
ЛАЗЕРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ И СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ

УДК 539.1.043.3

Е. В. ХАЙДУКОВ, О. Д. ХРАМОВА, В. В. РОЧЕВА, Д. А. ЗУЕВ, О. А. НОВОДВОРСКИЙ,
А. А. ЛОТИН, Л. С. ПАРШИНА, А. Ю. ПОРОЙКОВ, М. А. ТИМОФЕЕВ, Г. Г. УНТИЛА

ЛАЗЕРНОЕ ТЕКСТУРИРОВАНИЕ КРЕМНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Исследовано процесс возникновения лазерно-индуцированной столбчатой структуры на поверхности *c*-Si и *mc*-Si под действием наносекундных импульсов Nd:YAG лазера (532 нм) в атмосфере диоксида углерода в вакууме. Получены образцы текстурированных пластин *mc*-Si размером 20×20 мм с типичной столбчатой структурой (аспектное отношение ≥ 3) и полным отражением ниже 3 %.

Ключевые слова: мультикристаллический кремний, лазерное текстурирование, солнечные элементы.

Введение. При импульсном лазерном воздействии в условиях незначительного превышения порога абляции материала на его поверхности могут быть сформированы периодические структуры [1—4]. Этот процесс может быть использован для решения актуальной задачи фотоэнергетики: микро- и наноструктурирования поверхности мультикристаллического кремния с целью повышения эффективности солнечных элементов, создаваемых на его основе, за счет снижения потерь, связанных с отражением. Из-за случайной ориентации кремниевых зерен использование стандартных методов текстурирования поверхности *mc*-Si существенно затруднено, поэтому альтернативой достаточно сложным методам химического текстурирования [5—10] может служить лазерная модификация поверхности.

В настоящей работе исследовано изменение морфологии поверхности *c*-Si и *mc*-Si под действием лазерных импульсов (532 нм, 15 нс) в атмосфере диоксида углерода (CO₂) и в вакууме. Получены образцы текстурированных пластин *mc*-Si размером 20×20 мм со столбчатой структурой с аспектным отношением глубины к ширине ≥ 3 . Достигнуто значение коэффициента полного отражения лазерно-текстурированных пластин *mc*-Si ниже 3 % в диапазоне длин волн 300—1000 нм. Проведены исследования влияния последующего химического травления текстурированных пластин на коэффициент полного отражения. На их основе изготовлены солнечные элементы, КПД которых составил 13,7 %.

Эксперимент. В качестве подложек использовались полированные пластины *c*-Si (100) и *mc*-Si. Облучение проводилось при плотности энергии от 0,5 до 4 Дж/см². Частота следования импульсов составляла 10 Гц. Излучение лазера было направлено перпендикулярно поверхности, размер облучаемой области оценивался по следу после одного лазерного импульса и составлял 3 мм в диаметре. Количество облучающих импульсов изменялось от 10 до 10⁴. Лазерная модификация проводилась в атмосфере CO₂ и в вакууме. С помощью Nd:YAG-лазера достаточной мощности получена область излучения при фокусировке, превышающая

характерные латеральные размеры формируемых лазерно-индуцированных структур минимум на два порядка. Это позволило при анализе структур полностью исключить влияние неоднородности распределения интенсивности излучения на параметры структуры.

Для текстурирования поверхности *mc*-Si использовались пластины *p*-типа размером 20×20 мм, предназначенные для дальнейшего формирования на них фотоэлектрической структуры солнечного элемента. Текстурирование проводилось в вакуумной камере при остаточном давлении 10^{-6} мм рт. ст. излучением Nd:YAG-лазера при плотности энергии 3,5 Дж/см². Образец размещался на программно управляемой двухкоординатной моторизованной платформе. Текстурирование происходит при сканировании со скоростью 370 мкм/с, латеральный сдвиг между линиями — 720 мкм. Полученные структуры исследовались методами оптической и электронной микроскопии. Полная отражательная способность измерялась на спектрометре ЛОМО-спектр СФ-56 с интегрирующей полусферой, позволяющей учесть не только зеркальное отражение, но и диффузное рассеяние излучения.

