

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ

**ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΝΗΜΑΤΩΝ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΜΕ ΠΛΑΣΜΑ: ΜΕΛΕΤΗ
ΟΠΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ & ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΕΣ
ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ**

Αθανάσιος Συμυρνάκης

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

ΤΙΤΛΟΣ: Αυτοργάνωση και εγχάραξη με πλάσμα για την κατασκευή νανονημάτων πυριτίου και εφαρμογές.

Συμβουλευτική Επιτροπή: Α. Μπουντουβής, Καθηγητής Σχολής ΧΜ ΕΜΠ
Ε. Γογγολίδης, Ερευνητής Α' ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»
Δ. Τσουκαλάς, Καθηγητής Σχολής ΕΜΦΕ ΕΜΠ

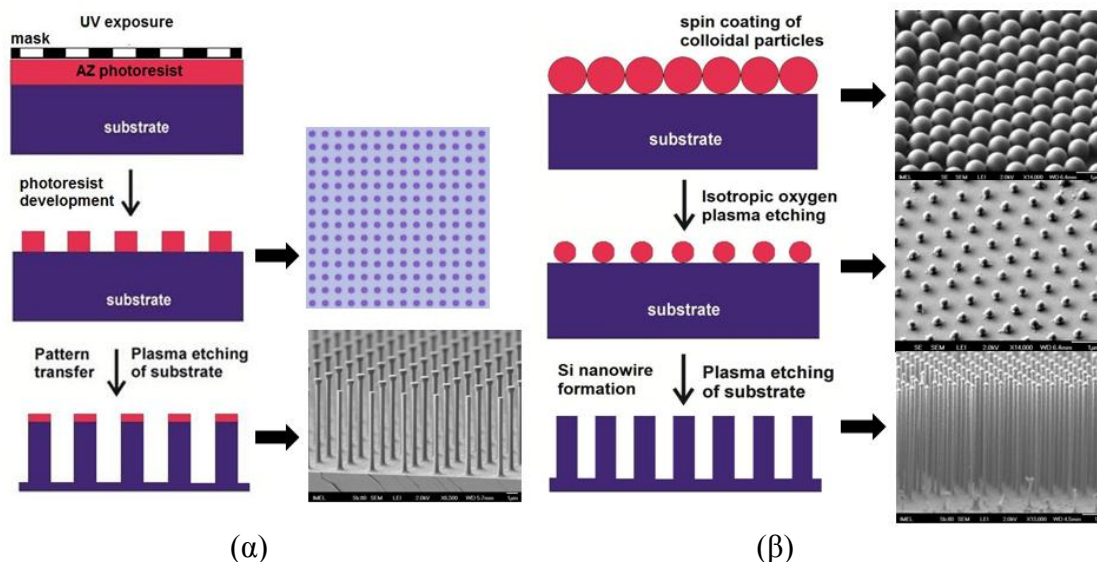
Ημερομηνία έναρξης: 24/10/2011

ΕΚΤΕΤΑΜΕΝΗ ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η κατασκευή δομών στην νανοκλίμακα, οι οποίες να χαρακτηρίζονται από ομοιογένεια και περιοδική οργάνωση, είναι σημαντική σε πολλούς τομείς της τεχνολογίας. Ιδιαίτερα, τα νανονήματα πυριτίου (SiNWs) τυγχάνουν εξαιρετικού ενδιαφέροντος εξ' αιτίας των δομικών, ηλεκτρικών και οπτικών τους ιδιοτήτων και της πιθανής τους εφαρμογής σε φωτοβολταϊκές διατάξεις, βιολογικούς και χημικούς αισθητήρες, διατάξεις ηλεκτρονικής εκπομπής πεδίου, οπτικούς κυματοδηγούς, θερμοηλεκτρικά στοιχεία κ.α. [1] Υπάρχουν δύο βασικές προσεγγίσεις ως προς την κατασκευή νανονημάτων πυριτίου: η προσθετική και η αφαιρετική προσέγγιση [2]. Στην πρώτη, που περιλαμβάνει τεχνικές όπως η ανάπτυξη VLS, άτομα πυριτίου ενώνονται για να σχηματίσουν νανονήματα με τη βοήθεια κάποιου μετάλλου ως καταλύτη. Βασικό μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η μόλυνση των δομών από μέταλλο η οποία υποβαθμίζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες των νανονημάτων. Στην αφαιρετική προσέγγιση τα νανονήματα κατασκευάζονται μέσω της κατεργασίας συμπαγούς στρώματος πυριτίου με συνδιασμό κάποιας μορφής λιθογραφίας για τη νανοσηματοποίηση και εγχάραξης (ξηρής με πλάσμα ή υγρής) για τη μεταφορά του σχήματος στο υπόστρωμα.

