

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.242>  
<https://orcid.org/0000-0003-4721-9694>

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
VALSTYBINIS MOKSLINIŲ TYRIMŲ INSTITUTAS FIZINIŲ IR  
TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Mindaugas  
KAMARAUSKAS

# Tikslinis fotovoltinių silicio prietaisų savybių keitimas, panaudojant gilų paviršiaus tekstūrinimą ir dvimatės medžiagos dangas

**DAKTARO DISERTACIJA**

Technologijos mokslai,  
Medžiagų inžinerija T 008

---

VILNIUS 2021

Disertacija rengta 2015 – 2020 metais VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Mokslinis vadovas:

dr. Arūnas Šetkus (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T008).

Gynimo taryba:

Pirmininkas – prof. dr. Kęstutis Arlauskas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008).

Nariai:

dr. Kęstutis Grigoras (Suomijos technologinių tyrimų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002).

prof. dr. Šarūnas Meškiniš (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008).

prof. dr. Vincas Tamošiūnas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008).

prof. dr. Roland Tomašiūnas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2021 m. lapkričio mėn. 5 d. 15 val. nuotoliniu būdu Microsoft Teams kambaryje. Adresas: Saulėtekio al. 3, Vilnius, Lietuva, tel. +37069005044; el. paštas mindaugas.kamarauskas@ftmc.lt.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.242>  
<https://orcid.org/0000-0003-4721-9694>

VILNIUS UNIVERSITY  
STATE RESEARCH INSTITUTE CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES  
AND TECHNOLOGY

Mindaugas  
KAMARAUSKAS

# Intentional modification of silicon photovoltaic devices by deep surface structuring and two dimensional material coatings

**DOCTORAL DISSERTATION**

Technological sciences,  
Material engineering T 008

---

VILNIUS 2021

This dissertation was written between 2015 and 2020 (State research institute Center for Physical Sciences and Technology).

Academic supervisor:

dr. Arūnas Šetkus (Center for Physical Sciences and Technology, technological science, material engineering, T 008).

This doctoral dissertation will be defended in a public meeting of the Dissertation Defence Panel:

Chairman – prof. dr. Kęstutis Arlauskas (Vilnius university, technological science, material engineering, T 008).

Members:

dr. Kęstutis Grigoras (Technical research center of Finland, natural science, physics, N 002).

prof. dr. Šarūnas Meškiniš (Kaunas university of technology, technological science, material engineering, T 008).

prof. dr. Vincas Tamošiūnas (Vilnius university, technological science, material engineering, T 008).

prof. dr. Roland Tomašiūnas (Vilnius university, technological science, material engineering, T 008).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 3 p.m. on 5 of november 2021 in MicrosoftTeams virtual room. Address: Sauletikis av. 3, Vilnius, Lithuania.

Tel. +37069005044 ; e-mail: mindaugas.kamarauskas@ftmc.lt

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Vilnius university and Center for Physical Sciences and Technology, as well as on the website of Vilnius University:

[www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius](http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius)

## PADĖKA

Už kantrybę, nesuprastų dalykų aiškinimą, atsakymus į užduotus kvailus klausimus bei pagalbą rašant tiek mokslines publikacijas, tiek disertaciją dėkoju darbo vadovui dr. Arūnui Šetkui.

Už pagalbą rengiant eksperimentus ir pasidalijimą chemijos žiniomis dėkoju Mariui ir Viktorijai.

Už pagalbą bandant suvaldyti aparatūrą ir sudėtingų dalykų aiškinimą „ant pirštų“ dėkoju Audružiui ir Virginijai.

Už kartu praleistus ilgus vakarus laboratorijose, mokslines (ir ne tik) diskusijas, nervų ramimą ir gero pavyzdžio rodymą dėkoju Algimantui.

Norėčiau padėkoti Tomui, Jaroslavui, Andriui ir Vladimirui už pagalbą atliekant technologinius procesus, trūkumų pastebėjimą eksperimentų eigoje ir pagalbą juos taisant. Taip pat dėkoju visiems kitiems nepamintiems esamiems ir buvusiems Fizikinių technologijų skyriaus darbuotojams už visokeriopą pagalbą disertacijos metu.

Galiausiai norėčiau padėkoti savo tėvams ir sesei už tikėjimą ir palaikymą.

# Turinys

|   |    |
|---|----|
| Disertacijoje naudojami sutrumpinimai . . . . .                       | 10 |
| 1. Įvadas . . . . .   | 11 |
| 1.1. Darbo tikslas ir uždaviniai . . . . .                            | 12 |
| 1.1.1. Darbo tikslas . . . . .  | 12 |
| 1.1.2. Darbo uždaviniai . . . . .                                     | 13 |
| 1.2. Mokslinis naujumas . . . . .                                     | 13 |
| 1.3. Autoriaus indėlis . . . . .                                      | 14 |
| 1.4. Disertacijos struktūra . . . . .                                 | 14 |
| 1.5. Autoriaus publikacijų sąrašas . . . . .                          | 15 |
| 1.5.1. Publikacijos . . . . .   | 15 |
| 1.5.2. Pranešimai konferencijose . . . . .                            | 16 |
| 1.6. Ginamieji teiginiai . . . . .                                    | 17 |
| 2. Literatūros apžvalga . . . . .                                     | 19 |
| 2.1. Antirefleksinių dangų technologijos bei taikymai prietaisuose    | 19 |
| 2.2. Metalu inicijuoto ėsdinimo technologija ir veikimo mecha-        |    |
| nizmai . . . . .  | 25 |
| 2.3. Fotovoltiniai elementai ir fotodetektoriai: technologijos bei    |    |
| savybės . . . . .   | 29 |
| 3. Matavimo ir technologinių procesų metodikos. Bandiniai . . . . .   | 32 |
| 3.1. Naudoti bandiniai ir silicio paruošimo technologiniai procesai   | 32 |
| 3.1.1. Bandiniai . . . . .  | 32 |
| 3.1.2. Si paruošimas eksperimentams . . . . .                         | 32 |
| 3.2. Metalinių sluoksnių formavimas fizinių garų nusodinimo           |    |
| metodika . . . . .  | 33 |
| 3.2.1. Magnetroninio dulkinimo metodika . . . . .                     | 34 |
| 3.2.2. Terminio garinimo metodika . . . . .                           | 36 |
| 3.3. Fotolitografijos metodika . . . . .                              | 37 |
| 3.4. Metalu inicijuotas šlapios chemijos ėsdinimas . . . . .          | 38 |
| 3.4.1. Variu inicijuoto vieno žingsnio ėsdinimo metodika . . . . .    | 38 |
| 3.4.2. Nikeliu inicijuoto dviejų žingsnių ėsdinimo metodika . . . . . | 41 |
| 3.5. Hibridinės 2D / 3D medžiagų sandūros formavimo metodika          | 44 |
| 3.5.1. MoS <sub>2</sub> sluoksnių formavimas . . . . .                | 44 |
| 3.5.2. Fotodetektoriaus kontaktų formavimo metodika . . . . .         | 45 |
| 3.5.3. Papildomų sluoksnių formavimo metodika . . . . .               | 45 |

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 3.6.   | Pn sandūros formavimas iš fosforo silikatinio stiklo . . . . .   | 46 |
| 3.7.   | Medžiagų sudėties ir sandaros charakterizavimo metodai . . . . .   | 47 |
| 3.7.1. | Medžiagų analizė Ramano spektroskopija . . . . .   | 47 |
| 3.7.2. | Medžiagų analizė atominių jėgų spektroskopija . . . . .  | 49 |
| 3.7.3. | Medžiagų analizė skenuojančio elektronų mikroskopu<br>ir Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija . . . . . | 51 |
| 3.8.   | Elektrinių charakteristikų matavimo metodai . . . . .  | 53 |
| 3.8.1. | Voltamperinių charakteristikų matavimo metodas . . . . .   | 53 |
| 3.8.2. | Voltfaradinių charakteristikų matavimo metodas . . . . .   | 54 |
| 3.9.   | Optinių charakteristikų matavimo metodikos . . . . .   | 55 |
| 3.9.1. | Šviesos atspindžio matavimo metodas . . . . .  | 55 |
| 3.9.2. | Fotoatsako priklausomybės nuo bangos ilgio matavimo metodika . . . . .   | 56 |
| 4.     | Gilaus tekstūravimo metodo išvystymo ir taikymo silicyje rezultatai . . . . .  | 58 |
| 4.1.   | Ėsdinimo sąlygų įtaka paviršiaus struktūrai . . . . .  | 58 |
| 4.2.   | Silicio tekstūravimo sąlygų įtakos optiniam atspindžiui tyrimų rezultatai . . . . .  | 67 |
| 4.3.   | Skyriaus apibendrinimas ir išvados . . . . .   | 71 |
| 5.     | Absoliučiai juodo silicio formavimas . . . . .   | 73 |
| 5.1.   | Nikelio dangos įtakos giliam didelio paviršiaus ploto tekstūravimui tyrimų rezultatai . . . . .                            | 73 |
| 5.2.1. | Medžiagos pernašos mechanizmo nustatymas . . . . .   | 73 |
| 5.1.2. | Metalinio sluoksnio storio įtaka Ni inicijuotam chemi-<br>niam ėsdinimui . . . . .   | 77 |
| 5.2.   | Nikelio danga inicijuoto ėsdinimo sąlygų optiniam atspindžiui tyrimo rezultatai . . . . .                                  | 79 |
| 5.3.   | Didelio ploto tekstūravimo, paremto nikelio danga, taikymo privalumų ir ribojimų aptarimas . . . . .                       | 83 |
| 5.3.1. | Didelio ploto ėsdinimas . . . . .  | 83 |
| 5.3.2. | Taikymai fotovoltaikai . . . . .   | 86 |
| 5.4.   | Skyriaus apibendrinimas ir išvados . . . . .   | 89 |
| 6.     | Fotovoltinio elemento ir fotodetektoriaus fizinės integracijos tyrimų rezultatai . . . . .                                 | 91 |
| 6.1.   | Hibridinės heterosandūros formavimo studija . . . . .  | 91 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 6.1.1. | Suformuoto sluoksnio įvertinimas Ramano spektroskopija . . . . .                         | 91  |
| 6.1.2. | Suformuoto sluoksnio įvertinimas atominių jėgų mikroskopija . . . . .                    | 94  |
| 6.2.   | I-V ir C-V tyrimų rezultatai ir juostinis heterosandūros modelis . . . . .               | 96  |
| 6.2.1. | MoS <sub>2</sub> /p-Si sandūros voltamepinės charakteristikos . . .                      | 96  |
| 6.2.2. | MoS <sub>2</sub> /p-Si heterosandūros voltfaradinė charakteristika . . .                 | 99  |
| 6.2.3. | MoS <sub>2</sub> /p-Si heterosandūros juostinė diagrama . . . . .                        | 101 |
| 6.3.   | Technologijos sąlygų įtaka sandūros charakteristikoms . . .                              | 102 |
| 6.3.1. | MoS <sub>2</sub> sluoksnio atspindys ir absorbcija . . . . .                             | 102 |
| 6.3.3. | MoS <sub>2</sub> /p-Si elemento atsako į šviesą priklausomybė nuo bangos ilgio . . . . . | 103 |
| 6.4.   | Skyriaus apibendrinimas ir išvados . . . . .   | 107 |
| 7.     | Pagrindiniai rezultatai ir išvados . . . . .   | 109 |
| 8.     | Summary . . . . .  | 112 |
| 8.1.   | Introduction . . . . .   | 112 |
| 8.1.1. | Aim of the research . . . . .  | 114 |
| 8.1.2. | Tasks for this work . . . . .  | 114 |
| 8.1.3. | Scientific novelty . . . . .   | 114 |
| 8.1.4. | Statements to defence . . . . .  | 115 |
| 8.2.   | Experimental . . . . .   | 115 |
| 8.2.1. | One step copper assisted chemical etching . . . . .                                      | 115 |
| 8.2.2. | Nickel assisted chemical etchin . . . . .  | 117 |
| 8.2.3. | Formation of MoS <sub>2</sub> /Si photodetector . . . . .                                | 118 |
| 8.3.   | Development and application of silicon deep texturing method . . . . .                   | 118 |
| 8.3.1. | Influence of etching conditions on surface structure . . .                               | 118 |
| 8.3.2. | Influence of etching conditions on optical reflection . . .                              | 121 |
| 8.3.3. | Main results and conclusions . . . . .   | 123 |
| 8.4.   | Formation of black silicon . . . . .   | 124 |
| 8.4.1. | Effect of metal layer thickness on Ni assisted chemical etching . . . . .                | 124 |
| 8.4.2. | Influence of etching conditions on light reflection . . .                                | 125 |
| 8.4.3. | Large area texturing . . . . .   | 127 |
| 8.4.4. | Main results and conclusions . . . . .   | 128 |
| 8.5.   | Physical integration of photovoltaic cell and photodetector . .                          | 129 |



|  |     |
|--|-----|
| 8.5.1. Investigation of formed MoS <sub>2</sub> layer . . . . .                                | 129 |
| 8.5.2. Electrical measurements and band model . . . . .  | 130 |
| 8.5.3. Influence of technological conditions on characteristics<br>of heterojunction . . . . . | 133 |
| 8.5.4. Main results and conclusions . . . . .  | 134 |
| 8.6. Main results and conclusions . . . . .  | 135 |
| Literatūra . . . . .   | 138 |

## DISERTACIJOJE NAUDOJAMI SUTRUMPINIMAI

|         |  |
|---------|--|
| 2D      | Dvimatis, dvimačiai  |
| AFM     | Atominių jėgų mikroskopija, angl. atomic force microscopy  |
| CB      | Laidumo juosta, angl. conduction band  |
| C-V     | Voltfaradinė charakteristika   |
| CVD     | Cheminių garų nusodinimas, angl. chemical vapour deposition  |
| DC      | Nuolatinė srovė  |
| EDS     | Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija, angl. energy dispersive x-ray spectroscopy                |
| FF      | Užpildos faktorius, angl. fill factor  |
| HiPIMS  | Didelės impulsinės galios magnetroninis dulikinimas, angl. high impulse power magnetron sputtering                 |
| ICP-RIE | Indukcine plazma aktyvuotas reaktyvusis joninis ėsdinimas, angl. Inductively coupled plasma – reactive ion etching |
| IR      | Infraraudonoji spinduliuotė  |
| I-V     | Voltamperinė charakteristika   |
| LED     | Puslaidininkinis šviestukas, angl. light emitting diode  |
| NEP     | Ekvivalentinė triukšmo galia, angl. noise equivalent power   |
| MEMS    | Mikroelektromechaninė sistema angl. microelectromechanical system  |
| PVD     | Fizinių garų nusodinimas, angl. physical vapour deposition   |
| RF      | Radio dažnis, angl. radio frequency  |
| RMS     | Vidutinis standartinis nuokrypis, angl. root mean square   |
| SEM     | Skenuojančių elektronų mikroskopija, angl. scanning electron microscopy  |
| sccm    | Standartiniai kubiniai centimetrai per minutę, angl. standard cubic centimeters per minute                         |
| TMD     | Pereinamųjų metalų dichalkogenidai, angl. transition metal dichalcogenide  |
| VB      | Valentinė juosta, angl. valance band   |

# 1. ĮVADAS

Fotovoltiniu efektu paremti prietaisai yra intensyviai kuriami ir tiriami moksliniuose projektuose su tikslu kuo plačiau pritaikyti praktinėms problemoms spręsti, dažniausiai, sietinoms su atsinaujinančios energetikos vystymu. Silicis, dėl medžiagos gausos, gerai išvystytos cheminės ir puslaidininkinės technologijos, bei nestebimo toksiškumo, yra viena iš populiariausių medžiagų šiems prietaisams gaminti. Tai ypač gerai atsispindi saulės energetikoje, kur net 90 % visų saulės elementų yra pagaminti, būtent, Si pagrindu [1]. Tačiau augant energijos poreikiui Si technologijos vis dar yra tobulinamos tam, kad būtų galima išgauti kiek įmanoma daugiau energijos ir iš kiek įmanoma mažesnio ploto. Viena iš daugelio sričių kur tai ypač aktualu yra įvairių mikroelektromechaninių sistemų (MEMS) ar autonominių integruotų jutiklių sistemų kūrimas. Dėl galimybės integruoti šias sistemas į įvairius mobilius prietaisus, jų dydžius yra stengiamasi išlaikyti kiek įmanoma mažesnius [2]. To pasekoje šiuose sistemose naudojami efektyvūs energijos šaltiniai, mažai energijos reikalaujantys ar išvis jos nereikalaujantys jutikliai ir komunikacijos prietaisai. Idealiu atveju visi šie prietaisai būtų suformuoti ant vienos puslaidininkio plokštelės.

Fotovoltinio prietaiso sugeneruotos srovės kiekis priklauso nuo į jį patenkančio šviesos kiekio. Todėl šviesos atspindys nuo šių prietaisų yra nepageidautinas. Jam sumažinti yra naudojami antirefleksiniai sluoksniai, kurie ant paviršiaus gali būti suformuoti įvairiais būdais. Ženkliai sumažinamas šviesos atspindys nuo paviršiaus tekstūrinant jį įvairiais mikro- ir nano-dariniiais, taip suformuojant, vadinamą, juodąjį silicį. Atspindys nuo juodojo silicio paviršiaus, matomų bangų diapazone, yra mažesnis nei 1 % [3]. Pagrindinis tokio sluoksnio formavimo trūkumas yra kaina. Šis sluoksnis dažniausiai formuojamas dviem būdais. Pirmasis – indukcine plazma aktyvuoto reaktyviojo joninio ėsdinimo (ICP-RIE) būdu. Antrasis – metalu inicijuoto ėsdinimo būdu. Sluoksnį formuojant ICP-RIE metodu yra reikalinga brangi aparatūra. Taip pat įrangos naudojimas riboja vienu metu tekstūruojamų plokštelių kiekį. Jei antirefleksinei dangai formuoti naudojamas metalu inicijuotas ėsdinimas, Si paviršių reikia padengti tauriaisiais metalais. Nors galima rasti pigių paviršiaus padengimo būdų, šių metalų naudojimas išaugina proceso kainą. Tačiau visai neseniai buvo parodyta, kad tauriuosius

metalus įmanoma pakeisti pigesne alternatyva – variu [4]. Taip pat buvo pademonstruota modifikuota metalu inicijuoto ęsdinimo metodika, kurios metu metalo dalelės sęda tiesiai iš ęsdiklio [5]. Šių metodų atradimas leido atpiginti juodojo silicio gamybos procesą. Tačiau vis dar nėra pakankamai tyrimų susiejančių šio proceso technologinius parametrus, tokius kaip ęsdinimo trukmė, ęsdiklio aktyviųjų dalių koncentracijos ir naudojamo vario kiekio, su suformuojamo paviršiaus darinių parametrais, šviesos atspindžiu nuo jų. Šių parametų sąryšis ir galimybė tauriuosius metalus pakeisti kitu pigesniu metalu – nikeliu buvo tirti pirmojoje disertacijos dalyje.

Dauguma įvairių matavimo sistemų yra paremta šviesos sąveika su tiriamu objektu. Dėl to tikslūs ir greitai veikiantys fotodetektoriai yra būtina tokių sistemų dalis. Kadangi fotodetektorių detektuojamos šviesos ribos yra labai plačios, jų pritaikymas taip pat yra platus. Priklausomai nuo detektuojamo šviesos ilgio detektoriai gali būti praktiškai taikomi aplinkos taršos aptikimui, dujų jutikliams, šviesolaidinėms komunikacijoms, medicininiams tyrimams, karo pramonei, kosminiams teleskopams ar meteorologijai. Pastaruoju metu, dvimačių medžiagų (2D) pagrindu pagaminti fotodetektoriai susilaukė daug dėmesio. Ši susidomėjimą paskatino geros 2D medžiagų elektrinės savybės [6], galimybė keisti draustinės energijos tarpą [7] bei pakankamai didelę šviesos sugertis [8]. Kitas 2D medžiagų naudojimo privalumas yra jų suderinamumas su lanksčiais padėklais [9] tai leidžia integruoti tokio tipo jutiklius į dėvimą elektroniką. Kaip ir pačios 2D medžiagos, jų pagrindu pagaminti detektoriai yra nauja tema. Todėl nėra daug žinoma apie jų veikimo mechanizmus ir formavimo principus. Šių žinių stoka paskatino pagaminti ir ištirti antrojoje disertacijos dalyje aptariamą 2D MoS<sub>2</sub> ir Si heterosandūrinį fotodetektorių. Be to, dvimačių medžiagų dangas tikimasi lengvai priderinti prie giliai tekstūrotų paviršių, taip sujungiant dviejų technologijų pagalba pasiekiamus fotovoltinių prietaisų pranašumus prieš dabar rinkoje platinamus prietaisus.

## 1.1. DARBO TIKSLAS IR UŽDAVINIAI

### 1.1.1. Darbo tikslas

Sukurti tikslingai parenkamas silicio paviršinio sluoksnio formavimo metodikas, paremtas giliu ęsdinimu ir nanometriniu storio dangos

sinteze, ištirti tokių sluoksnių savybes bei jų priklausomybę nuo procesus lemiančių sąlygų ir patikrinti galimybes keisti silicio prietaisų optines ir elektrines charakteristikas.

### 1.1.2. Darbo uždaviniai

1. Ištirti giliai tekstūruoto silicio paviršiaus savybes bei jų priklausomybę nuo tikslingai parenkamų technologinių sąlygų, kai metalu inicijuotas paviršiaus ęsdinimo metodas yra modifikuojamas, pakeičiant tauriuosius metalus kitais metalais, tinkamais koreguoti katalizinių nanodalelių formavimąsi, kryptinio ęsdinimo charakteristikas ir procesų mechanizmus.

2. Pritaikyti metalu inicijuoto ęsdinimo metodiką didelio ploto, palyginamo su komercinių prietaisų gamybai naudojamų padėklų plotais, silicio paviršiui tekstūruoti ir ištirti technologinių sąlygų įtaką paviršiaus savybių pokyčiams.

3. Auginant dvimatės medžiagos savybėmis pasižyminčias plėveles ant monokristalinio silicio suformuoti paviršinius darinius, atitinkančius sandūros požymius, ištirti jų savybes bei priklausomybę nuo technologinių kintamųjų ir paviršiaus savybių.

4. Sukurti spinduliuotės detektoriaus laboratorinį modelį, paremtą heterosandūros tarp silicio ir 2D medžiagos sluoksnio veikimu, ir ištirti jo charakteristikas.

## 1.2. MOKSLINIS NAUJUMAS

Parodyta, kad Si paviršių tekstūrinant vieno žingsnio variu inicijuotu ęsdinimu, susidariusių darinių tipas priklauso nuo ęsdinime naudojamo vario kiekio. Šviesos atspindys nuo tokių darinių turi minimumą paviršiui pereinant iš tekstūruoto atvirkštinėmis piramidėmis į tekstūruotą įprastinėmis piramidėmis.

Parodyta, kad didelio ploto juodąjį silicį galima suformuoti naudojant metalu inicijuotą ęsdinimą, kai ęsdinimo katalizatorius yra nanoporėtas nikelio sluoksnis.

Parodyta, kad tarp Si ir 2D MoS<sub>2</sub> galima suformuoti heterosandūrą, kai MoS<sub>2</sub> sluoksnis yra formuojamas CVD būdu iš prieš tai suformuoto metalinio prekursoriaus. Tokia sandūra gali veikti kaip fotodetektorius.

### 1.3. AUTORIAUS INDĒLIS

Disertācijas autorius atliko didžiąją daļi tehnoloģiņu procesu bandiņu gamybojē. pñ sandūros formavimā juodojo silicio bandiniuose atliko V. Agafonov. Autorius atliko visus elektriniņu, optiniņu charakteristiku, AFM ir Raman spektroskopijos matavimus. n-MoS<sub>2</sub>/p-Si heterosandūrinio fotodetektoriaus atsako matavimus atliko dr. R. Nedzinskas. SEM ir EDS matavimai buvo atlikti dr. A. Selskio, MoS<sub>2</sub> sintezēs tehnoloģijā vystē V. Agafonov, dr. A. Mironas ir dr. S. Balakauskas. Autorius kūrē tehnoloģiņus maršrutus prietaisams pagaminti, apdorojo ir analizavo matavimū metu gautos duomenis ir prisidējo rengiant publikācijas bei konferenciņu pranešimus.

### 1.4. DISERTACIJOS STRUKTŪRA

Disertacija yra sudaryta iš įvado, penkių skyrių ir išvadų. Įvade aptariamas darbo aktualumas ir naujumas, apibrėžiami darbo tikslai ir uždaviniai, nurodomi ginamieji teiginiai ir autoriaus indėlis moksliniuose tyrimuose ir rezultatų analizėje, pateikiama disertacijos struktūra bei autoriaus publikacijų ir pranešimų konferencijose sąrašai.

Antrajame skyriuje pateikiama literatūros apžvalga. Aptariami antirefleksinių dangų formavimo būdai, savybės bei taikymai. Parodomi metalu inicijuoto ėsdinimo tyrimų bei taikymų pasiekimai. Aprašomi pagrindiniai fotodetektorių parametrai ir aptariami dvimačių medžiagų dariniais parentų optoelektroninių prietaisų formavimo bandymai.

Trečiajame disertacijos skyriuje aprašomos medžiagos ir technologijos naudotos disertacijoje aptariamų bandinių pagaminimui ir metodikos taikytos jų charakterizavimui.

Ketvirtajame, penktajame ir šeštajame skyriuose pateikiami pagrindiniai disertacijos rezultatai. Ketvirtajame skyriuje parodomas ryšys tarp paviršiuje suformuojamų darinių savybių ir technologijos sąlygų paviršių ėsdinant vienažingsniu metalu inicijuotu ėsdinimu. Paaiškinamas šių darinių suformavimo mechanizmas ir įtaka šviesos atspindžiui nuo bandinio paviršiaus. Penktajame skyriuje parodoma galimybė naudoti metalu inicijuotą ėsdinimą su nanoporėtu Ni sluoksniu didelio ploto „juodajam“ Si suformuoti ir tokio paviršiaus apdirbimo panaudojimą fotovoltiniuose elementuose. Šeštajame skyriuje pristatomas dvimačio MoS<sub>2</sub> ir tūrinio Si fotodetektris. Parodomas jo elektrinės charakteris-

tikos ir atsakas į šviesą.

## 1.5. AUTORIAUS PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

Doktorantūros studijų metu buvo parengtos bei publikuotos aštuonios mokslinės publikacijos. Trijų publikacijų rezultatai sudarė pagrindinę duomenų dalį, kuri buvo naudojama disertacijos rengimui. Penkių publikacijų rezultatai nebuvo naudojami disertacijai rengti. Mokslinių tyrimų rezultatai buvo pristatyti devyniose konferencijose.

### 1.5.1. Publikacijos

Publikacijos disertacijos tema ISI žurnaluose:

- [P1] M. Treideris, A. Rėza, M. Kamarauskas, A. Mironas, V. Strazdienė, A. Maneikis, V. Bukauskas, A. Šetkus, Minimization of Optical Reflectance by Copper Assisted Etching of Crystalline Silicon Surface, *Phys. Status Solidi A* 215, 1700600 (2018)
- [P2] M. Kamarauskas, M. Treideris, V. Agafonov, A. Mironas, V. Strazdienė, A. Rėza, and A. Šetkus, Black silicon quality control by conditions of nickel-assisted etching of crystalline silicon surfaces in photovoltaic devices, *Lith. J. Phys.* 60(1), 57-66 (2020)
- [P3] M. Kamarauskas, V. Agafonov, T. Daugalas, S. Balakauskas, A. Mironas, R. Nedzinskas, G. Niaura, M. Treideris and A. Šetkus, Photovoltaic effect-driven IR response of heterojunctions obtained by direct CVD synthesis of MoS<sub>2</sub> nanolayers on crystalline silicon, *Nanotechnology* 31(42), 425603 (2020)

Publikacijos, neįtrauktos į disertaciją:

- [N1] V. Agafonov, V. Nargelienė, S. Balakauskas, V. Bukauskas, M. Kamarauskas, A. Lukša, A. Mironas, A. Rėza and A. Šetkus, Single variable defined technology control of the optical properties in MoS<sub>2</sub> films with controlled number of 2D-layers, *Nanotechnology* 31, 025602 (2020).
- [N2] P. Ragulis, D. Andreev, A. B. De Alleluia, R. Simniskis, M. Kamarauskas, M. Dagys, E. Schamiloglu, Z. Kancleris, Short-pulse HPM measurements using a resistive sensor, *IET Microw. Antennas Propag.* 14(13), 1655-1661 (2020)

- [N3] T. Paulauskas, V. Pačebutas, R. Butkutė, B. Čechavičius, A. Naujokaitis, M. Kamarauskas, M. Skapas, J. Devenson, M. Čaplovičová, V. Vretenár, X. Li, M. Kociak, A. Krotkus, Atomic-Resolution EDX, HAADF, and EELS Study of GaAs<sub>1-x</sub>Bix Alloys, *Nanoscale Res. Lett.* 15(1), 121, 2020
- [N4] A. Sakavičius, G. Astromskas, V. Bukauskas, M. Kamarauskas, A. Lukša, V. Nargelienė, G. Niaura, I. Ignatjev, M. Treideris, A. Šetkus, Long distance distortions in the graphene near the edge of planar metal contacts, *Thin Solid Films* 698 137850 (2020)
- [N5] A. Sakavičius, V. Agafonov, V. Bukauskas, T. Daugalas, M. Kamarauskas, A. Lukša, V. Nargelienė, G. Niaura, M. Treideris, A. Šetkus, Long-time drift induced changes in electrical characteristics of graphene–metal contacts, *Lith. J. Phys.* 60(4), 205-216 (2020)

#### 1.5.2. Pranešimai konferencijose

Konferencijų pranešimai disertacijos tema:

- [K1] M. Kamarauskas, V. Agafonov, V. Bukauskas, M. Treideris, A. Mironas, A. Šetkus, Controllable silicon structure formation by nickel assisted silicon etching, E-MRS Fall Meeting 2016, Varšuva, Lenkija
- [K2] M. Kamarauskas, V. Agafonov, M. Treideris, V. Bukauskas, A. Mironas, A. Setkus, Silicon Deep Shaping by Nickel Assisted Etching, 18-th International Conference-School ADVANCED MATERIALS AND TECHNOLOGIES 2016, Palanga, Lietuva
- [K3] M. Kamarauskas, M. Norkus, V. Agafonov, M. Treideris, A. Šetkus, Widening of the “black silicon” area produced by the thin nickel layer assisted chemical etching, E-MRS Fall Meeting 2017, Varšuva, Lenkija
- [K4] M. Norkus, M. Kamarauskas, A. Mironas, S. Balakauskas, V. Bukauskas, M. Treideris, A. Šetkus, Synthesis of MoS<sub>2</sub> structures with metallic Mo precursor dependent number of monolayers for electronic devices, E-MRS Fall Meeting 2017, Varšuva, Lenkija



- [K5] M. Kamarauskas, M. Treideris, A. Mironas, V. Agafonov, A. Šetkus, Periodinių struktūrų formavimas silicio fotovoliniams elementams metalu inicijuotu ęsdinimu, LNFK 2017, Vilnius, Lietuva
- [K6] M. Treideris, V. Strazdienę, I. Šimkienę, V. Bukauskas, A. Ręza, S. Indrišiūnas, M. Kamarauskas, A. Šetkus, Optical Reflection Spectra of Silicon Surface with Nanowires Produced by Special Electrochemical Etching, EU PVSEC 2016, Miunchenas, Vokietija
- [K7] M. Treideris, V. Bukauskas, A. Ręza, M. Kamarauskas, A. Mironas, V. Strazdienę, I. Šimkiene, A. Šetkus, Copper Assisted Crystalline and Multicrystalline Silicon Texturing, SiliconPV 2016, Šamberi, Prancūzija
- [K8] M. Treideris, A. Ręza, M. Kamarauskas, V. Agafonov, A. Šetkus, Fashioning “Black” Silicon by Nickel-Film Assisted Chemical Etching, EU PVSEC 2017, Amsterdamas, Nyderlandai
- [K9] M. Treideris, M. Norkus, M. Kamarauskas, A. Mironas, S. Balauskas, V. Bukauskas, I. Natulaitienę, G. Niaura, A. Šetkus, 2D molibdeno disulfido lakštų auginimo CVD metodu iš metalinio Mo tyrimas, LNFK 2017, Vilnius, Lietuva

## 1.6. GINAMIEJI TEIGINIAI

1. Tauriųjų metalų nano-daleles galima pakeisti variu, nepakeičiant metalu inicijuoto ęsdinimo mechanizmo, kai vieno žingsnio bešabloniniu tekstūravimu formuojamas iš piramidžių sudarytas silicio paviršinis sluoksniu, prognozuojamai mažinantis optinį atspindį.

2. Nano-poromis dengtą juodajam siliciui prilygstantį paviršių galima suformuoti ant bet kokio ploto silicio padęklo, naudojant metalu inicijuotą ęsdinimą, kuris tikslingai valdomas specialios sandaros ištisiniu ultra-plonuoju nikelio sluoksniu, pakeičiančiu tauriųjų metalų nano-daleles.

3. Tiesiogiai auginant molibdeno disulfidą ant silicio yra suformuojama van der Valso tipo heterosandūra, kurios atsaką į šviesos poveikį lemia disulfido sluoksnyje, pasižyminčiame dvimatės medžiagos savybėmis, sužadunami nepusiausvyriniai krūvininkai.

4. Vidinio fotovolinio šaltinio maitinamas artimosios infraraudonosios srities detektorius, kurio tiesinio elektrinio atsako spinduliuotės

optinei galiai jautris gali viršyti 210 V/W, yra pagaminamas iš heterosandūros tarp silicio ir molibdeno disulfido sluoksnio, pasižyminčio dvimatės medžiagos savybėmis.

## 2. LITERATŪROS APŽVALGA

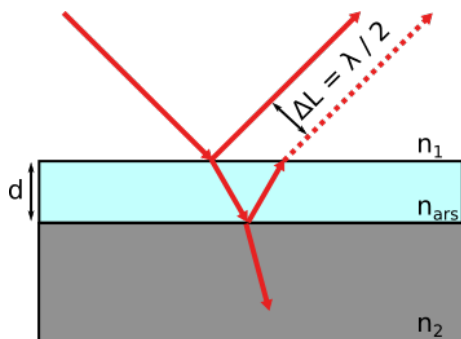
### 2.1. ANTIREFLEKŠINIŲ DANGŲ TECHNOLOGIJOS BEI TAKYMAI PRIETAISUOSE

Šviesos spinduliui krintant į ribą tarp dviejų medžiagų, charakterizuojamų individualiu lūžio rodikliu, yra detektuojamas atspindys nuo ribos, ir tą atspindį aprašo Fresnelio dėsnis [10]. Įprastai jis priklauso nuo spindulio kritimo kampo į paviršių ir šviesos poliarizacijos, bet paprasčiausiu atveju, kai šviesos spindulys krinta statmenai į paviršių, atspindžio rodiklis yra aprašomas sekančia formule:

$$R = \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right|. \quad (1)$$

Paprasčiausias būdas sumažinti atspindį nuo paviršiaus yra jį padengti papildomu plonu sluoksniu. Šis sluoksnis turi atitikti du reikalavimus. Pirmasis – jo lūžio rodiklis ( $n_{ars}$ ) turi būti tarp krintančios aplinkos ir medžiagos į kuria krinta spindulys lūžio rodiklių. Idealiu atveju  $n_{ars} = \sqrt{n_1 n_2}$ . Antrasis – sluoksnio storis turi būti ketvirčio bangos ilgio  $d = \lambda / (4n_{ars})$ . Tokio antirefleksinio sluoksnio veikimo principas pavaizduotas 1 paveiksle. Plonas sluoksnis sukuria papildomą paviršių nuo kurio atsispindi šviesa. Tuomet šviesa atsispindi nuo antirefleksinės dangos ir nuo medžiagos po ja. Šviesa atsispindėjusi nuo medžiagos esančios po atspindį mažinančiu sluoksniu nukeliaują didesnį atstumą lygų pusei jos bangos ilgio. Dėl šio papildomai nukelianto atstumo, nuo skirtingų paviršių atsispindėjusių šviesos spindulių nueiti keliai skiriasi per  $\Delta L = \lambda / 2$ . Tuomet nuo skirtingų paviršių atsispindėję spinduliai tarpusavyje destruktiviai interferuoja ir jei jų intensyvumai vienodi visiškai panaikina vienas kitą [11], taip visiškai panaikindami atspindį nuo paviršiaus.

Pagrindinė antirefleksinės dangos sudarytos iš vieno sluoksnio problema yra ta, kad ji yra efektyvi tik vienam bangos ilgiui [12] ir šviesai krentančiai statmenai į paviršių [13]. Taip pat yra terpių, kurioms medžiagos su idealiu lūžio rodikliu atspindį mažinančio sluoksnio formavimui neegzistuoja (pvz.: stiklas). Šiai problemai spręsti naudojami kompoziciniai antirefleksiniai sluoksniai, kurių lūžio rodiklius galima keisti keičiant jų užpildą kompozicinėmis medžiagomis. Šio sluoksnio lūžio rodikliui apskaičiuoti naudojama efektinės terpės teorija [14, 15]. Daž-

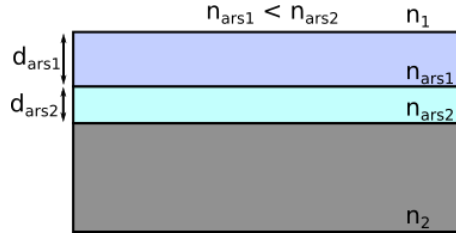


1 pav.: Atspindys nuo paviršiaus padengto ketvirčio bangos ilgio storio anti-refleksine danga.

niausiai šie kompoziciniai sluoksniai sudaromi iš silicio nanodalelių suformuotų zolių-gelių metodu įmerkiant bandinį į koloidinį skystį [16–18]. Naudojant šį metodą pastebimas atspindžio sumažėjimas per visą matomos šviesos spektro dalį, lyginant jį su nepadengtu paviršiumi. Taip pat keičiant paviršiaus padengimo tankį galima pasirinkti atspindžio minimumo vietą spektre.

Lyginant su vienu sluoksniu, antirefleksines dangos iš keleto tikslingai parinktų sluoksnių ženkliai stipriau gesina atspindinčius spindulius ne tik siaurame bangų intervale, bet ženkliai platesniame bangų ruože. Formuojant du antirefleksinius sluoksnius vieną po kito abiejų sluoksnių optiniai storai turėtų būti vienodi ir atitikti ketvirtį bangos ilgio  $n_{ars1}d_{ars1} = n_{ars2}d_{ars2} = \lambda/4$  taip kaip pavaizduota 2 paveiksle. Sluoksnių formavimo eiliškumas turėtų būti toks: pirmiausia ant bandinio suformuojamas sluoksnis su didesniu lūžio rodikliu ir ant jo viršaus sluoksnis su mažesniu. Toks atspindžio mažinimo būdas, kaip ir vieno sluoksnio formavimo atveju, sukuria atspindžio minimumą ties vienu bangos ilgiu [19]. Skirtumas tarp dviejų ir vieno sluoksnio antirefleksinių sluoksnių yra tai, kad naudojant du sluoksnius atspindžio minimumas primena V formą ir daug greičiau kintantis nei vieno sluoksnio atveju. Šis atspindžio mažinimo būdas yra naudojamas pramonėje ir pastaruoju metu išpopuliarėjo kaip priimtinas būdas saulės elementų spalvai keisti [20–22]. Tokių darinių formavimas kaip vienasluoksniu atveju galimas naudojant įvairias technologijas: magnetroninį dulkinimą [23], cheminių garų nusodinimo (CVD) [24], įmerkimo į koloidinį skystį [25].

Dar labiau padidinus suformuojamų antirefleksinių sluoksnių kiekį



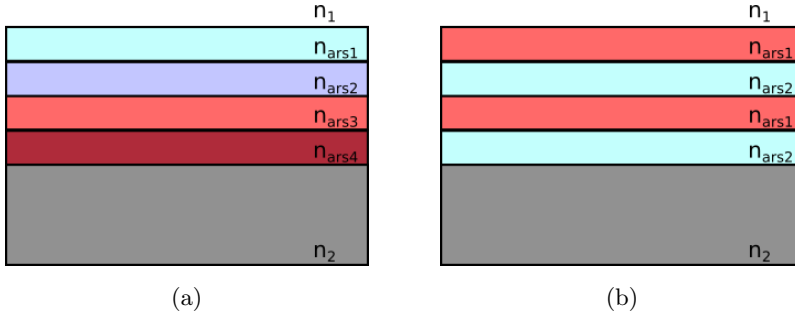
2 pav.: Atspindys nuo paviršiaus padengto ketvirčio bangos ilgio storio anti-refleksine danga.

galima atspindį sumažinti plačiame spektro ruože. Atspindys nuo  $N$  sluoksnių turinčios antirefleksinės dangos sudarytos iš  $d$  storio ir  $n$  lūžio rodiklio sluoksnių yra:

$$R_j = \frac{\rho_j + R_{j+1}e^{-2ik_jd_j}}{1 + \rho_j + R_{j+1}e^{-2ik_jd_j}}, j = N, N-1, N-2, \dots, 1 \quad (2)$$

kur  $k_i = \frac{2\pi n_i}{\lambda_0}$  ir  $\rho_i = \frac{n_{i-1} - n_j}{n_{i-1} + n_j}$  [26]. Tačiau sluoksnių storių ir lūžio rodiklių optimizavimas tampa daug sudėtingesniu. Atspindys nuo paviršiaus padengto antirefleksine danga sudaryta iš keleto sluoksnių dažniausiai turinti daug lokalių minimumų [27]. Skirtingų dangų formavimo ant bandinio eiliškumas, naudojant kelis sluoksnius, gali būti dviejų tipų. Pirmiausiai, kaip ir dviejų sluoksnių atveju, auginamo viršutinio sluoksniu lūžio rodiklis turi būti mažiausias ir didėti artėjant link bandinio paviršiaus [28]. Toks formavimo būdas pavaizduotas 3a paveiksle. Kitas formavimo būdas – didelės ir mažos dielektrinės skvarbos sluoksnių auginamas pakaitomis vienas ant kito [29], kaip pavaizduota 3b paveiksle. Toks dangų auginimas taip pat leidžia suformuoti beveik idealų veidrodį pasirinktiems bangų ilgiams, kol atspindys kitiems bangos ilgiams bus beveik nulinis. Tokio sumuštinio formavimui dažnai naudojami  $\text{SiO}_2$  ir  $\text{TiO}_2$  sluoksniai [30–32].

