

**Київський національний університет імені Тараса Шевченка**

**Інститут високих технологій**

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ

проф. Валерій Антонович Скришевський

Протокол № \_\_\_\_ засідання кафедри

від “ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021 р.

**ДОСЛІДЖЕННЯ КРЕМНІЄВИХ НАНОВІСТРІВ  
З РАДІАЛЬНИМ Р-ПЕРЕХОДОМ**

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра

студента напряму підготовки

105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

**Павлов Андрій Володимирович**

Науковий керівник:

професор Євтух Анатолій Антонович

Оцінка захисту роботи

\_\_\_\_\_

**Київ - 2021 р.**

## Реферат

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра вміщує 21 сторінку, 16 джерел і 15 рисунків.

**Ключові слова:** Кремнієві нановістрі, метал-каталітичне травлення, дифузія, р-п перехід.

Метою роботи є дослідження режимів травлення нановістрів і формування радіального р-п переходу. У ході роботи було сформовано кремнієві нановістрі і знайдено оптимальний час осадження срібла для двоетапного методу метал каталітичного травлення. Теоретично змодельовано профілі дифузії фосфору для різних температур і створено радіальний р-п перехід у нановістрях. З використанням скануючого електронного мікроскопа виміряно геометричні характеристики нановістрів. Вимірянні спектри пропускання і відбивання отриманих структур з різними режимами очищення від срібних наночастинок.

## Зміст

Вступ	4
1. Літературний огляд	5
1.1 Методики формування р-п переходу в нановістрях	5
1.2 Метод формування кремнієвих нановістрів метал каталітичним травленням	6
1.3 Плазмонний резонанс в кремнієвих нановістрях з наночастинками срібла	9
2. Теоретичні основи	11
2.1 Моделювання профілю дифузії	11
2.2 Методика формування кремнієвих нановістрів	13
2.3 Формування р-п переходу	14
3. Результати	15
3.1 Моделювання профілю дифузії фосфору в кремнієвих нановістрях	15
3.2 СЕМ кремнієвих нановістрів, отриманих під час експерименту	18
3.3 Спектри пропускання і відбивання	21
3.4 Висновки	25
4. Література	26

## Вступ

Основні вартість при виготовленні сонячних елементів це створення пластини чистого кремнію необхідного для ефективного поглинання світла. Тому протягом останніх років багато досліджень спрямованні на розвиток технологій виготовлення пластин з використанням меншої кількості кремнію чи зниженням його якості. [1-3]

Оптичні властивості нановістрів є цікавими для багатьох областей таких як сонячних батарей, фотодетекторів, пристроїв зберігання. Кремнієві підкладки з вертикальними вістрям мають низьке відбиття, сильне поглинання на великій ширині спектру та велику площу поверхні [2]. Зменшення розміру сонячних комірок покращує ефективність перетворення світлової енергії, через зменшення ймовірності рекомбінації носіїв [1].

За допомогою недавно винайденого методу метал каталітичного травлення (МАСЕ) можна контрольовано формувати наноструктури різної форми. [7]

Мета моєї роботи спрямована на дослідження факторів, які впливають формування нановістрів методом МАСЕ та створення радіального р-п переходу в кремнієвих нановістрях, з допомогою яких в подальшому можливе створення ефективних сонячних елементів.

## 1. Літературний огляд

### 1.1 Методики формування р-n переходу в нановістрях

Сонячний елемент з радіальним р-n-переходом має радіальний шар Si n типу, навколо Si ядра р типу. Для здійснення дифузії фосфору кремнієву пластину поміщають в сильно нагріту кварцову трубу, через яку пропускають пари фосфору, який в через деякий час абсорбується на поверхні пластини і дифундує в кристалічну решітку. Також пари фосфору можуть утворюватися при нагріванні рідких чи твердих сполук, такі джерела називають планарними джерелами домішок і можуть бути нанесені на пластину [4]. Процес легування можна зупинити доволі просто, якщо зменшити температуру середовища в якій знаходиться кремнієва пластина, так як коефіцієнт дифузії сильно залежить від температури.

Так процес легування нановістрів розбивається на два етапи. На першому з необмеженого джерела в підкладку вводяться необхідна кількість домішок фосфору, цей етап називається загонкою. На другому джерело відсутнє і домішки розподіляються ближче до ядра. Радіальна форма, разом з невеликими розмірами нанодротів, забезпечує зменшення відстані проходження фотогенерованих носіїв до збираючих електродів, що зменшує ймовірність рекомбінації в шарі напівпровідника та підвищення ефективності збору носіїв.

Після формування р-n переходу необхідним

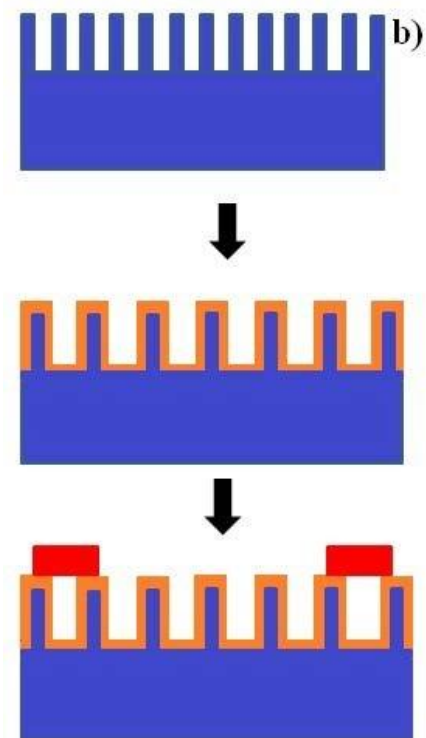


Рисунок 1. Етапи формування радіального р-n переходу. 1. Створення нанодротів. 2. Дифузія з фосфором. 3. Розпил Al для утворення омичних контактів