Στη παρούσα εργασία γίνεται η ανάπτυξη, μελέτη και αριστοποίηση των κατάλληλων διεργασιών για την κατασκευή κάθετων μικρο- και νανοκολόνων και νανονημάτων πυριτίου μεγάλου λόγου ασυμμετρίας, ακολουθώντας την αφαιρετική ή αλλιώς “εκ των άνω” προσέγγιση νανοκατασκευαστικής, έχοντας ως βασικό εργαλείο την κρυογενική διεργασία ανισοτροπικής εγχάραξης με πλάσμα. Πρόκειται για μία μέθοδο ανισοτροπικής εγχάραξης του πυριτίου σε υψηλής πυκνότητας πλάσμα με μίγμα αερίων SF₆ και O₂ σε κρυογενικές θερμοκρασίες (<-100°C) [3]. Προσφέρει ταυτόχρονη εγχάραξη από το αέριο SF₆ και παθητικοποίηση των πλευρικών τοιχωμάτων με τη δημιουργία ενός “παγωμένου” στρώματος SiO_xF_y στην επιφάνεια

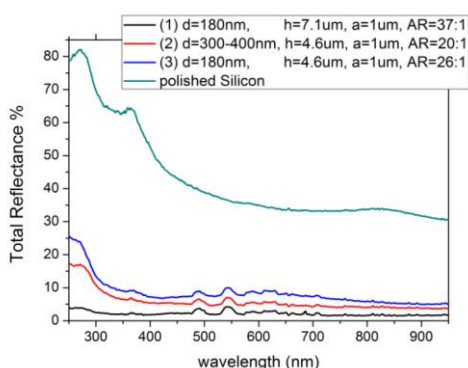
το οποίο είναι πτητικό σε θερμοκρασία δωματίου, με αποτέλεσμα τη δημιουργία καθαρών και ομαλών δομών χωρίς τραχύτητα στις πλευρικές επιφάνειες. Έγινε μελέτη των παραμέτρων του πλάσματος όπως η ροή αερίων, η ισχύς, η θερμοκρασία και η τάση αυτοπλόωσης για την επίδρασή τους στην εικόνα των τελικών δομών και βελτιστοποίησή τους για να επιτευχθεί πλήρως ανισοτροπική εγχάραξη ανά περίπτωση δομής. Για την σχηματοποίηση των νανοημάτων πυριτίου και την κατασκευή της μάσκας εγχάραξης χρησιμοποιήθηκαν: α) η αυτοργάνωση κολλοειδών σωματιδίων πολυστερενίου (κολλοειδής λιθογραφία) [3], β) η οπτική λιθογραφία, γ) η λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης (e-beam) και δ) η μέθοδος της αυτοργάνωσης με το πλάσμα [4] η οποία οδηγεί στο σχηματισμό περιοδικών νανοτελειών διαστάσεων μερικών δεκάδων νανομέτρων σε πολυμερικά υμένα, όπως το PMMA. Η χρήση της κολλοειδούς λιθογραφίας προσφέρει μεγάλη ευελιξία ως προς την επιλογή της διαμέτρου και της περιόδου των νανοημάτων Si που κατασκευάζονται. Η κρυογενική διεργασία επιτυγχάνει ένα γρήγορο ρυθμό εγχάραξης του πυριτίου της τάξης των 1 με 2.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ αναλόγως των συνθηκών πλάσματος. Σε συνδιασμό με την υψηλή επιλεκτικότητα ως προς το υλικό της μάσκας εγχάραξης (85:1 για την ρητίνη AZ, 45:1 για το PMMA, 140:1 για το πολυστερένιο) έχει σαν αποτέλεσμα την κατασκευή νανοημάτων Si υψηλού λόγου ασυμμετρίας της τάξης του 40:1. Στην Εικόνα 1 παρουσιάζεται η ροή διεργασίας για την κατασκευή νανοημάτων πυριτίου με κρυογενική εγχάραξη πυριτίου στις περιπτώσεις σχηματοποίησης με (α) οπτική λιθογραφία και (β) αυτοργάνωση κολλοειδών σωματιδίων πολυστερενίου. Σε κάθε βήμα παρουσιάζεται η αντίστοιχη εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.