Visi iki šiol aptarti atspindžio mažinimo būdai yra konstruojami pasitelkiant technologinius iš apačios į viršų (ang. bottom-up) procesus, kai ant bandinio viršaus yra suformuojami papildomi sluoksniai. Kitas atspindžio sumažinimo būdas yra pasitelkus iš viršaus į apačią (ang. top-down) technologijas ir bandinio paviršiuje suformuoti atspindį mažinančius darinius. Vienas iš paprasčiausių ir plačiai Si saulės energetikoje naudojamų darinių yra tekstūruota danga iš piramidžių [33]. Piramidės formuojamos anizotropiškai išdinant Si paviršiu, šiam procesui dažnai

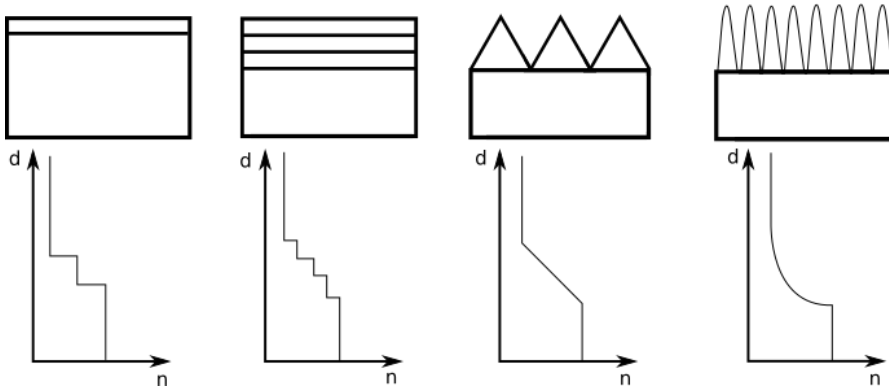


3 pav.: Sluoksnių eiliškumas antirefleksinei dangai iš kelių sluoksnių sudaryti a) sluoksniai auginami vienas po kito lūžio rodiklio mažėjimo tvarka, b) du sluoksniai auginami pakaitomis.

naudojamas izopropilo spirito ir kalio šarmo mišinys. Piramidėmis padengto paviršiaus antirefleksinės savybės priklauso nuo piramidžių dydžio ir krintančios šviesos bangos ilgio [34]. Jei krintančios šviesos bangos ilgis yra didesnis nei suformuotos piramidės, tuomet šviesa visą darinį mato kaip kintančio lūžio rodiklio ištisinį sluoksnį aprašomą efektinės terpės teorija:

$$f_1 \frac{n_{Si}^2 - n_{Eff}^2}{n_{Si}^2 + 2n_{Eff}^2} + f_2 \frac{n_{Oro}^2 - n_{Eff}^2}{n_{Oro}^2 + 2n_{Eff}^2} = 0, \quad (3)$$

kur  $n_{Si}$ ,  $n_{Oro}$  ir  $n_{Eff}$  yra Si, oro ir efektinis lūžio rodikliai,  $f_1$  ir  $f_2$  tūrio užpilda Si ir oro taip, kad  $f_1 + f_2 = 1$ . Kaip matome iš (3) formulės  $n_{Eff}$  priklauso nuo tūrio užpildos, kuri išsėdintoms piramidėms kinta tolygiai. Todėl lūžio rodiklis pereinant iš oro į Si taip pat kinta tolygiai. 4 paveiksle pavaizduota lūžio rodiklio kitimas šviesos spinduliui keliaujant per skirtingo tipo antirefleksines dangas. Tačiau ši teorija netinka jei krintančios bangos ilgis yra mažesnis už struktūrų dydžius. Tokiu atveju šviesa paviršių mato ne kaip kintančio lūžio rodiklio terpę, o kaip paprastą Si ir atsispindi nuo darinių paviršių. Atspindžio sumažėjimas tada vyksta tik dėl šviesos pagavimo tarp piramidžių. Dėl ko išauga šviesos atspindžio nuo Si paviršiaus skaičius. Dėl šios priežasties Si paviršių yra stengiamasi padengti nevienodo dydžio piramidėmis, taip užtikrinant efektinio lūžio rodiklio atsiradimą įvairaus bangos ilgio šviesai, bet tuo pačiu suformuojant daugkartinio atspindžio darinius. Tokiomis pat antirefleksinėmis savybėmis pasižymi ir paviršiai padengti periodiškai išdėstytais nanovamzdeliais ar nanokūgiais [13, 35]. Pagrindinis skirtumas tarp šių darinių ir piramidžių yra tūrio užpildos kitimas



4 pav.: Lūžio rodiklio kitimo priklausomybės nuo atstumo vienasluoksniams, daugiasluoksniams, piramidiniams ir iš nanokūgių sudarytiems antirefleksiniams sluoksniams. Adaptuota pagal [43].

ir struktūrų dydžiai. Kadangi nanostulpeliai yra pastovaus pločio, jų efektinis lūžio rodiklis nekinta, jie yra efektyvūs atspindį mažinti tik vienam bangos ilgiui. Tuo tarpu nanokūgiai veikia platesniame diapazone. Kaip bebūtų keista, jei paviršiaus padengimas nanostruktūromis yra tik 8% ar mažiau, nanokūgiai prieš nanostulpelius neturi pranašumo. Darinių išdėstymas paviršiuje, kai jie dėstomi periodiškai, įtakos atspindžiui neturi jei nanostruktūrų tankis plote ir aukštis yra išlaikomas toks pat [36, 37].

Dauguma ant bandinio paviršiaus formuojamų darinių yra mechanškai silpni. Mechaninį atsparumą padidinti pavyksta, jei nanodarinius galima formuoti ne ant bandinio viršaus, o įleidžiant juos į bandinio paviršių. Tokiu atveju vietoje įprastinių piramidžių formuojamos atvirkštinės piramidės, vietoje nanostulpelių – nanotuneliai ir t.t. Tokių struktūrų veikimas yra paremtas daugkartiniu atspindžiu ir šviesos pagavimu. Šie efektai sustiprina šviesos sugertį, dėl ko sumažėja atspindys nuo paviršiaus. Daugkartiniais atspindžiais paremtos šviesos sugerties išaugimo viršutinė riba yra vadinama Yablonovitch riba [38] ir yra lygi  $4n^2$ . Ši riba buvo rasta iš geometrinės optikos ir tinka tik tokiems sluoksniams kurių storis  $d$  yra didesnis nei krintančios bangos  $\lambda$ .

Atvirkštinės piramidės yra populiari antirefleksinio sluoksnio formavimo konstrukcija atspindį mažinanti visame matomos šviesos diapazone [39]. Kaip ir įprastinės piramidės juos dažniausiai formuojamos Si esdinant KOH tirpale. Tokiu būdu gaunamų piramidžių šlaitai bū-

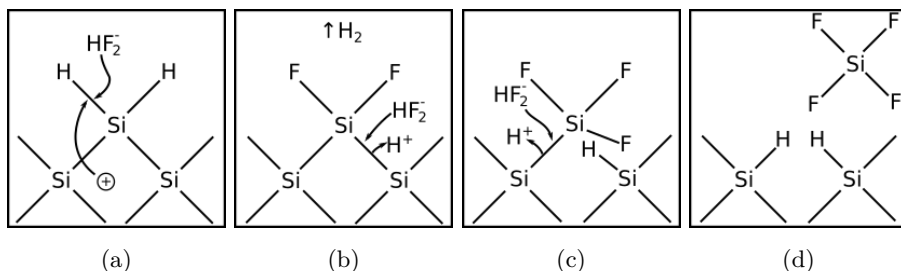
na  $54,7^\circ$ . Šios struktūros dažnai naudojamas didelio efektyvumo saulės elementams gaminti [40–42].



## 2.2. METALU INICIJUOTO ĖSDINIMO TECHNOLOGIJA IR VEIKIMO MECHANIZMAI

Metalu inicijuotas ėsdinimas yra kryptinis ėsdinimo mechanizmas, kurio veikimas yra paremtas Si ėsdinimu po metaline kauke [44]. Šis ėsdinimas susideda iš keturių procesų: 1) oksidanto redukcija ties metaline kauke, 2) skylių injekcija į Si valentinę juostą, 3) Si oksidacija ir tirpimu, 4) ėsdinimo produktų pašalinimu nuo ėsdinamo paviršiaus. Metalu inicijuotas ėsdinimas, technologine prasme, yra dvizingsnis procesas. Pirmojo žingsnio metu ant Si paviršiaus yra suformuojama metalinė kaukė. Kaukė gali būti formuojama fizinių garų nusodinimo (PVD) [44, 59], nusodinimo iš tirpalo [45], elektrocheminio nusodinimo [46, 57, 60] metodais. Jei sluoksnio kokybė išlaikoma ėsdinimas nepriklauso nuo kaukės formavimo metodo. Kaukė gali būti sudaryta iš ištisinio sluoksnio, litografijos pagalba suformuoto piešinio ar atsitiktine tvarka išsidėsčiusių nanodalelių. Antrasis proceso žingsnis yra Si ėsdinimas fluoro rūgšties (HF) ir oksidatoriaus mišinyje. Dėl katalizinių metalinės kaukės savybių Si ėsdinimas po ja vyksta daug greičiau. Tokiu būdu Si paviršiuje išėsdinamos kaukę atkartojančios formos dariniai. Ar Si yra suoksiduojamas prieš jį nuėsdinant nėra tiksliai žinoma, todėl Si ėsdinimui paaiškinti naudojami du panašūs modeliai. Pirmasis teigia, kad Si yra tiesiogiai nuėsdinamas HF. Antrasis teigia, kad ėsdinimo metu Si yra lygiagrečiai oksiduojamas [46, 47].

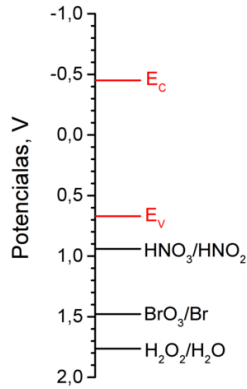
Metalu inicijuotame ėsdinime yra naudojamas elektrocheminis Si ėsdinimo mechanizmas [44, 48] pavaizduotas 5 paveiksle. Iš jo yra žinoma, kad Si įmerkus į ėsdiklį turintį HF ir oksidatorių Si paviršiuje susidaro Si-H ryšiai. Šiems ryšiams nutraukti yra reikalingas skylių ( $h^+$ ) formavimas Si valentinėje juostoje, netoli Si paviršiaus. Suformuo-



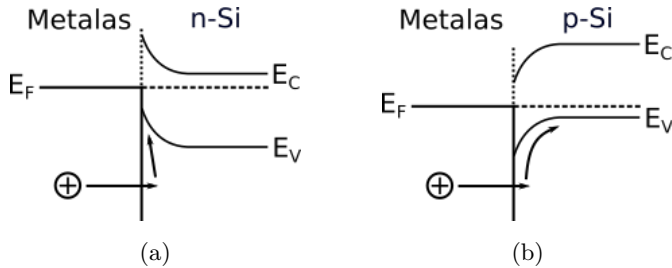
5 pav.: Si ėsdinimo tirpale turinčio HF schema. Adaptuota pagal [50].

tos skylės padeda susilpninti paviršinius ryšius ir fluoras esantis HF gali juos nutraukti suformuodamas Si-F ryšį. Šis procesas pavaizduotas 5a paveiksle. Vandenilio atomai iš nutrauktų Si-H ryšių jungiasi tarpusavyje sudarydami H<sub>2</sub> dujinę molekulę ir pašalinama iš ęsdiklio. Prie Si prisijungęs F atomas yra elektroneigiamesnis už Si ( $\chi_F = 3.98$ ,  $\chi_{Si} = 1.9$  [49]), dėl to valentiniai Si elektronai visiškai pereina F atomui, taip suformuodami joninį ryšį (suformuotas ryšys laikomas joniniu, kai  $\Delta\chi > 1.7$ ). Naujai sudaryti Si-F ryšiai poliarizuoja aplinkinius Si-Si ryšius ir juos susilpnina [50]. Susilpnintus ryšius tuomet gali nutraukti HF ar H<sub>2</sub>O molekulės be papildomų skylių injekcijos (5b ir 5c pav.). Si ęsdinimo reakcijos produktas SiF<sub>4</sub> yra dujinis ir turėtų lengvai pasišalinti nuo ęsdinamo paviršiaus (5d pav.). Tačiau jis sureagavęs su aplinkiniu HF tampa SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, kuris lieka ęsdinimo mišinyje. Jei ęsdinime naudojami šarminiai metalai SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> gali su jais sureaguoti ir sudaryti netirpų sluoksnį [51].

Pagrindinis ęsdinimo greitį ribojantis veiksnys yra papildomų skylių atsiradimo greitis Si. Si šių skylių gali gauti keliais būdais. Įprastiniame elektrocheminiame ęsdinime jos dažniausiai būna fotogeneruojamos bandinį apšviečiant UV spinduliuote. Metalu inicijuotu ęsdinimo atveju skylės yra injektuojamos iš ęsdiklyje naudojamo oksidanto (dažniausiai H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), vykstant jo redukcijai. 6 paveiksle pateikta Si laidumo ir valentinės juostos bei dažniausiai naudojamų oksidatorių redukcijos potencialai. Kaip matome H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> redukcijos elektrocheminis potencialas yra teigiamesnis nei Si valentinės juostos viršus, todėl skylės injektuoti į Si gali ir vienas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [52]. Tačiau šis procesas yra lėtas ir pasireiškia maždaug 10 nm per valandą Si paviršiaus ęsdinimo greičiu. Norint pagreitinti skylių injekciją naudojami kataliziniai metalai (dažniausiai Ag [45–47, 55] ar Au [44, 53, 54, 56, 57]), kurie veikia kaip H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> redukcijos katalizatoriai [53]. Taip metalo paviršiuje redukuotas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> skylės į Si injektuoja per metalinį sluoksnį, todėl pasidaro svarbus metalo ir Si elektarinis kontaktas. Puslaidininkio laidumo ir valentinė juostos paviršiuje dėl kontakto su metalu užlinksta ir suformuoja Šotkio tipo kontaktą. 7 paveiksle pavaizduota puslaidininkio energijų juostų užlinkimo priklausomybė nuo puslaidininkio tipo. Dėl skirtingo energijų juostų užlinkimo, injektuotų skylių elgesys Si skirsis priklausomai nuo jo tipo. N-tipo Si injektuotos skylės kaupiasi prie Si paviršiaus, taip kaip pavaizduota 7a paveiksle. Tuo tarpu p-tipo Si injektuotos skylės nudreifuoja toliau nuo



6 pav.: Metalu inicijuotame ėsdinime naudojamų oksidatorių redukcijos potencialai (juodos linijos) ir n-Si laidumo ir valentinės juostos potencialai HF tirpale (raudonos linijos). Adaptuota pagal [52, 58].



7 pav.: Energijos juostinė diagrama metalo ir a) n-tipo Si b) p-tipo Si. Adaptuota pagal [54].

paviršiaus (7b pav.). Dėl to n-tipo Si ėsdinimo greitis yra didesnis nei p-tipo [54]. Taip pat dėl skylių erdvinio apribojimo beveik nėra ėsdinimo greičio priklausomybės nuo n-tipo Si legiravimo laipsnio, kadangi nepriklausomai nuo Si legiravimo laipsnio visos skylės yra sukaupiamos prie paviršiaus. p-tipo Si didėjant legiravimo laipsniui ėsdinimo greitis mažėja. Galiausiai dėl injektuotų skylių lokalizavimo n-tipo Si paviršiuje išėsdintų darinių sienelės būna stačios, tuo tarpu p-Si darinių kraštai yra linkę išsiplėsti ir tampa pasvirusiais.

Išėsdintos medžiagos pašalinimas nuo bandinio yra svarbus ir ėsdinimo greitį bei tolygumą įtakojantis procesas. Kaip tai vyksta nėra tiksliai žinoma, bet jam paaiškinti yra dvi teorijos. Pirmoji – medžiagos difuzija pro metalinės dangos kraštus [55, 56]. Ši teorija pagrįsta tuo, kad tiek ėsdiklis, tiek ėsdinimo produktai gali būti transportuoja-

mi pro metalinės plokštelės kraštus ir difuzijos būdu prasiskverbia gilyn po plokštele. Pagrindinis šios teorijos trūkumas yra tas, kad ji tikėtina, tik mažiems bandiniams. Bandiniuose, kurių dydis didesnis nei  $1\ \mu\text{m}$ , turėtų pasireikšti ėsdinimo netolygumai per ėsdinimo plotą. Antrojo teorija – medžiagos difuzija per metalinį sluoksnį. Pagrindinis šios teorijos argumentas yra tai, kad difuzija per keliasdešimties nanometrų metalinį sluoksnį turėtų vykti greičiau nei skysčio difuzija per kelių mikronų pločio metalo puslaidininkio sąsają. Šis pernašos mechanizmas buvo patobulintas formuojant nanoporėtą metalo sluoksnį [57]. Tokiu atveju medžiagos difuzija vyksta nebe per patį metalinį sluoksnį, bet per laidžius kanalus. Dėl to išauga ėsdinimo greitis bei gaunami didelio ploto dideli dariniai su lygiais dugnais.

Ėsdinimo metu suformuotų darinių topografija ir jų formavimo greitis priklauso ir nuo ėsdiklio sudėties. Kaip jau buvo minėta ėsdiklis susideda iš dviejų dalių – oksidatoriaus ir HF, [47]. Keičiant šias dvi sudedamasis ėsdiklio dalis galima pakeisti darinių paviršiaus šiurkštumą. Ėsdiklyje, kurio didžiąją dalį sudaro HF formuojami dariniai gaunami statmenais lygiais kraštais. Kai HF ir  $\text{H}_2\text{O}_2$  dalys tirpale tampa daug maž vienodos pastebima, kad susiformavusios struktūros iš statmenų tunelių tampa V formos poromis su išplatėjimu ties darinio viršumi. Kai  $\text{H}_2\text{O}_2$  ėsdiklyje sudaro didžiąją dalį aktyviosios medžiagos, suformuotų darinių viršūnės išplatėja, o darinių sienelės tampa padengtos poromis. Kitas įdomus ėsdiklio sudėties efektas yra tai, kad keičiant ėsdiklio sudėtį galima keisti Si ėsdinimo kryptį [59]. Tai ypač pastebima bandiniuose, kurie formuojami ant Si plokštelės, kurios kristalinė orientacija nėra [100] [59–62]. Ėsdinimo kryptis tokiuose bandiniuose priklauso nuo HF ir  $\text{H}_2\text{O}_2$  santykio ir bandinio kristalografinės orientacijos. Toks ėsdinimo krypties pakitimas yra aiškinamas tuo, kad priklausomai nuo ėsdiklyje naudojamų medžiagų koncentracijų Si paviršiuje susidaro nebe Si-H ryšiai, o Si-OH ryšiais, kurie susilpnina Si tarpusavio ryšius ir leidžia vykti ėsdinimui kitomis kryptimis. Toks ėsdinimo krypties pakeitimas leidžia formuoti darinius kampu į paviršių. Taip pat tikslingai keičiant ėsdiklio sudėtį galima formuoti darinius, kurių kampas į paviršių keičiasi kelis kartus [63], kartais net į priešingas kryptis [64].

### 2.3. FOTOVOLTINIAI ELEMENTAI IR FOTODEKTORIAI: TECHNOLOGIJOS BEI SAVYBĖS

Fotodetektorius – tai elektronikos prietaisas, kuris šviesos signalą paverčia elektriniu. Pagrindiniai bet kokio fotodetektoriaus parametrai yra jo jautris  $S$ , atsako trukmė  $\tau$  ir ekvivalentinė triukšmo galia (NEP) [69]. Jautris nusako srovės arba įtampos pokytį, kurį sukelia į detektorių krintančios vienetinės spinduliuotės galios pokytis:

$$S_U = \frac{dU}{dP} \text{ arba } S_I = \frac{dI}{dP}. \quad (4)$$

Atsako trukmė parodo laiką, per kurį fotosrovė išisotina įjungiant ar išjungiant fotodetektoriaus apšvietimą. NEP yra apibrėžiama kaip į fotodetektorių krintanti optinė galia, prie kurios signalo–triukšmo santykis yra lygus vienam, arba kai fotogeneruojama srovė yra lygi triukšmui. Šis dydis apibrėžia mažiausią užfiksuojamą krintančią optinę galią.

Paprasčiausio fotodetektoriaus veikimo principas yra pagrįstas fotolaidumu. Toks prietaisas būna sudarytas iš puslaidininkio plokštelės, prie kurios iš abiejų pusių prijungti metaliniai kontaktai. Apšvietus tokių fotodetektorių jo varža sumažėja ir grandine pradeda tekėti elektros srovė. Įprastai šviesai jautri detektoriaus dalis būna pagaminta iš Si, GaAs ar įvairių selenidų ar telūridų. Tačiau dvimatės (2D) medžiagos, tokios kaip MoS<sub>2</sub> [65], taip pat pasižymi krūvininkų fotogeneracija ir yra tinkamos fotodetektorių gamybai. Tuo pačiu dvimatės medžiagos pasižymi dideliu krūvininkų judriu ir šviesos sugertimi, bei suteikia galimybę juos naudoti lanksčiuose prietaisuose.

Dauguma 2D medžiagų pagrindu pagamintų foto detektorių yra paremti fotolaidumu. Pagrindinis fotolaidumu paremtų detektorių trūkumas yra tai, kad jiems yra būtinas išorinis energijos šaltinis. Dėl ko prietaiso matmenys išauga ir sumažėja praktinio panaudojimo galimybės. Šią problemą galima išspręsti naudojant save maitinančius fotodetektorius. 2D medžiagų pagrindu pagaminti fotodetektoriai su vidiniu energijos šaltiniu veikia vienu iš trijų principų: pn sandūros [66], Šotkio kontakto [67] ar fotoelektrochemijos [68].

Sandūra paremtuose fotodetektoriuose pn sandūra gali būti sudaryta tarp dviejų 2D medžiagų [70], tarp 2D medžiagos ir tūrinio puslaidininkio [66] ar tarp 2D medžiagos ir 1D puslaidininkinio darinio [71]. Dviejų 2D medžiagų sandūra dar papildomai yra skirstoma į vertikalią,

kai skirtingos medžiagos formuojamos viena ant kitos ir planarinę, kai skirtingos medžiagos suformuojamos viena šalia kitos.

Vertikalios pn sandūros sukonstruoti galima keliais būdais. Paprasčiausias iš jų yra vienos 2D medžiagos mechaninis uždėjimas ant kitos [70, 72]. Tai pasiekama eksfoliacijos, būdu nuo tūrinės medžiagos atskiriant lakštus 2D medžiagos. Tuomet ant padėklo perkeliame vieną, o po to kitą medžiagą. Tokiu būdu sudarius sandūrą, tarp 2D medžiagų lakštų lieka tarp sluoksnių tarša atsiradusi iš perkėlimo metu naudotų medžiagų [73]. Taršos išvengimui naudojamas metodas, kai eksfolijuotos skirtingos 2D medžiagos yra perkeliamos ant atskirų padėklų. Vienos medžiagos lakštai perkeliama ant įprastinio  $\text{SiO}_2$  padėklo, o kitos medžiagos – ant skaidraus polimerinio, tokio kaip PDMS. Tuomet manipuliatorių ir mikroskopo pagalba perkelti lakštai yra sutapatinami ir suliečiami. Galiausiai polimero padėklas yra pašalinamas [70, 74]. Tokiu būdu suformuotos sandūros tarp sluoksnyje yra išvengiama užteršimų. Kitas būdas suformuoti švarią pn sandūrą yra užauginti vieną 2D medžiagą tiesiai ant kitos. Tai padaryti galima CVD būdu auginant abi medžiagas iš karto [75, 77, 78] arba vieną po kitos [76]. Dažniausiai vienu metu yra formuojami įvairūs pereinamųjų metalų dichalkogenidų (TMD) sluoksniai, dėl galimybės suformuoti skirtingas medžiagas naudojant skirtingų metalų prekursorius, bet tas pačias formuojančias dujas. Tokiu būdu auginami TMD auga ne ištisiniu sluoksniu, o pavieniais kristalais, todėl vienos medžiagos užaugimas ant kitos tampa atsitiktiniu. To galima išvengti auginant vieną sluoksnį po kito. Sandūra formuojant šiuo būdu 2D medžiagos sluoksniai yra formuojami ant perkeltos [79] ar ant prieš tai užaugintos medžiagos [76, 80].

Planarinės pn sandūros gali būti suformuotos tiesiogiai auginant skirtingas 2D medžiagas arba modifikuojant vienos 2D medžiagos lakštą. Kaip ir vertikalios sandūros atveju, CVD būdu auginant kelias TMD medžiagas atskirai augantys kristalai gali persidengti. Tik šiuo atveju jų persidengimas vyksta ne augant vienam ant kito, o augant greta, tol kol jų kraštinės susiliečia/suauga [75, 78]. Kadangi šis procesas yra atsitiktinis sandūros plotą ar persidengiančių kristalitų kiekį valdyti yra sudėtinga. Siekiant labiau valdyti šiuos parametrus dažnai naudojamas selektyvus 2D medžiagos pašalinimas. Šio proceso metu nuo užauginto ištisinio 2D medžiagos sluoksnių litografijos ir deguonies plazmos pagalba pašalinami medžiagos plotai. Tuomet ant tokio paviršiaus formuoja-

mas naujas ištisinis kitos 2D medžiagos sluoksnis ir ties išsėdintų darinių kraštais susiformuoja planarinė pn sandūra [81]. Didelių matmenų prietaisų formavimas naudojant dviejų medžiagų auginimus yra sudėtingas, dėl to tokiems prietaisams formuoti yra naudojamas 2D medžiagos sluoksnių modifikavimas. Juos modifikuoti galima suformuojant naują medžiagą iš prieš tai buvusios medžiagos [82]. Tokiu atveju sudaroma planarinė heterosandūra tarp dviejų skirtingų medžiagų. Tačiau sluoksniai dažniausiai modifikuojami juos legiruojuot [83–87]. Jų legiravimas dažniausiai vyksta 2D medžiagos paviršiaus dalį padengiant įvairiomis organinėmis medžiagomis, kurios suteikia 2D medžiagoms papildomų krūvininkų [83–85], ar tiesiogiai bombarduojant 2D sluoksnį elektronais [86].

Heterosandūros formavimas tarp 2D ir tūrinės medžiagos vyksta panašiai kaip ir tarp dviejų dvimačių lakštų – perkeliant jau užaugintą sluoksnį [66, 88, 89] ar auginant 2D medžiagą tiesiai ant puslaidininkinio padėklo [90, 91]. Jei medžiagų perkėlimo metodika 2D/2D ir 2D/3D pn sandūrai suformuoti beveik nesiskiria, tai tiesioginiam formavimui yra naudojama daugiau įvairių technologijų. Be įprastinių CVD ir epitaksinių technologijų dar yra naudojama magnetroninio dulkinimo metodika tiek prekursoriui, tiek visam sluoksniui suformuoti. Taip pat įvairių tirpalų, kurie aukštoje temperatūroje tampa 2D sluoksniu, dengimas ant paviršiaus.

Dvimačių medžiagų pagrindu suformuotų, pn sandūra paremtų, save maitinančių fotodetektoriai reaguoja į šviesą nuo  $\lambda \approx 400 \text{ nm} - 500 \text{ nm}$  iki artimojo infraraudonojo bangų ilgio. Detektoriaus jautris taip pat priklauso nuo naudojamų medžiagų ir gali kisti nuo kelių miliamperų iki šimtų amperų vatui [92].

### 3. MATAVIMO IR TECHNOLOGINIŲ PROCESŲ METODIKOS. BANDINIAI

Šiame skyriuje bus aptariama darbe aprašomų bandinių pagaminimo ir charakterizavimo metodikos, naudotos medžiagos ir aparatūra.

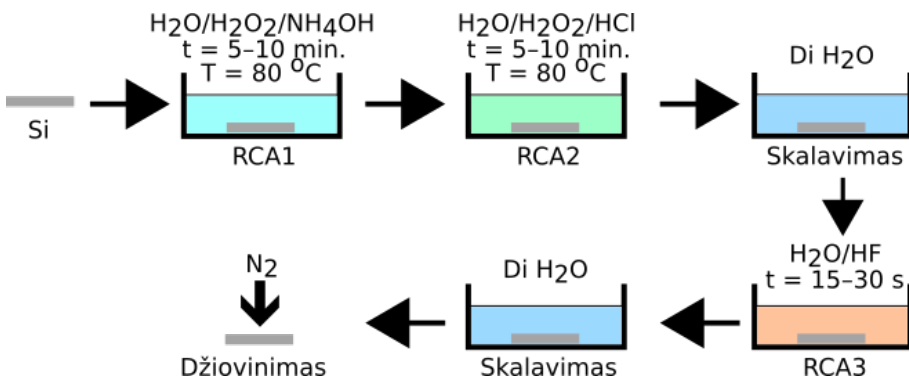
#### 3.1. NAUDOTI BANDINIAI IR SILICIO PARUOŠIMO TECHNOLOGINIAI PROCESAI

##### 3.1.1. Bandiniai

Šiame darbe vykdytiems tyrimams buvo pagaminta virš 300 skirtingų bandinių, iš kurių maždaug 80 buvo skirti vienažingsnio metalu inicijuoto Si ęsdinimui, apie 200 Ni inicijuotam ęsdinimui ir didelio pločio juodo Si plokštelės formavimui bei apie 40 MoS<sub>2</sub>/Si fotodetektorių tyrimams. Visi bandiniai buvo pagaminti FTMC, puslaidininkinės technologijos švaros zonoje.

##### 3.1.2. Si paruošimas eksperimentams

Darbe aptariamuose eksperimentuose buvo naudojami bandiniai suformuoti ant komercinio p-tipo Si (Siegert Wafer). Visos naudotos Si plokštelės buvo 1 – 5 Ωcm varžos ir (100) kristalinės plokštumos. p-tipo silicio plokštelės buvo skeliamos į mažesnius gabaliukus, kurie vėliau buvo valomi standartiniu RCA metodu, taip pavadintu dėl jį sukūrusios kompanijos Radio Corporation of America vardo. RCA metodą sudaro trys standartiniai žingsniai. Pirmasis - organinės taršos pašalinimas. Jis



8 pav.: Si plokštelės valymo RCA metodu schema.



atliekamas Si plokštelę pamerkiant į  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{NH}_4\text{OH} = 5 : 1 : 1$  mišinį ir verdant ją mišinyje penkias ar dešimt minučių. Šio valymo metu Si paviršius yra padengiamas plonu oksido sluoksniu bei ant jo paviršiaus gali iškristi maži kiekiai metalinių priemaišų. Antrasis žingsnis pašalina metalų taršą. Jis atliekamas verdant Si plokštelę  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{HCl} = 5 : 1 : 1$  penkias ar dešimt minučių. Šio proceso metu ant Si paviršiaus taip pat susiformuoja plonas oksido sluoksnis. Po šių valymo procedūrų bandiniai nuplaunami vandeniu ir nuo jų pašalinamas susidaręs plonas silicio oksido sluoksnis.  $\text{SiO}_2$  pašalinimas vyksta stipriai atskiestoje HF rūgštyje  $\text{H}_2\text{O} : \text{HF} \approx 100 : 1$ , šalinimo trukmė įprastai trunka tarp 15 s – 30 s.  $\text{SiO}_2$  laikomas pašalintas tuomet, kai plokštelės paviršius iš hidrofilinio tampa hidrofobiniu [93]. Nuėsdinus oksido sluoksnį plokštelė dar kartą nuplaunama vandeniu ir nusausinama  $\text{N}_2$  dujų srautu. Visuose valymo žingsnių mišiniuose ir bandinio plovimuose buvo naudojamas 18.2 M $\Omega$  dejonizuotas vanduo.

Kai kuriems bandiniams buvo atlikti papildomi valymai Ar jonų srautu. Bandiniai yra patalpinami į vakuuminę kamerą, kurioje slėgis siurbliais yra sumažinamas iki  $10^{-8}$  Torr eilės. Tuomet į kamerą, per joninę patranką yra pradeda įleidinėti Ar (99.999 %) dujas (Elme messer gaas). Įkaitinta volframo viela, veikianti kaip elektronų šaltinis, jonizuoja įleidžiamas dujas. Jonizuoti atomai tuomet yra elektriniu lauku įgreitinami bandinio link. Pasiekę bandinio paviršių Ar jonai pradeda jį bombarduoti, taip nudauždami ir nuvalydami paviršių nuo užterštumų ar  $\text{SiO}_2$  likučių. Keičiant Ar dujų srautą ir įgreitinimo įtampą galima valdyti joninėje patrankoje susidariusią plazmą ir keisti paviršių pasiekiančių jonų energiją ir srautą, taip pakeičiant valymo greitį. Eksperimentuose bandiniams papildomai nuvalyti buvo naudojama 8 standartinių kubinių centimetrų per minutę (sccm) dujų srautas, joninėje patrankoje susidariusios plazmos srovė buvo  $I = 1.07$  A, jonus įgreitindavo  $U = 90$  V įtampa. Tokiomis sąlygomis Si paviršius būdavo bombarduojamas 30 s – 120 s.

### 3.2. METALINIŲ SLUOKSNIŲ FORMAVIMAS FIZINIŲ GARŲ NUSODINIMO METODIKA

Ant daugumos šiame darbe aptariamų bandinių buvo suformuoti ploni metaliniai sluoksniai. Visos metalizacijos buvo atliktos naudojant PVD metodikas: terminį garinimą, nuolatinės srovės (DC) magnetroninį

dulkinimą, radio dažnio (RF) magnetroninį dulkinimą ir didelės impulso galios magnetroninį dulkinimą (HiPIMS).

### 3.2.1. Magnetroninio dulkinimo metodika

Nuolatinės srovės magnetroninis dulkinimas vyksta praretintoje inertinių dujų atmosferoje. Į šią atmosferą patalpinus anodą ir katodą, taip kad katodas būtų prie taikinio, kurio medžiagą norime užnešti ant bandinio. Tarp elektrodų pridėjus įtampą elektronai esantys tarp jų dėl atsiradusio elektrinio lauko greitėdami skrieja link anodo. Skridami elektronai susiduria su dujų atomais ir juos jonizuoja. Esant pakankamai aukštai elektronų energijai dujų jonizacija pasiekia tokį laipsnį, kad įsižiebia rusenantysis išlydis - plazma. Teigiamai įkrauti jonai dėl pridėto išorinio elektrinio lauko skrieja link katodo ir su didele energija atsitreškia į taikinį. Atsitrenkdami į taikinį jie išmuša dalį medžiagos, kuri vėliau nusėda ant bandinio. Siekiant sukurti kuo didesnę smūgio energiją, plazmai yra naudojamos didelės atominės masės inertinės dujos, tokios kaip argonas ar ksenonas. Iš taikinio išmušant medžiagos atomus taip pat yra išmušami ir elektronai. Šie antriniai elektronai padeda išlaikyti plazmos degimą. Dulkinimo efektyvumas padidinamas už dulkinimo taikinio patalpinus nuolatinį magnetą, kurio magnetinis laukas yra lygiagretus taikinio paviršiui. Tuomet iš taikinio išmušti antriniai elektronai patenka į magnetinį lauką ir užsukami Lorencio jėgos. Dėl šio užsukimo elektronai yra uždaromi nedideliame plote virš taikinio, jų koncentracija išauga ir padidėja plazmos tankis. Padidėjus plazmos tankiui, išauga į taikinį atsitreškiančių jonų skaičius, o tuo pačiu ir ant bandinio nusodinamos medžiagos kiekis [93–95].

Medžiagų sluoksniai iš įvairių oksidų, nitridų ar keramikos taikinių negali būti formuojami įprastiniu DC magnetroniniu dulkinimu, dėl krūvio kaupimosi šių taikinių paviršiuje. Besikaupiantis krūvis ekranuoja po taikiniu esantį katodą ir plazmos degimui palaikyti reikia vis didesnės išorinės įtampos. Šiai problemai spręsti yra naudojamas RF magnetroninis dulkinimas. Jo metu tarp anodo ir katodo yra pridėdama 13.56 MHz dažniu kintanti įtampa. Esant tokiam įtampos kitimo dažniui, plazmoje esančių elektronų judėjimas seka elektrinio lauko kitimą, o daug sunkesni dujų jonai praktiškai nejuda kintamajame elektriniame lauke. Dėl skirtingo krūvininkų judėjimo, dulkinimo taikinyse daugiau sąveikauja su elektronais ir įgauna neigiamą krūvį (angl. self-biasing).



Mo (99.95 % grynumo) taikinys (Kurt J. Lesker). Suformuoto sluoksnio storis buvo nustatomas pagal magnetroninio dulkinimo ir užauginto sluoksnio storio kalibracinę kreivę.

Heterosandūros viršutiniam kontaktui naudotas Ti sluoksnius buvo formuojamas HiPIMS metodu, iš metalinio Ti (99.95 % grynumo) taikinio (Kurt J. Lesker). Ti buvo garinamas Ar dujų atmosferoje, 11 mTorr slėgyje. HiPIMS impulso trukmė buvo  $\tau = 150 \mu\text{s}$ , įtampa  $U_{\text{HiPIMS}} = 440 \text{ V}$  ir pikinė plazmos srovė  $I_p \approx 19 \text{ A}$ . Esant šiems impulsų parametrams, buvo pasiekama vidutinė magnetroninio dulkinimo galia  $P_{\text{vid}} = 100 \text{ W}$ .

Au sluoksnius heterosandūros kontaktams buvo formuojamas RF magnetroninio dulkinimo metodu. Danga buvo formuojama 18 mTorr slėgyje, Ar dujų atmosferoje, naudojant  $P = 63 \text{ W}$  galią. Au šaltiniu buvo Au (99.99 % grynumo) taikinys (Kurt J. Lesker).

### 3.2.2. Terminio garinimo metodika

Terminis garinimas, priklausomai nuo kaitinimo mechanizmo, yra skirstomas į varžinį, induktyvinį ir elektronų spindulio metodus. Šiame darbe buvo naudojamas varžinio kaitinimo metodas. Varžinio terminio garinimas vyksta vakuume. Jo metu per kaitinimo elementą, pagamintą iš metalinės vielos ar folijos, leidžiama elektros srovė, dėl kurios jis įkaista. Kaitinimo elementas tuomet, priklausomai nuo konstrukcijos, išlydo medžiagą tiglyje ar ant pačio elemento (folijoje padarytas specialus lovelis). Išsilydžiusi medžiaga tuomet pradeda garuoti ir nusėda ant bandinio.

Kaitinimo elementai dažniausiai gaminami iš volframo, molibdeno ar tantalio dėl aukštos lydymosi temperatūros ir mažo parcialinio garų slėgio, dėl kurio neužteršiama garinama medžiaga. Kitas svarbus aspektas pasirenkant kaitintuvo medžiagą, ypač tais atvejais kai medžiaga yra garinama tiesiai nuo jo, yra garinama medžiaga. Tam kad būtų pasiekiamas maksimalus garinimo paviršiaus ir terminio kontakto plotas, lydoma medžiaga turėtų drėkinti kaitintuvą (pvz.: Ag garinimui kaitinimo elementas pagamintas iš volframo, dėl prasto drėkinimo, yra nerekomenduojamas). Tais atvejais kai garinama medžiaga nedrėkina kaitintuvo medžiagos, garavimo sparta priklauso nuo lokalių temperatūros ir drėkinimo pakitimų. Todėl siekiant užgarinti norimo storio sluoksnį reiktų garinti fiksuotą medžiagos svorį tol kol jis visa išgaruos [93, 94].

Doktorantūros tiriamąjį darbo metu terminiam garinimui buvo naudojama VUP-5 (Selmi) vakuuminė stotis. Garinimas vyko žemame vakuume esant  $P \approx 2 - 3 \times 10^{-3}$  mTorr slėgiui. Mo folija su loveliu metalo granulėmis buvo naudojama kaip kaitintuvas. Proceso metu buvo išgarinta  $m = 0.002$  g Cr ir  $m = 0.267$  g Ag. Garinimai vyko vienas po kito neišimant bandinių iš vakuuminės kameros.

### 3.3. FOTOLITOGRAFIJOS METODIKA

Fotolitografija – tai procesas, kurio metu sudaromas reljefinis piešinys ant puslaidininkio paviršiaus. Šis piešinys suformuojamas iš šviesai jautrios medžiagos – fotorezisto ir jo sudarymas susideda iš kelių žingsnių. Pirmiausia nuvalyti bandiniai padengiami fotorezistu. Tuomet fotorezistas yra dalinai apšviečiamas UV spinduliuote. Šis apšvietimas sutampa su piešiniu, kurį norime gauti proceso metu. Galimi du apšvietimo būdai: pirmasis – kai bandinio paviršius yra apšviečiamas per fotošablona, kuriame jau yra suformuotas pageidaujamas piešinys; antrasis – paviršių apšviečiant lazerine spinduliuote, kuri tiesiogiai „piešia“ struktūras. Šviesa paveiktas fotorezistas pakeičia savo chemines savybes, todėl įmerkus bandinį į ryškikli apšviestos (arba neapšviestos, priklausomai nuo fotorezisto tipo) fotorezisto sritys jame ištirpsta. Taip suformuotas piešinys veikia kaip apsauginis sluoksnis ir gali būti pritaikytas esdinimo ar papildomų medžiagų nusodinimo metodams [97].

Didelio ploto juodo Si formavimo eksperimentuose buvo naudojamas litografijos procesas. Nuvalytos Si plokštelės prieš pradėdant procesą buvo iškaitinamos  $T = 120$  °C temperatūroje  $t = 10$  min. tam, kad nuo paviršiaus būtų nugarinti vandens likučiai. Tuomet centrifugavimo būdu bandinio paviršius buvo padengiamas  $d \approx 3.5$  μm storio Ti35E (MicroChemicals) atvirkštinio atvaizdo fotorezistu. Apytikslis užnešto fotorezisto storis žinomas iš centrifugavimo greičio. Mūsų atveju, jo greitis siekė 5000 aps/min. ir šis procesas truko  $t = 30$  s. Centrifugavimas buvo atliekamas OptiSpin ST22 (SSE) centrifugoje. Užneštas fotorezistas tuomet ant kaitlentės išdžiovinamas  $T = 95$  °C temperatūroje. Bandinys su išdžiovintu fotorezistu tuomet patalpinamas į lazerinę litografiją DWL 66+ (Heidelberg Instruments), kurioje jis apšviečiamas  $\lambda = 405$  nm spinduliuote. Fotorezistą apšviečiant UV spinduliuote dėl jame vykstančių cheminių reakcijų išsiskiria N<sub>2</sub> dujos. Šios dujos suformuoja burbulus, kurie iš tokio storio rezisto pasišalina per maždaug 5

min. Palaukus šį laiko tarpą bandiniai dar kartą iškaitinami ant kaitlentės  $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje  $t = 120\text{ s}$ . Šio iškaitinimo metu lazeriu apšviesto fotorezisto sritys tampa nebejautrios šviesai. Tuomet visas bandinys dar kartą apšviečiamas. Šio apšvietimo metu rezisto sritys, kurios nebuvo apšviestos lazerine spinduliuote, tampa tirpios ryškiklyje. Atlikus šį apšvietimą fotorezistas yra išryškinamas AZ351B (MicroChemicals) ryškiklio ir vandens mišinyje  $\text{AZ351B} : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1$ . Ryškinimas trunka  $t = 120\text{ s}$ . Šio ryškinimo metu ištirpdomos lazeriu neapšviestos fotorezisto sritys, o ant paviršiaus likusios neištirpusios rezisto sritys, jei ryškinimo laikas buvo pasirinktas teisingai, pasižymi neigiamo kampo frontu (taip kaip pavaizduota 10b paveiksle).

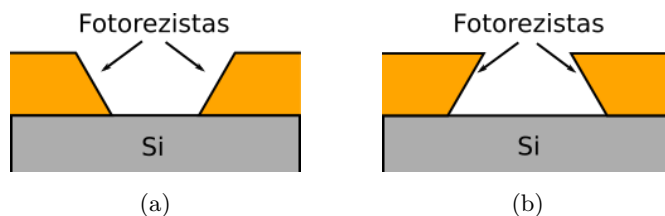
Pagrindinis fotorezisto su neigiamu kampu privalumas yra tai, kad ant tokiu rezistu padegto paviršiaus formuojant metalinį sluoksnį fotorezisto kraštai juo nepasidengia. Dėl to tirpiklis gali pasiekti fotorezistą ir atkelti užgarintą metalinį sluoksnį. Šiame darbe tokiu būdu buvo atkeliami Ni sluoksniai. Atkėlimas vyko acetone, jo trukmė nebuvo fiksuojama, nes kiekvienam bandiniu priklausė nuo atkeliamų darinių dydžių ir formų.

### 3.4. METALU INICIJUOTAS ŠLAPIOS CHEMIJOS ĖSDINIMAS

#### 3.4.1. Variu inicijuoto vienažingsnio ėsdinimo metodika

##### 3.4.1.1. Variu inicijuoto vieno žingsnio ėsdinimo veikimo principas

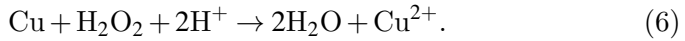
Metalu inicijuotas ėsdinimas, kaip minėta 2.2. skyriuje, yra dviejų žingsnių procesas. Pirmojo žingsnio metu ant Si nusodinamas metalo sluoksnis, antrojo – Si yra ėsdinimas. Vienažingsnis metalu inicijuotas ėsdinimas abu šiuos žingsnius apjungia į vieną. Bandinio paviršius yra



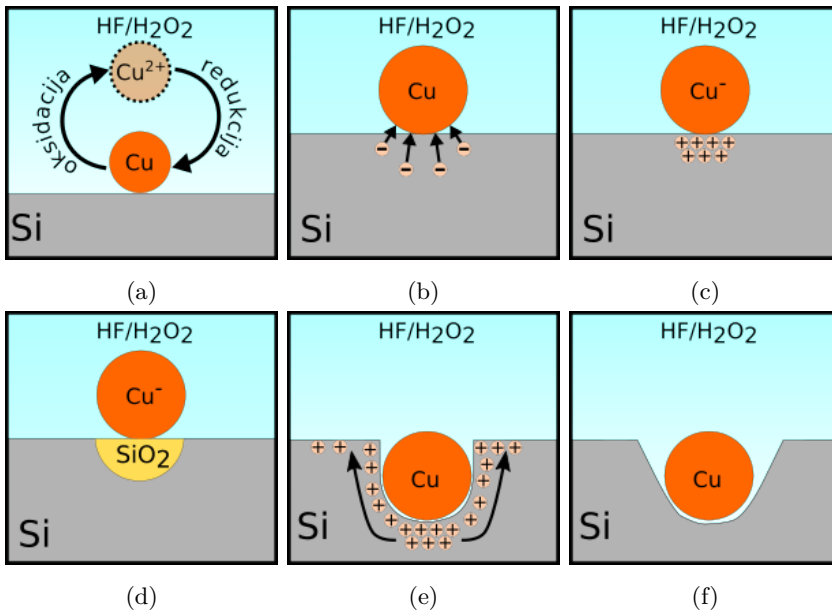
10 pav.: a) pozityvaus ir b) atvirkštinio atvaizdo fotorezisto frontai. Adaptuota pagal [97].

padengiamas metalu vykstant jo ėsdinimui. Tai pasiekama į ėsdiklį ištirpinant metalo druskų.

