

Є.І. Бережанський, С.І. Нічкало, В.Ю. Єрохов, А.О. Дружинін

Нанотекстурування кремнію методом каталітичного хімічного травлення

Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013,
Україна, e-mail: druzh@polynet.lviv.ua

В даній статті розглянуто метод каталітичного хімічного травлення (MacEtch) як один з ефективних способів структурування кремнієвої поверхні з можливістю ефективного управління геометричними параметрами структур та їх розподілом на поверхні підкладки. Представлено технологію текстурування поверхні та отримано структуровані поверхні кремнію з регулярними та нерегулярними типами поверхонь. Дана технологія може бути застосована для нанотекстурування поверхонь кремнієвих фотоелектричних перетворювачів. Запропоновано модель фотоелектричного перетворювача з кратероподібною текстурою поверхні кремнієвої пластини з підвищеним ККД.

Ключові слова: кремнієві наноструктури, фотоелектричний перетворювач, каталітичне хімічне травлення.

Стаття поступила до редакції 11.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Контрольоване створення кремнієвих (Si) наноструктур є необхідною умовою для їх приладного застосування. У цьому зв'язку багато уваги приділено методу каталітичного хімічного травлення, або в англійській літературі – MacEtch (Metal-assisted chemical etching), як відносно простому і недорогому способу отримання різних наноструктур, зокрема, кремнієвих нанодотин [1-5], тривимірних наноструктур [6-9], пористого кремнію [10-14], з можливістю контролювання форми поперечного перерізу, діаметра, довжини, орієнтації та типу легування. Цей метод передбачає використання металу Au, Pt чи Ag як каталізатора, який осаджують на поверхню кремнієвої пластини у вигляді наночастинок або неперервної тонкої плівки, що підвищує локально розкладання кремнію у травнику – суміші плавикової кислоти (HF) та пероксиду водню (H₂O₂) [15]. Практично, усі етапи MacEtch можуть бути виконані в хімічній лабораторії без використання спеціального обладнання. Крім того, на відміну від методу ПРК (пара-рідина-кристал), MacEtch забезпечує контроль орієнтації Si наноструктур по відношенню до підкладки [16]. Як відомо, рідке травлення напівпровідників відбувається ізотропно, тобто рівномірно по глибині та в поперечному напрямку, що не підходить для виробництва структур з високим співвідношенням поверхні до об'єму. У цьому контексті метод MacEtch має ще одну перевагу – процес травлення

відбувається анізотропно. Залежно від концентрації H₂O₂ та HF можна отримувати різну морфологію поверхні Si пластини і у такий спосіб створювати текстуровані кремнієві структури, придатні для фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) у вигляді антивідбивного покриття. На даний час представлено низку моделей, які описують механізм процесу травлення методом MacEtch, однак актуальним завданням є встановлення природи даних процесів, визначення механізмів протікання реакцій та домінуючих чинників у даних механізмах, а також пошук способів модифікації методу для здешевлення та оптимізації технології текстурування поверхні.

Метою даної роботи є створення текстури кремнієвої пластини методом MacEtch для антивідбивних поверхонь фотоелектричних перетворювачів.

I. Методика експерименту

Для проведення експериментів використовували кремнієві пластини *p*-типу провідності з питомим опром 7 - 14 Ом×см і кристаліграфічною орієнтацією (100). Зразки попередньо знежирювали за допомогою ізопропілового спирту. Для отримання гідрофільних поверхонь кремнієвих пластин з метою досягнення максимальної сили зв'язку між атомами кремнію і молекулами розчину під час каталітичного травлення, застосовували процедуру хімічної очистки RCA-1, яка полягала в наступному: на

