

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ  
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті  
Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты  
«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы

Калиева Асем Еркиновна

«Селективті химиялық жеміру әдісімен кремнийдің нанотекстурленген  
бетін алу және оның қасиеттерін зерттеу»

**ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС**

6B07109– Инженерлік физика және материалтану білім беру  
бағдарламасы

Алматы 2024

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ  
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті  
Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты  
«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ  
НАО «КазНТУ им.К.И.Сатпаева»  
Горно-металлургический институт  
им. О.А. Байқоңырова

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

«МНЖИФ» кафедра

меңгерушісі, PhD

К.К.Кудайбергенов

«13» мамыр 2024ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Селективті химиялық жеміру әдісімен кремнийдің  
нанотекстурленген бетін алу және оның қасиеттерін зерттеу»

6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» білім беру  
бағдарламасы

Орындаған:

Калиева А. Е.

Пікір беруші  
PhD, қауымд. профессор,  
Абай атындағы ҚазҰПУ  
Тілеуберді Е.  
«10» мамыр 2024ж

Ғылыми жетекші  
ф.-м.ғ.к., доцент

Калкозова Ж.К.  
«03» мамыр 2024ж

Алматы 2024



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ  
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті  
Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты  
«Материалтану, нанотехнология, және инженерлік физика» кафедрасы

**БЕКІТЕМІН**

«МНЖИФ» кафедра  
меңгерушісі, PhD

Кудайбергенов К.К.

« 13 » мамыр 2024ж.

**Дипломдық жұмыс орындауға**

**ТАПСЫРМА**

Білім алушы: Калиева Асем Еркиновна

Тақырыбы: *«Селективті химиялық жеміру әдісімен кремнийдің нанотекстурленген бетін алу және оның қасиеттерін зерттеу»*

Университет ректорының "04" желтоқсан 2023 жылғы №548-П/Ө  
бұйрығымен бекітілген.

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі "13" мамыр 2024 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері:

1) Селективті химиялық жемірілу әдісімен Si нанотекстурленген бетін алу;

2) В-Si морфологиялық және оптикалық қасиеттерін зерттеу.

Дипломдық жұмыста қарастырылған мәселелер:

1. Кремнийдің нанотекстурленген беттері, селективті химиялық жеміру;

2. Тәжірибелік жұмыс жүргізу.

Ұсынылған негізгі әдебиет атауы:



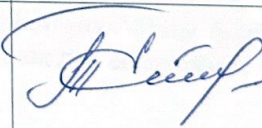
1. Fan, Z.; Cui, D.; Zhang, Z.; Zhao, Z.; Chen, H.; Fan, Y.; Li, P.; Zhang, Z.; Xue, C.; Yan, S. Recent Progress of Black Silicon: From Fabrications to Applications // Nanomaterials. -2021. -Vol.11. -P.41.



Дипломдық жұмысты дайындау  
КЕСТЕСІ

Бөлім атаулары, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Әдеби шолу	23.02.2024-28.03.2024	
Тәжірибелік бөлім	07.04.2024-25.04.2024	
Дипломдық жұмысты алдын-ала қорғау	29.04.2024	

Дипломдық жұмыс бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жұмысқа қойған қолтаңбалары (жұмысқа қарасты тараулардың нұсқаумен)

Бөлімдер атауы	Ғылыми жетекші, кеңесшілер (аты-жөні, тегі, ғылыми дәрежесі, атағы)	Қолтаңба қойылған мерзімі	Қолы
Әдеби шолу	Калкозова Ж.К., қау. профессор, физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент	10.05.2024	
Тәжірибелік жұмыстар	Калкозова Ж.К., қау. профессор, физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент	10.05.2024	
Нормоконтролер	Етиш Т.Е., техника ғылымдарының магистрі, ассистент	13.05.2024	

Ғылыми жетекшісі:

Тапсырманы орындаған  
білім алушы:

Күні

 Калкозова Ж.К.

 Калиева А.Е.

«13» мамыр 2024ж.



**ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІНІҢ  
ПІКІРІ**

Дипломдық жұмыс

Калиева Асем Еркиновна

6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» білім беру бағдарламасы

Тақырыбы: «Селективті химиялық жеміру әдісімен кремнийдің нанотекстурленген бетін алу және оның қасиеттерін зерттеу»

Калиева А.Е. дипломдық жұмысы селективті химиялық жеміру әдісін қолданып нанотекстуралы кремний беттерін алуға және олардың қасиеттерін зерттеуге негізделген.

Дипломдық жұмыс кіріспеден, үш бөлімнен және қорытындыдан тұрады. Жұмыстың бірінші бөлімінде осы сынды кремнийді өңдеу технологиялары баяндалған ғылыми жұмыстарға әдеби шолу жасалынған. Тақырыптың өзектілігі көрсетіліп, оның қазіргі заманауи технологияларда кеңінен қолданылатынын атап кеткен.

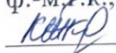
Дипломдық жұмыстың екінші бөлімінде күмістің металл нанокластерлерін қолданып селективті химиялық жеміру әдісімен кремний төсеніштерін өңдеу әдістемесі көрсетілген. Күміс нанокластерлерінің 8мМ концентрациясын пайдаланып, өңдеудің әртүрлі шарттарында кремний пластинасының беті жемірілген, нәтижесінде төсеніш бетінде нанокеукті құрылым қалыптасқан. Нанокеуктердің өлшемі химиялық өңдеу жүргізу ұзақтығына байланысты өзгерген. Өңделген кремний төсеніштерінің морфологиясын СЭМ-де және оптикалық қасиеттерін Shimadzu UV-3600 спектрофотометрінде зерттеген. Зерттеу барысында шағылу спектрінде 200-ден 1000 нм-ге дейін толқын ұзындықта максималды жұту 95%, жемірілу тереңдігі 247,7 нм нанотекстурленген кремний түзілгендігі көрсетілген.

Дипломдық жұмысты орындау барысында Калиева Асем өз мамандығы бойынша жеткілікті білім дәрежесін, тәжірибелік зерттеу әдістерін жақсы игергенін көрсетті. Жаңа теориялық есептеу әдістерімен танысуға және оларды іс жүзінде қолдануға қызығушылық танытты.

Калиева А.Е.-нің дипломдық жұмысы талапқа сай орындалған және қорғауға жіберіледі. 6B07109 «Инженерлік физика және материалтану» білім беру бағдарламасы бойынша академиялық «бакалавр» дәрежесін беруге лайық деп есептеймін.

**Ғылыми жетекші**

ф.-м.ғ.к., қауымд. профессор

 Калкозова Ж.К.

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024ж.

**Университеттің жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаменті  
директорының ұқсастық есебіне талдау хаттамасы**

Жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаментінің директоры көрсетілген еңбекке қатысты дайындалған Плагиаттың алдын алу және анықтау жүйесінің толық ұқсастық есебімен танысқанын мәлімдейді:

**Автор: Калиева Асем Еркиновна**

**Тақырыбы: Селективті химиялық жеміру әдісімен кремнийдің нанотекстурленген бетін алу және оның қасиеттерін зерттеу**

**Жетекшісі: Калкозова Ж.К.**

**1-ұқсастық коэффициенті (30): 2**

**2-ұқсастық коэффициенті (5): 0.5**

**Дәйексөз (35): 0.1**

**Әріптерді ауыстыру: 20**

**Аралықтар: 0**

**Шағын кеңістіктер: 0**

**Ақ белгілер: 0**

**Ұқсастық есебін талдай отырып, Жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаментінің директоры келесі шешімдерді мәлімдейді :**

Ғылыми еңбекте табылған ұқсастықтар плагиат болып есептелмейді. Осыған байланысты жұмыс өз бетінше жазылған болып санала отырып, қорғауға жіберіледі.

Осы жұмыстағы ұқсастықтар плагиат болып есептелмейді, бірақ олардың шамадан тыс көптігі еңбектің құндылығына және автордың ғылыми жұмысты өзі жазғанына қатысты күмән тудырады. Осыған байланысты ұқсастықтарды шектеу мақсатында жұмыс қайта өңдеуге жіберілсін.

Еңбекте анықталған ұқсастықтар жосықсыз және плагиаттың белгілері болып саналады немесе мәтіндері қасақана бұрмаланып плагиат белгілері жасырылған. Осыған байланысты жұмыс қорғауға жіберілмейді.

**Негіздеме:**

Күні

24.05.2024



Кафедра меңгерушісі

Кудайбергенов К.К.



## СЫН-ШІКІР

Дипломдық жұмыс

Калиева Асем Еркиновна

6B07109- «Инженерлік физика және материалтану» білім беру бағдарламасы

Тақырыбы: «Селективті химиялық жеміру әдісімен кремнийдің нанотекстурленген бетін алу және оның қасиеттерін зерттеу»

Дипломдық жұмыс селективті химиялық жеміру әдісімен кремний нанотекстурленген беттерін алу және олардың қасиеттерін зерттеуге бағытталған.

Дипломдық жұмыс кіріспеден, 3 бөлімнен және қорытындыдан тұрады. Бірінші бөлімде кремний негізіндегі күн элементтері жайында жалпы мағлұмат берілген. КЭ-нің жұмыс істеу принципі мен негізгі қасиеттері, қолданылатын материалдар мен оларға қойылатын талаптар баяндалған. Сонымен қатар кремний төсеніштерін өңдеу технологияларын өзара салыстырып олардың артықшылықтары мен кемшіліктері көрсетілген. Соның нәтижесінде ең оңтайлы әдіс ретінде селективті химиялық жеміру әдісі таңдалған. Екінші бөлімде селективті химиялық жеміру әдісімен нанотекстурленген кремний алу технологиясы жазылған. Үшінші бөлімде білімгер селективті химиялық жеміру ұзақтығын өзгерте отырып кремнийдің нанотекстурленген бетін алған. Текстурленген беттің оптикалық қасиеттері Shimadzu UV-3600 спектрофотометрінде, ал морфологиясы СЭМ зерттелген. Зерттеу жүргізу барысында білімгер өндеудің технологиялық шарттары текстурленген беттің морфологиясына және оптикалық қасиеттеріне әсерін анықтаған. Соған сәйкес, алынған үлгілердің шағылу коэффициенті 200 ден 1000 нм-ге дейінгі толқын ұзындығында 3-5%-ға төмендеуіне қол жеткізілген.

Дипломдық жұмыс ғылыми сауатты тілде жазылған, зерттеу нәтижелері жақсы кескінделген. Жұмыстың барлық бөлімдері толық көлемде жоғары техникалық деңгейде орындалған.

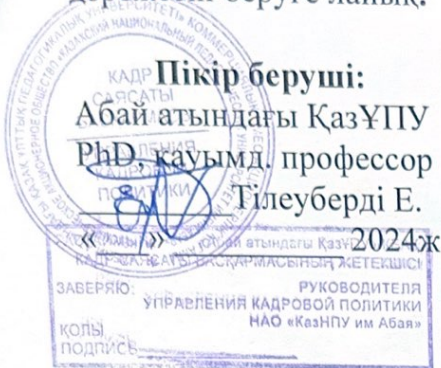
Орындалған жұмысқа ескерту пайдаланылған әдебиеттер саны аз және мәтінде орфографиялық қателіктер кездеседі, дегенмен бұл алынған нәтижелердің теориялық және тәжірибелік маңыздылығын төмендетпейді.

## ЖҰМЫСТЫҢ БАҒАСЫ

Дипломдық жұмыс толығымен аяқталған, стандартқа сай ғылыми еңбек болып табылады. Студент жұмысты орындау барысында теориялық білімін тәжірибеде толықтай көрсете білді. Осыны ескере отырып Калиева Асемнің еңбегін 90% (А-)- «өте жақсы» деп бағалаймын және 6B07109 – «Инженерлік

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ  
Қ.И. СӘТБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ УНИВЕРСИТЕТІ  
«Физика және материалтану» білім беру бағдарламасы бойынша "бакалавр"  
дәрежесін беруге лайық.

**Пікір беруші:**  
**Абай атындағы ҚазҰПУ**  
**PhD, қауымд. профессор**  
**Тілеуберді Е.**  
**2024ж.**



ЗАБЕРЯЮ: РУКОВОДИТЕЛЯ  
УПРАВЛЕНИЯ КАДРОВОЙ ПОЛИТИКИ  
НАО «КазНПУ им Абая»  
қолы  
подпись



## АНДАТПА

**Дипломдық жұмыс** 51 бетті қамтиды, оның ішінде 30 сурет, 18 формула, 1 диаграмма және қосымша бар. Әдебиеттер тізімі 21 дереккөзден тұрады.

**Дипломдық жұмыстың тақырыбы:** Селективті химиялық жеміру әдісімен кремнийдің нанотекстурленген бетін алу және оның қасиеттерін зерттеу.

**Түйінді сөздер:** Химиялық жеміру, кремний күн элементтері, нанотекстураланған кремний, күміс нанобөлшектері.

**Өзектілігі:** кремнийдің нанотекстурленген беттерін алу және олардың қасиеттерін зерттеу. Өңдеудің технологиялық жағдайлары текстурленген бет морфологиясына және шағылысу коэффициентіне тәуелділігі зерттелді. Толқын ұзындығының 200-ден 1000нм-ге дейінгі кең аймағында шағылысу коэффициенті 35%- дан 2-3%- ға дейін төмендетілді.

**Жұмыстың ғылыми жаңалығы:** Өңдеудің технологиялық жағдайлары текстурленген бет морфологиясына және шағылысу коэффициентіне тәуелділігі зерттелді. Толқын ұзындығының 200-ден 1000нм-ге дейінгі кең аймағында шағылысу коэффициенті 35% - дан 2-3% - ға дейін төмендеуіне қол жеткізілді.

**Практикалық маңыздылығы:** 200-ден 1000нм-ге дейінгі толқын ұзындығының кең аймағында шағылысу коэффициенті 35%- дан 2-3%- ға дейін төмендетілді. Кремнийдің нанотекстурленген бетін алу және олардың қасиеттерін зерттеу.

**Жұмыстың мақсаты:** Кремнийдің нанотекстуралы бетін алу және олардың қасиеттерін зерттеу.

**Зерттеу нысаны:** Кремнийдің нанотекстурленген беттері, кремнийді селективті химиялық жеміру.

**Зерттеу әдістері:** Quanta 3D 200i маркалы сканерлеуші электронды микроскоп, Shimadzu UV-3600 спектрофотометрі.

**Алынған нәтижелер:** күмістің металл нанокластерлерімен өңделген селективті химиялық жеміру әдісімен төмен шағылысу коэффициентіне ие шағылысуға қарсы нанотекстуралы беттерді жасау әдістемесі пысықталды. Текстуралы бет морфологиясының және өңдеудің технологиялық жағдайларына байланысты шағылысу коэффициентіне тәуелділігі зерттелді. Толқын ұзындығының 200-ден 1000 нм-ге дейінгі кең аймағында шағылысу коэффициентінің 35% - дан 2-3% - ға дейін төмендеуіне қол жеткізілді.

## АННОТАЦИЯ

Дипломная работа содержит 51 страниц в том числе 30 рисунков, 18 формул, 1 диаграмму и приложения. Список литературы состоит из 21 источников.

**Тема дипломной работы:** Получение нанотекстурированной поверхности кремния методом селективного химического травления и исследование их свойств.

**Ключевые слова:** химическое травление, кремниевые солнечные элементы, нанотекстурированные кремний, наночастицы серебра.

**Актуальность:** получение нанотекстурированной поверхности кремния и исследование их свойств. Исследована зависимость морфологии текстурированной поверхности и коэффициент отражения в зависимости от технологических условий обработок. Достигнуто понижение коэффициента отражения с 35% до 2-3% в широкой области длин волн от 200 до 1000нм.

**Научная новизна работы:** Исследована зависимость морфологии текстурированной поверхности и коэффициент отражения в зависимости от технологических условий обработок. Достигнуто понижение коэффициента отражения с 35% до 2-3% в широкой области длин волн от 200 до 1000нм.

**Практическая значимость:** Достигнуто понижение коэффициента отражения с 35% до 2-3% в широкой области длин волн от 200 до 1000нм. получение нанотекстурированной поверхности кремния и исследование их свойств.

**Цель работы:** получение нанотекстурированной поверхности кремния и исследование их свойств

**Объект исследования:** нанотекстурированные поверхности кремния, селективное химическое травление кремния.

**Методы исследования:** Сканирующий электронный микроскоп марки Quanta 3D 200i, Shimadzu UV-3600 спектрофотометр.

**Полученные результаты:** Отработана методика создания антиотражающих нанотекстурированных поверхностей с низким коэффициентом отражения методом селективного химического травления, инициированного металлическими нанокластерами серебра. Исследована зависимость морфологии текстурированной поверхности и коэффициент отражения в зависимости от технологических условий обработок. Достигнуто понижение коэффициента отражения с 35% до 2-3% в широкой области длин волн от 200 до 1000 нм.



## ANNOTATION

**The thesis** contains 51 pages, including 30 drawings, 18 formulas, 1 diagram and appendices. The list of references consists of 21 sources.

**The topic of the thesis:** Obtaining a nanotextured silicon surface by selective chemical etching and investigation of their properties.

**Keywords:** chemical etching, silicon solar cells, nanotextured silicon, silver nanoparticles.

**Relevance:** obtaining a nanotextured silicon surface and studying their properties. The dependence of the morphology of the textured surface and the reflection coefficient depending on the technological conditions of the treatments is investigated. A decrease in the reflection coefficient from 35% to 2-3% has been achieved in a wide range of wavelengths from 200 to 1000nm.

**Scientific novelty of the work:** The dependence of the morphology of the textured surface and the reflection coefficient depending on the technological conditions of the treatments is investigated. A decrease in the reflection coefficient from 35% to 2-3% has been achieved in a wide range of wavelengths from 200 to 1000nm.

**Practical significance:** A decrease in the reflection coefficient from 35% to 2-3% has been achieved in a wide range of wavelengths from 200 to 1000 nm. obtaining a nanotextured silicon surface and studying their properties.

**The purpose of the work** is to obtain a nanotextured silicon surface and study their properties

**The object of research:** nanotextured silicon surfaces, selective chemical etching of silicon.

**Research methods:** Scanning electron microscope of the Quanta 3D 200i brand, Shimadzu UV-3600 spectrophotometer.

**The results obtained:** A technique has been developed for creating anti-reflective nanotextured surfaces with a low reflection coefficient by selective chemical etching initiated by silver metal nanoclusters. The dependence of the morphology of the textured surface and the reflection coefficient depending on the technological conditions of the treatments is investigated. A decrease in the reflection coefficient from 35% to 2-3% has been achieved in a wide range of wavelengths from 200 to 1000 nm. studied.

## МАЗМҰНЫ

	Кіріспе	9
1	ӘДЕБИ ШОЛУ	
1.1	Кремний негізіндегі күн элементтеріне арналған наноматериалдар	11
1.2	Қара кремний	16
1.3	Күн энергиясы	17
1.4	Күн сәулесінің шағылуы	18
1.5	Шағылмайтын кремний төсеніштерін алу технологиялары	22
1.6	Өңдеу әдістерін салыстыру	39
2	ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ	
2.1	Кремний төсеніштерін тазалау сатылары	40
2.2	Селективті химиялық жеміру әдісімен кремнийдің нанотекстурленген бетін алу	40
3	НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ТАЛҚЫЛАУ	43
4	ҚОРЫТЫНДЫ	47
5	ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР	48
6	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	49
7	ҚОСЫМША	51



## КІРІСПЕ

Кремний (Si) фотоэлектрлік технологияларда күн элементтерін (КЭ) жасау үшін қолданылатын ең тиімді жартылай өткізгіш болып табылады. Si тыйым салынған зонасының ені үлкен болғандықтан көрінетін жарық толқынында 35%-ға дейін түскен сәулені шағылдырады. Стандартты кремний КЭ инфрақызыл толқын ұзындығында аса тиімді емес. Күн элементтерінің эффективтілігін арттыру үшін шағылдыру коэффициенті минимум, ал жұтылу көрсеткіштері максимум болуы қажет. Өндірісте шағылмайтын жабынды КЭ қолданылады. Бірақ, шағылмайтын жабынды КЭ тек белгілі бір түсу бұрыштары мен аз диапазонды толқын ұзындығында ғана түскен сәулені шағылдырмайтын болғандықтан тиімсіз болып табылады. Материал бетін текстуралау әсерінен кедір-бұдырлы жарық шағылдырмайтын беттер алынады.