Į HF, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ir Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>O tirpalą panardinus silicio plokštelę vienu metu vyksta du cheminiai procesai. Pirmiausia vario jonai esantys prie silicio paviršiaus yra redukuojami ir iškrenta nanodalelėmis. Tuo pat metu iškritusios dalelės yra oksiduojamos tirpale esančio vandenilio peroksido ir vėl ištirpsta į jį (11a pav.). Šiuos vario virsmus galima aprašyti šiomis lygtimis [5]:



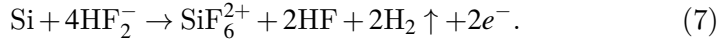
Reakcijos (5) ir (6) vyksta vienu metu ir jų sparta priklauso nuo Cu<sup>2+</sup> kiekio tirpale. Vieta, kurioje iškris vario dalelės taip pat nėra atsitiktinė. Proceso pradžioje, kai silicio paviršius dar nėra pradėtas ėsdinti, dalelės renkasi ant paviršinių defektų. Ėsdinimui prasidėjus yra atidengiamos papildomos Si plokštumos. Atidengtos (111) plokštumos yra linkusios pasidengti daug mažesniu Cu kiekiu nei (100) plokštumos.



11 pav.: Si ėsdinimo vario nanodalelėmis principinė schema.

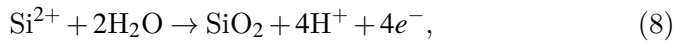
Kaip matome iš (5) reakcijos lygties vario jonų redukcijai yra reikalingi du elektronai. Šie elektronai gaunami ėsdikliui anizotropiškai ės-

dinant Si aprašomą šia lygtimi [50]:



Tuomet redukuota vario dalelė iškrenta ant paviršiaus. Dėl vario didesnio elektroneigiamumo jis perima papildomus elektronus iš silicio (11b pav.). Dėl perimtų papildomų elektronų nanodalelė įgauna neigiamą krūvį, kuris iš tirpalo pritraukia daugiau  $\text{Cu}^{2+}$ . Pritraukti jonai iš silicio taip pat atima elektronus ir, jei jonų kiekis tirpale yra pakankamai didelis, nanodalelė pradeda augti.

Atidavęs elektronus silicis esantis po nanodalele tampa įkrautu teigiamai, todėl yra sakoma, kad į jį yra injektuojamos skylės (11c pav.). Dėl koncentracijos gradiento jos pradeda difunduoti toliau nuo jų injektavimo vietos. Netekęs elektronų silicis, sąveikaudamas su vandeniu yra oksiduojamas į  $\text{SiO}_2$  (11d pav.). Dėl difundavusių skylių suoksiduojama yra ne tik ta Si sritis, kuri turi kontaktą su Cu dalele, bet ir plotas aplink ją (11e pav.). Tai reiškia, kad pradėtų išdinti darinių šoninės sienelės taip pat oksiduosis. Visos oksiduotos sritys yra nuėsdinamos fluoro rūgštis. Todėl išdinamų darinių sienelės pasidaro nebe stačios ir visa susiformavusi duobė Si paviršiuje įgauna V tipo formą (11f pav.). Nėgana to, injektuotos skylės dėl gradiento skirtumo gali nudifunduoti toliau nuo jų injekcijos vietos iššedintoje duobėje. Tokiu atveju yra papildomai suoksiduojami Si paviršiaus plotai, kurie niekada neturėjo sąlyčio su Cu nanodalele. Šie papildomai atsiradę oksido plotai taip pat yra nuėsdinami fluoro rūgštis. Dėl to Si paviršiuje atsiranda papildomos išdinimo užuomazgos. Šios užuomazgos suformuoja papildomus defektus, kurie padidina paviršiaus šiurkštumą tarp iššedintų duobių, bei veikia kaip nauji Cu dalelių nusėdimo centrai. Si oksidavimo ir išdinimo reakcijos aprašomos šiomis lygtimis [44, 46, 50]:



Silicio oksidavimo reakcijos (8) metu tirpale atsiranda daugiau laisvųjų elektronų, kurie jungiasi prie  $\text{Cu}^{2+}$  ir suaktyvina vario nanodalelių susidarymą. Dėl šios priežasties vienažingsnis silicio išdinimas naudojant varį kaip katalizatorių pasidaro savaime save palaikančiu procesu.



#### 3.4.1.2. Variu inicijuoto vieno žingsnio ėsdinime naudotos medžiagos

Vieno žingsnio variu inicijuotam ėsdinimui buvo naudojamas tirpalas sudarytas iš HF, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ir vario nitrato trihidrato (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) + 3H<sub>2</sub>O). Eksperimento metu buvo keičiamas Cu<sup>2+</sup> jonų kiekis tirpale, keičiant tirpdinamo Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O masę ir palaikant pastovų ėsdiklio sudedamųjų dalių kiekių C(HF)/C(HF+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) santykį. Koncentracijos reikalingos šiam santykiui apskaičiuoti randamos naudojant formulę:

$$C(M_m) = \frac{m_m}{V_m M_m}, \quad (10)$$

čia M<sub>m</sub> - medžiagos molinė masė, V<sub>m</sub> - viso paruošto tirpalo tūris, m<sub>m</sub> - grynosios medžiagos masė.

Vario druskų masę reikalingą pasiekti norimą vario jonų koncentraciją tirpale apskaičiuojame pagal formulę

$$m = CV_m M. \quad (11)$$

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O molinė masė yra 240.6 g/mol, bet kaip ir anksčiau minėtu atveju skaičiavimuose naudojame tik grynosios medžiagos masę. Tokiu atveju iš Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O molekulinės masės atimame trijų vandens molekulių molekulinę masę. Tuomet grynoji junginio masė tampa 187.6 g/mol. Žinant šią masę ir ėsdiklio tūrį randame reikalingą vario druskų kiekį. Vario druskų kiekis ir ėsdiklio santykiai pavaizduoti 1 lentelėje.

Šiuo metodu buvo atliekami Si plokštelės ėsdinimai. Prieš juos visos plokštelės buvo nuvalomos standartiniu RCA metodu. Ėsdinimas vyko 40 °C temperatūroje ultragarsinėje vonelėje. Ultragarsinė vonelės naudojimas padeda pašalinti cheminio proceso metu susidariusius reakcijų produktus nuo ėsdinamo padėklo. Šie produktai, dažniausiai H<sub>2</sub> dujos, kaupiasi ant ėsdinimo paviršiaus, sudarydamos burbulus, per kuriuos ėsdiklis negali patekti prie Si paviršiaus. Bandinių ėsdinant ultragarsinėje susidarę dujų burbulai neužsilaiko ant ėsdinamo paviršiaus. Taip užtikrinamas vienodos viso paviršiaus ėsdinimo sąlygos. Ėsdinimas truko 15 min. Pabaigus procesą bandiniai nuplaunami vandeniu ir minutei pamerkami į azoto rūgštį vario nuosėdoms pašalinti.

#### 3.4.2. Nikeliu inicijuoto dviejų žingsnių ėsdinimo metodika

Nikeliu inicijuotas Si ėsdinimas buvo dvižingsnis Si ėsdinimo procesas. Jo pirmąjį žingsnį sudarė metalinės kaukės nusodinimas ant Si

1 lentelė: Variu inicijuoto vieno žingsnio ėsdinimo eksperimentuose naudotų ėsdiklių sudedamosios dalys.

| Cu <sup>2+</sup> ,<br>mol/L | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>+ 3H <sub>2</sub> O, g | HF (48%),<br>ml | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ml | H <sub>2</sub> O, ml |
|-----------------------------|---|-----------------|------------------------------------|----------------------|
| 0.002                       | 0.1   | 2               | 1.5                                | 50                   |
| 0.008                       | 0.4   | 2               | 1.5                                | 50                   |
| 0.008                       | 0.4   | 2.5             | 1.5                                | 50                   |
| 0.014                       | 0.7   | 2               | 1.5                                | 50                   |
| 0.02                        | 1   | 2               | 1.5                                | 50                   |
| 0.027                       | 1.4   | 1.9             | 1.4                                | 50                   |
| 0.04                        | 2   | 1.9             | 1.4                                | 50                   |

bandinio paviršiaus. Antrąjį – Si ėsdinimas HF, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ir H<sub>2</sub>O mišinyje.

Visos Si plokštelės buvo nuvalomos RCA metodu. Tuomet ant tai kurių plokštelių fotolitografijos metodu buvo suformuotos įvairios struktūros. Tiek bandiniai su litografijos piešiniais, tiek be buvo papildomai valomi Ar jonais. Tuomet ant jų DC magnetroninio dulkinimo būdu buvo suformuoti Ni sluoksniai. Kadangi sluoksnio formavimas ir valymas jonais vyksta toje pačioje vakuuminėje kameroje, bandiniai po valymo neturi sąveikos su atmosfera. Suformuoto nikelio dangos storiai buvo: 10 nm, 20 nm, 40 nm ir 80 nm. Bandiniai ant kurių buvo atliekamos litografijos procedūros tuomet buvo pamerkiami į acetoną Ni sluoksnio atkėlimui. Atkėlus jų bandiniai buvo nuplaunami izopropilo spiritu ir vandeniui. Baigus formuoti metalinius sluoksnius buvo pradėti ėsdinimo eksperimentai.

2 lentelė: Nikeliu inicijuoto dviejų žingsnių ėsdinimo eksperimentuose naudotų ėsdiklių sudedamosios dalys.

| V(H <sub>2</sub> O), ml | V(HF), ml | V(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), ml | $\rho$ , % |
|-------------------------|-----------|---------------------------------------|------------|
| 10                      | 8         | 1                                     | 93         |
| 10                      | 3         | 1                                     | 80         |
| 10                      | 1         | 1                                     | 72         |
| 10                      | 8         | 8                                     | 59         |
| 10                      | 4         | 8                                     | 47         |
| 10                      | 1         | 4                                     | 21         |
| 13                      | 1         | 8                                     | 14         |
| 17                      | 1         | 12                                    | 9          |

Eksperimente buvo naudojami ėsdikliai su skirtingais aktyviųjų dalių (HF ir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kiekiais. Ėsdiklio aktyviųjų dalių koncentracijos proporcijoms nusakyti buvo įvestas parametras  $\rho$ , kuris išreiškiamas kaip:

$$\rho = \frac{C(\text{HF})}{C(\text{HF}) + C(\text{H}_2\text{O}_2)} \times 100\%. \quad (12)$$

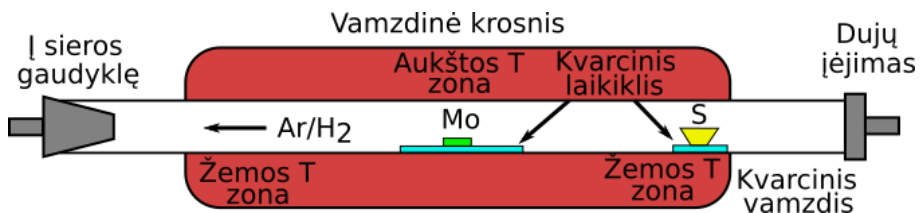
Ėsdiklis buvo gaminamas atsižvelgiama į  $\rho$  vertes. Šios vertės buvo pasirenkamos taip, kad atitiktų tris ėsdiklio aktyviųjų dalių santykio režimus. Pirmasis kai HF koncentracija ėsdiklyje yra maža jį lyginant su H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracija -  $\rho < 20\%$ , antroji kai HF ir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kiekis yra daugmaž vienodas  $80\% > \rho > 20\%$  ir trečioji kai HF kiekis sudaro didžiąją dalį aktyviosios medžiagos  $\rho > 80\%$ . Naudojantis (10) formule apskaičiuotos ėsdiklių sudedamosios dalys, kurių santykiai surašyti 2 lentelėje. Ėsdinimai, priklausomai nuo bandinio, truko  $t = 1$  min., 3 min., 5 min., 10 min. ir 20 min.

Atlikus ėsdinimus bandiniai buvo nuplaunami dejonizuotu vandeniu. Tuomet pamerkami į HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 3 : 7 mišinį Ni sluoksnio nuėsdinimui. Jį nuėsdinus bandiniai buvo dar kartą nuplaunami dejonizuotu vandeniu ir nusausinami N<sub>2</sub> dujų srautu.

### 3.5. HIBRIDINĖS 2D / 3D MEDŽIAGŲ SANDŪROS FORMAVIMO METODIKA

#### 3.5.1. MoS<sub>2</sub> sluoksnio formavimo metodika

Bandiniai buvo formuojami ant p-tipo 1 – 5  $\Omega\cdot\text{cm}$  Si plokštelių. Plokštelių dydis apie 1.5 mm  $\times$  1.5 mm. Si gabaliukai pirmiausia nuvalomi standartiniu RCA metodu ir jonine patranka taip kaip aprašyta ankstesniame skyriuje. Ant nuvalytų bandinių buvo suformuotas 2 - 3 atominių sluoksnių storio molibdeno disulfido (MoS<sub>2</sub>) sluoksnis. Šiuo sluoksnio formavimas vyko dviejų žingsnių metodu. Pirmiausia ant Si DC magnetroninio dulkinimo metodu buvo suformuojamas  $d \sim 1.6$  nm storio Mo sluoksnis. Šis Mo sluoksnio storis buvo pasirinktas remiantis mūsų darbu [98] (neaptariamas šioje disertacijoje) susiejiančiu metalinio Mo prekursoriaus storį su suformuojamo MoS<sub>2</sub> sluoksnių skaičiumi. Ant-rajame žingsnyje užgarintas metalinis Mo prekursorius yra susierinamas į MoS<sub>2</sub>. Sierinimo procesas, pavaizduotas 12 paveiksle, atliekamas CVD būdu dviejų temperatūrinių sričių atmosferinio slėgio vamzdinėje krosnyje RS120/1000/11 (Nabertherm). Sieros milteliai (99.99 % grynumo, Sigma Aldrich) buvo naudojami kaip sieros šaltinis. Tiglis pripildytas S miltelių buvo patalpinamas į žemesnės temperatūros zoną krosnyje, o Si bandinys su užgarintu Mo sluoksniu – į aukštesnės temperatūros zoną. Temperatūra krosnies aukštos temperatūros srityje keliami iki  $T = 650$  °C, temperatūros kėlimo sparta – 15 °C·min<sup>-1</sup>. Aukštos temperatūros zonai pasiekus sierinimo temperatūra, žemos temperatūros sritis įkaista iki maždaug  $T = 200$  °C. Esant šiai temperatūrai, visa S tiglyje būna išsilydžiusi ir garuoja. Pakelta temperatūra laikoma 10 min. po kurių krosnis paliekama natūraliai atvėsti iki daugmaž  $T \approx 50$  °C ir bandiniai išimami tolimesniems procesams. Nuo pat bandinių įdėjimo į krosnį iki krosnies ataušimo į krosnį yra leidžiamas 200 l val<sup>-1</sup> srauto Ar/H<sub>2</sub>



12 pav.: Mo sierinimo CVD būdu schema.

(95 % / 5 %) dujų mišinys (Elme Messer). Šios dujos proceso metu naudojamos kaip nešančiosios dujos S garams. Tuo pačiu mišinyje esantis vandenilis aukštoje temperatūroje redukuoja oksidus ir taip pašalina deguonį nuo Mo sluoksnio.

### 3.5.2. Fotodetektoriaus kontaktų formavimo metodika

Suformavus MoS<sub>2</sub> sluoksnį ant bandinio buvo formuojami elektriniai kontaktai. Viršutinis kontaktas buvo sudarytas iš paeiliui užgarintų Ti ir Au sluoksnių [99]. Titano sluoksnis buvo suformuotas naudojant HiPIMS metodiką, jo sluoksnio storis  $d \approx 40$  nm storio Ti sluoksnis. Ti sluoksniui apsaugoti nuo aplinkos poveikio ir kontakto varžos mažinimui buvo nusodintas  $d \approx 100$  nm storio aukso sluoksnis. Ši metalizacija buvo atlikta toje pačioje vakuuminėje kameroje kaip ir Ti garinimas. Au danga suformuota naudojant RF magnetroninį dulkinimą. Sluoksnių formavimas vyko vienas po kito neišimant bandinio į aplinką todėl manome, kad tarp metalų nesusiformavo jokių papildomų oksidų ar kitokių pereinamųjų sluoksnių. Suformuotas viršutinis kontaktas buvo šukų formos. Jį sudarė dešimt 10 mm ilgio ir 100  $\mu$ m pločio juostelės tarpusavyje sujungtos 10 mm ilgio ir 1 mm pločio strypu. Kontaktinės juostelės buvo išdėstytos taip, kad atstumas tarp jų centrų būtų 1 mm. Apatinis ištinis kontaktas buvo formuojamas terminio garinimo metodu. Šis elektrinis kontaktas buvo formuojamas iš  $d = 5$  nm storio Cr pasluoksnio ir  $d = 250$  nm Ag sluoksnio. Suformuoti kontaktai nebuvo įkepinti, baiminantis galimos MoS<sub>2</sub> sluoksnio oksidacijos aukštoje temperatūroje Užgarinus apatinį kontaktą bandinio kraštai buvo dar kartą nuskeliami paviršinių nuotekio srovių sumažinimui.

### 3.5.3. Papildomų sluoksnių formavimo metodika

MoS<sub>2</sub> sluoksnis bandiniuose su specialiai įterptais oksidų sluoksniais tarp MoS<sub>2</sub> ir Si buvo formuotas analogiškai. Vieninteliai gamybos skirtumai tarp šių bandinių ir bandinių be oksido sluoksnių - papildomi oksidų formavimo žingsniai. Prieš TiO<sub>2</sub> formavimą Si plokštelė buvo nuvalyta RCA metodu ir jonine patranka. TiO<sub>2</sub> buvo formuojamas HiPIMS metodu nuvalytos plokštelės garinant metalinį Ti O<sub>2</sub> ir Ar dujų mišinio atmosferoje esant 3 : 2 šių dujų santykiui atitiktinai. Ant suformuoto TiO<sub>2</sub> sluoksnio tuomet buvo suformuojamas Mo ir procesai

tęsiami taip kaip aprašyta ankščiau šiame skyriuje. SiO<sub>2</sub> sluoksnis buvo formuojamas bandinius laikant 14 – 24 val. kambario atmosferoje po jų nuvalymo RCA metodu taip leidžiant jam užsiauginti natūralų kelių nanometrų storio oksido sluoksnį. Bandiniai su oksidų sluoksniais prieš garinant Mo sluoksnį nebuvo papildomai valomi jonine patranka, stengiantis nepažeisti plonų oksidų sluoksnių.

### 3.6. PN SANDŪROS FORMAVIMAS IŠ FOSFORO SILIKATINIO STIKLO

pn sandūrai suformuoti buvo atliekama difuzija iš silikatinių stiklų. Stiklų formavimui buvo naudojamas gerai žinomas zolių – gelių metodas, kuomet jie yra suformuojami keliais žingsniais. Pirmiausia tetraetilo ortosilikatas (TEOS) lygiomis dalimis sumaišomas su spiritu, maišymas trunka 15 min. Tuomet į jį lėtai lašinamas spirito, vandens ir druskos rūgšties mišinys nestabdant maišymo. Spiritas šiame mišinyje naudojamas kaip TEOS tirpiklis, tam kad jis galėtų susimaišyti su vandeniu. Druskos rūgšties paskirtis yra palaikyti tirpalo rūgštinę terpę. Esant tokioms mišinio pH vertėms gaunamas tolygūs, ištisinis zolio sluoksniai [100]. Lašinimui pasibaigus tirpalo sudėtis turėtų būti TEOS : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH : H<sub>2</sub>O : HCl = 20 : 40 : 4 : 0.2 ir viso tirpalo pH < 2. Į šį tirpalą įpilama fosforo rūgšties, kuri veikia kaip fosforo atomų šaltinis silikatiniame stikle, santykiu 1 : 50 su viso skysčio tūriu. Mišinys maišomas bent 24 valandas. Mišinį išmaišius juo padengiami Si bandiniai. Padengimas vyko centrifugavimo metodu, naudojant 3500 aps./min greitį, procesas truko  $t = 30$  s. Užnešus mišinį jis buvo džiovinamas vieną valandą  $T = 200 - 220$  °C temperatūroje. Išdžiovinus sluoksnius buvo pradėtas stiklėjimo procesas. Jis vyko  $T = 450$  °C temperatūroje vieną valandą N<sub>2</sub> atmosferoje. Šioje temperatūroje fosforo difuzija iš išdžiovinto sluoksnio į Si beveik nevyksta todėl sakome, kad stiklėjimo procesas įtakos krūvininkų koncentracijai Si paviršiuje ir pn sandūros gyliui neturi. Suformavus fosforo silikatinį stiklą, pradedamas pirmasis difuzijos žingsnis. Jis atliekamas  $T = 950$  °C vamzdinėje krosnyje SVFUR–ALH3 (SVCS). Šis procesas trunka vieną valandą. Kadangi fosforo silikatinio stiklo storis yra daug didesni nei suformuojamos sandūros gylis sakome, kad P atomų difuzija vyko iš begalinio šaltinio. Tokiu atveju krūvininkų koncentracija Si paviršiuje ir sandūros gylis, po pirmojo difuzijos žingsnio, randami pagal II Fiko dėsnį naudojant begalio šaltinio kraštines sąlygas

[94]:

$$N(x,t) = N_0 \operatorname{erfc} \frac{X}{2\sqrt{Dt}}, \quad (13)$$

čia  $N_0$  krūvininkų koncentracija silikatiniame stikle,  $D$  – difuzijos koeficientas,  $x$  – gylis,  $t$  – laikas,  $\operatorname{erfc}$  – paklaidos funkcija.

Pabaigus pirmąjį legiravimo žingsnį nuo bandinių buvo pašalintas fosforo silikatinis stiklas. Jis pašalinamas naudojant amonio fluorida ir fluoro rūgšties buferinį išdildiklį ( $\text{NH}_4\text{F} : \text{HF} = 6 : 1$ ). Tuomet Si bandiniai vėl patalpinami į vamzdinę krosnį antram difuzijos žingsniui. Jis atliekamas  $T = 950$  °C temperatūroje ir trunka vieną valandą. Jo metu fosforo atomai iš stipriai legiruoto Si paviršiaus difunduoja gilyn į tūrį. Sandūros gylis randamas iš II Fiko dėsnio, pritaikant riboti šaltinio kraštines sąlygas [94]:

$$N(x,t) = \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left[ - \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)^2 \right], \quad (14)$$

čia  $S$  – priemaišų koncentracija ploto vienetė padėklo paviršiuje. Vykstant P atomų difuzijai jų koncentracija paviršiuje mažėja. Ją apskaičiuoti galima šia lygtimi:

$$N_{pav} = \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}}. \quad (15)$$

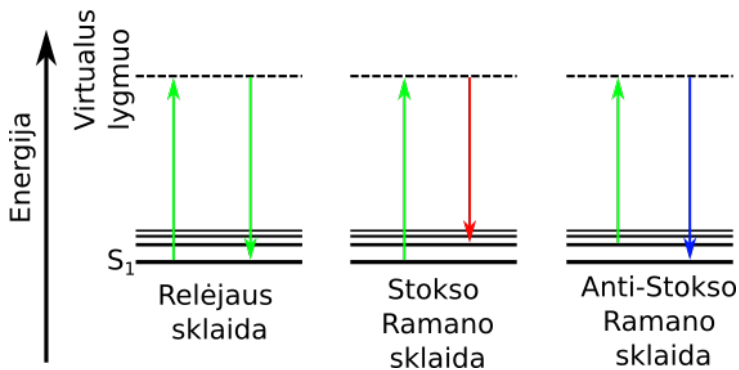
### 3.7. MEDŽIAGŲ SUDĖTIES IR SANDAROS CHARAKTERIZAVIMO METODAI

Medžiagų sudėties ir sandaros tyrimams atlikti buvo naudojama atominės jėgos mikroskopiją (AFM), Ramano spektroskopija bei skenuojančio elektronų pluošto ir Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija (EDS). Šiame skyriuje aprašomi išvardintų metodikų veikimo principai ir naudota įranga bei matavimo parametrai.

#### 3.7.1. Medžiagų analizė Ramano spektroskopija

Ramano spektroskopijos matavimai buvo naudojami  $\text{MoS}_2$  sluoksniui įvertinti. Šiuo charakterizavimo metodu buvo nustatytas suformuoto sluoksnio atominių plokštumų skaičius ir jų sudėtis.

Ramano spektroskopija yra vibracinės spektroskopijos metodas paremtas Ramano šviesos sklaida medžiagoje (pavaizduota 13 pav.). Ap-



13 pav.: Relėjaus ir Ramano sklaida. Adaptuota pagal [102].

švietus medžiagą didelio srauto monochromatinė šviesa medžiagos elektronai sąveikauja su krintančiais fotonais ir molekulė yra sužadinama. Sužadintos molekulės elektronai, dėl sąveikos su krintančiais fotonais, perskoka į virtualius energijos lygmenis. Virtualūs lygmenys yra nestabiliūs ir fotonai beveik iškart yra perspinduliuojami kaip išsklaidyta šviesa. Dažniausiai perspinduliuoti fotonai būna tokios pat energijos kaip ir sugerti, tokiais atvejais sakome, kad įvyko Relėjaus sklaida. Labai retais atvejais sugertas fotonas sugeria arba atiduoda dalį savo energijos sužadintos molekulės fononams. Jei molekulės fononai gauna papildomos energijos, tuomet sužadintas elektronas grįžta į pradinę elektroninę būseną (13 pav. pažymėtą  $S_1$ ), bet į aukštesnę vibracinę būseną ir išspinduliuojamo fotono energija tampa mažesnė. Tokiu atveju sakome, kad įvyko Stokso Ramano sklaida. Jei molekulės fononai atiduoda dalį energijos fotonu, tuomet sužadintas elektronas grįžta į žemesnę vibracinę būseną ir išspinduliuoto fotono energija padidėja. Sakome, kad įvyko Anti-Stokso Ramano sklaida. Abscisių ašyje atidėjus žadinančio ir perspinduliuoto fotono energijos skirtumą gauname molekulės fononų spektrą iš kurio galima rasti chemines, fizines ar struktūrines medžiagos savybes [93, 101, 102].

Užaugintos dvimatės  $\text{MoS}_2$  dangos sluoksnių skaičiui ir sudėties įvertinimui buvo naudojami Ramano spektrai. Matavimai buvo atliekami inVia (Renishaw) spektrometru kambario temperatūroje. Signalo žadinimui buvo naudojamas  $\lambda = 532$  nm bangos ilgio kieto kūno lazeris, kurio spindulį optinė sistema sufokusuodavo į  $1 \mu\text{m}^2$  dėmę bandinio paviršiuje. Naudojamos lazerinės spinduliuotės galia  $P_{\text{opt}} = 0.5$  mW. Ramano spektrometro kalibracija buvo atliekama matuojant Si plokšte-

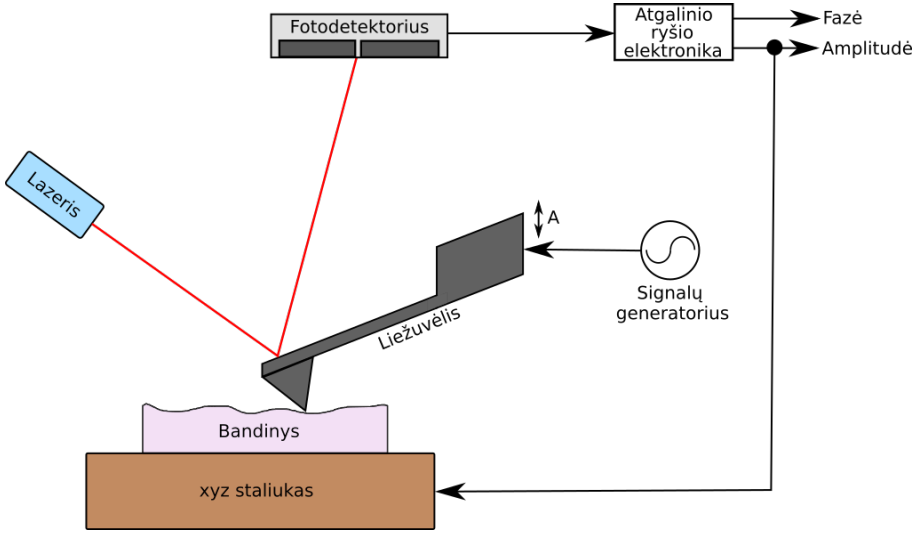


lės spektrą ir priskiriant Si smailei  $520.7 \text{ cm}^{-1}$  banginio skaičiaus vertę. Rezultatuose pavaizduoti Ramano spektrai yra trijų matavimų atliktų skirtingose, atsitiktiniu būdu pasirinktose, bandinio vietose aritmetinis vidurkis. Kiekvieno matavimo signalo kaupinimo trukmė buvo 200 s. Tipinėms MoS<sub>2</sub> smailėms A<sub>1g</sub> ir E<sub>2g</sub><sup>1</sup> nustatyti buvo naudojama Gauso tipo smailės aproksimacija.

### 3.7.2. Medžiagų analizė atominių jėgų spektroskopija

AFM matavimai buvo naudojami Ni inicijuoto ėsdinimo ir MoS<sub>2</sub> bandinių įvertinimui. Iš topografijos matavimų buvo randami, ėsdinimui reikalingų, suformuotų metalinių dangų storiai ir šiurkštumai, bei įvertintas ėsdintų sričių tolygumas. Naudojant topografijos ir fazės žemėlapius buvo vertinama MoS<sub>2</sub> sluoksnio sudėtis po metalinio prekursoriaus susierinimo.

AFM turi du pagrindinius veikimo metodus: kontaktinį ir virpančio zondo. Pastarasis dar yra skirstomas į amplitudę moduliuotą ir fazę moduliuotą metodikas. Šiame darbe buvo naudota amplitudę moduliuota virpančio zondo metodika. Jos veikimo principas pavaizduotas 14 paveikslėlyje. Adata pritvirtinta prie liežuvėlio (ang. cantilever) yra virpinama pastovia amplitudė A rezonansiniu arba arti rezonansinio dažnio  $\omega$ . Pakitus bandinio topografijai dėl pasikeitusio atstumo tarp bandinio ir adatos liežuvėlio virpėjimo dažnis ir amplitudė pakinta. Atgalinis ryšys pakeičia skenavimo aukštį taip, kad adatos virpėjimo amplitudė grįžtų į pradinę vertę. Tokiu būdu yra išlaikomas pastovus adatos atstumas nuo bandinio paviršiaus. Bandinio topografinis atvaizdas sukuriamas atvaizduojant adatos skenavimo aukščio pakitimus.



14 pav.: Principinė AFM schema. Pritaikyta iš [103].

Pagrindinis AFM privalumas yra labai aukšta skiriamoji geba, ypač  $z$  kryptimi. Tai leidžia tirti paviršiuje suformuotas trimates struktūras ar nusodintas daleles. Naudojant šia metodika surinktus duomenis galima įvertinti įvairių darinių pasiskirstymus ir jų evoliuciją. Vienas iš paprasčiausių apskaičiuojamų parametru yra aukščio kitimo vidutinis kvadratinis nuokrypis (RMS). Kuris yra apskaičiuojamas naudojant šią formulę:

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i^2}, \quad (16)$$

kur  $n$  – yra matuojamų taškų skaičius,  $z$  – taško aukštis. Šis parametras parodo vidutinį aukščio nuokrypį nuo vidurkio per visą skenuotą paviršių ir dažnai yra naudojamas paviršiau šiurkštumui apibūdinti.

Charakterizuojant bandinio paviršių virpančio zondo metodu zondo galas yra virpinamas sinuso formos signalu. Kiekviename virpėjimo periode jis praranda dalį energijos dėl sąveikos su bandinio paviršiumi. Prarandamos energijos kiekis yra:

$$E_{\text{dis}}(x, y) = E_{\text{med}} \left( \frac{A_0 \omega_0 \sin \varphi(x, y)}{A_1 \omega_1} - 1 \right), \quad (17)$$

kur  $E_{\text{med}}$  energija prarandama aplinkoje (ore ar skystyje),  $A_0$  ir  $\omega_0$  matavimo amplitudė ir dažnis, nurodomi pradėjus eksperimentą,  $\sin \varphi$  –

svyravimo fazė,  $A_1$  ir  $\omega_1$  pirmosios harmonikos svyravimo amplitudė ir dažnis [104]. Su bandiniu nesąveikaujantis zondo galas yra priverstinai virpinamas, dėl to, energijos praradimas nepakeičia virpėjimo amplitudės, bet pakeičia zondo virpėjimo fazę jį žadinančio signalo atžvilgiu. Užregistravus šiuos fazės pakitimus galima gauti paviršiaus fazinius žemėlapius, kurie matuojami kartu su bandinio topografija. Kadangi topografijos signalas priklauso nuo zondo virpėjimo amplitudės, o fazės signalas – nuo virpėjimo metu prarastos energijos, šių signalų prigimtis yra skirtinga, dėl to fazės žemėlapiuose galima išsiskirti zonos, kurios topografijoje būtų neatskiriamos. Naudojant šią metodiką galima bandinio paviršiuje atskirti skirtingas medžiagas ar zonas turinčias skirtingas klampumo, kietumo ar trinties savybes.

Siekiant įvertinti auginamų sluoksnių kokybę ir paviršių evoliuciją buvo atliekami atominės jėgos mikroskopijos (AFM) matavimai D3100 / Nanoscope IVa (Veeco) mikroskopu. Matavimuose buvo naudojamos NCHV (Bruker) tipo Si adatos, kurių standumo koeficientas  $k = 42 \text{ N/m}$ . Bandinių RMS buvo įvertinamas iš  $1 \mu\text{m}^2$  bandinio topografijos ploto, tam kad išvengti netikslumų atsirandančių matuojamo žemėlapio kraštuose buvo matuojami didesni bandinio paviršiaus plotai nei naudojami skaičiavimuose. Skenuotų paviršius matmenys buvo  $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}$ . Matavimai buvo atliekami kambario sąlygose, esant  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai ir  $B < 15 \%$  santykiniam drėgnumui.

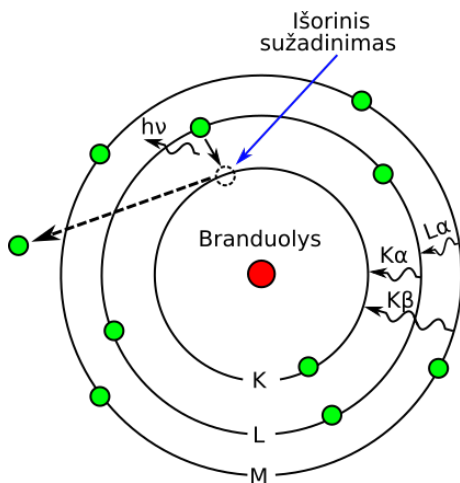
### 3.7.3. Medžiagų analizė skenuojančio elektronų mikroskopu ir Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija

Skenuojančių elektronų mikroskopija (SEM) buvo naudojama metalu inicijuotų ęsdinimu suformuotų darinių dydžių ir formų įvertinimui. Taip pat pasitelkiant SEM ir Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija (EDS) buvo nustatomi ęsdinimo metu atsiradusių iškritų vietos bei sudėtis.

SEM didelės energijos elektronų pluoštelis yra sufokusuojamas į bandinio paviršių. Dėl šios sąveikos iš bandinio yra išspinduliuojama daugiau elektronų. Dalis išspinduliuotų elektronų yra išmušami krantinčio elektronų srauto. Šie išmesti antriniai elektronai būna mažos energijos  $E \approx 50 \text{ eV}$  ir jų laisvasis nuolėkio kelias medžiagoje yra mažas. Dėl to antriniai elektronai yra generuojami tik iki kelių nm gylyje ir leidžia gerai apibūdinti paviršiaus topografiją. Ne visi bandinio išmetami

elektronai yra antriniai. Kita dalį išmestų elektronų sudaro atgalinės sklaidos elektronai. Atgalinės sklaidos elektronai – tai krintančio elektronų spindulio elektronai, kurių skriejimo trajektoriją pakeitė tiriamos medžiagos atomų branduoliai. Kadangi sunkių elementų branduoliai geriau sklaido krintančius elektronus atgalinės sklaidos elektronai yra jautrūs atominei masei  $Z$ . Dėl šios savybės medžiagos, kurių atominė masė yra didesnė, SEM nuotraukose atrodo šviesesnės. Atgalinės sklaidos elektronai yra daug didesnės energijos nei antriniai elektronai, dėl to jie yra išmetami iš gilesnių medžiagos sluoksnių [106].

Iš atomo išlėkus antriniam elektronui orbitalėje lieka tuščia vieta, kurią bando užimti aukštesnių orbitalių elektronai. Elektronui persokant iš aukštesnės orbitalės į žemesnę, dėl energijos tvermės dėsnio, yra išspinduliuojamas charakteringasis Rentgeno spinduliuotės fotonas. Šio fotono energija atitinka energijų skirtumą tarp dviejų orbitalių. Elektronas į atsiradusią vakansiją nebūtinai šoks iš artimiausios orbitalės. Todėl šuoliams aprašyti naudojama trijų simbolių užrašas. Pirmasis simbolis – didžiąja lotyniško alfabeto raide K, L ar M, kuri nurodo kokiam sluoksnyje atsirado elektrono vakansija Antrasis simbolis – graikiško alfabeto raidėmis  $\alpha, \beta$  ar  $\gamma$ , kurios nurodo šuolio dydį. Galiausiai trečiasis simbolis – skaičius 1, 2 ar 3 nurodantis šuolio intensyvumą mažėjančia tvarka vienodo dydžio šuolių grupėje. Visi šie šuoliai išspinduliuoja fotonus, kurių spektras leidžia nustatyti apšviečiamą medžiagą [105, 106].



15 pav.: EDS veikimo principo schema. Adaptuota pagal [105].

SEM nuotraukos buvo daromos Helios NanoLab 650 (FEI) mik-

roskopu ir buvo naudojamas paviršiuje metalu inicijuotu ėsdinimu suformuotų darinių formų ir matmenų nustatymams. EDS spektrai buvo naudojami Si bandinių paviršiaus cheminės sudėties analizei atlikti, siekiant patikrinti ar metalo likučiai yra pašalinami. EDS spektrai buvo kaupinami 15 s., naudojant  $E = 15$  keV energijos elektronų pluoštelį.

### 3.8. ELEKTRINIŲ CHARAKTERISTIKŲ MATAVIMO METODAI

MoS<sub>2</sub>/Si heterosandūros pagrindu pagaminto fotodetektoriaus tyrimams buvo išmatuotos bandinių voltamperinės (I-V) ir voltfaradinės (C-V) charakteristikos. Matavimai atlikti naudojant zondinę stotį Summit 1000 (Cascade Microtech) ir puslaidininkinių parametų analizatorių 4200-SCS (Keithley).

#### 3.8.1. Voltamperinių charakteristikų matavimo metodas

Fotodetektorių I-V charakteristikos buvo matuotos tamsoje ir jį apšviečiant AM 1.5G spektro šviesa. Matavimai vyko vienas po kito paeiliui, neatkeliant prispaudžiamų kontaktų.

Fotodetektorius prispaudžiamais zondais buvo prijungtas prie puslaidininkinių parametų analizatoriaus. I-V charakteristikos buvo matuojamos įtampa tarp elektrodų keičiant nuo  $U = -1$  V iki  $U = 1$  V, įtampa buvo keičiama  $\Delta U = 0.01$  V žingsniu. Matavimai vyko kambario temperatūroje ir esant normalios atmosferos aplinkai. Apatinis bandinio kontaktas prie prispaudžiamo zondo buvo prijungiamas per paausuatą plokštelę, kurios varža  $R < 1 \Omega$ .

Iš išmatuotų I-V charakteristikų buvo skaičiuojami detektoriaus parametrai: atviros grandinės įtampa ( $U_{OC}$ ), trumpos grandinės srovė ( $I_{SC}$ ), šuntuojanti ( $R_{sh}$ ) ir balastinė ( $R_s$ ) varžos. Visi šie parametrai randami iš charakteristikų išmatuotų apšvietus bandinį.  $U_{OC}$  – tai įtampos vertė kai per grandinę srovė neteka ( $I = 0$ ).  $I_{SC}$  – srovė tekanti per grandinę, kai nėra pridėtos išorinė įtampos ( $U = 0$ ), o srovė teka tik dėl potencialo skirtumo atsiradusio dėl skirtingų krūvininkų susikaupimo skirtingose pn sandūros pusėse.  $R_{sh}$  parodo nuotėkio kanalus tarp pn sandūros sričių. Maža šunto varža reiškia, kad elektronai ir skylės gali lengviau rekombinuoti, dėl to sumažėja erdvinis krūvis abiejose sandūros pusėse ir  $U_{OC}$  sumažėja, tačiau ši varža įtakos sandūros generuojamai

srovei beveik neturi.  $R_{sh}$  randama aproksimuojant I-V kreivę tiesia  $U = 0$  V aplinkoje. Esant didelei  $R_s$ , pridėta išorinė įtampa krenta ant jos, o ne ant pn sandūros. Dėl to sumažėja per išorinę grandinę tekančių krūvininkų srautas. Tai sumažina detektoriuje generuojamą srovę, bet įtampai įtakos neturi.  $R_s$  vertė yra atvirkščiai proporcinga I-V charakteristikos polinkiui  $I = 0$  A taško aplinkoje.

### 3.8.2. Voltfaradinių charakteristikų matavimo metodas

C–V charakteristikų matavimuose, kai prie sandūros pridėta užtūrinės krypties įtampa, galime teigti, kad sandūros talpos kitimui įtaką daro tik erdvinio krūvio kitimas nuskurdintame sluoksnyje. Tokiu atveju sandūros talpa ploto vienetu yra lygi [107]:

$$C = \frac{dQ}{dV} = \frac{\epsilon_s}{W}, \quad (18)$$

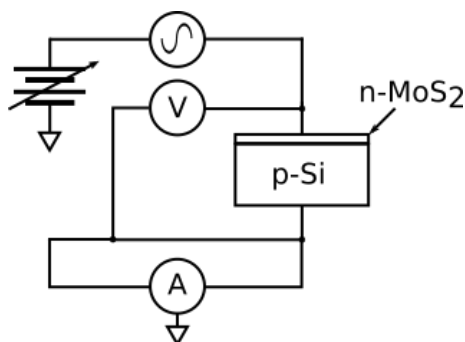
kur  $Q$  – nuskurdintos srities krūvis,  $V$  pridedama išorinė įtampa,  $\epsilon_s$  – puslaidininkio dielektrinė skvarba ir  $W$  – nuskurdintos srities plotis. Kai sandūros perėjimas iš p į n sritį yra staigus ir šių sričių legiravimo laipsniai ženkliai skiriasi (bent 100 kartų) nuskurdintos srities plotis yra [107]:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s(V_{bi} - V)}{qN_B}}, \quad (19)$$

kur  $V_{bi}$  – kontaktinis potencialų skirtumas,  $q$  – elektrono krūvis,  $N_B$  – mažiau legiruotos sandūros dalies legiravimo laipsnis. Tuomet įstačius (19) į (18) formulę gauname, kad tokios sandūros talpa yra [107]:

$$C = \sqrt{\frac{q\epsilon_s N_B}{2(V_{bi} - V)}}. \quad (20)$$

Šią talpą išreiškus  $1/C^2$  pavidalu ir atidėjus jos priklausomybę nuo išorinės įtampos  $V$  gautume tiesę. Šios tiesės polinkio koeficientas gali būti panaudotas skaičiuoti mažiau legiruotos sandūros dalies legiravimo laipsnį. O pratęstos tiesės susikirtimas su abscisių ašimi tinka kiekybiškai aprašyti kontaktinį potencialų skirtumą.



16 pav.: Principinė C-V charakteristikos matavimo schema.

