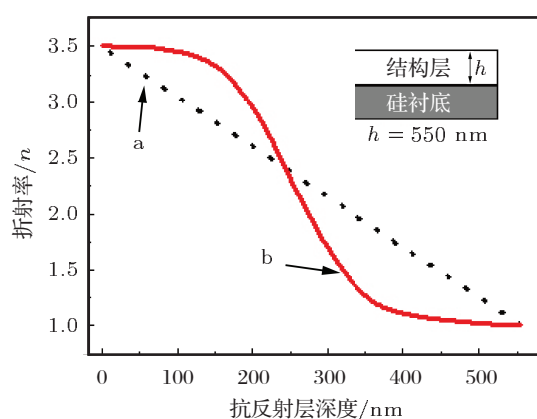


图 4 黑硅样品的折射率随抗反射层深度的分布 a 为线性分布; b 为黑硅样品的折射率随抗反射层深度的分布

将黑硅样品等效成多层抗反射层, 可以在其中任取一层, 把上面各层等效成一个界面, 下面各层等效成另一个界面, 整个系统等效成一个抗反射层, 再利用菲涅尔公式即可求得多层膜的抗反射系数, 继而求得多层膜的反射率 [12]:

$$R = |r| = \left| \frac{n - Y}{n + Y} \right|, \quad (2)$$

式中 $Y = C/B$ 为等效光学导纳, 可用传递矩阵法求得:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left\{ \prod \begin{bmatrix} \cos \delta & (i \sin \delta) / \eta \\ i \eta \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ n \end{bmatrix}, \quad (3)$$

式中 2δ 为相邻两相干光束的位相差, $\delta_k = 2\pi n_k d_k \cos \theta_k / \lambda$ ($k = 0, 1, \dots, m$), 而 θ_k 可由 $\sin(\theta_0) = n_k \sin \theta_k$ ($k = 1, 2, \dots, m$) 求出.

图 5 为实际测量和模拟的黑硅样品反射谱, 曲线 a 为实际测量的反射谱, 曲线 b 为模拟得到的反射谱, 其中模拟谱是用传递矩阵法模拟得到, 模拟波长范围为 300—1000 nm, 模拟时假设光垂直入射. 对比图 5 曲线 a 和曲线 b 发现: 1) 模拟谱与实测谱几乎完全符合, 通过计算得到模拟谱的加权平均反射率为 5.9%, 几乎等于实测谱的加权平均反射率 6.0%; 2) 模拟的反射谱光滑无振荡. 这不同于报道中的结果, 报道中的模拟反射谱往往高于实测值, 且模拟的反射谱存在明显的振荡 [1,7]. 本文的模拟结果与实测结果符合的原因是: 1) 模拟是基于 AFM 测得的黑硅表面形貌完成的, 准确反映了黑硅样品的表面粗糙度, 消除了表面粗糙度对模拟结果的影响; 2) 模拟时每个等效介质的厚度为 1 nm, 等效介质层的数量足够多, 使得折射率随抗反射层深度连续变化, 最终导致宽波段范围内平滑的低反射率曲线.

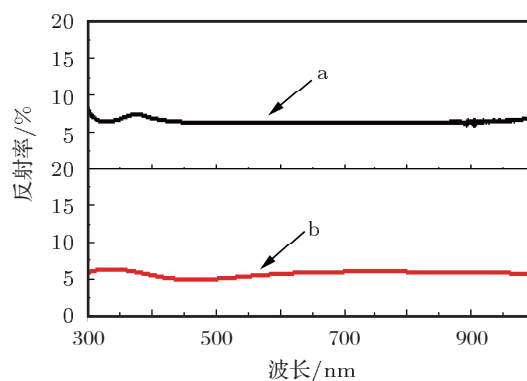


图 5 实测和模拟的黑硅样品反射谱 a 为实际测量反射谱; b 为模拟反射谱

4 结论

通过等离子体浸没离子注入的方法制备了黑硅抗反射层. 整个抗反射层厚度只有 550 nm, 在 300—1000 nm 波段, 黑硅样品的加权平均反射率低至 6%. 通过模拟发现黑硅样品抗反射特性是由折射率随抗反射层深度连续变化引起的, 且模拟得到的反射谱光滑无振荡, 与实测反射谱非常符合. 此种宽波段薄黑硅抗反射层可有效降低光在抗反射层中的吸收损耗, 从而提高太阳能电池等器件的性能.

