

## СМАЧИВАЕМОСТЬ СЛОЕВ ЧЕРНОГО КРЕМНИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Г.Е. АЙВАЗЯН<sup>1\*</sup>, А.А. ВАРДАНЯН<sup>1</sup>, А.В. СЕМЧЕНКО<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины,  
Гомель, Беларусь

\*e-mail: agagarm@gmail.com

(Поступила в редакцию 31 января 2024 г.)

Исследована смачиваемость слоев черного кремния (b-Si), сформированных методами реактивного ионного травления, металл-стимулированного химического травления и лазерно-индуцированного травления. Определены краевые углы смачивания изготовленных образцов деионизованной водой, глицерином, диодметаном и этиленгликолом. Показано, что поверхностная пленка окисла кремния и коэффициент увеличения площади слоев b-Si оказывают существенное влияние на их смачиваемость, варьируя от гидрофильных к гидрофобным свойствам.

### 1. Введение

Черный кремний (b-Si) представляет собой приповерхностный слой кристаллического Si, состоящий из массива плотноупакованных неровностей микро- и наноразмеров. Этот материал обладает уникальными оптическими и электронными свойствами, что делает его перспективным для применения в различных областях, включая интегральные схемы, фотодетекторы и газовые сенсоры [1–4]. В последнее время b-Si активно исследуется в качестве антиотражающих слоев для однопереходных [5, 6] и tandemных [7, 8] солнечных элементов.

Формирование слоев b-Si осуществляется различными методами, каждый из которых направлен на достижение определенных свойств. Наиболее успешными и широко используемыми методами являются реактивное ионное травление (reactive ion etching, RIE), металл-стимулированное химическое травление (metal-assisted chemical etching, MACE) и лазерно-индуцированное травление (laser-induced etching, LIE) [9–12].

Смачиваемость — важнейшее свойство, которое описывает взаимодействие между твердой поверхностью, такой как Si, и жидкостью. Его часто определяют количественно по краевому углу смачивания ( $\theta$ ), образуемому между каплей жидкости и твердой поверхностью. В зависимости от  $\theta$  смачиваемость поверхности можно разделить на две категории: гидрофильная (когда  $\theta < 90^\circ$ ) и гидрофобная (когда  $\theta > 90^\circ$ ), а различная смачиваемость может удовлетворить различные практические потребности. На смачиваемость могут влиять многие факторы, в том числе текстура поверхности [13, 14].

Хотя имеется обширное количество исследований оптических и электронных свойств слоя b-Si, поведение смачивания этой микро- и нанотекстурированной поверхности остается малоизученным. Более того, в некоторых работах отмечается ее гидрофильность [8, 15, 16], в то время как в других — гидрофобность и супергидрофобность ( $\theta > 150^\circ$ ) [10, 11, 17]. Эта ситуация объясняется различием морфологии и химического состава слоев b-Si, полученных различными методами [2, 12]. Кроме того, нередко измерение угла смачивания слоев b-Si проводилось после функционализации поверхности с использованием гидрофобизирующих агентов или пленок сублимирующихся материалов [17, 18]. Следует также отметить, что исследования смачиваемости, в основном, ограничены водой, между тем часто на практике слои b-Si покрываются другими жидкостями, например, при пассивации однопереходных солнечных элементов [19].

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы являются изучение и сравнительный анализ смачиваемости слоев b-Si, сформированных методами RIE, LIE и MACE, во взаимодействии с различными жидкостями.

## 2. Экспериментальная часть

В качестве исходных использовались двусторонне полированные пластины монокристаллического Si p-типа проводимости (легирующая примесь – бор) с удельным сопротивлением 3.0 Ом см с ориентацией поверхности (100).

