

ساخت تک لایه ضد بازتاب پهن باند بر زیر لایه سیلیکونی به روش متخلخل سازی به وسیله سونش شیمیایی

پریسا حسینی زاده، فاطمه ملک محمد، محمد ملک محمد

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان

چکیده - یکی از روش‌های موثر ساخت تک لایه ضد بازتاب، سونش شیمیایی به کمک فلز (MACE) در دمای محیط است. نانو ساختار-های سیلیکونی با لایه‌نشانی نانو ذرات نقره به روش غوطه وری در بازه‌های زمانی متفاوت و زمان سونش مختلف بر روی زیر لایه سیلیکون ساخته شده‌اند. بازتاب سطح متخلخل سیلیکون با زمان لایه نشانی ۴۰ ثانیه و مدت زمان سونش ۵ ساعت، در بازه طیفی ۴۰۰-۵۰۰۰ نانومتر به کمتر از ۲/۱٪ رسیده است. بنابراین می‌توان با هزینه کم و بدون تجهیزات پیشرفته در دمای محیط، به ساختار تک لایه ضد بازتاب در پهنای طیفی وسیع دست یافت، که در بسیاری از سامانه‌های اپتیکی و یاخته‌های خورشیدی برای افزایش بازده و کارایی کاربرد دارد.

کلید واژه- یاخته‌های خورشیدی، لایه ضد بازتاب، سطح متخلخل، MACE

Fabrication of single anti-reflection layer by introducing porous structure on silicon substrate by using chemical etching

Parisa Hosseinizadeh, Fatemeh Malekmohammad, Mohammad Malekmohammad

Science faculty, Physics department, Esfahan University

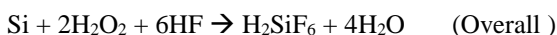
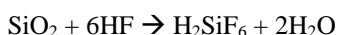
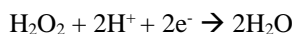
Abstract- Metal assisted chemical etching (MACE) method is an effective process for the fabrication of single anti-reflection layer at room temperature. Nanostructures on silicon substrate with different immersion coating time and different etching time have been fabricated. The reflection on porous surface with coating and etching time of 40s and 5h respectively, in spectral range of 400-5000 nanometer have been achieved lower than 2.1%. Therefore, the structure of single anti-reflection layer in wide spectral range can be obtained through low cost and without advanced equipment at room temperature, that is used in many optic systems and solar cells to increase efficiency and performance.

Keywords: Anti-reflection layer, Porous surface, MACE, Solar cells

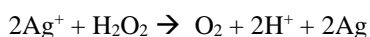
۱- مقدمه

سیلیکون در معرض آب اکسیژنه اکسید می شود و توسط HF خوردگی صورت می گیرد.

واکنش‌هایی که در روش MACE برای سونش سیلیکون انجام می‌شود به قرار زیر است:



در این تحقیق از AgNO_3 برای تولید نانو ذرات نقره استفاده می‌شود. H_2O_2 نه تنها به سونش سیلیکون کمک می‌کند، بلکه یون‌های نقره را طبق واکنش زیر به نانو ذرات نقره تبدیل می‌کند [۸].



در این تحقیق زمان سونش سیلیکون و زمان لایه نشانی نانو ذرات نقره برای داشتن بهترین لایه ضدبازتاب بهینه شده است.

