5

УДК 621.3

Сенсор освітленості на основі кремнієвих нанониток

Скиба I. В.

Кафедра мікроелектроніки <u>www.me.kpi.ua</u> Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» <u>www.kpi.ua</u> Київ, Україна

Анотація—У статті розглянуто синтез кремнієвих нанониток методом метало-стимульованого хімічного травлення (MCXT) у різних технологічних режимах. На основі отриманих зразків були синтезовані діодні сенсори освітленості, для яких було розраховано чутливість у фотодіодному (до 1,53 мА/лмВ) та фотогенераторному (304 мА/Вт) режимах. На основі отриманих результатів були встановлені оптимальні технологічні режими синтезу кремнієвих нанониток для використання їх в сенсорах освітленості. Найоптимальнішим з них виявився режим з часом проведення першого етапу MCXT 40 с, часом проведення другого етапу 30 хв та об'ємом перекису водню на рівні 0,8 мл.

Ключові слова — метало-стимульоване хімічне травлення; сенсор освітленості; чутливість.

I. Вступ

За останнє десятиліття спостерігається швидке зростання ринку сенсорних приладів та пристроїв. При цьому кремній є незамінним та найбільш широко використовуваним напівпровідником, що відіграє надзвичайну роль в електроніці, в тому числі й у перетворенні та накопиченні енергії.

Однак більшість кремнієвих сенсорних пристроїв є монокристалічними, коефіцієнт відбивання світла від поверхні яких становить близько 30 %, що негативно впливає на величину сигналу сенсорів освітленості. Крім того, відомо, що для збільшення чутливості приладу необхідно створити на поверхні розвинену структуровану поверхню, завдяки чому площа чутливої поверхні суттєво збільшується. Тому різноманітні мікро- та наноструктури на поверхні монокристалічного Si, завдяки своїм морфологічним особливостям, є ефективними для сенсорних застосувань.

На сьогодні наноструктури отримуються методом реактивного іонного травлення [1], електрохімічного травлення [2] та плазмової імплантації [3-4]. Проте більшість з цих методів потребують складного технологічного обладнання. Досить перспективним для створення наноструктур є метод метало-стимульованого хімічного травлення (MCXT), до переваг якого слід віднести технологічну простоту синтезу, низьку вартість та можливість створювати наноструктури з високим відношенням висоти до ширини [5-9].

Тому метою даної роботи є застосування у сенсорах освітленості кремнієвих нанониток, синтезованих методом МСХТ. Для досягнення поставленої мети потрібно було виконати наступні завдання: 1) синтезувати кремнієві нанонитки методом МСХТ і дослідити їх структурні особливості; 2) одержати діодні структури на основі Si нанониток і дослідити їх чутливість до видимого випромінювання; 3) встановити вплив технологічних параметрів процесу МСХТ на чутливість сенсорів у фотодіодному та фотогенераторному режимах.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

А. Синтез кремнієвих нанониток методом МСХТ

Для процесу метало-стимульованого хімічного травлення використовувались кремнієві підкладки КДБ-1, які спочатку підлягали трьохстадійному процесу очищення. На першому етапі видаляються механічні та органічні забруднення за допомогою розчину $NH_4OH / H_2O_2 / H_2O$ (1:1:3) при температурі 80°С впродовж 10 хв. На другому етапі видаляються іони металів за допомогою розчину $HCl / H_2O_2 / H_2O$ (1:1:3) при температурі 80°С впродовж 10 хв. На третьому етапі пластинку занурюють у розчин плавикової кислоти H_2O / HF (100:0.5) впродовж 30 с для вилалення

оксиду кремнію з поверхні. Після кожної операції пластинка промивалася в трьохкаскадній ванні з деіонізованою водою (60°C/40°C/20°C) впродовж 20 хв, після чого просушувалась на центрифузі.