Слои RIE b-Si были сформированы в газовой смеси SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> со скоростью потока 75/40 см<sup>3</sup>/мин в течение 10 мин. Слои MACE b-Si создавались в два этапа: на первом этапе пластины погружались в смесь растворов HF(49%):H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%):H<sub>2</sub>O (108:13.2:436 об%) и 0.38 ммоль/л нитрата серебра при комнатной температуре на 60 с. На втором этапе пластины с осажденными наночастицами серебра помещались в раствор HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O (5:2:54 об%) на 120 с. Затем наночастицы серебра удалялись путем погружения образцов в концентрированную HNO<sub>3</sub> при комнатной температуре на 15 мин. Слои LIE b-Si формировались путем облучения пластин в воздухе фемтосекундным лазером (длина волны 520 нм, длительность импульса 320 фс, мощность света 11 Вт, частота следования 417 кГц). Лазерные импульсы сфокусировались в области диаметром 55 мкм при плотности энергии 11.4 кДж/м<sup>2</sup>. После формирования слоев b-Si все образцы подвергались стандартной отмывке в перекисно-аммиачных и кислото-перекисных растворах. Более подробное описание процессов формирования слоев b-Si представлено в работе [12].

Исследование морфологии полученных образцов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM) Hitachi S-4800. На основе SEM микрофотографий определяли среднюю высоту ( $h$ ), диаметр ( $d$ ) и периодичность ( $t$ ) неровностей, а по ним оценили коэффициент увеличения поверхности ( $\Omega$ ) как отношение площади верхней поверхности текстуры к проецируемой площади. Атомный состав образцов анализировался методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на спектрометре Bruker QUANTAX 200. Смачиваемость образцов характеризовалась методом сидячей капли по значению угла смачивания ( $\theta$ ) капли жидкости объемом 1 мкл на поверхности образцов с использованием фотоизображений. Для оценки углов смачивания использовалась программа ImageJ с дополнительным плагином DropSnake. В

данном плагине кривая, аппроксимирующая углы, проводилась в соответствии с условием минимизации энергии, вычисленной из уравнения Лапласа для капли, лежащей на поверхности. В качестве тестовых жидкостей использовались деионизованная вода, глицерин, дийодметан и этиленгликоль. Значения угла смачивания измерялись на пяти различных участках поверхности каждого экспериментального образца.

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис.1 представлены типичные SEM микрофотографии (вид сверху и поперечное сечение) слоев RIE, LIE и MACE b-Si. Там же на вставках показаны соответствующие EDX карты распределения химических элементов. В табл.1 приведен количественный примесный состав экспериментальных образцов.

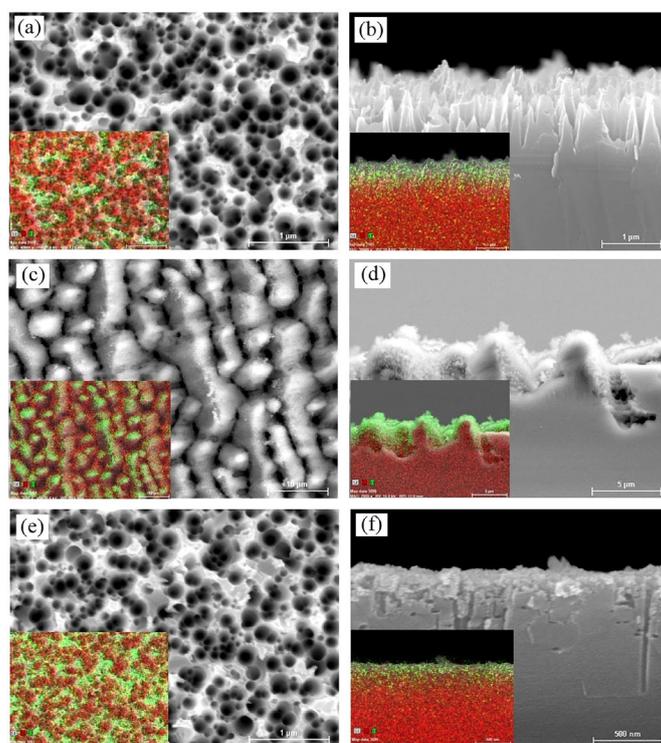


Рис.1. SEM микрофотографии (левая колонна – вид сверху, правая колонна – поперечное сечение) слоев RIE (a, b), LIE (c, d) и MACE (e, f) b-Si. На вставках показаны соответствующие EDX карты распределения химических элементов.

Из представленных данных следует, что все образцы демонстрируют случайное распределение неровностей разного размера и формы. По примесному составу основными элементами являются Si и кислород, при этом концентрация кислорода быстро снижается по толщине слоя b-Si. В случае LIE b-Si также наблюдается углерод с общей концентрацией 6.2 ат%. Для остальных возможных побочных элементов (например, бор из исходной пластины или азот из воздуха) обнаружен лишь очень слабый сигнал, что позволяет предположить, что их концентрации ниже предела обнаружения метода EDX (1 ат%).