Экспериментальные результаты. Многоимпульсное лазерное воздействие на поверхность монокристаллического кремния приводит к существенному изменению его морфологии, на поверхности *c*-Si формируются периодические колонны. Плотность энергии лазерного излучения, необходимая для формирования колонн, составляет от 1 до 4 Дж/см² в зависимости от дозы облучения и числа накопленных лазерных импульсов. При плотности мощности лазерного излучения 1 Дж/см², что ниже порога абляции, был выявлен режим самосогласованного лазерного текстурирования поверхности, при котором формируется устойчивая столбчатая структура, постепенно заполняющая всю площадь пятна (при этом ее морфология остается неизменной). При плотности энергии 2 Дж/см² на поверхности кремния начинает формироваться колонная текстура с повышенной светопоглощающей способностью с аспектным отношением >1. При плотности энергии 3 Дж/см² текстура начинает формироваться неоднородно по размеру пятна и при увеличении числа лазерных импульсов становится однородной с аспектным отношением >3 (рис. 1, *a* — 50, *б* — 10 000 импульсов); при 4 Дж/см² начинает формироваться в центральной области, а затем достаточно однородно разрастается по всему размеру пятна. При этом наблюдается эффект наклона микроколонн по периферии пятна, задаваемого направлением газодинамического разлета облака испаряемого при абляции материала кремниевой пластины.

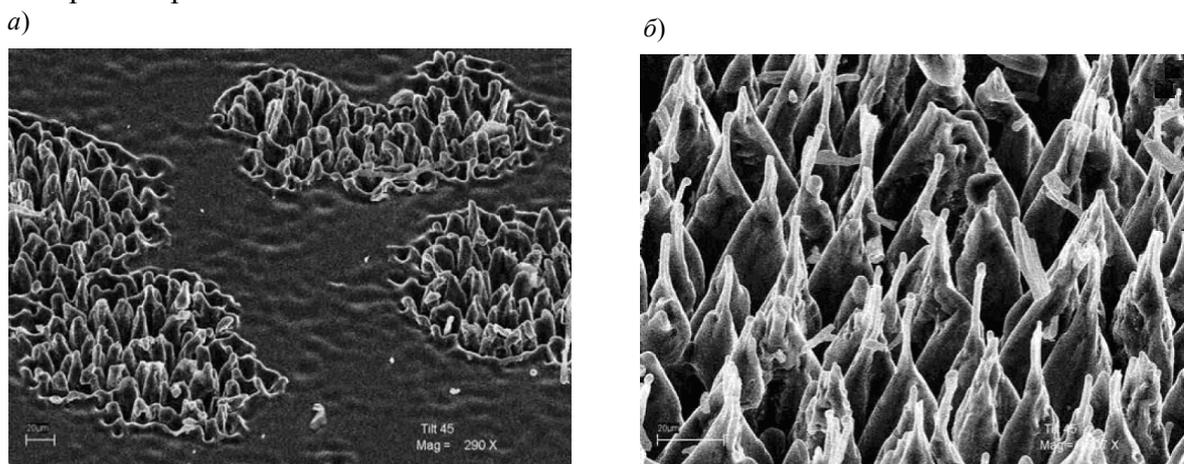


Рис. 1

Для проведения экспериментов в атмосфере газа был выбран диоксид углерода. Использование трехкомпонентной системы (Si, C, O) позволяет с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа получить прямые экспериментальные данные, раскрывающие механизм формирования текстуры. Давление газа в камере могло изменяться от 0 до 1 атм. Анализ морфологии лазерно-индуцированных структур, формируемых в атмосфере диоксида углерода,

показал их отличие от формируемых в вакууме. В целом закономерности их формирования совпадают, но процесс роста структур протекает значительно быстрее. С повышением давления происходит сглаживание структур, что соответствует переходу от режима роста к абляционному режиму. При этом морфология зародышей микроструктур и начальных фаз их развития значительно отличается за счет сильного влияния химических процессов, происходящих на поверхности кремния. В области лазерного воздействия происходит сопровождающееся образованием карбида внедрение в кремний углерода. Спектры комбинационного рассеяния подтверждают наличие в поверхностном слое связей Si—C, а рентгенофлуоресцентные спектры позволяют выделить участки с соотношением атомов углерода и кремния стехиометрически точно соответствующие карбиду кремния. На рис. 2 приведено изображение поверхности текстурированного *c*-Si в атмосфере CO₂, 1 Дж/см²; давление: *a* — 75 мм рт. ст., *б* — атмосферное.