Для синтезу кремнієвих нанониток в роботі використовувався метод метало-стимульованого хімічного травлення, який складався з двох стадій: осадження наночастинок срібла на поверхні кремнію та травлення кремнію під ними з утворенням кремнієвих наноструктур. Хімічні реакції обох стадій наведено нижче (відповідно реакції 1 та 2):

$$Ag^+ + 2H^+ + 3e^- \to Ag \downarrow + H_2 \tag{1}$$

$$Si + 4HF^{2-} \rightarrow SiF_6^{2-} + 2HF + H_2 \uparrow + 2e^- \qquad (2)$$

На першій стадії кремнієву пластину занурювали у розчин, що містив 68 або 34 мг $AgNO_3$, 4,42 мл 40-% розчину *HF* та 10 мл H_2O . Час витримки в першому розчині становив від 10 до 60с. На другій

Θ

(cc

стадії зразок з адсорбованими частинками Ag травили

у розчині, що містив 11мл 40-% *HF*, 30 мл H_2O та 0,8 або 0,4 мл H_2O_2 . Для видалення залишків срібла Si пластини занурювали на 10 хв у розчин $H_2O_2 / HNO_3 / H_2O$ (1:1:4). Після кожної операції пластинка промивалася в трьохкаскадній ванні з деіонізованою водою (60°С/40°С/20°С) впродовж 20 хв та просушувалась на центрифузі.

В. Виготовлення сенсору освітленості

На основі структурованих кремнієвих пластин були виготовлені діодні сенсори освітленості (Рис. 1). Технологія синтезу сенсорів складається з п'яти етапів. На першому етапі за допомогою установки СДОМ 3М здійснювали дифузію фосфору з рідкого джерела. Температура режиму загонки – 790°С при тривалості 6 хв та витрати газів: кисень 5 л/год, азот 200л/год. На другому етапі наносився тильний контакт за допомогою установки Катод 1М методом магнетронного розпилення алюмінієвої мішені при наступному режимі осадження: напруга на мішені 400 кB, I= 4 A, тиск аргону 3×10^{-7} мм.рт.ст. протягом 40 хв. В результаті отримали шар Аl товщиною 1,5 мкм. Після нанесення проводився відпал тильного контакту в печі СДОМ при 650°С в атмосфері азоту. Далі здійснювалось осадження двохшарової металевої структури Ті/Ni для формування точкового фронтального контакту. Для цього використовувалась установка УВН-74Р-3 (метод електронно-променевого осадження). Ті осаджували при тиску в камері 10-5мм.рт.ст., прискорюючій напрузі 13 кВ та I=120мА протягом 3хв. Ni осаджували при тиску в камері 10⁻⁵мм.рт.ст., прискорюючій напрузі 13 кВ та I=200мА протягом 20 хв. Товщина фронтального контакту становила 0,3 – 0,5 мкм.

Четвертий етап в технології полягав у осадженні просвітляючого покриття ITO методом реактивномагнетронного розпилення мішені складу In:Sn (92,5:7,5) при I=750 мА, U=55B, T=120°C, тиску 10^{-3} мм.рт.ст. Плівки ITO мали товщину близько 80 нм. На заключному етапі здійснювалось розділення пластин на окремі зразки розміром 0,5×0,5 см за допомогою скрайбера Алмаз 1М.

С. Опис обладнання та методика вимірювання

Одержані діодні сенсори освітленості вимірювали в двох режимах – фотодіодному та фото генераторному (Рис. 2). Фотодіодний режим – режим із зовнішнім джерелом живлення. До діодного сенсора прикладається зворотня напруга джерела живлення, яка забезпечує зворотнє зміщення p-n переходу, відповідно до чого робочою характеристикою є зворотня гілка вольт-амперної характеристики сенсору. При дії освітлення в напівпровіднику генеруються фотоносії, що вносять свій вклад в зворотній струм p-n переходу в залежності від рівня освітленості.

У фотогенераторному режимі діодний сенсор працює без джерела живлення і по суті є сонячним елементом, оскільки здатний перетворювати енергію світла безпосередньо в електричну енергію. Фотоносії заряджають р-область сенсору позитивно щодо



n-області. Внаслідок цього виникає різниця потенціалів, яку називають фото-ЕРС, а її залежність від параметрів світлового потоку є робочою характеристикою цього режиму.

