

黑硅的制造技术和应用研究

Manufacturing Technology and Application Research of Black Silicon

李旋 艾鹏

Xuan Li Peng Ai

昭通学院 中国 · 云南 昭通 657000

Zhaotong University, Zhaotong, Yunnan, 657000, China

摘要: 自从发现黑硅以来,世界各地的科学家一直在努力想出新颖的、具有成本效益的方法将这种超级材料用于各种不同的行业,因为黑硅的低反射率和良好的光电特性。论文阐释了最常见的黑硅制造方法,包括金属辅助化学刻蚀、反应性离子刻蚀和飞秒激光辐射。对不同的硅纳米结构表面根据其反射率以及在可见光和红外线范围内的适用特性进行了评估,讨论了大规模生产黑硅的最具成本效益的技术,以及一些有希望取代硅的材料。此外,还研究了黑硅在太阳能电池、红外光电探测器和抗菌的应用。

Abstract: Since the discovery of black silicon, scientists around the world have been trying to come up with novel, cost-effective ways to use this supermaterial in a variety of different industries, because black silicon has obvious low reflectivity and good photoelectric properties. The most common methods of black silicon fabrication include metal-assisted chemical etching, reactive ion etching, and femtosecond laser radiation. Different silicon nanostructured surfaces are evaluated according to their reflectivity and applicable properties in the visible and infrared range, and the most cost-effective techniques for the mass production of black silicon, and some promising materials for replacing silicon, are discussed. In addition, the application of black silicon in solar cells, infrared photodetectors and antibacterial were studied.

关键词: 黑硅; 刻蚀; 光电检测; 太阳能电池

Keywords: black silicon; etching; photoelectric detection; solar cell

DOI: 10.12346/etr.v5i2.7694

1 简介

黑硅是一种超低反射率的材料,主要通过普通硅片上刻蚀微纳米结构来生产。与普通硅相比,黑硅在肉眼下显得漆黑,几乎不反射可见光,因此被称为黑硅。黑硅可以吸收高达 99% 的光线,只反射 1% 左右的光线。此外,由于其带隙能量,硅对红外光是透明的。然而,黑硅往往能很好地吸收近中红外范围内的波长。这些令人匪夷所思的独特性质促使科学家们致力于探究一种具有成本效益的黑硅制造技术,以便在全球范围内大规模生产。

在过去的 20 年里,科研工作者已经尝试了许多不同的制造技术,如金属辅助化学刻蚀,反应性离子刻蚀和飞秒激

光辐射。每种刻蚀工艺都会产生不同的微纳米结构,它们具有不同的光学和电气性能^[1]。

值得注意的是,太阳能电池行业已经从这种技术中获得了巨大的利益^[2]。太阳能电池利用高吸光率的材料提高光电转换率,而黑硅正好符合这一要求。另一种应用是光电探测器,因为硅基探测器表现出高响应率,纳米硅能进一步增强响应率,特别是在光谱的 IR 端。此外,生物医学领域已经利用黑硅作为抗菌材料。

论文阐述了每种刻蚀方法的制造成本和复杂性,还概述了黑硅最有价值的应用,以及所面临的困难和可能的解决方案。

【作者简介】李旋(1992-),男,中国云南弥勒人,硕士,助教,从事太阳能电池及纳米材料研究。

2 黑硅制造技术

2.1 金属辅助化学刻蚀法

金属辅助化学刻蚀 (MACE) 是由 Malinovska 等人于 1997 年首次提出的。简而言之, MACE 被用作一种非常有方向性的刻蚀机制, 它使用金属颗粒在 H_2O_2 和 HF 的存在下产生图案化的硅。当金属沉积在硅的表面时, 它们作为氧化剂如 H_2O_2 的还原剂来产生一些空穴 (h^+)。空穴在硅的价带内的存在有助于在 HF 中以定向的方式溶解半导体。溶液中的氧化剂和酸可以以不同的比例使用, 以产生所需多孔硅结构。

2.2 反应离子刻蚀

反应离子刻蚀 (RIE) 是由 Jansen 等人^[3] 于 1995 年首次提出, 主要过程如下: 气体在具有顶部和底部板的腔室中通过外部射频电源电离 (晶圆放置在底部板上), 移动到顶板的自由电子被接地, 而移动到底板的电子积累形成一个大的负电荷。因此, 等离子体中带正电的重离子被加速到底板上, 与晶圆碰撞, 发生化学反应。当材料从晶圆上脱落时也会发生溅射。RIE 是一种高度各向异性的刻蚀技术, 因为刻蚀方向非常垂直。它是一种化学和物理类型的刻蚀工艺, 但比湿法刻蚀更适合于高质量的纳米结构。这些结构的外形和纵横比取决于不同的参数, 如等离子体气体类型、气体流速、压力、RF 功率、衬底偏压、温度以及晶圆上的图像化密度。当这些参数处于正确的平衡状态时, 就可以实现高纵横比。

