

06

Черный кремний: новый метод изготовления и оптические свойства

© В.А. Небольсин, N. Swaikat, А.Ю. Воробьев

Воронежский государственный технический университет, Воронеж,
Россия

E-mail: vcmsao13@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 июня 2018 г.

Предложен новый метод изготовления наноструктурированного черного кремния (*b*-Si) путем выращивания на поверхности монокристаллических Si-пластин конусовидных (острийных) нитевидных нанокристаллов (ННК). Получены образцы *b*-Si, обладающие отражательной способностью менее 0.1%. Показано, что в видимой области спектра коэффициент отражения *b*-Si зависит от размеров ННК: минимальное его значение (менее 0.1%) достигается при диаметрах в основании ННК 650–750 nm и длине 1.5–2 μm.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.23.47004.17428

Черный кремний (*b*-Si) в последнее десятилетие находится в фокусе исследовательского интереса многих ученых мира как с точки зрения изучения его фундаментальных свойств, так и в связи с открывающимися перспективами широкого применения данного материала [1–4]. Черный кремний представляет собой полупроводниковый материал, поверхностную модификацию Si с низкой отражательной способностью видимого и инфракрасного света. Структурно *b*-Si имеет игольчатую поверхность с иглами в виде закругленных в вершинах конусообразных выступов или бугорков высотой более 1 μm и диаметром менее 1 μm [1]. Отражательная способность *b*-Si, которая для обычного Si составляет ~ 30% в условиях квазинормального отражения, уменьшается примерно до 5% и менее. Это связано с образованием иглами так называемой эффективной среды, внутри которой отсутствует четкая граница и как следствие достигается непрерывное изменение показателя преломления, что уменьшает отражение Френеля. Когда глубина модифицированного слоя примерно равна длине волны света в кремнии (около четверти длины волны в вакууме), отражение уменьшается до 5% [5]. Наноструктурированный *b*-Si с размерами игл 100–500 nm

демонстрирует чрезвычайно низкую отражательную способность поверхности, в некоторых случаях составляющую 0.2–0.3%, в широком диапазоне длин волн и падающих углов [1,5]. Помимо поглощения света *b*-Si обладает сильными бактерицидными свойствами, поверхность его гидрофобна и характеризуется высокой газочувствительностью.

Среди методов получения *b*-Si можно выделить травление через маску-трафарет, химическое травление с использованием металлов, реактивное ионное травление, лазерное облучение и процесс расплавленной соли [6]. Однако известные методы поверхностного структурирования Si вызывают повреждения материала и потенциально вносят загрязнения, следствием чего является повышенная скорость поверхностной рекомбинации свободных носителей заряда, что может приводить к понижению эффективности работы фотопреобразователей [7]. Кроме того, топология поверхности *b*-Si в виде закругленных в вершинах конусных выступов не отвечает масштабным характеристикам, исключающим или минимизирующим рассеяние. Таким образом, успехи применения *b*-Si в фотовольтаике во многом зависят от решения проблемы устранения дефектов и повреждений поверхностного слоя кремния.

Целью настоящей работы является разработка метода структурирования поверхности Si, исключающего поверхностные повреждения материала и пригодного для изготовления *b*-Si с улучшенными фотовольтаическими характеристиками.

Для структурирования Si на его поверхности выращивались конусо-видные (острийные) нитевидные нанокристаллы (ННК) с различными поперечными размерами и конусностью (отношением длины кристалла к разности радиусов в основании ННК и у его вершины). Выращивание осуществлялось в открытой хлоридно-водородной системе $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ в условиях повышенной концентрации SiCl_4 , обеспечивающей интенсивное химическое взаимодействие с материалом капли катализатора [8]. Подложками служили полированные CZ-пластины $\text{Si} 4''(111)$ *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением 1–20 $\Omega \cdot \text{cm}$ и толщиной 350 μm . В качестве катализатора роста ННК использовалось олово, являющееся изовалентной примесью в Si и в отличие от Au не создающее эффективных центров рекомбинации неосновных носителей заряда. Морфология поверхности образцов *b*-Si изучалась с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ), оптическая плотность полученных образцов *b*-Si и полированных Si-пластин (111) определялась с помощью спектрофотометра SS1103 Leki (Финляндия) в диапазоне