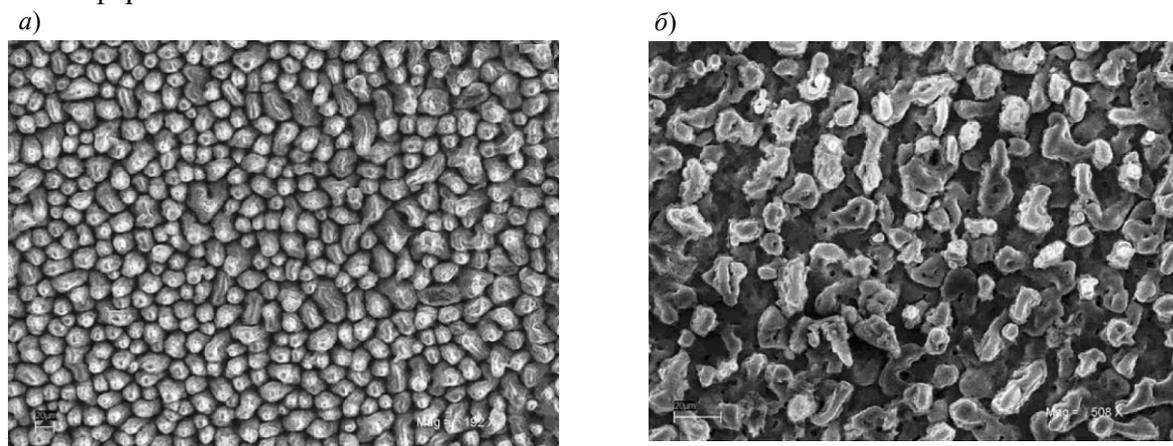


Рис. 2

Таким образом, в атмосфере CO₂ химические реакции на поверхности существенно изменяют механизм формирования начальных (зародышевых) структур, углерод диффундирует в расплавленный кремний, где при кристаллизации сначала происходит формирование рассеянных наноразмерных включений карбида кремния, а затем с ростом их концентрации — сегрегация в более крупные образования. Формирование подобной химически гетерогенной структуры изменяет оптические характеристики поверхности и стимулирует дальнейший ее рост. Изучение элементного состава различных участков лазерно-индуцированных структур показало, что во впадинах, располагающихся между колоннами, в измеряемом спектре присутствует сигнал только от кремния. Более того, в этих областях сигналы других элементов вообще отсутствуют — проведенные для сравнения контрольные измерения на необработанных участках полированного чистого кремния показывали присутствие следовых количеств углерода и кислорода. При этом на стенках и вершинах колонн наблюдается выраженное присутствие углерода и кислорода, до ~ 25—30 %.

На основе исследований режимов была выбрана предпочтительная схема текстурирования поверхности *mc*-Si. В вакууме были изготовлены образцы размером 20×20 мм со сплошным текстурированием всей их рабочей поверхности, предназначенные для формирования на них фотоэлектрической структуры солнечного элемента. Режим сканирования был выбран таким, чтобы на поверхности подложки из *mc*-Si формировалась равномерно заполняющая весь заданный участок характерная столбчатая текстура в виде массива микроколонн. Высота большинства которых превышает 45 мкм, расстояние между ними 15 мкм. При этом доменная структура подложки *mc*-Si никак не проявляется, т.е. формируемая лазерным методом текстура является нечувствительной к наличию границ между зернами с различной кристаллографической ориентацией.