2.3 飞秒激光辐射

在这个过程中, 飞秒或纳秒激光脉冲定向到晶圆用于刻蚀。晶圆被放置在位于 X-Y 平面的可编程可移动设备上 (使激光脉冲沿 Z 方向移动, 从而垂直地入射到晶圆平面上)。因此, 激光的蚀刻位置可以改变, 并周期性地, 以创建均匀质量的微纳米结构。激光在非常短的时间间隔内有效地熔化硅, 在那里它重新凝固成所需的形状。

使用 fs 激光高斯脉冲 (800nm) 生产黑硅是由 Her 等人于在 SF_6 和 Cl_2 气体存在下首次完成的^[4]。通过辐照硅表面, 在 SEM 下观察到锥形锥或尖刺, 高度达到 $40\mu m$ 。

3 黑硅在太阳能电池中的应用

随着贝克尔尔在 1839 年发现了光伏效应, 能够将入射的太阳光转换为电能。查尔斯·弗里茨 (Charles Fritts) 首次报道了太阳能电池的制造, 他使用涂有金的硒晶片作为主要材料, 其效率为 1%~2%。然而, 直到 20 世纪 50 年代, 才制造出效率为 6% 的硅基功能性太阳能电池。目前的硅基太阳能电池的转换效率约为 15%~20%, 而高效率需要更加复杂和昂贵的制造工艺才能实现。为了在降低成本的同时进一步提高效率, 必须对硅基底提出更高的要求。在微观和纳米尺度上通过刻蚀改变硅片的表面纹理创造了黑硅 (B-Si), 这种类型的硅不需要抗反射涂层就能达到与带抗反射涂层的硅相当的效率和捕光能力, 使得它成为一种极其实惠的选

择。硅表面的纳米结构增强了光的捕获, 并大大降低了反射率, 可以达到 99% 的光吸收率。Sarkar 等人使用表面磷掺杂的 B-Si 在 $1\sim 5\mu m$ 的范围内将吸收率提高到 98%。使用离子植入法进行掺杂可以制备成适用许多领域的通用器件, 如光伏和红外探测器。其他研究小组提议使用飞秒激光对硅进行不同的掺杂, 他们成功地在对掺杂物进行退火处理后, 减少了对红外线的吸收, 所以它们可以更好地扩散到硅中^[5]。

通过使用具有成本效益的低温深层反应性离子刻蚀技术, Savin 等人能够制造出黑色的硅然后用原子层沉积法在其上涂上 Al_2O_3 层 (20nm) 以达到钝化目的并解决重组问题, 实现了 22.1% 的效率。这个效率可以在多种角度入射光线的情况下保持, 得益于黑硅强大的表面特征。这个 22.1% 的效率是对传统电池的一个重大提升, 为了进一步提高转换率, 我们应该更多地研究光谱的不同波长, 特别是红外范围。

3.1 吸收红外线的硅

由于带隙能量约为 1.12eV, 硅对光谱中的远红外区域 ($>1000nm$) 的能量是透明的, 这就限制了它在可见光和近红外能量上的应用, 特别是在照片检测中。使用硅作为红外光电探测器可以大大降低成本, 并通过新的、消费者可用的、廉价的设备彻底改变世界。红外光敏探测器和光谱仪有着广泛的应用, 可以很容易地融入到文明。然而, 它们必须得到改进, 以便变得成本效益高、重量轻、耗电少。硅符合所有这些条件。最近在 CQD (胶体量子点) 方面取得了进展, 它们能够对诸如硅这样的材料进行微调, 以获得更好的红外光学检测。它们的制造成本很低, 而且可以直接涂在硅上以提高性能。

3.2 用于改善红外光传导的半导体纳米线

一维半导体纳米线已被证明具有显著的光学和电学特性, 因为它们具有巨大的比表面积、可调控的带隙和高载流子迁移率, 为增强光传导提供了很大的发挥空间。

正如 Miao 等人所报道的, 一个 InAs 1D 纳米线光电探测器实现了 1500nm 波长的探测^[6]。另外, Li 和其他人制造了一个 1D GaAsSb 纳米线光电探测器, 通过微调其带隙能量, 达到了远远超过 1000nm 的红外检测和响应率 (高达 1550nm)。