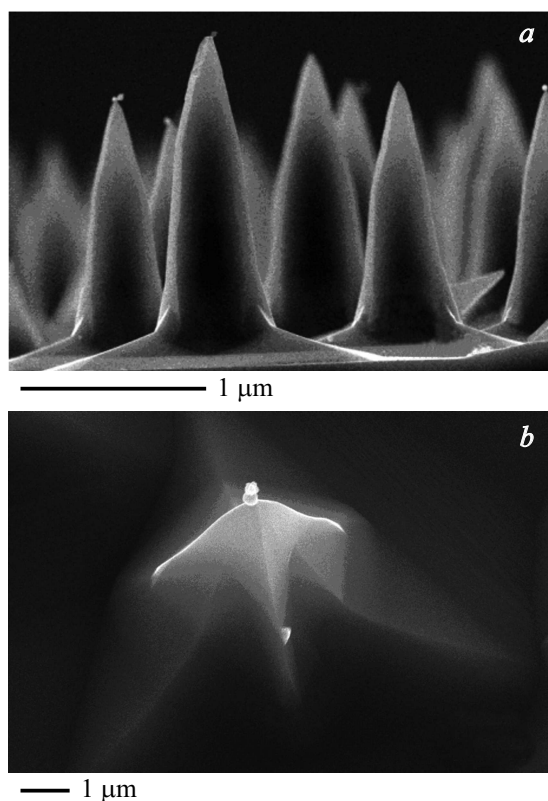


Рис. 1. РЭМ-изображения полученных образцов b -Si с острыми ННК, имеющими диаметры 650–750 нм (a) и 10 μm (b).

$\lambda = 300\text{--}1000$ нм. По полученным значениям оптической плотности и из формулы

$$D = \lg\left(\frac{1}{R_f}\right)$$

рассчитывался коэффициент отражения R_f .

В результате проведенных экспериментов разработан и реализован метод получения образцов b -Si с ННК, имеющими диаметры у основания 50–1000 нм. Также для сравнительного анализа были получены

пирамидальные микрокристаллы Si с диаметрами от 5 до 10 μm (рис. 1). Метод изготовления *b*-Si состоит в следующем. Перед нанесением на поверхность Si-подложки частиц катализатора с последующим помещением ее в ростовую печь, нагревом и осаждением кристаллизуемого вещества из газовой фазы выбирается катализатор из ряда металлов (*M*), образующих с Si фазовую диаграмму с вырожденной эвтектикой. Металлами, которые образуют с Si фазовую диаграмму с вырожденной эвтектикой, являются Sn, Zn, Bi, In, Ga и др. Затем подложка с частицами катализатора помещается в продуваемый H_2 кварцевый реактор ростовой печи, нагревается до заданной температуры и производится осаждение Si. При этом молярное отношение компонентов газовой фазы $n = \frac{[M_{\text{SiCl}_4}]}{[\text{H}_2]}$ устанавливается в интервале $0.01 \leq n \leq 0.025$, а осаждение Si проводится до полного израсходования катализатора. Полученные данным методом ННК обладают высоким структурным совершенством, отсутствием поверхностных дефектов, а предложенный метод изготовления *b*-Si исключает повреждения поверхностного слоя Si и позволяет управлять габитусными параметрами наноструктур.

Основной причиной образования конусных ННК является химическое взаимодействие *M*-катализатора с компонентами газовой фазы, вследствие чего по мере роста ННК уменьшаются объем капли катализатора и радиус кристалла [9,10]. На фазовых диаграммах *M*-Si с вырожденной эвтектикой эвтектическая точка близка к чистому компоненту, растворимость Si в таких металлах мала, а капля *M*-катализатора имеет невысокое поверхностное натяжение, что обеспечивает его интенсивное химическое испарение в процессе роста ННК. Рассмотрим этот процесс подробно.

Пусть объемный поток уносимого вследствие взаимодействия с газовой средой вещества капли катализатора a_v (объем вещества, уносимого с единицы поверхности в единицу времени) постоянен и форма капли в процессе роста ННК не изменяется. Тогда можно записать

$$2\pi R a_v dt = -2\pi R dR, \quad (1)$$

где t — длительность процесса, R — радиус капли.

Интегрируя левую и правую части выражения (1), найдем

$$t = -a_v^{-1} R + C, \quad (2)$$

где C — постоянная интегрирования.

Из условия $R = R_0$ в момент времени $t=0$ определим постоянную интегрирования. С учетом последнего запишем выражение для изменения радиуса ННК со временем

$$t = a_v^{-1}(R_0 - R), \quad (3)$$

где R_0 — исходный радиус капли.