Қара кремний (B-Si)- бірнеше микрон өлшемде беті текстурленген қара түсті, шағылдырмайтын жабынды кремний материалы. Кристалды кремнийге (C-Si) қарағанда B-Si 200-ден 1000нм-ге дейінгі диапазонда 90%-дан астам жарықты сіңіре алады. Шағылысу коэффициенті қарапайым кремний КЭ 35% болса, қара кремний 1-3% ғана шағылдырады. Соңғы мәліметтерге сәйкес B-Si күн батареялары 2016 жылы 23,5% тиімділік көрсетті. Қазіргі таңда B-Si жаңартылған энергия көздерін алуда көшбасшы материал ретінде қарқынды зерттелуде.

B-Si алудың әртүрлі әдістері бар. Әдеби мәліметтерге сүйенсек, Қара кремний ашылғаннан бері өндірістің кең таралған әдістеріне наносекундтық немесе фемтосекундтық лазерлік сәулелену, металл арқылы химиялық жеміру (МАСЕ), реактивті ионды ою (RIE), құрғақ және ерітіндіде химиялық жеміру әдістері және плазмалық иммерсиялық иондық имплантация (PIII), электрохимиялық жеміру, Фрай-Фартинг-Чен-Кембридж (FFC) әдісі жатады. Өндірістің әр әдісі беттік микро, нанокұрылымы бар қара кремний өндіруге мүмкіндік береді. Дегенмен, әртүрлі әдістер арқылы өңделген қара кремнийдің беткі құрылымы да әртүрлі болып келеді. Сонымен қатар, материал әртүрлі оптикалық және электрлік сипаттамаларға ие. Микро, наноөңдеу технологиясын таңдау материалдың өнімділігіне де әсер етеді.

Селективті химиялық жеміру әдісі- кремний нанокұрылымдарын әртүрлі параметрлермен (нанобөлшектер құрылымы, диаметрі, ұзындығы, орналасу тереңдігі) алудың қарапайым әрі арзан тәсілі. Вакуумды қажет етпейді. Химиялық жеміру үшін р-типті, өткізгіштігі  $10 \text{ Ом}\cdot\text{м}$  Si пластиналары қолданылады. Р-типті кремнийде негізгі заряд тасымалдаушылар кеуектер болғандықтан жеміру процесі жылдам жүреді. Металды химиялық жеміруді қолдана отырып, күрделі құрылымдарды құру үшін бірнеше әдістерді қолдануға болады. Жеміру  $\text{H}_2\text{O}_2$  немесе HF химиялық ерітіндісінде жүреді. Мысалы, жеміруді екі кезеңде жасауға болады. Бірінші, кремний субстраты  $\text{AgNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$   $\text{AgNO}_3$ -8мМ және  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  1:4 қатынасында 1 кезеңде жоғары дисперсті күміс нанобөлшектері кремнийде

тұнбаға түседі, содан кейін терең кеуектер қалыптастыру үшін ұзақ жеміру кезеңі жүреді. Екінші кезеңде күмістің концентрацияланған нанобөлшектері тезірек жемірілу үшін және кеуектілікті арттыру үшін қолданылады. Фторсутек қышқылы Ag-мен әрекеттескенде сол аймақ жеміруге ұшырап материал бетінде кеуекті құрылым қалыптасады. Ag концентрациясы мен ұстау уақытын өзгерте отырып алынған кеуектердің өлшемін реттей аламыз. Әдебиеттерде қарастырғандай жеміру уақыты өскен сайын Ag бөлшектерінің көлемі салыстырмалы түрде бірнеше есе өсті[1]. Ерітіндіде 40 с ұсталған Ag субстрат бетінде сирек таралады және аз ғана шөгінді, 60с өңделген кремний бетінің жартысынан көбін күміс нитарты жабады және бөлшектер арасында тиісті бос орындар болмай барлығы бір-біріне жабысады. 80секундта екі нанокеуек арасындағы ара қашықтық өте жақын. 2016 жылы Х. Чжун және басқалар [2] тікелей химиялық жемірілу әдісімен кремний пластиналарын өңдеді, сіңіру қабілеті 400-ден 1100 нм-ге дейінгі жолақта 95% - ға жететін материал алынды.

**Зерттеу объектісі:** В-Si нанокұрылымы.

**Жұмыстың мақсаты:** Black-Si химиялық жеміру әдісімен алу.

**Зерттеу әдістері:** Сканерлеуші электронды микроскоп, спектрофотометр.



# 1 ӘДЕБИ ШОЛУ

## 1.2 Кремний негізіндегі күн элементтеріне арналған наноматериалдар

*Күн элементтері*- күн сәулесін тікелей электр энергиясына айналдыратын түрлендіргіштер. Бұл құбылыс 19 ғ. ашылып, фотоэффект деп аталды. Оның орындалуы үшін жартылайөткізгіш пен фотоэлектрлік түрлендіргіштер (FEP) болуы қажет. Ал, белгілі бір төсеніште бір ретпен жалғанған фототүрленгіштер жиынтығын күн модульдері (КМ) құрайды.

Күн элементтерін түскен жарықты жұту қабілеті, химиялық құрамы, қабаттардың кристаллдық құрылымы мен қалыңдығы, бір төсеніште орналасқан әртүрлі элементтердің әрекеттесуіне байланысты бірнеше топқа бөледі. Түскен жарықты интенсивті жұту қабілетіне қарай бір ретті және шоғырландырушы болып бөлінеді. Бір ретті КЭ тек бетке тікелей түскен жарық ағынын ғана жұтса, шоғырландырушы КЭ арнайы шоғырландырушы жабдықтардан (линза, шыны) құралады. Оптикалық құрылымы есебінен фотондарды тығыздап, жинап жоғары қарқындылықпен жұтылуын қамтамасыз етеді. Мұндай күн элементтер жоғары фотовольтикалық жарық түрлендірулеріне ие болып келеді.

Кристаллдық құрамына байланысты КЭ монокристаллды, мультикристаллды, поликристаллды, микрокристаллды, нанокристаллды болып жіктеледі [1]. Монокристаллды КЭ толық кристаллдардан тұратын жартылайөткізгіш материалдан тұрады. Мульти-, поли-, микро- және нанокристаллды КЭ әр түрлі құрам, құрылым, пішін және бағытқа ие жартылайөткізгіштердің қоспаларынан тұрады. Кристалдық тор бөлшектерінің өлшемдеріне байланысты:

- 1-100мм –мультикристаллды;
- 1-1000мкм- поликристаллды;
- 1 мкм- ден кіші- микрокристаллды;
- 1нм- ден кіші- нанокристаллды.

Монокристаллды батареялар- жеке ұяшықтардан жинақталып, беті силикон жабындысымен күйылады. Бұл батареялар массасы жеңіл, иілгіш, өлшемі кіші, ылғалға төзімді және қолдану мерзімі ұзақ. Кемшілігі-сәл бұлтты ауа-райында энергия түрлендіруін азайтады. Поликристаллды күн батареялары үйлер мен ғимараттарды, тіпті көшелерді жарықтандыру үшін кеңінен қолданылады. Монокристаллды күн батареяларына қарағанда арзан болып келеді.

Түскен жарықты сіңіруші беттердің қалыңдығы бойынша қалың және жұқа жабынды түрлері таралған. Құрамына қарай химиялық элементтердің төмендегі байланыстарынан жартылайөткізгіштер алынады:

- $A^{III}B^V$ ;
- $A^{II}B^{VI}$ ;
- $A^IVB^{III}C^{VI}$ ;

- $A^{IV}B^{IV}$ ;
- $A^{IV}B^I$ ;
- $A^{IV}$ .

Күн элементтерінің негізгі сипаттамалары. Күн элементтерінің негізгі параметрлеріне вольтамперлік сипаттамасы (ВАС), спектралды сипаттамасы, ПЭК (эффektivтілігі),  $ff$  (толтыру коэффициенті),  $U_{OC}$  (бос кернеу),  $I_{SC}$  (қысқа тұйықталу тогы),  $J_{SC}$  (қысқа тұйықталу тогының тығыздығы) жатады. Вольтамперлік сипаттама- ток күшінің кернеуге тәуелділігі. Түскен жарық ағынының мөлшеріне қарай ВАС да өзгереді. Сондықтан зерттеу жұмыстарын жүргізу барысында стандартты шама  $\Phi_0 = 10^3 \text{ Вт/м}^2$  қолданылады. Спектралды сипаттама жарық толқынының ұзындығының кванттық эфektivтілікке (белгілі бір толқын ұзындығында монохромат жарықпен күн элементін сәулелендіру барысында көрсеткен эфektivтілігі) тәуелділігін сипаттайды. ПЭК- күн энергиясын электр энергиясына түрлендіру тиімділігі. ПЭК күн батареяларының беткі ауданына байланысты жалпы аймаққа тән ПЭК ( $\eta_{\text{жалпы}}$ ) және белсенді аймақ ПЭК-і ( $\eta_{\text{белс}}$ ) деп бөлінеді:

$$\eta_{\text{жалпы}} = \frac{P_{\text{эл}}}{S_{\text{жалпы}} \Phi_0}, \quad (1)$$

$$\eta_{\text{белсенді}} = \frac{P_{\text{эл}}}{S_{\text{белс}} \Phi_0}. \quad (2)$$

Мұнда,  $P_{\text{эл}}$ -сәулеленгенде өндірілетін электрлік қуат;  $\Phi_0$ - күн элементіне түскен жарық толқының тығыздығы;  $S_{\text{жалпы}}$  және  $S_{\text{белс}}$ - жалпы және белсенді беттерінің ауданы.

Бос кернеу ( $U_{OC}$ )- бұл қысқа тұйықталу кезінде күн батареясы бойымен арқылы өтетін максималды ток, мА өлшенеді. Қысқа тұйықталу тогының тығыздығы қысқа тұйықталу тогының күн батареясының беткі қабатына қатынасы ретінде анықталады:

$$J_{SC} = \frac{I_{SC}}{S_{\text{белсенді}}}. \quad (3)$$

Белсенді аймақ ауданын анықтау күрделі болғандықтан көбінесе есептеулерде  $S_{\text{жалпы}}$  пайдаланылады.

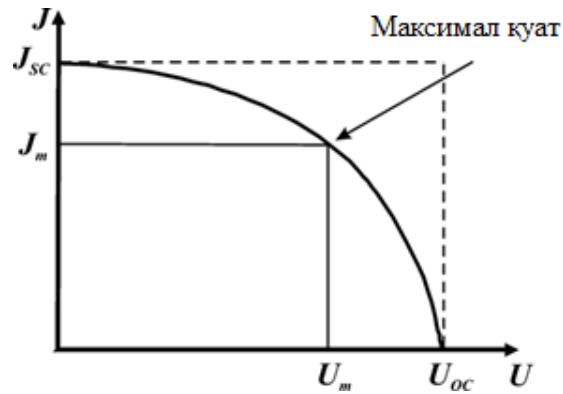
Толтыру коэффициенті ( $ff$ ) күн батареясы өндіретін қуаттың қанша бөлігі жүктемеде қолданылатынын көрсетеді. Толтыру факторының шамасы КЭ жұмыс режимін таңдау арқылы анықталады-  $I_W$  және  $U_W$  мәндері.  $ff$  мәні күн батареясының сымдарына қосылған жүктемедегі қуаттың күн батареясы шығаратын толық электр қуатына қатынасы ретінде сипатталады:

$$ff = \frac{I_W U_W}{\int_0^{U_{OC}} I(U) dU} \quad (4)$$

Мұнда,  $I_W$ - жұмыс режимінде жүктеме арқылы өтетін ток;  $U_W$ - күн батареясының жұмыс кернеуі;  $I(U)$ - күн элементінің вольтамперлік сипаттамасы 1-суретте.

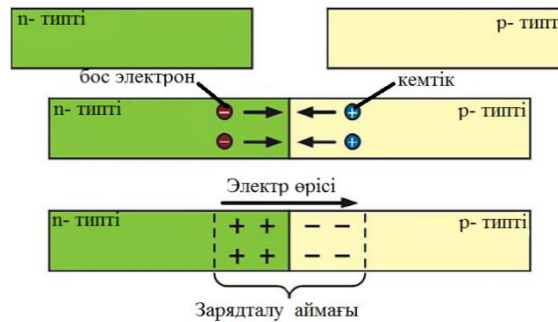
Толтыру коэффициенті әртүрлі КЭ үшін 50- 85 % аралығында болады.





1 сурет- Күн элементінің ВАС

*Кремний негізіндегі фототүрлендігіштер.* Жоғарыда айтылғандай күн элементтерін әртүрлі топ элементтерінің байланысы нәтижесінде алуға болады. Соның ішінде кеңінен қолданылатын кремнийден жасалған КЭ, ол диодтар, транзисторлар және компьютерлік чиптер жасау үшін де қолданылады. Кремний р- және n- типті электронды өткізгіштігі  $10^7$ - $10^8$  Ом жартылайөткізгіш материал. Кремний пластинасына негізделген күн батареялары 15% - дан 25% - ға дейін эффективтілікке ие. Р- типті кремний оң зарядталған (кемтіктер), n- типті кремний теріс зарядталған (электрон) тұрады. Жарық жұтылғанда электрондар n-типті қабаттан р- қабатқа, ал кемтіктер керісінше р- қабаттан n-ға өтеді. Нәтижесінде n қабаты қосымша теріс зарядқа ие болады, ал р қабаты оң зарядқа ие болады. Жартылай өткізгіштің р және n қабаттары арасындағы бастапқы байланыс потенциалының айырмашылығы төмендейді және электр тогы пайда болады, ол 2 суретте сипатталған.

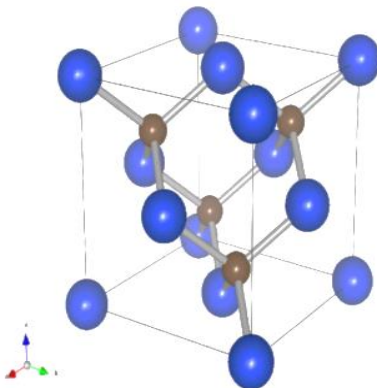


2 сурет- р-n ауысу нәтижесінде электр тогы ағынының пайда болу схемасы

Нәтижесінде күн батареяларының контактілерінде шамамен 0,5В кернеу пайда болады және одан шығарылған ток 0 мен 10А арасында болады.

Кремний атомының үш қабықшасында 14 электрон бар. Алғашқы екі қабықша толығымен екі және сегіз электронмен толтырылған. Ал үшінші қабықшаның жартысы бос, онда тек 4 электрон болады. Осының арқасында кремний текшелік кристалдық формаға ие (2-сурет). Өйткені, кремний атомдары үшінші қабықшадағы бос орындарды толтыруға тырыса отырып,

электрондарды көршілерімен «бөлісуге» тырысады. Әрбір кремний атомы көршілес төртеуімен байланысады. Дегенмен, кремний кристалы таза түрінде болса электрондарды нашар өткізеді. Себебі, оның барлық дерлік электрондары 3суретте көрсетілгендей кристалды торда қозғалмай, бір-бірімен ковалентті байланысқан.



3 сурет- Кремний кристалдық құрылымы

*Монокристалды кремний негізіндегі күн батареясы 100-300мм қалыңдықты кремний пластиналарын донорлы акцепторлы қоспаларда легирлеу, омдық контакттер қалыптастыру және шағылмайтын беттер үшін текстурлеу әдістері арқылы дайындалады. Монокристалды кремний КЭ-нің кемшілігі-пассивті төсеніш мақсатында қолданылатын қымбат, аса таза кремний шығынының салыстырмалы түрде көп жұмсалуы. Ал, жақсы жағы монокристалдағы фотоэлектрлік түрлендіру процесстері қарқынды дамыған және оның негізінде кремний негізіндегі монокристалды күн батареяларының параметрлерін оңтайландырудың компьютерлік бағдарламалары жасалған. Бұл саланы жетілдірудің ең тиімді әдісі ол-шикізат көзін, яғни Si арзандату. Ол үшін жарық жұтылатын бетті поли- және мультикристаллды кремниймен алмастыруға болады. Мультикристаллды кремний орташа тазалығы бар кремний құймаларынан кесіліп алынады, сондықтан салыстырмалы түрде арзан. Бірақ, мұндай КЭ монокристаллды құрылымды кремний КЭ қарағанда эффективтілігі төмен болады.*

*Аморфты кремний күн батареялары үшін жеке немесе қоспа түрінде қолданылады. Тыйым салынған көлемінің енін өзгерту үшін сутегін қосып гидрогенизация жасалынады. Кей кезде сутегі орнына германий қоспалары да қосылады. P-i-n құрылымы бар аморфты кремнийлі күн батареялары қазір тот баспайтын болаттан және металл жабынды, полимерлі пленка арқылы металл фольга беттерінде өндірілуіне байланысты әртүрлі салаларда қолданылады. Мұндай субстраттарды пайдалану иілгіш күн батареяларын жаппай өндіру технологиясына тиімді. Сондықтан осы типтегі элементтер болашақтағы күн энергиясының ең ілгері түрлендіргіштеріне жатады. Жалпы алғанда, а - Si - бұл кремний негізіндегі басқа күн батареяларына қарағанда сіңіру қабатының қалыңдығының едәуір аз болуына байланысты салыстырмалы түрде жоғары тиімділігі, өзіндік құны төмен және материалдың аз шығыны жағынан тиімді. Жалғыз және, мүмкін, басты*



мәселе: пайдалану процесінде a-Si деградациясы, бұл КЭ тиімділігін едәуір төмендетеді және оларды күшті иондаушы сәулелену болған кезде қолдану қиын(мысалы, ғарышта) .

Кремний пластинасына негізделген күн батареялары 15% - дан 25% - ға дейін тиімділікке ие. Тиімділік шектеулері тыйым салынған аймақтың үлкен енінен, зарядтың рекомбинациясынан, оптикалық және резистивті жоғалтулардан туындайды. Фотоэлектрлік күн батареяларын наноматериалдан жасау жартылай өткізгіш материалдардың тыйым салынған аймағын бақылау, оптикалық және өткізгіштік қасиеттерін жақсарту және зарядты рекомбинациялау мәселелерін шешу арқылы үлкен дамуды қамтамасыз ете алады. Сонымен қатар, бұл электр тогын өндіру құнына үлкен әсер етуі мүмкін.

*Наноматериалдардан жасалған күн батареялары-* күн батареяларының екінші буынына жатады. Жұқа қабықшалар қабаттары (1-2 нм), кванттық нүктелер, полимерлі және нанофазалық материалдардан жасалған күн батареялары наноматериалдарға негізделген жаңа күн батареяларының кейбір мысалдары болып табылады. Жұқа қабатты күн батареялары жұқа қабатты кремнийден, кадмий теллуридінен, мыс селенидінен, индийден, галлийден, бояғыштармен сенсбилизацияланған кванттық нүктелерден және басқа органикалық материалдардан жасалуы мүмкін. Бұл жұқа пленкалар күн технологиясының жалпы құнын төмендетеді, өйткені бұл элементтерді өндіруде аз материал қолданылады. Жұқа пленкалы күн батареяларындағы наноқұрылымды қабаттар шағын өлшемді толқындарды сіңіру мүмкіндігінің арқасында кремний пластиналарының қабаттарына қарағанда маңызды артықшылықтарға ие. Наноқұрылымды қабаттарда зарядтар қысқа жолмен қозғалады және рекомбинация шығындары айтарлықтай төмендейді. Сонымен қатар, әртүрлі қабаттардағы жолақ ені нанобөлшектердің өлшемін өзгерту арқылы әртүрлі болуы мүмкін. Наноқұрылымды қабаттар мен кванттық нүктелердің бұл маңызды қасиеттері оларды күн батареялары технологиясы үшін қолайлы нұсқаларының біріне айналдырады.

Күн батареяларында жоғары тиімділікке қол жеткізу үшін графен және көміртекті нанотүтікшелер сияқты басқа наноматериалдарды қолдану зерттелуде. Графен парақтарын басқа нанобөлшектермен әзірлеу бойынша зерттеу жұмыстары жүргізілді, олар белгілі бір материал үшін қарапайым күн батареяларынан 1000 есе көп энергия өндіре алады. Бұған қалыңдығы бір атомды графен парақтары бар күн батареяларын жасау арқылы қол жеткізуге болады. Басқа зерттеу жұмыстары жоғары өткізгіш және сіңіргіш қасиеттері бар көміртекті нанотүтікшелерден күн батареяларын жасау бойынша жүргізілуде. Көміртекті нанотүтіктерді басқа кванттық нүктелермен және полимерлермен пайдалану күн батареясын түрлендіру тиімділігін арттырады. Терезелерде немесе басқа құрылыс материалдарында жабын ретінде орнатуға болатын күн батареяларының тағы бір түрі "ғимараттарға арналған

интеграцияланған фотоэлектрлеу" деп аталады. Бұл күн батареялары біздің өмірімізде күн энергиясын алудың дәстүрлі түрлерін өзгерте алады[2].

