

**ОПАЛОВЫЕ ПЛЕНКИ И ФОРМИРОВАНИЕ ИНВЕРСНЫХ СТРУКТУР
ВАКУУМНЫМИ МЕТОДАМИ**

Е.Н. Галаганова

lenagalaganowa@mail.ru
SPIN-код: 9795-1756

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Получение поглощающих тонкопленочных покрытий вакуумными методами — это экологически чистый и высокопроизводительный способ. В работе описаны фотонные свойства опала, его состав и структура пленок из этих материалов. Рассмотрен процесс получения инверсной структуры металлической пленки, применяемый в технологии изготовления тонкопленочных селективных слоев абсорберов солнечной энергии. Теоретические сведения, приведенные в данной работе, являются авторским переводом диссертации немецкого учёного Йоханесса Овпинга (Университет прикладных наук Восточной Вестфалии — Липпе). Предложена структура абсорбера солнечной энергии, разрабатываемая в лаборатории «Технология микро- и наноструктур» кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Ключевые слова

Опал, фотонные кристаллы, тонкопленочные покрытия, вакуумные методы, запрещенная зона, микросферы, многослойная структура, абсорбер, альтернативные источники энергии

Поступила в редакцию 09.04.2018
© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018

Введение. Фотонные кристаллы представляют собой оптические материалы, показатель преломления которых варьируется в различных направлениях. Фотонные кристаллы могут быть получены из кристаллических коллоидных массивов, отражающих излучение в соответствии с законом Брэгга в диапазоне длин волн, который зависит от состава материалов массива, размера частиц, компоновки частиц в массиве и степени регулярности массива. В качестве трехмерно упорядоченных массивов монодисперсных коллоидных частиц использовали кристаллические коллоидные массивы, которые зачастую образованы из полимерного латекса, такого как полистирольный латекс, или неорганического материала, такого как диоксид кремния. Коллоидные дисперсные частицы могут образовывать кристаллические структуры, характеризующиеся периодами кристаллической решетки, сопоставимыми с длиной волны излучения в ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной областях длин волн. Такие кристаллические структуры применяют для фильтрации узких полос выбранных длин волн из широкого спектра падающего излучения при одновременном пропуске соседних длин волн излучения [1].

Теоретическое описание опаловой структуры. Опал — фотонный 3D-кристалл, состоящий из плотноупакованных диэлектрических шариков микрометрового диаметра. Под фотонным кристаллом на основе опала понимают сам опал и кристаллы, образующиеся в результате дальнейших процессов изменения структуры опала.

Одним из таких процессов, например, является инвертирование опала. Переход от прямого опала к инверсному (обратному) осуществляется заменой всех сферических элементов полостями (как правило, воздушными), в то время как пространство между этими полостями заполняется каким-либо материалом. В результате получается материал, имеющий пористость до 74 %. Опал, имеющий пористость 76 % и полученный в результате изменения технологических условий, называют конформным (рис. 1). Интенсивное изучение этой структуры началось с исследования полной запрещенной зоны. Интерес к изучению объясняется очевидным взаимодействием структуры опала с солнечным светом, что свидетельствует об особенностях полной запрещенной зоны.

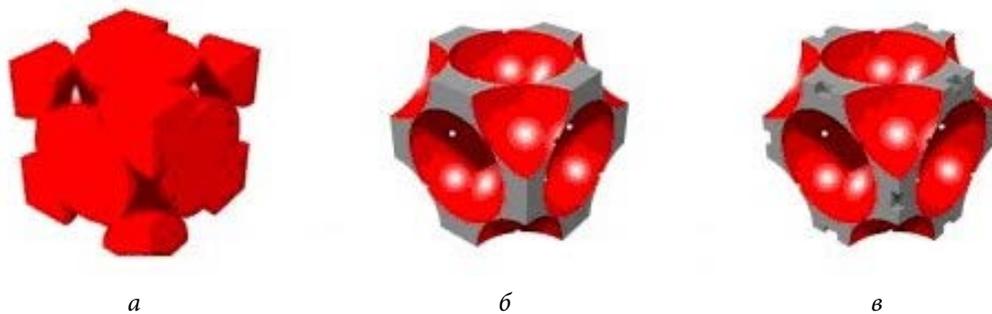


Рис. 1. Элементарные ячейки в реальном пространстве кристалла:

a — прямой опал; *b* — инверсный опал с пористостью 74 %;

v — инверсный опал с пористостью 76 %

Вряд ли можно наблюдать эту полную запрещенную зону в экспериментальных условиях, поскольку необходимая длина когерентности для наблюдения за запрещенной зоной ограничена флуктуациями диаметра сферы и их беспорядочностью в кристалле. Однако качество микросфер продолжает улучшаться, благодаря чему искусственные опалы все чаще применяют в сенсорах и оптических приборах.