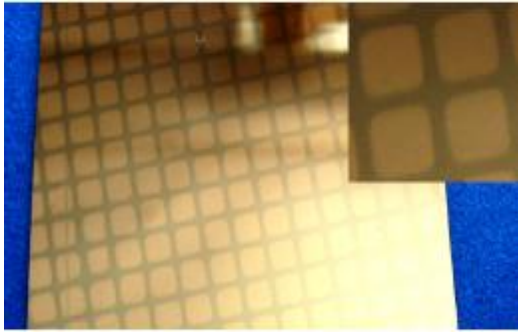
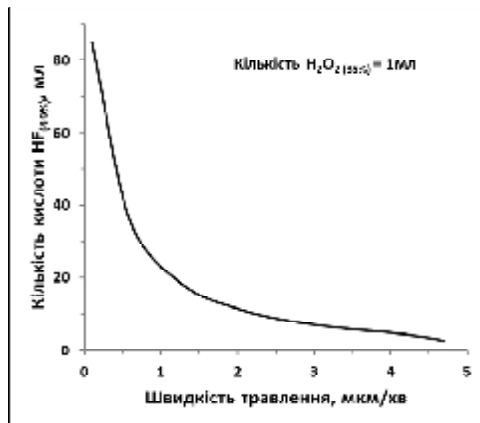
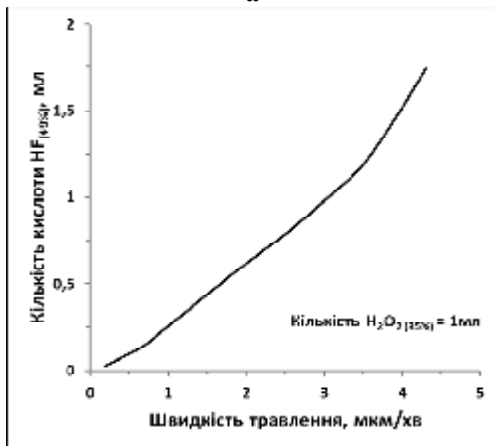


Рис. 1. Кремнієва підкладка з нанесеною плівкою золота через маску.



а



б

Рис. 2. Залежність швидкості травлення від кількості HF за сталої кількості H_2O_2 : а) для формування нанопористої поверхні; б) для формування мікропористої поверхні.

першому етапі зразки занурювали в суміш води, перексиду водню та гідроксиду амонію $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ (35 %): NH_4OH (27%) у співвідношенні 5:1:1. Процес очищення в розчині відбувався за температури 75°C впродовж 15 – 20 хвилин, після чого зразки охолоджували до кімнатної температури та промивали в дистильованій воді. Після цього зразки занурювали в плавикову кислоту для видалення шару оксиду кремнію.

Плівку Au осаджували через маску термічним випаровуванням за допомогою установки вакуумного розпилення (УВР-4). Товщину плівки визначали ваговим методом, вона становила ~ 50 нм. Маску

використовували з метою отримання регулярної текстури. На рис. 1 фотографія типової поверхні Si пластини після напилення.

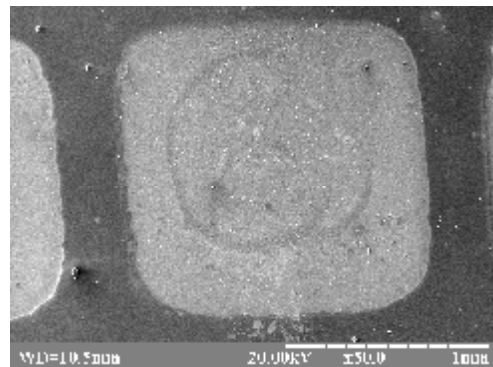
Травником слугувала суміш HF (49 %), H_2O_2 (35 %) та H_2O . Згідно з [17] метод MacEtch може використовуватись для різної технологічної обробки робочої поверхні, зокрема полірування чи формування мікро- і нанопористої поверхонь, тому співвідношення компонентів розчину травника підбирали виходячи з експериментально отриманих залежностей швидкості травлення від кількості HF за сталої кількості H_2O_2 (рис. 2). Рис. 2,а відповідає режиму травлення для отримання нанопористої поверхні (вертикальне травлення домінує над горизонтальним), рис. 2,б – режиму травлення для отримання мікропористої поверхні (рівномірне травлення в усіх напрямках).

Середній час травлення складав 45 сек за кімнатної температури. Після травлення зразки кілька разів промивали у дистильованій воді та висушували.