Күн батареяларының қазіргі тиімділігі шамамен 17-18% құрайды. Кремний үшін p-n ауысуы бар бір ұяшықта қол жеткізуге болатын теориялық максималды эффективтілік шамамен 29,4% құрайды. Күрделі конструкциялы күн батареялары жоғары эффективтілікке қол жеткізе алады. Қара кремнийлі (B-Si) күн батареялары экспериментті ПЭК-і 22-23% дейін жетеді[4].

### 1.3 Қара кремний

*Қара кремний (B-Si)*- бетінде микро, нано және микро-наноөлшемді кеуектер, инелер және бағаналы сияқты әртүрлі құрылымдары бар шағылмайтын кремний материалы болып табылады. BSi пластиналары күміс-сұр немесе қара түсте болады, ол әдетте жалпақ кремний пластинасы ретінде кездеседі. Жылтыратылған кремниймен салыстырғанда, микронаноқұрылымы мен қоспалармен легирленуіне байланысты, ол көрінетін және жақын инфрақызыл диапазондарда өте төмен жарық шағылысына ие. Шағылысу коэффициенті қарапайым кремний КЭ 35% болса, қара кремний 1-3% ғана шағылдырады, түскен жарықтың 97%-ын сіріп, электр энергиясына түрлендіреді. Сондықтан мұндай материалдан жасалған КЭ эффективтілігі қолданысқа тиімді. Соңғы мәліметтерге сәйкес B-Si күн батареялары 2015 жылы 22,1% эффективтілік көрсетті. 2016 жылғы жаңалықтар мақаласында b-si күн батареялары 23,5% тиімділікпен Trina Solar Limited [5] сәтті өндірілгені туралы хабарланды. Нанотекстураланған жылтыратылған кремнийдің тыйым салынған аймағының шектелуіне байланысты 1100нм-ден асатын жарықты сіңіру қабілеті өте төмен. Ал, қара кремний материалы 1100-ден 2500 нм-ге дейінгі диапазонда 90%-дан астам жарықты сіңіре алады. Бетіндегі микро-наноқұрылым бұл материалдың көрінетін жарық диапазонында фотондардың жұтылуын жақсартудың негізгі факторы болып табылады

B-Si көптеген жақсы қасиеттерге ие, мысалы, шағылысу коэффициенті төмен, үлкен химиялық белсенді беткі аймаққа ие, супергидрофобтылық және беткі элементтердің өлшемдерін бірнеше нанометрге дейін азайту кезінде жоғары люминесценция тиімділігі. Нәтижесінде BSi микроэлектромеханикалық жүйелерде, химиялық және биосенсорлық датчиктерде, оптоэлектрондық және фотондық құрылғыларда, литий-ионды аккумуляторлар, судан фотоэлектрохимиялық бөліну әдісімен  $H_2$  өндіру сияқты кең ауқымда қолданылды. Сондай-ақ басқа материалдарды қолдану және наноқұрылымдау үшін негізгі материал ретінде қолдана алады немесе десорбция сияқты химиялық және физикалық реакциялар үшін көмекші субстрат ретінде қызмет етеді.

Соңғы онжылдықтарда B-Si өндірісінің бірқатар технологиялық процестері жүзеге асырылды. Бұл дипломдық жұмыста қара кремний алудың негізгі технологиялары қарастырылады. Электрохимиялық жоғары жиілікті



жеміру және нүктелік жеміру әдістері кеңінен таралған. Заманауи жемірілу әдістері, соның ішінде металдармен химиялық жеміру, реактивті иондық жеміру, лазерлік сәулелену және FFC-Cambridge процесі (SiO<sub>2</sub> электрохимиялық тотықсыздану әдісі) бар.

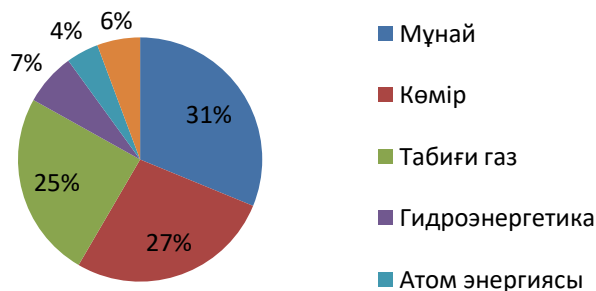
### 1.3 Күн энергиясы

Қазіргі уақытта адамзат жаңа экологиялық таза энергия көздерін белсенді түрде енгізуде және алдағы он жылдықтарда күнделікті өмірге жаңартылатын экологиялық таза энергия көздерін, ең алдымен жел және гелиоэнергетика сияқты энергия көздерін енгізу қажет. Әйтпесе, алдағы экологиялық апаттар біздің планетамыздағы тіршіліктің одан әрі өмір сүру мүмкіндігіне қауіп төндіретіндігі барлығымызға мәлім.

Қазақстан энергияның негізгі көзі ретінде атом энергетикасын, гидроэнергетиканы және жылу энергетикасын пайдаланады. 2100 жылға қарай интегралды энергия шығыны экономикалық қол жетімді табиғи ресурстардан екі есе көп болады. Дәстүрлі энергия көздерін қарқынды пайдалану бірқатар экологиялық мәселелерге әкеледі. Жағымсыз әсерлері бойынша ең ауқымдысы- атмосфераға көмірқышқыл газының шығарындыларының көбеюі және озон қабатының қалыңдығының төмендеуі. Сонымен қатар, жылу электр станциясының әр киловатт қуаты бір жылда жанама өнім ретінде орта есеппен 2,4 тонна күл, 30 кг күкірт оксиді және 3 кг көміртегі тотығын шығарады. Соңғы 100 жылда Жер атмосферасындағы көмірқышқыл газының концентрациясы 13% - ға өсті [3].

1-диаграммадан олардың үлесі 80% - дан асатынын көруге болады, ал биомасса, гидроэнергетика және жаңартылатын энергия көздері (жел, фотоэлектрика, күн жылуы және т.б.) бүгінгі күні тек 16,9% құрайды.

Атом электр станциялары жылу электр станциялары өндіретін электр энергиясынан арзан электр энергиясын өндіреді. Алайда, атом электр станциясы жұмыс істеген кезде отынның шамамен 99% - ы радиоактивті ыдырау өнімдері болып табылатын қалдықтарға түседі. Радиоактивті қалдықтарды кәдеге жарату тұрақты экологиялық қадағалауды қажет ететін қымбат операция екені белгілі. Сондықтан қазіргі таңда ең тиімді жолы-күн энергиясын пайдалану.



1 диаграмма - 2020 жылғы көрсеткіш бойынша бастапқы энергияның жалпы әлемдік тұтынуы

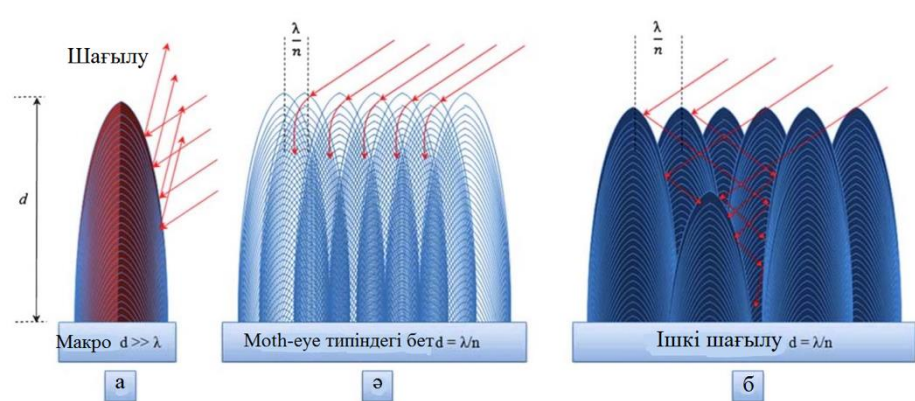
Күн энергетикасының мүмкіндіктерін бағалау үшін жер атмосферасынан тыс күн радиациясының ағынының тығыздығы  $1.4 \text{ кВт/м}^2$ , ал экватордағы мұхит деңгейі маңында  $1 \text{ кВт/м}^2$ . Біздің планетамыздың күн радиациясының жалпы қуаты  $1,7 \cdot 10^{14} \text{ кВт}$  құрайды. Бұл адамзат үшін  $3 \cdot 10^{11} \text{ кВт}$  шекті қажеттіліктерінен шамамен 500 есе үлкен қуат. Егер біздің планетамыз бір жылда алатын барлық күн энергиясын бағалайтын болсақ, онда ол  $10^{18} \text{ кВт/сағ}$  құрайды, бұл барлық барланған және зерттелмеген қазба отындарының, соның ішінде ыдырайтын заттардың энергиясынан шамамен 10 есе көп.

Күн энергиясы барлық жерде қол жетімді және бұл экологиялық таза энергия көзі, оны қоршаған ортаға теріс әсер етпестен өсіп келе жатқан масштабта пайдалануға мүмкіндік береді[3].

#### 1.4 Күн сәулесінің шағылуы

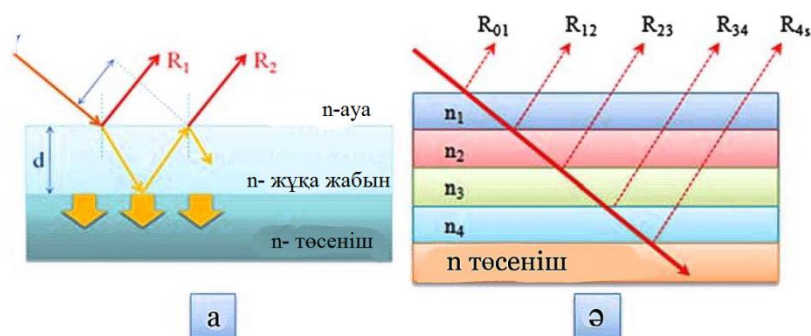
Оптикалық сәулелену- бір ортадан екінші орта шекарасына жарық түскенде, жарықтың затпен әрекеттесуі нәтижесінде екінші ортадан бірінші ортаға таралатын жарық толқыны пайда болуын айтады. Кеңістіктегі шағылысқан жарық қарқындылығының таралуы түскен беттің құрылымына, оның өлшемдері мен түскен сәулеленің толқын  $\lambda$  ұзындығының арақатынасына байланысты. Макроқұрылымды 4(a) суретке назар аударсақ, тегіс бетке түсетін жарық ішінара сіңірілгеннен кейін шағылысады және шашырайды. Егер түскен сәулеленің  $\lambda$  ұзындығы түскен беттің  $d$  таралу аймағынан аз болса, онда жарықтың көптеген мөлшері қарама қарсы бағытта өзара шағылып кетеді. Алайда, жарықтың таралуы толқын ұзындығынан кіші болса немесе белгілі бір беттік формасы бар құрылымдарға түскенде жарықтың диффузды шағылысуы (кедір-бұдырлы, күңгірт беттер) орын алады. Мысалы, бұдан әрі талқыланатын Moth-eye құрылымдарында жарық кедір-бұдырлы бетпен толығымен әрекеттеседі, өйткені жарықтың толқын ұзындығы құрылымның өлшемінен үлкен, нәтижесінде 4(b) суреттегідей жарық сәулелері біртіндеп бүгіліп, бетінің градиенттік сыну көрсеткіші туындайды.

Егер 4(c) суретте көрсетілгендей белгілі бір құрылымдық формасы бар бетті жасасақ, онда жарық жырықтарға (щель) түсіп, бірнеше ішкі шағылысулар мен сәулелердің шатасуына әкеледі. Бұл құбылыс түсетін сәулелердің максималды сіңуіне әкеледі, яғни көрінетін диапазондағы жарықтың шағылуын 0.1% дейін төмендетеді. Сәулелердің бір бөлігі өзара, ал бір бөлігі диффузиялық түрде шағылысатын жағдайлар да туындауы мүмкін.



4 сурет- а) макроқұрылымнан жарықтың шағылысуы; ә) жарықтың Moth-eye типіндегі бетпен өзара әрекеттесуі; б) нанокұрылымды сурет х3 және бірнеше ішкі шағылыстар.

Френель шағылысу мен сынуды сипаттаудың негізгі математикалық моделін тұжырымдады, ол екі ортаның арасындағы тегіс беттерге жарамды, сыну көрсеткіштері  $n_1$  және  $n_2$  5 суретте кескінделген.



5 сурет- а) Бір қабатты жабын арқылы жарық сәулелерінің таралуы ( $n_s > n$ ); ә) төсеніштегі көп қабатты жабын.

Френель теңдеуі арқылы есептеулер кезінде шашырау, сіңіру және т. б. сияқты оптикалық әсерлер есептелінбейді. Соған сәйкес қалыпты кезде жарықтың шағылысу және өту коэффициенттерін келесідей сипаттауға болады:

$$r = \left[ \frac{n_{\text{air}} n_s - n^2}{n_{\text{air}} n_s + n^2} \right]^2 \quad (5)$$

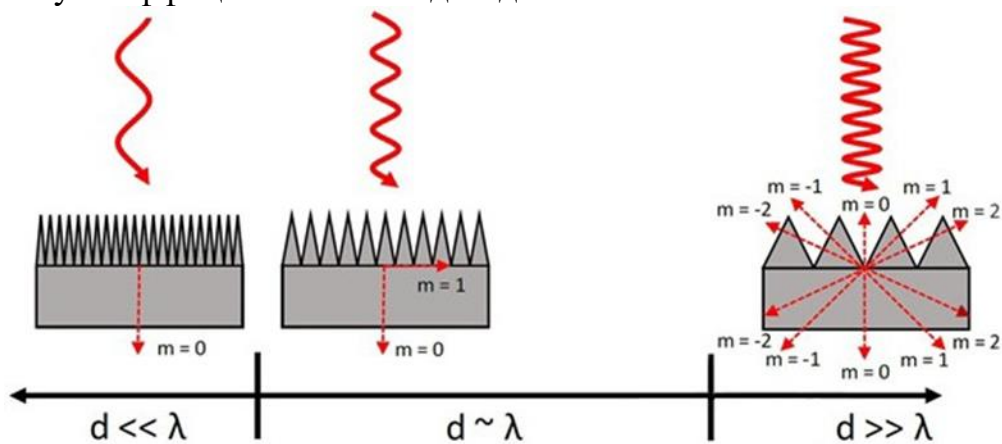
Мұнда,  $n_s$ - субстраттың (подложка) сыну көрсеткіші;  
 $n_{\text{air}}$ - ауаның сыну көрсеткіші;  
 $n$ -жабынның сыну көрсеткіші.

Егер ауа мен шыны ортада күн сәулесі шағылса,  $R = \frac{(1.5-1)^2}{(1.5+1)^2} = 0.04$ . Сонда, қалыпты жағдайда әрбір түскен жарық сәулесінің 4%-ы шағылып отырады.

Қорытындылай келе, екі ортаның айырмашылығы жоғарылаған сайын сыну көрсеткіштері де жоғарылайды, яғни егер  $n_1 \rightarrow n_2$  өту кезінде сыну көрсеткіші күрт өзгерсе, онда шағылысу шығындары өте үлкен болуы мүмкін, әсіресе қалыпты жарық түсу кезінде.



Металдардың тегіс бетінен жарықтың шағылысуы, оның сіңіру ортасында таралуы Максвеллдің макроскопиялық теңдеулері негізінде де қарастырылуы мүмкін. Алайда, егер күн панелі беті тегіс емес құрылымға ие болса (кедір-бұдыр немесе белгілі бір рельеф), онда Максвелл теңдеулерінің электромагниттік өрістердің әрекетін сипаттайтын теңдеуі қиын болып кетеді, әсіресе егер рельеф периодты болса және толқын ұзындығының белгілі бір сипаттамалық өлшемі болса. Бұл жағдайда жарықтың затпен өзара әрекеттесуін рельефтің биіктігіне байланысты жуықтау арқылы 6 суретте сипаттауға болады. Геометриялық оптикада ( $d \gg \lambda$ ) мұндай өзара әрекеттесулер диэлектриктер үшін жоғарыда аталған Френель қатынастарымен жақсы сипатталады. Периодтық құрылымдар үшін құрылым мөлшерінің азаюымен дифракция және интерференция құбылыстары пайда бола бастайды. Егер жарық  $d < \lambda/n_2$  түссе диффузды таралады. Ал егер,  $d \ll \lambda$  болса жарық кедір бұдырлы бетте бірнеше рет сынып шағылу коэффициентін төмендетеді.



6 сурет- Әртүрлі  $d$  беттерде жарықтың  $\lambda$  толқын ұзындығына қатынасына байланысты таралуы

Шағылысуды азайтудың барлық әдістерін екі үлкен топқа бөлуге болады:

- сыну көрсеткішінің градиенттік өзгеруі (GRIN). Сыну көрсеткіші біртіндеп  $n_s$  субстраттан  $n_{air}$  ауаға өткенде жабын әсерінен төмендетіледі;
- құрылымдық немесе кеуекті рельефті құру.

*Шағылысуға қарсы беттің қасиеттері.*

- толқын ұзындығының кең диапазонындағы төмен шағылысу. Әдетте шағылмайтын беттер күн спектрінің көрінетін бөлігін жақсы сіңіретін және спектрдің инфрақызыл аймағында іс жүзінде сәуле шығармайтын қасиеті бар.

- Үлкен түсу бұрыштарында төмен шағылысу.

Френель түсу бұрышы шағылысуда шешуші рөл атқаратынын көрсетті, өйткені  $n \sim 1,5$  ортасының көпшілігі қалыпты сәулелену кезінде 4% шағылысу коэффициентіне ие және шашырау бұрыштарында 100% болуы мүмкін. Түсу бұрышын реттей отырып шағылыстыруды төмендету

нанотекстурленген беттерде байқалады. Мысалы, кремний күн батареяларында күннен түскен әрбір сәуле белгілі бір жолмен таралып, сынып, шашарау мөлшерін беттерді өңдеу арқылы азайту қажет немесе күн панельдерін әрдайым белгілі бір бағытпен орналастырып отыруды талап етеді.

- Шағылмайтын беттер поляризациялануға ұшырамайды.

Әр түрлі поляризациялары бар жарық бетінен әр түрлі шағылысады, сондықтан текстурленген беттердің қасиеттері түсетін жарықтың поляризациясына тәуелді болады.

*Сәуле шағылыспайтын беттер алу.* Үздіксіз өзгеретін сыну коэффициенті бар жабындарды жасау үш өлшемді пирамидалармен, конус тәрізді және цилиндрлік нанокұрылымдармен бетті жеміру арқылы қол жеткізуге болады. Ғалымдар түнгі жәндіктердегі көздің құрылымын зерттеді, мысалы: көбелектер және оған ұқсас жәндіктердің көз қабығының беті конустық нанокұрылымдардың тығыз оралған алтыбұрышты массивтері екенін анықтады. Олардың өлшемі толқын ұзындығының жартысына тең болды. Көрінетін жарықтың толқын ұзындығы осындай құрылымдардың сипаттамалық өлшемінен үлкен болғандықтан, оптикалық қасиеттері тиімді болып келеді және 7 суретте Сканерлеуші электронды микроскопта (СЭМ) кескіні көрсетілген. Бұл дегеніміз, жарық осындай бет арқылы үнемі өзгеріп отыратын диэлектрлік өткізгіштігі бар орта арқылы таралғандай таралады, нәтижесінде шағылысу коэффициенті төмендейді.

"Moth-eye"- "көбелектің көзі", өткен ғасырдың 60-70 жылдарынан бастап жүргізіліп келеді және жақында мұндай жабындарды сәтті жасау және пайдалану туралы көптеген хабарламалар пайда болды.

Дәл осындай құрылымдар бізді қызықтырады, сондықтан біз осы жабындарды қалай жасау керектігін егжей-тегжейлі қарастырамыз. Мұндай беттерді әртүрлі тәсілдермен алынады, мысалы, күміс нанобөлшек беттер арқылы кремнийді реактивті иондық жеміру, металдар көмегімен жеміру, көп қабатты сәуле қабылдағыш беттер алу және т.б.