У фотодіодному режимі були досліджені наступні характеристики: темнова вольт-амперна характеристика (ВАХ), зворотня гілка ВАХ при 3 рівнях освітленості (7300, 15100 та 27200 лк) та люкс-амперна характеристика (ЛАХ) при U= -6 В. У фотогогенераторному режимі були виміряні напруга розімкнутого кола U_{рк} та густина струму короткого замикання J_{кз} при різних значення потужності потоку сонячного випромінювання, що змінювався в межах 500... 2000 Вт/м².

З темнової ВАХ був розрахований коефіцієнт випрямлення при напрузі 0,5 В:

$$K_{gun} = \frac{I_{np}}{I_{sg}} \tag{3}$$

На основі ЛАХ був розрахований коефіцієнт фоточутливості сенсора в фотодіодному режимі за формулою:

$$K_{\Phi / \mathcal{I}} = \frac{I_{\varphi 2} - I_{\varphi 1}}{(E_2 - E_1) \times U \times S} \tag{4}$$

де I_{P2}, I_{P1} – різниця фотострумів; E_2, E_1 – різниця освітленості; U – робоча напруга; S – площа сенсору.



Рис. 1 - Структура сенсору освітленості на основі нанониток



Рис. 2 Схема вимірювання сенсору освітленості в фотогенераторному (а) та фотодіодному режимі (б): D – сенсор; R – магазин опорів; A – амперметр; V – вольтметр; *hv* – джерело видимого світла



Рис. 3 СЕМ знімки поверхні для зразків: №12 (t1 – 10 с, t2 – 30 хв) (а), №14 (t1 – 40 с, t2 – 30 хв) (б), №5 (t1 – 20 с, t2 – 90 хв) (в)

На основі фотоелектричних вимірювань було розраховано коефіцієнт фоточутливості сенсора в фотогенераторному режимі:

$$K_{\Phi\Gamma} = \frac{j_{\kappa_3 2} - j_{\kappa_3 1}}{p_2 - p_1} \tag{5}$$

де $j_{\kappa_{32}}, j_{\kappa_{31}}$ – різниця густини струму короткого замикання; p_1, p_2 – різниця густини потужності сонячного випромінювання.

Дослідження поверхневої морфології кремнієвих пластин, структурованих в процесі МСХТ, здійснювалось за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) РЕМ-106U у режимі вторинних електронів. Для дослідження електричних та фоточутливих характеристик сенсорів освітленості використовувалось наступне обладнання: джерело живлення Роwer Supply HM8143, цифровий вольтметр-амперметр B7-21A, імітатор сонячного випромінювання спектру AM-1,5 (дві лампи BRILUX B-7 типу КГ 220-500, рознесені на відстань 150±10 мм), цифровий люксметр LX1010BS, вимірювач потужності сонячного випромінювання Ezodo-45.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

А. Поверхнева морфологія кремнісвої пластини

Структурні особливості структурованого кремнію в залежності від технологічних режимів МСХТ вивчались за допомогою СЕМ знімків (Рис. 3).

Як видно з наведених СЕМ знімків, структурований кремній має мережоподібний вигляд, де темні області являють собою прогалини (пори), а світлі – кремній (стінки пор, нанонитки). Спочатку порівняємо зразки з різним часом осадження *AgNO*₃ (Рис. 3). Видно, що при зростанні часу осадження частинок з 10 до 40 с утворюється більш розвинена кремнієва поверхня. Так, величина витравлених областей для зразку №14 у 2-3 рази більша, ніж для зразку №12. Також при тривалості осадження 40с на поверхні кремнію спостерігаються голкоподібні утворення, які згідно результатів у роботі [10] являють собою срібні дендрити.

Якщо порівнювати морфологію по часу травлення t₂, то спостерігається значне збільшення розміру витравлених областей з 200-400 до 800-1200 нм при зростанні часу травлення з 30 до 90 хв (Рис. 3). Крім того, в режимі травлення кремнію тривалістю 90 хв спостерігається структурування кремнієвих стінок на окремі нанонитки (Рис. 3, в).