етапом є створення контактів. Для створення омичних контактів, що прилягають до легованих області треба використати метали в яких робота виходу більше ніж у р області, і менша ніж в n області, наприклад розпилення плівки алюмінію. [2]

## **1.2 Метод формування кремнієвих нановістрів метал каталітичним травленням**

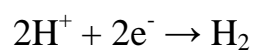
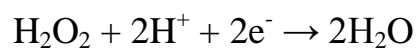
На сьогоднішній день існує багато підходів у формуванні різної форми наноструктур на кремнієвій поверхні, за допомогою яких можна створювати кремнієві підкладки з різними параметрами нанодротів. [5-6]

В даній роботі розглядався метод метал каталітичного травлення (MACE). Він не потребує високотехнологічного обладнання і може проводитися в звичайній хімічній лабораторії, при наявності необхідних реагентів за нормальних умов. Цей метод дозволяє просто, а також відносно швидко приготувати велику площину однонапрямлених нановістрів на кремнієвої підкладці. [7]

Основна ідея методу полягає в тому що поверхня яка знаходиться під частинками благородного металу швидше травиться в розчинах HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, і як результат метал потрапляє глибше в підкладку утворюючи видовженні структури, такі як пори чи вістря. Серед металів переважно використовуються Ag, Au, інші метали( Cu, Pt) мають менший електрохімічний потенціал і як результат швидше окислюються, залишаючись на підкладці в вигляді окису.

Припускається, що поверхня металічної частинки, контактуючи з травником, є катодом, який пришвидшує відновлення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, поглинаючи H<sup>+</sup> та електрони (e<sup>-</sup>).

Відновлення описується через наступні реакції:



Поверхня металічної частинки, яка дотикається до кремнієм, є анодом, що пришвидшує окиснення кремнію з утворенням  $\text{H}^+$  та ( $\text{e}^-$ ).

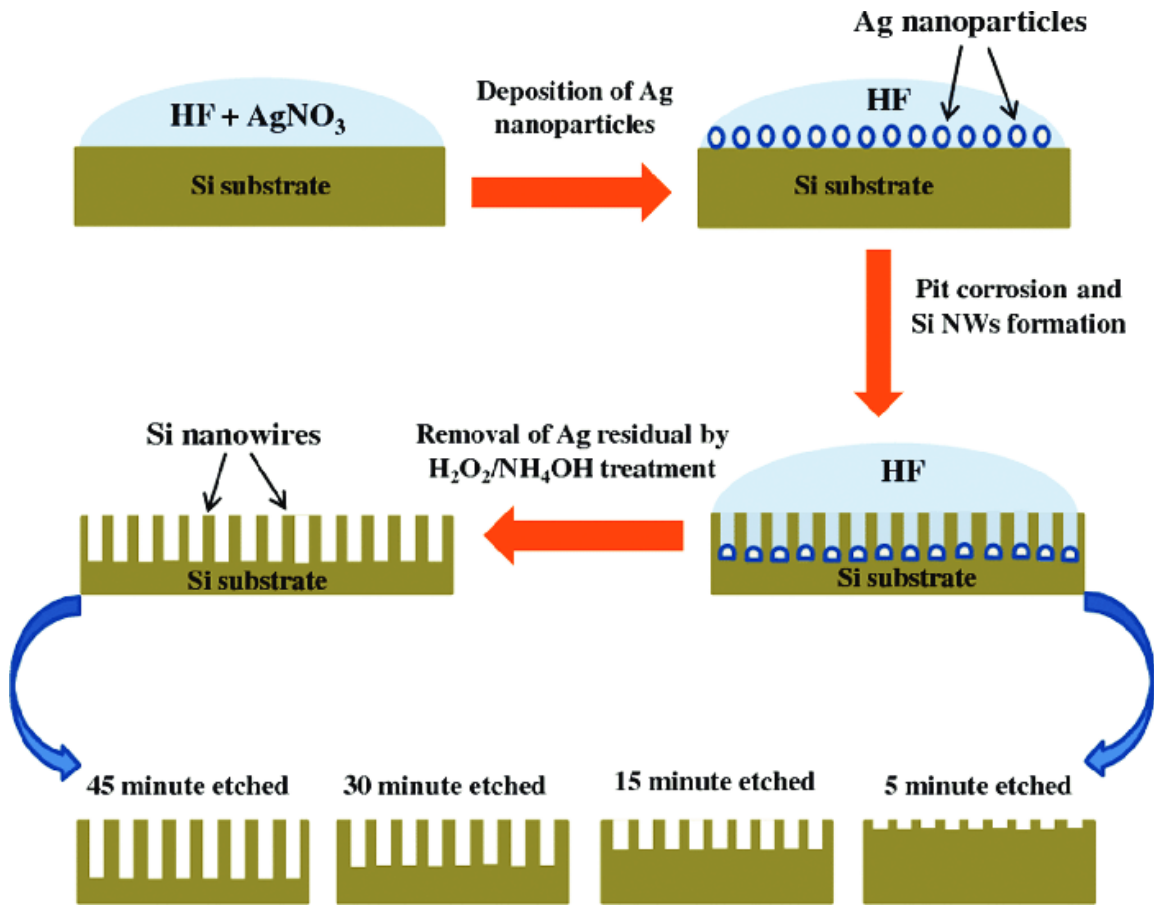
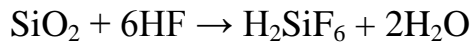


Рисунок 2. Схематичний процес утворення нановістрів метал каталітичним травленням з наночастинками срібла

Окислення кремнію описується через наступні реакції:



Через різницю потенціалів на контактах виникає потік електронів, що локально прискорює протікання окислення, а метал потрапляє глибше в кремній. [8]