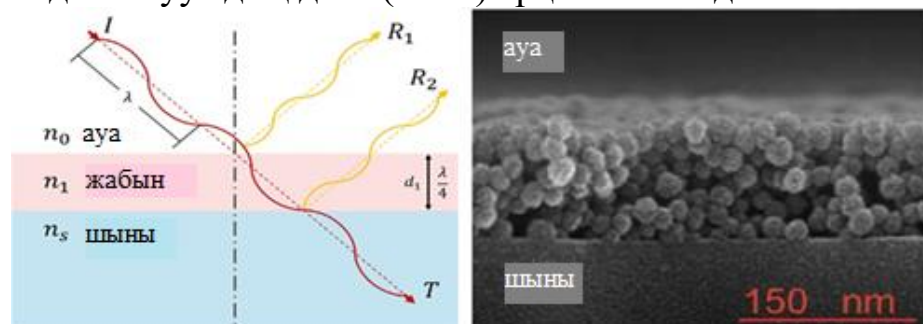
*Бір қабатты шағылысуға қарсы жабындар алу (оптикалық ағарту).* Жарық әртүрлі сыну көрсеткіштері бар оптикалық жүйелер арқылы өткенде, бұрын көрсетілгендей, жарық энергиясының 4% жоғалады. Осылайша, бастапқы сәулеленудің шамалы бөлігі ғана оптикалық жүйенің соңғы бөлігіне жетуі мүмкін. Ағартатын жабын оптикалық бетке жұқа пленка немесе бірнеше ауыспалы жұқа пленкалар жиынтығынан тұрады, олардың сыну көрсеткіштері оптикалық бетке (шыныға) қарағанда аз. Жабынның қалыңдығын сыртқы бетінен және ішкі жағынан шағылысқан толқындар жарықты күшейтетін етіп таңдауға болады.

Ол үшін шағылған сәуле толқыны амплитудалары тең болуы қажет  $E_1=E_2$  және фазалар бір-бірінен жарты шамаға айырмашылық көрсетуі тиіс  $\varphi_1-\varphi_2=\pi$ . Жарықтың сіңірілу коэффициенті барыншы көп болу үшін сыну көрсеткіш  $n_1=\sqrt{n_0-n_s}$  болуы тиіс. Кең таралған шынылардың сыну

көрсеткіші  $n_s=1,52$  тең, сонда бір қабатты жабын сыну көрсеткіші  $n_1=\sqrt{1*1,52}=1,23$  тең материалдан жасалуы керек.

Өкінішке орай, мұндай төмен сыну көрсеткіші бар қатты материалдар жоқ, бірақ жақсы физикалық қасиеттері бар ең жақын материал  $MgF_2$  магний фториді болып табылады,  $n=1,38$ . Кәдімгі әйнектің бетіндегі  $MgF_2$  жабынсыз шамамен 4% шағылуға ұшыраса, жабын 1% шағылысу коэффициентін береді.

Мұндай жабындар құны төмен және сонымен бірге көрінетін диапазондағы барлық бетке түскен жарықты ұстап қалатын болғандықтан кеңінен қолданылады. Мұндай пленкалар плазманы анодты материалдан конденсациялау арқылы алынады, содан кейін оларды шыны бетіне термоэлектронды вакуумдық доға (ТВА) арқылы жағады.



7 сурет- а) шағылмайтын беттегі интерференция; б) шағылмайтын нанобөлшектердің СЭМ кескіні

Бір қабатты шағылмайтын жабындардың кемшілігі- оларды тек аз өлшемді толқын ұзындығы мен түсу бұрыштары үшін пайдалануға болады.

*Көп қабатты шағылысуға қарсы жабындар.* Көп қабатты шағылмайтын жабындар алу үшін 4-8 қабатты біріктіріп жасайды. Мұндай конструкциялар спектрдің барлық көрінетін бөлігінде шағылысу кезінде төмен шығындарға қол жеткізуге мүмкіндік береді. Бірақ, көп қабатты жабындардың кемшіліктері бар, мысалы: кептіру және қымбат өндіріс, материалға қатты тәуелділік, жеке қабаттардың термиялық өңдеу барысында көлемінің өзгерісі. Көп қабатты жабындардың ең басты кемшіліктері-бұл материалдардың кебу уақытының ұзақтығы, диэлектрлік өткізгіштігі.

*Жұтылу жабындары.* Егер күн элементі беті шағылыспайтындай етіп жасау қажет болса, бірақ сәуленің сіңірілуі маңызды болмаған жағдайда вакуумды бүрку (PVD) әдісімен алынған титан нитридін және ниобий нитридін жұқа қабықшаларынан жасалған сіңіргіш беттер қолданылады[5].

## 1.5 Шағылмайтын кремний төсеніштерін алу технологиялары

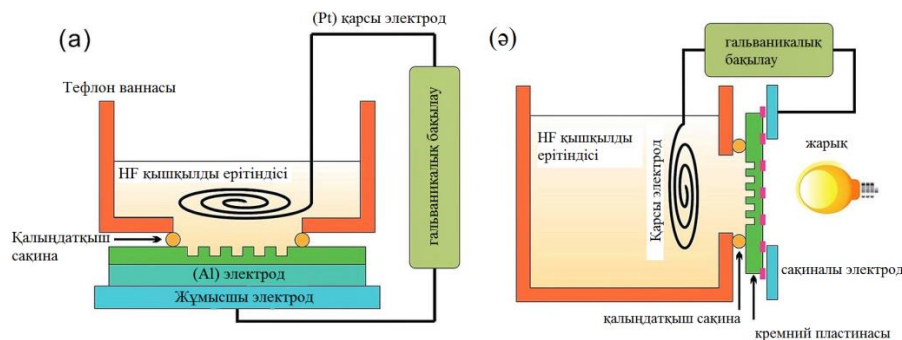
20 ғасырдың аяғында қара кремний материалдары табылғаннан бері тек соңғы 10 жылдан кейін қара кремний әртүрлі тәсілдермен алына басталды. Қара кремний ашылғаннан бері өндірістің кең таралған әдістеріне наносекундтық немесе фемтосекундтық лазерлік сәулелену, металл арқылы



химиялық жеміру (МАСЕ), реактивті ионды ою (RIE), құрғақ және ерітіндіде химиялық жеміру әдістері және плазмалық иммерсиялық иондық имплантация (РІИ), электрохимиялық жеміру, Фрай-Фартинг-Чен-Кембридж (FFC) әдісі жатады. Өндірістің әр әдісі беттік микро, наноқұрылымы бар қара кремний өндіруге мүмкіндік береді. Дегенмен, әртүрлі әдістер арқылы өңделген қара кремнийдің беткі құрылымы да әртүрлі болып келеді. Сонымен қатар, материал әртүрлі оптикалық және электрлік сипаттамаларға ие. Микро, наноөңдеу технологиясын таңдау материалдың өнімділігіне де әсер етеді.

*Жоғары жиілікті электрохимиялық кремнийді жеміру* алғаш рет шамамен бес онжылдық бұрын ашылған және кремний наноматериалдарының жаңа класын өндірудің негізі болған. Ол кеуекті кремний люминесценциясы ашылғаннан кейін танымал бола бастады. Бұл процесте электрохимиялық ұяшық анодына құрамында HF, H<sub>2</sub>O және этанол бар ерітіндіге батырылған кремний пластинасы байланады, ол 8 (а) суретте көрсетілген. HF ерітіндісі ол өңдеу кезінде түзілетін кремний оксидін жоюға жауап береді, H<sub>2</sub>O тотығу реакциясына қатысады және судағы HF концентрациясын, реакция жылдамдығын реттеу үшін қосылуы мүмкін. Этанол сонымен қатар кремнийдің беттік керілуін азайту және ылғалдануды жақсарту үшін қосылады, одан бөлек реакция кезінде пайда болған артық H<sub>2</sub> шығаруға және HF-ті кремний кеуектеріне енуіне көмектеседі.

Токтың тығыздығына сәйкес жемірілуді үш аймаққа бөлуге болады. Төмен ток тығыздығы аймағында жеміру реакциясы кремнийдің тотығуымен шектеледі, нәтижесінде кеуекті кремний пайда болады. Шағын ток аймағындағы жеміру негізінен ток тығыздығын, [HF], жемірілу уақытын және жарықтандыруды реттеу арқылы әртүрлі нәтижеге қол жеткізуге болады. Кремнийдің кеуектерінің өлшемдері ток тығыздығы жоғарылаған сайын немесе [HF] төмендеген сайын артады. Кеуектердің тереңдігі ою уақыты ұлғайған сайын артады. Орташа легирленген n-Si (n-типті кремний) қолданған кезде 8 (b) суреттегідей қосымша жарық жиі қолданылады, өйткені кеуектердің пайда болуы қараңғыда осы типтегі пластиналарды ою кезінде шектеуші фактор болып табылады. Қараңғыда 1% HF ерітіндісіндегі орташа легирленген p-Si (p-типті кремний) пластинасы үшін кеуекті кремний алу үшін максималды ток ~3мА\*см<sup>-2</sup> құрайды.

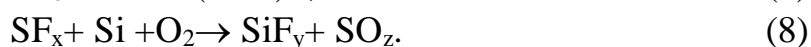
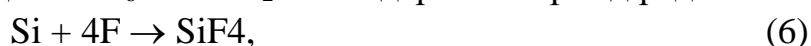


8 сурет- Электрохимиялық жоғары жиілікті жеміруге арналған эксперименттік қондырғылар: (а) p-Si; және (ә) n-Si [5]

Алынған кеуек морфологиясы пластинаның легирлену түріне және легірлеуші қоспаның концентрациясына да байланысты. Қарапайым тілмен айтқанда, p-Si үшін кеуек мөлшері легирлеу концентрациясы жоғарыласа 1-ден 100 нм-ге дейін артады, n-Si үшін ол 10 мкм-ден 10 нм-ге дейін азаяды.

Көптеген типтік зертханалық синтез әдістері үшін электрохимиялық жеміру кезінде параметрлерді реттеудің ең ыңғайлы және икемді түрі ток тығыздығы мен жеміру уақыты болып табылады. Тұрақты ток берілгенде, кремний пластинасының кеуектерінің өсуі өзгеріссіз қалады. Керісінше, ток тығыздығының және ұстау уақытының өзгеруі сатылы кеуекті құрылымдарды тудыруы мүмкін [6].

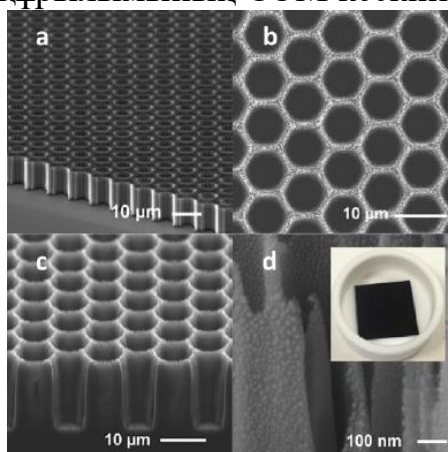
*BSi нанотекстурленген беттерін қалыптастыру үшін реактивті ионды жеміруді (RIE) қолдану туралы алғаш рет 1995 жылы Янсен және т.б. белгілі болды. Бұл әдісте анизотропты өңдеуге қол жеткізу үшін ионды-химиялық реакция қолданады. Қара кремнийді осы әдіспен жасау үшін кремний пластинасы алдымен вакуумдық камераға салынып, беттік пассивация қабатын қалыптастыру үшін коррозиялық газ жіберіледі. Бұл әдіс F және O радикалдарын генерациялау үшін SF<sub>6</sub> және O<sub>2</sub> газдарын пайдаланады. F кремнийді SiF<sub>x</sub> сияқты ұшпа өнімдерді қалыптастыру арқылы жеміреді. Бұл өнімдер, әсіресе SiF<sub>4</sub>, салқындатылған кремний субстратында SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> пассивті қабатын қалыптастыру үшін O- мен әрекеттеседі. Бұл пассивті қабат ішінара иондық атқылау арқылы жойылады, ал кремний қосымша F жеміруіне ұшырайды. Жеміру реакциясы экзотермиялық болып табылады және жаңа пассивация қабатының пайда болу мүмкіндігін азайтады, өйткені SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> қызған кезде десорбцияға бейім. Қалыптасқан кремний бағандарының бүйір қабырғалары иондармен әрекеттесуі мүмкін сондықтан ондағы пассивті қабат негізінен сақталып, әрі қарай жемірілудің алдын алады. Бұл жеміру әдісі бетті зақымдауы, ластауы мүмкін және жұқа құрылымды КЭ қалыптастыру қиын. (6)–(7) теңдеулер RIE әдісінің химиялық процесін SF<sub>6</sub> және O<sub>2</sub> мысалдарымен түсіндіреді:*



2013 жылы М.Стеглих және басқалар [7] 1Па және 4Па қысымында және 1:1 газ ортасында SF<sub>6</sub>:O<sub>2</sub> қатынасында индуктивті байланысқан плазмамен (ICP-RIE) реактивті ионды жеміру арқылы қара кремний өндірілді. Алдын ала химиялық өңдеуді немесе фотолитографияны қажет етпестен, 300-1000 нм қара кремний үлгілерінің орташа шағылысу коэффициенті 5% құрайды. 2014 жылы М.Стеглих және басқалар [8] қара кремний жасау үшін ICP-RIE әдісін қолданды. Жұтылу қабілеті 350-2000 нм толқын ұзындығында 99,5% және 1000-1250 нм толқын ұзындығында 99,8% құрады. ALD әдісімен қара кремний бетінде Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> қабаты пайда болған кезде, беттің сіңіру қабілетін жақсартуға болады. 2015 жылы Х. Савин және басқалар [9] қара кремнийді терең реактивті ионды жеміру әдісімен жасады. Сонымен қатар, беткі қалыңдығы 90нм Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пленкасын қолдану арқылы азайтылады. 300-

1000 нм қара кремнийдің орташа шағылысу коэффициенті шамамен 3% құрайды. 2016 жылы М. Юнтунен және т.б. [10] ICP-RIE әдісімен қалыңдығы 525 мкм болатын n типті жоғары дәрежелі кремний пластиналарынан қара кремний өндірілді. Қара кремний материалының шағылысу қабілеті әртүрлі бұрыштарда өлшенді. 350 нм-ден 1000 нм-ге дейінгі әртүрлі бұрыштардағы материалдың орташа шағылысу қабілеті 10% - дан төмен болды. 2018 жылы К. Исаков ғалымдармен [11] ICP-RIE технологиясын қолдана отырып, атом қабатында ниобий нитридін тұндыру үшін кең жолақты қара кремний өндірілді. Қара кремний  $T=-110^{\circ}\text{C}$  температурада  $\text{SF}_6$  және  $\text{O}_2$  газдарының қоспасымен кремний бетін жеміру арқылы жасалды. 1100-2500 нм спектрлік аймақта қалыңдығы 15 нм жабыны бар ниобий нитрид қабатының үлгісі 97-99% жарықты жоғары сіңіруіне қол жеткізілді.

Бірнеше жылдық технологиялық жетістіктерден кейін материалдың беттік морфологиясы және микронаноқұрылымдар ретсіз бір өлшемді құрылымдарға біртіндеп алмасты. Шағылысу қайталануының арқасында көп қабатты микронақұрылымдар жарықты сіңірудің жоғары өнімділігін көрсетеді. Соңғы уақытта тамаша сипаттамалары бар қара кремнийді өндіру үшін бірнеше реактивті ионды жеміру қолданылады. 2020 жылы З.Чжан және басқалар [12,13] материалдардың бетінде микро наноқұрылымдары бар және фототермиялық түрлендіру үшін қолдануға болатын реттелген құрылымы бар қара кремнийді жасаудың екі әдісін біріктірді. Кремний пластиналары алдымен ара ұясына ұқсайтын дұрыс микроқұрылымды алу үшін фоторезисті маскасында реактивті иондық жеміруге ұшырады. Содан кейін микроқұрылым материалы бетінде наноқұрылым жасау үшін  $\text{SF}_6$  және  $\text{O}_2$ -де плазмалық өңделген. Кейін, Au инфрақызыл толқындардың үзілуін күшейту үшін қара кремнийдің микро наноқұрылымына жағылады. Кәдімгі микронаноқұрылымы бар қара кремнийдің шағылысу коэффициенті сәйкесінше 200-1100 нм дейін және 1100-1700 нм дейін 1% және 5% құрайды. 9-суретте қара кремнийдің реттелген құрылымының СЭМ кескіні көрсетілген.



9 сурет- Қара кремнийдің микронаноқұрылымының СЭМ кескіні. (а) бірінші жеміруден кейін қара кремнийдің көлденең қимасы. (b) екінші жеміруден кейін қара кремнийдің үстіңгі көрінісі. (c) екінші жеміруден кейін қара кремнийдің көлденең қимасы. (d) Au тұндырудан кейінгі қара кремний.



Басқа әдістермен салыстырғанда, RIE әдісімен жасалған қара кремнийдің кең жолақты сіңіру жылдамдығы жоғары. Осы әдіспен жасалған қара кремнийдің көрінетін және жақын инфрақызыл толқын диапазонында шағылысу коэффициенті 5% - дан аз, бірақ қымбат жабдықтың қажеттілігіне байланысты құны бойынша кейбір кемшіліктері бар.

*Сұйық ортада жемірілу*- бұл беткі қабаты бұзылған материалды коррозиялық ерітіндіге батырып өңдейтін әдіс. Бұл тамаша селективтілігі бар таза химиялық жеміру. Пленка материалдың келесі қабатына зақым келтірместен жемірілген кезде процесс тоқтайды. Барлық жартылай өткізгіштердің изотроптылығына байланысты ойылған беттің көлденең ені пайда болған кеуектердің тереңдігіне сәйкес. Осы изотропияның арқасында қара кремний жемірілген кремний пластиналарында микропирамида пішінді ұсақ құрылымдар түзеді.

2017 жылы Z. Qi және басқалар [14] жұмыста қара кремний материалы ылғал жеміру әдісімен жасалған. Пирамида пішінді жемірілген кремний материалын NaOH, NaSiO<sub>3</sub> және изопропил спиртінің 80°C қоспасында 30 минут бойы үздіксіз өңдеумен дайындалды. Қара кремнийдің орташа сіңіру жылдамдығы 1000-нан 1600 нм-ге дейін 55% құрайды. 2018 жылы П.Агнихотри және басқалар. [15] қара кремний материалдарын сілтілі ерітіндіде химиялық өңдеу әдісімен жасады. Зерттеушілер 80°C температурада 10 минут бойы жылтыратылған р-пішінді кремний пластиналарын химиялық ою үшін KOH ерітіндісін пайдаланды. пластина ионсыздандырылған сумен жуылды және бетінде біркелкі және жоғары тығыздығы бар конустық микроқұрылымды жасауды аяқтау үшін кептірілді. Конустық микроқұрылымның арақатынасы 1.3, ал бүйір қабырға мен төбесі арасындағы бұрыш шамамен 55° құрайды. Бұл қара кремний материалдары 300-ден 2000 нм-ге дейінгі диапазонда 90% сіңіру қабілетіне ие.

Ерітіндіде жеміру әдісімен жасалған қара кремний үлкен өлшемді микроқұрылымға ие. Егер металл қабатының каталитикалық жемірілуі болмаса, РЭМ суреттерде ол әдетте пирамида тәрізді болады. Микроқұрылымның тереңдігі басқа әдістермен жасалған қара кремний сияқты үлкен емес. Сондықтан көрінетін жарық аймағында қара кремнийді сіңіруі легирлеусіз қолайлы емес. Дегенмен, қара кремнийді ерітіндіде жеміру арқылы жасау арзан және оңай әдіс болып табылады. Ерітіндіде химиялық өңдеу әдісімен жасалған бұл қара кремний өнеркәсіптік өндірісте ең озық өнеркәсіптік технология ретінде кеңінен қолданылады. Осы процесті одан әрі оңтайландыру және зерттеу арқылы осы әдіспен алынған қара кремнийдің сипаттамаларын жақсартуға болады.