Известно, что после лазерного текстурирования образцы должны подвергаться дополнительной обработке для удаления с поверхности дефектного кристаллического слоя и аморфизированных участков. Обычно такая обработка состоит в щелочном травлении [11, 12] с последующим изотропным кислотным [13, 14]. В нашем случае текстурированные образцы mc-Si (рис. 3, *a*) подвергались как кислотному (*б*), так и щелочному (*в*) травлению. Было установлено, что они формируют различные виды морфологии поверхности: изотропное кислотное травление дает более гладкую структуру по сравнению с щелочным, которое чувствительно к кристаллографической ориентации.

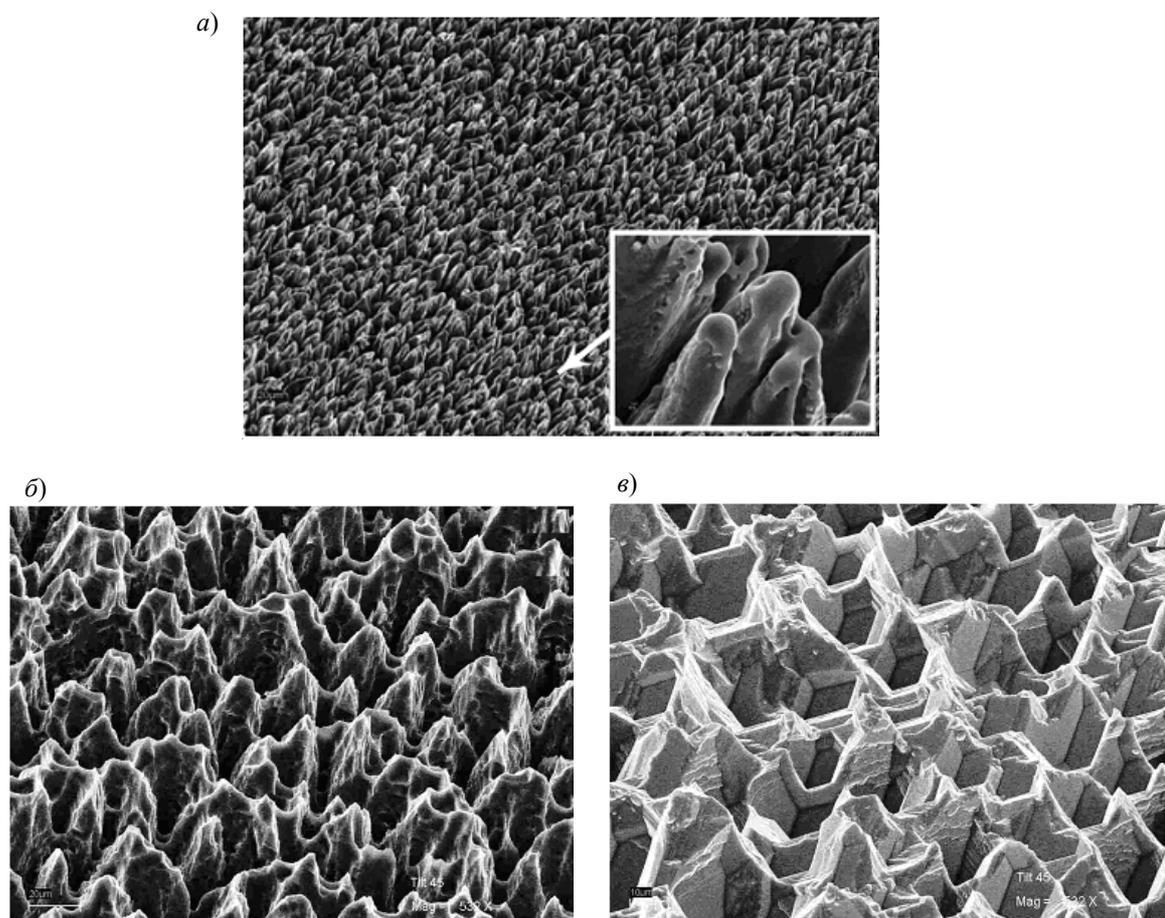


Рис. 3

Была исследована отражательная способность полученных текстурированных образцов mc-Si. Установлено, что лазерное текстурирование приводит к значительному уменьшению отражательной способности по сравнению с плоской нетекстурированной поверхностью. Проведенное травление создает стабильную текстуру, снижая оптическую эффективность, однако образец, протравленный в кислотном растворе, демонстрирует более высокое подавление отражательной способности. Лазерное текстурирование более эффективно снижает коэффициент отражения поверхности, чем традиционные методы. Поверхность характеризуется полным отражением ниже 3 % непосредственно после текстурирования, 5,5 % после кислотного травления и 13,4 % после щелочного травления. На рис. 4 приведены спектры отражения образцов лазерно-текстурированного mc-Si: 1 — после текстурирования без травления; 2 — после 45 мин щелочного травления; 3 — после 55 мин кислотного травления. Для сравнения приведены спектры отражения нетекстурированного mc-Si (4) и c-Si, текстурированного щелочным травлением (5).

На основе полученных подложек mc-Si площадью 20×20 мм, обработанных кислотным травлением, были изготовлены образцы солнечных элементов по технологии LGCell [15, 16],