Умножая левую и правую части (3) на скорость роста ННК V и считая ее постоянной ($V = V_0$), получим уравнение, связывающее длину ННК l и изменение его радиуса ($R_0 - R$):

$$l = V_0 a_v^{-1}(R_0 - R). \quad (4)$$

Из выражения (4) следует, что при $a_v = \text{const}$ по мере роста ННК его радиус должен линейно уменьшаться. В результате образуются острийные кристаллы конической формы. Было установлено, что объемный поток a_v зависит от природы металла, температуры процесса роста и компонентного состава газовой фазы.

На рис. 2 показана спектральная характеристика отражательной способности полученных образцов b -Si и стандартных полированных Si-пластин (111). Полученные образцы b -Si с ННК, имеющими диаметры у основания 650–750 nm (рис. 1, a), в интервале длин волн от 650 до 800 nm имеют показатель менее 0.1%, что является одним из наиболее низких значений данного показателя для известных из литературы образцов b -Si [10]. При этом установлено, что в видимой области спектра оптическое отражение b -Si зависит от размеров ННК (рис. 2): минимальное значение коэффициента отражения R_f (менее 0.1%) достигается при диаметрах ННК у основания 650–750 nm и длине 1.5–2 μm , при диаметрах кристаллов 200 nm и менее $R_f \approx 0.4\%$, а при поперечных размерах ННК в интервале 1–10 μm (рис. 1, b) R_f от размеров ННК практически не зависит. За пределами указанного спектрального диапазона, в частности в области ультрафиолетового излучения ($\lambda = 300$ –400 nm) и в инфракрасной области спектра, коэффициент отражения несколько увеличивается, но все равно остается менее 2%. Для сравнения на рис. 2 приведена зависимость R_f от λ для полированной пластины монокристаллического Si. Можно видеть, что у полированной Si-пластины средний показатель отражения составляет $\sim 30\%$, что более чем в 300 раз превышает таковой для исследуемых образцов b -Si.

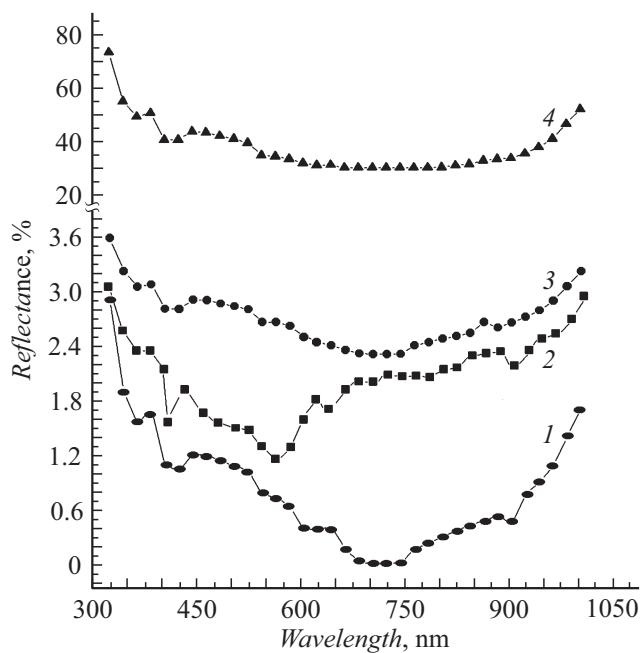


Рис. 2. Спектральная характеристика коэффициента отражения для *b*-Si в условиях нормального падения лучей света. 1 — острые ННК с диаметрами ~ 700 nm, 2 — острые ННК с диаметрами ~ 200 nm, 3 — пирамидальные ННК с поперечным размером $10 \mu\text{m}$, 4 — полированные Si-пластины.

На рис. 3 показана зависимость R_f от длины конусных ННК l . Из рис. 3 видно, что при увеличении длины конусов коэффициент отражения сначала достаточно резко падает до некоторого минимума, а затем асимптотически растет до значения, соответствующего отражению от неструктурированной поверхности. При фиксированной длине l минимальное значение R_f достигается при диаметре кристаллов порядка средней длины волны излучения между свободным пространством и Si. Длина волны света в Si меньше, чем λ в свободном пространстве, поэтому оптимальные диаметры ННК у основания составляют несколько сотен нанометров. При этом длины ННК $1.5\text{--}2 \mu\text{m}$ достаточно для обеспечения низкой отражающей способности (менее 0.5%).