Табл.1. Количественный примесный состав образцов (ат%)

Метод / Элемент	Si	O	C
RIE	96.53	3.47	–
MACE	96.42	3.48	–
LIE	71.05	22.74	6.21

Слой MACE b-Si в основном состоит из коротких наногл усеченной конической формы с средней высотой  $h = 470$  нм, диаметром  $d = 190$  нм, периодичностью  $t = 110$  нм и коэффициентом увеличения площади  $\Omega = 4.12$ . Также наблюдаются отдельные длинные наностержни ( $h = 980$  нм), образование которых связано с двухэтапным характером травления. Слой RIE b-Si в большей степени характеризуется плотноупакованными конусообразными наноглами с  $h = 1020$  нм,  $d = 180$  нм,  $t = 100$  нм и  $\Omega = 4.18$ . Содержание кислорода в MACE и RIE b-Si составляет менее 3.5 ат%. Значительная концентрация кислорода во многом обусловлена естественным окислением Si. Отсутствие наночастиц серебра в слое MACE b-Si указывает на то, что они были полностью удалены концентрированным раствором  $\text{HNO}_3$ . LIE процесс приводит к формированию более крупных и затупленных пирамидообразных микроигл с  $h = 4.8$  мкм,  $d = 1.5$  мкм,  $t = 4.1$  мкм и  $\Omega = 1.66$ . Неровности покрыты шапкой из наночастиц с концентрацией кислорода 22.7 ат%. Богатый кислородом слой, скорее всего, представляет собой пленка  $\text{SiO}_x$  ( $1.5 < x < 2$ ) и обусловлен плавлением Si, нагретого лазерными импульсами сверхвысокой пиковой мощности.

На рис.2 приведены данные по изучению краевых углов смачивания ( $\theta$ ) деионизованной водой образцов RIE, LIE и MACE b-Si. Для сравнения, там же представлены результаты измерения для исходных полированных пластин (Planar). Видно, что исходная поверхность обладает гидрофильными свойствами с углом смачивания  $\theta = 71.2^\circ$ . В результате формирования b-Si получены как

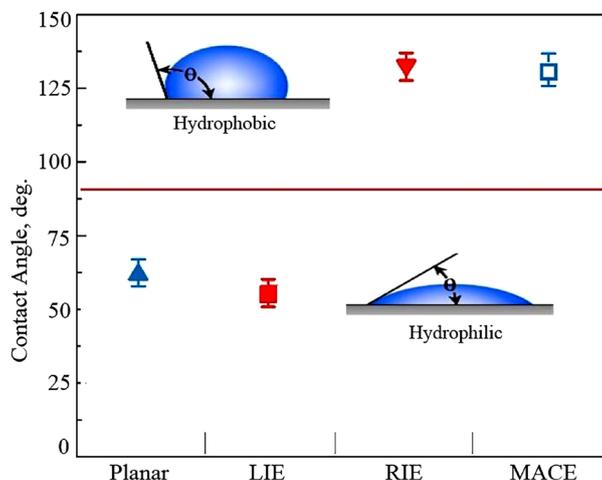


Рис.2. Углы смачивания деионизованной водой исходных пластин и образцов RIE, LIE и MACE b-Si.

гидрофобные (MACE и RIE), так и гидрофильные поверхности (LIE). RIE и MACE b-Si показывают примерно одинаковые значения краевого угла смачивания  $\theta \sim 131^\circ$ , в то время как угол смачивания LIE b-Si составляет всего  $\theta = 62.8^\circ$ .

Кардинальное различие в смачиваемости образцов RIE и MACE b-Si по сравнению с исходной полированной поверхностью Si обусловлено особенностями морфологии слоев b-Si. Наличие наногл способствует реализации «эффекта лотоса», а именно, в межигловых пространствах образуются воздушные подушки, что затрудняет их заполнение водой. Такое поведение характерно для материалов с микро- и нанотекстурированными поверхностями [13, 14].