использование которой позволило повысить КПД солнечного элемента на 0,3 % с 13,4 % у нетекстурированного образца до 13,7 % у текстурированного. Результаты исследования фотovoltaических характеристик солнечных элементов подробно описаны нами ранее [17].

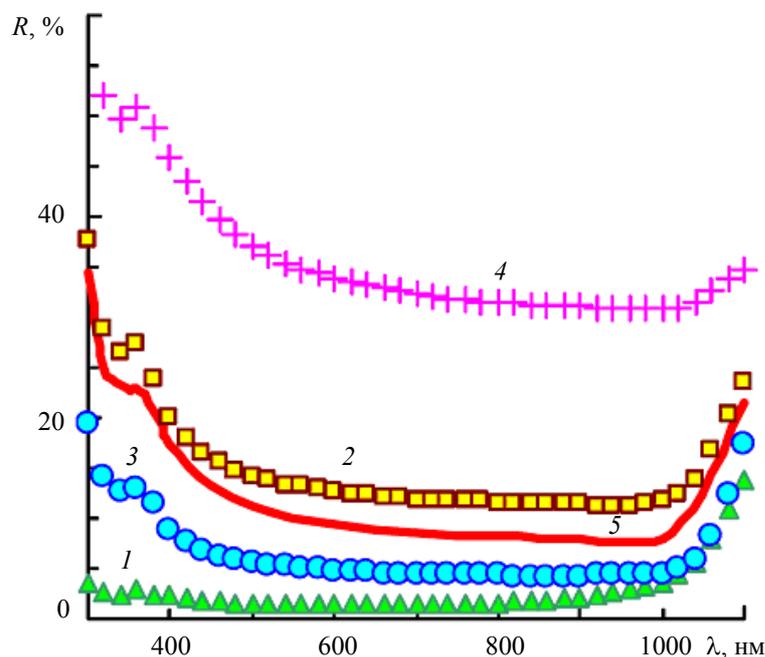


Рис. 4

Выводы. Таким образом, в работе показано, что лазерное текстурирование более эффективно снижает коэффициент отражения поверхности по сравнению с традиционным методом щелочного анизотропного травления, применяемым для формирования текстур в виде пирамид на монокристаллическом кремнии. При этом лазерный метод позволяет получать однородную по всей площади и нечувствительную к кристаллографическим ориентациям отдельных кристаллических доменов текстуру на поверхности пластин мультикристаллического кремния. При плотности энергии $3,5 \text{ Дж/см}^2$ формируются структуры с аспектным отношением ≥ 3 (глубина к ширине). Поверхность характеризуется полным отражением ниже 3 % непосредственно после текстурирования, 5,5 % — после кислотного травления и 13,4 % — после щелочного. Лазерное текстурирование в атмосфере газов демонстрирует сложные механизмы взаимодействия компонент газовой атмосферы с поверхностью и требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (гос. контракт № 02.740.11.0055), РФФИ (грант № 09-08-01053-а) и ведущей научной школы НШ-3322.2010.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kautek W., Roas B., Schults L. Formation of Y-Ba-Cu-oxide thin films by pulsed laser deposition: A comparative study in the UV, visible and IR range // *Thin Solid Films*. 1990. Vol. 191. P. 317—334.
2. Ursu I., Mihailescu I. N., Popa Al., Prohorov A. M., Ageev V. P., Gorbunov A. A., Konov V. I. Studies of the change of a metallic surface microrelief as a result of multiple-pulse action of powerful UV laser pulses // *J. Appl. Phys.* 1985. Vol. 58. P. 3909.
3. Воронов В. В., Долгаев С. И., Лаврищев С. В., Лялин А. А., Смакин А. В., Шафеев Г. А. Формирование конических микроструктур при импульсном лазерном испарении твердых тел // *Квант. электроника*. 2000. Т. 30, № 8. С. 710—714.