在 2019 年 X.Zhang 等人的研究中, 将铁电电介质层涂在 InAs NW 上。这种铁电聚合物在施加外部偏置电压的情况下产生静电场, 改变了聚合物表面的电子-空穴对的浓度和相应的带状结构。这导致了一种“超敏感”的光反应, 特别是在中波红外。这种高度极化的电场有一个额外的好处, 那就是重新调整 InAs NW 上的缺陷状态, 并随后用电子填充。这就有效地提高了载流子的迁移率, 减少了 NW 中的表面重组, 制造出一个高检测率、超灵敏的红外光电探测器。

3.3 硅和钙钛矿的结合

随着人们对降低太阳能电池成本和提高其效率的要求越来越高, 研究人员正在不断寻找不同的材料来满足这些要

求。最近,钙钛矿由于其低成本、极低的碳排放和可靠的性能引起了人们的注意^[7]。单结钙钛矿太阳能电池(PSC)已显示出接近理论极限的效率。通过适当的表面钝化和多结利用,PSCs可能是光电行业的未来。在Mahmud等人最近的一篇文章中,三维多晶钙钛矿层表面和界面上缺陷的化学钝化减少了,从而减少了重组,并将效率提高到22.6%。Ren等人利用Al₂O₃外壳在InP衬底上干法刻蚀InAsSb NWs,以此来限制NWs表面的非辐射重组,从而增强室温下中波红外范围内的光电探测能力。

然而,过氧化物电池在稳定性和商业用途的扩展方面面临新的问题。大多数PSC都会在界面层上发生退化,导致光降解。另一个挑战是必须使用有毒溶剂来制备过氧化物薄膜,特别是微量的铅(Pb)。

为了解决毒性问题,M. Han等人利用无机物制造了一种无铅的光电探测器,他们使用无机过氧化物NW阵列[CsSnX₃(X=Cl, Br, I)]在云母衬底上使用化学气相沉积法制造出无铅的光电探测器。CsSnI₃ NW阵列的带隙能量为1.34eV,进入了近红外的领域,它可用作室温下的近红外光电探测器,并显示出显著的稳定性和响应性。这些结果表明,由铅引起的毒性可以解决,从而进一步提高过氧化物在光电子行业的应用。

4 结论

半导体行业正在蓬勃发展,而硅由于其低成本、惊人的性能和可靠性已然成为全球使用最多的材料之一。通过使用纳米技术,硅的反射率降低至几乎1%,这种令人难以置信地改进可以彻底改变某些行业,如太阳能电池和光电检测行业。因此,廉价、可靠的黑硅制造技术正处于前所未有的高度需求。金属辅助化学刻蚀(MACE)似乎是最佳选择,它被证明可以产生高长径比的诸如硅表面的金字塔之类的纳米结构,创造出高吸收性的黑色硅材料,并具有显著的光学和电学特性,可用于太阳能电池、光电探测器,甚至用于细

胞、光电探测器,甚至是抗菌材料。

黑硅是未来的材料,其应用是无限的。未来十年或二十年的研究方向很可能集中在提高红外响应性,以及加强抗菌应用。为了进一步扩大黑硅的应用,仍需要进行大量的研究,希望能将技术发展到新的高度。

参考文献

- [1] Chen K, Pasanen T P, Vahanissi V, et al. Effect of MACE Parameters on Electrical and Optical Properties of ALD Passivated Black Silicon[J]. IEEE Journal of Photovoltaics, 2019, 9(4): 974-979.
- [2] Shen J, Chen G, Vu A M, et al. Engineering the Upconversion Nanoparticle Excitation Wavelength: Cascade Sensitization of Tri-doped Upconversion Colloidal Nanoparticles at 800 nm[J]. Advanced Optical Materials, 2014, 1(9): 644-650.
- [3] Jansen H, Boer M D, Legttenberg R, et al. The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control[J]. Journal of Micromechanics & Microengineering, 1999, 5(2): 115-120.
- [4] Her T H, Finlay R J, Wu C, et al. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses[J]. Applied Physics Letters, 1998, 3(12): 1673-1675.
- [5] Tull B R, Winkler M T, Mazur E. The role of diffusion in broadband infrared absorption in chalcogen-doped silicon[J]. Applied Physics A, 2009, 96(2): 327-334.
- [6] Weida, Hu. Single InAs nanowire room-temperature near-infrared photodetectors[C]// 2014国际纳米技术和新能源材料研讨会——暨世界著名科学家来鄂讲学计划武汉论坛.
- [7] Petrus, Michiel, L, et al. Capturing the Sun: A Review of the Challenges and Perspectives of Perovskite Solar Cells[J]. Advanced Energy Materials, 2018.