Для LIE b-Si преобладающим является изменение химических и физических свойств поверхности из-за наличия пленки SiO<sub>x</sub>. Известно, что OH<sup>-</sup> функциональные гидроксильные группы могут образовывать водородные связи с молекулами воды, что способствует смачиванию [20, 21]. В подтверждение сказанному, на рис.3 представлены SEM микрофотографии боковой поверхности микроигл и капель воды на поверхности LIE b-Si до и после удаления пленки SiO<sub>x</sub> в растворе HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O (1:2:2, об%) в течение 3 с. Видно, что после удаления окисла поверхность LIE b-Si превращается из гидрофильной ( $\theta = 62.8^\circ$ ) в гидрофобную ( $\theta = 116.2^\circ$ ), однако последнее значение меньше величин углов смачивания RIE и MACE b-Si.

Смачиваемость твердой поверхности с микро- и нанотекстурами обычно описывают двумя моделями: Венцеля (Wenzel) и Кэсси–Бакстера (Cassie–Baxter) [13, 14]. Первая модель рассматривает случай вытеснения жидкостью воздуха из массива микро- и наношероховатостей, а вторая – случай сохранения воздушной подушки. Согласно уравнению Венцеля, угол смачивания определяется соотношением:

$$\cos \theta = r \cos \theta_0, \quad (1)$$

где  $r$  – отношение фактической площади контакта капли с поверхностью к площади ее проекции,  $\theta_0$  – угол смачивания гладкой (без текстуры) поверхности.

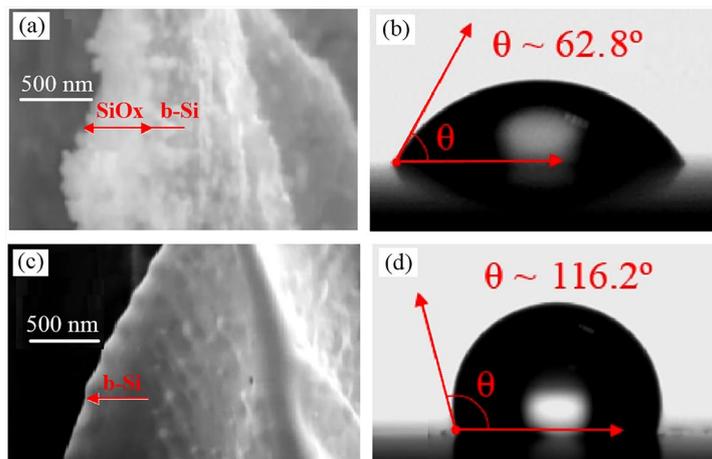


Рис.3. SEM микрофотографии боковой поверхности микроигл (а, с) и капель воды (b, d) на поверхности LIE b-Si до (а, b) и после (с, d) удаления пленки SiO<sub>x</sub>.

По модели Кэсси–Бакстера, когда микро- и наноонеровности частично или полностью заполнены воздухом, угол смачивания определяется как

$$\cos \theta = f (\cos \theta_0 + 1) - 1, \quad (2)$$

где  $f$  – доля площади поверхности, которая касается капли воды.

Приведенные соотношения справедливы, если характерные геометрические параметры микро- и нанотекстур значительно меньше диаметра контакта капли с поверхностью, что соответствует случаю слоя b-Si независимо от метода формирования. Как следует из выражений (1) и (2), условия реализации того или иного режима смачивания зависят от параметров  $r$  и  $f$ . С увеличением значений этих параметров режим смачивания переходит из гидрофильной в гидрофобную. Нетрудно заметить, что параметры  $r$  и  $f$  прямо пропорциональны коэффициенту увеличения площади  $\Omega$ . Очевидно, чем больше  $\Omega$ , тем меньше смачиваемая поверхность слоя b-Si. Именно этим объясняется наблюдаемое различие углов смачивания RIE и MACE b-Si от LIE b-Si без пленки SiO<sub>x</sub>. Кроме того, как указано в работе [8], для поверхностей с большими расстояниями между неровностями, что соответствует морфологии LIE b-Si, энергетически более выгодно состояние Венцеля. Напротив, плотноупакованные наноиглы RIE и MACE b-Si способны хорошо удерживать капли воды на поверхности и не пропускать их внутрь наноструктурированного массива. В этом случае более вероятен предпочтительный для высокой гидрофобности режим Кэсси–Бакстера.