В. Електричні характеристики сенсору освітленості

Електричні властивості сенсорів освітленості на основі структурованого кремнію в залежності від технологічних режимів МСХТ вивчались на основі ВАХ, наведених на Рис. 4, та розрахованих коефіцієнтів випрямлення (табл. І).

Як видно з Рис. 4, а, максимальні зворотні струми спостерігаються при тривалості першого етапу МСХТ 10 с, мінімальні – при 25 с. Однак для останнього режиму травлення пряма гілка ВАХ є дещо затягнутою порівняно з режимом травлення в 40 с. Тому більший коефіцієнт випрямлення (56) спостерігається саме для часу осадження 40 с (зразок № 14). Згідно даних табл. 1 видно, що час осадження наночастинок металу безпосередньо впливає на величину коефіцієнта випрямлення, який поступово зростає з 18 до 56 зі збільшенням часу осадження з 10 до 40 с.

Як видно на Рис. 4, б, час травлення здійснює менший вплив на електричні характеристики сенсорів, аніж час осадження наночастинок срібла. Дійсно, при зростанні часу травлення з 30 до 150 хв коефіцієнт випрямлення зменшився лише з 51 до 48. Значно більший вплив здійснює вміст перекису водню у другому розчині. Так, при зменшенні вмісту H_2O_2 вдвічі (з 0,8 до 0,4 мл), коефіцієнт випрямлення зменшувався в середньому втричі (з 51-48 до 15-19).

С. Чутливість сенсора до видимого випромінювання у фотодіодному режимі

Фоточутливі властивості сенсорів освітленості в діодному режимі на основі структурованого кремнію в залежності від технологічних режимів MCXT DOI: 10.20535/2617-0965.2020.3.3.198610

DOI: 10.20535/2617-0965.2020.3.3.198610

вивчались на основі ЛАХ, наведених на Рис. 5, та розрахованих коефіцієнтів фоточутливості (табл. І).

З Рис. 5, а чітко видно, що значення фотоструму при однакових значення освітленості є більшими для зразків, в яких час осадження наночастинок срібла становить 25 та 40 с. Це пояснюється, згідно наведених структурних досліджень (Рис. 3), більш розвиненою чутливою поверхнею кремнію, отриманого в цих режимах. Максимальний коефіцієнт фоточутливості в діодному режимі сенсора спостерігається для часу t₁ 25с і становить 1,53 мА/лмВ (Табл. I)



Рис. 4 ВАХ сенсорів з різним t1 (зразки №2, №12, №14) (а) та різним t2 (зразки №2, №9, №19, №20) (б)

N _{зразку}	2	9	12	14	19	20
t _{1, c}	25	25	10	40	20	20
t _{2,} хв	30	150	30	30	90	150
AgNO ₃ ,	68	68	68	68	68	68
МГ						
$H_2O_{2,}$	0.8	0.8	0.8	0.8	0.4	0.4
МЛ						
Квип	51	48	18	56	15	19
Кочд,	1,53	0,73	1,07	0,97	1,02	0,66
мА/лмВ						
К _{ФЧГ,} мА/Вт	304	214	242	276	202	160
MA/DI						

ТАБЛИЦЯ 1 РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ



Рис. 5 ЛАХ сенсорів з різним t1 (зразки №2, №12, №14) та з різним t2 (зразки №2, №9, №19, №20)

Вплив часу травлення також здійснює значний вплив на фоточутливість сенсорів. Аналізуючи графіки з Рис. 5, б, видно, що кращі люкс-амперні характеристики (більші фотоструми) мають зразки з меншим часом травлення t2 (30 та 90 хв). Так, незалежно від вмісту перекису водню в другому розчині, зростання часу травлення до 150 хв призводить до однозначного погіршення фоточутливості сенсорів (в 2 рази при вмісті H_2O_2 на рівні 0,8 мл). Встановлені закономірності пояснюються значним впливом тривалості другого етапу на поверхневу морфологію, показану на Рис. 1. Однак надмірне витравлення кремнієвого матеріалу, що має місце при 150 хв, значно погіршує фоточутливі характеристики сенсорів. При цьому варто зауважити, що концентрація перекису водню не здійснює різкого впливу на фоточутливість. Наприклад, при часі травлення 150 хв коефіцієнт фоточутливості зменшується з 0,73 до 0,66 мА/лмВ при зменшенні вмісту перекису водню в 2 рази.