۲- روش ساخت نمونه

در این تحقیق از ویفر سیلیکون نوع n با جهت‌گیری $\langle 100 \rangle$ استفاده شده است. ابتدا ویفرهای سیلیکون در استون تمیز شده و چندین بار با آب مقطر شسته شدند. نمونه‌ها در محلول لایه‌نشانی نقره که حاوی نمک AgNO_3 (۰/۰۵M) و اسید HF (۴/۶M) است به مدت زمان ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ثانیه غوطه‌ور شده و سپس در محلول سونش حاوی H_2O_2 (۰/۴۴M) و HF (۴/۶M) به مدت زمان ۰/۵، ۱، ۲ و ۵ ساعت، در دمای اتاق شناور شدند، سپس در محلول رقیق اسید نیتریک و آب اکسیژنه به نسبت حجمی ۱:۱ قرار گرفتند تا نقره اضافی روی سطح زدوده شود. در نهایت نمونه‌ها با آب مقطر شسته و خشک شدند. ساختار نمونه‌ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) ^۳ و همچنین طیف بازتاب آن‌ها در بازه ۲۵۰۰-۴۰۰ نانومتر توسط دستگاه UV-VIS spectrophotometer و در بازه ۵۰۰۰-۲۵۰۰ نانومتر توسط دستگاه FTIR spectrophotometer اندازه‌گیری شده است.

در بسیاری از سامانه‌های اپتیک، بازتاب از سطوح المان‌ها باعث کاهش کارایی سامانه می‌شود. برای مثال یاخته‌های خورشیدی برای افزایش بازده و بهینه نمودن کارایی به سطوحی با حداقل بازتاب نیازمند هستند تا بتوانند حداکثر فوتون‌های نور فرودی را جذب و به انرژی الکتریکی تبدیل کنند. معمولاً برای کاهش بازتاب از لایه ضدبازتاب استفاده می‌کنند. برای افزایش پهنای باند میتوان از چند لایه استفاده نمود، که عملکرد آنها بر اساس لایه‌های چارک موج است، ولی بهترین عملکرد لایه‌های ضدبازتاب، تنها برای زاویه فرود و قطبش خاص و همچنین پهنای طیفی محدود رخ می‌دهد [۱ و ۲].

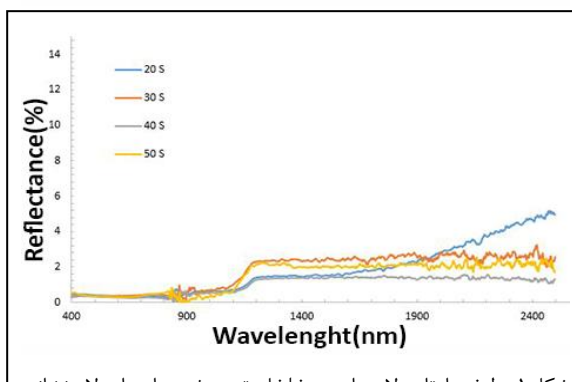
در سال‌های اخیر به کمک آرایه‌های نانو ساختار توانستند تک لایه ضدبازتاب متخلخل در پهنای طیف وسیع، با زاویه فرود زیاد و مستقل از قطبش نور فرودی را جایگزین لایه‌های ضدبازتاب معمولی کنند [۳]. تکنیک‌های مختلفی مانند: سونش با یون‌های فعال (RIE) ^۱، لیتوگرافی تداخلی و لیتوگرافی کلونیدی برای تولید نانو ساختارهای ضدبازتاب وجود دارد، اغلب آن‌ها نیازمند تجهیزات گران قیمت و عملکرد پیچیده است که آن‌ها را برای کار در صنعت نامطلوب می‌کند [۴ و ۵]. در مقابل، روش سونش شیمیایی به کمک فلز (MACE) ^۲ یک روش اقتصادی و کارآمد برای تولید صنعتی تک لایه متخلخل است. همچنین بر خلاف آرایه‌های نانوسیم از ساختارهای سوزنی شکل تشکیل نشده و شکننده نیستند، بنابراین در محیط‌های سخت و خشن فشار بیشتری را تحمل می‌کنند و طول عمر بیشتری خواهند داشت [۶]. در این روش می‌توان خود زیر لایه را متخلخل نمود که مناسب‌تر از یک لایه تخلخل اضافی است، زیرا مشخصات ضریب شکست آن در تمام بازه طول موجی با زیر لایه یکسان است و بنابراین لایه ضدبازتاب می‌تواند بسیار پهن باند باشد. همچنین مشخصات گرمایی و مکانیکی لایه ضدبازتاب و زیر لایه تقریباً یکسان خواهد بود [۷]. این روش شامل دو مرحله است: رسوب نانو ذرات فلزی و سونش شیمیایی. در مرحله رسوب فلز از نانو ذرات نقره که به عنوان کاتالیست روی سطح سیلیکون عمل می‌کنند استفاده می‌شود و در مرحله سونش شیمیایی،