4. *Khramova O. D., Khaydukov E. V., Zuev D. A., Rocheva V. V., Novodvorsky O. A., Poroykov A. Yu., Dvorkin V. V., Panchenko V. Ya., Akhmanov A. S.* Surface modification of crystalline silicon created by the 532 nm nanosecond Nd:YAG laser pulses // Proc. X Intern. Conf. "Laser and Laser-Information Technologies: Fundamental Problems and Applications". Plovdiv, Bulgaria, 2010. P. 75—77.
5. *Panek P., Lipinski M., Dutkiewicz J.* Texturization of multicrystalline silicon by wet chemical etching for silicon solar cells // J. Mat. Sci. 2005. Vol. 40. P. 1459—1463.
6. *Dekkers H. F. W., Duerinckx F., Szlufcik J., Nijs J.* Silicon surface texturing by reactive ion etching // Optoelectronics Rev. 2000. Vol. 8, N 4. P. 311—316.
7. *Gangopadhyay U., Dhungel S. K., Kim K., Manna U., Basu P. K., Kim H. J., Karunagaran B., Lee K. S., Yoo J. S., Yi J.* Novel low cost chemical texturing for very large area industrial multi-crystalline silicon solar cells // Semicond. Sci. Technol. 2005. Vol. 20. P. 938—946.
8. *Zhenqiang Xi, Deren Yang, Wu Dan, Chen Jun, Xianhang Li, Duanlin Que.* Texturization of cast multicrystalline silicon for solar cells // Semicond. Sci. Technol. 2004. Vol. 19. P. 485—489.
9. *Hylton J. D., Burgers A. R., Sinke W. C.* Alkaline etching for reflectance reduction in multicrystalline silicon solar cells // J. Electrochem. Soc. 2004. Vol. 151, N 6. P. 408—427.
10. *Tsujino K., Matsumura M., Nishimoto Y.* Texturization of multicrystalline silicon wafers for solar cells by chemical treatment using metallic catalyst // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2006. Vol. 90, N 1. P. 100—110.
11. *Rentsch J., Bamberg F., Schneiderlochner E., Preu R.* // Proc. 20th Europ. PVSEC. 2005. P. 1321.
12. *Dobrzanski L. A., Drygala A., Panek P., Lipinsky M., Zieba P.* Development of the laser method of multicrystalline silicon surface texturization // Archives of Mater. Sci. and Eng. 2009. Vol. 38. P. 5—11.
13. *Zolper J. C., Narayanan S., Wenham S. R., Green M. A.* 16.7 % efficient, laser textured, buried contact polycrystalline silicon solar cell // Appl. Phys. Lett. 1989. Vol. 55. P. 2363—2365.
14. *Abbott M., Cotter J.* Optical and electrical properties of laser texturing for high-efficiency solar cells // Prog. Photovolt: Res. Appl. 2006. Vol. 14. P. 225—235.
15. *Унтила Г. Г., Кост Т. Н., Чеботарева А. Б., Закс М. Б., Ситников А. М., Солодуха О. И.* Новый тип высокоэффективных двусторонних кремниевых солнечных элементов с внешними шинами и проволочной контактной сеткой // ФТП. 2005. Т. 39, вып. 11. С. 1393—1398.
16. *G. Untila, A. Osipov, T. Kost, A. Chebotareva, M. Zaks, A. Sitnikov, O. Solodukha, A. Pinov.* // Proc. 16th PVSEC. Glasgow, 2000.
17. *Poroykov A., Untila G., Kost T., Chebotareva A., Timofeyev M., Zaks M., Sitnikov A., Solodukha O., Novodvorsky O., Khaydukov E., Zuev D.* Laser textured black multicrystalline silicon solar LGcells // Proc. 25th European PVSEC. 2010. 2DV.1.51.