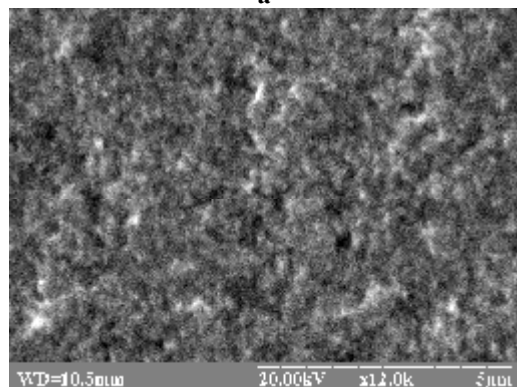
Дослідження морфології поверхні Si пластини проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И.

II. Результати та їх обговорення

На рис. 3 та рис. 4 представлено фотографії растрового мікроскопа пластини Si після травлення у травнику HF+ H_2O_2 . Як бачимо на рис. 3,а, травлення



а



б

Рис. 3. Кремнієва підкладка після травлення у травнику HF+ H_2O_2 : а) фотографія "вікна" після травлення; б) збільшене зображення "вікна" (пориста структура).

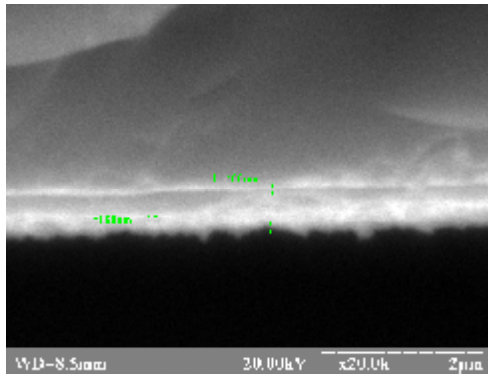


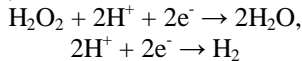
Рис. 4. Профіль кремнієвої підкладки після травлення у травнику HF+H₂O₂.

відбулося в тих місцях кремнієвої пластини, де було золото. Світла ділянка ("вікно"), з розміром приблизно 1 мм, на рис.3, а – це область, де була плівка Au (на рис. 3,б збільшене зображення "вікна"), відповідно, темна сіра область навколо "вікна" – ділянка кремнієвої пластини, де плівки Au не було.

Результати дослідження профілю пластини Si показали, що рівень заглиблення "вікна" становив ~ 480 нм (рис. 4).

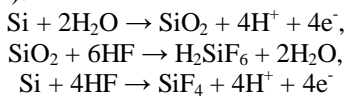
Згідно [17] такий процес травлення – це каталітичне перетворення вільної хімічної енергії в реактивну механічну силу, яке пояснюють наступним чином. Припускається, що поверхня золотої частинки, контактуючи з травником, слугує катодом [1, 10], який пришвидшує відновлення H₂O₂, поглинаючи H та електрони (e⁻). Такий процес відбувається за наступними хімічними реакціями:

Катод (Au):



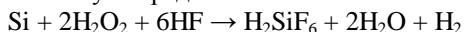
Поверхня золотої частинки, контактуючи з кремнієм, поводить себе як анод, що пришвидшує окиснення кремнію з утворенням Н та (e⁻). Цей процес відбувається за такими реакціями:

Анод (Si):



Між анодом та катодом виникає різниця потенціалів, що спричиняє появу потоку електронів і, у такий спосіб, відбувається локальне протікання струму у напрямі – від катода до анода.

Загалом така спонтанна реакція генерування енергії може бути представлена так:



Отже, за цим механізмом процес травлення локалізований у ділянках, покритих золотом. Відтак, травлення кремнію під золотою частинкою приводить до її "занурення" у підкладку Si.

На рис. 5. представлено результати експериментів для маски меншого кроку (розмір "вікна" близько 50 мкм). У цьому разі отримано регулярні нанотекстуровані поверхні з нанопорами, розмір яких складав ~ 700 – 800 нм. Така текстура поверхні може мати застосування як антивідбивне