MoS<sub>2</sub>/Si fotodetektoriaus C–V charakteristikos buvo matuotos bandinį prispaudžiamais zondais prijungiant prie parametrų analizatoriaus. Kaip ir I–V matavimo atveju, apatinis kontaktas buvo prijungiamas per paausotą plokštelę. Prie taip prijungto bandinio buvo pridodamas  $U_{AC} = 10$  mV kintančios įtampos matavimo signalas ir, potencialo postūmį formuojanti, nuo  $U_{DC} = -3$  V iki  $U_{DC} = 3$  V lėtai kintanti nuolatinė įtampa. Tokiu būdu keičiant įtampą heterosandūros C–V charakteristika buvo išmatuota sandūrą prijungus tiesiogine ir atvirkštine kryptimis. Matavimo principinė schema pavaizduota 16 paveiksle. Talpos matavimui buvo naudotas bandinio su lygiagrečiai sujungto kondensatoriaus ir rezistoriaus modelis. Matavimai buvo atliekami kambario atmosferoje tamsoje. Matavimo įtampos signalo kitimo dažnis buvo keičiamas nuo  $f_{AC} = 1$  kHz iki  $f_{AC} = 10$  MHz. C–V matavimai buvo atliekami prie keturių temperatūrų: 295 K, 325 K, 350 K ir 375 K.

### 3.9. OPTINIŲ CHARAKTERISTIKŲ MATAVIMO METODAI

Bandinių optinėms savybėms charakterizuoti buvo matuojami veidrodiniai ir difuziniai atspindžiai nuo paviršiaus, bei elektrinis atsakas į bandinio apšvietimą skirtingo bangos ilgio šviesa.

#### 3.9.1. Šviesos atspindžio matavimo metodas

Siekiant įvertinti disertacijoje aprašomų tekstūruotų bandinių antirefleksines savybes buvo matuotas atspindys nuo jų paviršių. Veidrodinis ir difuzinis atspindys buvo matuotas UV-3600 (Shimadzu) spektrometru su integruojančia sfera. Prieš bandinių matavimą, spektrometras buvo kalibruojamas balta bario sulfato (BaSO<sub>4</sub>) plokštele,  $R = 100$  %

atspindžio signalo patikrinimui. Kalibracinio signalo paklaida visame matuojamame bangų diapazone buvo  $R \leq 0.1 \%$ . Išmatavus atraminio bandinio atspindžio spektrą BaSO<sub>4</sub> plokštelė buvo pakeičiama bandiniais.

Bandiniams su tekstūruotu paviršiumi (ėsdintiems metalu iniciuotu ėsdinimu) buvo matuojamas difuzinis atspindys. Matuojant difuzinį atspindį, nuo bandinio paviršiaus atsispindėjusi išsklaidyta šviesa daugkartinių atspindžių pagalba integruojančios sferos yra surenkama į detektorių esantį sferos viršuje. Tokiu būdu užtikrinama, kad visa atsispindėjusi šviesa bus išmatuota. Kadangi pagaminti bandiniai buvo skirtingų dydžių keli iš jų buvo per maži spektrometro laikikliui. Bandiniai, kurie buvo per maži laikikliui, buvo klijuojami lipnia juostele prie papildomos juodos plokštelės su mažesnės skaitinės apertūros plyšiu. Bandiniai prie plokštelės buvo klijuojamos „gerąja“ puse. Todėl matuojant be bandinio buvo apšviečiama dalis pagalbinės plokštelės. Pagalbinės plokštelės poveikiui atspindžiui patikrinti buvo matuojamas atspindys nuo Si plokštelės su lygiu paviršiumi bandinį matuojant be ir su pagalbine plokštele. Išmatavus atspindžius buvo pastebėta, kad spektrai idealiai persikloja kai  $\lambda > 800$  nm ir šiek tiek ( $\sim 1 \%$ ) nesutampa, kai  $\lambda \approx 400$  nm. Remiantis šiais testų rezultatais buvo laikoma, kad pagalbinė plokštelė įtakos atspindžio spektrui yra minimali ir bandinių tarpusavio lyginimui įtakos neturi. Difuzinis atspindys buvo matuojamas  $\lambda = 400$  nm – 1200 nm bangų diapazone, kai kuriais atvejais infraraudonoji (IR) matavimų sritis buvo pratęsta iki  $\lambda = 1400$  nm. Matavimų žingsnis  $\Delta\lambda = 1$  nm.

Veidrodinis atspindys buvo matuotas nuo MoS<sub>2</sub>/Si fotodetektoriaus paviršiaus. Siekiant įvertinti šviesos sugertį dvimačiame MoS<sub>2</sub> sluoksnyje. Atspindys buvo matuojamas ant pilnai pagaminto prototipo, todėl stengiantis išvengti atspindžio nuo viršutinio kontakto atspindys buvo matuojamas bandinį pridengus juodu popieriaus lapu su maža skylė, taip kad būtų apšviečiamas tik nedidelis taškas tarp elektrinio kontakto šukų. Veidrodinis atspindys buvo matuojamas  $\lambda = 250$  nm – 1250 nm intervale.

### 3.9.2. Fotoatsako priklausomybės nuo bangos ilgio matavimo metodika

MoS<sub>2</sub>/Si fotodetektoriaus spektrinis atsakas buvo matuojamas bandinį apšviečiant skirtingos  $\lambda$  šviesa ir matuojant jo  $U_{OC}$ . Pirmiausia



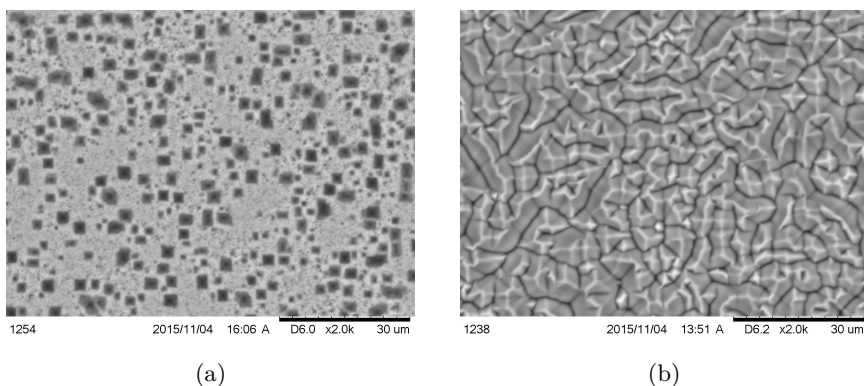
bandiniai buvo apšviečiami puslaidininkiniais šviestukais (LED). Eksperimente buvo naudojami  $\lambda = 400$  nm, 460 nm, 521 nm, 591 nm, 623 nm ir 700 nm bangos ilgio LED. Šviesa iš LED šviesolaidžiu buvo nuvedama į mikroskopo objektyvą, per kurį buvo apšviečiamas bandinys. Per optinę sistemą praėjusios šviesos optinė galia visiems LED buvo  $P_{\text{opt}} = 10 \mu\text{W}$ . Apšvietimo kalibracija buvo atlikta naudojant Si pagrindo S121C (Thorlabs) fotodetektorių.  $U_{\text{OC}}$  buvo matuojama puslaidininkinių parametrų analizatoriumi 4200-SCS (Keithley) naudojant prispaudžiamus adatinius zondus. Matavimai vyko tamsioje, kambario atmosferos kameroje. Eksperimento metu buvo matuojama  $U_{\text{OC}}$  laikinė priklausomybė, vieną po kito uždegant LED ir stebint  $U_{\text{OC}}$  vertės kitimą laike. Kiekvienas LED buvo uždegamas ir laikomas įjungtu 60 s. Laiko tarpas tarp vieno LED išjungimo ir kito įjungimo buvo 30 s.

Fotoatsakui ilgesniuose bangų ruože išmatuoti buvo naudojamas 100 W volframinės lempos (Quantum Design) šviesos šaltinis. Iš jo sklindanti šviesa buvo nufiltruota IR filtru (filtravimo riba  $\lambda \approx 580$  nm) ir išskleista monochromatoriumi (Oxford instruments). Bandinys matavimams buvo įtvirtintas į specialiai pagamintą laikiklį, kuriame jo viršutinis ir apatinis kontaktas buvo prijungiami prie BNC jungties.  $U_{\text{OC}}$  buvo matuojamas SR-830 (Standard instruments) lock-in stiprintuvu ir skaitmeninio-analoginio signalo keitikliu (Oxford instruments). Matavimai vyko  $\lambda = 600$  nm – 1200 nm ruože.

## 4. GILAUŠ TEKSTŪRAVIMO METODO IŠVYSTYMO IR TAIKYMO SILICYJE REZULTATAI

### 4.1. ĖSDINIMO SĄLYGŲ ĮTAKA PAVIRŠIAUS STRUKTŪRAI

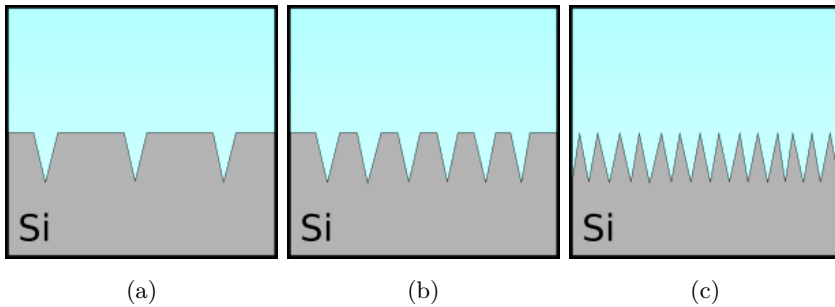
Atlikus variu inicijuotą ėsdinimą silicio paviršių padengia piramidinės. Priklausomai nuo vario koncentracijos tirpale piramidės gali būti dviejų tipų - įprastinės, kai piramidės viršūnė nukreipta nuo bandinio paviršiaus aukštyn, ir atvirkštinė, kai viršūnė nukreipta nuo paviršiaus gilyn į bandinį.



17 pav.: Silicio paviršiaus SEM nuotrauka kai ėsdinimui naudota a) 0.005 mol/L b) 0.1 mol/L  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracija [P1].

Tipinių paviršių po modifikavimo piramidėmis SEM nuotraukos pavaizduotos 17 paveiksle. Esant mažoms vario jonų koncentracijoms tirpale Si paviršius tampa tekstūruotas pavienėmis atvirkštinėmis piramidėmis (pav. 17a). Šių piramidžių vidutinis pagrindo ilgis siekia 2-4  $\mu\text{m}$ , o gylis apie 3-4  $\mu\text{m}$ . Iš 17b paveiksle pateiktos nuotraukos aiškiai matosi, kad padidinus vario jonų koncentraciją tirpale 20 kartų, darinys pasikeičia. Šiuo atveju visą paviršių dengia tarpusavyje susisiekiančios piramidės. Esant tokiam paviršiaus sudarkymui, galima sakyti, kad paviršius pasikeitė iš tekstūruoto pavienėmis piramidės formos duobėmis į tekstūruotą įprastinės formos piramidėmis.

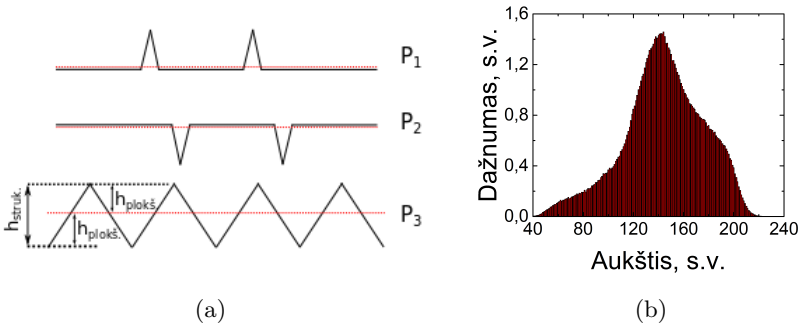
Šį perėjimą didėjant vario koncentracijai galima paaiškinti atvirkštinių piramidžių sienelių persiklojimu, kurio principinė schema pavaizduota 18 paveiksle. Esant mažam  $\text{Cu}^{2+}$  kiekiui tirpale paviršiuje išėdi-



18 pav.: Tiesioginių piramidinių darinių susidarymo iš atvirkštinių piramidžių principinė schema.

namos pavienės atvirkštinės piramidės, kurias skiria dideli, lyginant su piramidžių plotu, atstumai (18a pav.). Didėjant jonų kiekiui tirpale, dėl išaugusio darinių tankio, vidutinis atstumas tarp susiformuojančių atvirkštinių piramidžių mažėja (18b pav.). Galiausiai dėl išaugusio duobių skaičiaus ir matmenų duobės pradeda viena su kita persikloti. Šlaitams persiklojant plokščios paviršiaus dalys išnyksta ir darinys pradeda priminti įprastinę piramidę (18c pav.). Siekiant rasti ribą, kurioje vyksta šis perėjimas buvo įvestas paviršių kiekybiškai nusakantis parametras - santykinis gylis ( $\delta_s$ ). Šis įvestas parametras leidžia įvertinti pokyčių, atsiradusių bandinio paviršiuje tekstūravimo metu, priklausomybę nuo technologinių parametrų. Šiuo atveju –  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracijos tirpale ir rasti koncentracijos ribą, prie kurios paviršiaus tekstūravimas pereina iš tekstūruoto atvirkštinėmis piramidėmis į tekstūruotą įprastines piramidėmis.

Santykinis gylis randamas iš topografijos matavimų. Išmatavus bandinio reljefą yra įvertinami susiformavusių darinių aukščiai. Kadangi formuojant piramidinius darinius buvo atliekami tik išdinimai ir nebuvo daroma auginimų, išsėdintų darinių aukščius galime suskaičiuoti įvertinus skirtumą tarp aukščiausio ir žemiausio ( $h_{\text{struk.}}$ ) pamatuoto taško. Bandydami statistiškai įvertinti aukščių pasiskirstymą bandinio paviršiuje matome, kad giles duobės ir aukštos viršūnės pasitaiko gana retai. 19b pav. pavaizduota tipinis bandinio topografijos aukščių pasiskirstymas. Jame aiškiai matyti, kad dažniausiai pasikartojanti paviršiaus aukštis yra ant duobės šlaitų. Šį dažniausiai pasikartojantį aukštį vadinsime labiausiai tikėtina plokštuma. Plokštumos pozicija  $h_{\text{plokš.}}$  nusakoma kaip skirtumas tarp aukščiausio/žemiausio darinio taš-



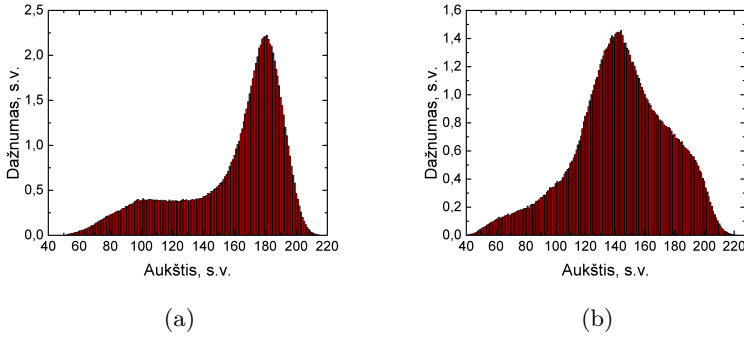
19 pav.: a) Labiausiai tikėtinos plokštumos padėtis (raudona punktyrinė linija) trimis atvejais: P<sub>1</sub> kai paviršių dominuoja kalvos, P<sub>2</sub> kai paviršių dominuoja duobės, P<sub>3</sub> kai paviršius sudarytas iš duobių ir kalvų. b) Paviršiaus aukščių pasiskirstymas išsėdintame bandinyje [P1].

ko ir labiausiai tikėtinos plokštumos aukščio. Tuomet šios plokštumos santykinis gylis yra lygus:

$$\delta_S = \frac{h_{\text{plokš.}}}{h_{\text{struk.}}} \quad (21)$$

Santykinis gylis parodo keletą dalykų. Vienas iš jų — kaip santykinai giliai naujai suformuotas paviršius (labiausiai tikėtina plokštuma) yra nutolęs nuo bandinio pradinio paviršiaus. Kadangi mūsų atveju susiformavę dariniai yra piramidės tipo, tuo pačiu jis parodo, kokio tipo dariniai dominuoja paviršių. Aptarkime tris skirtingus atvejus: kai paviršiuje dominuoja pavienės piramidės, kai paviršiuje dominuoja pavienės atvirkštinės piramidės ir kai paviršius yra nusėtas tiek tiesioginėmis, tiek atvirkštinėmis piramidėmis, arba kitaip tariant paviršius yra tiesiog šiurkštus. Pradėkime nuo paprasčiausio varianto, kai bandinys yra tiesiog šiurkštus.

Tokiu atveju nesunku pastebėti, kad labiausiai tikėtina plokštuma atsiduria ties suformuotų darinių viduriu, kaip pavaizduota 19 pav. P<sub>3</sub> struktūroje. Labiausiai tikėtinos plokštumos santykinis gylis tuomet tampa  $\delta_S \approx 0,5$ . Tais atvejais kai dominuoja pavienės tiesioginės piramidės (19 pav. P<sub>1</sub>) labiausiai tikėtina plokštumos vertė bus šiek tiek didesnė nei piramidės pagrindo plokštumos vertė. Kadangi ši plokštuma susiformuoja ėsdinant  $h_{\text{struk.}} \approx h_{\text{plokš.}}$  ir  $\delta_S \approx 1$ . Priešingais atvejais, kai paviršiuje yra vos kelios atvirkštinės piramidės (19 pav. P<sub>2</sub>) plokštuma beveik idealiai sutampa su pradiniu paviršiumi. Dėl šios priežasties

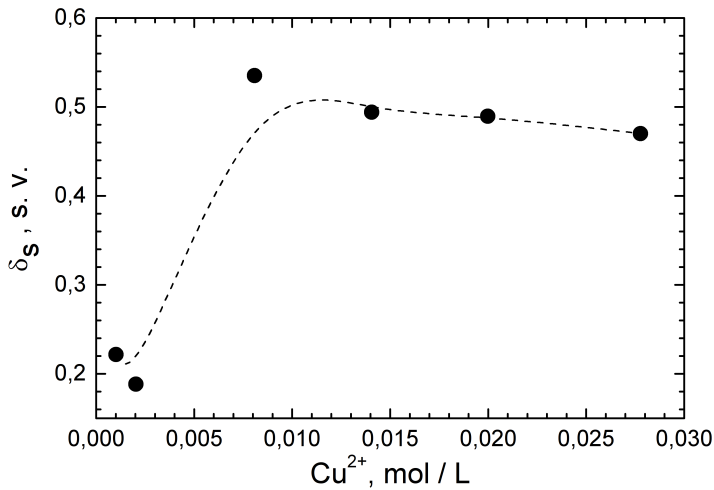


20 pav.: Paviršiaus aukščių pasiskirstymas bandiniuose ėsdintuose naudojant a) 0.001 mol/L ir b) 0.008 mol/L  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracijas.

$h_{\text{plokš.}} \approx 0$  ir  $\delta_S \approx 0$ . Taigi kaip matome iš šių trijų atvejų jei tekstūruotame paviršiuje dominuoja įprastinės tiesioginės piramidės santykinis gylis bus  $0,5 < \delta_S < 1$ . Jei paviršiuje dominuoja atvirkštinės piramidės —  $0 < \delta_S < 0,5$ .

Darinių aukščių pasiskirstymai buvo skaičiuoti iš SEM nuotraukų. SEM nuotraukos yra suformuotos iš pikselių, kurių ryškumas (spalva) priklauso nuo detektoriuje surinktų elektronų kiekio. Elektronų kiekis patekęs į detektorių skirtinguose elektronų spindulio ir bandinio sąveikos taškuose priklauso nuo bandinio topografijos. Vietose, kur bandinio paviršius yra statmenas krintančiam elektronų spinduliui ir matuojamas bandinys yra sudarytas iš vienos medžiagos, išmetamų elektronų kiekis visur bus daugmaž vienodas. Sąveikos kampui pakitus, elektronų kiekis taip pat pakinta. Kampas pakisti gali dėl pakeisto spindulio kritimo kampo arba dėl bandinio paviršiaus nelygumų. Tais atvejais kai pakitimas atsiranda dėl paviršinių nelygumų, mažiau elektronų yra išspinduliuojama iš paviršiuje esančių duobių, lyginant su plokščiu paviršiumi, nes dalis elektronų yra sugeriami aplink esančio bandinio medžiagos. Tuo tarpu kalvų viršūnėse, dėl aplink jas esančio bandinio medžiagos trūkumo, išmetami elektronai yra sugeriami mažiau, dėl to išauga į detektorių patenkantis jų kiekis. Dėl šios priežasties padarius paviršiaus SEM nuotrauką paviršiuje esančios duobės atrodo tamsios, o kalvų viršūnės šviesios. Iš tokiu būdu gautų nuotraukų galima suprasti paviršiuje suformuotų darinių formas, bet tikslios informacijos apie darinių aukštį šios nuotraukos neturi. Dėl šios priežasties suformuotų darinių aukščio pasiskirstymui buvo naudojami santykiniai vienetai gaunami iš





22 pav.: Santykinio gylio priklausomybė nuo vario jonų kiekio tirpale [P1].

Turėdami bandinių paviršiaus taškų aukščių histogramas galime rasti visų suformuotų darinių santykinius gylius. Pirmiausiai suskaičiuojame išėdintų piramidžių aukščius. Juos suskaičiuojame kaip skirtumą tarp aukščiausio ir žemiausio darinio taško. Histogramoje šiuos taškus atspindi kraštinės jos vertės. Bandinyje, kuriam suformuoti buvo naudojama 0.001 mol/L  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracija piramidžių aukštis buvo lygus  $h_{\text{struk.}}(0.001 \text{ mol/L}) = 169 \text{ s.v.}$  Suskaičiavus darinių aukščius randame labiausiai tikėtiną plokštumą. Jos aukštį histogramoje nusako aukščiausios smailės padėtis. Ši plokštelei išdinti naudojant 0.001 mol/L vario jonų kiekį ši plokštuma yra ties 181 s.v. Radus plokštumos aukštį galime suskaičiuoti labiausiai tikėtinos plokštumos padėtį  $h_{\text{plokš.}}$ . Kaip jau minėta ji randama kaip skirtumas tarp aukščiausio darinio taško ir labiausiai tikėtinos plokštumos aukščio. Atveju, kai naudojamas tirpalas su 0.001 mol/L  $\text{Cu}^{2+}$  kiekiu (20a pav.), ieškomas skirtumas tarp piramidžių maksimumo ir smailės yra  $h_{\text{plokš.}}(0.001 \text{ mol/L}) = 38 \text{ s.v.}$  Žinant šias vertes ir naudojantis (21) formulę suskaičiuojame bandinio santykinį gylį  $\delta_S(0.001 \text{ mol/L}) \approx 0.22$ . Naudojantis šiuo skaičiavimo algoritmu randame visus šiuos parametrus ir kitiems eksperimente naudotiems bandiniams. Pavyzdžiui 20b pav. pavaizduotame bandinyje išdintame naudojant 0.008 mol/L  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracijos tirpalą šios vertės yra:  $h_{\text{struk.}}(0.008 \text{ mol/L}) = 191 \text{ s.v.}$ ,  $h_{\text{plokš.}}(0.008 \text{ mol/L}) = 106 \text{ s.v.}$  ir  $\delta_S(0.008 \text{ mol/L}) \approx 0.55$ .

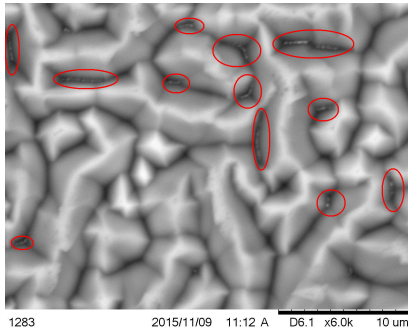
22 pav. pavaizduota santykinio gylio priklausomybė nuo vario jonų koncentracijos ęsdinimo tirpale. Jame galima identifikuoti tris zonas. Esant mažiems  $\text{Cu}^{2+}$  kiekiams ( $C < 0.002 \text{ mol/L}$ ) santykinis gylis  $\delta_S \approx 0.2$ . Didinant vario jonų kiekį iki  $C < 0.008 \text{ mol/L}$  paviršiaus sudarkymo vertė staigiai didėja. Pasiėkus  $C = 0.008 \text{ mol/L}$  molinę koncentraciją  $\delta_S$  vertė nustoja kilti ties maįdaug 0.5 ir pradeda lėtai maįėti. Iš to matome, kad egzistuoja tik siaura  $\text{Cu}^{2+}$  sritis, kurioje galime tikėtis aiškiai pastebimų paviršiaus pokyčių, apribota dviejų ribinių verčių.

Apatinę ribą apibrėžia koncentracijos, kuriuose ęsdinant formuojasi pavienės stambios duobės ir jų užuomazgos. Kadangi Cu katalizatoriaus kiekis ęsdiklyje yra labai maįas dauguma ęsdinimo užuomazgų nespėja išplisti dėl vario nanodalelių ištirpimo atgal į ęsdiklį. Tekstūruojant bandinį ęsdikliu esančiu šioje zonoje suformuojame paviršių kurį dominuoja lygaus paviršiaus plokštumos tarp pavienių atvirkštinių piramidžių.

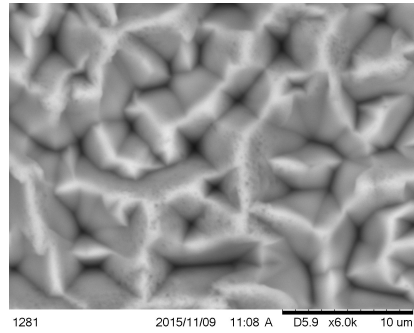
Viršutinę vario koncentracijos ribą apibrėžia koncentracija, kuriai didėjant suformuotų darinių struktūra nebekinta. Šiuo atveju susiformavusiu atvirkštinių piramidžių tankis yra toks didelis, kad jos iškart persikloja su gretimu deriniu ir visas paviršius tampa padengiamas tiesioginių piramidžių masyvu. Toliau didinant vario kiekį, dominuojančių darinių tipas nekinta, kinta tik šių darinių matmenys.

Atliekant ęsdinimo eksperimentus buvo pastebėta, kad ant bandinio kartais atsiranda nuosėdų, kurios dingsta po bandinių valymo  $\text{HNO}_3$ . Kadangi nuosėdų kiekis, iš paįiūros, didėjo augant  $\text{Cu}^{2+}$  kiekiui tirpale, jų atsiradimas buvo susietas su  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracija. Siekiant įvertinti iškritų kiekio priklausomybę nuo  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracijos ęsdiklyje buvo padarytos SEM nuotraukos tekstūruotiems bandiniams prieš jų nuvalymo  $\text{HNO}_3$ . Nuotraukos buvo daromos bandiniams ęsdintiems naudojant ęsdiklius su skirtingais  $\text{Cu}^{2+}$  kiekiais. 23 pav. pavaizduota bandinių ęsdintų naudojant  $0.04 \text{ mol/L}$  ir  $0.1 \text{ mol/L}$   $\text{Cu}^{2+}$  paviršiaus SEM nuotraukos prieš ir po valymo  $\text{HNO}_3$ . 23a paveiksle galime pastebėti šviesesnes juosteles bandinio krateriuose (paįymėtos raudonais apskritimais) rodančias apie iškritų kaupimąsi juose. Didėjant vario jonų koncentracijai ęsdiklyje pastebimų iškritų kiekis taip pat didėjo. Iškritos pradėjo kauptis ne tik piramidžių slėniuose, bet ir ant jų viršūnių. Vietomis net suformuoja porėtus sluoksnius ant visų darinių (23c paveikslas, vario iškritos paįymėtos raudona linija). Platesnė bandinių analizė parodė, kad iškritusių

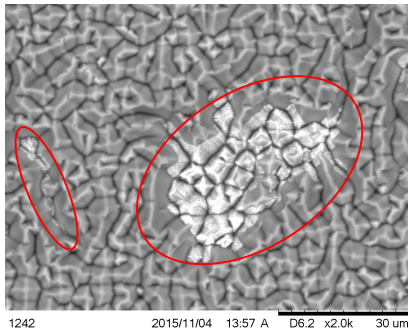




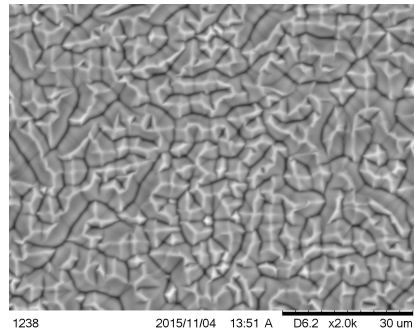
(a)



(b)



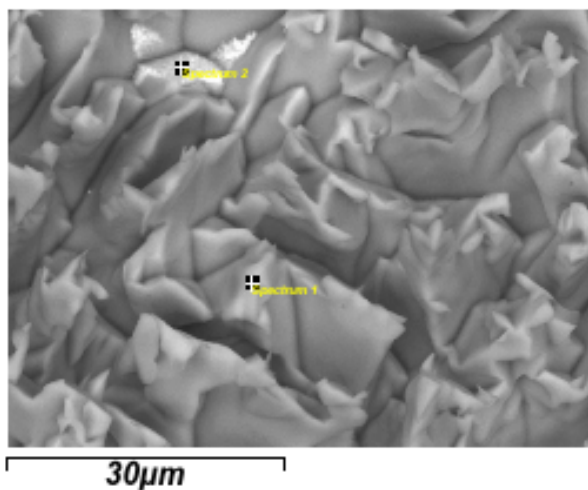
(c)



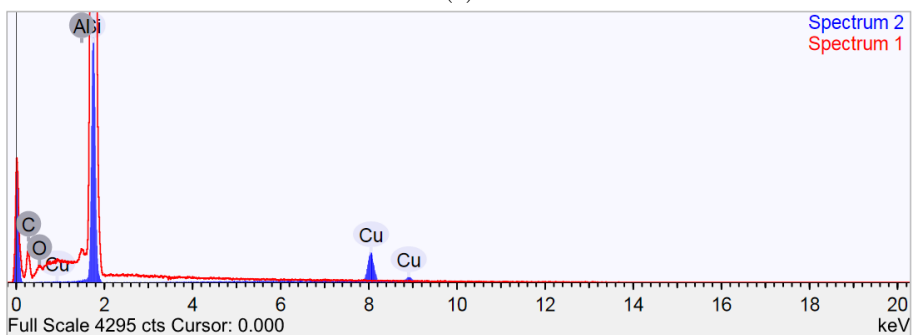
(d)

23 pav.: Silicio paviršiaus SEM nuotraukos kai ėsdinimui naudota 0.04 mol/L  $\text{Cu}^{2+}$  (a) prieš ir (b) po vario likučių šalinimo, bei Si paviršius po ėsdinimo naudojant 0.1 mol/L  $\text{Cu}^{2+}$  prieš (c) ir (d) valymo azoto rūgštimi. Raudoni apskritimai žymi Cu iškritas [P1].

dalelių aglomeracija piramidžių krateriuose yra būdinga bandiniams kurių formavimui buvo naudojamas ėsdiklis su  $C > 0.008$  mol/L  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracija. Koncentracijai dar labiau augant ir viršijant  $C > 0.015$  mol/L ribą, dalelės pradėdavo formuoti porėtą sluoksnį.  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracijai tirpale viršijus  $C > 0.02$  mol/L ribą iškritusių dalelių sluoksniai pradėjo dengti ir piramidžių viršūnes, taip kaip matoma 23c paveiksle.



(a)



(b)

24 pav.: a)Silicio paviršiaus SEM nuotrauka ir EDS spektro matavimo taškai  
b) EDS spektrai.

Nuosėdų sluoksnio sudėčiai nustatyti, kartu su SEM nuotraukomis buvo atliekama ir bandinio paviršiaus cheminės sudėties analizė EDS metodu. 24 paveiksle pavaizduota bandinys, kurio viena zona yra padengta iškritomis. Šio bandinio EDS spektrai pavaizduoti 24b paveiksle. Spektuose pavaizduotos dvi skirtingos bandinio sritys. Pirmoji sritis (spectrum 1) vaizduoja išdinto Si paviršiaus cheminę sudėtį. Antrasis (spectrum 2) - Si paviršiaus padengto porėtu iškritusiu sluoksniu cheminę sudėtį. Kaip ir buvo galima tikėtis, nuosėdomis nepadegtoje srityje didžiausią smailę atitinka silicio energijas. Taip pat yra matomos anglies, deguonies ir aliuminio smailės (atsiradusi iš bandinio laikiklio). Porėto sluoksnio cheminės sudėties analizės spektre taip pat matomas aiški Si

smailė su mažu padu prasidedančiu ties  $E \sim 1.4$  keV energija, kuris gali būti priskirtas Al. Taip pat matomos smailė ties  $E \sim 8$  keV, kuri atitinka Cu  $K\alpha$  šuolių energiją  $E(\text{Cu}_{K\alpha}) = 8.04$  keV. Taip pat matoma mažesnė smailė ties  $E \sim 9$  keV, kuri atitinka Cu  $K\beta$  šuolio energiją  $E(\text{Cu}_{K\beta}) = 8.91$  keV. Iš to sprendžiame, kad susidarę porėti sluoksniai yra sudaryti būtent iš vario. Zonose, kuriose nuosėdų likučių vizualiai nesimato, EDS spektrai vario taip pat neužfiksuoja. Atliekant cheminės sudėties tyrimus po bandinio nuvalymo  $\text{HNO}_3$ , vario liekanų užfiksuota nebuvo. Tačiau tai nebūtinai reiškia, kad jų ten nėra tai gali reikšti, kad Cu likučių kiekis ant paviršiaus yra per mažas šiai metodikai jį užfiksuoti.

Naudojant aukščių pasiskirstymo histogramas sudaryta metodika leidžianti kiekybiškai įvertinti bandinio paviršiuje suformuotus darinius. Įvestas santykinio gylio parametras  $\delta_S$  aprašo paviršiaus tekstūravimo tipą:  $\delta_S \approx 0$  – paviršiuje dominuoja pavienės duobės,  $\delta_S \approx 1$  – paviršiuje dominuoja pavienės kalvos,  $\delta_S \approx 0.5$  – paviršiuje yra ir duobių ir kalvų (paviršius šiurkštus).

Naudojant santykinio gylio metodiką buvo nustatyti skirtingų paviršinių darinių susidarymo režiai. Bandinio paviršius yra padengiamas pavienėmis atvirktinėmis piramidėmis santykiniai gyliui esant  $\delta_S < 0.2$ , kai naudojamo vario jonų kiekis tirpale neviršija  $C = 0.002$  mol/L. Tuo tarpu viršutinė riba, kai visas paviršius tampa tekstūruotas įprastinėmis piramidėmis pasiekama esant  $\delta_S > 0.5$ . Ši riba pasiekama  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracijai tirpale padidėjus iki  $C = 0.008$  mol/L.

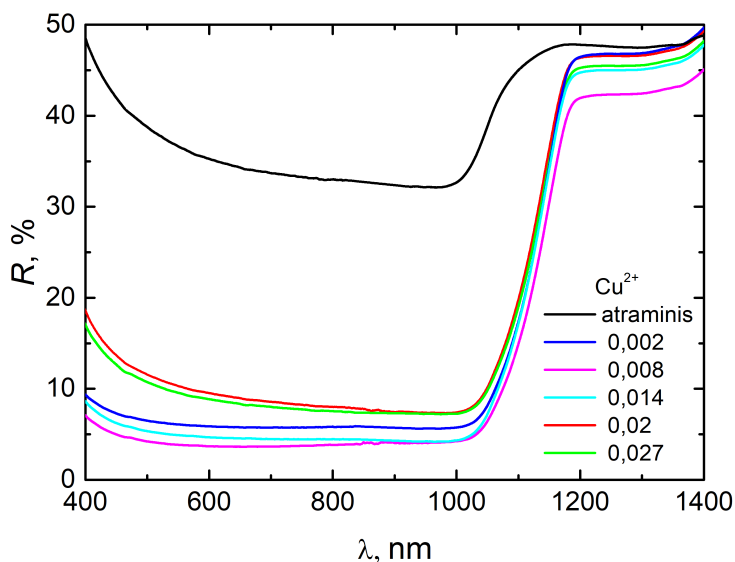
Tiriant ėsrinto padėklo paviršiaus cheminę sudėtį buvo gauta, kad bandinių paviršiuje atsiranda vario dalelių sankaupos tirpale esant net ir mažam  $\text{Cu}^{2+}$  kiekiui. Augant  $\text{Cu}^{2+}$  kiekiui sankaupų dydis taip pat auga, tačiau jos įtakos šviesos atspindžio spektrams neturi, kai bangos ilgis yra trumpesnis už infraraudonosios šviesos ilgį.

## 4.2. SILICIO TEKSTŪRAVIMO SĄLYGŲ ĮTAKOS OPTINIAM ATSPINDŽIUI TYRIMŲ REZULTATAI

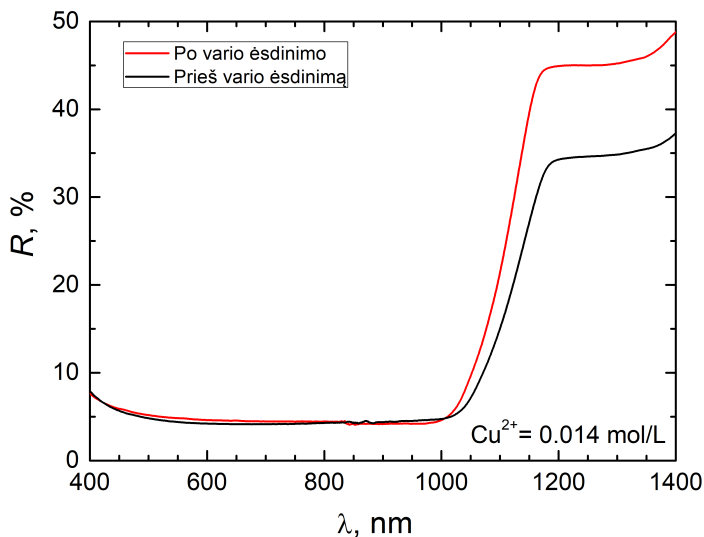
Paviršiaus tekstūravimo Cu nanodalelėmis įtaka atspindžiui buvo tirta matuojant difuzinį atspindį nuo bandinio paviršiaus  $\lambda = 400\text{nm} - 1400$  nm bangos ilgių diapazone. Kaip ir buvo galima tikėtis, atspindys nuo visų ėsrintų paviršių yra sumažėjęs lyginant su neapdirbtu Si ( $R_{Si} \approx 37\%$ ). 25 paveiksle pateikta atspindžio priklausomybė nuo vario jonų kiekio ėsdiklyje. Matome, kad  $\lambda = 400$  nm – 1100 nm srityje egzistuoja

vidutinio atspindžio minimumas. Šis minimumas pasiekiamas, kai  $\text{Cu}^{2+}$  kiekis ęsdiklyje yra lygus 0,008 mol/L arba kai paviršiaus santykinis gy-  
lis  $\delta_S = 0.54$ . Iš 25 paveikslo taip pat matyti, kad net esant mažai vario  
jonų koncentracijai ( $C = 0,002$  mol/L) atspindys sumažėja kelis kartus,  
lyginant jį su visiškai plokščiu paviršiumi. Kita vertus dariniai, kurie  
buvo gauti naudojant tirpalą su didesniu vario jonų kiekiu ( $C = 0,027$   
mol/L ir  $C = 0,02$  mol/L), pasižymi maždaug dvigubai didesniu atspind-  
žiu nei minimalų atspindį turintys bandiniai, nors jų  $\delta_S$  yra beveik toks  
pat. Tai galima paaiškinti tuo, kad šviesos atspindžiui nuo paviršiaus  
didelę įtaką turi ne tik paviršiaus šiurkštumas, bet ir susiformavusių  
darinių dydžiai.

Augant  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracijai tirpale, didėja suformuotų darinių  
matmenys, bet tuo pačiu auga ir Cu nuosėdų kiekis ant paviršiaus. Ka-  
dangi paviršiaus cheminę analizę prieš atspindžių matavimus nebuvo  
daroma, nėra žinoma ar ant bandinių nebuvo Cu nuosėdų likučių. Sie-  
kiant įsitikinti, kad atspindžio išaugimas panašaus  $\delta_S$  bandiniams yra  
susijęs su darinių dydžiu, o ne galimais Cu iškritų likučiais, buvo išma-  
tuoti šviesos atspindžio spektrai prieš ir po Cu pašalinimą. Šie spektrai



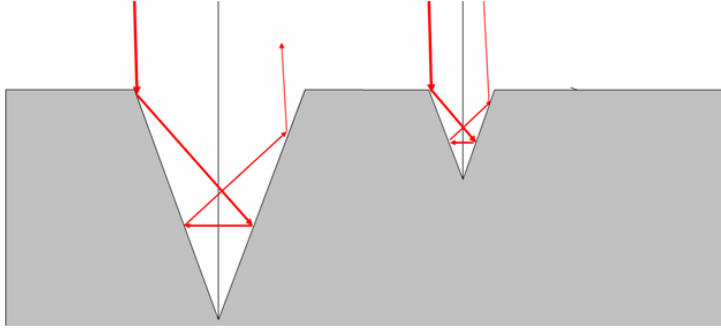
25 pav.: Šviesos atspindžio spektrai nuo Si paviršiaus ęsdinto naudojant tirpalą  
su skirtingu kiekiu  $\text{Cu}^{2+}$  [P1].



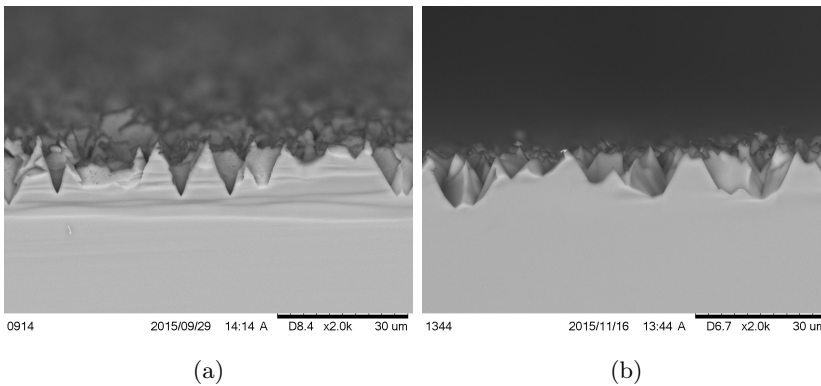
26 pav.: Šviesos atspindys nuo bandinio prieš ir po nusėdusio vario šalinimo [P1].

pavaizduoti 26 paveiksle bandinį ęsđinant  $C = 0.014 \text{ mol/L}$  molinės koncentracijos ęsđiklį. Iš spektrų, išmatuotų prieš ir po Cu likučių pašalinimo, matyti didelis atspindžio išsiskyrimas infraraudonoje spektro dalyje ( $\lambda = 1000 \text{ nm} - 1400 \text{ nm}$ ), bei sugerties krašto pasislinkimas. Sugerties krašto pasislinkimą galima paaiškinti draustinės juosto tarpo sumažėjimu bandiniams padengtiems vario klasteriais. Spektrai ultravioletinės ir matomosios šviesos ruože vienas nuo kito skiriasi nežymiai. Todėl galime teigti kad atspindžio skirtumai atsiradę 25 paveikslo grafike nėra nulemti vario nuosėdų.

Kadangi vario nuosėdos pastebimos įtakos atspindžiui,  $\lambda = 400 \text{ nm} - 1100 \text{ nm}$  spektro dalyje neturi, buvo vertinama darinių dydžių įtaką. 27 pav. pavaizduota šviesos atspindžio invertuotoje piramidėje principinė schema. Šviesos spindulys (raudona linija) krinta statmenai bandinio paviršiui ir atsispindi nuo skirtingo dydžių piramidžių sienelės. Tuomet dar kelis kartus atsispindi jų viduje kol išeina lauk. Kaip matome šiuo atveju, kai abiejų piramidžių sienelių polinkio kampas toks pat, vienodai kritę šviesos spinduliai atsispindi vienodai nepriklausomai nuo susiformavusios duobės gylio. Kadangi du lygiagrečiai kritę spinduliai atsispindi vienodai ir atspindys nuo tokio tipo darinio priklauso nuo vidinių atspindžių kiekio galime teigti, kad piramidės aukščio padidėjimas



27 pav.: Atspindžio nuo invertuotos piramidės schema. Raudona linija - šviesos spindulys [P1].



28 pav.: Suformuotų darinių, kurių santykinis gylis  $\delta_s \approx 0.5$ , skerspjūvio SEM nuotraukos a) suformuotas naudojant 0.014 mol/L b) suformuotos naudojant 0.02 mol/L.

ir pagrindo praplatėjimas, tol kol išlaikomos darinio proporcijos, įtakos šviesos atspindžiui neturi.