Міняючи час травлення, концентрацією травника та розмірами частинок металу можна керувати параметрами масиву, довжиною та діаметром нановістрів, щільністю, тощо. (9-10)

### **1.3 Плазмонний резонанс в кремнієвих нановістрях з наночастинками срібла**

Через малу товщину кремнієвого сонячного елемента з нановістрями, коефіцієнт поглинання світла з довжинами вище 600 нм доволі малий, і так як в цій області довжин знаходиться значна частина сонячного спектру ефективність нижча в порівнянні з планарними сонячними елементами. Щоб покращити захоплення фотонів в цій частині сонячного спектру багато робіт спрямовані на дослідження плазмонного резонансу з наночастинками металів. [11-12]

Через утворення сильних локальних електричних полів, які слугують центрами розсієння, збільшується шлях фотонів при проходженні сонячного елемента, в результаті чого більша частина світла поглинається. Проте при довжинах хвиль менших за резонансну довжину спостерігається зменшення фотоструму, через поляризованість наночастинок, що призводить до протидії локального поля напівпровідника. Також мала частина фотонів поглинається наночастинками. [12]

Плазмонний резонанс сильно залежить від матеріалу, форми, розміру наночастинки. Так наночастинки золота мають плазмонний резонанс в червоній частині видимого спектру.

## 2. Теоретичні основи

### 2.1 Моделювання профілю дифузії

Математичний опис процесів що відбуваються під час дифузії дано вченим А. Фіком у вигляді двох рівнянь. Перше рівняння Фіка характеризує процес переносу маси речовини в твердому тілі і в одно-вимірному випадку показує, що потік ( $F$ ) домішкових атомів в напрямку ( $x$ ) через поперечний переріз пропорційний градієнту концентрації домішки  $\frac{\partial N}{\partial x}$  в цьому напрямку:

$$F(x, t) = -D \frac{\partial N(x, t)}{\partial x}, \quad (1.1)$$

де  $F(x, t)$  - потік домішкових атомів, що проходять за одиницю часу через одиничний поперечний переріз, перпендикулярний напрямку переміщення домішки;

$D$  - коефіцієнт дифузії домішки;

$t$  - час дифузії.

Від'ємний знак значить, що потік спрямований в сторону зменшення градієнта концентрації. Розглядаючи баланс домішки в шарі напівпровідника товщиною  $\partial x$ , з урахуванням (1.1) можна отримати друге рівняння Фіка, яке є відображенням залежності концентрації домішки по глибині пластини  $x$  від часу  $t$ . Для ізотропного випадку в фіксований момент часу, коли коефіцієнт дифузії є скалярною величиною і не залежить від напрямку і від концентрації домішки, друге рівняння Фіка має вигляд:

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 N(x, t)}{\partial x^2}, \quad (1.2)$$

Рівняння (1.2) називається рівнянням дифузії і є корисним при розрахунках характеристик домішок в напівпровідниках.

Коефіцієнт дифузії, що входить в (1.2), є константою при сталій температурі і характеризує швидкість протікання дифузії. З ростом температури в напівпровідниках коефіцієнт дифузії зростає за експоненціальним законом. Ця залежність визначається виразом Арреніуса:

$$D = D_0 * \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (1.3)$$

де  $D_0$  - постійна величина, що має розмірність коефіцієнта дифузії і залежить від роду домішки і матеріалу напівпровідникової пластини,  $\frac{\text{см}^2}{\text{с}}$ ;

$Q$  - енергія активації домішки, еВ;

$k = 8,63 \cdot 10^{-5}$  - постійна Больцмана,  $\frac{\text{еВ}}{\text{К}}$ ;

$T$  - абсолютна температура дифузії, К

Для точнішого опису дифузійних процесів необхідно враховувати вплив вакансій та дефектів решітки, а також вплив концентрацій вихідних і дифундуючих домішок. [13]

## 2.2 Методика формування кремнієвих нановістрів

Формування нановістрів на підкладці кремнію з орієнтацією кристала (100) з р-типом провідності відбувалося за допомогою метод метал каталітичного травлення. Формування можна розділити на 3 етапи. (рис. 2)

Спочатку зразок необхідно очистити за допомогою ізопропілового спирту, неіонізованої води та розчином сірчаної кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) з перекису водородню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Об'ємне співвідношення  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $\text{H}_2\text{O}_2$  1:1 з часом очищення 15 хв. Після цього зразок очищається деіонізованою водою.

На другому етапі осадження наночастинок срібла які будуть слугувати як маска для травлення. Час осадження визначає, який відсоток площі буде покритий нановістряма, і також може впливати на довжину нановістрів [6]. Зразок поміщається в водний розчин HF (40%) та  $\text{AgNO}_3$ . В розчин було добавлено 11.6 мл HF, 0.17 г кристалів  $\text{AgNO}_3$  на 250 мл води. В роботі приведенні результати кремнієвих нановістрів з різним часом осадження наночастинок.

Після цього кремній травиться в розчинні 22.6 мл HF, 1.12 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  на 100 мл води. Травлення відбувалося за нормальних умов протягом пів години. Частилки срібла протягом реакції травлення являється катодом при контакті з травником, прискорюють відновлення  $\text{H}_2\text{O}_2$  до  $\text{H}_2\text{O}$ . При контакті з кремнієм поверхня срібної частинки являє собою анод, що прискорює окислення кремнію. Через вивільнення електрона з Si та по дальшим його поглинанням при відновленні  $\text{H}_2\text{O}_2$ , починає протікати струм по частинках через різницю потенціалів на контактах [14].

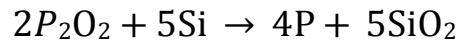
Таким чином частинка срібла прискорює процес травлення кремнію, потрапляючи глибше в кремній. Після процесу травлення зразок очищають в розчинні  $\text{H}_2\text{O}_2$ : $\text{HNO}_3$ : $\text{H}_2\text{O}$ . В даній роботі для дослідження властивостей нановістрів з наночастинками срібла і без, було створено декілька підкладок

з різним часом очищення і також з додатковим нагріванням.