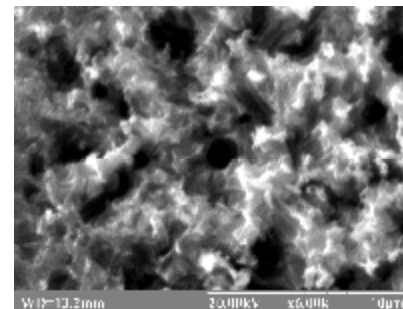
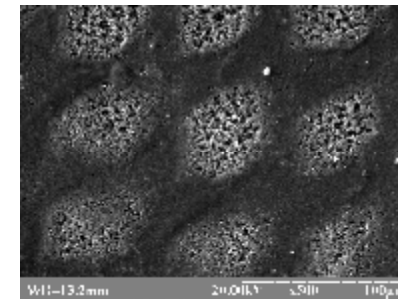
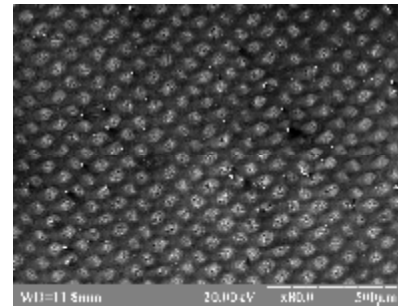


Рис. 5. Регулярні кремнієві структури з нанопорами.

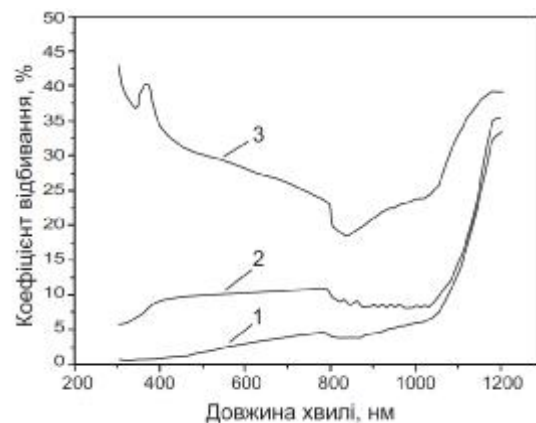


Рис. 6. Залежність коефіцієнта відбивання від довжини хвилі для текстурованих поверхонь пластини Si: 1 – масиви нанониток Si [19]; 2 – пористий Si; 3 – полірований Si.

покриття фотоелектричних перетворювачів [18], у мікроелектромеханічних системах [6-9] чи газових сенсорах [14].

На рис. 6 представлено оптичні характеристики різних текстур поверхні пластини Si, зокрема: масивів нанониток Si [19], пористого Si та полірованого монокристалічного Si. Як бачимо,

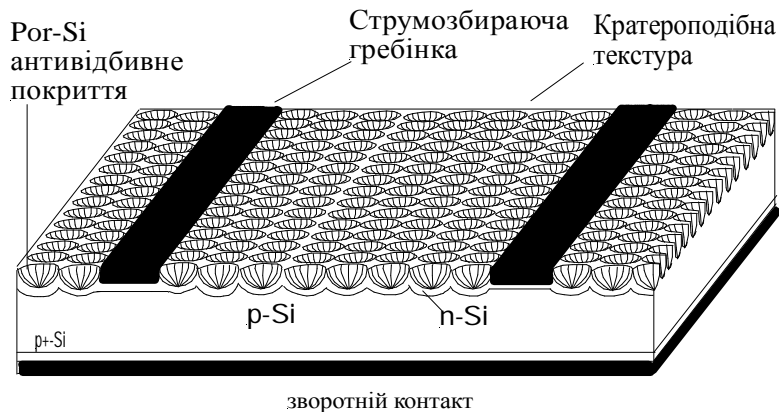


Рис. 7. Модель ФЕП з кратероподібною текстурою поверхні кремнієвої пластини.

текстурована поверхня з нанонитками Si має найнижчий коефіцієнт відбивання у спектральному діапазоні від 300 до 1000 нм з мінімальним значенням $\sim 1,4\%$. Низький коефіцієнт відбивання можна пояснити такими властивостями масивів нанониток Si: 1) надвеликою площею поверхні унаслідок високої концентрації нанониток; 2) субхвильовою структурою поверхні нанониток, яка може зменшувати відбивну здатність у широкому спектральному діапазоні.

На рис. 7 представлено модель ФЕП з кратероподібною текстурою поверхні, яку отримали методом MacEtch. Структура ФЕП складається з елементарних комірок, форма і розміри яких відіграють домінуючу роль. Геометричні розміри цих комірок оптимізують для мінімізації втрат на відбивання і максимального збільшення робочого спектрального діапазону. При використанні регулярної нанопористої текстури на поверхні кремнієвої пластини, створеної методом MacEtch, проходження світлових променів у тіло ФЕП суттєво підвищується. Як результат – збільшення енергії фотонів, яка потрапляє у область просторового заряду, створеного *p-n*-переходом, а також підвищення ККД.