Структура опала представляет собой плотноупакованный кристалл с гексагональной структурой поверхности. Последовательность укладки отдельных структурированных монослоев определяет тип решетки. В гексагональной плотноупакованной решетке чередуются два монослоя, а последовательность укладки образует структуру *ABABAB*. Кубическая гранцентрированная решетка имеет три чередующихся монослоя с последовательностью укладки *ABCABC*. Однако в обеих решетках расстояние d_{Netz} между двумя монослоями одинаково:

$$d_{\text{Netz}} = \sqrt{\frac{2}{3}} d_{\text{Kugel}} \approx 0,816 d_{\text{Kugel}},$$

где d_{Kugel} — диаметр микросферы опала.

Для фотонного кристалла кубическая решетка является предпочтительной, поскольку она энергетически более выгодна, чем гексагональная, что обусловлено низкой свободной энергией. Поэтому в наших исследованиях мы считали, что опалы имеют кубическую решетку. Примитивные единичные векторы a кубической решетки описывают ячейку Вигнера — Зейтца, которая является регулярным ромбическим додекаэдром. Решетки с направлением высокой категории симметрии показаны на рис. 2.

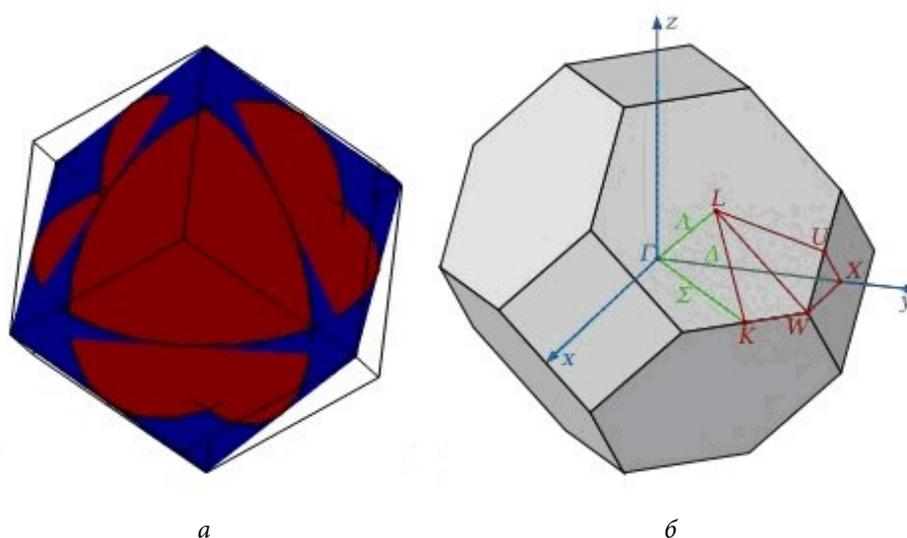


Рис. 2. Ячейки Вигнера — Зейтца:

a — первая зона Бриллюэна; b — ГЦК-решетка

Аналитическое описание кристаллизации опаловой пленки. Кристаллизация опалов, самоорганизующихся из коллоидного раствора, представляет собой сложное взаимодействие массопереноса, испарения и капиллярных сил. Поток испаряющегося связующего коллоидного раствора и скорости испарения в процессе кристаллизации зависят от местоположения слоя. Монослой глобул на подложке увеличивает поток испарения по сравнению с потоком на поверхности подложки благодаря увеличенной площади поверхности. В результате индуцируется поток растворителя, который переносит дополнительные микросферы на границу кристаллизации и, таким образом, процесс продолжается. Поскольку предел сушки (граница области тонкой пленки опала, где начинается ее «высыхание») значительно влияет на процесс кристаллизации, скорость V покрытия, при которой перемещается подложка, устанавливается для тонкопленочного кристалла, имеющего k слоев микросфер [2].