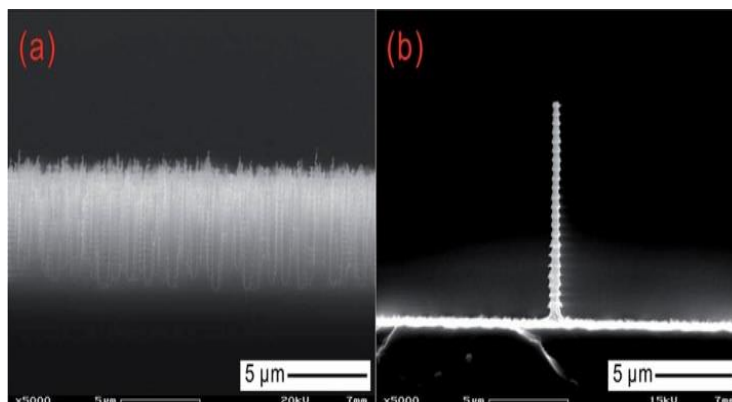
#### *Плазмалық иммерсиялық-иондық имплантациялы жемірілу*

РШ- жоғары вольтты импульстік тұрақты ток көзін немесе таза тұрақты ток көзін қолдана отырып, субстратқа плазмадағы жеделдетілген иондар енгізілетін беттік модификация әдісі. Плазмалық иммерсиялық иондық имплантация процесінде алдымен диссоциацияланған фтор тобы кремний субстратына енгізіліп, кремниймен әрекеттесіп, ұшпа SF<sub>4</sub> газын түзеді,

осылайша жеміру рөлін атқарады. Фтор молекулалары кремниймен реакцияға түспеуі үшін  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$  кремнийдің бетіне тұнып қалады. жоғары вольтты импульстік тұрақты ток әсерінен жеделдетілген жоғары энергия иондары кремний бетіне жағылған  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$ -мен соқтығысып, фтор топтарының кремниймен әрекеттесуін жеделдетеді. Жоғарыда аталған үш процестің бірлескен әрекеті кезінде кремний пластинасының бетінде ретсіз бөлінген микроқұрылымдар пайда болады.

Ю. Ся және оның әріптестері [16] Плазмалық иммерсиялық-иондық имплантациялы жемірілу көмегімен қара кремний жасап, рентгендік фотоэлектронды спектроскопияда қара кремний бетінің құрамын зерттеді. Нәтижелер материалдың беттік құрамының элементтері Si, C, O және F болып табылатынын және  $\text{SF}_6$  Мен  $\text{O}_2$  арасындағы газдардың әртүрлі қатынасында кеуекті, инелі әртүрлі беттік құрылым пайда болатынын көрсетеді. Қара кремнийдің микроқұрылымы кеуекті және ине тәрізді болған кезде, қара кремнийдің шағылысуы сәйкесінше 200-1100 нм кезінде 4,87% және 2,12% құрайды. Дж. Лим және т. б. [17] жоғары тиімді қара кремний жасау үшін плазмалық иммерсиялық иондық имплантация мен плазмалық құрғақ жеміруді біріктірді. P типті кремний субстраттары алдымен PN өтуін қалыптастыру үшін плазмалық иммерсиялық-иондық имплантациялы жемірілу процесі арқылы n-мен легирленген. РІІ  $\text{N}_2$  атмосферада жүргізілді. Екінші кезеңде  $\text{H}_2$  және Ag-да қара кремнийде наноқұрылым қалыптастырылды. Екі сатылы әдіспен жасалған қара кремний 300-ден 1100 нм-ге дейінгі диапазонда 1,8% өте төмен шағылыстыруға ие екені дәлелденді.

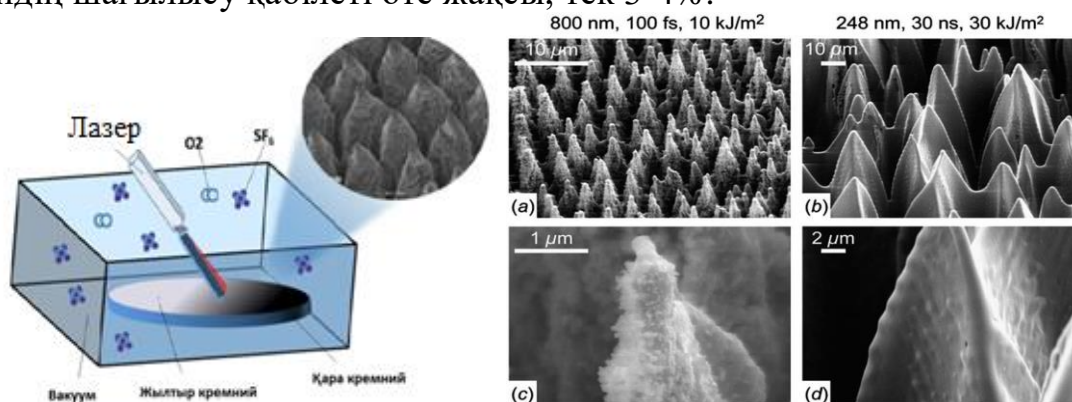
Сондай-ақ, Bosch процесі бар, онда  $\text{CF}_6$  және  $\text{C}_4\text{F}_8$  сәйкесінше жеміру және пассивация үшін реакция камерасына кезектесіп енгізіледі. Бұл процесті жүздеген, тіпті мыңдаған циклдарда қайталай отырып, кремний инесінің өте терең және тік құрылымын жасауға болатындығы 10 (a,b) суреттерде көрсетілген. Криогендік RIE алынған кремнийден айырмашылығы екі сатылы циклдік процесс кремний инелерінің бүйір қабырғаларында толқынды құрылымды тудырады, амплитудасы бірнеше жүз нанометр.



10 сурет- (a) РІІ процесі арқылы алынған BSi СЭМ кескіні; (b) толқынды бүйір қабырғасы бар Bosch технологиясымен жасалған жалғыз кремний "инесінің" СЭМ бейнесі.

*Лазерлік өңдеу.* Қара кремнийді лазерлік сәулелендіру - ең көп қолданылатын әдістердің бірі. Лазерлік импульстің ұзақтығына байланысты қара кремнийді алудың лазерлік сәулелену әдістерін фемтосекундтық лазерлік сәулелену және наносекундтық лазерлік сәулелену деп бөлуге болады. 11-суретте қара кремний жасау процесінде фемтосекундтық, наносекундтық лазерлік сәулелену принципі көрсетілген [6]. 1998 жылы профессор Э. Мазур және оның командасы кремнийдің бетін қатты SF<sub>6</sub> газымен сәулелендіру үшін фемтосекундтық лазерлерді қолдана отырып, қара кремний материалдарын жасады. SF<sub>6</sub> ортада фемтосекундтық лазермен кремний пластинасын сәулелендіру нәтижесінде биіктігі 50 мкм-ге дейін, ауданы ~6×10мкм<sup>2</sup> болатын, ұшы ~1 мкм-ге дейін жіңішкеретін конустық кремний шыбықтары алынды. Фемтосекундтық лазермен құрылымдалған кремний микроқұрылымы кристалды ядродан, ретсіз беткі қабаттан (қалыңдығы <1 мкм) тұрады. Және диаметрі 10-50нм кремний нанобөлшектерімен қапталған суреті 11(a) көрсетілген.

Соңғы онжылдықта лазерлік сәулелену арқылы Қара кремний алу әдісі одан әрі дамыды. Дегенмен, лазерлік сәулелену процесінің атмосферасы қара кремний жарығын, әсіресе сіңіру диапазонын сіңіру үшін өте маңызды фактор болып табылады. Күкірт элементінің қосылуының арқасында қара кремнийдің жарық сіңіру диапазоны күкірт бар атмосферада жақын инфрақызыл диапазонға дейін кеңейтілді. Көрінетін жарықта қара кремнийдің шағылысу қабілеті өте жақсы, тек 3-4%.

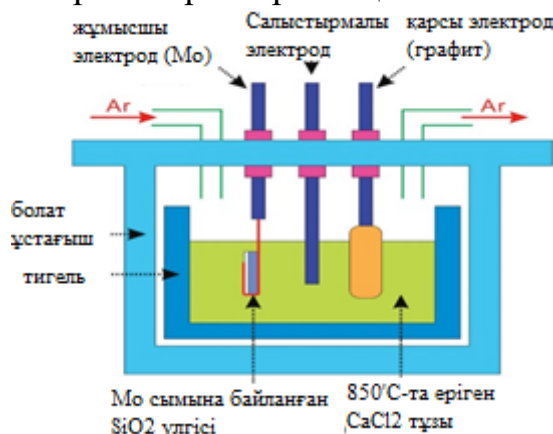


11 сурет- Фемтосекундтық немесе наносекундтық лазерлік сәулеленуді қолдана отырып, қара кремнийді өндіру принципі. SF<sub>6</sub> ортада лазермен өңделген кремний беттерінің СЭМ суреттері (a), (c) fs лазері; (b), (d) ns лазері.

#### *FFC-Кембридж процесі (Фрей-Фартинг-Чен-Кембридж)*

Кеуекті BSi FFC-Cambridge процесі арқылы да жасалуы мүмкін. Бұл процесті алғаш рет Чен, Фартинг және Фрей TiO<sub>2</sub>-ді балқытылған CaCl<sub>2</sub> тұзында T~850 °C температурада Ti электрохимиялық тотықсыздандыру үшін жасаған. Бұл қарапайым және үнемді тәсілді басқа металдардың оксидтерін Ti, Ta, Cr және Fe сияқты таза металдарға дейін тотықсыздандыру үшін де қолдануға болады. Бұл әдіс SiO<sub>2</sub>-ді кремнийге тікелей қалпына

келтіру үшін 12 суретте жасалынды. Қалыңдығы  $\sim 1$  мм  $\text{SiO}_2$  пластинасы Мо сымдарымен байланысып, катод түзіп, балқытылған  $\text{CaCl}_2$ -ге батырылды.  $\text{SiO}_2$  пластинасының беткі қабаты өткізгіш (Мо)– изолятор ( $\text{SiO}_2$ )– электролит ( $\text{CaCl}_2$ ) кернеуі ( $\sim -1$  В) берілгенде кремнийге дейін қалпына келтірілді. Процесс арқылы алынған  $\text{O}_2$ -аниондары  $\text{CaCl}_2$  арқылы диффузияланады, графит анодына жетеді, содан кейін  $\text{O}_2$ -де,  $\text{CO}$  және  $\text{CO}_2$  газдарында тотығады.  $\text{SiO}_2$ -ден оттегінің жойылуына байланысты катод жағынан тотықсыздандырылған кремний кеуекті құрылым қалыптасады, кремний сонымен қатар  $\sim 0,02$  Ом $\times$ см кедергісі бар осындай жоғары температурада өткізгіш болып табылады. Сондықтан балқытылған тұз кремнийдің кеуектеріне еніп, жаңа үш фаза түзеді өткізгіш (Si)- изолятор ( $\text{SiO}_2$ )- электролит ( $\text{CaCl}_2$ ). Электролизден кейін бір сағат ішінде қалыңдығы  $\sim 100$ - $200$  мкм, тазалығы 90% - дан асатын кеуекті кремний қабаты пайда болады. Осы құрылымдардың арасында бірнеше ондаған нанометрлік наноталшық қалыптасады. Кеуекті кремнийдің өлшенген шағылысу коэффициенті кремнийдің бүкіл сіңіру 400-1100 нм спектрі бойынша  $\sim 10\%$  құрайды, бұл оны кремний күн батареяларына қолайлығын арттырады.



12 сурет- BSi өндірісінің FFC процесінің эксперименттік қондырғысы.

FFC-Cambridge процесі-бұл үлкен масштабта сапалы қара кремний өндірудің арзан және қарапайым процесі. Бұл әдіс өте жан-жақты, оны металл парақтарға жұқа кремний пленкаларын жағу және нано сымдардың жеке бөлшектерін жасау үшін қолдануға болады. кеуекті BSi жасау үшін бұл әдіс материалдың аз шығынын қамтамасыз етеді. Алайда, бұл әдіс кремний пластинасын Мо және басқа металдармен ластануға бейім ететін жоғары температуралық процесс ( $\sim 850$  °C) болып табылады, ал жоғары температура күн батареяларының, әсіресе мультикристалды-Si-ден жасалған пластиналардың эффективтілігін нашарлатуы мүмкін.

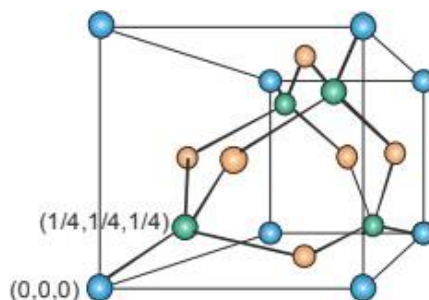
*Химиялық жеміру.* Химиялық жеміру әдісі кремний бетінде металл катализаторы арқылы жүзеге асырылатын дымқыл жеміру процесіне негізделген. Әдетте процесс бөлме температурасында жүзеге асырылады. Алғаш рет кеуекті кремний алу үшін 2000 жылы Ли Мен Бон ашты. Зерттеушілер қара кремнийді пластиналарды әртүрлі металдармен, көбінесе алтын мен күміспен жеміруарқылы жасайды. Жалпы, металл нанобөлшектері



бетті тазалап, тотықсыздандырғаннан кейін кремний бетінде әртүрлі жолдармен түзіледі. Содан кейін үлгі қышқыл ерітіндіге орналастырылады және материалдың бетінде металдың беткі нанобөлшектерінің каталитикалық әсерінен наноконустық құрылым пайда болады.

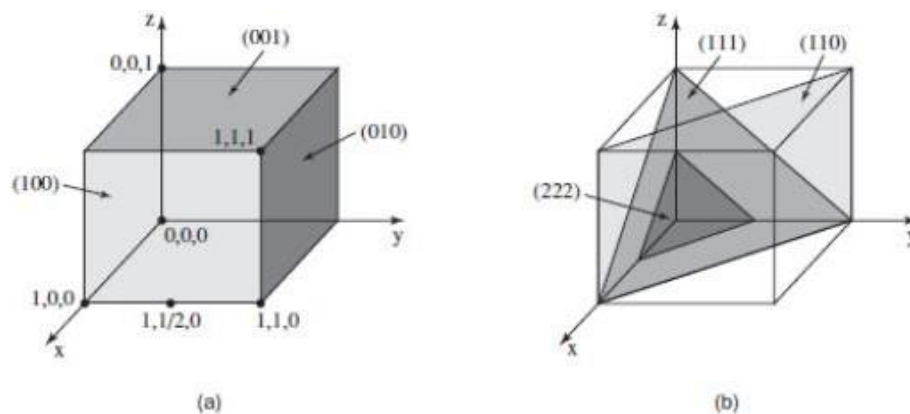
Жемруйдің қолайлығы бірнеше факторларға байланысты, мысалы, пластина кристалдарының бағыты, қолданылатын тотықтырғыш ерітіндісі, оның молярлық қатынасы, температурасы және металл пленканың түрі мен қалыңдығы. Пластиналық кристалдардың бағыты жеміру бағытын анықтайтын негізгі параметр ретінде анықталды, оның бағыты (100) индекстерінде басым болды [1]. Алайда, қышқыл мен тотықтырғыш арасындағы концентрация мен қатынас (әдетте  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) кеуектердің бағытын өзгертеді.

Кремний кристалы мезгіл-мезгіл орналасқан көптеген жалғыз кристалдардан тұрады. Бірлік кристалл-текше құрылым 13-суретте көрсетілген. Олардың орналасуы жемірілу механизмдеріне әсер етеді. Кремний атомдары бір-бірімен ковалентті байланысқан. Кремнийдің төрт валенттік электроны бар және көлемі бойынша әрбір кремний атомы көршілес төрт атоммен байланысады. Мысалы, кремний пластинасының бетінде  $z$  байланыстары үзілген, яғни олар басқа кремний атомдарымен байланыспаған. Осы үзілген байланыстардың кейбіреулері қаныққан болып, атмосферадағы оттегі, азот және т.б. сияқты атомдармен тұрақсыз байланыс түзеді.



13 сурет- Кремний кристалы  $(0,0,0)$  және  $(1/4, 1/4, 1/4)$  (ГЦК) құрылымы

Кремний атомдарының басқа маңызды сипаттамалары кристалдық құрылымдағы атомдардың ретіне (орналасуына) сәйкес келеді. X-y-z координациялық жүйесіне қатысты атомдардың орны Миллер индекстерімен жақсы сипатталады. Миллер индекстері-кристалдағы атом жазықтықтарының орналасуын сипаттайтын кристаллографиялық индекстер. Миллер индекстері 14 суретте жақшадағы сандармен ұсынылған. Мысалы, Миллер индексі (100) бірлік кристалындағы x осіне перпендикуляр жазықтықта орналасқан атомдардың орнын сипаттайды(3-сурет).

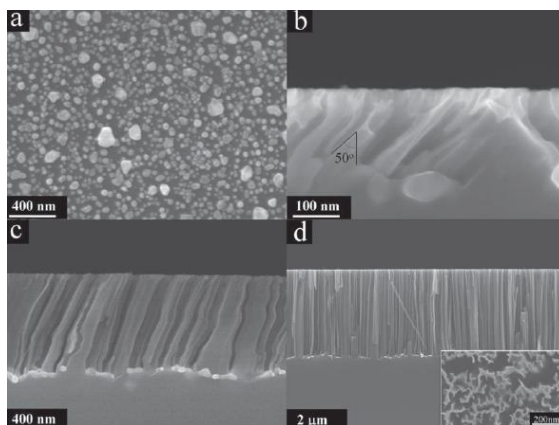


14 сурет- Текше құрылымдағы Миллер индекстері

Сондай-ақ, 14 (а) және 14(б) суреттерден (111) жазықтықтағы кремний атомдарының тығыздығы басқа жазықтықтарға (бағыттарға) қарағанда жоғары екенін көруге болады. Бұл факт кейбір жеміру процестері тудыратын жемірілу геометриясына тікелей байланысты. Металды жеміру изотропты деп ұсынылды және асыл металл әрқашан жемірілуді субстрат бетіне қатысты тік бағытта катализдейді. Алғашқы жылдары жүргізілген эксперименттер шын мәнінде субстраттарда (100) және (111) жеміру тік бағытта жүрді алайда кейінірек бұл (111) және (110) субстраттарда тік емес жемірілу жүретініне көз жеткізілді нәтижесінде көлбеу ою пайда болды [18]. Металды қолданатын тік емес химиялық жеміру кері байланыстың үзілу теориясына жатқызылды. Бетіндегі кремний атомының тотығуы немесе еруі үшін субстраттар беттік кері байланысты үзуі керек. Неғұрлым күшті кері байланыс болса, бетті жою қиынырақ. Бетіндегі кремний атомының кері байланысының саны субстраттың кристаллографиялық бағытымен анықталады. Субстрат бетіндегі әрбір атомның (100) екі кері байланысы бар, ал (110) немесе (111) атомның бетінде үш кері байланыс бар. Кері байланыстың әр түрлі беріктігіне байланысты беткі жазықтықтағы Si атомы (100) оңай жойылады және жеміру негізінен  $\langle 100 \rangle$  бағыттарында жүреді. Алайда анизотропияның әсері кремний субстратының жемірілу жылдамдығына тәуелді. Huang және т. б. бір ретті жеміру әдісін қолданған кезде бірдей ортада жемірілген (110) кремний пластиналары  $\langle 100 \rangle$  бағытындағыдай жүргізілгені анықталды.