Krintančio šviesos spindulio kelią gali pakeisti pasikeitęs darinio sienelių polinkio kampas. Turėdami omenyje tai, kad didėjant vidinių atspindžių skaičiui šviesos atspindys nuo paviršiaus mažėja, galime teigti, kad bandiniai su statesnėmis išsėdintomis sienelėmis pasižymės mažesniu atspindžiu.

Siekiant įvertinti perėsdinimo įtaką atspindžiui buvo išmatuoti susidariusių darinių sienelių kampai. Bandiniai buvo mechaniškai nuskelti ir padarytos jų briaunų SEM nuotraukos. 28 pav. pavaizduotos dviejų bandinių išdintų naudojant  $C = 0.014$  mol/L ir  $C = 0.02$  mol/L kon-

centracijas briaunų SEM nuotraukos. Abiejų nuotraukų atveju bandinio darinių santykinis gylis yra  $\delta_S \approx 0.5$ . Sienelių pasvirimo kampai buvo skaičiuoti statmenai bandinio paviršiui krentančio spindulio atžvilgiu. Vidutinis kampas tarp krentančio šviesos spindulio ir piramidės sienelės bandiniams suformuotiems naudojant 0.014 mol/L (28a pav.) buvo  $20 \pm 4.8^\circ$ . Bandiniams gautiems su 0.02 mol/L šis kampas padidėjo iki  $31 \pm 5.1^\circ$ . Šis kampo padidėjimas nulemia atspindžio nuo paviršiaus pakitimą. Kitas svarbus aspektas matomas iš nuotraukų yra tai, kad bandiniuose esdintuose naudojant didesnį vario jonų kiekį susiformavusių darinių apačios praranda piramidiškumą. Jos suapvalėja ir pasidaro plokštesnės. To pasekoje bandinio paviršiuje atsiranda daugiau plokščių plotų nuo kurių išauga atspindys.

Tiriant šviesos atspindžio priklausomybę nuo bandinių tekstūruotų naudojant esdiklį su skirtingais  $\text{Cu}^{2+}$  kiekiais buvo nustatyta, kad mažiausias vidutinis atspindys  $\lambda = 400 - 1100$  nm bangų ruože pasireiškia bandiniams apdribtiems  $C = 0.008$  mol/L  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracijos tirpalu.

### 4.3. SKYRIAUS APIBENDRINIMAS IR IŠVADOS

1. Naudojant aukščių pasiskirstymo histogramas, sudaryta metodika, leidžianti kiekybiškai įvertinti bandinio paviršiuje suformuotus darinius. Įvestas santykinio gylio parametras  $\delta_S$  aprašo paviršiaus tekstūravimo tipą:  $\delta_S \approx 0$  – paviršių dominuoja pavienės duobės,  $\delta_S \approx 1$  – paviršių dominuoja pavienės kalvos,  $\delta_S \approx 0.5$  – paviršiuje yra ir duobių ir kalvų (paviršius šiurkštus).
2. Naudojant santykinio gylio metodiką buvo rasti skirtingų paviršinių darinių susidarymo režiai. Bandinio paviršius yra padengiamas pavienėmis atvirkštinėmis piramidėmis santykiniai gyliui esant  $\delta_S < 0.2$ , kai naudojamo vario jonų kiekis tirpale neviršija  $C = 0.002$  mol/L. Tuo tarpu viršutinė riba, kai visas paviršius tampa tekstūruotas įprastinėmis piramidėmis pasiekama esant  $\delta_S > 0.5$ . Ši riba pasiekama  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracijai tirpale padidėjus iki  $C = 0.008$  mol/L.
3. Tiriant šviesos atspindžio priklausomybę nuo bandinių, tekstūruotų naudojant esdiklį su skirtingais  $\text{Cu}^{2+}$  kiekiais, buvo parodyta, kad mažiausiu vidutiniu atspindžiu  $\lambda = 400$  nm – 1100 nm bangų ruože pasižymi bandiniai suformuoti naudojant  $C = 0.008$  mol/L  $\text{Cu}^{2+}$

koncentracijos tirpalą.

4. Tiriant ęsdinto padėklo paviršiaus cheminę sudėtį buvo gauta, kad bandinių paviršiuje atsiranda vario dalelių sankaupos tirpale esant net ir mažam  $\text{Cu}^{2+}$  kiekiui. Augant  $\text{Cu}^{2+}$  kiekiui sankaupų dydis taip pat auga, tačiau jos įtakos šviesos atspindžio spektrams neturi, kai bangos ilgis yra trumpesnis už infraraudonosios šviesos bangos ilgį.
5. Paviršiaus cheminės sudėties analizė parodė, kad bandinio valymas  $\text{HNO}_3$  visiškai pašalina vario likučius nuo paviršiaus.

Remiantis šiomis išvadomis buvo suformuotas pirmasis ginamasis teiginys: 1. Brangiųjų metalų nano-daleles galima pakeisti variu, nepakeičiant metalu inicijuoto ęsdinimo mechanizmo, kai vieno žingsnio bešablioniu tekstūravimu formuojamas iš piramidžių sudarytas silicio paviršinis sluoksnis, prognozuojamai mažinantis optinį atspindį.



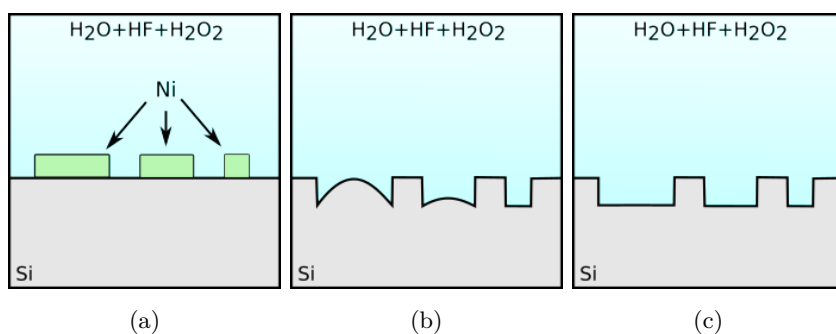
## 5. ABSOLIŪČIAI JUODO SILICIO FORMAVIMAS

### 5.1. NIKELIO DANGOS ĮTAKOS GILIAM DIDELIO PAVIRŠIAUS PLOTO TEKSTŪRAVIMUI TYRIMŲ REZULTATAI

#### 5.1.1. Medžiagos pernašos mechanizmo nustatymas

Formuojant didelio pločio darinius silicio paviršiuje buvo naudojama dviejų žingsnių metalu inicijuoto ėsdinimo metodikas. Naudojant šią metodiką medžiagos pernaša iš reakcijos srities po metalo sluoksniu yra labai svarbi. Esant prastai pernašai, ir kai veikia medžiagos pernašos per metalo sluoksnio kraštus mechanizmas, ėsdinimo produktai nėra efektyviai pašalinami bei naujas ėsdiklis negali pasiekti ėsdinamų vietų. Dėl to ėsdinimo profilis tampa netolygus, sunkiai valdomas, o zonos ties metalinio sluoksnio kraštais pradedamos ėsdinti greičiau nei zona ties sluoksnio centru.

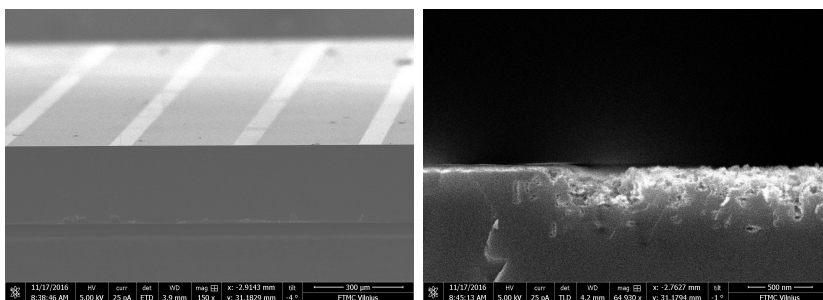
Medžiagos pernašos įtakai tirti buvo pagaminti atskiri bandiniai su skirtingo pločio Ni juostelėmis. Juostelių pločiai buvo 0.375, 0.75, 1.5 ir 3 mm. Nepriklausomai nuo metalinės zonos pločio tarpai tarp dviejų juostų buvo 0.7 mm. Juostelės suformuotos naudojant fotolitografijos procesus kai ant Si suformuojamos norimo pločio dariniai ir tarpai tarp jų sukuriama atkeliant jau užgarintą metalo sluoksnį.



29 pav.: Si ėsdinimo po ištisiniu metalo sluoksniu žingsnių schema: a) bandinio sandara prieš ėsdinimą, b) išėsdinti dariniai esant medžiagos pernašai tik pro metalinio sluoksnio kraštus, c) išėsdinti dariniai esant medžiagos difuzijai per metalinį sluoksnį.

Keičiant metalinės kaukės, po kuria vykdomas ėsdinimas matme-

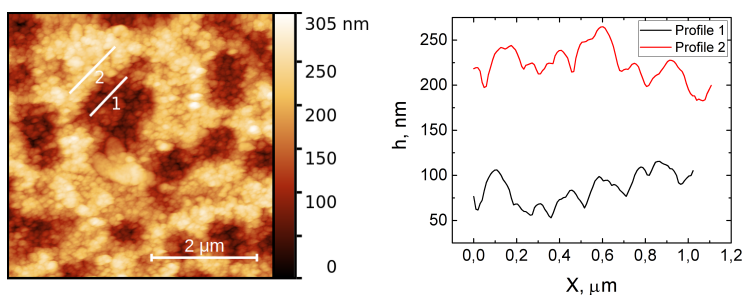
nis, galima patikrinti dominuojantį reakcijos produktų ir išdiklio pernašos tipą metalo ir išdinamos medžiagos riboje. 29 pav. pavaizduotas pernašos mechanizmo nustatymo metodikos principas. Ant Si plokštelės suformuojamos skirtingo pločio metalinės juostelės. Juosteles galima formuoti ant vieno bandinio, taip kaip pavaizduota 29a paveiksle arba ant kelių skirtingų bandinių naudojant skirtingus juostelių pločius. Jei veikiantis medžiagos pernašos mechanizmas yra tik difuzija pro metalinės juostelės kraštus, didindami metalo sluoksnio plotį mes padidiname atstumą, kurį turi nudifunduoti išdiklis ir išdinimo produktai. Kadangi šių medžiagų apykaita juostelės kraštuose vyksta greičiau, nei viduryje, Si išdinimo greitis po juostele tampa nevienodas. Vietos esančios arti metalo krašto, dėl geresnės išdiklio pernašos, bus išdinamos greičiau nei zonose ties juostelės viduriu. Tokiu atveju silicio paviršius po metaline danga suapvalės. Šis suapvalėjimas bus pastebimas pašalinus metalinį sluoksnį nuo Si paviršiaus ir yra pavaizduotas 29b paveiksle. Kaip matome iš jo suapvalėjimas siauroms ir mažesnėms už difuzijos nuotolį juostelėms nepasireišk. Tačiau padidinus užgarintos juostelės plotį bus pastebimas išdinimo greičių skirtumas juostelės kraštuose ir centre. Si paviršiuje ties juostelės kraštais atsiras duobės, o likusi dalis suapvalės. Toliau didinant užgarinto sluoksnio plotį šis efektas stiprės ir visas Si paviršius po metalo sluoksniu pasidarys apvalus. Jei veikiantis medžiagos pernašos mechanizmas yra tik difuzija per metalinę kaukę, tuomet išdiklio ir reakcijos produktų patekimui ar pašalinimui nuo paviršiaus įtaką turės tik metalinės dangos storis. Kadangi eksperimente visur naudojamas vienodo storio metalas, tai išdinimo greitis po visa juostele bus vienodas. Dėl to, atlikus išdinimus ir pašalinus metalinį sluoksnį Si dugnas, nepriklausomai nuo suformuotų metalinių juostelių pločio, turėtų būti lygus visame išdintame plote, taip, kaip pavaizduota 29c paveiksle. Bandinių pagamintų pernašos mechanizmui tirti paviršiaus SEM nuotraukos pavaizduoti 30 paveiksle. Mažesnio didinimo nuotraukoje (30a pav.) matomos tamsesnės juostelės atskirtos siauresnėmis, šviesiomis zonomis. Šios tamsios juostelės tai zonos, kurios buvo padengtos Ni sluoksniu ir kur vyko išdinimas. 30b paveiksle parodytas perėjimu nuo šviesios zonos į tamsinę, išdintą sritį. Matome, kad ties išdinto darinio kraštu yra susidariusi gilesnė duobė. Tai rodo, kad šioje vietoje dominuoja išdiklio medžiagos pernaša šalia metalinio sluoksnio kraštų. Zonos, kurioje dominuoja šis medžiagos pernašos



(a)

(b)

30 pav.: Si ęsdinto nikeliu inicijuotu ęsdinimu SEM skerspjūvio nuotraukos a) ęsdintos struktūros piešinys b) ęsdintas ir neęsdintas paviršiai [P2].



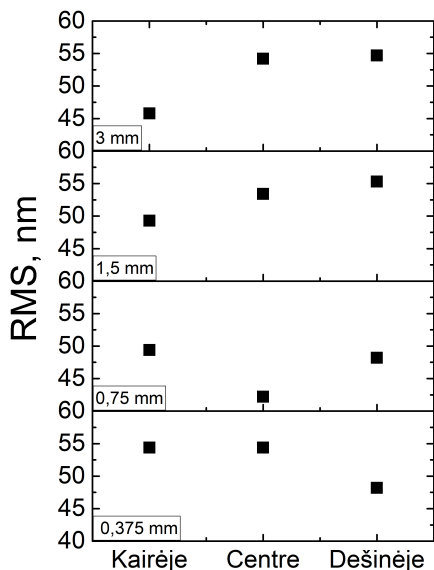
(a)

(b)

31 pav.: Porėto Si susidariusio po ęsdinimo Ni inicijuoju ęsdinimu a)  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  ploto topografijos AFM atvaizdas ir b) topografijos skerspjūviai skirtingose vietose [P2].

tipas, plotis siekia maždaug 500 nm. Už šios zonos ribos Si paviršius visoje likusioje ęsdintoje srityje yra tolygiai padengtas porėtu sluoksniu. Išęsdintos struktūros suapvalėjimų nebuvo pastebėta nei viename ęsdintame bandinyje nepriklausomai nuo ęsdinimui naudojamos Ni juostelės pločio. Iš šių rezultatų darome išvadą, kad medžiagų pernaša vyksta abiem galimais mechanizmais. Tačiau medžiagos pernaša per metalo ir puslaidininkio tarp sluoksnį dominuoja tik kelių šimtų nanometrų pločio srityje nuo metalizacijos krašto. Toliau nuo jo dominuojantis medžiagos pernašos mechanizmas yra difuzija per metalinį sluoksnį.

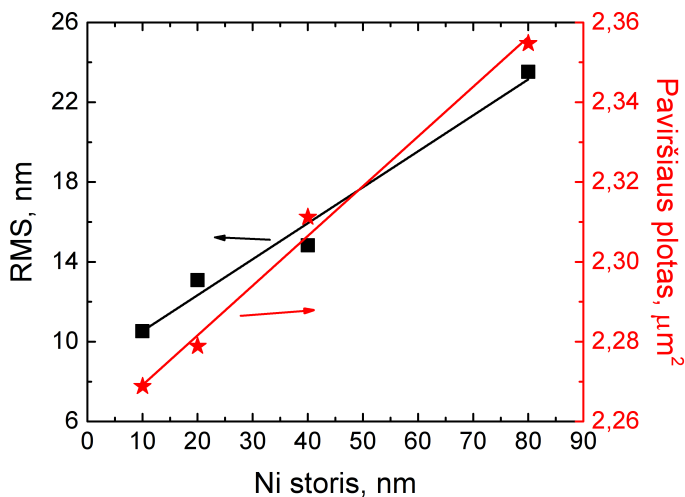
Siekiant įsitikinti, kad ęsdinimo greitis po visa metaline plokštele buvo vienodas, suformuoto porėto sluoksnio paviršius buvo išmatuotas AFM. 31a paveiksle pavaizduotas  $25 \mu\text{m}^2$  porėto Si paviršius. Mato-



32 pav.: Si šurkštumas po ėsdinimo skirtingose išėsdintos juostelės vietose esant skirtingiems metalinės juostelės pločiams.

me, kad paviršius turi dviejų tipų nelygumus. Pirmiausia jis padengtas didelio ploto duobėmis. Be duobių visas paviršius taip pat yra padengtas papildomais mažesniais nelygumais. 31b paveiksle pavaizduoti du topografijos profiliai. Tikslios profilių vietos pažymėtos 31a paveiksle atkarpomis 1 ir 2. Kaip matome tiek duobėje tiek ant kalno esančių nelygumų aukščiai yra panašūs ir siekia 50 - 100 nm.

Nelygumams įvertinti buvo apskaičiuotas bandinio šurkštumas (RMS) trijose išėsdintos juostelės vietose. Dvi sritys pamatuotos prie ėsdinimo krašto (neapimant griovio ties perėjimu (30b pav.)) ir ties išėsdintos dalies centru. Išmatavus bandinio topografiją šiose vietose buvo suskaičiuotas jų RMS. Išmatuoto šurkštumo skirtumas skirtinguose regionuose reikštų porų tankio ar gylio silicyje skirtumą, kas bylotų apie ėsdinimo greičių skirtumą. 32 paveiksle matome šurkštumo vertes skirtingose juostelės vietose (juostelės centre ir kraštuose) esant skirtingiems juostelių pločiams. Kaip matome paviršiaus šurkštumas ties juostelių centrais trijuose iš keturių atvejų yra beveik identiškas. O šurkštumas kraštuose yra tik maždaug 5nm mažesnis už šurkštumą centre. Dėl to darome išvadą, kad nepriklausomai nuo metalinės juostelės matmenų



33 pav.: Si šiurkštumo (kvadratai) ir  $2.25 \mu\text{m}^2$  plote išmatuoto Ni dangos paviršiaus ploto (žvaigždės) priklausomybė nuo ęsdinimo metu naudojama Ni sluoksnio storio.

ir vietos Si šiurkštumas po ja yra vienodas ir ęsdinimas po ja vyksta tolygiai.

Tiriant Si ęsdinimo, po metaline danga, greičio priklausomybę nuo metalinės juostelės pločio nustatyta, kad dominuojantis medžiagos pernašos mechanizmas yra medžiagų difuzija per metalinį sluoksnį, o medžiagos pernaša pro Si ir Ni tarp sluoksnį yra efektyvi tik kelių šimtų nanometrų atstumu nuo ęsdinimą inicijuojančio Ni dangos krašto.

### 5.1.2. Metalinio sluoksnio storio įtaka Ni inicijuotam cheminiam ęsdinimui

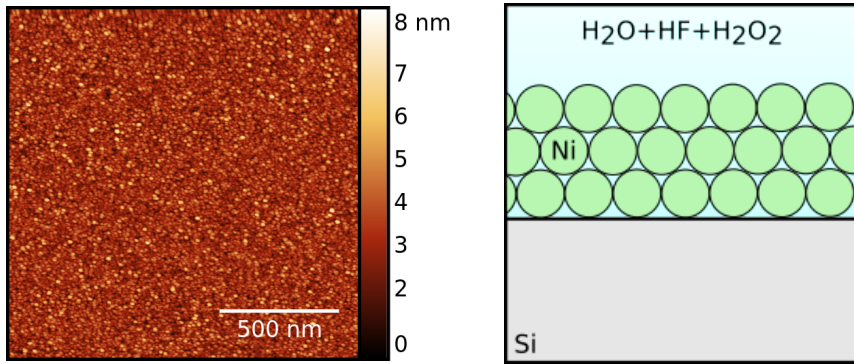
Medžiagos difuzija per metalinį sluoksnį galima tik tais atvejais, kai metaliniai sluoksniai yra labai ploni arba metalinis sluoksnis yra porėtas. Metalo storio įtakai tirti buvo pagaminti  $1 \text{ cm}^2$  pločio bandiniai su 10, 20, 40 ir 80 nm storio Ni danga. Šie bandiniai buvo ęsdinami  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{HF} = 10 : 8 : 8$  ęsdiklyje 10 minučių. Pabaigus ęsdinimą Ni sluoksniai pašalinami azoto rūgštyje ir nuplaunami vandeniu. Nuvalius bandinį ties jo centru pamatuojamas RMS.

Išmatuotos RMS priklausomybės nuo ęsdinimo metu naudojamo Ni sluoksnio storio pavaizduotos 33 paveiksle juodais taškais. Matome,

kad didėjant Ni storiui Si šiuurkštumas taip pat didėja. Tai rodo, kad augant metalo storiui taip pat didėja ir ėsdinimo greitis. Tokią ėsdinimo greičio priklausomybę nuo metalo storio galima paaiškinti tuo, kad didėjant metalinio sluoksnio storiui tuo pačiu didėja ir jo šiuurkštumas. Jei esant  $d = 10$  nm Ni storiui  $RMS \approx 0.3$  nm tai kai Ni storis pasiekia  $d = 80$  nm šiuurkštumas išauga iki  $RMS \approx 1.3$  nm. Dėl padidėjusio šiuurkštumo padidėja ir metalinio sluoksnio paviršiaus plotas. Paviršiaus ploto išaugimas buvo įvertintas AFM nuskenuojant  $S = 2.25 \mu\text{m}^2$  ploto, skirtingų storių Ni dangas. Išmatuoti rezultatai pavaizduoti raudonomis žvaigždėmis 33 paveiksle. Kaip matome išaugus Ni sluoksnio storiui išauga ir realus jo paviršiaus plotas. Tai reiškia, kad daugiau metalo sąveikauja su ėsdikliu. Padidėjus Ni sąlyčio plotui su jį supančiu ėsdikliu išauga  $\text{H}_2\text{O}_2$  redukcijos reakcijos greitis. Dėl to daugiau skylių yra injektuojama į Si. Kaip žinome iš teorijos, Si ėsdinimo greitį pagrįde ribojantis veiksnys, būtent, ir yra papildomų skylių generacija. Taigi dėl išaugusio metalinio sluoksnio storio išauga skylių injekcija į Si, o tuo pačiu ir jo ėsdinimo greitis.

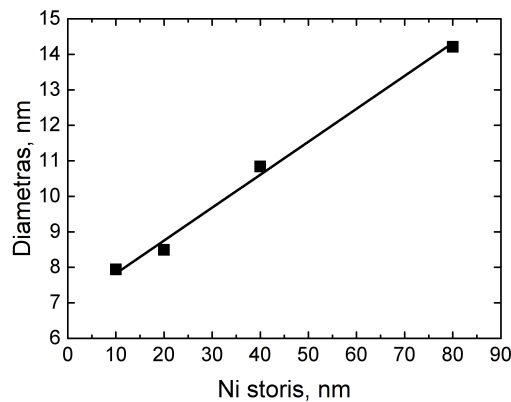
Ėsdinimo greičio didėjimas, augant metalinės dangos storiui, galimas tik tuomet, kai metalinis sluoksnis yra porėtas. 34a paveiksle pavaizduotas magnetroninio dulkinimo būdu suformuoto  $d = 40$  nm storio Ni sluoksnio topografinis vaizdas. Kaip matome sluoksnis sudarytas iš įvairaus dydžio apvalių granulių. Granulių vidutinio dydžio priklausomybė nuo Ni sluoksnio storio pavaizduota 34c paveiksle. Laikydami, kad sluoksnį sudarančios dalelės yra apvalios ir matydami, kad jų vidutinis diametras yra kelis kartus mažesnis už sluoksnio storį, teigiame, kad metalinė danga yra sudaryta iš kelių granulių sluoksnių. Tokio sluoksnio skerspjūvio schema pavaizduota 34b paveiksle. Iš jo matome, kad dalelės augančios tokiu būdu negali sudaryti pilnai užpildyto sluoksnio ir jame atsiranda tarpai ar poros. Šios poros yra kanalai, per kuriuos ėsdiklis pasiekia ar ėsdinimo produktai yra pašalinami nuo ėsdinamo paviršiaus. Tai leidžia vyksti ėsdinimui, net ir esant dideliame Ni sluoksnio storiui.

Atliekant ėsdinimo greičio priklausomybės nuo Ni sluoksnio storio eksperimentus buvo nustatyta, kad ėsdinimo greitis auga didėjant Ni sluoksnio storiui.



(a)

(b)



(c)

34 pav.: a) Ni sluoksnio paviršiaus topografija, kai dangos storis yra 40 nm, b) sluoksnio sudaryto iš apvalių granulių skerspjūvio principinė schema ir c) Ni dalelių vidutinio diametro priklausomybė nuo Ni sluoksnio storio [P2].

## 5.2. NIKELIO DANGA INICIJUOTO ĖSDINIMO SĄLYGŲ ĮTAKOS OPTINIAM ATSPINDŽIUI TYRIMO REZULTATAI

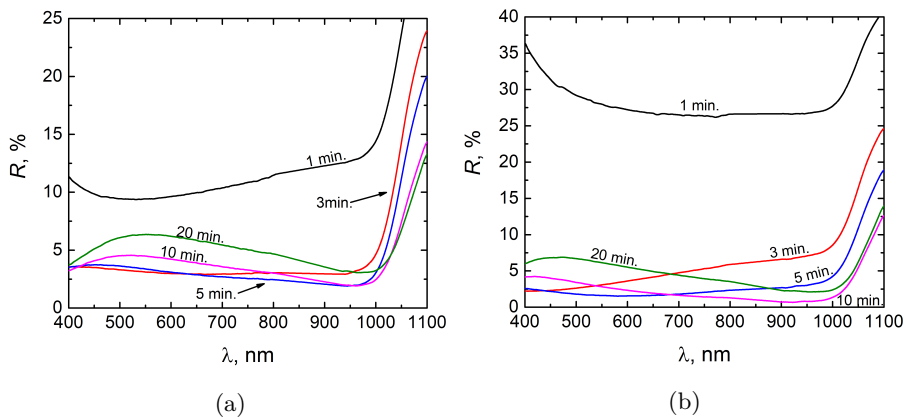
Ėsdiklio sudėties įtakai šviesos atspindžiui įvertinti buvo naudojami bandiniai su užgarintu 80 nm storio Ni sluoksniu. Šis nikelio storis pasirinktas, nes ankstesni eksperimentai parodė, kad iš visų išbandytų sluoksnių storių šis pasižymi greičiausiu Si ėsdinimu, todėl tikimasi, kad pokyčiai atsiradę dėl ėsdiklio bus lengviau pastebimi.

Ėsdinimui buvo pasirinktos penkios ėsdinimo trukmės:  $t = 1$  min, 3 min, 5 min, 10 min ir 20 min. Trumpiausia ėsdinimo trukmė  $t = 1$  min. buvo pasirinkta, nes eksperimento metu pirmi paviršiaus spalvos

pokyčiai pasireiškėdavo maždaug tokiu metu. Ėsdiklio įtaka ėsdinimui buvo vertinama matuojant šviesos atspindį nuo ėsdintų paviršių  $\lambda = 400 \text{ nm} - 1100 \text{ nm}$  bangos ilgių ruože.

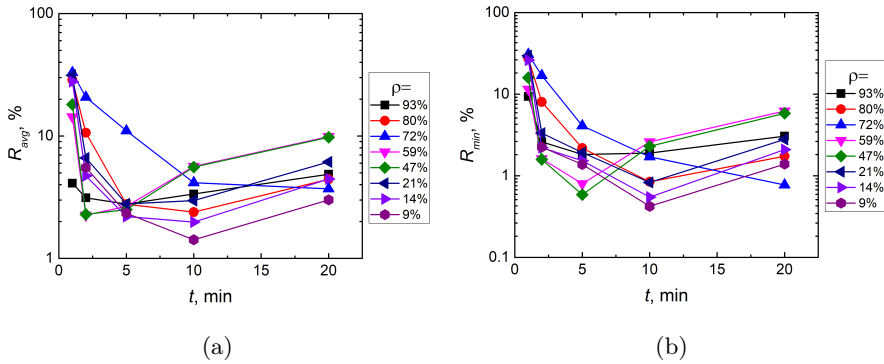
Eksperimentiškai gauti atspindžio spektrai, išmatuoti bandiniams ėsdintiems naudojant  $\rho = 93 \%$  ėsdiklį, pateikti 35a paveiksle. Iš 36a pav. matome, kad ėsdinimui trunkant minutę vidutinis atspindys sumažėja nuo maždaug  $R \approx 37 \%$  iki  $R \approx 12 \%$  matuotoje srityje. Didinat ėsdinimo laiką iki 3 min. ir 5 min. atspindys dar labiau sumažėja ir pasiekia  $R \approx 5 \%$  ir  $R \approx 4 \%$  atitinkamai. Toliau didinat ėsdinimo trukmę vidutinė atspindžio vertė pradeda augti ir pasiekia  $R \approx 5 \%$  esant 20 min. ėsdinimui. Taip pat galime pastebėti, kad skirtingos spektro dalys skirtingai keičiasi, keičiant ėsdinimo laiką. Atspindžio minimumas ilginant ėsdinimo trukmę pasislenka iš  $\lambda = 400 \text{ nm} - 500 \text{ nm}$  srities, esant 1 min. ėsdinimui, į  $\lambda = 900 \text{ nm} - 1000 \text{ nm}$  sritį ilgesniuose laikuose.

Panašus atspindžio kitimas matomas ir bandiniui ėsdintam  $\rho = 14 \%$  ėsdikliu, kurio atspindžio spektrai pavaizduoti 35b paveiksle. Pradėjus ėsdinti bandinį atspindys sumažėja iki  $R \approx 28 \%$  per pirmą minutę ir iki  $R \approx 2 \%$  esant 10 minučių ėsdinimui, tuomet pradeda vėl augti. Atspindžio minimumo vieta spektre taip pat pasikeičia iš  $\lambda = 400 \text{ nm} - 500 \text{ nm}$  diapazono į  $\lambda = 900 \text{ nm} - 1000 \text{ nm}$  sritį ilginant ėsdinimą. Tačiau minimumo pasislinkimas pasireiškė bandinį ėsdinant ilgiau nei  $\rho = 93 \%$  atveju. Todėl galima daryti išvadą, kad esant mažoms  $\rho$  vertėms, dariniai, mažinantys atspindį nuo paviršiaus, yra formuojami



35 pav.: Atspindžio nuo Si paviršiaus priklausomybė nuo ėsdinimo laiko naudojant a)  $\rho = 93 \%$  ir b)  $\rho = 14 \%$  [P2].



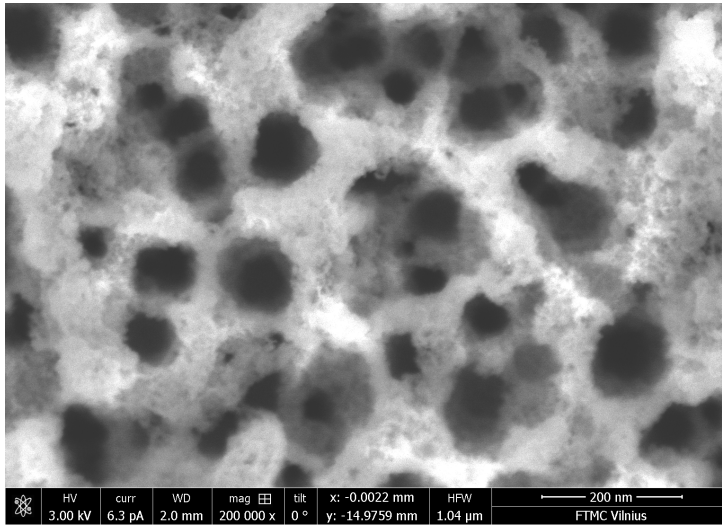


36 pav.: a) Vidutinio atspindžio ir b) minimalaus atspindžio priklausomybė nuo ęsdinimo laiko ir ęsdiklio sudęties [P2].

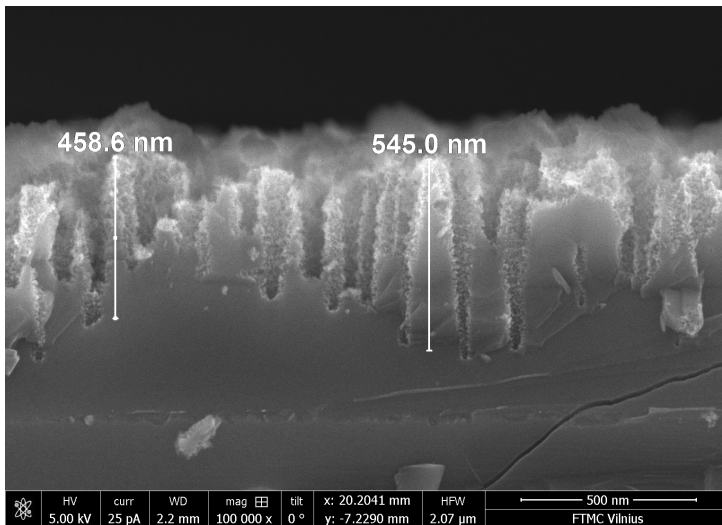
lęčiau nei bandiniuose formuotuose naudojant ęsdiklį su didesniu  $\rho$ . Tai reiškia, kad ęsdiklis, kuriame didžiąją aktyviosios medžiagos dalį sudaro HF ( $\rho$  didelis) Si ęsdina greičiau nei ęsdiklis, kuriame didžiąją dalį aktyviosios medžiagos sudaro oksidatorius –  $H_2O_2$ . ęsdiklio sudęties  $\rho$  įtakos įvertinimui buvo naudojamas vidutinis  $R_{avg}$  ir mažiausias  $R_{min}$  šviesos atspindys nuo bandinio paviršiaus.  $R_{avg}$  randamas suvidurkinus visas spektro vertes  $\lambda = 400 \text{ nm} - 1100 \text{ nm}$  ruože.  $R_{min}$  nurodo mažiausią atspindį visame išmatuotame spektre kiekvienam bandiniui. Šių dydžių priklausomybė nuo ęsdiklio sudęties ir ęsdinimo laiko pavaizduota 36 paveiksle. Kaip matyti mažiausias atspindžio sumažėjimas, neęsdinto bandinio atžvilgiu, gaunami bandinius ęsdinant  $t = 1 \text{ min}$ . nepriklausomai nuo ęsdiklio  $\rho$ . Tiek mažiausi vidutiniai, tiek mažiausiai absoliutiniai atspindžiai pasiekiami bandinius ęsdinant  $t = 5 \text{ min} - 10 \text{ min}$ . ęsdinimui trunkant  $t = 20 \text{ min}$ . atspindžiai gaunami didesni.

Kaip matyti iš 35 paveikslo, esant  $t = 20 \text{ min}$ . ęsdinimo trukmei, atspindžio vertės visame spektre yra padidėjusios. Galima manyti, kad Si ęsdinant  $t = 20 \text{ min}$ . jo paviršius yra peręsdinamas ir susiformavę dariniai tampa mažiau efektyvūs šviesos atspindžiui mažinti.

Tiek mažiausias vidutinis, tiek mažiausias minimalus atspindys buvo pasiektas naudojant  $\rho = 9 \%$  ęsdiklį, kai ęsdinimo trukmė buvo 10 minučių. Esant šioms sąlygoms  $R_{avg} \approx 2 \%$  ir  $R_{min} \approx 0.4 \%$ . 37a paveiksle pavaizduota šiuo ęsdikliu suformuotų paviršinių darinių SEM nuotraukos. Iš jų matome kad susidariusios poros yra maždaug 100 nm pločio ir 450 - 550 nm gylis. Taip pat 37b pav. matome, kad



(a)

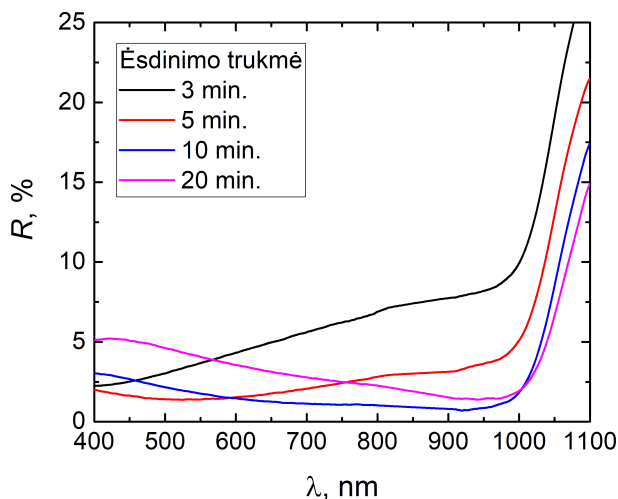


(b)

37 pav.: Porėto Si suformuoto naudojant  $\rho = 9\%$  ėsdiklį SEM nuotraukos a) bandinio topografija ir b) skerspjūvis [P2]].

porų sienelės yra statmenos, bet nelygios. Remiantis metalu inicijuoto ėsdinimo teorija manome, kad darinių sienelių nelygumai atsiranda dėl didelio  $H_2O_2$  kiekio ėsdiklyje.

Atliekant šviesos atspindžio priklausomybės nuo ėsdiklio sudėties  $\rho$  ir ėsdinimo laiko  $t$  buvo nustatyta, kad nepriklausomai nuo ėsdiklio sudėties mažiausi atspindžiai gaunami bandinius ėsdinant  $t = 5$  min. –



38 pav.: Šviesos atspindžio priklausomybė ėsdinimo trukmės, naudojant  $\rho = 9\%$  ėsdiklį.

10 min. Minimalus atspindys buvo gautas Si ėsdinant  $\rho = 9\%$  ėsdikliu  $t = 10$  min. tuomet mažiausias atspindys pasieka  $R_{min} \approx 0.4\%$  ties  $\lambda = 862$  nm.

### 5.3. DIDELIO PLOTO TEKSTŪRAVIMO, PAREMTO NIKELIO DANGA, TAIKYMO PRIVALUMŲ IR RIBOJIMŲ APTARIMAS

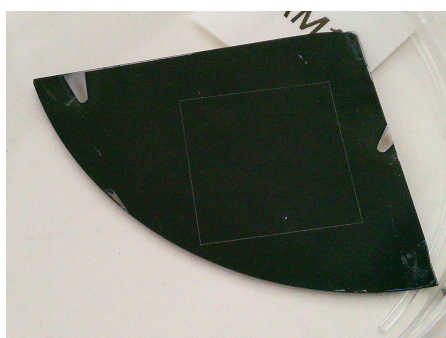
#### 5.3.1. Didelio ploto ėsdinimas

Visi iki šiol daryti eksperimentai buvo atliekami su bandiniais, kurių plotas neviršijo  $1 \text{ cm}^2$ . Norint, kad nikelio inicijuotas Si ėsdinimas turėtų praktinį pritaikymą, reiktų, kad jis būtų taikomas tekstūruojant didelio ploto bandinius. Siekiant patikrinti ar šis metodas tinkamas tokiam panaudojimui buvo didinami apdirbamų bandinių plotai. Bandinys, kurio paviršiaus plotas atitiko keturių colių diametro plokštelės ketvirtį tekstūruojamas naudojant 80 nm Ni sluoksnis ir  $\rho = 47\%$  ėsdiklis. Ėsdinimai buvo atliekami  $t = 1$  min., 5 min. ir 10 min. Po ėsdinimo nuo bandinio pašalinamas Ni ir pamatuojamas atspindys.

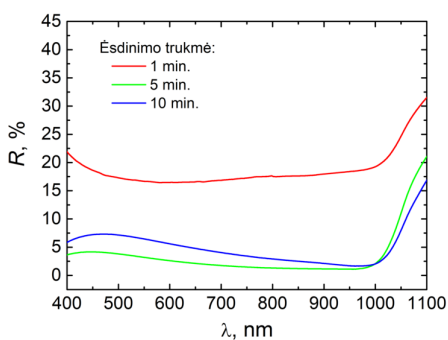
Kaip ir mažų bandinių atveju, atspindys nuo bandinio priklauso nuo ėsdinimo laiko. Jei ėsdinimo procesas truko vieną minutę, atspindys

dys nuo bandinio sumažėja maždaug per pusę  $R_{\text{avg}} = 18 \%$ . Ėsdinimą pailginus iki 5 ir 10 minučių vidutinės atspindžio vertės sumažėja iki  $R_{\text{avg}} = 2 \%$  ir  $R_{\text{avg}} = 4 \%$  atitinkamai (atspindžio spektrai pavaizduoti 39b paveiksle). Šios išmatuotos vertės yra šiek tiek mažesnės už vertes gautas ėsdinant mažus bandinius. Visas tekstūruotas bandinys vizualiai atrodo homogeniškai juodas (39a pav.), nepriklausomai nuo stebėjimo kampo. Tekstūruojant visą 80 mm diametro p-Si plokštelę procedūra buvo išlaikoma tokia pati kaip ir ketvirčio plokštelės atveju, kai ėsdinimo trukmė 5 min. Gauta plokštelė pavaizduota 40b paveiksle. Kaip ir mažesnio ploto atveju, visa plokštelė tapo mažai šviesą atspindinti. Antirefleksinio sluoksnio tolydumui patikrinti buvo pamatuoti atspindžiai skirtingose bandinio vietose: bandinio centre ir prie kraštų. 40a paveiksle pavaizduoti eksperimentuose gauti spektrai ir apytikslės jų matavimo vietos. Iš spektrų matome, kad regimojoje srityje atspindys skirtingose bandinio zonose skiriasi mažiau nei 1 %. O ilgesnių bangų srityje persikloja. Toks atspindžių tolydumas plokštelės paviršiuje parodo, kad silicio plokštelė yra padengta homogenišku atspindį mažinančiu sluoksniu ir dėl to darome išvadą, kad Ni inicijuotas Si ėsdinimas yra tinkama metodika formuoti didelio ploto atspindį mažinančius sluoksnius Si paviršiuje.

Atliekant didelio ploto ėsdinimo eksperimentus buvo pastebėta, kad ėsdinimas nevyksta, jei visas bandinio paviršiaus plotas ir bandinio kraštai yra padengiami metalo sluoksniu. Todėl ant didelio ploto ban-

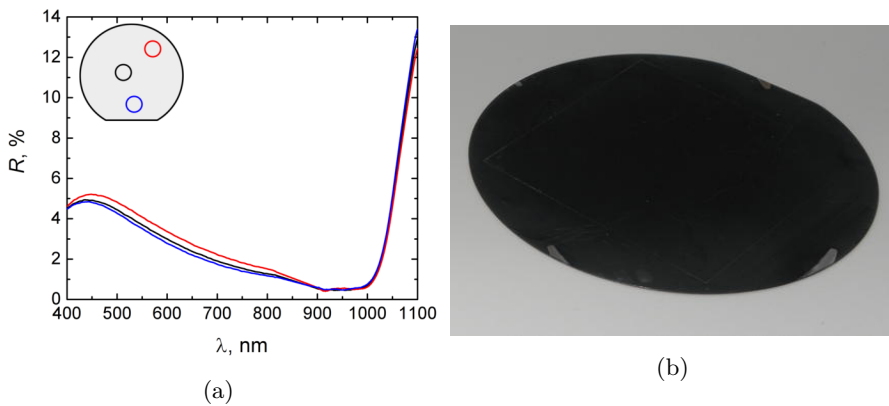


(a)



(b)

39 pav.: a) 4 colių plokštelės ketvirčio ėsdinto  $\rho = 47 \%$  5 min. nuotrauka b) atspindžio priklausomybė nuo ėsdinimo laiko 4 colių Si plokštelės ketvirčio centre.



40 pav.: a) Šviesos atspindžio spektrai matuoti skirtingose tekstūruotos 80 mm diametro Si plokštelės vietose, atspindžio matavimo vietos pavaizduotos išnašoje b) 80 mm diametro tekstūruoto Si plokštelės nuotrauka.

dinių lazerinės litografijos pagalba buvo suformuoti metalu neuždengti plotai. Plotai buvo sudaryti iš 0.7 mm pločio linijų, kurių ilgiai priklausė nuo bandinio dydžio. Šios linijos buvo išdėstytos taip, kad bandinio paviršiuje sudarytų kvadratą, matomą 39a ir 40b kaip šviesesnės linijos. Šių neuždengtų plotų buvimo būtinybė ėsdinimui rodytų į tai, kad ėsdinimas prasideda metalinio sluoksnio kraštuose. Tai reiškia, kad vien medžiagos difuzijos per metalinį sluoksnį ėsdinimui neužtenka. Kad ėsdinimas vyktų, reikalinga ėsdiklio ir ėsdinimo produktų srauto grandinė. Galime teigti, kad jei medžiagų difuzija vyksta tik per metalinį sluoksnį ėsdinimo produktai ir ėsdiklis pradeda trukdyti vienas kitam. Todėl atsiradus papildomam medžiagų keitimosi kanalui (srautui pro metalinės dangos kraštus), medžiagų kaita ties Si paviršiumi suaktyvėja. Tuomet ėsdiklio patekimas prie Si paviršiaus gali vykti per metalinį sluoksnį, o ėsdinimo produktų pašalinimas mikrokanalais metalo ir Si paviršiaus riboje.