В табл.2 приведены значения поверхностных натяжений [22] и углов смачивания экспериментальных образцов этиленгликолем, глицерином (полярные жидкости) и дийодметаном (неполярная жидкость).

Как и ожидалось, низкое поверхностное натяжение использованных жидкостей по сравнению с водой, поверхностное натяжение которой составляет 72.8 мН/м [22], приводит к относительно хорошему смачиванию полированной поверхности Si. Для слоев b-Si углы смачивания этиленгликоля и глицерина увеличиваются, происходит инверсия смачивания и поверхность приобретает слабогидрофобные свойства. В случае дийодметана, наоборот, увеличивается гидрофильность b-Si. Скорее всего, это связано с неполярной природой этой жидкости со слабыми межмолекулярными связями.

Таким образом, смачиваемость b-Si варьируется в зависимости от коэффициента увеличения площади и химического состава поверхности, а также от свойств смачивающей жидкости. Гидрофильными и гидрофобными свойствами b-Si следует управлять с учетом конкретных областей применения. Так, гидрофобный b-Si обладает определенным потенциалом для самоочистения

Табл.2. Поверхностное натяжение и угол смачивания экспериментальных образцов тестовыми жидкостями

Жидкость	Поверхностное натяжение, мН/м	Угол смачивания, град			
		Planar	RIE	MACE	LIE*
Глицерин	63.3	65.2	121.4	119.7	91.8
Дийодметан	50.8	58.6	43.7	44.5	46.9
Этиленгликоль	48.2	51.2	118.1	113.4	86.6

\* после удаления пленки SiO<sub>x</sub>

поверхностей однопереходных солнечных элементов и увеличения пропускания света [18]. Хорошая смачиваемость может облегчить заполнение межгольевых пространств жидкостным прекурсором при синтезе перовскитных слоев, что является необходимым условием для обеспечения эффективности tandemных солнечных элементов с b-Si межслоем [7, 8].

#### 4. Заключение

Изучены структурные особенности и смачиваемость образцов RIE, MACE и LIE b-Si с использованием SEM и EDX анализа, а также метода сидячей капли. Установлено, что морфология и примесный состав слоя b-Si существенно влияют на его смачиваемость различными жидкостями (водой, глицерином, дийодметаном и этиленгликолем). Слои RIE и MACE b-Si обладают гидрофобными свойствами, в то время как слой LIE b-Si имеет гидрофильные свойства из-за наличия поверхностной пленки SiO<sub>x</sub>. Полученные результаты объяснены моделями Венцеля и Кэсси–Бакстера. Гидрофильными и гидрофобными свойствами слоев b-Si следует управлять в зависимости от конкретных областей их применения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по высшему образованию и науке РА в рамках научных проектов № 21AG-2B011 и 21T-2D023. Г. Айвазян выражает благодарность Xiaolong Liu (Aalto University, Финляндия) за предоставление образцов MACE и LIE b-Si.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **J. Soueiti, R. Sarriddine, H. Kadiri, A. Alhussein, G. Lerondel, R. Habchi.** *Nanoscale*, **15**, 4738 (2023).
2. **X. Liu, B. Radfar, K. Chen, O.E. Setälä, T.P. Pasanen, M. Yli-Koski, H. Savin, V. Vähänissi.** *IEEE Trans. on Semicond. Manuf.*, **35**, 504 (2022).
3. **G. Ayvazyan, L. Hakhoyan, K. Ayvazyan, A. Semchenko.** *Phys. Status Solidi RRL*, **17**, 2300058 (2023).
4. **G. Ayvazyan, L. Hakhoyan, K. Ayvazyan, A. Aghabekyan.** *Phys. Status Solidi A.*, **220**, 2200793 (2023).
5. **R.S. Davidsen, H. Li, A. To, X. Wang, A. Han, J. An, J. Colwell, C. Chan, A. Wenham, M.S. Schmidt, A. Boisen, O. Hansen, S. Wenham, A. Barnett.** *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, **144**, 740 (2016).
6. **J.Y.-H. Chai, B.T. Wong, S. Juodkazis.** *Mater. Today Energy*, **18**, 100539 (2020).
7. **G. Ayvazyan, F. Gasparian, V. Gasparian.** *Opt. Mater.*, **140**, 113879 (2023).
8. **Z. Ying, Z. Yang, J. Zheng, H. Wei, L. Chen, C. Xiao, J. Sun, C. Shou, G. Qin, J. Sheng, Y. Zeng, B. Yan, X. Yang, J. Ye.** *Joule*, **6**, 2644 (2022).
9. **R.C. Muduli, M.K. Sahoo, P. Kale.** *Mater. Today: Proc.*, **62**, 5917 (2022).
10. **X. Yue, W. Liu, Y. Wang.** *Surf. Coatings Technol.*, **307**, 278-286 (2016).
11. **T. Baldacchini, J. E. Carey, M. Zhou, E. Mazur.** *Langmuir*, **22**, 4917 (2006).
12. **G. Ayvazyan, K. Ayvazyan, L. Hakhoyan, X. Liu,** *Phys. Status Solidi RRL*, **18**, 2300410 (2024).
13. **M.N. MacGregor-Ramiasa, K. Vasilev.** *Adv. Mater. Interfaces*, **4**, 1700381 (2017).
14. **J. Xu, L. Jia, C. Dang, Y. Ding, X. Liu.** *J. Molec. Liquids*, **393**, 12358 (2024).