Тотықтырғыш концентрациясын өзгерту арқылы анизотропияны азайтуға немесе жоюға болады, дегенмен кремнийді металмен химиялық өңдеу табиғаты бойынша анизотропты болып табылады. Кері байланыс күші әлсіреген жағдайда анизотропияны азайтуға болады. Процесс кезінде сілтілік ерітіндідегі кремнийге тотықтырғыштың қосуы анизотропияны төмендетуі мүмкін. Кремний (100) субстраттарына тән дөңес құрылымдар, сілтілі ерітіндіде өңделгенде беті салыстырмалы түрде тегіс болды. тотықтырғыш қосылған si беттік атомдарының үзілген байланыстарының саны –Н-ден –ОН дейін өзгерді, беттік байланыстарды -ОН тиімді төмендетеді деп болжам жасалды, тиісінше, анизотропияны азайтады. Бұл тәсіл химиялық әдіске

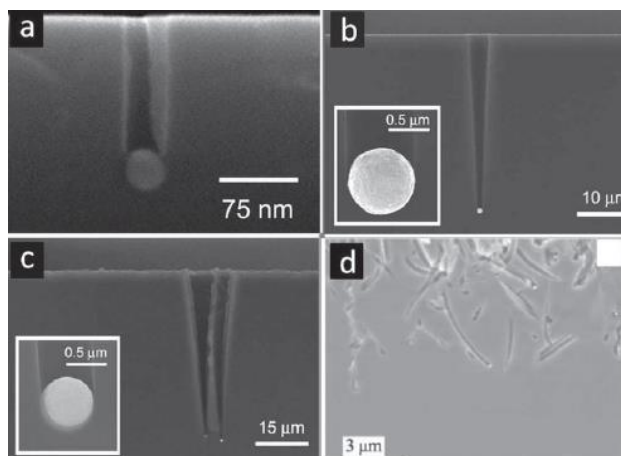
қолданылды (100) Si-ден басқа материалдар үшін металдарды қолдана отырып жеміру барысында. Субстрат (111) оқшауланған Ag бөлшектері ерітінділерде әртүрлі концентрациялары бар HF және H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-мен реакцияға түседі. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2мкм концентрациясы кезінде 100 бағытында, 20 мкм-де [111] көлбеу болып өзгерді, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> концентрациясы 100 мкм-ден асқанда вертикал бағытта жемірілген СЭМ бейнесі 15 суретте бейнеленген.



15 сурет- а) СЭМ-кремний (111) субстратының Ag жемірілген көлденең қимасының суреттері: а) HF (5,6 мкм) және b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2 мкм), с) (20 мкм) және d) (100 мкм) тұратын ерітінді. (d) суретте үлгінің беттік СЭМ суреті [ 18 ]

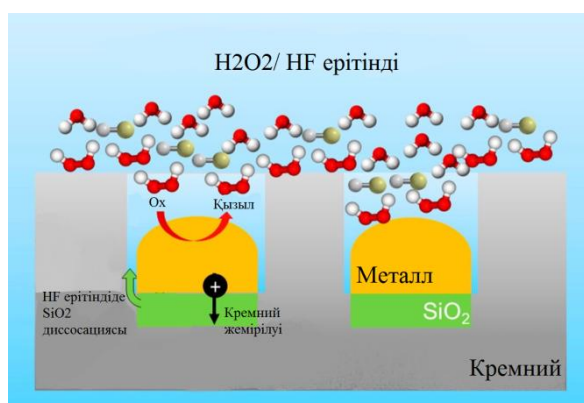
Кремнийді HF және асыл металдармен катализделген тотықтырғыштың қатысуымен әр түрлі морфологиясы бар микро, наноқұрылымды беттер түзуге болады. Асыл металдар үшін алтын (Au) және күміс (Ag) ең ықтимал элементтер болып табылады, өйткені оларды вакуумда субстрат бетіне әртүрлі тәсілдермен жағуға болады, яғни термиялық булану, бүрку және электронды-сәулелік булану арқылы немесе ерітіндіде химиялық тұндыру және электронды тұндыру әдісімен.

(Au)-ға қарағанда (Ag) пайдаланған Si үшін тиімдірек. Ғалымдармен жүргізілген зерттеулер нәтижесінде 16-суретте алтынмен өңделген кремний пластинасының кеуектері теріс пирамира тәрізді құрылымды қалыптастырады. Пирамидалар материал бетінде ені ұзын болса, ішкі қуысында өте аз ол түске фотондардың сіңірілуін тежейді, ал күміс тұздарын пайдаланып жемірілген кремний субстраттарында бір өлшемді түзу цилиндр пішінді нанокеуектер алынды. Олар  $\lambda$  ұзындықпен түскен күн сәулесін бірнеше рет сындырып, біркелкі жұтады. Және жұтылу тиімділігі жағынан Au-нан тиімді[1].



16 сурет- a) Ag; b) Au жемірілген пластина морфологиясы. c) Au кеуектерінің нанокұрылымының үлкейтілген кескіні; d) Au нанодендриттерінің беттік бейнесі[1]

*Жемірілу механизмдері.* Тұндыру кезінде  $\text{AgNO}_3$  немесе  $\text{HAuCl}_4$  сияқты Au немесе Ag иондары бар қосылыс  $\text{HF-H}_2\text{O}_2$  ерітіндісіне қосылады. Кремний субстратына жабысып, асыл металл иондары кремнийдің валенттік аймағынан электрондарды алады және нанобөлшектерге айналатын бөлшек ядроларын түзеді. Бұл иондар 17 суретте кремнийдің астында тесіктер жасап, Si немесе  $\text{SiO}_2$ -ге дейін тотығуды тудырады, содан кейін олар HF арқылы жойылады. Металл бөлшектерінің астында кремний оксидінің үздіксіз түзілуі және HF көмегімен тиісті түрде жою нәтижесінде металл бөлшектері кремнийге батырылып, кеуекті құрылымдар түзіледі. Бұл тесіктердің тереңдігі жеміру уақытына пропорционалды. Қажетті беткі құрылымдар жасалғаннан кейін, металл нанобөлшектерді басқа ерітінді көмегімен алынып тастайды, мысалы  $\text{HNO}_3$ , содан кейін қайта тазарту процесінен өтеді.



17 сурет- Металл иондары арқылы химиялық жемірілу

Химиялық жеміру реакциялары анодты Si-ді HF ерітіндіде жеміруге немесе  $\text{HF/HNO}_3$  ерітіндіде бояуға ұқсас жүреді.  $\text{H}_2\text{O}_2$  тотығады.

Катодты реакция:

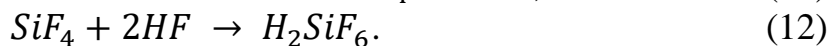
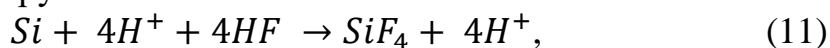


Анодты реакция:

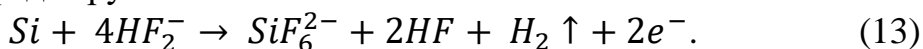




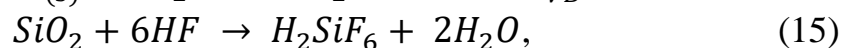
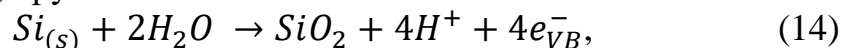
Кремнийдің тікелей еруі:



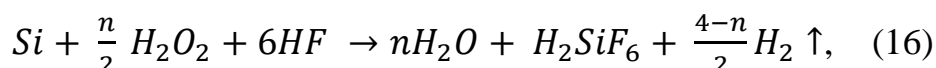
Екі валентті күйде еруі:



Si оксидінің түзілуі, еруі:



Шарты және басқалар кремнийді еріту үшін металдарды қолдану арқылы жемірудің екі валентті және төрт валентті аралас реакциясын ұсынды [18]:



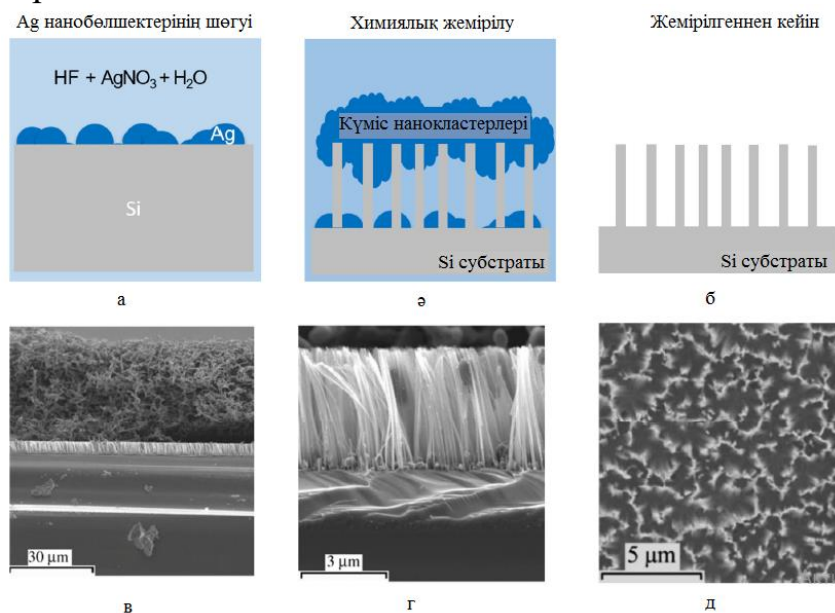
Олар  $\rho \approx 80\%$  кезінде жемірәлу жылдамдығы максимумға жетеді деп қарастырды.  $\rho$  мына формула бойынша табылады:

$$\frac{HF}{([HF]+[H_2O_2])}, \quad (17)$$

Сонда жоғарыда келтірілген тотығу-тотықсыздану реакциялары үшін  $\rho \approx 80\%$  кезінде  $n$  мәні 3-ке тең болады.

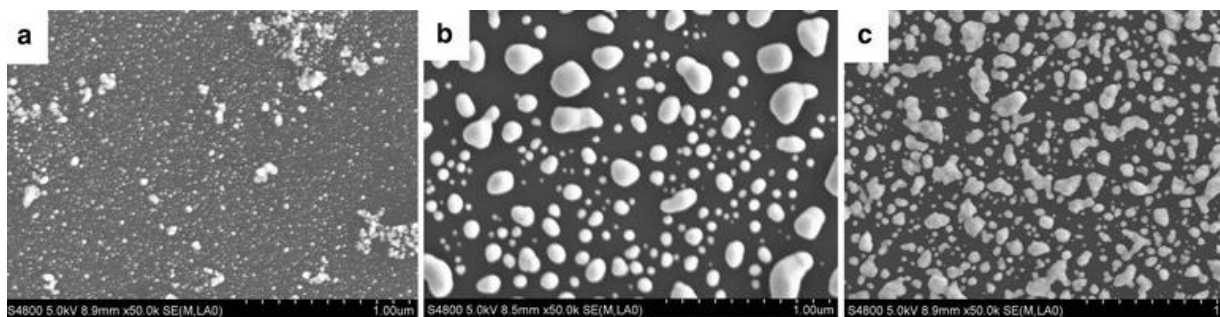
AgNO<sub>3</sub> тотықтырғыш ретінде әрекет етеді. Өлшемдері мен тығыздығы күміс нитратының ерітіндісіндегі өлшемдеріне сәйкес келетін Ag нанобөлшектері Si бетінде тұнбаға түседі, бұл ою процесінің ығысуына әкеледі. Ag нанобөлшектері, ерітіндіде түзілген, Si нанобөлшектеріне қарағанда электртерістігі жоғары және соның әсерінен субстратта кеуектер пайда болады. Ол NO радикалының болуына байланысты тотығады. Селективті тотығу процесі Ag NPS/Si (кремний нанокеуектері) бетінде пайда болады, нәтижесінде металл NPS астында SiO<sub>2</sub> пайда болады. Бұл процестің жанама өнімі ретінде 18(b) суретте көрсетілгендей, жаңа ғана жемірілген Si кеуектерінде Ag-дендриттер түзіледі. Ag-дендриттері Si кеуектерінде қалыңдығы бірнеше микрон (шамамен 40 мкм) болатын тығыз торды құрайды. СЭМ көлденең қимада 18(d) суретте көрсетілгендей. Ақырында, күміс дендриттердің артық мөлшері азот қышқылымен 18 (c) суретте таңдамалы жеміріледі және Si кеуектерінің тік матрицасы келесідей 18e суретте көлденең қимасының СЭМ көрсетілген, HF/AgNO<sub>3</sub> 4,6/0,02M концентрациясы бар ерітіндісін қолдану арқылы 30 минут ішінде алынған әдеттегі Si кеукті құрылымының көлденең қимасы көрсетілген. (111) p-Si субстратының кристалдық қасиеттерін сақтай отырып, ұзындығы шамамен 4μm Si нанобөлшектері алынды. Бір сатылы жолмен алынған нанобөлшектердің орташа диаметрі шамамен 70 нм-ден 20 нм - ге дейін болды, ал әдеттегідей күміс тұзын қолданғанда, шамамен 60 нм-ден 140 нм-ге дейін болады. Жоғарыда айтылғандай, нанокеуектердің ұзындығын жеміру уақытына қарай бірнеше жүз нм-ден бірнеше ондаған микронға дейін

ұзартуға болады, нәтижесінде арақатынасы 200-ден жоғары нанокұрылымдарды алуға болады [2]. Селективті химиялық жеміру көмегімен күміс тұздарын алудың бұл бір сатылы процесі жылдам және күрделі тазалауды қажет етпейді және басқа химиялық жеміру процесстеріне қарағанда арзанырақ.



18 сурет- Күміс тұзын қолданатын бір сатылы химиялық жеміру процесі. (а) HF/AgNO<sub>3</sub> ерітіндісінен сі бетіне Ag тұндыру, (б) Ag және Si кеуекті құрылым түзілуі, (б) азот қышқылымен Ag бөлшектерін жою. 30 минут ішінде HF/AgNO<sub>3</sub> көмегімен р-типті Si (111) қолданылған селективті химиялық жеміру, (в) және (г) Ag дендриттерінің түзілуі кезінде және жойылғаннан кейін. (д) СЭМ-HF/KAuCl<sub>4</sub> синтезінен алынған сурет [2].

Металл арқылы химиялық жеміру кезінде Si құрылымдарының морфологиясын оңай өзгертуге болады. Ag электрохимиялық потенциалы кремний төсеніші кеуектеріне қарағанда оң [19]. Теріс зарядталған иондар Ag<sup>+</sup>-нан кремний валенттік аймағына өтеді. Жеміру уақыты өскен сайын Ag бөлшектерінің көлемі салыстырмалы түрде бірнеше есе өсті. 19 суретте Ag бөлшектері анық көрінеді. 19(а) ерітіндіде 40с ұсталған Ag сирек таралады және кремний бетінде аз ғана шөгінді, 19(б) шамадан тыс реакция Ag бөлшектері бір-біріне жабысатын күйге әкеледі. 60с өңделген кремний бетінің жартысынан көбін күміс нитарты жабады және бөлшектер арасында тиісті бос орындар болмай барлығы пластинаның жартысына дейін қалыптасады. 19(с) суреттен СЭМ күмістеу уақыты ұлғайған сайын (80с) екі бөлшектің арасында тар кеңістік пайда болатынын көруге болады.

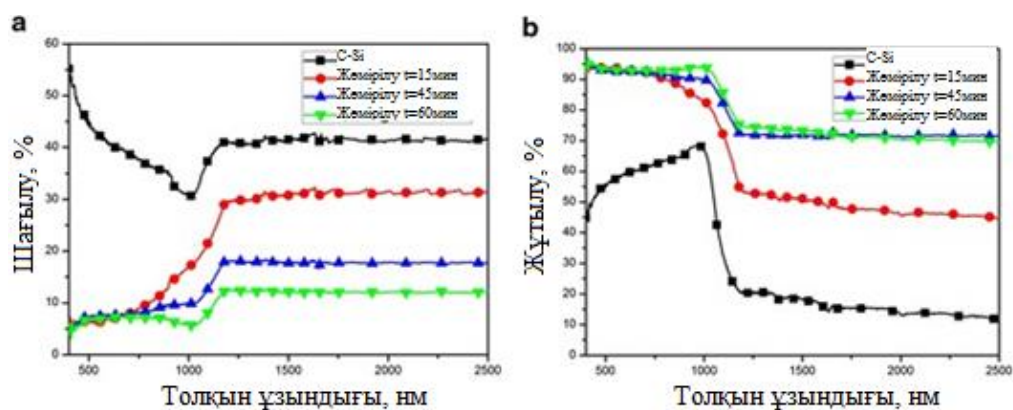


19 сурет- Әр түрлі уақытта жемірілген кремний бетіне тұндырылған Ag бөлшектері: а) 40 с; б) 60 с; в) 80 с.[19].

Температура жемірілуде маңызды рөл атқарады. Шынында да, бірдей ерітіндіні ескере отырып, бұл бөлме температурасында (100) және жоғары температурада (110) жеміруге болады[18]. Температураны бақылау сонымен қатар жемірілу жылдамдығын төмендету үшін қолданылады, материалдың бүйірлік бөлігін ғана жеміру  $0^{\circ}\text{C}$  шамасында орындалды ол химиялық суық синтез деп кейбір жұмыстарда жарияланған, ал басқа жұмыстарда зигзаг құрылым қалыптастыру үшін  $55^{\circ}\text{C}$ -тан жоғары температура қолданылған.

Белгілі болғандай, кеуектің құрылымы металл түріне де байланысты болады. Байланыстырылған металл пленкалардың орнына оқшауланған металл бөлшектерін қолдана отырып, бірдей жеміру жағдайында бірнеше эксперименттер жүргізілді.

Әртүрлі уақытта өңделген Si пластиналарының оптикалық қасиеттері 20- суретте зерттелді. Бұл кәдімгі C-Si-мен салыстырғанда қара кремний толқын ұзындығының барлық диапазонында 400-ден 2500 нм-ге дейін жарық сіңіруді едәуір арттыратынын анық көрсетеді. 60 минут ішінде өңделген үлгінің ең жоғары сіңуі бар-жақын IR диапазонында 95% дейін (800-ден 2500 нм-ге дейін) және бұл үлгінің орташа сіңуі 400-ден 2500 нм-ге дейінгі толқын ұзындығы диапазонында 91% жетеді. Мұндай жоғары сіңіру негізінен кремний нанокеуек массивтері арасындағы жарықтың бірнеше рет шағылысуына байланысты, бұл жарық жолын және фотонды ұстау коэффициентін арттырады. 4b суретте сіңіру спектрлері көрсетілген, нанокұрылымды үлгілердің инфрақызыл жолақтың қисықтарында жоғары жұтылуы байқалады. Толқын ұзындығының 400-ден 2500 нм-ге дейінгі диапазонында сіңірудің бұл ұлғаюын нанокұрылымды кремний массивтерінен шағылысу уақытының ұлғаюымен түсіндіруге болады.

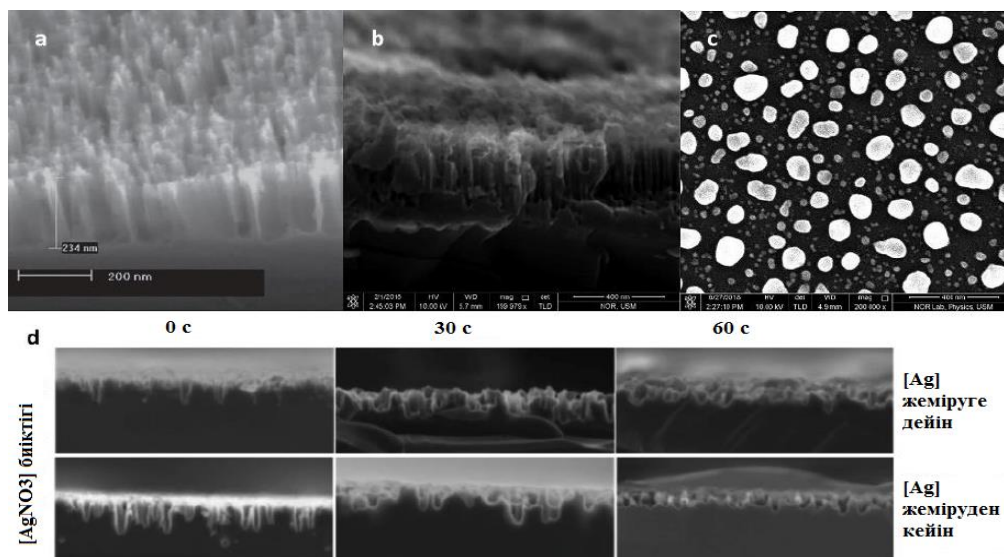


20 сурет- Әр түрлі жеміру уақытымен жасалған C-Si және қара кремнийдің а) шағылысуы және б) сіңуі.

Ю. Лю және басқалар[16] шағылмайтын қара кремний өндірді. Асыл металдардың беттік нанобөлшектері алдымен термиялық булану арқылы түзіледі. Үлгіні жемірген ерітіндіге бірнеше минут батырғаннан кейін кремний төсенішінде наноконус құрылымы жасалады. Өндірілген қара кремнийдің шағылысу қабілеті 300-ден 1000 нм - ге дейін және шамамен 8% құрады.