### 2.3 Формування р-п переходу

Як джерело домішок фосфору використовувалось ортофосфорна кислота  $H_3PO_4$ , яка наноситься на пластину з сформованими нановістрями. При нагріванні кислоти виділяється молекули  $P_2O_5$ , які дифундують на поверхні кремнієвої пластини. Нижче приведена хімічна реакція такої

д и ф у з і ї .



Перша стадія дифузії проходить під температурою 780 °С протягом 6 хв. На другому етапі відпал проводилася під температурою 800 °С протягом 15 хв. Необхідна температура і час визначалася з моделювання профілю дифузії фосфору за необхідної товщини з достатньою концентрацією домішок.

Радіальний перехід складається з кремнієвої оболонки n типу, та ядра р типу. Така структура зменшує відстань необхідну, щоб згенеровані світлом носії дісталися до колективних електродів, що призводить до зменшення ймовірності рекомбінації носії і покращує ефективність сонячного елемента. Крім того невеликий шлях дозволяє використовувати кремній з меншою довжиною дифузії з більшою кількістю природні домішки, що зменшує собі вартість сонячного елемента. [15, 16]

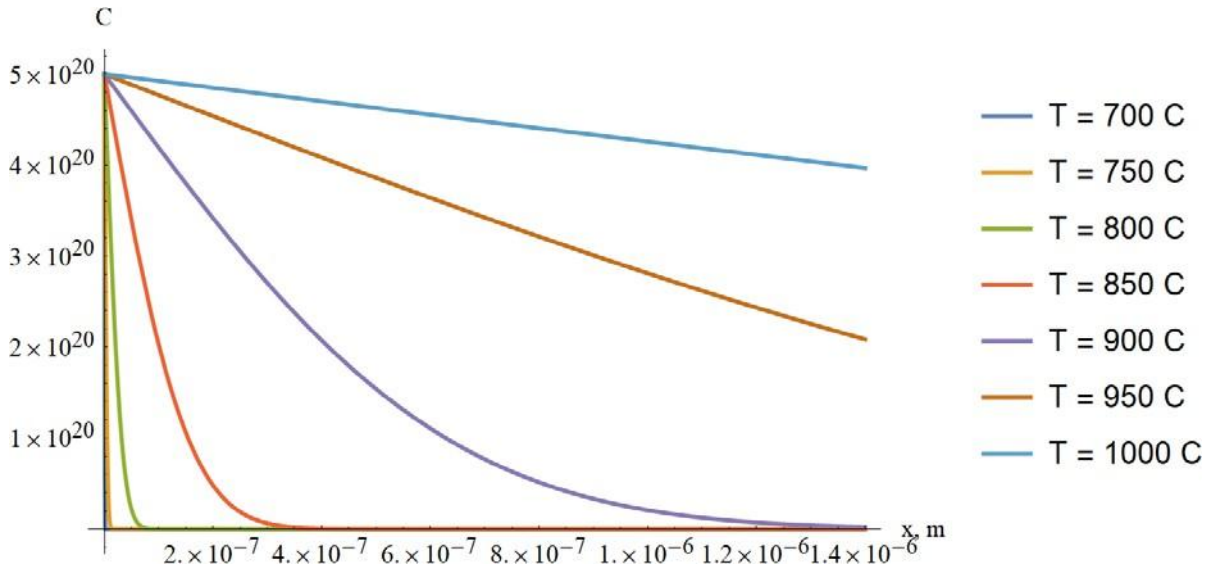
На рис. 1 показані стадії утворення р-п переходу для сонячного елемента.

### 3. Результати

#### 3.1 Моделювання профілю дифузії фосфору в кремнієвих нановістрях

1. Моделювання профіля дифузії фосфору в напівпровіднику р-типу при сталій температурі і при часі процесу  $t = 30$  хв. Визначена відстань від поверхні, на якій концентрація домішки буде становити  $c_d = 6.4 \cdot 10^{14} \text{см}^{-3}$ . Для визначення залежностей використовувався розв'язок другого закону Фіка для дифузії з нескінченного джерела(1.4) і рівняння Арреніуса(1.3).

$$N(x, t) = N_s * \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{\sqrt{2Dt}} \right) \quad (1.4)$$