¹ Reactive ion etching

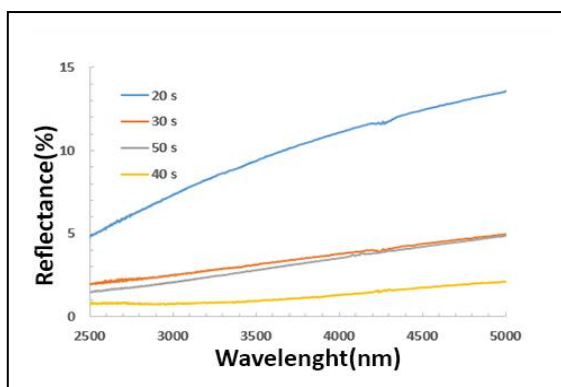
² Metal-assisted chemical etching

³

به SiO_2 اکسید می‌شود و توسط HF خوردگی صورت می‌گیرد. در این صورت تعداد کمی از نانو ذرات نقره روی سطح باقی می‌مانند چون بقیه نانو ذرات در نانو حفره‌ها فرو رفته و با ادامه زمان سونش عمق حفره‌ها افزایش پیدا می‌کند، اما اگر غلظت نانو ذرات نقره بیش از حد زیاد باشد، تمام سطح سیلیکون پوشیده از نانو ذرات نقره می‌شود و شرایط سونش در زیر سطح فراهم نمی‌شود و تنها حفره‌های سطحی و کم عمق تشکیل می‌شوند و مقدار بازتاب افزایش می‌یابد. علاوه بر این در زمان لایه‌نشانی کوتاه به دلیل غلظت کم نانو ذرات نقره، تعداد و ابعاد نانو ذرات نقره و در نتیجه حفره‌های ایجاد شده کم می‌شود و مانع کاهش بازتاب می‌شود. در نتیجه برای زمان لایه نشانی نانو ذرات نقره یک زمان بهینه وجود دارد که در این آزمایش طبق شکل ۱ و ۲، بهینه زمان لایه‌نشانی ۴۰ ثانیه به دست آمده است.



شکل ۱: طیف بازتاب لایه‌های متخلخل تهیه شده با زمان لایه‌نشانی ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ثانیه در مدت زمان سونش ۵ ساعت. (در بازه طیفی ۲۵۰۰-۴۰۰ نانومتر)



شکل ۲: طیف بازتاب لایه‌های متخلخل تهیه شده با زمان لایه نشانی ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ثانیه در مدت زمان سونش ۵ ساعت. (در بازه طیفی ۵۰۰۰-۲۵۰۰ نانومتر)

۳- نتایج و تحلیل داده ها

جدول ۱: مشخصات نمونه‌های تهیه شده.