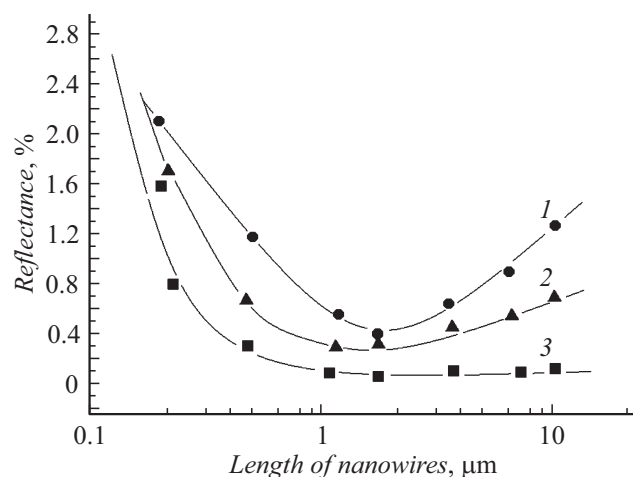


Рис. 3. Зависимость оптического коэффициента отражения от длины конусообразных ННК Si при длине волны 350 (1), 1000 (2) и 650 nm (3).

Низкая отражающая способность изготовленных образцов *b*-Si и зависимость R_f от размера наноструктур могут быть объяснены трассировкой световых лучей в режиме геометрической оптики [11]. В соответствии с выводами работы [11] антиотражающие свойства текстурированных поверхностей заметно зависят от соотношения между длиной волны падающего излучения λ и диаметром ННК d . Если $\lambda \gg d$, то необходимо использовать приближение эффективной среды, в рамках которого свет проникает сквозь структурированную поверхность как сквозь пленку с непрерывно меняющейся эффективной диэлектрической проницаемостью ϵ . Увеличение отношения длины ННК к длине волны света l/λ приводит к увеличению плавности изменения ϵ и соответственно к уменьшению величины R_f (левая часть кривых на рис. 3). По мере увеличения длины ННК до $l \approx \lambda$ коэффициент отражения будет стремиться к некоторому минимальному значению (минимум на кривых на рис. 3). При $\lambda \ll d$ оптические свойства структурированных поверхностей не зависят от λ , а определяются только геометрией ННК. До выхода из структуры нормально падающий луч испытывает некоторое количество отражений от боковой поверхности ННК. Возрастание R_f (правая часть кривых на рис. 3) можно объяснить тем, что при

нормальном падении света и достаточно больших отношениях l/d лучи становятся почти параллельными боковой поверхности ННК после первого отражения, а некоторые из них отражаются от открытых участков подложки, уходя обратно в среду излучения.

Разработанный метод изготовления b -Si может быть применен в технологиях солнечных элементов для повышения эффективности антиотражающей поверхности фотопреобразователей. Использование метода позволяет также создавать автоэмиссионные приборы с „холодной“ эмиссией электронов, изготавливать кантилеверы зондовых микроскопов и ячейки памяти с высокой плотностью записи информации и другие устройства на основе ННК.

Список литературы

- [1] Liu X., Coxon P.R., Peters M., Hoex B., Cole J.M., Fray D.J. // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. P. 3223–3263.
- [2] Koynov S., Brandt M.S., Stutzmann M. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 203107.
- [3] Jane A., Dronov R., Hodges A., Voelcker N.H. // Trends Biotechnol. 2009. V. 27. P. 230–239.
- [4] Ivanova E.P., Hasan J., Webb H.K., Gervinskas G., Juodkazis S., Truong V.K., Wu A.H.F., Lamb R.N., Baulin V.A., Watson G.S., Watson J.A., Mainwaring D.E., Crawford R.J. // Nature Commun. 2013. V. 4. P. 2838.
- [5] Plakhotnyuk M., Davidsen R.S., Schmidt M.S., Malureanu R., Stamate E., Hansen O. // 32nd Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhibition. (EU PVSEC). Munich, Germany, 2016. P. 764–767.
- [6] Mokkapat S., Catchpole K.R. // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 101101.
- [7] Cho Y., Gwon M., Park H.-H., Kim J., Kim D.-W. // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 9568–9573.
- [8] Neboʻsin V.A., Shchetinin A.A., Natarova E.I. // Inorg. Mater. 1998. V. 34. P. 87–89.
- [9] Neboʻsin V.A., Dunaev A.I., Tatarenkov A.F., Shmakova S.S. // J. Cryst. Growth. 2016. V. 450. P. 207–214.
- [10] Cho S.J., An T., Lim G. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 15710–15713.
- [11] Deinega A., Valuev I., Potapkin B., Lozovik Y. // J. Opt. Soc. Am. A. 2011. V. 28. P. 770–777.