Nikeliu inicijuotu ėsdinimu ėsdinant 80 mm diametro Si plokštelę buvo pademonstruota, kad šiuo metodu galima suformuoti tolygų anti-refleksinį sluoksnį ant didelio ploto bandinių. Atspindžio skirtumas nuo tokios plokštelės skirtingų dalių yra  $R < 1 \%$ .

### 5.3.2. Taikymai fotovoltaiškai

Nikeliu inicijuoto Si ėsdinimo pritaikymas formuoti atspindį mažinantį sluoksnius fotovoltiniams elementams buvo tikrinamas formuojant saulės elementų modelius, kuriuos sudarė suformuota pn sandūra ir kontaktai. Šie elementai buvo lyginami su saulės elementais pagamintais naudojant standartines pramonines metodikas. Šiuo tikslu buvo pagaminti trys saulės elementų bandiniai su skirtingais paviršiaus tekstūravimais. Pirmasis elementas buvo tekstūruotas Ni inicijuotu ėsdinimu, naudojant 80 nm storio Ni sluoksnį ir  $\rho = 9 \%$  ėsdiklį, ėsdinimas truko 10 min. Šie ėsdinimo parametrai buvo pasirinkti, nes ankstesnių eksperimentų metu, naudojant juos, buvo pasiektas minimalus šviesos atspindys. Antrasis – tekstūruotas 2 % KOH/IPA tirpalu  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, tai įprastinis būdas suformuoti piramidėmis tekstūruotą Si paviršių, dažnai naudojamas pramonėje. Trečiasis – paliktas plokščias ir naudojamas kaip atraminis bandinys. pn sandūra visuose bandiniuose buvo suformuota naudojant zolių-gelių metodiką aprašytą 3.6. skyriuje.

Suformuotos pn sandūros gylis ir emiterio legiravimo laipsnis buvo apskaičiuoti naudojant (13) ir (14) lygtis. Apskaičiuoti legiravimo profiliai ir sandūros gyliai ( $x_j$ ) po abiejų difuzijos žingsnių pavaizduoti 41 paveiksle. Iš jo matome, kad po pirmojo difuzijos žingsniu Si paviršiuje sukuriamas  $x_j = 0.324 \text{ } \mu\text{m}$  gylio ir  $N_D = 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  koncentracijos legiruotas sluoksnis (juoda linija). Po antrojo difuzijos žingsnio suformuojamas  $x_j = 0.448 \text{ } \mu\text{m}$  gylio ir  $N_D = 9.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  krūvininkų koncentracijos emiteris (raudona linija).

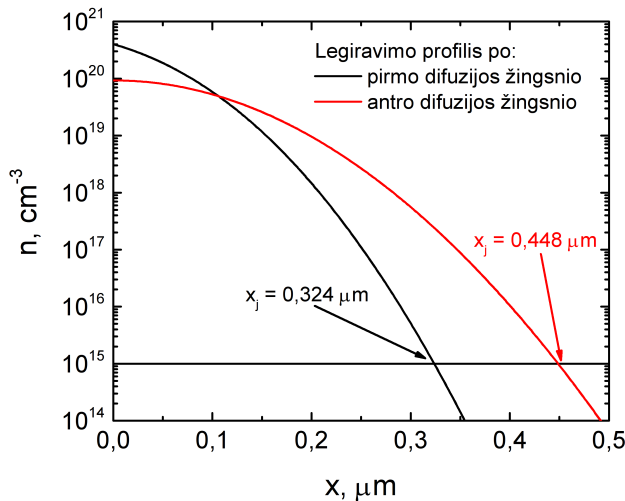
Siekiant patikrinti ar apskaičiuotų sandūros vertės sutampa su eksperimentų rezultatais, buvo išmatuotos sluoksnio suformuoto sluoksnio varžos ir palygintos su Irvino kreivių vertėmis. Irvino kreivės – tai teoriškai apskaičiuotų kreivių šeimos, kurios parodo, pastovaus legiravimo padėkle, difuzijos būdu suformuoto sluoksnio, vidutinę varžą (arba laidumą). Šios kreivės atsižvelgia į sandūros gylį, legiravimo laipsnį ir profilį, bei legiravimui naudojamą medžiagą. Apskaičiuotam profilui po pirmojo difuzijos žingsnio Irvino kreivės nusako paviršinę varžą  $R = 51 \pm 0.2 \text{ } \Omega/\square$ . Ją išmatavus eksperimentiškai keturių zondų metodu gauname  $R = 47.37 \pm 3.531 \text{ } \Omega/\square$  vertę. Kaip matome sluoksnio varžos vertės paklaidų ribose persidengia, dėl to manome kad apskaičiuoti sandūros parametrai po pirmojo difuzijos žingsnio yra gan tikslūs.

Emiterio sluoksnio varža po antrojo difuzijos žingsnio, naudojantis

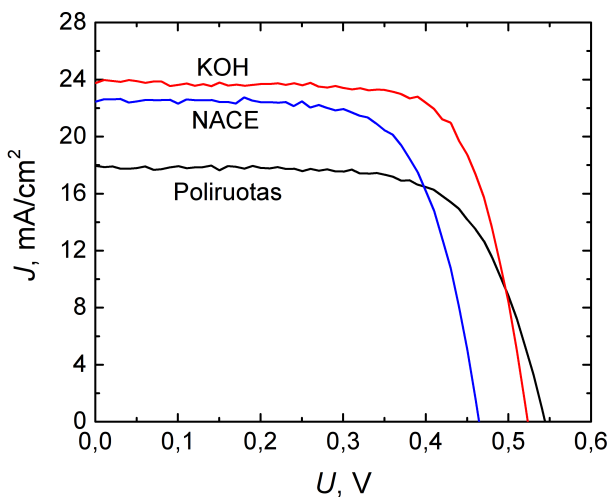
apskaičiuotais parametrais, pagal Irvino kreives turėtų būti  $R = 42 \pm 1 \Omega/\square$ . Išmatavus atraminio bandinio emiterio varža gauta, kad ji yra lygi  $R = 41.3 \pm 1.5 \Omega/\square$ . Kadangi išmatuota ir apskaičiuota varža yra panaši ir įskaičius paklaidas persidengia galime teigti, kad bandinyje susiformavo tokia p-n sandūra kaip apskaičiuota naudojant II-ąjį Fiko dėsnį.

Ant Si plokštelių su suformuota pn sandūra suformuojami elektriniai kontaktai. Apatinis saulės elemento kontaktas formuojamas iš aliuminio pastos. Pasta yra šiek tiek praskiedžiama spiritu, tam kad suskystėtų, tuomet centrifuguojant užnešama ant Si paviršiaus. Pasta įkepinama  $T = 760 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje vieną sekundę. Emiterio kontaktas formuojamas terminio garinimo būdu, per šukų formos trafaretą užgarinant 200 nm storio Ag sluoksnį. Po kontaktų formavimo bandinių kraštai mechaniškai nuskeliami nuotėkio srovių sumažinimui.

Pagamintų saulės elementų I-V charakteristikos buvo išmatuotos apšvietus elementus AM 1.5 G šviesos spektro saulės imitatoriumi. Išmatuotų elementų charakteristikos pavaizduotos 42 paveiksle ir jų parametrai 3 lentelėje. Palyginę šiuos tris elementus matome, kad fotovoltinis elementas apdirbtas Ni inicijuotu ėsdinimu pasižymi didesnėmis generuojamomis srovėmis ir efektyvumo koeficientais nei plokščias atra-



41 pav.: Priemaišų pasiskirstymas Si po pirmo (juoda linija) ir antro (raudona linija) difuzijos žingsnių.



42 pav.: Plokščio, tekstūruoto piramidėmis ir tekstūruoto Ni iniciujuotu ėsdinimu saulės elementų VACH.

minis bandinys. Tačiau savo parametrais atsilieka nuo elementų tekstūruotų piramidėmis.

Šis skirtumą galima aiškinti tuo, kad suformuotas porėtas sluoksnis, kuris veikia kaip antirefleksinė danga, pasižymi dideliu kiekiu paviršinių defektų. Dėl šių defektų išauga krūvininkų rekombinacija. Kad saulės elemente tekstūruotame Ni iniciujuotu ėsdinimu rekombinacija yra išaugusi, lyginant su kitais elementais, rodytų ir sumažėjusi šio elemento  $U_{OC}$ . Šią problemą, bent dalinai, padėtų išspręsti paviršiaus pasyvavimas papildomu sluoksniu. Kita galima  $U_{OC}$  sumažėjimo priežastis yra legiravimo laipsnio skirtumas. Porėtą sluoksnį dėl sudėtingos geometrijos fosforo silikatinis stiklas gali padengti netolygiai arba gali padengti tik porų viršūnes. Tokiu atveju priemašų difuzija vyktų, ne kaip iš ištisinio sluoksnio, bet kaip iš taškinių šaltinių. Dėl to sumažėtų legiravimo laipsnis, o tuo pačiu ir  $U_{OC}$ . Galiausiai, trečia galima problema atsiradusi dėl porėto sluoksnio, galėtų būti viršutinių kontaktų formavimas. Jei garinant Ag jo dalelės negali patekti į Si poras metalinis sluoksnis susiformuoja tik porėto sluoksnio paviršiuje. Tokiu atveju sumažėja metalo ir puslaidininkio kontaktinis plotas dėl ko išauga kontaktinė varža. Tačiau toks metalinio sluoksnio formavimasis turėtų keisti saulės elementų balastinę varžą. Apskaičiavus gauname kad poliruoto elemento



3 lentelė: Saulės elementų su skirtingai apdirbtais paviršiais elektriniai parametrai

| Paviršiaus paruošimas           | $J_{SC}$ , mA/cm <sup>2</sup> | $U_{OC}$ , V | $\eta$ , % |
|---------------------------------|-------------------------------|--------------|------------|
| Poliruotas                      | 17.93                         | 0.54         | 6.67       |
| Ėsdintas Ni inicijuotu ėsdinimu | 22.45                         | 0.46         | 7.25       |
| Ėsdintas KOH                    | 23.75                         | 0.52         | 9.02       |

balastinė varža  $R_{bal} = 4.85 \Omega$ , KOH ėsdinto elemento  $R_{bal} = 2.72 \Omega$  ir Ni inicijuotu ėsdinimu apdirbto elemento  $R_{bal} = 2.99 \Omega$ . Kadangi visų elementų elektriniai kontaktai buvo formuojami vienu metu esant toms pačioms sąlygoms ir plokščias elementas pasižymi didžiausia nuoseklia varža sakome, kad abiejuose tekstūruotuose plokštelėse metalo ir puslaidininkio kontakto plotas yra pakankamai didelis. Tai reiškia, kad porėtas sluoksnis neturi įtakos viršutinio metalinio kontakto sudarymui.

Lyginant saulės elementus suformuotus su skirtingais antirefleksiniais sluoksniais nustatyta, kad Ni inicijuotas ėsdinimu suformuotas atspindį mažinantį sluoksnis yra efektyvi atspindžio mažinimo priemonė ir gali būti naudojama fotovoltaikoje, tačiau elementai padengti pramonėje naudojamomis piramidėmis pasižymi geresnėmis elektrinėmis savybėmis.

#### 5.4. SKYRIAUS APIBENDRINIMAS IR IŠVADOS

1. Tiriant Si ėsdinimo, po metaline danga, greičio priklausomybę nuo metalinės juostelės pločio parodyta, kad dominuojantis medžiagos pernašos mechanizmas yra medžiagų difuzija per metalinį sluoksnį, o medžiagos pernaša pro Si ir Ni tarpsluoksnį yra efektyvi tik kelių šimtų nanometrų atstumu.
2. Atliekant ėsdinimo greičio priklausomybės nuo Ni sluoksnio storio eksperimentus buvo parodyta, kad ėsdinimo greitis auga didėjant Ni sluoksnio storiui.
3. Išmatavus šviesos atspindžio priklausomybės nuo ėsdiklio sudėties  $\rho$  ir ėsdinimo laiko  $t$  buvo gauta, kad nepriklausomai nuo ėsdiklio sudėties mažiausi atspindžiai gaunami bandinius ėsdinant  $t = 5$  min. – 10 min. Minimalus atspindys buvo gautas Si ėsdinant  $\rho = 9 \%$  ėsdikliu

$t = 10$  min. tuomet mažiausias atspindys pasieka  $R_{min} \approx 0.4$  % ties  $\lambda = 862$  nm.

4. Nikeliu inicijuotu ėsdinimu ėsdinant 80 mm diametro Si plokštę buvo įrodyta, kad šiuo metodu galima suformuoti tolygų antirefleksinį sluoksnį ant didelio ploto bandinių. Atspindžio skirtumas nuo tokios plokštelės skirtingų dalių yra  $R < 1$  %.
5. Lyginant saulės elementus suformuotus su skirtingais antirefleksiniais sluoksniais gauta, kad Ni inicijuotu ėsdinimu suformuotas atspindį mažinantis sluoksnis yra efektyvi atspindžio mažinimo priemonė ir gali būti naudojama fotovoltaikoje, tačiau elementai padengti pramonėje naudojamomis piramidėmis pasižymi geresnėmis elektrinėmis savybėmis.

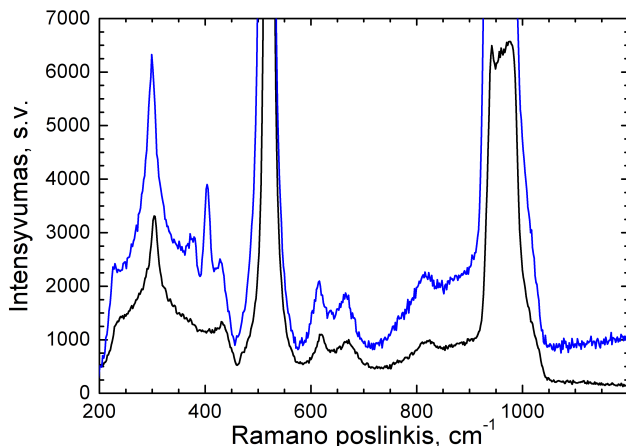
Remiantis šiomis išvadomis buvo suformuotas antrasis ginamasis teiginys: 2. Nano-promis dengtą juodajam siliciui prilygstantį paviršių galima suformuoti ant bet kokio ploto silicio padėklo, naudojant metalu inicijuotą ėsdinimą, kuris tikslingai valdomas specialios sandaros ištisiniu ultra-plonuoju nikelio sluoksniu, pakeičiančiu brangiųjų metalų nano-daleles.

## 6. FOTOVOLTINIO ELEMENTO IR FOTODETEKTORIAUS FIZINĖS INTEGRACIJOS TYRIMŲ REZULTATAI

### 6.1. HIBRIDINĖS HETEROSANDŪROS FORMAVIMO STUDIJA

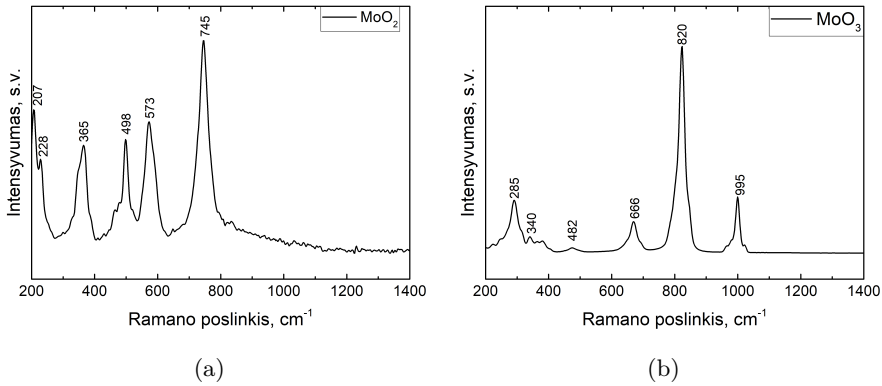
#### 6.1.1. Suformuoto sluoksnio įvertinimas Ramano spektroskopija

Suformuoto MoS<sub>2</sub> sluoksnio kokybei įvertinti buvo naudojama Ramano spektroskopija. Spektrai buvo išmatuoti ant pilnai pagaminto fotovoltinio elemento. Lazerio spindulys buvo fokusuojamas tarp metalinių elektrinio kontakto strypelių. Išmatuotas Ramano spektras pateiktas 43 paveiksle.



43 pav.: Si (juoda linija) ir n-MoS<sub>2</sub>/p-Si (mėlyna linija) Ramano spektrai išmatuoti naudojant  $\lambda = 532$  nm žadinimą.

Nors MoS<sub>2</sub> sluoksniui suformuoti yra naudojamas metalinis Mo prekursorius, sierinimo procesas vykdomas maždaug po valandos nuo metalinio sluoksnio formavimo. Šį laiką bandiniai yra laikomi kambario atmosferoje kur kelių nanometrų Mo sluoksnis oksiduojasi. Sierinimo proceso metu deguonis MoO<sub>x</sub> junginiuose yra pakeičiamas S atomais, tačiau nebūtinai visi metalo - oksido junginiai yra pašalinami iš sluoksnio. Šie oksidai gali turėti įtakos sluoksnio elektrinėms savybėms, todėl buvo detalai analizuojama, ar nėra MoO<sub>2</sub> ir MoO<sub>3</sub> atsakų Ramano spektre.

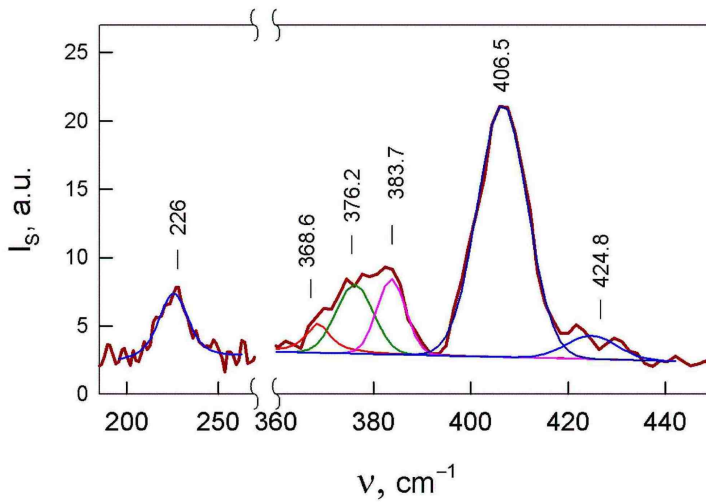


44 pav.: a) MoO<sub>2</sub> ir b) MoO<sub>3</sub> Ramano spektrai išmatuoti naudojant  $\lambda = 532$  nm bangos ilgio žadiniimą. Adaptuota pagal [108, 109].

Iš literatūros yra žinoma, kad MoO<sub>2</sub> yra charakterizuojamas Ramano spektro smailėmis  $k = 745 \text{ cm}^{-1}$ ,  $586 \text{ cm}^{-1}$ ,  $573 \text{ cm}^{-1}$ ,  $498 \text{ cm}^{-1}$ ,  $365 \text{ cm}^{-1}$ ,  $346 \text{ cm}^{-1}$ ,  $228 \text{ cm}^{-1}$  ir  $207 \text{ cm}^{-1}$  pavaizduotomis 44a paveiksle. Ryškiausiai matomos smailės, esant  $\lambda = 532$  nm bangos ilgio žadiniui, yra  $k = 745 \text{ cm}^{-1}$ ,  $498 \text{ cm}^{-1}$ ,  $228 \text{ cm}^{-1}$  ir  $207 \text{ cm}^{-1}$ . Lyginant 43 paveiksle pavaizduotus spektrus matome kad n-MoS<sub>2</sub>/p-Si bandinio spektro intensyviausios smailės yra nulemtos Si padėklo. MoO<sub>2</sub> smailė ties  $k = 498 \text{ cm}^{-1}$  yra neišskiriama dėl ją užgožinčios labai stiprios Si  $k = 520 \text{ cm}^{-1}$  smailės. Kitų šiam oksidui būdingų smailių ties  $k = 745 \text{ cm}^{-1}$ ,  $228 \text{ cm}^{-1}$  ir  $207 \text{ cm}^{-1}$  spektre nėra. Dėl to teigiame, kad suformuotame MoS<sub>2</sub> sluoksnyje nėra MoO<sub>2</sub>.

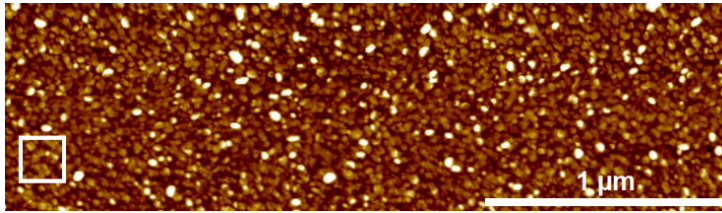
Iš literatūros žinoma, kad MoO<sub>3</sub> ryškiausios Ramano spektro smailės yra ties  $k = 820 \text{ cm}^{-1}$  ir  $995 \text{ cm}^{-1}$ , kurios kyla iš simetrinio ir asimetrinio O-Mo-O ryšio tempimo. Kitos MoO<sub>3</sub> Ramano smailės yra ties  $k = 666 \text{ cm}^{-1}$ ,  $482 \text{ cm}^{-1}$ ,  $340 \text{ cm}^{-1}$ ,  $285 \text{ cm}^{-1}$  ir  $191 \text{ cm}^{-1}$  pavaizduotos 44b paveiksle. Išmatavus Ramano signalą MoS<sub>2</sub>/Si bandiniuose, buvo pastebėta, kad smailės ties  $k = 820 \text{ cm}^{-1}$ ,  $666 \text{ cm}^{-1}$  ir  $995 \text{ cm}^{-1}$  yra labai artimos tomis, kurios yra būdingos mūsų bandinių padėklams. Tačiau detali linijų analizė skirtingo storio MoS<sub>2</sub> bandiniuose leido teigti, jog sluoksnyje nėra ir MoO<sub>3</sub>.

45 paveiksle pavaizduotas bandinio Ramano spektras iš jo atėmus padėklo spektrą. Spalvotomis linijomis atvaizduotos smailių aproksimacijos, jas aproksimuojant Lorencio ir Gauso kreivių mišiniu. Spektaras šiuose bangos skaičiuose leidžia nustatyti užauginto MoS<sub>2</sub> sluoksnio



45 pav.: Skirtuminis Ramano spektras išmatuotas ant n-MoS<sub>2</sub>/p-Si [P3].

struktūrą. Spektre matome tipines molibdeno disulfido smailes  $A'_1$  ties  $k = 406.5 \text{ cm}^{-1}$  ir  $E'$  ties  $k = 383.7 \text{ cm}^{-1}$ . Šių Ramano modų skirtumas ( $\Delta k$ ) yra priklausomas nuo 2D medžiagos atominių plokštumų kiekio. Mūsų atveju  $\Delta k = 22.8 \text{ cm}^{-1}$ . Literatūroje toks skirtumas tarp smaيليų viršūnių yra priskiriamas 3 - 4 sluoksniams MoS<sub>2</sub>. Gautas MoS<sub>2</sub> sluoksnių skaičius atitinka sluoksnių skaičių, kurį buvo tikimasi gauti, pagal mūsų darbą [98], kuriame buvo kiekybiškai aprašytas naudojamo metalinio Mo prekursoriaus storio ryšys su suformuojamų MoS<sub>2</sub> lakštų skaičiumi. Taip pat reikėtų pastebėti, kad  $E'$  smailė susideda iš trijų komponentų. Pagrindinės  $E'_{2g}$  esančios  $k = 383.7 \text{ cm}^{-1}$  ir dviejų papildomų komponentų, kurių atsiradimas literatūroje yra aiškinamas struktūriniais defektais. Smailės ties  $k \approx 368 \text{ cm}^{-1}$  prigimtis yra nulemiama skersinių optinių fononų M Brijueno zonos taške. Tuo tarpu smailė ties  $k \approx 376 \text{ cm}^{-1}$  yra nulemta išilginių optinių fononų Brijueno zonos kraštuose, kurie atsiranda dėl netvarkos dvimačiame sluoksnyje. Užauginto sluoksnio defektai taip pat atsispindi  $k \approx 226 \text{ cm}^{-1}$  smailėje. Šios smailės prigimtis MoS<sub>2</sub> sluoksnyje yra dvejopa. Ji gali atsirasti jei sluoksnyje yra MoO<sub>3</sub>, tačiau kaip jau minėta anksčiau tokiu atveju turėtų matytis ir kitos oksido smailės. Kadangi šių smaيليų spektre nėra, šios modos atsiradimas dėl MoO<sub>3</sub> taip pat nėra tikėtinas. Kita  $k = 226 \text{ cm}^{-1}$  smailės atsiradimo priežastis – sluoksnio defektai. Turint omenyje, kad spektre yra matomos  $k = 376 \text{ cm}^{-1}$  ir  $k = 368 \text{ cm}^{-1}$  smailės galime



46 pav.: MoS<sub>2</sub>/p-Si paviršiaus topografijos nuotrauka [P3].

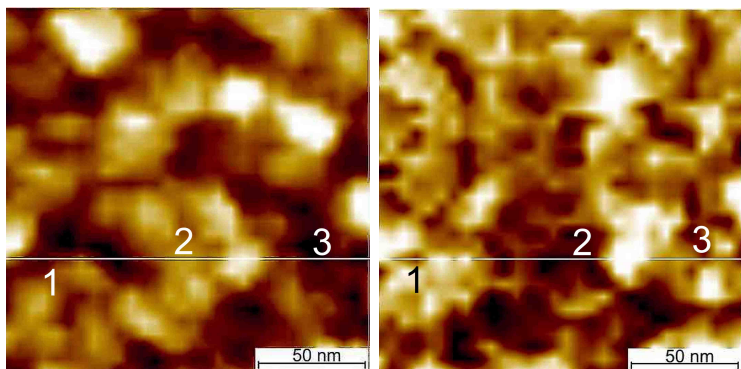
teigti, kad ši spektro moda yra atsiradusi būtent dėl jų.

Atliekant bandinio su suformuota heterosandūra Ramano spektroskopijos matavimus iš skirtumo tarp smailių  $A'_1$  ir  $E'_{2g}$  padėčių buvo nustatyta, kad suformuoto MoS<sub>2</sub> sluoksnio storis buvo 3 – 4 atominės plokštumos storio.

Atliekant MoS<sub>2</sub> sluoksnio Ramano spektroskopijos matavimus suformuotame sluoksnyje nustatyta, kad MoS<sub>2</sub> sluoksnyje MoO<sub>2</sub> ir MoO<sub>3</sub> nėra.

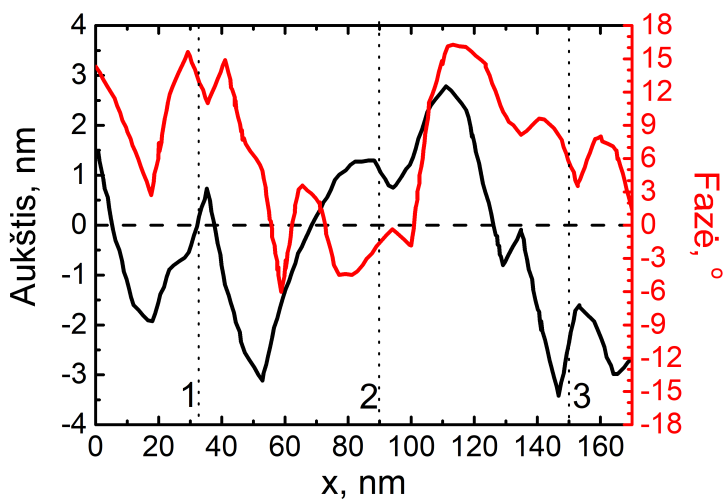
#### 6.1.2. Suformuoto sluoksnio įvertinimas atominių jėgų mikroskopija

Bandinio paviršius buvo nuskenuotas atominių jėgų mikroskopu, naudojant virpančio zondo metodiką amplitudinėje moduliacijoje. Nuskenuotų paviršių topografinis vaizdas pavaizduotas 46 paveiksle. Iš jo seka, kad visas bandinio paviršius yra padengtas medžiaga su vienoda aukščio variacija visame matuotame plote. Smulkesnė užauginto sluoksnio struktūra pavaizduota 47a paveiksle. Šis paveikslas gautas skaitmeniškai išdidinus 46 pav. dalį apibrėžtą baltu kvadratu. Iš priartintos nuotraukos matome, kad susiformavusios struktūros yra didesnės už matavimo pikselį, kurio dydis šiame matavime buvo maždaug  $5 \times 5$  nm. Paviršiaus šiurkštumas ir sluoksnio storis gali būti įvertinamas atidedant aukščio priklausomybę nuo atstumo (pavaizduota 47c pav. juoda linija). Ji gauta sekant 47a pav. pavaizduotą baltą liniją. Sekant tą pačią liniją faziniame vaizde (47b pav.) pavaizduotas fazės pokytis per tą patį atstumą (pavaizduota 47c pav. raudona linija). Atsižvelgiant į šiuos pokyčius, buvo išskirti trys taškai su skirtingais fazės pokyčio ir topografijos profilio linijų kitimais skenavimo lange (taškai pavaizduoti 47 a ir b paveiksluose). Pirmasis taškas atitinka tašką, kurio topografijoje matome kalną, o fazės pokytyje dideles teigiamas vertes. Antrasis – tašką, kurio topografijoje, taip pat, matomas kalnas, bet fazės poky-



(a)

(b)



(c)

47 pav.: MoS<sub>2</sub>/p-Si heterosandūrinio elemento paviršiaus a) topografijos nuotrauka b) fazės nuotrauka; c) aukščio (juoda linija) ir fazės (raudona linija) pokyčio palyginimas toje pačioje bandinio vietoje [P3].

tyje matomos neigiamos vertės. Ir trečiasis – tašką, kurio topografijoje matoma duobė, o fazėje didesnės teigiamos vertės. Fazės žemėlapyje matomas skirtingos zonos priklauso nuo skirtingų medžiagų sąveikos su AFM adata ir gali priklausyti nuo to ar Mo ar S atomas yra dominuojantis MoS<sub>2</sub> sluoksnio paviršiuje. Fazės žemėlapiuose tamsios/neigiamos sritys koreliuoja su lipnia sieros danga, o šviesios/teigiamos zonos su Mo. Kadangi topografija priklauso tik nuo susiformavusių struktūrų dydžio ir aukščio, o fazės poslinkis priklauso nuo medžiagos kietumo ir adhezi-

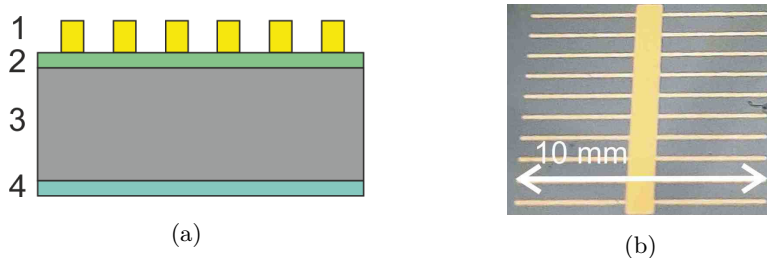
jos su paviršiumi, darome išvadą, kad ne visi kalnai yra kieti dariniai ir gali būti sudaryti iš minkštos S sancaupų. Taip pat ir ne visos duobės, matomos topografijoje, yra vienodos medžiagos. Kai kur jos gali būti Si padėklas, kitur MoS<sub>2</sub> sluoksnio plonesnė dalis.

Ištirus užauginto MoS<sub>2</sub> sluoksnio topografiją nustatyta, kad suformuotas sluoksnis yra tolygus per visą paviršių.

Remiantis AFM fazinio paviršiaus atvaizdo tyrimu gauta, kad MoS<sub>2</sub> sluoksnio sudėtis lokaliuose zonose skiriasi.

## 6.2. I-V IR C-V TYRIMŲ REZULTATAI IR JUOSTINIS HETEROSANDŪROS MODELIS

Atlikus MoS<sub>2</sub> sluoksnio AFM ir Ramano spektroskopijos matavimus, ant bandinių buvo suformuojami viršutiniai ir apatiniai elektriniai kontaktai, naudojant magnetroninio dulkinimo ir terminio garinimo metodikas. Heterosandūros su suformuotais kontaktais skerspjūvio schema



48 pav.: a) Bandinio su suformuotais kontaktais skerspjūvio schema: 1 - viršutiniai kontaktai, 2 - MoS<sub>2</sub> sluoksnis, 3 - Si, 4 - apatinis kontaktas; b) bandinio viršutinių kontaktų nuotrauka [P3].

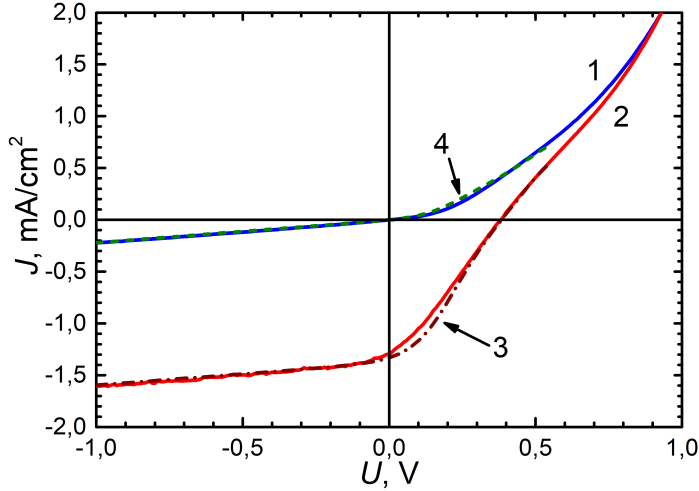
ir viršutinių kontaktų nuotrauka pavaizduotos 48a pav. ir 48b pav. atitinkamai. Kaip pavaizduota šiuose paveiksluose bandinys susidarė iš: 1 - šukų formos Ti/Au viršutinio kontakto, 2 - MoS<sub>2</sub> sluoksnio, 3 - Si padėklo ir 4 - Cr/Ag ištininio apatinio kontakto.

### 6.2.1. MoS<sub>2</sub>/p-Si sandūros voltampinės charakteristikos

Pagamintos heterosandūros atsakas į šviesą buvo tiriamas apšviečiant bandinį AM 1.5G šviesos spektru. Bandinio voltampinės charakteristikos tamsoje (1 kreivė) ir jį apšvietus (2 kreivė) pavaizduotos 49 paveiksle. Iš apšviesto bandinio I–V charakteristikos seka, kad heterosandūros trumpo jungimo srovė yra lygi  $J_{SC} = 1.35 \text{ mA/cm}^2$  ir atviros



grandinės įtampa  $U_{OC} = 0.39$  V, esant šiam apšvietimui. Iš voltamperinės charakteristikos formos IV ketvirtyje taip pat seka, kad bandinys pasižymi mažu užpildos faktoriumi (FF). Išmatuotos bandinio  $FF = 0.256$ . Mažas FF yra nulemtas aukštos nuoseklios varža ir mažos šuntuojančios varžos.

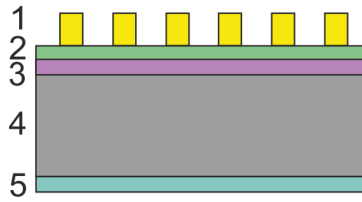


49 pav.: n-MoS<sub>2</sub>/p-Si heterosandūrinio fotovoltinio prietaiso išmatuotos (išsisi-  
nės) ir pagal modelį apskaičiuotos (punktyrinės) voltamperinės charakteristikos  
tamsoje (1 ir 4 linijos), apšvietus jį AM 1.5G spektro šviesa (2 ir 3 linijos) [P3].

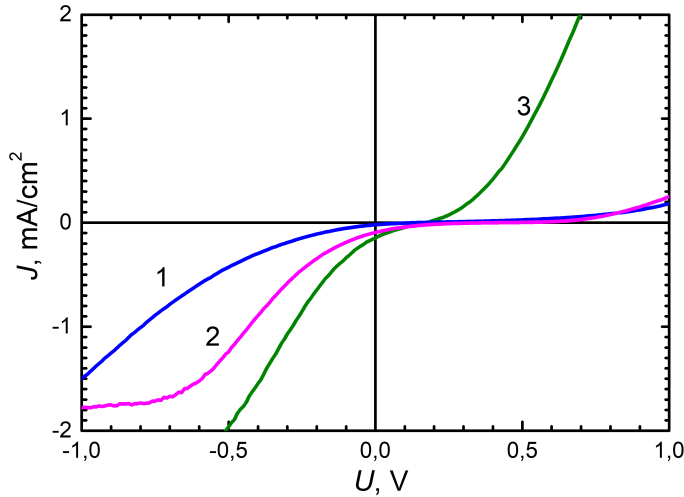
Bandinio charakteristikoms aprašyti buvo naudojamas standarti-  
nis vienos pn sandūros saulės elemento modelis. Kreivei esančiai IV  
ketvirtyje jis aprašomas klasikine Šoklio lygtimis pn sandūrai su pasto-  
viomis nuosekliomis ir šuntuojančiomis varžomis:

$$J = J_0 \left( \exp \left( \frac{q(V + JR_{bal})}{nk_B T} \right) - 1 \right) + \frac{V + JR_{bal}}{R_{unt}} - J_{ph}, \quad (22)$$

čia  $R_{bal}$  ir  $R_{šunt}$  nuosekli ir šunto varžos atitinkamai,  $n$  – idealumo fak-  
torius,  $T$  – temperatūra,  $k_B$  – Boltzmano konstanta,  $J_0$  – tamsinė srovė  
ir  $J_{ph}$  – fotogeneruota srovė. Naudojantis šia formule buvo suskaičiuo-  
ta teorinė priklausomybė, kuri keičiant parametrus buvo sutapatinta su  
eksperimentiškai gautais rezultatais. Gautos kreivės pavaizduotos 49  
paveiksle 3 ir 4 linijomis. Naudojantis šia aproksimacija buvo apskai-  
čiuotos nuosekli  $R_{bal} = 420 \Omega$  ir šuntuojanči  $R_{šunt} = 4200 \Omega$  varžos bei  
diodo idealumo faktorius  $n = 2.7$ .

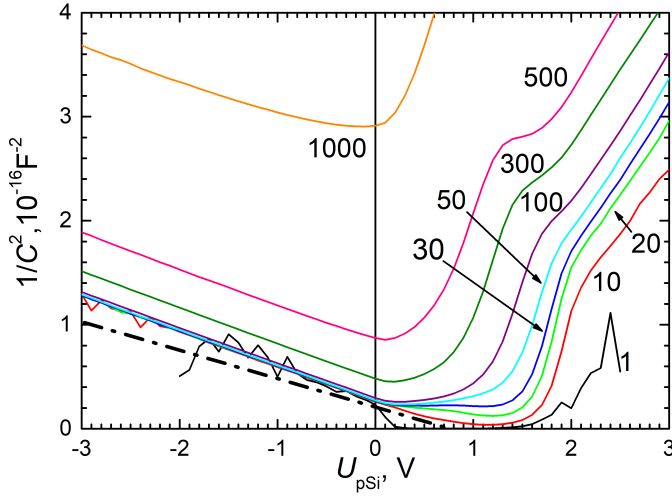


50 pav.: Atraminų bandinio su papildomai suformuotais oksidų sluoksniais skerspjūvio schema: 1 - viršutiniai kontaktai, 2 - MoS<sub>2</sub> sluoksnis, 3 - oksido sluoksnis, 4 - Si, 5 - apatinis kontaktas.



51 pav.: Atraminų bandinių su įterptais oksido sluoksniais voltamperinės charakteristikos 1) su įterptu SiO<sub>2</sub>, 2) su įterptu TiO<sub>2</sub>, 3) atraminis bandinys (be MoS<sub>2</sub> sluoksnio) [P3].

Voltamperinės charakteristikos taip pat buvo išmatuotos atraminiam bandiniams su įterptais oksidų sluoksniais tarp MoS<sub>2</sub> ir Si (50 pav.) bei bandiniams su suformuotais kontaktais tiesiai ant Si paviršiaus. Įterptų oksidų sluoksnis tiek SiO<sub>2</sub>, tiek TiO<sub>x</sub> atveju buvo 1 – 2 nm storio. Bandiniai su įterptais oksidais buvo naudojami patikrinti ar atsakas į šviesą atsiranda būtent dėl MoS<sub>2</sub> ir Si sandūros. Šių struktūrų voltamperinės charakteristikos, juos apšvietus AM 1.5G spektru, pavaizduotos 51 paveiksle. Nors visi trys atraminiai bandiniai pasižymi silpnu fotovoltiniu efektu, jų I–V charakteristikos skiriasi nuo heterosandūrinio bandinio. Tai rodo, kad papildomų sluoksnių įterpimas, kuris neleidžia susiformuoti pn sandūrai, pakeičia elektrinio atsako charakte-



52 pav.: n-MoS<sub>2</sub>/p-Si heterosandūrinio fotovoltinio prietaiso voltfaradinė priklausomybė atvaizduota  $1/C^2$  (V) pavidalu, skaičiai ant grafiko rodo kintamos įtampos kitimo dažnį kHz, matavimai atlikti  $T = 22$  °C temperatūroje [P3].

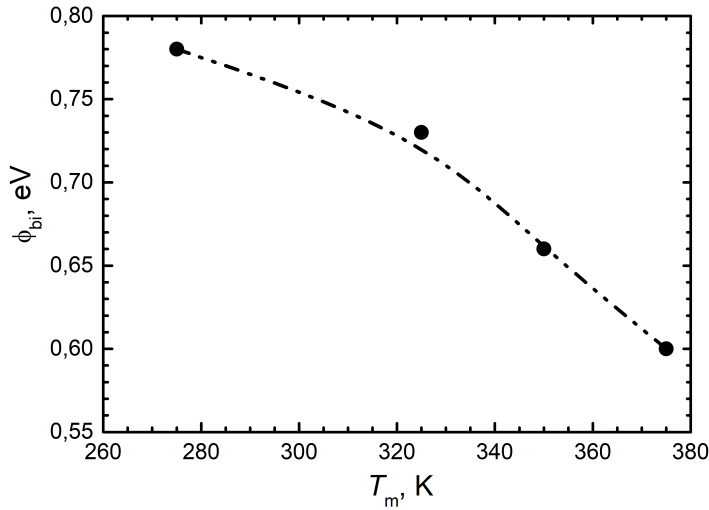
ristikas taip, kad nebelieka pn sandūrai būdingų požymių. Dėl to darome išvadą, kad MoS<sub>2</sub>/Si bandinio atsakas į šviesą gaunamas dėl jame susidariusios pn sandūros.

Išanalizavus p-Si/n-MoS<sub>2</sub> ir bandinių su papildomai įterptais oksidų sluoksniais I–V charakteristikas įrodyta, kad tarp MoS<sub>2</sub> sluoksnio ir Si susiformuoja Van der Waalso jėgomis stabilizuota pn heterosandūra.

### 6.2.2. MoS<sub>2</sub>/p-Si heterosandūros voltfaradinė charakteristika

Susiformavusios sandūros juostinė struktūra buvo pasiūlyta remiantis kvazistatiniais voltfaradinės charakteristikos matavimais. Matavimai buvo atliekami prie skirtingų temperatūrų intervale nuo kambario iki 100 °C, kintamos įtampos dažniui kintant nuo 1 kHz iki 1 MHz.

Sandūrai suformuoti naudojamo p-Si legiravimo laipsnis yra  $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  eilės, o suformuoto MoS<sub>2</sub> sluoksnio krūvininkų tankis yra  $10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  eilės [98]. Perskaičiavus MoS<sub>2</sub> krūvininkų skaičių kaip tūrinei medžiagai jis taptų  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Esant tokioms krūvininkų koncentracijoms Si ir MoS<sub>2</sub> sluoksnyje, prie bandinio pridėjus atbulinės krypties įtampą, nuskurdinto sluoksnio didėjimas turėtų vykti tik į mažiau legiruotą p-Si bazę. Todėl nuskurdintam sluoksnio pločiui apskaičiuoti yra naudojama staigios sandūros (19) lygtis. Nuskurdintos



53 pav.: n-MoS<sub>2</sub>/p-Si heterosandūros barjero aukščio  $\phi_{bi}$  priklausomybė nuo temperatūros [P3].

srities plotis kinta nuo  $W = 1 \mu\text{m}$ , kai išorinės įtampos nėra pridėta iki  $W = 2.2 \mu\text{m}$ , pridėjus  $U_{pSi} = -3 \text{ V}$  išorinę įtampą. Esant šioms sąlygoms ir prie bandinio pridėjus atbulinės krypties išorinę įtampą, talpa bandinyje keisis tik dėl nuskurdintos srities pločio kitimo ir sandūros talpa išreiškiama (20) formule. (20) lygtį galima išreikšti kaip:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(\phi_{bi} - U_{pSi})}{qN\epsilon_m A^2}, \quad (23)$$

kur  $\phi_{bi}$  yra barjero aukštis,  $q$  – elektrono krūvis,  $N$  – krūvininkų kiekis,  $\epsilon_m$  – dielektrinė konstanta,  $A$  – sandūros plotas ir  $U_{pSi}$  – prie Si pridėta įtampa.