Скорость покрытия зависит от количества слоев, потока испарения, длины мениска, концентрации, пористости, диаметра шара и коэффициента скорости частиц. Формально растворитель концентрирует частицы в упорядоченный монослой. Движущий силой является увеличенный поток испарения на пределе сушки. Соотношение скорости частиц и скорости растворителя равно единице.

В эксперименте [3] были доступны некоторые параметры, такие как объемная концентрация, пористость полученного опала и скорость для установки желаемого количества слоев. Геометрический коэффициент заполнения $1 - \psi$ определяется количеством материала внедрения между монослоями опала для бесконечно толстого плотноупакованного кристалла. В то же время влияние периферийных мест продолжает уменьшаться. Толщина h опала составляет

$$h^{(k)} = \left(1 + \sqrt{\frac{2}{3}(k-1)} \right) d_{Kugel}.$$

В процессе сушки опала происходит сушка трещин, поскольку микросферы также содержат растворители, которые размягчаются во время сушки. В результате усадки сфер отделяются области с частицами опала, так называемые хлопья. Вероятность появления сухих трещин уменьшают с помощью особых мер предварительной обработки сфер опала или специальных условий во время процесса кристаллизации трещин.

Фотонно-кристаллические структуры находят свое применение в гелиотехнике и приборостроении. Внедрение опаловых пленок дает возможность увеличить коэффициент поглощения материала, применяемого в конструкциях солнечных батарей, тепловых коллекторов энергии, пирометров, дымомеров и других индикаторов.

Солнечный элемент обычно состоит из полупроводникового материала со встроенным $p-n$ -узлом. В этом узле возникает зона пространственного заряда с внутренним электрическим полем, поскольку заряды из n -зоны диффундируют в p -область, а из p -области — в n -область. В этом материале поглощаются фотоны, тем самым создавая электронно-дырочные пары в полупроводниковом материале. Носители заряда, генерируемые в пределах диффузионной длины вокруг $p-n$ -перехода, могут диффундировать в зону пространственного заряда, где они разделяются электропроводящим полем и направляются в свою основную область носителей заряда [4].

Результат исследования свойств фотонных кристаллов на основе опала. Углубленное исследование фотонно-кристаллических структур дало широкое представление об оптических свойствах опала. В лаборатории «Технология микро- и наноструктур» ведется разработка многослойного покрытия, в структуре которого используется два вида опала — прямой и инверсный, способствующий увеличению коэффициента поглощения абсорбера солнечной энергии (рис. 3). Прямой опал играет роль фотонно-кристаллического отражателя и возвращает солнечный луч, прошедший через поглощающий слой, для преобразования в энергию в активном слое [5]. При использовании инверсного опала

на поверхности принимающего слоя образуются микропоры, в которых также происходит поглощение вторичного отраженного луча, а значит, энергоемкость коллектора солнечной энергии увеличивается [6].

Принимающий и поглощающий слои изготавливают методом магнетронного распыления в вакууме, их толщина составляет 300...400 нм. Материалами, активно взаимодействующими с солнечным излучением в рассматриваемом диапазоне, являются титан и оксинитрид титана, применяемые при изготовлении плоских коллекторов солнечной энергии [7].

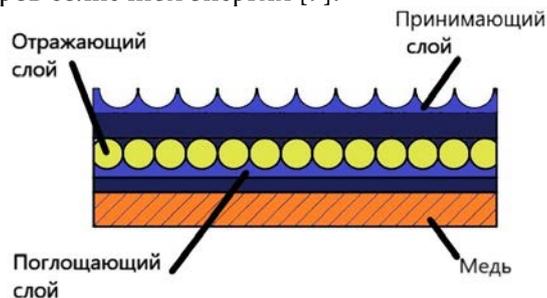


Рис. 3. Структура многослойного покрытия

Текущее исследование по разработке многослойного селективного абсорбера посвящено изучению структуры с пористой поверхностью. Поры получают методом отрыва от подложки тонкопленочного покрытия с внедренным в него опаловым слоем [8]. На качество покрытия влияют такие факторы, как толщина и материал сформированного принимающего слоя, размер сфер опала, внедрение опаловой матрицы в покрытие, техника отделения структуры от подложки. Отработку технологии изготовления пористого покрытия проводят на тонкопленочном медном покрытии, полученном методом магнетронного распыления в вакууме [9]. Слой опаловой матрицы для изготовления инверсной структуры получен методом седиментации коллоидного раствора кремнезема. Результат внедрения сфер опаловой матрицы представлен на рис. 4.