Н. Нур және басқалар [20] асыл металл нанобөлшектерін қалыптастыру үшін ерітіндіге кремнийді салғаннан кейін термиялық өңдеу әдісін қолданды. Өндіріс әдісі ретінде күміспен жеміру қолданылды. Зерттеушілер күйдіру температурасының беткі морфологияға және материалдың оптикалық қасиеттеріне әсерін зерттеді. Кремний пластинасындағы монокристалды кремний парағынан табиғи оксидті алып тастағаннан кейін, қалыңдығы 15 нм Ag пленкасы радиожиілікті бүрку арқылы пайда болды. 21b, c суреттері жабын қалыптасқаннан кейін термиялық өңдеу әдісін қолдана отырып, РЭМ әдісімен алынған қара кремнийдің көлденең қимасы мен жоғарғы көрінісін көрсетеді. Күміс нанобөлшектері азот ортасында 40 минут ішінде 200, 230 және 260 °C температурада ыстық күйдіру арқылы пайда болды. Ақырында, қара кремний үлгіні тотықтырғыш ерітіндіге салу арқылы дайындалды. Қара кремнийдің шағылысу коэффициенті 230°C температурада күйдірілген үлгінің 600 нм толқын ұзындығында небәрі 3% құрады.





21 сурет- ( а ) термиялық булану әдісі. ( b, c ) асыл металл нанобөлшектерін қалыптастыру үшін жабынды қолданғаннан кейін термиялық өңдеу әдісін қолдану. ( d ) жоғары концентрациясы бар Ag + ерітіндісінде әр түрлі жемірілу уақыты.

Ю. Су және басқалар. Алғаш рет кремний пластиналарының бетінде микро кеуекті құрылымдарды қалыптастыру үшін сілтілі ерітінді қолданды. Үлгі жеміру қоспасының ерітіндісіне қыздырусыз 8 минутқа батырылды. Алтын нанобөлшектері пайда болғаннан кейін, ерітінді бетінде микрокеуекті құрылымды қалыптастыру үшін одан әрі жеміруге ұшырады. 200-ден 1000 нм-ге дейінгі толқын ұзындығында жарықты жұту дәрежесі шамамен 85% құрады.

2016 жылы Х. Чжун және басқалар тікелей химиялық жемірілу әдісімен кремний пластиналарын өңдеді, сіңіру қабілеті 400-ден 1100 нм-ге дейінгі жолақта 95% - ға жететін материал алынды [22].

Бағалы металдардан, күмістен және алтыннан басқа, химиялық жеміру үшін мыс пен никельді қолдануға болады. Күміс және алтынмен салыстырғанда арзан және қол жетімді. Мыстың артықшылықтарының арқасында мыс қара кремнийді өнеркәсіптік өндірісте қолданудың үлкен перспективасына ие. Ылғалды химиялық жемірумен салыстырғанда, мыспен химиялық жеміру әдісімен жасалған қара кремний жоғары оптикалық сіңіру өнімділігіне ие. Б. Ли және басқалар [21] 2020 жылы қара кремний жасау үшін Си көмегімен химиялық жеміруді қолданды. Алдымен Си бөлшектері  $\text{CuCl}_2$  және HF көмегімен тазартылған кремний пластинасына тұндырылды. Содан кейін қара кремний HF,  $\text{H}_2\text{O}_2$  және  $\text{H}_2\text{O}$  ерітіндісінде ұсталды. Автор 100 Вт ультрафиолет шамымен Си сәулелендіріп, қара кремнийін жасау процесін жеделдетті. Әр түрлі жарық жағдайларында алынған қара кремнийді салыстыра отырып, ультракүлгін шамның ортасында дайындалған қара кремнийдің микро кеуектері үлкен және жарық сіңіргіштігі жақсы деген тұжырымға келді. Қара кремний материалдарын жасау үшін никельмен химиялық жеміруді де қолдануға болады. Зерттеушілер әртүрлі жеміру

уақыты, әртүрлі ультракүлгін сәулелермен жарықтандыру және әртүрлі ерітінді арақатынасы сияқты факторларды зерттеу арқылы процестің қадамдарын оңтайландырды.

Қорытындылай келе, металдарды химиялық жеміру-бұл қарапайым, жылдам, арзан және әмбебап, жабдыққа қойылатын минималды талаптары бар нанокұрылымдардың кең спектрін алу процесі. Алынған кремний беттерінің морфологиясын процестің параметрлерін өзгерту арқылы басқаруға болады, мысалы, субстратты асыл металдардың нанобөлшектерімен жабу мөлшері, пішіні, ерітіндідегі элементтер концентрациясы және ұстау уақыты. Бұл әдісті c-Si, mc-Si және аморфты кремнийге (a-Si) қолдануға болады, сондай-ақ GaAs, GaN және SiC сияқты басқа материалдарға. Алынған қара кремний жақсы оптикалық қасиеттерге ие.

### 1.6 Өндеу әдістерін салыстыру.

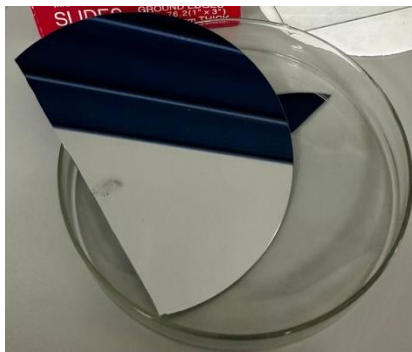
Өндеу түрлеріне байланысты алынған төсеніш морфологиясы әртүрлі болады. Оны қосымшадағы 1 суреттен көруге болады. 1(a, a') суретте фемтосекундтық лазерлік сәулелену әдісімен жасалған B-Si СЭМ және оптикалық сипаттамаларын көрсетеді. Оптикалық сипаттамаларға сәйкес сәуле жұтылуы 2500 нм дейін болатын лазерлік сәулелену әдісінің артықшылықтарын айқын көрсетеді. Жүргезілетін технологиялық процестер саны аз болуы лазерлік сәулелену әдісінің артықшылығы болып табылады. Дегенмен, қара кремнийді өндіруге арналған фемтосекундтық лазерлік сәулелену әдісі жүйесі өте қымбат, бұл әдіс қара кремнийді жаппай көп мөлшерде өндіруге үлкен кедергі болып табылады. 1(b, b') сурет химиялық жеміру әдісімен алынған B-si СЭМ және жарық жұтуын көрсетеді. Химиялық жеміру әдісінің артықшылығы- баға мен жоғары эффективті өнім. Бұл әдіс қара кремнийдің нанокұрылымын металл нанобөлшектерін тұндырудың әртүрлі әдістері мен әр түрлі жеміру ерітінділері арқылы бақылауды жүзеге асыруға мүмкіндік береді. 1(c, c') суретте RIE алынған B-Si СЭМ және сәуле жұтылуын көрсетеді. Жылтыратылған кремнийдің сіңу жылдамдығымен салыстырғанда, RIE әдісімен жемірілген кремнийдің толқын ұзындығы 200-1000нм аралықта жоғары. 1(d,d') суретте Au нанобөлшектерімен химиялық жеміру әдісімен алынған қара кремнийдің СЭМ және оптикалық сипаттамалары. Ерітіндіде химиялық жеміру әдісі арзан өндіріс әдісі болып табылады. Пирамидалық микроқұрылым-бұл әдістің ерекшеліктерінің бірі. Дәл осы микроқұрылымның арқасында бұл қара кремнийдің оптикалық сипаттамалары әлдеқайда жоғары. 1(e) суретте PIII арқылы өңделген B-Si СЭМ морфологиясы көрсетілген. 300-ден 1100 нм-ге дейінгі толқын ұзындығы диапазонында шағылысу көрсеткіші аз. Дегенмен, одан да маңыздысы, бұл оптикалық жұтуды еселеу үшін қара кремнийге қоспа элементтерін енгізуге мүмкіндік беретін әдіс. Электрохимиялық әдістің артықшылықтары-бұл салыстырмалы түрде қарапайым және құрамында улы немесе аса қышқыл химиялық заттар жоқ.

## 2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

### *Si төсеніштерін тазалау сатылары*

Біздің тәжірибелік жұмыс екі кезеңнен тұрады. Бірінші кезеңде күміс нитридiнiң нанобөлшектерi төсенiш бетiне шөгедi, ал екiншi кезеңде осы төсенiш қышқыл ерiтiндiге жүктелiп, жемiрiлу процессi жүредi.

Төсенiш ретiнде 22-суретте көрсетiлген бетi жылтыратылған р-типтi,  $R=10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  кедергiсi бар жартылай өткiзгiш кремний пластиналарын қолдандық.



22 сурет- р-типтi бетi жылтыратылған Si пластинасы

Кремний төсенiштерiн өңдеу үшiн 24-суреттегiдей ең алдымен бiрнеше тазалау этаптарынан өткiзу қажет. Бiрiншi «хромпик» ертiтiндiсiнде материал бетiндегi май қалдықтарын қосымша тотықтандыру және кейбiр бейорганикалық заттарды ерiту үшiн тазалаймыз. «Хромпик» ертiндiсi 1 л концентрленген күкiрт қышқылына ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 50 г калий бихромат ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) қосу арқылы жасалады. Осы ертiндiде Si пластиналарын  $68\text{-}70^\circ\text{C}$ -та  $t=15\text{-}30$  мин ұстадық. Кейiн дистилденген суда 1-2 мин шайып, 10мин дистилденген суда ультрадыбысты тазалау жүргiздiк. Бөлме температурасында дистилденген суда 1-2 мин пластиналарды шайылып, кептiру пешiне жiберiлдi. Тазартылған кремний пластиналарын жуушы ертiндiде қайнатамыз. Ол үшiн 12,5 мл сутегiнiң асқын тотығы ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) және 12,5 мл аммиак ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), 50 мл ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ертiндi дайындап аламыз. Осы ертiндiде үлгiлердi 15 мин  $80^\circ\text{C}$  ыстық плитkada ұстап тұрамыз. Тотықтырғыш ертiндiде ұсталған Si үлгiлер 1-2 мин дистилденген суда шайылып, кептiрiлдi. Бiрнеше сатылы тазалаудан кейiн мiнсiз, жылтыр, аса таза кремний пластиналары алынды. Кремний пластиналары аса таза болуы ең маңызды талап, себебi таза емес бетке химиялық жемiрудiң бiрiншi кезеңiнде күміс нанокластерлерi төсенiш бетiне отырмай қалады.

*Селективтi химиялық жемiру әдiсiмен кремнийдiң нанотекстурленген бетiн алу*

Селективтi химиялық жемiру әдiсi кремний бетiне металл катализаторы арқылы ылғал жемiру процесiне негiзделген. Әдетте процесс бөлме температурасында жүзеге асырылады. Бұл әдiс арқылы тегiс құрылымды, жоғары тығыздықпен орналасқан кремний нанокеуектерiн алуға мүмкiндiк

береді. Антишағылдырушы нанотекстурленген кремний жасауда екі сатыдан тұратын химиялық өңдеу жүргізіледі.

Кремний пластинасын жеміру үшін  $\text{AgNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  ерітіндісінің  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  1:4 қатынасы және  $\text{AgNO}_3$ -4мМ, 6мМ, 8мМ, 10мМ концентрацияларын қолдануға болады. Жоғарыда, әдеби шолуда айтылғандай  $\text{AgNO}_3$ -нің ерітіндідегі концентрациясына байланысты жемірілген кремний субстратында қалыптасқан күміс нитраты нанокластерлерінің морфологиясы әртүрлі болады. Сондықтан ең оңтайлы жеміру механизмдерін зерттеп мен эксперименттік жұмысымда  $\text{AgNO}_3$  8мМ қолдандым.

1-кезең.  $\text{AgNO}_3$ -8мМ және  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  1:4 қатынасында алып  $\text{AgNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  ерітіндісін дайындап алдық. Осы ерітіндіде кремний төсеніштерін  $t=10\text{c}$  ұстадық. Нәтижесінде кремний төсенішінің бетінде Ag нанобөлшектері қалыптасты. Реакциядан кейін кремний пластинасы беті сары-сұр түске өзгереді оны 23-суреттен көруге болады.



23 сурет- Ag нанобөлшектерінің төсеніш бетінде қалыптасуы

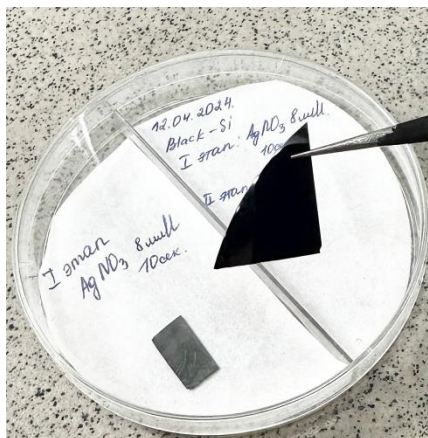
2-кезең.  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  ерітіндісінің 1:2:10 көлемдік қатынасында 1 кезеңде алынған кремний төсеніштерін жеміру процессі жүрді. Әртүрлі  $t=40\text{c}$ ,  $60\text{c}$ ,  $120\text{c}$  уақыт аралығында фторсутек қышқылды ерітіндісінде Si пластиналарының бетін жемірдік. Әрі қарай селективті химиялық жеміру процессі 24 суреттегі кезеңдер бойынша орындалды.



24 сурет- Химиялық жемірілу процессінің 2 кезеңінің жүру механизмі



Жеміру процессінен өткен пластиналарды дестилденген суда шайып,  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2$  1:1 концентрациясында дайындалған сұйықтықта Ag нанобөлшектерінің қалдықтарын Si төсеніш бетінен алу үшін осы ерітіндіде үлгілерді  $t=10$  мин ұстадық. Ерітіндіден төсеніштерді дестилденген сумен тазалап, кептіру пешіне салдық. Тәжірибе нәтижесінде 25 суреттегі шағылмайтын қара бетті, селективті нанотекстурленген Si пластиналары алынды.

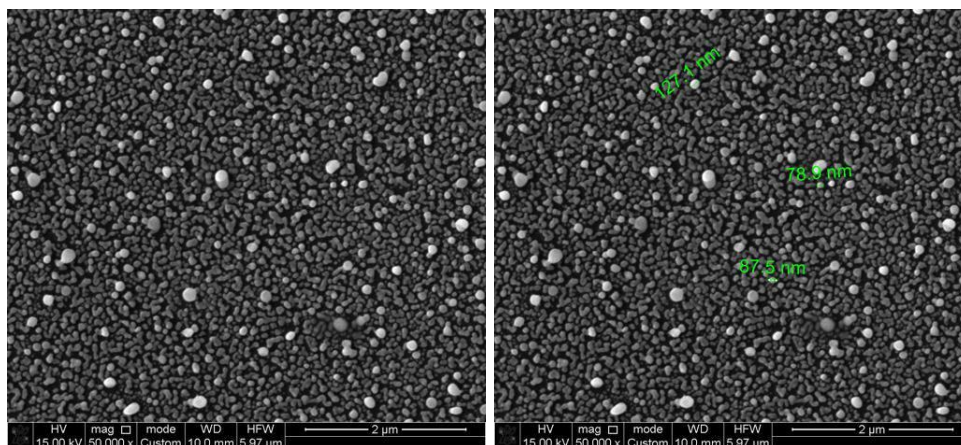


25 сурет- Селективті химиялық жеміру әдісімен  $\text{AgNO}_3$ -8мМ концентрациясында алынған B-Si

Кремний пластиналарын жеміру нәтижесінде алынған нанокеукті құрылымдар морфологиясы талдауға жіберілді. Талдау сканерлеуші электронды микроскопта жүзеге асырылды. Толық қалыптасқан, сфера пішінді күміс нанокластерлерінен жұқа тұратын кеукті құрылым алу біз үшін маңызды, себебі тек осындай құрылым жарықты шағылдырмайын қасиетке ие. Және B-Si жасалған шағылуға қарсы КЭ қазіргі таңда қарқынды дамуда.

### 3 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ТАЛҚЫЛАУ

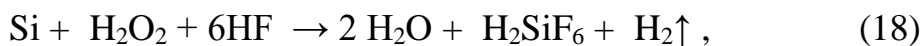
Кремний пластиналарының морфологиялық нанокұрылымдарына технологиялық процестердің әсерін бақылау мақсатында (Quanta 200i 3D (FEI Company)) сканерлеуші электронды микроскопында В-Si пластиналарының беттік морфологиясы зерттелді. СЭМ кескінінде 26-суретте 1-ші кезеңде алынған Ag нанобөлшектері анық көрінеді. Олар беттік құрылымда сфера тәрізді пішін құрап, субстрат бетінде әртүрлі бағытта орналасқан. Ең тиімді-  $\text{AgNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  ерітіндіде  $\text{AgNO}_3:8\text{мМ}$  10с ұстағанда орташа көлемді нанобөлшектер өсетіні СЭМ кескіндерінде көрсетілген. Si бетінде ең жақсы арақатынасты 78,9-127,1нм Ag нитраттары қалыптасты.



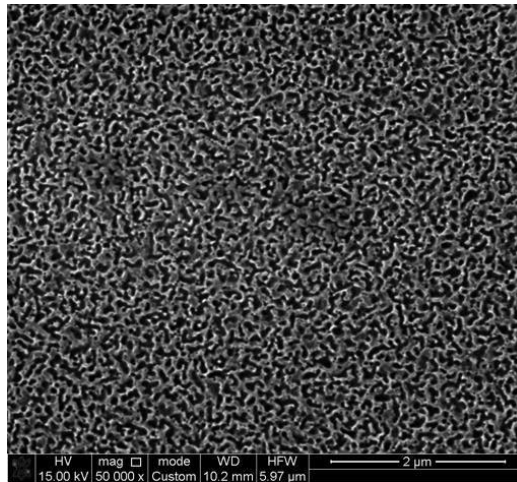
26 сурет- Өңдеудің 1-ші кезеңінен өткен кремний төсеніштерінің  $\text{AgNO}_3:8\text{мМ}$  концентрациясындағы СЭМ кескіні.

Әдебиеттік шолудан күміс нанобөлшектерін ерітіндіде ұстау уақыты қалыптасқан  $\text{AgNO}_3$  нанокластерлерінің пішініне тікелей әсер ететіндігін білеміз. Теориялық тұжырымдамалар зертханалық жұмыс арқылы бекітілді.

$\text{H}_2\text{O}_2:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  ерітіндісіндегі пластиналардың бетіндегі күміс нанобөлшектер қабатымен кремний субстратын өңдеуден тұратын текстуралау процесінің екінші кезеңі кремнийдің жемірілуіне әкеледі. Жеміру процесінде болатын негізгі химиялық реакцияны келесідей сипаттауға болады:

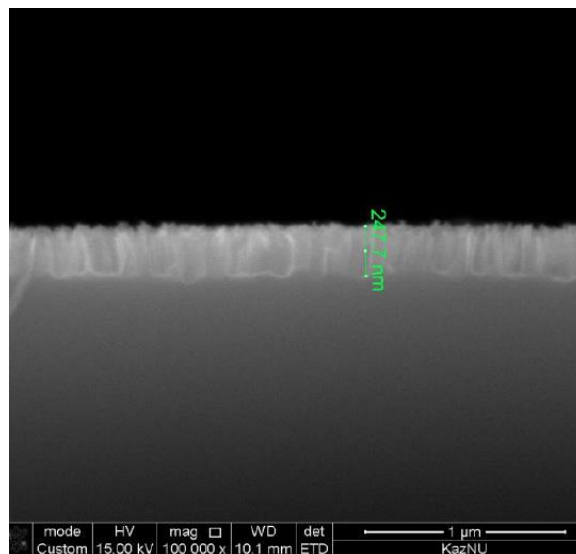


$\text{H}_2\text{O}_2:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  ерітіндісі кремнийдің таза бетімен әрекеттеспейді, тек күміс нанобөлшектерінің шоғырланған аймағында жүргізіледі деп қорытынды жасауға болады. Сонда жеміру процесі нанобөлшектердің кремниймен жанасу аймағында жүреді, жеміру кезінде нанобөлшектер кремний субстратының терең бөлігіне еніп кетеді және кремнийде кеуектер пайда болады, олардың мөлшері күміс нанобөлшектерінің мөлшерімен анықталады. 27-суретте жемірудің екінші кезеңінен кейін алынған үлгілердің бетінің морфологиясының 2µм үлкейтілген кескіні көрсетілген.