D. Чутливість сенсора до видимого випромінювання у фотогенераторному режимі

Фоточутливі властивості сенсорів освітленості в фотогенераторному режимі на основі структурованого кремнію в залежності від технологічних режимів MCXT вивчались на основі фотоелектричних характеристик, наведених на Рис. 6, та розрахованих коефіцієнтів фоточутливості (табл. І).

З Рис. 6, а видно, що найгірші значення густини струму короткого замикання має зразок з найменшим часом осадження наночастинок срібла. Максимальний коефіцієнт фоточутливості в генераторному режимі має сенсор з тривалістю першого етапу MCXT 25 с (304 мА/Вт).

Аналізуючи вплив часу травлення t2 на залежність густини струму короткого замикання від потужності освітлення, можна зробити висновок, що найкращі характеристики має зразок з меншим часом травлення (при зменшенні часу травлення з 150 до 30 хв коефіцієнт фоточутливості збільшується з 214 до 304 мА/Вт (при вмісті H_2O_2 на рівні 0,8 мл). В той же ж час зменшення вмісту перекису водню в 2 рази однозначно погіршує фоточутливість сенсорів, особливо за часу травлення 150 хв – до 160 мА/Вт.



Рис. 6 Фотоелектричні характеристики сенсорів з різним t1 (зразки №2, №12, №14) та з різним t2 (зразки №2, №9, №19, №20)

Висновки

В даній роботі було розглянуто синтез кремнієвих нанониток методом метало-стимульваного хімічного травлення в різних технологічних режимах для використання їх у сенсорах освітленості. Дослідження показали, що оптимальними технологічними умовами метало-стимульованого хімічного травлення кремнію для застосування його в сенсорах освітленості є такі умови: час осадження частинок срібла 40 с, час травлення 30 хв, вміст перекису водню в другому розчині 0,8 мл. Даний режим синтезу структурування кремнієвих підкладок забезпечує максимальні коефіцієнти фоточутливості як в фотодіодному (1,53 мА/лмВ), так і в фотогенераторному (304 мА/Вт) режимах.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- Y. Xia, B. Liu, S. Zhong, C. Li, "X-ray photoelectron spectroscopic studies of black silicon for solar cell," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 184, pp. 589–592, 2012, DOI: <u>10.1016/j.elspec.2011.10.004</u>
- G.X. Zhang, "Porous silicon: morphology and formation mechanisms," J. Electrochem. Soc., vol. 39, pp. 65–133, 2006, URL: <u>https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-31701-4_2</u>
- [3] Z. Shen, B. Liu, Y. Xia, J. Liu, J. Liu, S. Zhong, C. Li, "Black silicon on emitter diminishes the lateral electric field and enhances the blue response of a solar cell by optimizing depletion region uniformity," *Scr. Mater.*, vol. 68, pp. 199–202, 2013, DOI: <u>10.1016/j.scriptamat.2012.10.023</u>
- [4] Y. Xia, B. Liu, J. Liu, Z. Shen, C. Li, "A novel method to produce black silicon for solar cells," *Sol. Energy*, vol. 85, no. 7, pp. 1574– 1578, 2011, **DOI**: <u>10.1016/j.solener.2011.03.012</u>
- [5] P. Zhang, R. Jia, K. Tao, X. Dai "The influence of Ag-ion concentration on the performance of mc-Si silicon solar cells textured by metal assisted chemical etching (MACE) method," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 200, no. 9, p. 109983, 2019, DOI: doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109983
- [6] X.Li, Z.Gao, D. Zhang, K.Tao, R. Jia, A. Jiang "High-efficiency multi-crystalline black silicon solar cells achieved by additive assisted Ag-MACE," *Solar Energy*, vol. 195, pp. 176-184, 2020, DOI: <u>10.1016/j.solener.2019.11.045</u>
- [7] K.Chen, J. Zha, F.Hu, X. Ye, S,Zou, J. Pearce "MACE nanotexture process applicable for both single- and multi-crystalline diamond-wire sawn Si solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 191, pp. 1-8, 2019, DOI: 10.1016/j.solmat.2018.10.015
- [8] Venkatesan R., Arivalagan M.K., Venkatachalapathy V., Pearce J., Mayandi J. "Effects of silver catalyst concentration in metal assisted chemical etcing of silicon," *Materials Letters*, vol. 221, pp. 206-210, 2018, DOI: 10.1016/j.matlet.2018.03.053
- [9] Behera A. K., Viswanath R. N., Lakshmanan C., Mathews T., Kamruddin M. "Synthesis of silicon nanowalls exhibiting excellent antireflectivity and near super-hydrophobicity," *Nano-Structures ad Nano-Objects*, vol.21, pp. 100424-7, 2020, DOI: <u>10.1016/j.nanoso.2020.100424</u>
- [10] V.Koval, et al. "Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon for Photovoltaic Application," *IEEE 39th International Conference* on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kyiv, 2019, pp. 282–287, DOI: 10.1109/ELNANO.2019.8783506