غلظت AgNO_3 (mol/lit)	زمان لایه نشانی (s)	زمان سونش (hour)	(%) بازتاب (۴۰۰-۲۵۰۰nm)	(%) بازتاب (۲۵۰۰-۵۰۰۰nm)	میانگین بازتاب (%)
۰/۱۰۰	۲۰ s	۰/۵ h	۰/۹۱-۱۵/۵۷	۱۴/۶-۲۸/۳۲	۱۴/۳۵
		۱h	۰/۷۹-۱۲/۷۴	۱۲/۶۵-۲۵/۶۹	۱۳/۸۱
		۲h	۰/۶۵-۷/۰۸	۸/۰۲-۱۶/۷۰	۸/۱۲
		۵h	۰/۵۰-۴/۷۶	۵/۱۰-۱۳/۵۹	۵/۵۰
	۳۰ s	۰/۵ h	۰/۸۳-۱۴/۸۹	۱۳/۱-۲۳/۲۸	۱۲/۴۹
		۱h	۰/۷۲-۶/۷۹	۶/۴۵-۱۰/۹۰	۵/۸۵
		۲h	۰/۶۲-۴/۵۱	۳/۵۴-۸/۱۸	۳/۸۵
		۵h	۰/۳۰-۲/۵۵	۱/۹۹-۴/۹۷	۲/۳۹
	۴۰ s	۰ h	۰/۲۹-۱/۳۲	۰/۷۵-۲/۰۷	۱/۵۶
		۵ h	۰/۵۰-۱/۷۳	۱/۳۸-۴/۵۷	۲/۰۴

زمان لایه‌نشانی نانو ذرات نقره و زمان سونش سیلیکون تاثیر مستقیم در ابعاد و عمق نانو حفره‌های ایجاد شده دارند.

با افزایش زمان سونش، عمق نانو حفره‌ها افزایش می‌یابد که تاثیر مستقیم در مقدار بازتاب از سطح دارد. هر چه عمق نانو حفره‌ها بیشتر باشد، ضریب شکست به تدریج افزایش می‌یابد که باعث کاهش بیشتر بازتاب می‌شود. با توجه به جدول شماره ۱ و شکل شماره ۳، افزایش زمان سونش در شرایط یکسان منجر به کاهش قابل توجه مقدار بازتاب در بازه طیفی ۴۰۰-۵۰۰۰ نانومتر شده است.

با افزایش زمان لایه‌نشانی ابعاد نانو ذرات نقره بزرگتر و در نتیجه ابعاد حفره‌ها نیز بزرگتر می‌شود، از طرفی ابعاد حفره‌ها باید به اندازه کافی کوچک باشند تا مانع پراکندگی نور شوند [۶].

همچنین با افزایش زمان لایه‌نشانی، غلظت یون‌های نقره روی سطح افزایش پیدا می‌کند، در صورتی که غلظت به اندازه کافی زیاد باشد نانو ذرات نقره روی سطح ویفر پخش شده و در سطح زیرین نانو ذرات نقره، سیلیکون

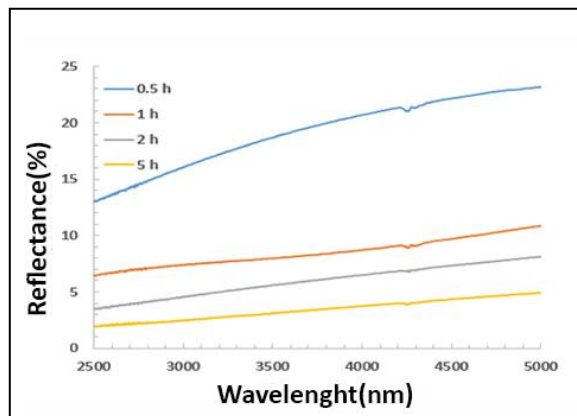
پیشرفته، لایه با بازتاب کم در پهنای طیفی وسیع ساخت، که در بسیاری از صنایع از جمله یاخته‌های خورشیدی کاربرد فراوان دارد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نمونه‌ها در زمان لایه‌نشانی و زمان سونش متفاوت با غلظت (۴/۶ M) HF، (۰/۴۴ M) H₂O₂ و (۰/۰۰۵ M) AgNO₃ ساخته شدند که در زمان لایه-نشانی ۴۰ ثانیه و زمان سونش ۵ ساعت، بهینه بازتاب به حدود ۱/۵٪ رسیده است.