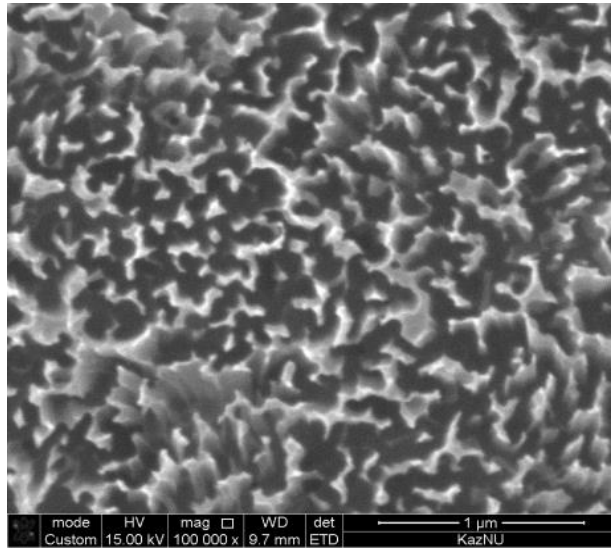
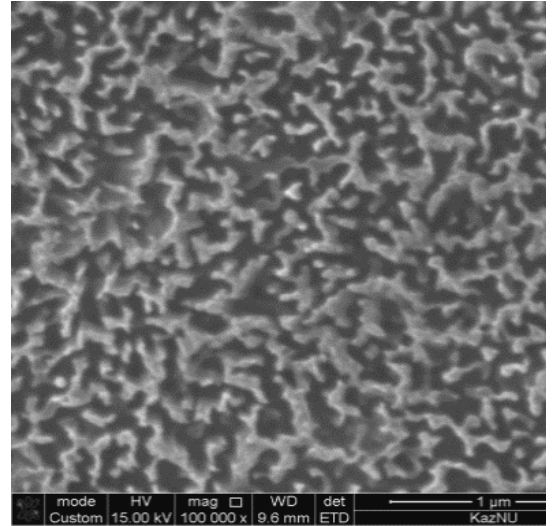
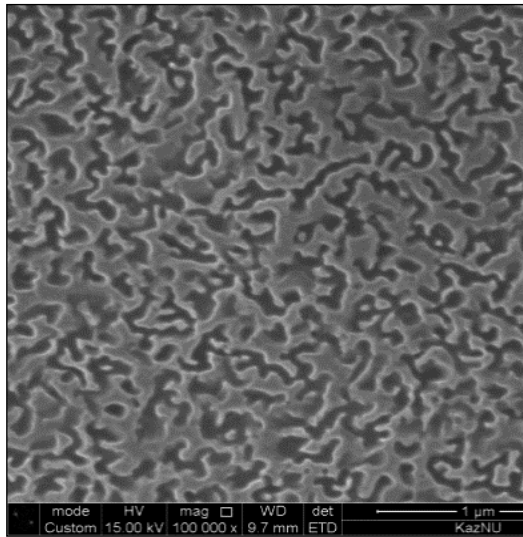
27 сурет- Өңдеудің 2-ші кезеңінен өткен кремний төсеніштерінің СЭМ кескіні

Бұл суреттерде минималды орташа өлшемдері бар нанокластерлердің пайда болуы (шамамен 40 нм) 8 мМ концентрацияда байқалды. Төмен концентрацияларда күмістің барлық нанокластерлері қалыптасып үлгермейді, ал концентрация жоғарылаған сайын нанокластерлер қабаттасып, қабаттың қалыңдығы артады сондықтан 8 мМ концентрациялы күміс тұздарында эксперименттік жұмыс жүргіздік.



28 сурет- B-Si көлденең қимасының СЭМ кескіні

Нәтижесінде, кремний субстратының жемірілген беті 28-суретте субстраттың бетіне перпендикуляр кремний нанокеуектерінің тураланған массивтерімен жабылды. Ең минимал ені бар жабын алу үшін  $\text{AgNO}_3:8\text{мМ}$  қолданып, өлшемі 247,7 нм кеуекті B-Si алдық. Сонымен қатар, эксперимент барысында бірінші және екінші этаптың уақытын өзгерту арқылы қосымша зерттеулер жүргізілді. Төмендегі суреттерде көрсетілгендей жеміру уақытын арттыратын болсақ түзілетін текстураның диаметрі де артатындығын көруімізге болады.

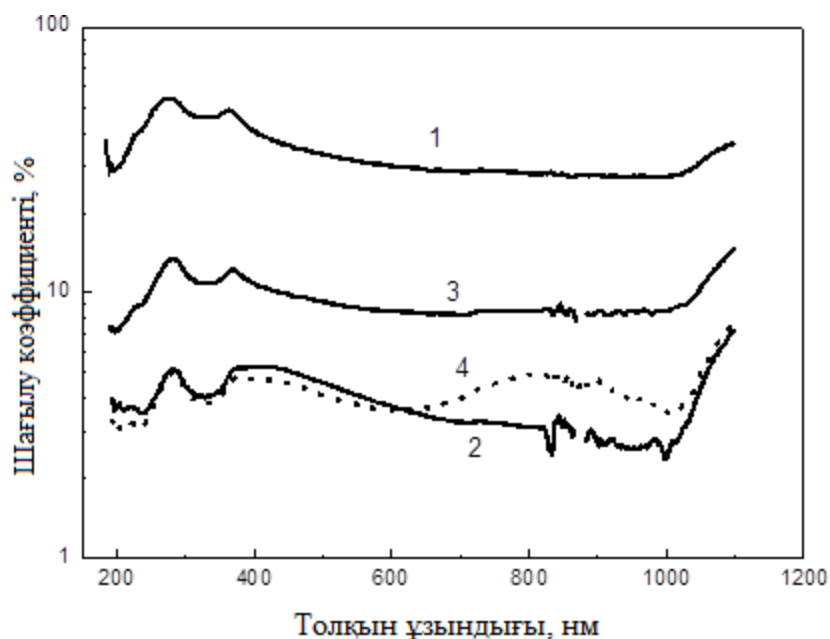


29 сурет- Нанотекстурленген кремнийдің СЭМ бейнесі.  
Бірінші саты  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:4$ ,  $0.008\text{M AgNO}_3$   $t = 20$  сек, екінші саты  
 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:2:10$ ,  $t = 40$  сек (а), 60 сек (ә) және 120 сек (б)

29 суретте жеміру ұзақтығы әр түрлі үлгілер көрсетілген. Суретте көрініп тұрғандай жеміру уақыты артқан сайын түзілетін кремний нанокеуектерінің ара қашықтығы да артады. Орташа өлшемді тиімді нанокеуекті құрылым 60с жеміру жүргізілу барысында алынды.

Әртүрлі уақытта фторсутек қышқылының  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  ерітіндісінде химиялық жолмен жемірілген Si үлгілердің оптикалық қасиеттерін анықтау мақсатында спектрофотометрде шағылысу коэффициенттерін зерттедік.





30 сурет- Оптикалық шағылысу спектрлері: 1 қисық – бастапқы кремний спектрі, 2, 3 және 4- қалыптасқан текстуралы қабаты бар кремний субстратының шағылысу спектрлері, бірінші кезеңнің ұзақтығы  $t=10$ с, екінші кезең  $t=60$ с (2 қисық),  $t=40$ с (3 қисық) және  $t=120$ с (4 қисық).

Толқын ұзындығы 200-ден 1000 нм-ге дейінгі аралықта максималды сіңіру 95% жетеді. Бұл жақсарту шағылысу қабілетінің төмендеуімен, жарық түсіру әсерімен және кремний субстратының бетіндегі белгілі бір нанокұрылымдардан туындаған шашырау әсерімен түсіндіріледі.

Осылайша, нанокұрылымды жарықты шағылдырмайтын қара бетті кремний материалы селективті химиялық өңдеу арқылы жасалады. Қара кремнийдің жарықты шағылдырмай, 95%-ға дейін эффективтілік көрсететінін Shimadzu UV-3600 спектрофотометрінде зерттедік. Ол 30 суретте көрсетілген. Суретте көріп отырғанымыздай концентрация мен уақыт тәуелдегіне байланысты В-Si 30-55%- дан 2% - ға дейін жарық шағылдыруы аз кремний алуға болады.

## ҚОРЫТЫНДЫ

Фотовольтикада, электроникада, оптоэлектроникада және күн элементтерінде кеңінен қолданылатын қара кремний (B-Si) жабындарын алу бойынша қолда бар әдеби деректер талданды.

B-Si алудың ең оңтайлы әдісі ретінде селективті химиялық жеміру әдісі қолданылды. Күміс нитратын пайдалана отырып, сулы ортада синтездеу арқылы әртүрлі морфологиясы бар үлгілер алынды. Алынған үлгілердің құрылымдық қасиеттері зерттелді. Эксперимент үшін өткізгіштігі р-типті, меншікті кедергісі  $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  беті тегістелген кремний пластиналары қолданылды. Химиялық өңдеуден бұрын беті тегістелген кремний пластиналары бірнеше рет тазарту сатыларынан өткізілді.

Күміс нанобөлшектерінің тұнған қабатының морфологиясына  $\text{AgNO}_3$  ерітіндісінің фтор қышқылындағы концентрациясы елеулі әсер ететіндігі анықталды.  $\text{AgNO}_3$  концентрациясының артуы текстурленген қабат тереңдігінің өсуіне әкеледі, күміс нитратының  $8 \text{ мМ}$  концентрациясында жемірілу тереңдігі  $247,7 \text{ нм}$  құрады. Сонымен қатар, текстурленген қабатты қалыптастыратын өңдеудің оңтайлы режимдері анықталды. Текстурленген қабат үшін күміс нитратының оңтайланған концентрациясы  $8 \text{ мМ}$ .

Металл нанокластерлерімен ынталандырылған селективті химиялық жеміру әдісімен шағылу коэффициенті төмен антишағылдырғыш нанотекстурленген беттерді жасау әдістемесі өңделді. Текстурленген қабат пен шағылу коэффициентінің өңдеудің технологиялық шарттарына тәуелділігі зерттелді. Технологиялық шарттарды реттеу арқылы көрінетін жарықтың барлық интервалында шағылу коэффициенті  $\sim 30\text{-}55\%$  - дан  $\sim 5\%$  - ға дейін төмендетілді.

## ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР

Si- кремний  
p-Si- p типті кремний  
n-Si- n типті кремний  
NPS-Si- кремний нанокеуектері  
AgNO<sub>3</sub>- күміс нитраты  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- сутегі асқын тотығы  
K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>- калий бихроматы  
H<sub>2</sub>- су  
H<sub>2</sub>O- сутегі  
HF- фторсутек  
[HF]- фторсутек концентрациясы  
RIE - реактивті ионды ою  
FFC- Фрай-Фартинг-Чен-Кембридж  
PII- плазмалық иммерсиялық иондық имплантация  
TVA- термоэлектронды вакуумдық доға  
PVD- вакуумды бүрку әдісі  
СЭМ- сканерлеуші электронды микроскоп.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Chenliang Huo, Jiang Wang, Haoxin Fu, Xianlun Li, Yi Yang, Hui Wang, Abdul Mateen, Ghulam Farid, and Kui-Qing Peng. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon in Oxidizing HF Solutions. // *Advanced Functional Materials*. -2020. -Vol. 30.-P.52.
- 2 Zhong, H.; Guo, A.; Guo, G.; Li, W.; Jiang, Y. The Enhanced Light Absorptance and Device Application of Nanostructured Black Silicon Fabricated by Metal-assisted Chemical Etching. // *Nanoscale Res. Lett.* -2016. -Vol.11.-P.1.
- 3 Primary energy consumption worldwide from 2000 to 2022 // Statista, 2022. [online] Доступно: [www.statista.com/statistics/265598/consumption-of-primary-energy-worldwide](http://www.statista.com/statistics/265598/consumption-of-primary-energy-worldwide)
- 4 4. Leonardi, A.A.; Faro, M.J.L.; Irrera, A. Silicon Nanowires Synthesis by Metal-Assisted Chemical Etching: A Review. // *Nanomaterials*. - 2021. -Vol.11. -P.383.
- 5 5. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review Hemant K. R., V. A. Ganesh, A. S. Nairb and S. Ramakrishna // *Energy & Environmental Science* 4. -2011. Vol.10. -P.3779-3804.
- 6 6. X. Liu, Paul R. C., M. Peters, B. Hoex, J. M. Colead and Derek J. Frayc Black silicon: fabrication methods, properties and solar energy applications // *Energy Environ.* -2014. -Vol.7. -P.3223-3263
- 7 Steglich, M.; Zilk, M.; Bingel, A.; Patzig, C.; Käsebier, T.; Schrempel, F.; Kley, B.; Tünnermann, A. A normal-incidence PtSi photoemissive detector with black silicon light-trapping. // *JAppl. Phys.* -2013. -Vol.114.-P.183-102.
- 8 Steglich, M.; Lehr, D.; Ratzsch, S.; Käsebier, T.; Schrempel, F.; Kley, E.-B.; Tünnermann, A. An ultra-black silicon absorber. // *Laser Photonics Rev.* - 2014. -Vol.8. -P.13–17.
- 9 Savin, H.; Repo, P.; Von Gastrow, G.; Ortega, P.; Calle, E.; Garín, M.; Alcubilla, R. Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency. // *Nat. Nanotechnol.* -2015. -Vol.10. -P.624–628.
- 10 Juntunen, M.A.; Heinonen, J.; Vähänissi, V.; Repo, P.; Valluru, D.; Savin, H. Near-unity quantum efficiency of broadband black silicon photodiodes with an induced junction. // *Nat. Photonics* -2016. -Vol.10, -P.777–781.
- 11 Isakov, K.; Perros, A.P.; Shah, A.; Lipsanen, H. Wide-band ‘black silicon’ with atomic layer deposited NbN. // *Nanotechnology* -2018. -Vol.29. - P.335-303.
- 12 Zhang, Z.; Wang, Y.; Hansen, P.A.S.; Du, K.; Gustavsen, K.R.; Liu, G.; Karlsen, F.; Nilsen, O.; Xue, C.; Wang, K. Black silicon with order-disordered structures for enhanced light trapping and photothermic conversion. // *Nano Energy* -2019, -Vol.65. -P.103-992.
- 13 Wang, K.; Martinsen, T.; Liu, G.; Tayyib, M.; Cui, D.; De Boer, M.J.; Karlsen, F.; Jakobsen, H.; Xue, C.; Wang, K. Ultralow Broadband Reflectivity in



Black Silicon via Synergy between Hierarchical Texture and Specific-Size Au Nanoparticles. // *Adv. Opt. Mater.* -2020. -Vol.8, -P.19.

14 Zhou, Z.-Q.; Wang, L.-X.; Shi, W.; Sun, S.-L.; Lu, M. A synergetic application of surface plasmon and field effect to improve Si solar cell performance. // *Nanotechnology* -2016. -Vol.27. -P.3.

15 Agnihotri, P.K.; Ghai, V.; Singh, H. Optically Graded Ultra Dark Absorber for Visible and Near-infrared Wavelength Range. // *Sci. Rep.* -2018.-Vol.8. -P.1.

16 Fan, Z.; Cui, D.; Zhang, Z.; Zhao, Z.; Chen, H.; Fan, Y.; Li, P.; Zhang, Z.; Xue, C.; Yan, S. Recent Progress of Black Silicon: From Fabrications to Applications. // *Nanomaterials* -2021. -Vol.11. -P.41.

17 Lim, J.; Huang, S.; Xu, L.; Lim, Y.; Loh, Y.; Chan, C.; Bazaka, K.; Levchenko, I.; Xu, S. Ultra-low reflective black silicon photovoltaics by high density inductively coupled plasmas. // *Nanoscale Horizons.* -2023. -Vol.8. -P.568-602.

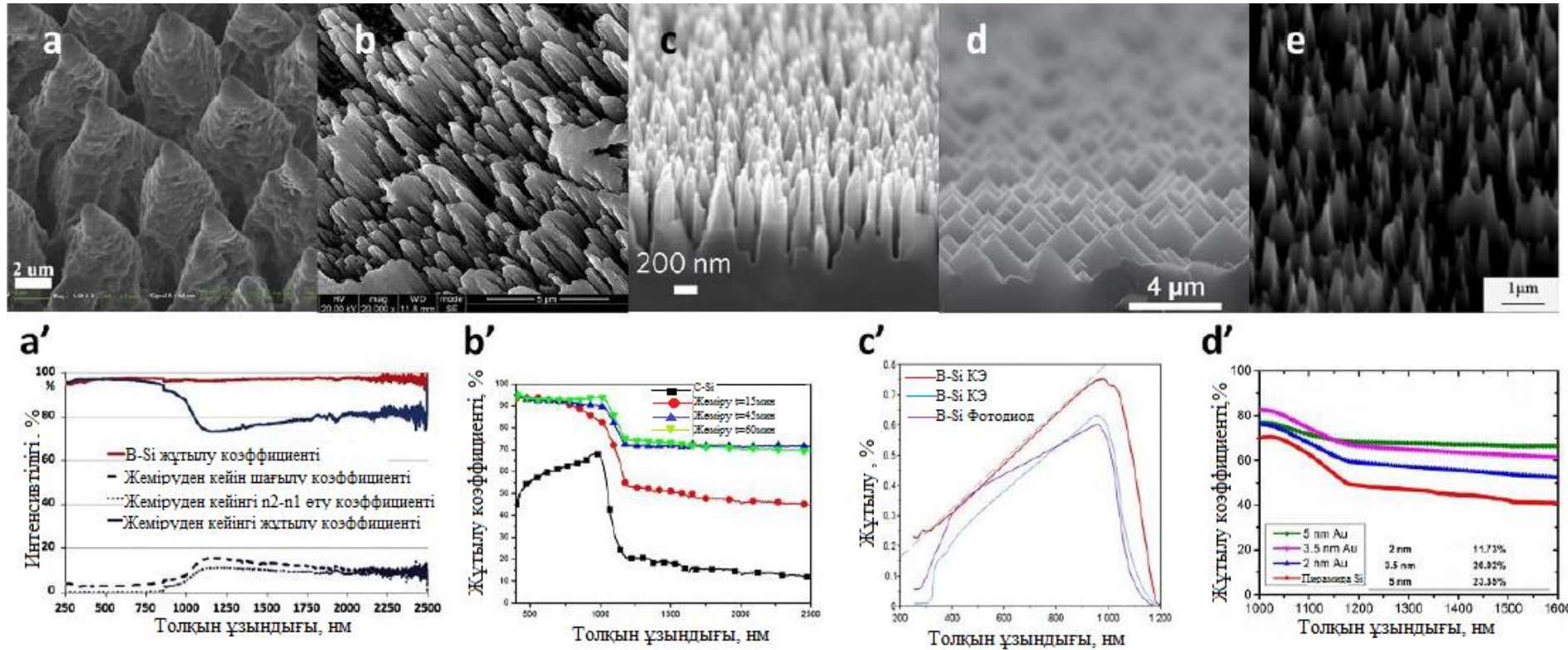
18 Zh. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boor, and U. Gösele Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon // *Advanced Functional Materials* -2020.-Vol.30. -P.52.

19 H. Zhong, A. Guo, G. Guo, W. Li, The Enhanced Light Absorptance and Device Application of Nanostructured Black Silicon Fabricated by Metal-assisted Chemical Etching // *C. Nanoscale Res Lett.* -2016. -Vol.11. -P.1.

20 Noor, N.A.M.; Mohamad, S.K.; Hamil, S.S.; Devarajan, M.; Pakhuruddin, M.Z. Effects of annealing temperature towards surface morphological and optical properties of black silicon fabricated by silver-assisted chemical etching. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2019. -Vol.91. -P.167–173.

21 Kuo, K.-H.; Ku, W.-H.; Lee, B.T.-H. Photoluminescent or Blackened Silicon Surfaces Synthesized with Copper-assisted Chemical Etching: For Energy Applications. // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* -2020. -Vol.9. -P.2

## ҚОСЫМША



1 сурет- Өндірістің әртүрлі әдістеріне байланысты әр түрлі беттік микроқұрылымдары бар B-Si СЭМ және оптикалық сипаттамалары. (a, a') суретте фемтосекундтық лазерлік сәулелену әдісімен алынған; (b, b') суретте химиялық жеміру әдісімен алынған; (c, c') суретте RIE алынған; (d, d') суретте 1100 нм-ден төм дымқыл химиялық ою әдісімен алынған B-Si морфологиясы және сәуле жұтылуын көрсетеді. (e) суретте PVD арқылы өңделген B-Si СЭМ кескіні көрсетілген.