Θ

DOI: 10.20535/2617-0965.2020.3.3.198610

UDC 621.3

Light Sensors Based on Silicon Nanowires

I. V. Skyba

The department of microelectronics www.me.kpi.ua

The National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institude" <u>www.kpi.ua</u> Kyiv, Ukraine

Abstract—The article deals with the synthesis of silicon nanowires by the method of metal-assisted chemical etching (MACE). The purpose of this work is to use in light sensors silicon nanowires that synthesized by the MACE. To achieve this goal, it was necessary to synthesize silicon nanowires by the MACE and to study their structural features, to obtain diode structures based on silicon nanowires and to study their sensitivity to visible radiation, to establish the influence of technological parameters of the MSHT process on the sensitivity of photo sensors and sensors. Today, nanostructures are obtained by the method of reactive ion etching, electrochemical etching and plasma implantation. However, most of these methods require sophisticated process equipment. Metal-assisted chemical etching (MACE) method is very promising for nanostructures creation. Two-stage MACE was used to make the samples. In the first stage, silver nanoparticles were deposited on the surface of single crystalline silicon. In the second stage, the samples were etched in a solution of water, hydrogen peroxide and hydrofluoric acid and, as a consequence, a structured surface was obtained. It should be noted that the samples were treated at different times of each of the stages of MACE. Based on the obtained samples, diode light sensors with different photoelectric parameters were synthesized. For the sensors obtained, the sensitivity was calculated in the photodiode and photogenerator modes, and the volt-ampere, luxury-ampere characteristics and dependences of the current density on the illumination density were constructed. structured silicon has a mesh-like appearance, where the dark regions are gaps (pores) and the light ones are silicon (pore walls, nanowires). First, compare the samples with different deposition times. It is seen that as the deposition time of the particles increases from 10 to 40 s, a more developed silicon surface is formed. Also, with the duration of deposition 40s on the silicon surface there are needle-like formations, which according to the results in the work are silver dendrites. All the above characteristics were analyzed for the effect of the deposition time of silver particles t1 and etching time t2 on them. Studies have shown that the optimum technological conditions of metal assisted chemical etching of silicon for using in light sensors are the following conditions: the deposition time of silver particles 40c, etching time 30 min, the content of hydrogen peroxide in the second solution of 0.8 ml. This mode of synthesis of the structuring of silicon substrates provides maximum photosensitivity ratios both in the photodiode (1.53 mA / lmV) and in the photogenerator (304 mA / W) modes. The influence of the concentration of H2O2 used in the second stage is crucial only for the photocurrent, which is not critical, and the influence of the AgNO3 concentration in the first stage of MACE does not have a significant effect on the parameters.

Keywords — metal-assisted chemical etching; light sensor; sensitivity.