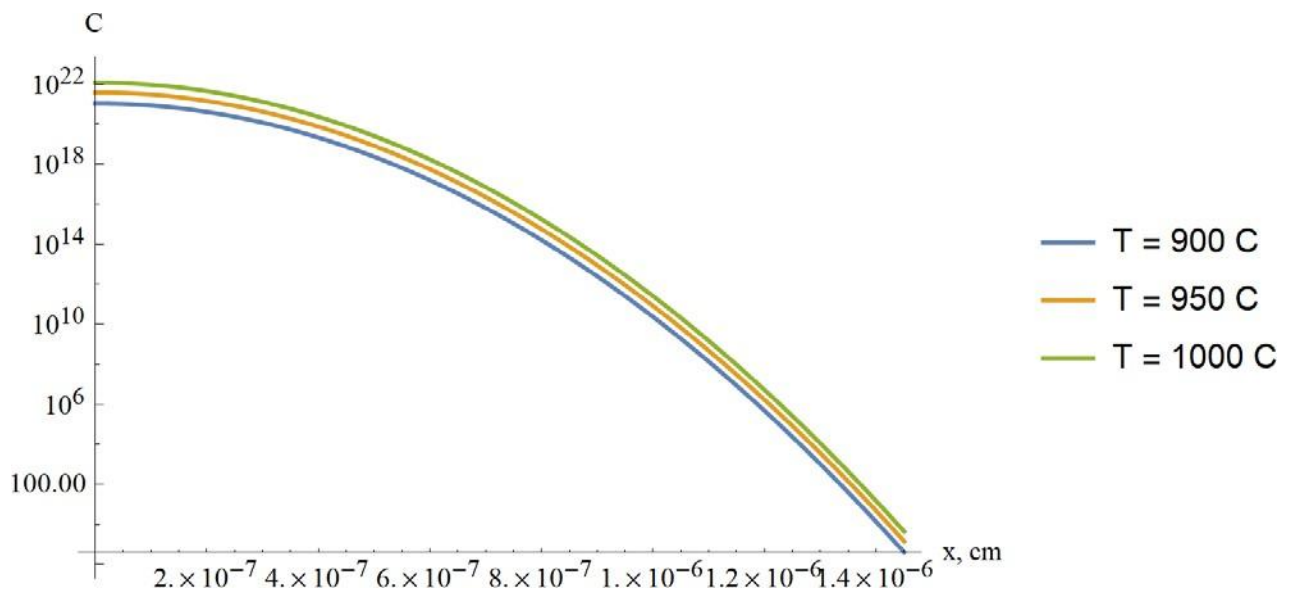


Графік 1. Профіль дифузії фосфору при різних температурах на стадії загонки

<i>T, C</i>	700	750	800	850	900	950	1000
<i>x, нм</i>	2.568	19.92	119.6	582.0	2.374 * 10 <sup>3</sup>	8.354 * 10 <sup>3</sup>	2.591 * 10 <sup>3</sup>

*Таблиця 1. Відстань від поверхні, на якій концентрація домішки буде становити  $N = 6.4 * 10^{14} \text{см}^{-3}$*

2. Моделювання профілю розподілу на другій стадії дифузії (дифузія з обмеженого джерела) в режимах при різних температурах і постійному часі  $t = 10$ хв., якщо перша стадія дифузії була в режимі  $T = 800$  °C,  $t = 30$ хв. Для розрахунку використовувався розв'язок рівняння Фіка в випадку з джерелом домішок (1.5).



Графік 2. Профіль фосфору на стадії розгонки від температури в логарифмічному масштабі

$T, C$	900	950	1000
$x, \text{нм} * 10^2$	7.64	7.971	8.255

Таблиця 2. Відстань від поверхні, на якій концентрація домішки буде становити  $N = 6.4 * 10^{14} \text{см}^{-3}$

$$N(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} * \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (1.5)$$

### 3.2 СЕМ кремнієвих нановістрів, отриманих під час експерименту

1. На знімках з скануючого електронного мікроскопа зображено формування нановістрів з різним часом осадження срібла. Як видно з результатів час осадження менше 15 с не дає потрібних умов для формування нановістрів.