Išmatuoti C–V charakteristikų rezultatai pavaizduoti 52 paveiksle  $1 / C^2$  (V) pavidalu. Kaip matome, kai prie p-Si pridėta neigiamą įtampa sandūros talpa kinta tiesiškai. Pratęsę šią tiesę, kol ji kirs absčių ašį, randame barjero aukštį  $\phi_{bi} = 0.78 \text{ eV}$ .

Atliekant voltfaradinės charakteristikos matavimus skirtingose temperatūrose buvo nustatyta barjero aukščio  $\phi_{bi}$  priklausomybė nuo temperatūros pavaizduota 53 paveiksle. Barjero aukštis augant temperatūrai mažėja. Barjero aukščio kitimas atitinka Fermi lygmens kitimą augant temperatūrai. Klasikinė Fermi lygio kitimo išraiška p-tipo puslaidininyje:

$$E_F \sim -k_B T \ln(N/n_i), \quad (24)$$

kurioje  $n_i$  – nuosavoji krūvininkų koncentracija,  $N$  – priemaišų koncentracija,  $k_B$  – Boltzmano konstanta. Augant temperatūrai Fermi lygmuo slenkasi į draustinės juostos tarpo vidurį, to pasekoje pn sandūros barjeras  $\phi_{bi}$  mažėja. Tai rodytų, kad matuojamas barjeras yra atsiradęs būtent dėl pn sandūros, o ne dėl kitų pašalinių veiksnių.

Išanalizavus Si ir MoS<sub>2</sub> heterosandūros C–V charakteristiką T = 22 °C temperatūroje parodyta, kad barjero aukštis elektronams  $\phi_{bi} = 0.78$  eV.

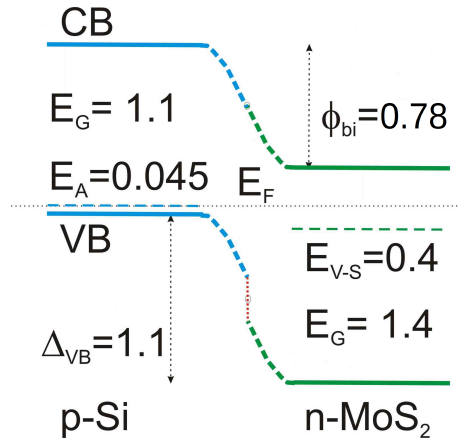
### 6.2.3. MoS<sub>2</sub>/p-Si heterosandūros juostinė diagrama

MoS<sub>2</sub>/p-Si heterosandūros juostinės diagramos sudarymui buvo naudojami duomenys gauti iš bandinio C–V charakteristikų ir iš optinių matavimų [98]. Optiniais metodais nustatytas MoS<sub>2</sub> draustinės juostos tarpas  $E_g$  esant 3 atominiam sluoksniams medžiagos buvo  $\sim 1.4$  eV, bei priemaišinė juosta  $E_{V-S} = 0.4 - 0.5$  eV žemiau laidumo juostos dugno. Tuo tarpu p-tipo Si vertės buvo paimitos iš literatūros:  $E_g = 1.1$  eV ir B akceptorių suformuotas priemaišinis lygmuo  $E_A = 0.045$  eV virš valentinės juostos viršaus. Priemaišinis lygmuo, jei legiravimo laipsnis yra pakankamai didelis, taip pat atitinka Fermi lygmens  $E_F$  padėtį Si kristale. Iš duomenų pateiktų ankstesniame skyriuje žinome, kad šiame darinyje egzistuoja  $\phi_{bi} \approx 0.78$  eV aukščio barjeras elektronams. Laikydami, kad sandūroje defektų kiekis, lyginant su laisvaisiais krūvininkais, yra mažas ir kad ties sandūra nesusidaro krūvininkų inversijos sluoksnis, galime teigti, kad barjero aukštis  $\phi_{bi}$  atitinka laidumo juostų dugnų energinį skirtumą  $\Delta_{CB}$ . Žinant šio barjero aukštį ir draustinių juostų tarpų vertes galima suskaičiuoti skirtumą tarp abiejų medžiagų valentinių juostų viršaus  $\Delta_{VB}$ :

$$\Delta_{VB} = E_{CB(Si)} - \Delta_{CB} - E_{G(MoS_2)} + E_{VB(Si)} = 1.1 \text{ eV}. \quad (25)$$

Žinant visas šias energijas galima suformuoti p-Si ir n-MoS<sub>2</sub> heterosandūros juostinę diagramą pusiausvyrinėmis sąlygomis (54 paveikslas).

Juostinės struktūros modeliu galime paaiškinti nepusiausvyrinių krūvininkų atsiradimą ir pernašą. Krūvininkai gavę energijos, iš krantinčios šviesos fotonų, gali peršokti iš valentinės juostos viršaus į defektinį lygmenį  $E_{V-S}$  susidariusį dėl sieros atomų vakansijų. Tokiu atveju dėl heterosandūros sukurto elektrinio lauko MoS<sub>2</sub> esančios skylės gali dreifuoti į p-Si, o elektronai iš p-Si į n-MoS<sub>2</sub>. Priemaišiniame lygmenyje



54 pav.: n-MoS<sub>2</sub>/p-Si heterosandūros energijų juostinė diagrama [P3].

esantys sužadinti elektronai laidumo juosto dugną gali pasiekti dviem būdais. Paprasčiausiu atveju lokalizuoti elektronai įgauna papildomos šiluminės energijos. Tuomet jie peršoka į laidumo juostos dugną. Kitu, sudėtingesniu, atveju yra galimas nuolatinis elektronų tuneliavimas iš vienos lokalizuotos būsenos į vis tolimesnę. Į laidumo juostą patekę elektronai tuomet nudifunduoja link elektrinio kontakto ir per išorinę grandinę pradeda tekėti elektros srovė.

### 6.3. TECHNOLOGIJOS SĄLYGŲ ĮTAKA SANDŪROS CHARAKTERISTIKOMS

Užauginto MoS<sub>2</sub> sluoksnio įtakai šviesos sugerčiai ir nepusiausvyrinių krūvininkų generacijai įvertinti, buvo atlikti šviesos sugerties ir sandūros elektrinio atsako priklausomybės nuo apšvietimui naudojamo bangos ilgio eksperimentai.

#### 6.3.1. MoS<sub>2</sub> sluoksnio atspindys ir absorbcija

Šviesos sugertis MoS<sub>2</sub> sluoksnyje buvo įvertinta išmatavus jos atspindį nuo bandinio ir palyginus jį su atraminės Si plokštelės atspindžiu. Matavimai vyko  $\lambda = 250 \text{ nm} - 1250 \text{ nm}$  bangų ilgio diapazone. Kadangi atspindys nuo bandinio buvo matuojamas pabaigus visus technologinius žingsnius šviesos spindulys buvo fokusuojamas į paviršiaus sritį tarp viršutinių metalinių kontaktų. 55 paveiksle pavaizduotos šios priklausomybės, 1 linija vaizduoja atspindį išmatuotą nuo n-MoS<sub>2</sub>/p-Si bandinio

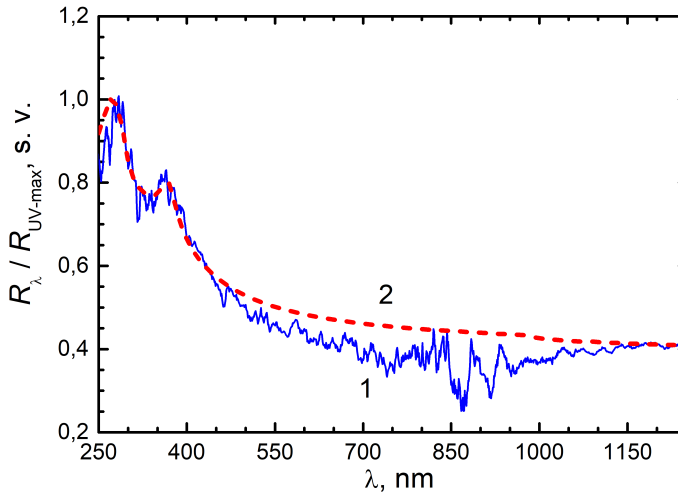
paviršiaus, 2 – nuo Si paviršiaus. Abi atspindžio priklausomybės buvo sunormuotos į didžiausią atspindžio vertę  $R_{UV-max}$ , kurios bangos ilgis abiem atvejais buvo  $\lambda = 290$  nm. Taip pat reikėtų paminėti, kad dėl aiškumo atspindžio kreivės triukšmas nuo Si paviršiaus buvo nufiltruotas, naudojant standartinius skaitmeninius filtrus.

Iš 55 pav. pateiktų atspindžių matyti, kad atspindys bandiniuose su suformuotu  $MoS_2$  sluoksniu yra mažesnis už atspindį nuo švaraus Si  $\lambda = 450$  nm – 1150 nm bangų ilgio intervale. Šis skirtumas atsiranda dėl papildomos šviesos sugerties 2 – 4 sluoknių molibdeno disulfide. Taip pat reikėtų pastebėti, kad viršutinis elektrinis kontaktas šiems matavimams įtakos neturėjo, nes Au atspindys stipriai išauga ties maždaug 600 nm ir veikia kaip idealus veidrodis  $\lambda > 800$  nm.

Atlikus šviesos atspindžio eksperimentus nuo  $MoS_2/Si$  heterosandūrinio bandinio gauta, kad  $MoS_2$  sluoksnis šviesą sugeria  $\lambda = 450$  nm – 1150 nm bangų ilgio intervale.

### 6.3.3. $MoS_2/p-Si$ elemento atsako į šviesą priklausomybė nuo bangos ilgio

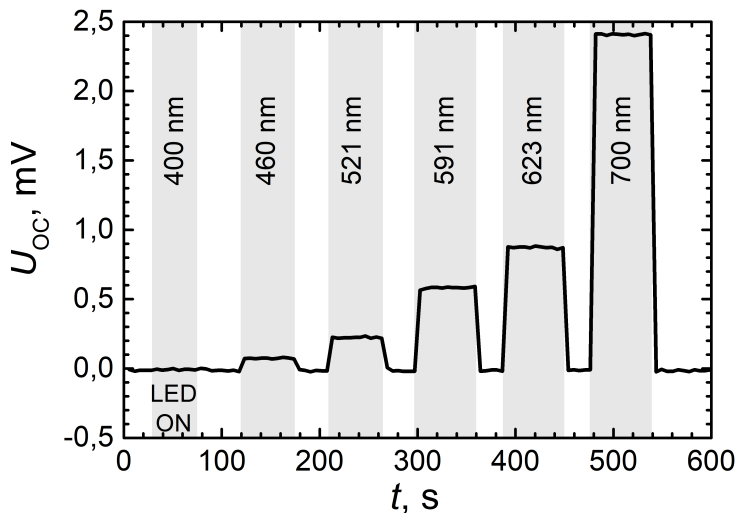
$MoS_2/p-Si$  heterosandūrinio elemento atsakas į skirtingus bangos ilgius buvo tiriamas apšviečiant bandinį skirtingų bangos ilgių šviestukais. Šviestukų bangos ilgiai buvo  $\lambda = 400 - 700$  nm intervale jų visų



55 pav.: Šviesos atspindys nuo  $n-MoS_2/p-Si$  bandinio (1 linija) ir atspindys nuo Si paviršiaus (2 linija) [P3].

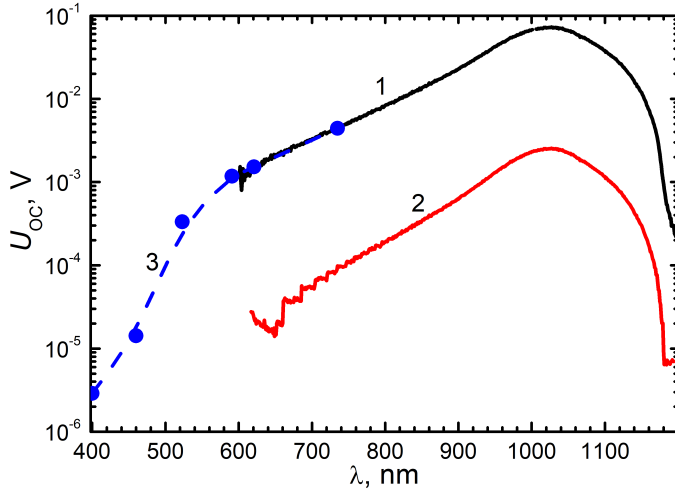
optinė galia buvo nustatyta apie  $P_{\text{opt}} = 10 \mu\text{W}$ . Matavimo metu buvo stebima heterosandūros atviros grandinės įtampos priklausomybė nuo apšvietimo.

Heterosandūros atviros grandinės įtampos  $U_{\text{OC}}$  priklausomybė nuo bangos ilgio pavaizduota 56 paveiksle. Esant  $\lambda = 400 \text{ nm}$  bangos ilgio apšvietimui, bandinys elektrinio atsako neturi. Atsakas atsiranda padidinus apšvietimo bangos ilgį iki  $\lambda = 460 \text{ nm}$ . Atsakas toliau auga didinat  $\lambda$ . Matavimams virš  $\lambda = 600 \text{ nm}$  bangos ilgio buvo naudojamas apšvietimas iš monochromatoriaus. pn sandūros trumpo jungimo įtampos  $U_{\text{OC}}$  atsako priklausomybė nuo bangos ilgio  $\lambda$  pavaizduota 57 paveiksle. Šiame paveiksle pavaizduoti rezultatai buvo gauti naudojant du šviesos šaltinius. Taškais atvaizduoja signalus, išmatuotus bandinį apšviečiant šviestukais, o linija – spektrometro spinduliu. Kadangi monochromatoriaus išduodama optinė galia ( $P_{\text{opt}} = 470 \mu\text{W}$  ir  $2.5 \mu\text{W}$ ) ir šviestukų apšvietimo galia skiriasi, norint apjungti šiuos matavimus reikia įsitikinti, kad atsako spektrinė priklausomybė kinta tiesiškai nuo apšvietimo galios. 58 paveiksle pavaizduotas atsako  $U_{\text{OC}}$  spektrinės priklausomybės, išmatuotos dviem ribiniais atvejais, kurie skiriasi apšvietimo intensyvumu. Abi pavaizduotos spektrinės priklausomybės yra sunormuotos į maksimalią atsako vertę  $U_{\text{OCm}}$ . Ši vertė abiem atvejais buvo ties  $\lambda = 1024 \text{ nm}$ . Kaip matyti sunormuotos atsako vertės, esant

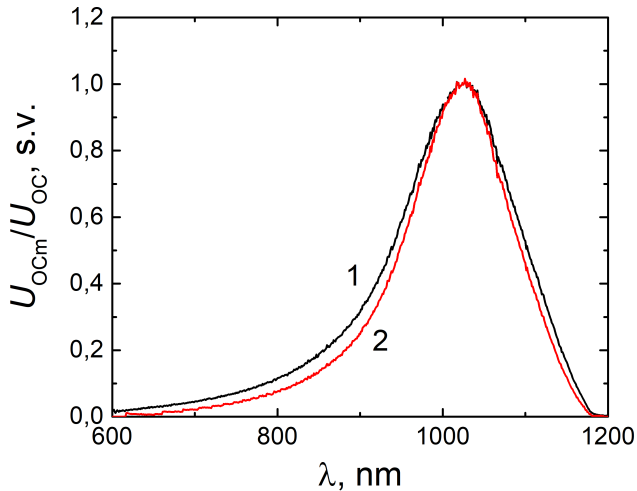


56 pav.: n-MoS<sub>2</sub>/p-Si heterosandūrinio fotovoltinio prietaiso atviros grandinės įtampos  $U_{\text{OC}}$  priklausomybė nuo apšvietimui naudojamą bangos ilgio [P3].

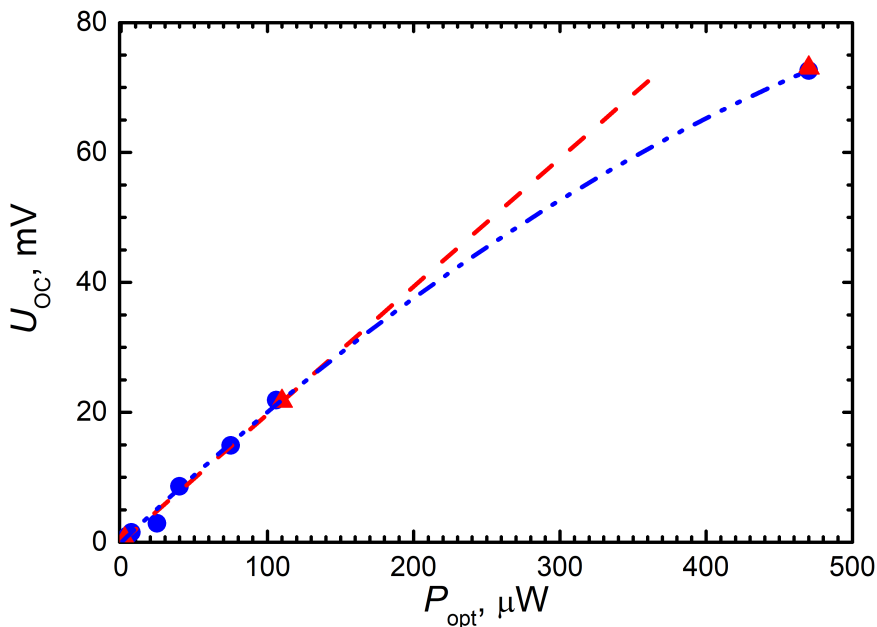




57 pav.: n-MoS<sub>2</sub>/p-Si heterosandūrinio fotovoltinio prietaiso atviros grandinės įtampos  $U_{OC}$  atsakas į šviesą  $\lambda = 400 - 1200$  nm bangų ruože. Išsistinės linijos išmatuotos apšviečiant bandinį monochromatoriumi naudojant skirtingas optines galias:  $470 \mu\text{W}$  juoda linija,  $2.5 \mu\text{W}$  raudona linija, mėlyni taškai išmatuotos vertės naudojant LED apšvietimą[P3].



58 pav.: n-MoS<sub>2</sub>/p-Si heterosandūrinio prietaiso sunormuoto atsako priklausomybė nuo bangos ilgio  $\lambda$  esant 1 –  $P_{opt} = 470 \mu\text{W}$  ir 2 –  $P_{opt} = 2.5 \mu\text{W}$  optiniai apšvietimo galiai [P3].



59 pav.: n-MoS<sub>2</sub>/p-Si heterosandūrinio fotovoltinio prietaiso atviros grandinės įtampos  $U_{OC}$  priklausomybė nuo apšvietimui naudojamos optinės galios  $P_{opt}$  ties  $\lambda = 1024$  nm [P3].

skirtingiems apšvietimo galioms, visame tirtame bangų ruože sutampa. Tai įrodo, kad atsako pokytis dėl apšvietimo intensyvumo nepriklauso nuo bangos ilgio ir yra apsimuojamas vienodu koeficientu, kuris susieja atsako signalą su apšvietimo intensyvumu. Naudojantis šiuo koeficientu, atsakai gaunami apšvietus bandinį šviestukais buvo sutapatinti su rezultatais gautais naudojant spektrometrą.

Siekiant rasti pagaminto fotovoltinio elemento jautrį, bandinio atsakas buvo matuojamas prie skirtingų apšvietimo galių. Kadangi atsako spektras nekinta nuo galios, visi matavimai buvo atliekami ties atsako maksimumu ( $\lambda = 1024$  nm). 59 paveiksle pavaizduota ši priklausomybė. Raudoni ir mėlyni taškai grafike vaizduoja išmatuotas priklausomybes atliktas prieš ir po temperatūrinių matavimų, kurie aptariami 6.2.2. skyriuje. Tuo tarpu punktyrinės linijos atitinka šių taškų aproksimaciją gautą pritaikius tiesinę (raudona linija) ir kvadratinę lygtį (mėlyna linija). Matome, kad kai optinės galios  $P_{opt} < 120 \mu W$  heterosandūros atviros grandinės įtampa auga tiesiškai su optine galia ir gali būti

aprašoma paprasta tiesės lygtimi:

$$U_{OC} = a_1 + b_1 \times P_{opt}. \quad (26)$$

Tačiau toliau didinant galią ši lygtis pradeda nebegaliooti. Matome, kad ties  $P_{opt} = 470 \mu\text{W}$  fotovoltinio elemento atviros grandinės įtampa  $U_{OC}$  yra mažesnė, nei būtų galima tikėtis esant tiesinei priklausomybei. Kaip matome iš mėlynos punktyrinės linijos 59 paveiksle, išmatuotus taškus ties  $P_{opt} = 470 \mu\text{W}$  ir taškus esančius tiesinėje kitimo dalyje galima aprašyti paprasčiausia kvadratine lygtimi:

$$U_{OC} = a_2 + b_2 \times P_{opt} + c_2 \times P_{opt}^2. \quad (27)$$

Papildomai atsiradusio kvadratinio nario prigimtis nėra aiški, ir galėtų būti susijusi su šviesos sugertimi Si. Ši lygtis iki maždaug  $P_{opt} < 200 \mu\text{W}$  atitinka tiesinę priklausomybę. (27) formulės geriausias atitikimas išmatuotiems taškams buvo kai konstantos  $b_2$  vertė buvo lygi  $210 \text{ V W}^{-1}$ . Kadangi detektoriaus jautris yra  $S_{optW} = \Delta U_{OC} / \Delta P_{opt}$  jis atitinka  $b_2$  konstantą ir yra apie  $210 \text{ V W}^{-1}$ .

Ištirus  $\text{MoS}_2/\text{Si}$  heterosandūrinio fotodetektoriaus spektrinį atsaką ir palyginus jį su atspindžio spektru parodyta, kad fotodetektoriaus atsakas atsiranda dėl  $\text{MoS}_2$  sluoksnyje generuojamų krūvininkų.

Ištirus  $\text{MoS}_2/\text{Si}$  fotodetektoriaus atsako maksimumo priklausomybę nuo apšvietimo galios suskaičiuotas detektoriaus jautris  $S = 210 \text{ V W}^{-1}$ .

#### 6.4. Skyriaus apibendrinimas ir išvados

1. Atliekant bandinio su suformuota heterosandūra Ramano spektroskopijos matavimus iš skirtumo tarp smailių  $A'_1$  ir  $E'_{2g}$  padėčių buvo nustatyta, kad suformuoto  $\text{MoS}_2$  sluoksnio storis buvo 3 – 4 atominės plokštumos storio.
2. Atliekant  $\text{MoS}_2$  sluoksnio Ramano spektroskopijos matavimus suformuotame sluoksnyje nustatyta, kad  $\text{MoS}_2$  sluoksnyje  $\text{MoO}_2$  ir  $\text{MoO}_3$  nėra.
3. Ištirus užauginto  $\text{MoS}_2$  sluoksnio topografiją nustatyta, kad suformuotas sluoksnis yra tolygus per visą paviršių.

4. Remiantis AFM fazinio paviršiaus atvaizdo tyrimu gauta, kad MoS<sub>2</sub> sluoksnio sudėtis lokaliuose zonose skiriasi.
5. Išanalizavus p-Si/n-MoS<sub>2</sub> ir bandinių su papildomai įterptais oksidų sluoksniais I–V charakteristikas įrodyta, kad tarp MoS<sub>2</sub> sluoksnio ir Si susiformuoja Van der Waalso jėgomis stabilizuota pn heterosandūra.
6. Išanalizavus Si ir MoS<sub>2</sub> heterosandūros C–V charakteristiką T = 22 °C temperatūroje parodyta, kad barjero aukštis elektronams  $\phi_{bi} = 0.78$  eV.
7. Atlikus šviesos atspindžio eksperimentus nuo MoS<sub>2</sub>/Si heterosandūrinio bandinio gauta, kad MoS<sub>2</sub> sluoksnis šviesą sugeria  $\lambda = 450$  nm – 1150 nm bangų ilgio intervale.
8. Ištyrus MoS<sub>2</sub>/Si heterosandūrinio fotodetektoriaus spektrinį atsaką ir palyginus jį su atspindžio spektru parodyta, kad fotodetektoriaus atsakas atsiranda dėl MoS<sub>2</sub> sluoksnyje generuojamų krūvininkų.
9. Ištyrus MoS<sub>2</sub>/Si fotodetektoriaus atsako maksimumo priklausomybę nuo apšvietimo galios suskaičiuotas detektoriaus jautris  $S = 210$  V W<sup>-1</sup>.

Remiantis šiomis išvadomis buvo suformuotas trečiasis ir ketvirtasis ginamieji teiginiai:

3. Tiesiogiai auginant molibdeno disulfidą ant silicio yra suformuojama van der Valso tipo heterosandūra, kurios atsaką į šviesos poveikį lemia disulfido sluoksnyje, pasižymintame dvimatės medžiagos savybėmis, sužadunami nepusiausvyriniai krūvininkai.

4. Vidinio fotovoltinio šaltinio maitinamas artimosios infraraudonosios srities detektorius, kurio tiesinio elektrinio atsako spinduliuotės optinei galiai jautris gali viršyti 210 V/W, yra pagaminamas iš heterosandūros tarp silicio ir molibdeno disulfido sluoksnio, pasižymintio dvimatės medžiagos savybėmis.

## 7. PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS

1. Naudojant aukščių pasiskirstymo histogramas, sudaryta metodika, leidžianti kiekybiškai įvertinti bandinio paviršiuje suformuotus darinius. Įvestas santykinio gylio parametras  $\delta_S$  aprašo paviršiaus tekstūravimo tipą:  $\delta_S \approx 0$  – paviršių dominuoja pavienės duobės,  $\delta_S \approx 1$  – paviršių dominuoja pavienės kalvos,  $\delta_S \approx 0.5$  – paviršiuje yra ir duobių ir kalvų (paviršius šiurkštus).
2. Naudojant santykinio gylio metodiką buvo rasti skirtingų paviršinių darinių susidarymo režiai. Bandinio paviršius yra padengiamas pavienėmis atvirkštinėmis piramidėmis santykiniam gyliui esant  $\delta_S < 0.2$ , kai naudojamo vario jonų milinė koncentracija neviršija  $C = 0.002$  mol/L. Tuo tarpu viršutinė riba, kai visas paviršius tampa tekstūruotas įprastinėmis piramidėmis pasiekama esant  $\delta_S > 0.5$ . Ši riba pasiekama  $\text{Cu}^{2+}$  molinei koncentracijai tirpale padidėjus iki  $C = 0.008$  mol/L.
3. Tiriant šviesos atspindžio priklausomybę nuo bandinių, tekstūruotų naudojant ęsdiklį su skirtingais  $\text{Cu}^{2+}$  kiekiais, buvo parodyta, kad mažiausiu vidutiniu atspindžiu  $\lambda = 400$  nm – 1100 nm bangų ruože pasižymi bandiniai suformuoti naudojant  $C = 0.008$  mol/L  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracijos tirpalą.
4. Tiriant ęsdinto padėklo paviršiaus cheminę sudėtį buvo gauta, kad bandinių paviršiuje atsiranda vario dalelių sankaupos tirpale esant net ir mažam  $\text{Cu}^{2+}$  kiekiui. Augant  $\text{Cu}^{2+}$  kiekiui sankaupų dydis taip pat auga, tačiau jos įtakos šviesos atspindžio spektrams  $\lambda = 400$  nm - 1100 nm banguo ruože neturi.
5. Tiriant Si ęsdinimo, po metaline danga, greičio priklausomybę nuo metalinės juostelės pločio parodyta, kad dominuojantis medžiagos pernašos mechanizmas yra medžiagų difuzija per metalinį sluoksnį, o medžiagos pernaša pro Si ir Ni tarpsluoksnį yra efektyvi tik kelių šimtų nanometrų atstumu.
6. Atliekant ęsdinimo greičio priklausomybės nuo Ni sluoksnio storio eksperimentus buvo parodyta, kad ęsdinimo greitis auga didėjant Ni sluoksnio storiui.

7. Išmatavus šviesos atspindžio priklausomybės nuo ėsdiklio sudėties  $\rho$  ir ėsdinimo laiko  $t$  buvo gauta, kad nepriklausomai nuo ėsdiklio sudėties mažiausi atspindžiai gaunami bandinius ėsdinant  $t = 5$  min. – 10 min. Minimalus atspindys buvo gautas Si ėsdinant  $\rho = 9$  % ėsdikliu  $t = 10$  min. tuomet mažiausias atspindys pasieka  $R_{min} \approx 0.4$  % ties  $\lambda = 862$  nm.
8. Nikeliu inicijuotu ėsdinimu ėsdinant 80 mm diametro Si plokštelę buvo įrodyta, kad šiuo metodu galima suformuoti tolygų antirefleksinį sluoksnį ant didelio ploto bandinių. Atspindžio skirtumas nuo tokios plokštelės skirtingų dalių yra  $R < 1$  %.
9. Lyginant saulės elementus suformuotus su skirtingais antirefleksiniais sluoksniais gauta, kad Ni inicijuotas ėsdinimu suformuotas atspindį mažinantį sluoksnis yra efektyvi atspindžio mažinimo priemonė ir gali būti naudojama fotovoltaikoje.
10. Atliekant bandinio su suformuota heterosandūra Ramano spektroskopijos matavimus iš skirtumo tarp smailių  $A'_1$  ir  $E'_{2g}$  padėčių buvo nustatyta, kad suformuoto  $\text{MoS}_2$  sluoksnio storis buvo 3 – 4 atominės plokštumos storio.
11. Atliekant  $\text{MoS}_2$  sluoksnio Ramano spektroskopijos matavimus suformuotame sluoksnyje nustatyta, kad  $\text{MoS}_2$  sluoksnyje  $\text{MoO}_2$  ir  $\text{MoO}_3$  nėra.
12. Ištyrus užauginto  $\text{MoS}_2$  sluoksnio topografiją nustatyta, kad suformuotas sluoksnis yra tolygus per visą paviršių.
13. Remiantis AFM fazinio paviršiaus atvaizdo tyrimu gauta, kad  $\text{MoS}_2$  sluoksnio sudėtis lokaliuose zonose skiriasi.
14. Išanalizavus p-Si/n- $\text{MoS}_2$  ir bandinių su papildomai įterptais oksidų sluoksniais I–V charakteristikas įrodyta, kad tarp  $\text{MoS}_2$  sluoksnio ir Si susiformuoja Van der Waalso jėgomis stabilizuota pn heterosandūra.
15. Išanalizavus Si ir  $\text{MoS}_2$  heterosandūros C–V charakteristiką parodyta barjero aukštis elektronams  $\phi_{bi} = 0.78$  eV.

16. Atlikus šviesos atspindžio eksperimentus nuo MoS<sub>2</sub>/Si heterosandūrinio bandinio gauta, kad MoS<sub>2</sub> sluoksnis šviesą sugeria  $\lambda = 450 \text{ nm}$  –  $1150 \text{ nm}$  bangų ilgio intervale.
17. Ištyrus MoS<sub>2</sub>/Si heterosandūrinio fotodetektoriaus spektrinį atsaką ir palyginus jį su atspindžio spektru parodyta, kad fotodetektoriaus atsakas atsiranda dėl MoS<sub>2</sub> sluoksnyje generuojamų krūvininkų.
18. Ištyrus MoS<sub>2</sub>/Si fotodetektoriaus atsako maksimumo priklausomybę nuo apšvietimo galios suskaičiuotas detektoriaus jautris  $S = 210 \text{ V W}^{-1}$ .

## 8. SUMMARY

### 8.1. INTRODUCTION

In the last decade, research and development of photovoltaic based devices were greatly stimulated by attractive possibilities to solve practical problems, mostly related to the development of renewable energy. Silicon is still one of the most popular materials for these devices due to cheapness, simple production, well understood and widely used chemical and semiconductor technology and its non-toxicity. These facts are obviously seen in the industrial production in solar energy sector, where as much as 90% of all solar cells are made from Si [1]. However, as energy demand grows, Si technologies are still being developed to extract as much energy as possible from smaller space required for installation of the dedicated systems. It was already recognized that advantageous systems can be based on self-powering concept that is acceptable for the development of various microelectromechanical systems (MEMS) or autonomous integrated sensor systems. Due to their acceptability for integration into portable devices, highly focused efforts are made to make their sizes as small as possible [2]. As a result, these systems need to be connected to efficient energy sources, low-energy or self-powered sensors and communication devices. Ideally, all these devices have to be formed on a single semiconductor wafer.

Electrical current generated by a photovoltaic device depends on the amount of light absorbed by it. Therefore, light reflection from these devices is undesirable. To reduce it, anti-reflective layers are used, which can be formed on the surface by diverse methods. Texturing of the surface by producing the coatings with various micro- and nano-structures can ideally lead to the antireflective layer that is known as black silicon. The reflection from surface of the black silicon in the visible wavelengths is less than 1 % [3]. The main disadvantage of forming such a layer is the cost. Black silicon can be formed in at least two ways. The first is based on the induction plasma activated reactive ion etching (ICP-RIE). The second is by metal assisted chemical etching. The formation of black silicon layer by ICP-RIE method requires expensive equipment. It also limits the number of wafers that can be textured simultaneously. If metal assisted chemical etching is used to form the anti-reflective coating, the Si surface must be coated with precious metals. Although



low-cost surface coating methods exist, the use of these metals increases the cost of the process. Recently it has been shown that it is possible to substitute noble metals with a cheaper alternative, for example copper, as in [4]. A modified metal assisted etching technique was also demonstrated, in which metal particles are deposited directly from the etchant [5]. The discovery of these methods made it possible to reduce the cost of the black silicon production process. However, there are still not enough studies linking the technological parameters of this process, such as the etching time, the concentration of etchant components and the amount of copper used, with the resulting surface structures and light reflection characteristics of the surface. The relationship between these parameters and the possibility of substituting precious metals by another cheaper metal, nickel, was investigated in the first part of this present thesis.

Various measurement systems are based on the interaction between light and target material. As a result, accurate and fast acting photodetectors were developed for applications as an essential part of such systems. Since the detection characteristics of diverse photodetectors can be intentionally modified in sufficiently large intervals, their applications are also wide. Depending on the detected light wavelength, detectors can have practical applications in environmental pollution tracing, gas identification, fibre-optic communications, medical diagnostics, military industry, space exploration or even meteorology.

Recently, photodetectors based on two-dimensional (2D) materials have attracted a lot of attention. This interest has been stimulated by the unique electrical properties of 2D materials [6], the possibility to vary the band gap [7], and the sufficiently high light absorption [8]. Another advantage of using 2D materials is their compatibility with flexible substrates [9], that allows the integration of this type of sensors into wearable electronics. Like 2D materials themselves, detectors based on them are quite a new topic. Therefore, not much is known about their working mechanisms and production technology principles. This lack of knowledge has led to the fabrication and investigation of the 2D MoS<sub>2</sub> and Si heterojunction photodetector discussed in the second part of this thesis. In addition, two-dimensional material coatings are expected to be easily adapted to deeply textured surfaces, thus combining the advantages of both technologies for photovoltaic devices over those currently

available on the market.

### 8.1.1. Aim of the research

To develop approaches and methods acceptable for intentional modification of silicon surfaces based on deep etching and nanometre thick coatings, investigate their properties and dependencies of the specific parameters on technological variables and verify the possibilities to intentionally change electrical and optical characteristics of silicon based devices functioning because of the photovoltaic effect.

### 8.1.2. Tasks for this work

1. To investigate the properties of deeply textured silicon surface and to describe relationships between characteristics and technological parameters when metal assisted chemical etching method is modified by substituting noble metals with other metals acceptable to form catalytic nanoparticles, that result in the directional etching and the key mechanisms of the related process.

2. To investigate applicability of metal assisted chemical etching for texturing large areas of silicon surfaces dimensions of that are comparable with the substrates used in commercial device fabrication and to investigate influence of technological parameters on properties of these surfaces.

3. To create surface structures that can be accepted being analogous to the pn heterojunctions in the bulk semiconductors but fabricated by deposition of the two-dimensional material films on monocrystalline silicon and to investigate their characteristics and dependencies on technological parameters and surface properties.

4. To develop a laboratory model of photovoltaic light detector based on heterojunction between silicon and 2D material and to investigate its characteristics.

### 8.1.3. Scientific novelty

For the first time it was presented detailed quantitative description of the relationship between characteristics of structures and the processes of one step copper assisted chemical etching of Si surface is dependent on copper amount in etching solution. It was disclosed that

light reflection from these structures has a minimum when surface transition from being textured by inverse pyramids to being textured by normal pyramids.

Based on original results it was demonstrated for the first time that nanoporous Ni layer is suitable catalytic material to form large area black silicon layer by metal assisted chemical etching.

Hybrid heterojunction between Si and 2D MoS<sub>2</sub> fabricated by original technology based on an approach when MoS<sub>2</sub> layers are formed by CVD technique acceptable to sulfurise the film of sputtered metal precursor. This junction was functioning as a photodetector.

#### 8.1.4. Statements to defence

1. Noble metal nanoparticles can be substituted by copper catalyst without changing mechanisms of metal assisted chemical etching in the one step process of surface texturing by the pyramid like structures with predictable reduction of the optical reflection.

2. Black silicon-like surface layer can be formed on silicon substrate of very large dimensions by metal assisted chemical etching when noble metals nanoparticles are substituted by special structure of continuous ultra-thin nickel layer.

3. Direct synthesis of the molybdenum disulfide films with the properties of two dimensional material sheets on the crystalline silicone is acceptable to produce the heterojunction characteristics of that are determined by electrical and optical processes in disulfide layer.

4. Self powered fotovoltaic effect driven near infrared detector with a linear electrical response to the optical power sensitivity of more than 210 V/W is formed based on heterojunction between silicon and two-dimensional molybdenum disulfide layer.

## 8.2. EXPERIMENTAL

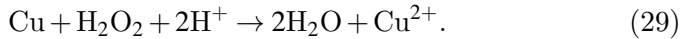
### 8.2.1. One step copper assisted chemical etching

Cleaned Si substrates were immersed into HF, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O solution. Cu ions are reduced at silicon surface and fall out as nanoparticles. At the same time Cu nanoparticles on the surface of silicon can be oxidized and dissolved back into solution. These transition

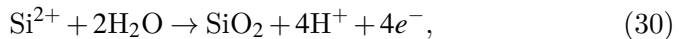
Table 4: Etchants used in copper assisted chemical etching experiments

| Cu <sup>2+</sup> ,<br>mol/L | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>+ 3H <sub>2</sub> O, g | HF (48%),<br>ml | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ml | H <sub>2</sub> O, ml |
|-----------------------------|---|-----------------|------------------------------------|----------------------|
| 0.002                       | 0.1   | 2               | 1.5                                | 50                   |
| 0.008                       | 0.4   | 2               | 1.5                                | 50                   |
| 0.008                       | 0.4   | 2.5             | 1.5                                | 50                   |
| 0.014                       | 0.7   | 2               | 1.5                                | 50                   |
| 0.02                        | 1   | 2               | 1.5                                | 50                   |
| 0.027                       | 1.4   | 1.9             | 1.4                                | 50                   |
| 0.04                        | 2   | 1.9             | 1.4                                | 50                   |

are described by following equations [5]:



Once the nanoparticle is formed it starts to work as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction catalyst. Electrons needed for this process are taken from Si due to larger Cu electronegativity. In order to not change silicon etching mechanism we consider the loss of electrons as hole injection. When the additional holes are injected into silicon substrate, Si can be oxidized and/or etched away. These processes are described by following formulas [44, 46, 50]:



Since hole injection stimulates the process of the Si etching only the area underneath Cu nanoparticle is affected by this process.

Etching experiments were carried out in solutions with different Cu ions concentrations. Concentrations were changed by adding diverse amount of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O to the etching solution and keeping other components relatively the same. Amount of copper salts added to the solutions, Cu ions concentrations and amount of other components added to etchants are displayed in table 4. Etching took place at 40 °C in an ultrasonic bath. The use of an ultrasonic bath helps to remove the reaction products from the etched substrate during the chemical process.

These products, mainly H<sub>2</sub> gas, accumulate on the etching surface, forming bubbles through which the etchant cannot access to the Si surface. The duration of the etching process was 15 minutes. At the end of the process, the samples were rinsed with deionized water and immersed in nitric acid for one minute to remove copper residues.

### 8.2.2. Nickel assisted chemical etching

Large area black silicon layer formation was carried out by two step metal assisted chemical etching. The first step consisted of formation of thin Ni layer. Si wafers were cleaned using standard RCA method after which they were additionally clean by Ar ion flux. Once wafers were clean DC magnetron sputtering was used to deposit 10 nm, 20 nm, 40 nm and 80 nm thick Ni layers. The second step was etching of Si in HF, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O solution.

Etching solutions with different concentrations of active components were used in the etching experiments. Concentrations of these components were described using  $\rho$  parameter which is defined as:

$$\rho = \frac{C(\text{HF})}{C(\text{HF}) + C(\text{H}_2\text{O}_2)} \times 100\%. \quad (32)$$

Etching solutions were made in a way to fit one of three  $\rho$  value interval. The first interval was  $\rho < 20\%$  and it was used to test etching when HF concentration is small compared to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration. The second interval  $80\% > \rho > 20\%$  when the amount of active components are relatively the same. And the third one then  $\rho > 80\%$  when HF makes

Table 5: Etchans used in nickel assisted chemical etching experiments

| V(H <sub>2</sub> O), ml | V(HF), ml | V(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), ml | $\rho$ , % |
|-------------------------|-----------|---------------------------------------|------------|
| 10                      | 8         | 1                                     | 93         |
| 10                      | 3         | 1                                     | 80         |
| 10                      | 1         | 1                                     | 72         |
| 10                      | 8         | 8                                     | 59         |
| 10                      | 4         | 8                                     | 47         |
| 10                      | 1         | 4                                     | 21         |
| 13                      | 1         | 8                                     | 14         |
| 17                      | 1         | 12                                    | 9          |

up the largest part of etchant. The exact amounts of used materials are shown in table 5. Etching process took 1 min., 3 min., 5 min., 10 min., or 20 min. depending on the sample. After etching process was complete the samples were rinsed in deionized water and submerged into nitric acid solution to remove Ni layer.

### 8.2.3. Formation of MoS<sub>2</sub>/Si photodetector

MoS<sub>2</sub> layers were formed on p-type 1 – 5 Ω·cm Si wafer. Samples at the beginning were cleaned by standard RCA method and Ar ion bombardment. 2 – 3 MoS<sub>2</sub> layers were formed on top of cleaned Si substrate using two step process. Thin layer of metal Mo precursor was sputtered on Si samples using DC magnetron sputtering. The thickness of this layer was chosen considering [98] work where relationship between Mo precursors thickness and number of MoS<sub>2</sub> layers are described. Based on this publication Mo thickness in our experiments was  $d \sim 1.6$  nm. Once Mo layer was formed its sulfation was preformed in two temperature zone tube furnace. Crucible with S powder was placed in the low temperature zone while samples were placed in the higher temperature zone. Temperature in the high zone was raised to 650 °C at 15 °C·min rate. Once the temperature reached its maximum it was held there for 10 minutes after which furnace is left to cool naturally. Ar/H<sub>2</sub> gas mixture was used as the carrier gases for S vapors. Constant gas flow of 200 l h<sup>-1</sup> was used during the whole process.

Once the formation MoS<sub>2</sub> layers was completed top and bottom metal contacts were formed. The top contact was arranged as two layer structure  $d = 40$  nm Ti layer sputtered using HiPIMS method and  $d = 100$  nm Au sputtered using RF magnetron sputtering. The bottom contact was deposited using thermal evaporation method and consisted of  $d = 5$  nm Cr underlayer and  $d = 250$  nm Ag layer.