Εικόνα 1: Ροή διεργασιών για την κατασκευή νανοημάτων Si με χρήση (α) οπτικής λιθογραφίας και (β) αυτοργάνωσης κολλοειδών σωματιδίων πολυστερενίου, ακολουθούμενη από κρυογενική εγχάραξη πυριτίου. Στις αντίστοιχες εικόνες SEM παρουσιάζονται νανοήματα Si με (α) διάμετρο 400nm και ύψος 6.4 μm , και (β) διάμετρο 180nm και ύψος 4.7 μm .

Η γνώση των οπτικών ιδιοτήτων των νανοημάτων και νανοκολόνων πυριτίου που κατασκευάζονται είναι σημαντική για τη χρήση των δομών στις διάφορες πιθανές εφαρμογές. Τέτοιου είδους νανοδόμηση της επιφάνειας του πυριτίου προκαλεί την

μείωση της ανακλαστικότητας του υλικού με ταυτόχρονη αύξηση της απορρόφησης των προσπιπτόντων φωτονίων η οποία μπορεί να προσφέρει σημαντικά οφέλη όταν οι δομές αυτές χρησιμοποιηθούν για παράδειγμα ως ενεργά μέρη μίας φωτοβολταϊκής διάταξης ή ενός φωτοανιχνευτή. Οι οπτικές ιδιότητες των νανοημάτων που κατασκευάστηκαν μελετήθηκαν με σειρά πειραματικών μετρήσεων ανακλαστικότητας στο οπτικό φάσμα από 250 nm έως 950 nm με χρήση σφαίρας ολοκλήρωσης. Μετρήσεις έγιναν σε επιφάνειες με νανοκολόνες και νανοήματα πυριτίου με διάμετρο στην περιοχή των 150-500nm, διαφόρων υψών, διατεταγμένα σε εξαγωνικό πλέγμα με πλεγματική σταθερά 1μm ή 0.5μm. Στην Εικόνα 2 παρουσιάζεται η ολική ανακλαστικότητα επιφανειών με νανοημάτα Si υψηλού λόγου ασυμμετρίας (ως 37:1 για διάμετρο 180nm) και διαφορετικών διαμέτρων που κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο της κολλοειδούς λιθογραφίας και κρυογενικής εγχάραξης με πλάσμα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δείχνουν ότι οι επιφάνειες με τα νανοήματα πυριτίου εμφανίζουν χαμηλή ολική ανακλαστικότητα η οποία μπορεί να μειωθεί κάτω από το 2% σε μεγάλο εύρος του φάσματος. Έγινε επίσης πειραματική μελέτη της επίδρασης στην ανακλαστικότητα της τέλειας περιοδικότητας και της περιοδικότητας με ατέλειες στην διάταξη των SiNWs με άμεση σύγκριση δύο μεθόδων νανοσχηματοποίησης, της e-beam λιθογραφίας και της κολλοειδούς λιθογραφίας. Η πειραματική σύγκριση της κατοπτρικής και ολικής ανάκλασης δείχνει ότι οι πλεγματικές ατέλειες και οι μικρές γεωμετρικές αποκλίσεις ενισχύουν την μη-ανακλαστικότητα των περιοδικά διατεταγμένων νανοημάτων.