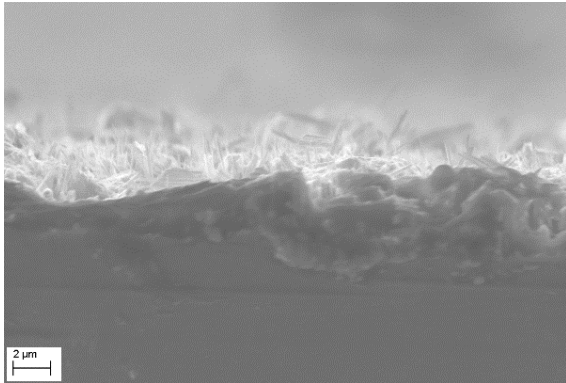


Рисунок 3. а) час осадження = 10 с

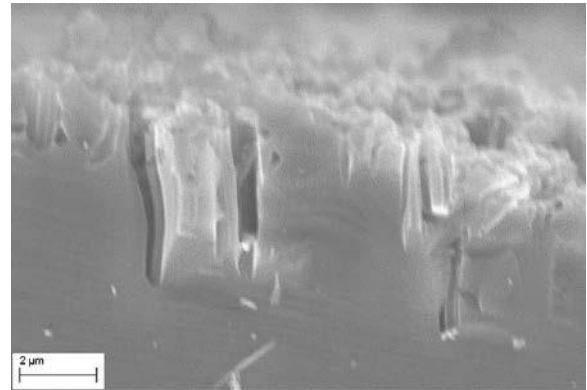


Рисунок 4. б) час осадження = 15 с

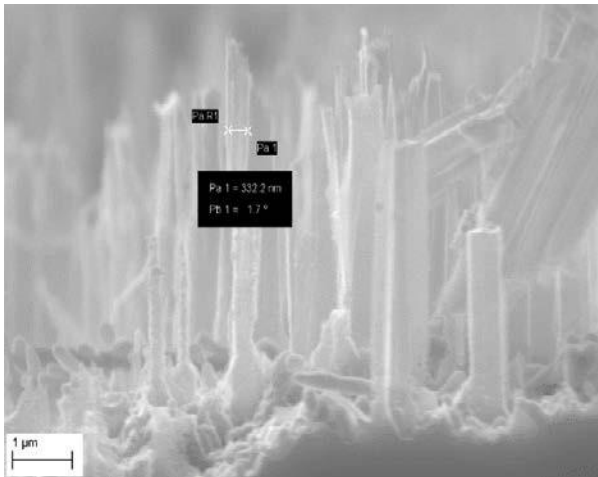


Рисунок 5. в) час осадження = 30 с

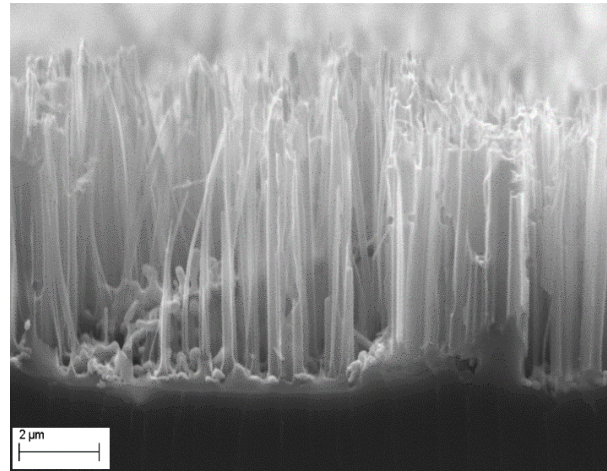
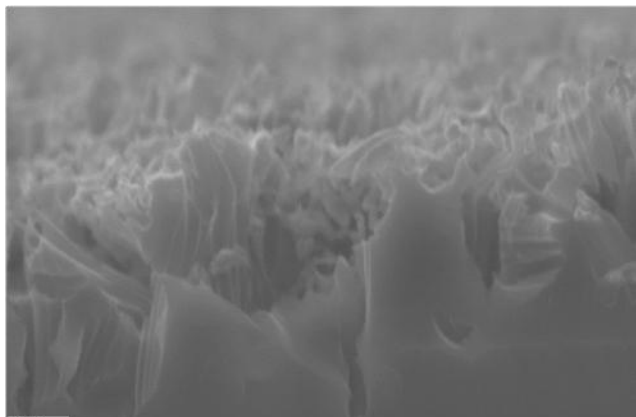
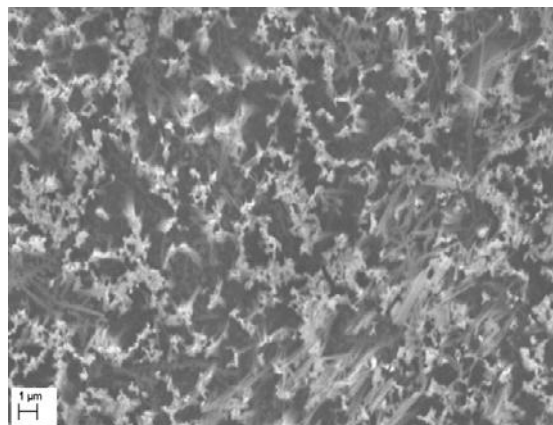


Рисунок 6. г) час осадження = 1 хв



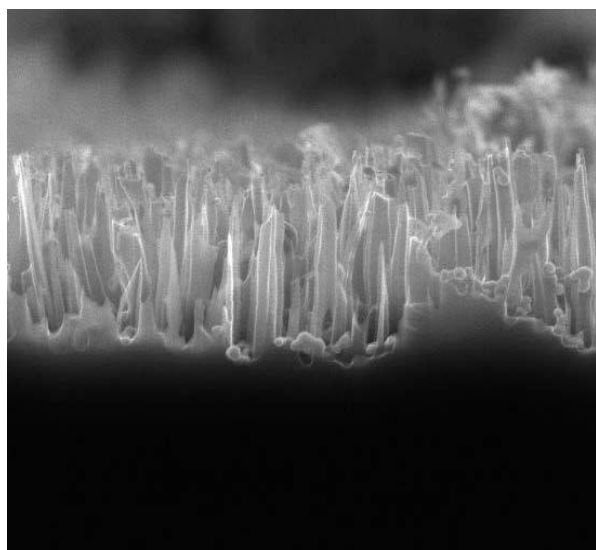
*Рисунок 7. д) час осадження = 2 хв*



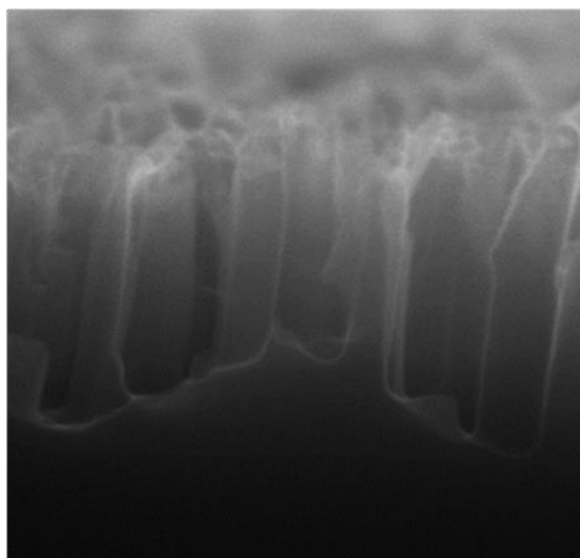
*Рисунок 8. Вид зверху нановістря сформованих з часом осадження 1 хв*

Для утворення великої щільності вертикальних нановістря за допомогою травлення, необхідний час осадження не менше 60 с. Проте при досить великому часі осадження (> 2 хв), срібні частинки почнуть покривати велику область і почнуть дотикатися, що буде призводити до зменшення щільності нановістря і утворення нерівностей. Довжина нановістря вийшла в околі 5-6 мікронів, і з середньою шириною 330 нанометрів. (в, г)

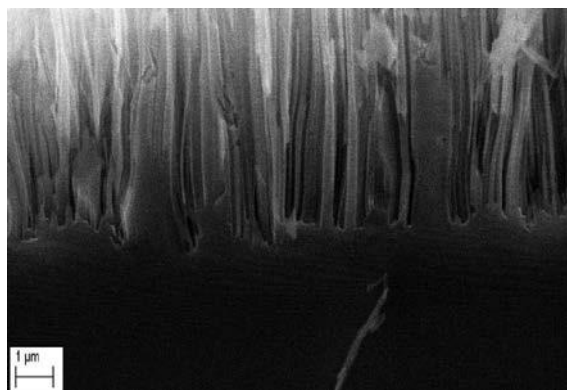
## 2. Фотографії СЕМ нановістря з різними режимами промивання:



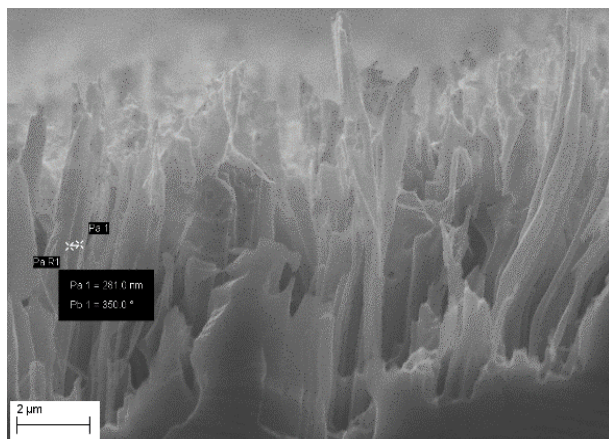
*Рисунок 9. Промивання протягом 30 хв, без нагрівання (1.1)*



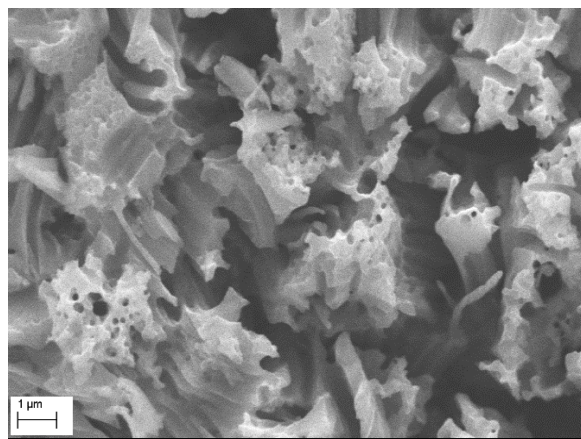
*Рисунок 10. Промивання протягом 10 хв і температури 25 °С (1.2)*



*Рисунок 11. Промивання протягом 10 хв і температурою 75 °С (1.3)*



*Figure 12. Нанодроти після легування*



*Figure 13. Нанодроти після легування,*

3. Як видно з знімків СЕМ, товщина дротів практично не зумовлена часом осадження і виявилася дуже різною. Тому при створенні р-п переходу велика частина нанодротів була повністю пролегована домішками фосфором, що зменшить кількість фотогенерованих носіїв струму, через зменшення площі. На рисунках 12, 13 показано нанодроти після дифузії з фосфором.

### **3.3 Спектри пропускання і відбивання**

Пропускання світла для діапазону хвиль 500-1000 менше 4%, це значить що ефективність сонячного елемента на цьому діапазоні буде сильно залежати від коефіцієнту поглинання. Спектр відбивання на цих довжинах хвилі також дуже, це зумовлене багаторазовим відбиванням світла всередині

нановістрів. В інфрачервоних довжинах хвиль коефіцієнт відбивання зростає через зменшення енергії фотонів, які не можуть пройти через заборонену зону р-n переходу. На порівнянних спектрах відбивання не видно ефекту плазмонного резонансу і відмінностей при очищенні на 10 і 30 хв, це можна

пояснити тим що усі частинки срібла встигли вимитися.