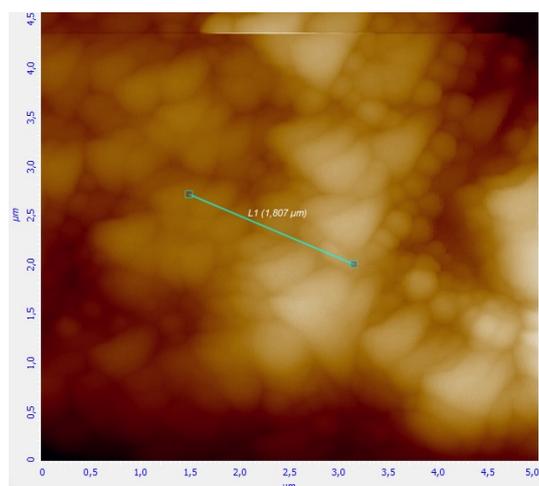


Рис. 4. АСМ-изображение полученной пленки

Заключение. Изучение свойств и структуры опаловых пленок является актуальной темой в области нанотехнологий. Результаты исследования свидетельствуют о том, что при большой площади опаловой пленки в процессе магнетронного распыления медь активно осаждается на микросферы и в пустоты между ними, в результате чего происходит успешная интеграция медной пленки в слой кремнезема, а представленную структуру можно оценивать как результат внедрения одного материала в другой. Полученные результаты подтверждают возможность формирования инверсной структуры для абсорберов и необходимость отработки соответствующей технологии.

Литература

- [1] Golubev V.G., Kosobukin V.A., Kurdyukov D.A., Medvedev A.V., Pevtsov A.B. Photonic crystals with tunable band gap based on filled and inverted opal-silicon composites *Semiconductors*, 2001, vol. 35, no. 6, pp. 680–683.
- [2] Schmich E., Reber S., Hees J., Trenkle F., Schillinger N., Willeke G. Emitter epitaxy for crystalline silicon thin-film solar cells. *Proc. 21st EPSEC and Exhibition*. Dresden, 2006, pp. 734–737.
- [3] Üpping J., Bielawny A., Miclea P.T., Wehrspohn R.B. 3D photonic crystals for ultra-light trapping in solar cells. *Proc. SPIE*, 2008, vol. 7002, art. 70020W.
- [4] Кудрявцева Е.Н., Пичугин В.Ф., Никитенков Н.Н. Исследование покрытий на основе оксидов и оксинитридов титана комплексом методов. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2012, № 8, с. 65–69.
- [5] Choi D.G., Kim S., Jang S.G., Yang S.M., Jeong J.R., Shin S.C. Nanopatterned magnetic metal via colloidal lithography with reactive ion etching. *Chem. Mater.*, 2004, vol. 16, no. 22, pp. 4208–4211.
- [6] Varghese L.T., Xuan Y., Niu B., Fan L., Bermel P., Qi M. Enhanced photon management of thin-film silicon solar cells using inverse opal photonic crystals with 3d photonic bandgaps. *Advanced Optical Materials*, 2013, vol. 1, no. 10, pp. 692–698.
- [7] Галаганова Е.Н. Разработка технологии изготовления тонкопленочных покрытий для абсорберов солнечной энергии. *Вакуумная техника, материалы и технология. Мат. XI Межд. науч.-техн. конф.* Москва, Новелла, 2017, с. 113–117.
- [8] Галаганова Е.Н. Изготовление абсорберов солнечной энергии и перспективы применения структур с использованием опаловых матриц. *Сборник трудов молодежного научно-технического форума «Богатство России»*. Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017, с. 154–156.
- [9] Доброносова А.А., Панфилова Е.В. Исследование образцов опаловых пленок со сформированным на них массивом наночастиц. *Вакуумная техника, материалы и технология. Мат. XI Межд. науч.-техн. конф.* Москва, Новелла, 2017, с. 152–157.