- [1] Ma L L, Zhou Y C, Jiang N, Lu X, Shao J, Lu W, Ge J, Ding X M, Hou X Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 171907
- [2] Parm I O, Kim K, Lim D G, Lee J H, Heo J H, Kim J, Kim D S, Lee S H, Yi J 2002 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **74** 97
- [3] Zhou C L, Wang W J, Zhao L, Li H L, Diao H W, Cao X N 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5777 (in Chinese) [周春兰, 王文静, 赵磊, 李海玲, 刁宏伟, 曹晓宁 2010 物理学报 **59** 5777]
- [4] Cheng Y T, Ho J J, Tsai S Y, Ye Z Z, Lee W, Hwang D S, Chang S H, Chang C C, Wang K L 2011 *Sol. Energy* **85** 87
- [5] Her T H, Finlay R J, Wu C, Deliwala S 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1673
- [6] Fang J, Chen C S, Wang F, Liu S H 2011 *Chin. Phys. B* **20** 074202
- [7] Liu G Y, Tan X W, Yao J C, Wang Z, Xiong Z H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 514 (in Chinese) [刘光友, 谭兴文, 姚金才, 王振, 熊祖洪 2008 物理学报 **57** 514]
- [8] Yoo J, Yu G, Yi J 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 2
- [9] Xia Y, Liu B W, Liu J, Shen Z N, Li C B 2011 *Sol. Energy* **85** 1574
- [10] Chattopadhyay S, Huang Y F, Jen Y J, Ganguly A, Chen K H, Chen L C 2010 *Mater. Sci. Eng. R* **69** 1
- [11] Maxwell Garnett J C 1904 *Philos. Trans. R. Soc. London* **203** 385
- [12] Liu Y S, Yang W H, Zhu Y Y, Chen J, Yang Z L, Yang J H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4992 (in Chinese) [刘永生, 杨文华, 朱艳燕, 陈静, 杨正龙, 杨金焕 2009 物理学报 **58** 4992]

Study on the optical characteristic of “black silicon” antireflection coating prepared by plasma immersion ion implantation*

Liu Jie¹⁾²⁾ Liu Bang-Wu²⁾ Xia Yang²⁾ Li Chao-Bo²⁾ Liu Su^{1)†}

1) (Institute of Microelectronics, School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

2) (Key Laboratory of Microelectronics Devices and Integrated Technology, Institute of Microelectronics,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

(Received 30 November 2011; revised manuscript received 28 December 2011)

Abstract

Surface texturing is an effective method to reduce surface reflectance and improve the efficiency of silicon solar cell. In this paper, the “black silicon” antireflection coating is fabricated by using plasma immersion ion implantation. The surface morphology and reflectance are investigated by atomic force microscope and UV-VIS-NIR spectrophotometer, respectively. Results show that mountain-like structure with a depth of 0—550 nm is fabricated on black silicon surface. Both the fractional area occupied by silicon and refractive index decrease smoothly with the increase of depth across the antireflection coating. The weighted average reflectance of black silicon is as low as 6.0% in a wavelength range of 300—1000 nm. The depression mechanism of the optical reflectance is analyzed by simulating the structure with the transfer matrix method, and the simulation result fits the measured spectrum well.

Keywords: plasma immersion ion implantation, refractive index, antireflection coating, black silicon

PACS: 81.07.-b, 52.77.Bn, 78.67.-n, 85.40.Ry

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61106060), the Instrument Developing Project of the Chinese Academy Sciences (Grant No. YZ200755).

† E-mail: liusu@lzu.edu.cn