15. **Y.A. Peschenyuk, A.A. Semenov, E.Y. Gatapova.** *Exp. Fluids*, **64**, 1 (2023).
16. **S. Han, R. Yang, C. Li, L. Yang.** *Appl. Sci.*, **9**, 566 (2019).
17. **A. Ressine, D. Finnskog, G. Marko-Varga, T. Laurell.** *Nanobiotechnol.*, **4**, 18 (2008).
18. **X. Liu, J. Trosseille, A. Mongruel, F. Marty, P. Basset, J. Laurent, L. Royon, T. Cui, D. Beysens, T. Bourouina.** *iSci.*, **24**, 102814, (2021).
19. **R.S. Bonilla, B. Hoex, P. Hamer, P.R. Wilshaw.** *Phys. Status Solidi A.*, **214**, 1700293 (2017).
20. **H.V. Asriyan, A.A. Shatveryan, V.M. Aroutiounian, F.V. Gasparyan, S.V. Melkonyan, Z.H. Mkhitharian.** *Proc. SPIE*, **5846**, 192 (2005).
21. **S.J. Spencer, C.G. Deacon, G.T. Andrews.** *Silicon*, **15**, 5703 (2023).
22. **L. Holysz.** *J. Mater. Sci.*, **35**, 6081 (2000).

ՏԱՐԲԵՐ ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ ՁԵՎԱՎՈՐՎԱԾ  
ՄԵՎ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻՑ ՇԵՐՏԵՐԻ ԹՐՁԵԼՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ.Ե. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Ա.Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա.Վ. ՍԵՄՉԵՆԿՈ

Հետազոտվել է ռեակտիվ իոնային խաճատման, մետաղով խթանմամբ քիմիական խաճատման և լազերային խաճատման մեթոդներով ձևավորված սև սիլիցիումի (b-Si) շերտերի թրջելիությունը: Գնահատվել են պատրաստված նմուշների դեիոնացված ջրով, գլիցերինով, դիյոդմեթանով և էթիլենգլիկոլով թրջման հպակային անկյունները: Ցույց է տրվել, որ սիլիցիումի օքսիդի մակերևութային թաղանթը և b-Si շերտերի մակերեսի մեծացման գործակիցը զգալի ազդեցություն ունեն թրջելիության վրա՝ ապահովելով հիդրոֆիլայինից մինչև հիդրոֆոբային հատկություններ:

WETTABILITY OF BLACK SILICON LAYERS  
FORMED BY DIFFERENT METHODS

G.Y. AYVAZYAN, A.A. VARDANYAN, A.V. SEMCHENKO

The wettability of black silicon (b-Si) layers formed by reactive ion etching, metal-assisted chemical etching, and laser-induced etching has been studied. The wetting contact angles of the prepared samples with deionized water, glycerol, diiodomethane and ethylene glycol were determined. It has been shown that the silicon oxide surface film and the enlargement area factor of b-Si layers have a significant effect on their wettability, varying from hydrophilic to hydrophobic properties.