Галаганова Елена Николаевна — студентка кафедры «Электронные технологии в машиностроении», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

Научный руководитель — Панфилова Екатерина Вадимовна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Электронные технологии в машиностроении», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

OPAL FILMS AND INVERSE STRUCTURES FORMATION BY MEANS OF VACUUM METHODS

E.N. Galaganova

lenagalaganowa@mail.ru

SPIN-code: 9795-1756

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

Obtaining the absorbing thin-film coatings using vacuum methods is an environmentally-friendly and highly-efficient way. The work describes the opal photon properties, its composition and the structure of the film made from these materials. We consider the process of getting the inverse structure of the metallic film applied in the technology of manufacturing the thin-filmed selective layers of the solar energy absorbers. The theoretical data contained in this work represent the author's translation of the German scientist Johanness Ovping's thesis (Ostwestfalen-Lippe University of Applied Sciences). The article suggests a structure of the solar energy absorber designed at the Laboratory of Micro- and Nanostructures, Department of Electron Beam Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University.

Keywords

Opal, photonic crystals, thin-film coatings, vacuum methods, excluded region, microspheres, multilayer structure, absorber, alternative energy sources

Received 09.04.2018

© Bauman Moscow State Technical University, 2018

References

- [1] Golubev V.G., Kosobukin V.A., Kurdyukov D.A., Medvedev A.V., Pevtsov A.B. Photonic crystals with tunable band gap based on filled and inverted opal-silicon composites *Semiconductors*, 2001, vol. 35, no. 6, pp. 680–683.
- [2] Schmich E., Reber S., Hees J., Trenkle F., Schillinger N., Willeke G. Emitter epitaxy for crystalline silicon thin-film solar cells. *Proc. 21st EPSEC and Exhibition*. Dresden, 2006, pp. 734–737.
- [3] Üpping J., Bielawny A., Miclea P.T., Wehrspohn R.B. 3D photonic crystals for ultra-light trapping in solar cells. *Proc. SPIE*, 2008, vol. 7002, art. 70020W.
- [4] Kudryavtseva E.N., Pichugin V.F., Nikitenkov N.N. Study of coatings based on titanium oxides and oxynitrides using a set of methods. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neytronnye issledovaniya*, 2012, no. 8, pp. 65–69. (Eng. version: *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2012, vol. 6, no. 4, pp. 688–692.)
- [5] Choi D.G., Kim S., Jang S.G., Yang S.M., Jeong J.R., Shin S.C. Nanopatterned magnetic metal via colloidal lithography with reactive ion etching. *Chem. Mater.*, 2004, vol. 16, no. 22, pp. 4208–4211.
- [6] Varghese L.T., Xuan Y., Niu B., Fan L., Bermel P., Qi M. Enhanced photon management of thin-film silicon solar cells using inverse opal photonic crystals with 3d photonic bandgaps. *Advanced Optical Materials*, 2013, vol. 1, no. 10, pp. 692–698.
- [7] Galaganova E.N. Razrabotka tekhnologii izgotovleniya tonkoplenochnykh pokrytiy dlya absorberov solnechnoy energii [Technology development of thin films production for so-

- lar energy absorbers]. *Vakuumnaya tekhnika, materialy i tekhnologiya. Mat. XI Mezhd. nauch.-tekhn. konf.* [Vacuum technique, materials and technology. Proc. XI Int. sci.-tech. conf.]. Moscow, Novella publ., 2017, pp. 113–117.
- [8] Galaganova E.N. Izgotovlenie absorberov solnechnoy energii i perspektivy primeneniya struktur s ispol'zovaniem opalovykh matrits [Production of solar energy absorbers and application prospects for structures with opal matrices]. *Sbornik trudov molodezhnogo nauchno-tekhnicheskogo foruma "Bogatstvo Ross"ii* [Proc. youth sci.-tech. forum "Wealth of Russia"]. Moscow, Bauman Press, 2017, pp. 154–156.
- [9] Dobronosova A.A., Panfilova E.V. Issledovanie obraztsov opalovykh plenok so sformirovannym na nikh massivom nanochastits. *Vakuumnaya tekhnika, materialy i tekhnologiya. Mat. XI Mezhd. nauch.-tekhn. konf.* [Vacuum technique, materials and technology. Proc. XI Int. sci.-tech. conf.]. Moscow, Novella publ., 2017, pp. 152–157.

Galaganova E.N. — student, Department of Electron Beam Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.

Scientific advisor — E.V. Panfilova, Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Electron Beam Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.