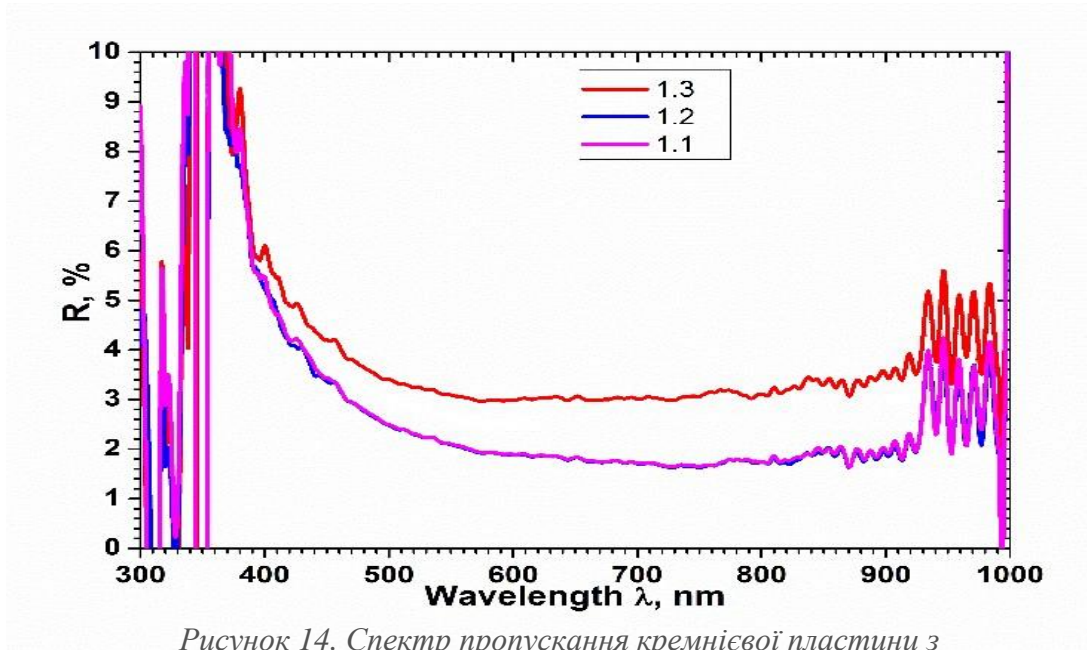


Рисунок 14. Спектр пропускання кремнієвої пластини з нанодротами

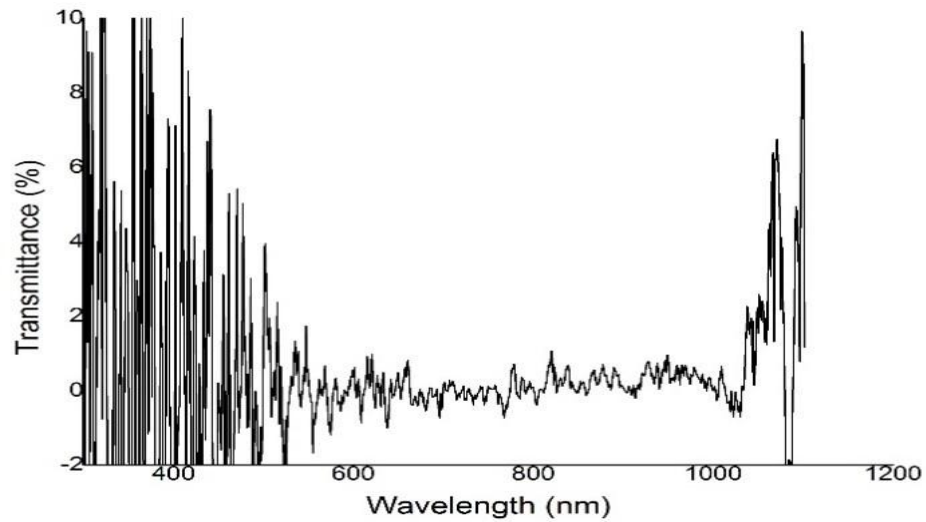


Рисунок 15. Спектр відбиття кремнієвих пластин з різним часом та температурою очищення

### **3.4 Висновки**

В ході роботи було змодельовано профілі дифузії фосфору для створення радіального р-п переходу. Проте експериментально виміряти ефективність сонячного елемента не вийшло, через важкість створення контактів для структури нановістрів такого розміру.

Було сформовано і досліджено структури нанониток методом метал каталітичного травлення, з дослідженням впливу часу осадження срібних частинок на формування нановістрів і параметрів очищення масиву від срібних часточок. В знятих спектрах відбивання, не залежно від методу очищення додаткових піки не виявлено.

Час осадження срібних наночастинок необхідний для формування рівномірного масиву ниток повинен бути не менший ніж 1 хв, при меншому часі частинки срібла не рівномірно осідають на поверхні що спричиняє. Коефіцієнт відбивання утвореного масиву нанониток набагато менший ніж звичайного кремнію.

#### 4. Література

1. Light trapping in silicon nanowire solar cells / E. Garnett, P. Yang. // NanoLett. – 2010. – №10. – С. 1082–1087. <https://doi.org/10.1021/nl100161z>
2. Some Advantages of Silicon Nanowires for Photovoltaics Applications / O. Pylypova, A. Evtukh, V. Skryshevsky та інші // 2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – 2019. – С. 68–71.
3. Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / C. Chartier, S. Bastide, C. Levy-Clement. // Electrochimica Acta. – 2008. – vol. 53, 5509 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.009>
4. Диффузия фосфора с применением твердого планарного источника в производстве интегральных схем / Б.А. Шангереева // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2008. — № 1. — С. 54-56. <http://dspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/52394>
5. Vapor–Liquid–Solid Growth of Semiconductor Nanowires / V. Dubrovskii, F. Glas // Fundamental Properties of Semiconductor Nanowires / V. Dubrovskii, F. Glas., 2021. – С. pp.3–107.
6. Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / C. Chartier, S. Bastide, C. Levy-Clement. // Electrochimica Acta. – 2008. – vol. 53, 5509
7. Fabrication and photocatalytic properties of silicon nanowires by metal-assisted chemical etching: effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration [Електронний ресурс] / Yousong Liu, Guangbin Ji, Junyi Wang та інші // Nanoscale Research Letters. – 2012. – Режим доступу до ресурсу: <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-663>.

8. Influence of Si nanowires on solar cell properties: effect of the temperature / O. Pylypova, A. Evtukh, P. V. Parfenyuk та інші // Applied Physics A. – 2018. – vol. 124. – С. 1–7.
9. Benoit-Moez C. Formation of Si Nanowire Arrays by Metal-Assisted Chemical Etching / C. Benoit-Moez, S. Bastide, C. Lévy-Clément. // ECS Transactions. – 2008. – vol. 16.
10. Metal-assisted chemical etching of silicon: a review / Huang, Z., Geyer, N., Werner, P. та інші // Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.). – 2011. – №23. – С. 285–308.
11. Photocurrent spectroscopy of optical absorption enhancement in silicon photodiodes via scattering from surface plasmon polaritons in gold nanoparticles. / 12. S. H. Lim, W. Mar, P. Matheu, D. Derkacs, and E. T. Yu // Journal of Applied Physics. – 2007. – vol. 101.
12. Influence of Si Nanowires Parameters and Ag Nanoparticles on Light Trapping in Solar Cells / Pylypova, Olga, Evtukh, Anatoliy, Skryshevsky, Valeriy та інші // IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – 2020. – С. 156–159.
13. Розділ: Дифузія / О.Д. Парфенов // Технологія мікросхем / О.Д. Парфенов. – Москва: Вища школа, 1977. – С. 25–32.
14. M.L. Zhang. Preparation of large-area uniform silicon nanowires arrays through metal-assisted chemical etching / M.L. Zhang, X.Q. Peng, X. Fan. // J. Phys. Chem. C. – 2008. – vol. 112(12), 4444
15. Silicon nanowires for photovoltaic solar energy conversion. // Advanced Materials. – 2011. – vol. 23, num. 2. – С. 198–215.
16. Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells / Kayes, Brendan, Atwater, Harry, Lewis, Nathan. // Journal of Applied Physics. – 2005. – №97. – С. 114302.