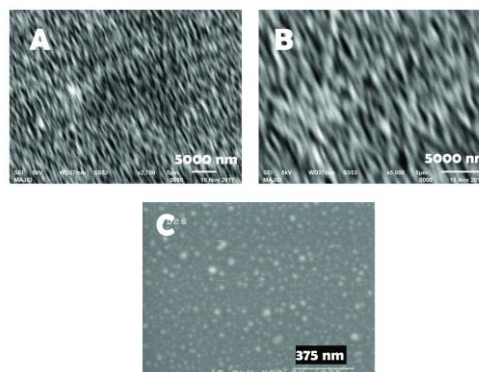
مراجع

- [1] Douglas S. Hobbs, Bruce D. MacLeod, "Design, fabrication, and measured performance of anti-reflecting surface textures in infrared transmitting materials", Proc. SPIE, Vol. 5786, No. 5786, p. 578640, 2005.
- [2] L. L. Ma, Y. C. Zhou, N. Jiang, X. Lu, J. Shao, W. Lu, J. Ge, "Wide-band black silicon based on porous silicon", Applied physics letters, Vol. 88, No. 17, p. 171907, 2006.
- [3] T. song, S.-T. Lee, B. Sun, "Silicon nanowires for photovoltaic application: The progress and challenge", Nano Energy, Vol. 1, No. 5, pp. 654-673, 2012.
- [4] WK. To, CH. Tsang, HH. Li, Z. Huang, "Fabrication of n-type Mesoporous Silicon Nanowires by One-step Etching", Nano Lett, Vol. 11, pp. 5252-5258, 2011.
- [5] K. Peng, X. Wang and S. T. Lee, "Silicon nanowire photoelectrochemical solar cells", Applied Physics Letters, Vol. 92, No. 16, p. 163103, 2008.
- [6] Lu. Yen-Tien, Andrew R. Barron, "Nanopore-type black silver-assisted chemical etching", physical Chemistry chemical Physical, Vol. 15, No. 24, pp. 9862-9870, 2013.
- [7] Cai. Jinguang, Qi. Limin, "Recent advances in antireflective based on nanostructure arrays", Material Horizons, Vol. 2, pp. 37-53, 2015.
- [8] K. Peng, A. Lu, R. Zhang and S. T. Lee, "Motility of metal nanoparticles in silicon and induced anisotropic silicon etching", Advanced Functional Materials, Vol. 18, No. 19, pp. 3026-3035, 2008.



شکل ۳: طیف بازتاب لایه‌های متخلخل تهیه شده با زمان لایه نشانی ۳۰ ثانیه در مدت زمان سونش ۰/۵، ۱، ۲ و ۵ ساعت. (در بازه طیفی ۵۰۰-۲۵۰۰ نانومتر).

شکل ۴، تصاویر SEM نمونه‌ها را با زاویه ۳۰ درجه نشان می‌دهد. با توجه به ساختار نمونه‌ها و در مقایسه با تصویر C که نانو ذرات استفاده شده در متخلخل‌سازی را نشان می‌دهد، با افزایش زمان سونش و زمان لایه‌نشانی نانو ذرات، تخلخل سطح سیلیکون افزایش می‌یابد.



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM)، A: زمان سونش ۲ ساعت و زمان لایه نشانی ۳۰ ثانیه. B: زمان سونش ۵ ساعت و زمان لایه نشانی ۴۰ ثانیه. C: نانو ذرات استفاده شده برای متخلخل سازی.

برای رسیدن به کمترین مقدار بازتاب در بازه ۴۰۰-۵۰۰ نانومتر، باید به بهینه زمان سونش سیلیکون و زمان لایه‌نشانی نانو ذرات نقره رسید. با توجه به نمودارهای شکل ۱، ۲ و ۳، مقدار بازتاب در مدت زمان سونش ۵ ساعت و زمان لایه‌نشانی ۴۰ ثانیه در بازه طیفی ۴۰۰-۲۵۰۰ نانومتر به حدود ۱/۳۲٪ و در بازه طیفی ۲۵۰۰-۵۰۰۰ نانومتر به حدود ۲/۰۷٪ رسیده است. بنابراین می‌توان با هزینه کم و بدون تجهیزات