Сведения об авторах

- | | |
|-------------------------------------|--|
| Евгений Валерьевич Хайдуков | — аспирант; Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН; E-mail: khaydukov@mail.ru |
| Ольга Дмитриевна Храмова | — канд. хим. наук, старший научный сотрудник; Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН; E-mail: onov@mail.ru |
| Василина Васильевна Рочева | — Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН; младший научный сотрудник; E-mail: vrocheva@mail.ru |
| Дмитрий Александрович Зуев | — аспирант; Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН; E-mail: dmitryzuev@yandex.ru |
| Олег Алексеевич Новодворский | — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник; Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН; заведующий лабораторией; E-mail: onov@mail.ru |
| Андрей Анатольевич Лотин | — аспирант; Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН; E-mail: lotin_82@mail.ru |
| Любовь Сергеевна Паришина | — Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН; младший научный сотрудник; E-mail: goga_107@list.ru |
| Александр Юрьевич Поройков | — Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова; ведущий электроник; E-mail: aporoykov@mics.msu.ru |

- Михаил Аркадьевич Тимофеев* — канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник; Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова;
E-mail: tma@dnph.phys.msu.ru
- Геннадий Григорьевич Унтила* — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник; Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова;
E-mail: guntila@mics.msu.ru

Рекомендована кафедрой

Поступила в редакцию
08.09.10 г.

УДК 536.42; 539.213.27

Э. И. АГЕЕВ, В. П. ВЕЙКО, К. К. КИЕУ

МОДИФИКАЦИЯ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ „ФОТУРАН“ УЛЬТРАКОРОТКИМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Рассмотрен процесс лазерно-индуцированной модификации фоточувствительного стеклокерамического материала импульсами пикосекундной длительности для второй гармоники YAG:Nd-лазера, а также представлено сравнение данного процесса с инфракрасным фемтосекундным воздействием.

Ключевые слова: лазерно-индуцированная модификация, пикосекундные импульсы, фоточувствительная стеклокерамика.

Введение. Первые фоточувствительные стеклокерамические (ФСК) материалы появились в конце 1940-х гг. [1]. С момента своего создания они привлекают к себе внимание благодаря уникальной возможности управлять структурно-фазовыми переходами в таких материалах посредством фотоактивации, а также благодаря высоким значениям модуля Юнга и коэффициента пропускания в видимом диапазоне, хорошей химической стабильности и т.д. В состав ФСК входит фотосенсибилизатор, который, поглощая УФ-излучение, осуществляет генерацию фотоэлектронов. В процессе термической обработки данные фотоэлектроны восстанавливают ионы металлов до атомов, что приводит в результате к образованию кластеров металлических наночастиц, на которых затем происходит осаждение кристаллической фазы. Этот механизм широко известен (подробнее см., например, в [2]). При термической обработке, изменения в материале происходят только в областях, подвергшихся предварительному облучению. Благодаря подобному двухступенчатому процессу обработки можно управлять такими свойствами ФСК, как оптическая прозрачность, устойчивость материала к химическому травлению. В [3] было показано, что при воздействии излучения импульсного УФ-лазера максимальная глубина создаваемых структур может достигать 1500 мкм (т.е. они располагаются вблизи поверхности). Воздействие излучения CO₂-лазера вызывает быстрые и обратимые фазовые переходы в стеклокерамике, но вследствие сильного поглощения кварца на длине волны 10,6 мкм, также позволяет создавать только поверхностные структуры [4].

Для получения трехмерных структур необходимо, чтобы материал был прозрачным для рабочей длины волны, а взаимодействие излучения с веществом происходило бы только в области фокусировки. Данный процесс возможен в случае ультракоротких лазерных импульсов вследствие нелинейных процессов многофотонного поглощения. Другим значительным преимуществом такого воздействия является повышение точности обработки [5]. При ис-