Висновки

Показано, що метод каталітичного хімічного травлення (MacEtch) є ефективним і відносно недорогим способом текстурування кремнієвої поверхні з можливістю ефективного управління геометричними параметрами структур та їх розподілом на поверхні підкладки. Представлено технологію текстурування поверхні пластини Si, що дозволило отримати регулярні нанопоруваті кремнієві структури з низьким значенням коефіцієнта відбивання, які можуть бути використані як антивідбивні поверхні кремнієвих фотоелектричних перетворювачів. Запропоновано модель ФЕП з кратероподібною текстурою поверхні кремнієвої пластини з підвищеним ККД.

Бережанський Є.І. - спірант 3-го року навчання кафедри напівпровідникової електроніки;
Нічкало С.І. - кандидат технічних наук, науковий співробітник кафедри напівпровідникової електроніки;
Єрохов В.Ю. - доктор технічних наук, доцент кафедри напівпровідникової електроніки;
Дружинін А.О. - доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри напівпровідникової електроніки.

- [1] N.-B. Wong et al, J. Phys. Chem. C, 112, 4444 (2008).
- [2] X. Duan et al, Nano Lett., 9(12), 4539 (2009).
- [3] N. Geyer, Z. Huang et al, Nano Lett. 9(9), 3106 (2009).
- [4] N. Fang, P. Ferreira, X. Li et al, Nano Lett. 10, 1582 (2010).
- [5] W. Lee, U. Gösele et al, Nano Lett. 8 (9), 3046 (2008).
- [6] C. P. Wong et al, AscNano 3(12), 4033 (2009).
- [7] J. de Boor et al, Nanotechnology 21, 095302 (2010).
- [8] M. K. Dawood et al, Nanotechnology 21, 205305 (2010).
- [9] A. G. Fedorov et al, ACS Appl. Mater. Interfaces 2(4), 969 (2010).
- [10] X. Li and P. W. Bohn, Appl. Phys. Lett. 77(16), 2572 (2000).
- [11] S. Chattopadhyay and P. W. Bohn, J. Appl. Phys. 96(11), 6888 (2004).
- [12] J. Zhu et al, Chem. Mater. 21, 2721 (2009).
- [13] I. S. Chun, E. K. Chow, and X. Li, Appl. Phys. Lett. 92, 191113 (2008).
- [14] I. R. Iatsunskiy, Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature 6, 52 (2013).

- [15] Z. Huang, T. Shimizu, S. Senz et al, J. Phys. Chem. C 114, 10683 (2010).
- [16] Z. Huang, T. Shimizu, S. Senz et al, Nano Lett. 9, 2519 (2009).
- [17] C. Chartier, S. Bastide, C. Levy-Clement, Electrochimica Acta 53, 5509 (2008).
- [18] R. Chaoui, B. Mahmoudi, Y. Si Ahmed, Phys.Stat.Sol. (a) 205(7), 1724 (2008).
- [19] A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskii, Yu.N. Khoverko, S.I. Nichkalo, Ye.I. Berezhanskii, Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature 5, 11 (2011).

Ye.I. Berezhanskyi, S.I. Nichkalo, V.Yu. Yerokhov, A.A. Druzhinin

Nanotexturing of Silicon by Metal-Assisted Chemical Etching

Lviv Polytechnic National University, S. Bandera Str., 12, Lviv, 79013, Ukraine, e-mail: druzh@polynet.lviv.ua

This paper describes the method of metal assisted chemical etching (MacEtch) as an efficient approach for structuring the silicon surface with the ability to manage effectively the geometric parameters of the structures and their distribution on the surface of substrate. The surface texturing technology was presented and the structured silicon surfaces with regular and irregular types of surfaces have been obtained. This technology can be used for nanotexturing of the surface of silicon photovoltaic converters. The model of photovoltaic converter based on the crater-textured silicon surface with high efficiency was presented.

Keywords: silicon nanostructures, photoelectric converter, metal-assisted chemical etching.