Εικόνα 2: Ανακλαστικότητα νανοδομημένων επιφανειών με υψηλού λόγου ασυμμετρίας κάθετα SiNWs διαφορετικών διαμέτρων και ύψους κατασκευασμένα με τη κρυογενική διεργασία εγχάραξης μετά από κολλοειδή λιθογραφία.

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει έντονη ερευνητική δραστηριότητα πάνω στην εφαρμογή των νανοημάτων (SiNWs) και νανοκολόνων (SiNPs) πυριτίου σε φωτοβολταϊκές διατάξεις [2, 5, 6]. Τα πλεονεκτήματα που μπορεί να προσφέρει η χρήση SiNWs περιλαμβάνουν την χαμηλή ανακλαστικότητα και ισχυρή οπτική απορρόφηση, την βελτιωμένη απόδοση συλλογή φορέων φορτίων, τα εξαιρετικά ηλεκτρικά χαρακτηριστικά, τη χρήση χαμηλότερης ποιότητας και λιγότερης ποσότητας πυριτίου, καθώς και τη συμβατότητα με τις διεργασίες μικρο- και νανοκατασκευαστικής. Υπάρχουν δύο βασικές προσεγγίσεις στην κατασκευή φωτοβολταϊκών διατάξεων με νανοήματα πυριτίου: οι συστοιχίες SiNWs ακτινικής p-n επαφής και οι συστοιχίες SiNWs αξονικής p-n επαφής στις οποίες η p-n επαφή σχηματίζεται κατά μήκος της ακτίνας ή του άξονα του νανοήματος, αντίστοιχα. Στην κατεύθυνση αυτή έγινε κατασκευή διατάξεων με βάση περιοδικές συστοιχίες

SiNPs αξονικής p-n επαφής. Ο οπτικός χαρακτηρισμός των διατάξεων δείχνει την μειωμένη ανακλαστικότητα τους. Για τη βελτίωση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των SiNPs έγινε μελέτη της παθητικοποίησης της επιφάνειας τους με (α) με τερματισμό CH₃-Si με τη χρήση επίστρωσης HMDS και (β) με H-Si με τη χρήση πλάσματος υδρογόνου όπου προκύπτει βελτίωση της λειτουργία των διόδων μειώνοντας τα επιφανειακά ρεύματα διαρροής κατά μία τάξη μεγέθους περίπου. Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός έγινε με μετρήσεις I-V σε συνθήκες σκότους και φωτισμού μετρημένες με ακίδα πάνω σε συστάδες από SiNPs, όπου πάρθηκαν θετικά αποτελέσματα σε ρεύμα όσο αφορά το ρεύμα βραχυκυκλώσεως και τον παράγοντα πλήρωσης (FF) της απόδοσης της διάταξης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Y. Wan, J. Sha, B. Chen, Y. Fang, Z. Wang, Y. Wang, Recent Patents on Nanotechnology, 3 (2009)
- [2] K.Q. Peng, S.T. Lee, Adv Mater, 23 (2011) 198-215.
- [3] K. Ellinas, A. Smyrnakis, A. Malainou, A. Tserepi, E. Gogolides, Microelectronic Engineering, 88 (2011) 2547-2551.
- [4] N. Vourdas, D. Kontziampasis, G. Kokkoris, V. Constantoudis, A. Goodyear, A. Tserepi, M. Cooke, E. Gogolides, Nanotechnology, 21 (2010) 85302.
- [5] T. Song, S.-T. Lee, B. Sun, Nano Energy, 1 (2012) 654-673.
- [6] E.C. Garnett, M.L. Brongersma, Y. Cui, M.D. McGehee, Annual Review of Materials Research, 41 (2011) 269-295.