## 8.3. DEVELOPMENT AND APPLICATION OF SILICON DEEP TEXTURING METHOD

### 8.3.1. Influence of etching conditions on surface structure

Texturing Si by copper assisted chemical etching results in pyramidal structures formation on Si surface. Depending on the copper concentration in the solution, the pyramids can be of two types: conventional,

with apex of the pyramid pointing upwards from the sample surface, and reverse, where the apex is directed from the surface deep into the sample. At low concentrations of  $\text{Cu}^{2+}$  in etching solution Si surface becomes textured with individual inverted pyramids. These pyramids have an average base length of 2-4  $\mu\text{m}$  and a depth of about 3-4 $\mu\text{m}$ . Increasing copper ion concentration in the solution changes formed structures. In this case the entire surface is covered by interlocking pyramids.

This transition with increasing  $\text{Cu}^{2+}$  concentration can be explained by the overlapping of the walls of the inverted pyramids. At low  $\text{Cu}^{2+}$  in solution, individual inverted pyramids are formed at the surface separated by large distances relative to the area of the pyramids. As the ion concentration in the solution increases the average distance between the formed inverted pyramids decreases due to the increased density of structures. Eventually etched pits begin to overlap with each other. As the slopes overlap the flat parts of the surface disappear and structures begins to resemble a conventional pyramid. In order to find the boundary at which this transition occurs the relative depth ( $\delta_S$ ) parameter that quantifies the surface was introduced.

The relative depth is obtained from topography measurements. Since the pyramidal structures were formed by etching the heights of the etched structures ( $h_{\text{struk.}}$ ) can be calculated by measuring the difference between the highest and the lowest measured points. Trying to statistically estimate the distribution of heights on the surface of the sample, we see that deep pits and high peaks are quite rare. Figure 60b shows a typical height distribution of the sample topography. It clearly shows that the most recurrent surface height is on the pit slopes. We will refer to this most frequently recurring height as the most probable plane. The position of the most probable plane ( $h_{\text{plokš.}}$ ) is defined as the difference between the highest/lowest point of the structure and the height of the most probable plane. The relative depth of this plane is then equal to:

$$\delta_S = \frac{h_{\text{plokš.}}}{h_{\text{struk.}}} \quad (33)$$

Relative depth indicates the type of formations that dominate the surface. Let us consider three different cases: when the surface is dominated by isolated conventional pyramids, when the surface is dominated by isolated inverted pyramids and when the surface is covered with both conventional and inverted pyramids, or in other words, when the surface

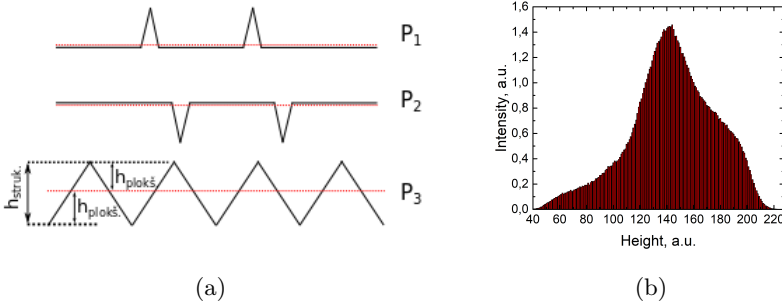


Fig. 60: a) Position of the most probable plane (red dashed line) in three cases:  $P_1$  where the surface is dominated by hills,  $P_2$  where the surface is dominated by pits,  $P_3$  where the surface is composed of pits and hills. (b) Distribution of surface heights in the etched sample [P1].

is simply rough. Let us start with the simplest case, when the sample surface is simply rough. In this case the most probable plane lies at the centre of the height distribution. This is illustrated in the figure 60a by the  $P_3$  line. The relative depth of the most probable plane then becomes  $\delta_S \approx 0.5$ . If surface is dominated by isolated conventional pyramids (Fig. 60a  $P_1$  line), the most probable plane will be slightly higher than the base of pyramids. Since this plane is formed by etching  $h_{struk.} \approx h_{plokš.}$  and  $\delta_S \approx 1$ . Conversely, when the surface contains only a few inverse pyramids (Fig. 60a  $P_2$ ), the plane coincides almost perfectly with the original surface. For this reason,  $h_{flat}$  is  $\approx 0$  and  $\delta_S$  is  $\approx 0$ . So as we can see from these three cases, if the textured surface is dominated by conventional pyramids the relative depth will be  $0.5 < \delta_S < 1$ . If the surface is dominated by inverse pyramids, the ratio will be  $0 < \delta_S < 0.5$ .

Figure 61 shows the dependence of the relative depth on the concentration of copper ions in the etching solution. Three zones can be identified. At low  $Cu^{2+}$  levels ( $C < 0.002$  mol/L ) the relative depth  $\delta_S \approx 0.2$ .  $\delta_S$  value sharply increases and reaches  $\delta_S \approx 0.5$  at  $C = 0.008$  mol/L. Afterwards relative plane value starts to decrease slowly. From this we can see that there is only a narrow region of  $Cu^{2+}$  in which we can expect to see a clear change in the surface structure, bounded by the two boundary values. The lower boundary is defined by the low  $Cu^{2+}$  concentrations. Due to the very low amount of catalyst in the etchant a large amount of etch pits are prevented from spreading due to the dissolution of copper nanoparticles back into the etchant. Tex-



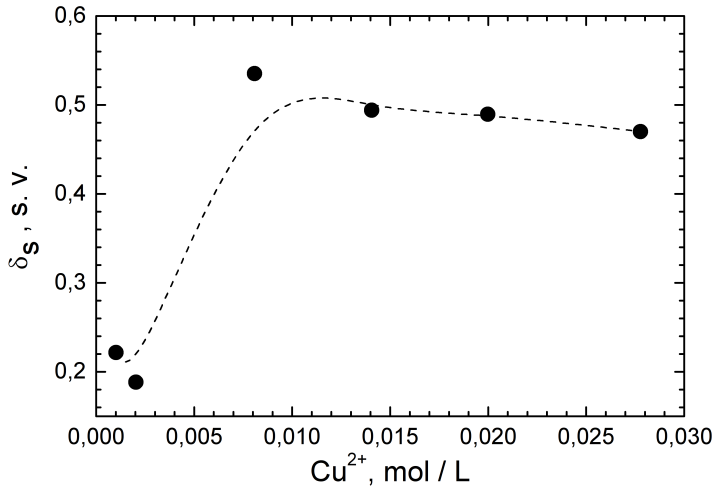


Fig. 61: Dependence of relative depth on the copper ions content in the etching solution [P1].

turing samples in this zone results in a surface dominated by isolated inverted pyramids with smooth planes between them. The upper limit of the copper concentration is defined by the concentration at which the structures no longer change. In this case the density of inverted pyramids is so high that they immediately overlap thus covering entire surface with conventional pyramids. Further increasing copper content does not change the type formed structures, only the dimensions of these formations changes.

In etching experiments, it was observed that sometimes Cu residues appears on the sample, which are etched away after cleaning the samples with HNO<sub>3</sub>. A more extensive analysis showed that the agglomeration of residue particles in the pyramidal craters is typical for samples that were formed using etching solution with a concentration of Cu<sup>2+</sup>  $C > 0.008$  mol/L. As concentration increased further and exceeded the  $C > 0.015$  mol/L limit the particles began to form a porous layer. As the concentration of Cu<sup>2+</sup> in the solution exceeded  $C > 0.02$  mol/L limit Cu layers began to cover tops of the pyramids.

### 8.3.2. Influence of etching conditions on optical reflection

The effect of surface texturing based on copper assisted chemical etching on reflectance was investigated by measuring the reflectance

from the surface of the sample in the wavelength range of  $\lambda = 400\text{nm} - 1400\text{nm}$ . As expected the reflection from all etched surfaces is reduced compared to untreated Si ( $R_{\text{Si}} \approx 37\%$ ). Figure 62 shows reflection spectra of different samples etched with solution containing varied amount of  $\text{Cu}^{2+}$ . It can be seen that in the region  $\lambda = 400\text{ nm} - 1100\text{ nm}$  there is a minimum in the average reflection. This minimum is reached when the amount of  $\text{Cu}^{2+}$  in the etchant is  $C = 0.008\text{ mol/L}$  or when the relative depth of the surface  $\delta_{\text{S}} = 0.54$ . The figure also shows that even with a low concentration of copper ions ( $C = 0.002\text{ mol/L}$ ), the reflection is reduced by a factor of several times compared to a completely flat surface. On the other hand, the results obtained using a solution with a higher copper ion content ( $C = 0,027\text{ mol/L}$  and  $C = 0,02\text{ mol/L}$ ) show about twice the reflection of the samples with the minimum reflection, although their  $\delta_{\text{S}}$  is nearly the same. This can be explained by the fact that the reflection of light from the surface is strongly influenced not only by the roughness of surface but also by the size of the formed structures.

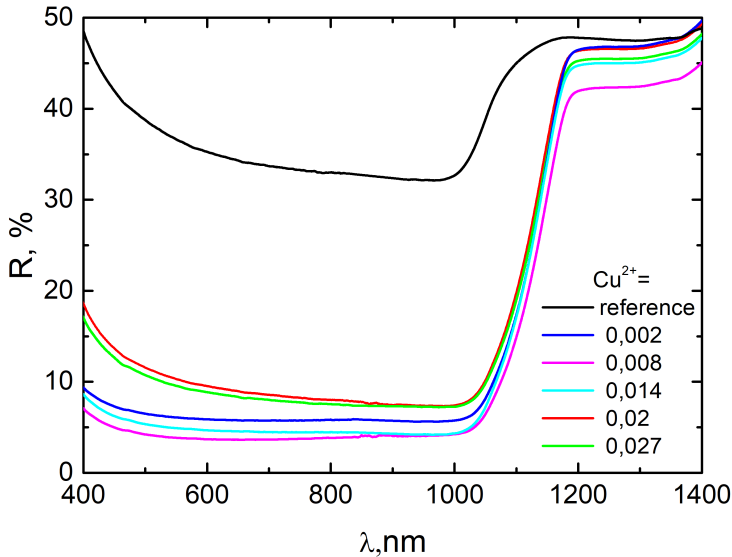


Fig. 62: Reflectance spectra of light from a Si surface etched with a solution containing different amounts of  $\text{Cu}^{+2}$ [P1].

### 8.3.3. Main results and conclusions

1. Using histograms of height distributions a methodology has been developed to quantify the structures formed on the sample surface. The relative depth parameter  $\delta_S$  is introduced to describe the surface texturing  $\delta_S \approx 0$  - the surface is dominated by isolated pits,  $\delta_S \approx 1$  - the surface is dominated by isolated hills,  $\delta_S \approx 0.5$  - the surface contains both pits and hills.
2. Using the relative depth method the formation boundaries of the different surface structures were determined. Surface is dominated by isolated inverse pyramids while  $\text{Cu}^{2+}$  concentration is less than  $C = 0.002$  mol/L. Surface is dominated by continuous layer of conventional pyramids when  $\text{Cu}^{2+}$  concentration is greater than  $C = 0.008$  mol/L.
3. Samples textured with etching solution containing  $\text{Cu}^{2+}$  concentration of  $C = 0.008$  mol/L displayed the lowest light reflectance in  $\lambda = 400$  nm – 1100 nm wavelength range.
4. The chemical composition analysis showed that copper residues appear on the surface of the samples even at low  $\text{Cu}^{2+}$  levels. Size of the residues increases with increasing  $\text{Cu}^{2+}$  content, but they do not have effect on light reflection in a wavelengths shorter than infrared light.
5. Surface chemical component analysis showed that  $\text{HNO}_3$  completely removes Cu residues from the surface.

Based on findings of our research the first defence statement was formulated: noble metal nanoparticles can be substituted by copper catalyst without changing mechanisms of metal assisted chemical etching in the one step process of surface texturing by the pyramid like structures with predictable reduction of the optical reflection.

## 8.4. FORMATION OF BLACK SILICON

### 8.4.1. Effect of metal layer thickness on Ni assisted chemical etching

A two step Ni assisted chemical etching technique was used to form large area structures on the silicon surface. To investigate the effect of metal layer thickness specimens were made with 10 nm, 20 nm, 40 nm and 80 nm thick Ni coating. Samples were etched in a  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{HF} = 10 : 8 : 8$  solution for 10 min. Afterwards their surface RMS was measured. It was noticed that Si roughness increases with increasing Ni thickness. This shows that with increasing metal layer thickness also increases etching rate. This rate of etching dependence on metal thickness can be explained by the fact that with increasing the thickness of metal layer increases its roughness which also increases the surface area of the film as illustrated in fig. 63. This means that as the thickness of the Ni layer increases more metal interacts with the etchant. As the area of contact between Ni and the surrounding etchant increases the rate of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduction reaction increases. As a result more holes are injected into Si. As we know from theory, the etching rate limiting factor is mainly the generation of additional holes. Thus

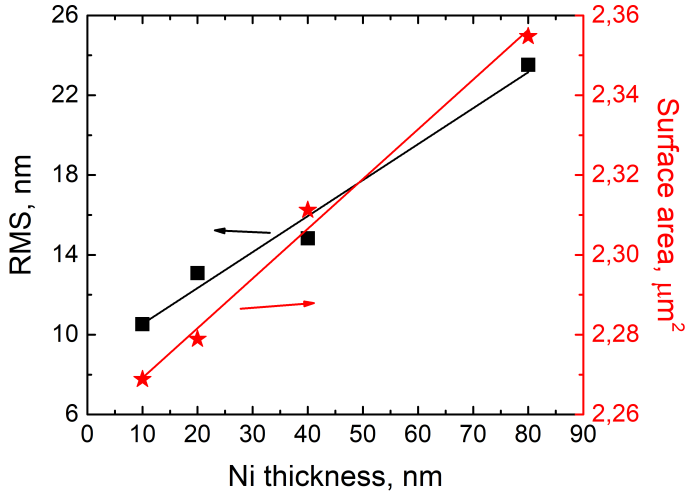


Fig. 63: Dependency of Si roughness (black squares) and surface area of Ni layer (red stars) measured in  $2.25 \mu\text{m}^2$  area on Ni layer thickness used in etching experiments.

an increase in the thickness of the metal layer leads to an increase in the injection of holes into Si and hence to an increase in its etching rate.

#### 8.4.2. Influence of etching conditions on light reflection

To evaluate the effect of etchant composition on light reflectance samples with 80 nm thick Ni layer were used. Five etching durations were used:  $t = 1$  min, 3 min, 5 min, 10 min and 20 min. The influence of etching solution composition was evaluated by measuring the light reflectance from the etched surfaces in  $\lambda = 400$  nm - 1100 nm wavelength range.

The experimentally obtained reflectance spectra measured on samples etched with the  $\rho = 93$  % etchant are shown in figure 64a. It can be seen that the average reflection decreases from about  $R \approx 37$  % to  $R \approx 12.6$  % as the etching time reaches a minute. Increasing the etching time to 3 min and 5 min further reduces the reflectance to  $R \approx 4.7$  % and  $R \approx 4$  % respectively. As the etching time is further increased the average reflectance starts to increase and reaches  $R \approx 5.3$  % at 20 min. A similar variation in reflectance can be seen for a sample etched with  $\rho = 14$  % etchant whose reflectance spectra are shown in figure 64b. The reflectance decreases to  $R \approx 28.7$  % in the first minute and to  $R \approx 2.5$  % at 10 minutes mark, and then starts to increase again. The location of the reflectance minimum in the spectrum also changes from the  $\lambda = 400$  nm - 500 nm range to the  $\lambda = 900$  nm - 1000 nm region with longer

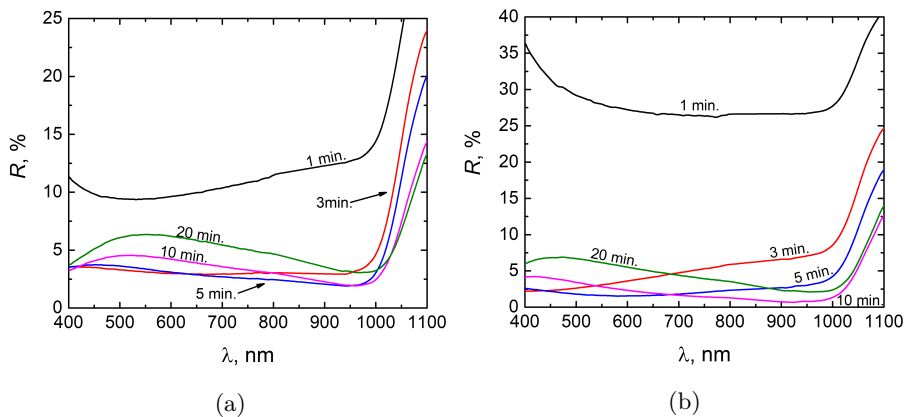


Fig. 64: Reflectance spectra from etched Si surface using a)  $\rho = 93$  % or b)  $\rho = 14$  % concentration etching solutions.

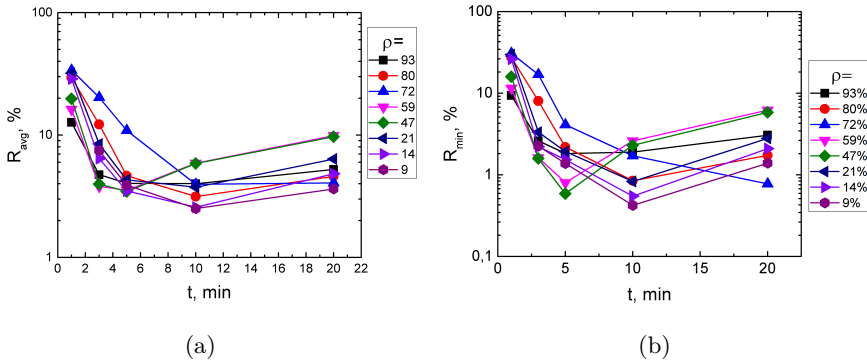


Fig. 65: Dependence of a) average reflectance and b) minimum reflectance on etching time and etchant composition [P2].

etching times. However, the shift of the minimum occurred when the sample was etched longer than in  $\rho = 93$  % case. Therefore it can be concluded that at low values of  $\rho$ , the structures that reduce the reflectivity of the surface are formed more slowly than in the samples formed with a higher  $\rho$  etchant. This means that an etching solution with HF as the majority of the active material (high  $\rho$ ) will etch Si faster than an etchant with  $H_2O_2$  as the majority of the active material.

The average  $R_{avg}$  and the minimum  $R_{min}$  light reflectance from the sample surface were used to estimate the influence of the composition of the sample  $\rho$ . Dependencies of these values on etchant composition and etching time is shown in Figure 65. The smallest reduction in reflectance is obtained when the samples are etched for  $t = 1$  min, regardless of the etchant  $\rho$ . Both the lowest average and the lowest absolute reflectance are obtained when the samples are etched for  $t = 5$  min - 10 min. The etching time of  $t = 20$  min results in higher reflection value.

Both the lowest average and the lowest minimum reflectance were obtained for the surface etched using  $\rho = 9$  % solution for an etching time of 10 minutes. Average and minimum reflectance from such a surface was  $R_{avg} \approx 2$  % and  $R_{min} \approx 0.4$  % respectively. Under these conditions approximately 100 nm wide and 450 - 550 nm deep pores are formed in the Si surface.

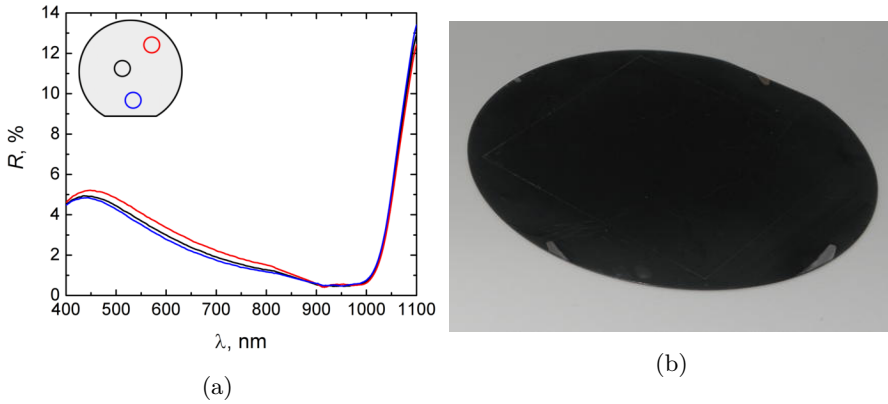


Fig. 66: a) Reflectance spectra measured at specific locations on a textured 80 mm diameter Si wafer, the locations of the measurements are shown in the inset b) a photo of an 80 mm diameter textured Si wafer.

### 8.4.3. Large area texturing

In order to verify the suitability of this method for practical applications the size of textured areas were increased. A sample with a surface area equal to a quarter of a four inch diameter wafer was textured using 80 nm Ni layer and  $\rho = 47\%$  etchant. The texturing was carried out for  $t = 1$  min, 5 min and 10 min. After etching, the sample was stripped of Ni and the reflection was measured.

As in the case of small samples, the reflection from the sample depends on etching duration. If the etching process took one minute, the reflection from the sample is reduced to  $R_{\text{avg}} = 18\%$ . Extending the etching time to 5 and 10 minutes decreases reflectance values to  $R_{\text{avg}} = 2\%$  and  $R_{\text{avg}} = 4\%$  respectively. The whole textured sample appears homogeneously black regardless of the angle of observation. The procedure was repeated for bigger sample. This time an entire 80 mm diameter p-Si wafer was used. The resulting wafer is shown in figure 66b. As in the case of the smaller area, the whole plate became low light reflecting. For the continuity of antireflective layer reflectance at different locations on the sample were measured. Figure 66a shows the spectra obtained in the experiments and their approximate measurement locations. From the spectra it can be seen that in the visible region difference in reflectance between different areas of the sample is less than 1% and that spectra overlap in the longer wavelength region. This similarity of the

reflections at different places on the surface indicates that the silicon wafer is textured with a homogeneous antireflecting layer. So we conclude that the Ni assisted Si etching is a suitable technique for forming large area antireflective layer on the Si surface.

#### 8.4.4. Main results and conclusions

1. Investigating the dependence of etching rate of Si under a metallic layer it is shown that the dominant material transfer mechanism is the diffusion of material through the metallic layer, while the transfer through Si-Ni interface is effective only in a few hundred nanometres distance.
2. It has been shown that the etching rate increases with increasing thickness of the Ni layer.
3. Dependencies of the light reflection on the composition of etchant and etching time shown that, independent of the composition of the etchant the lowest reflectance is obtained when the samples are etched at  $t = 5 \text{ min} - 10 \text{ min.}$  range. The minimum reflection was obtained for Si at a concentration of  $\rho = 9 \%$  using etching time of  $t = 10 \text{ min.}$
4. It has been shown that nickel assisted chemical etching can produce a uniform antireflective layer on a large area samples. The difference in reflectivity from such a different parts of the wafer is  $R < 1 \%$ .
5. Based on comparison of solar cells formed with different antireflective layers, it was found that the layer formed by Ni assisted chemical etching is an effective anti-reflection measure and can be used in photovoltaics, but the cells that are textured with conventional pyramids have better electrical properties.

Based on findings of our research the second defence statement was formulated: black silicon-like surface layer can be formed on silicon substrate of very large dimensions by metal assisted chemical etching when noble metals nanoparticles are substituted by special structure of continuous ultra-thin nickel layer.



## 8.5. PHYSICAL INTEGRATION OF PHOTOVOLTAIC CELL AND PHOTODETECTOR

### 8.5.1. Investigation of formed MoS<sub>2</sub> layer

Raman spectroscopy was used to evaluate the quality of formed MoS<sub>2</sub> layer. From these result it was determined that formed layer is MoO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> free.

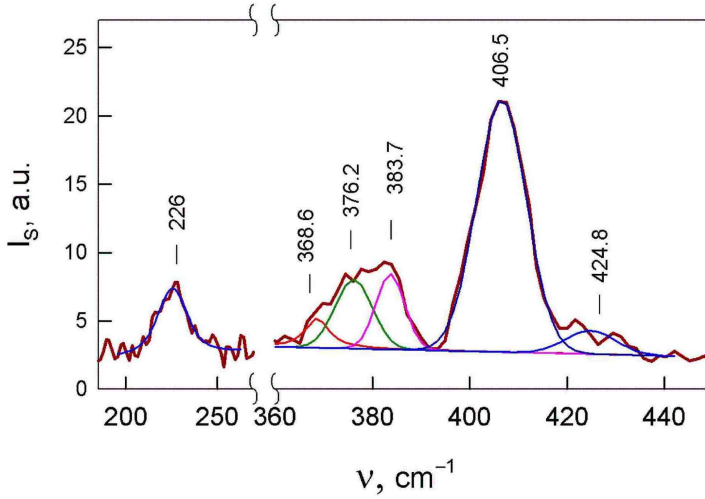


Fig. 67: Raman spectrum of the MoS<sub>2</sub>/Si sample minus the substrate spectrum [P3].

Figure 67 shows the Raman spectrum of the sample minus the substrate spectrum. The coloured lines represent approximations of the peaks by a mixture of Lorentz and Gaussian curves. The spectrum shows typical molybdenum disulfide peaks A<sub>1</sub>' at  $k = 383.7 \text{ cm}^{-1}$  and E' at  $k = 406.5 \text{ cm}^{-1}$ . The difference in these Raman modes ( $\Delta k$ ) depends on the number of atomic planes in the 2D material. In our case,  $\Delta k = 22.8 \text{ cm}^{-1}$ . In the literature such a difference between the peaks is attributed to 3 - 4 layers of MoS<sub>2</sub>. The resulting number of MoS<sub>2</sub> layers corresponds to the number of layers expected from our work in [98], where the relationship between the thickness of the Mo precursor and the number of MoS<sub>2</sub> sheets was described. It should also be noted that the E' peak consists of three components. The main component E'<sub>2g</sub> at  $k = 383.7 \text{ cm}^{-1}$  and two additional components due to structural defects. Peaks at  $\approx 368 \text{ cm}^{-1}$  is determined by the transverse optical phonons and peak at  $k \approx$

$376 \text{ cm}^{-1}$  is due to longitudinal optical phonons. Defects in a formed layer are also reflected in the  $k \approx 226 \text{ cm}^{-1}$  peak. The nature of this peak in the  $\text{MoS}_2$  layer is twofold. It can occur if  $\text{MoO}_3$  is present in the layer, but as mentioned above, other oxide peaks should also be visible. Since these peaks are not present in the spectrum, the appearance of this mode is to  $\text{MoO}_3$  is also unlikely. Another reason for the appearance of the peak at  $k = 226 \text{ cm}^{-1}$  is due to layer defects.

## 8.5.2. Electrical measurements and band diagram

### 8.5.2.1. I-V and C-V measurements

The photoresponse of the fabricated heterojunction was investigated by illuminating the sample with AM 1.5G light spectrum. The I-V characteristics of the sample in the dark (curve 1) and under illumination (curve 2) are shown in Figure 68a. From the I-V characteristic of the illuminated sample, it follows that the heterojunctions short circuit current is equal to  $J_{SC} = 1.35 \text{ mA/cm}^2$  and the open circuit voltage is  $U_{OC} = 0.39 \text{ V}$  at this illumination. The shape of the I-V characteristic in the IV quarter also shows that the sample has a low fill factor. A standard single junction solar cell model was used to describe the characteristics of the sample. Using this model theoretical curve was calculated by varying the parameters to match with experimentally ob-

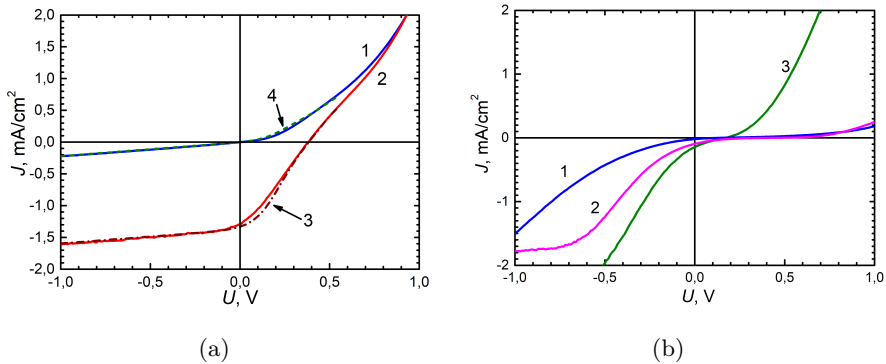


Fig. 68: a) Measured (solid) and calculated (dashed) I-V characteristics of a n-MoS<sub>2</sub>/p-Si heterojunction based photovoltaic device in the dark (lines 1 and 4) and under AM 1.5G illumination (lines 2 and 3) b) I-V characteristics of reference samples with formed (1) SiO<sub>2</sub>, (2) TiO<sub>2</sub> layers, and (3) reference sample without MoS<sub>2</sub> layer [P3].

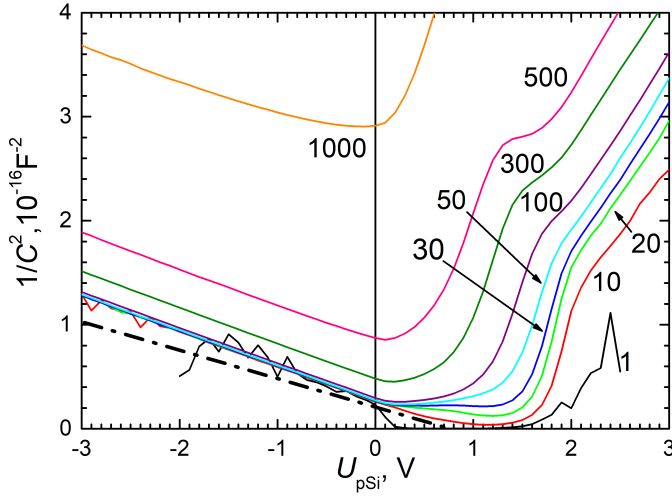


Fig. 69: C-V characteristics of a n-MoS<sub>2</sub>/p-Si heterojunction based photovoltaic device, the numbers on the graph indicate the AC voltage frequency in kHz [P3].

tained results. The resulting curves are shown as lines 3 and 4 in figure 68a. Using this approximation, the series resistance  $R_{\text{bal}} = 420 \Omega$  and the shunt resistance  $R_{\text{shunt}} = 4200 \Omega$  and the diode ideality factor  $n = 2.7$  were calculated.

I-V characteristics were also measured for reference samples with oxide layers sandwiched between MoS<sub>2</sub> and Si and for samples with contacts formed directly on the Si surface. I-V characteristics of these structures when illuminated with AM 1.5G spectra are shown in Figure 68b. Although all three support samples exhibit a weak photovoltaic effect their I-V curves are different from heterojunction sample. This indicates that the addition of extra layers which prevents the formation of a pn junction alters the electrical response so that the characteristics of a pn junction no longer exist. We therefore conclude that the light response of the MoS<sub>2</sub>/Si sample is due to the formation of a pn junction.

The measured C-V characteristics are shown in figure 69. Abrupt junction approximation was used to determine barrier height for electrons. As it can be seen when a negative voltage is applied to p-Si the junction capacitance varies linearly. By extending this line until it crosses the abscissa axis we find the barrier height which is equal to  $\phi_{\text{bi}} = 0.78 \text{ eV}$ .

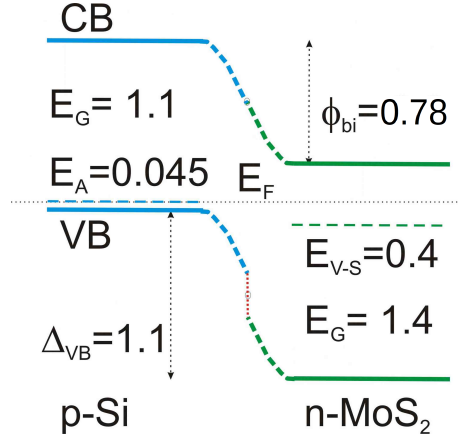


Fig. 70: Band diagram of n-MoS<sub>2</sub>/p-Si heterojunction [P3].

### 8.5.2.2. Band diagram of heterojunction

The band diagram of the MoS<sub>2</sub>/p-Si heterojunction was constructed using data obtained from the C-V measurements and from optical measurements at [98]. The band gap  $E_g$  of MoS<sub>2</sub> in the presence of 3 atomic layers of the material was found to be 1.4 eV by the optical methods, as well as an impurity band  $E_{V-S} = 0.4-0.5$  eV below the CB bottom. Meanwhile, the p-type Si values were taken from the literature:  $E_g = 1.1$  eV and the B-acceptor formed impurity layer  $E_A = 0.045$  eV above the top of the VB. The impurity level also corresponds to the position of the Fermi level  $E_F$  in the Si crystal if the degree of doping is sufficiently high. From the data presented in the previous section, we know that a  $\phi_{bi} \approx 0.8$  eV exists in this formation. Assuming that the number of defects in the junction is low compared to the free carriers and that there is no inversion layer at the junction, we can say that the barrier height  $\phi_{bi}$  is equal to the CB offset  $\Delta_{CB}$ . Knowing the height of this barrier and the band gap value, we can calculate the difference between the tops of VB of the two materials. Accepting the band model in figure 70, the optical transitions from the top of the VB to the semi filled impurity band  $E_{V-S}$  were a reliable explanation of the origin of excess carriers in MoS<sub>2</sub>. In this case, the excess holes can drift to the p-Si under intrinsic electric field in the heterojunction.

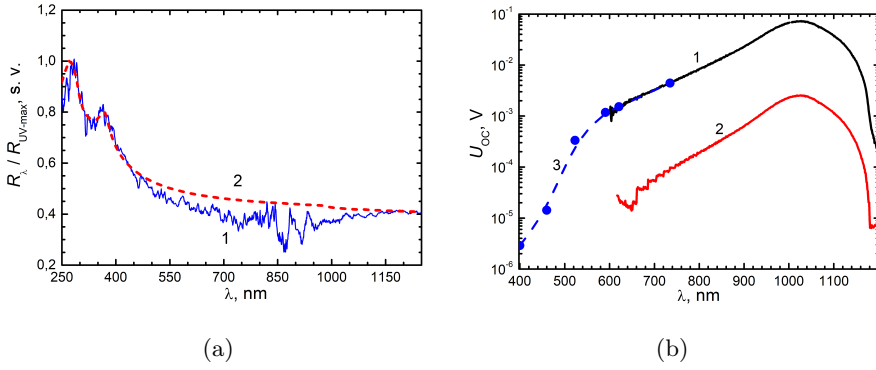


Fig. 71: a) Reflection of light from an n-MoS<sub>2</sub>/p-Si sample (line 1) and reflection from a Si surface (line 2), b) photo response of an n-MoS<sub>2</sub>/p-Si heterojunction based photovoltaic device, solid lines measured by illuminating the sample with a monochromator using different optical powers: 470  $\mu$ W black line, 2.5  $\mu$ W red line, blue dots are measured values using LED illumination [P3].

### 8.5.3. Influence of technological conditions on characteristics of heterojunction

Light reflection and the electrical response on the wavelength of illumination experiments were carried out in order to evaluate the effect of formed MoS<sub>2</sub> layer on light absorption and the generation of non-equilibrium charge carriers.

The reflections in figure 71a show that the reflection of samples with formed MoS<sub>2</sub> layer are lower than the reflection from pure Si in the wavelength range of  $\lambda = 450$  nm - 1150 nm. This difference is attributed to the additional light absorption in the 2 to 4 layers of molybdenum disulfide. Photoresponse of a MoS<sub>2</sub>/p-Si heterojunction to different wavelengths is depicted in figure 71b. Photoresponse correlates with MoS<sub>2</sub> layer, it starts at about  $\lambda = 450$  nm reaches its maximum at  $\lambda = 1024$  nm and stops at around  $\lambda = 1150$  nm - 1200 nm.

In order to find the sensitivity of the fabricated photovoltaic device, the response of the sample was measured at different illumination power. All measurements were taken at the maximum of the response ( $\lambda = 1024$  nm). Figure 71b shows this dependence. The red and blue dots on the graph represent the measured dependencies meanwhile the dashed lines correspond to calculation obtained by fitting a linear (red line) and a quadratic (blue line) equations. We can see that when the optical power  $P_{opt} < 120$   $\mu$ W the open circuit voltage of the hetero-

junction grows linearly with the optical power. However with further increases in power this equation begins to break down and starts to follow quadratic dependency:

$$U_{OC} = a_2 + b_2 \times P_{opt} + c_2 \times P_{opt}^2 \quad (34)$$

This equation follows a linear relationship up to about  $P_{opt} < 200 \mu\text{W}$ . The best fit of the (34) formula to the measured points was when the value of the constant  $b_2$  was equal to  $210 \text{ V W}^{-1}$ . Since the detector sensitivity is  $S_{optW} = \Delta U_{OC} / \Delta P_{opt}$  is equal to the constant  $b_2$   $S = 210 \text{ V W}^{-1}$ .

#### 8.5.4. Main results and conclusions

1. Raman spectroscopy measurements of a sample with formed heterojunction showed that the thickness of formed  $\text{MoS}_2$  layer was between 3 and 4 atomic planes thick.
2. Raman spectroscopy measurements of the  $\text{MoS}_2$  layer showed the absence of  $\text{MoO}_2$  and  $\text{MoO}_3$  in a formed film.
3. The topography measurements of the formed  $\text{MoS}_2$  layer showed that the formed layer is uniform over the entire surface.

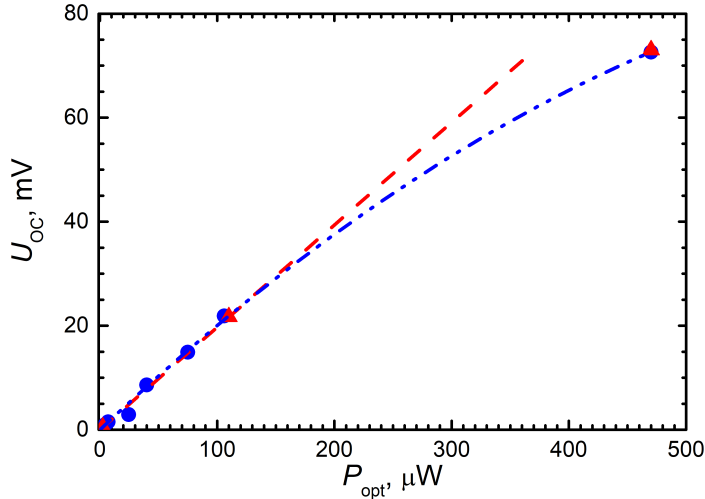


Fig. 72: Photoresponse dependency on optical power measured at  $\lambda = 1024 \text{ nm}$  [P3].

4. Based on the AFM phase surface image, it was found that the composition of the MoS<sub>2</sub> layer varies in localised areas.
5. The analysis of the I-V characteristics of the n-MoS<sub>2</sub>/p-Si and the samples with additional oxide layers has shown the formation of a Van der Waals force stabilised pn heterojunction between the MoS<sub>2</sub> layer and silicon.
6. The C-V characteristic of the Si and MoS<sub>2</sub> heterojunction showed a barrier height for electrons  $\phi_{bi} = 0.78$  eV.
7. Reflectance experiments on a MoS<sub>2</sub>/Si heterojunction based sample showed that the MoS<sub>2</sub> layer absorbs light in the wavelength range  $\lambda = 450$  nm - 1150 nm.
8. The spectral response of the MoS<sub>2</sub>/Si heterojunction based photodetector and its comparison with the reflectance spectrum showed that the photodetector response is due to the charged carrier generation in MoS<sub>2</sub> layer.
9. MoS<sub>2</sub>/Si heterojunction based photodetector sensitivity was calculated to be  $S = 210$  V W<sup>-1</sup>.

Based on findings of our research the third and fourth defence statements were formulated: direct synthesis of the molybdenum disulfide films with the properties of two dimensional material sheets on the crystalline silicone is acceptable to produce the heterojunction characteristics of that are determined by electrical and optical processes in disulfide layer.

Self powered fotovoltaic effect driven near infrared detector with a linear electrical response to the optical power sensitivity of more than 210 V/W is formed based on heterojunction between silicon and two-dimensional molybdenum disulfide layer.

## 8.6. MAIN RESULTS AND CONCLUSIONS

1. Using histograms of height distributions a methodology has been developed to quantify the structures formed on the sample surface. The relative depth parameter  $\delta_S$  is introduced to describe the surface texturing  $\delta_S \approx 0$  - the surface is dominated by isolated pits,  $\delta_S \approx 1$  - the surface is dominated by isolated hills,  $\delta_S \approx 0.5$  - the surface contains both pits and hills.

2. Using the relative depth method the formation boundaries of the different surface structures were determined. Surface is dominated by isolated inverse pyramids while  $\text{Cu}^{2+}$  concentration is less than  $C = 0.002 \text{ mol/L}$ . Surface is dominated by continuous layer of conventional pyramids when  $\text{Cu}^{2+}$  concentration is greater than  $C = 0.008 \text{ mol/L}$ .
3. Samples textured with etching solution containing  $\text{Cu}^{2+}$  concentration of  $C = 0.008 \text{ mol/L}$  displayed the lowest light reflectance in  $\lambda = 400 \text{ nm} - 1100 \text{ nm}$  wavelength range.
4. The chemical composition analysis showed that copper residues appear on the surface of the samples even at low  $\text{Cu}^{2+}$  levels. Size of the residues increases with increasing  $\text{Cu}^{2+}$  content, but they do not have effect on light reflection in a wavelengths shorter than infrared light.
5. Surface chemical component analysis showed that  $\text{HNO}_3$  completely removes Cu residues.
6. Investigating the dependence of etching rate of Si under a metallic layer it is shown that the dominant material transfer mechanism is the diffusion of material through the metallic layer, while the transfer through Si-Ni interface is effective only in a few hundred nanometres distance.
7. It has been shown that the etching rate increases with increasing thickness of the Ni layer.
8. Dependencies of the light reflection on the composition of etchant and etching time shown that, independent of the composition of the etchant the lowest reflectance is obtained when the samples are etched at  $t = 5 \text{ min} - 10 \text{ min.}$  range. The minimum reflection was obtained for Si at a concentration of  $\rho = 9 \%$  using etching time of  $t = 10 \text{ min.}$
9. It has been shown that nickel assisted chemical etching can produce a uniform antireflective layer on a large area of samples. The difference in reflectivity from such a different parts of the wafer is  $R < 1 \%$ .



10. Based on comparison of solar cells formed with different antireflective layers, it was found that the layer formed by Ni assisted chemical etching is an effective anti-reflection measure and can be used in photovoltaics, but the cells that are textured with conventional pyramids have better electrical properties.
11. Raman spectroscopy measurements of a sample with formed heterojunction showed that the thickness of formed MoS<sub>2</sub> layer was between 3 and 4 atomic planes thick.
12. Raman spectroscopy measurements of the MoS<sub>2</sub> layer showed the absence of MoO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> in a formed film.
13. The topography measurements of the formed MoS<sub>2</sub> layer showed that the formed layer is uniform over the entire surface.
14. Based on the AFM phase surface image, it was found that the composition of the MoS<sub>2</sub> layer varies in localised areas.
15. The analysis of the I-V characteristics of the n-MoS<sub>2</sub>/p-Si and the samples with additional oxide layers has shown the formation of a Van der Waals force stabilised pn heterojunction between the MoS<sub>2</sub> layer and silicon.
16. The C-V characteristic of the Si and MoS<sub>2</sub> heterojunction showed a barrier height for electrons  $\phi_{bi} = 0.78$  eV.
17. Reflectance experiments on a MoS<sub>2</sub>/Si heterojunction based sample showed that the MoS<sub>2</sub> layer absorbs light in the wavelength range  $\lambda = 450$  nm - 1150 nm.
18. The spectral response of the MoS<sub>2</sub>/Si heterojunction based photodetector and its comparison with the reflectance spectrum showed that the photodetector response is due to the charged carrier generation in MoS<sub>2</sub> layer.
19. MoS<sub>2</sub>/Si heterojunction based photodetector sensitivity was calculated to be  $S = 210$  V W<sup>-1</sup>.

## Literatūra

- [1] E. Płaczek-Popko, Top PV market solar cells 2016, *Optoelectronics Review* 25(2), 55-64 (2017)
- [2] J. Zhu, X. Liu, Q. Shi, T. He, Z. Sun, X. Guo, W. Liu, O.B. Sulaiman, B. Dong, C. Lee, Development Trends and Perspectives of Future Sensors and MEMS/NEMS, *Micromachines* 11 (1), 7 (2020)
- [3] M. Otto, M. Algasinger, H. Branz, B. Gesemann, T. Gimpel, K. Fuchsel, T. Kasebier, S. Kontermann, S. Koynov, X. Li, V. Naumann, J. Oh, A.N. Sprafke, J. Zielger, M. Zilk, R.B. Wehrspohn, Black Silicon Photovoltaics, *Adv. Optical Mater.* 3, 147-164 (2015)
- [4] Y.T. Lu, A.R. Barron, Anti-reflection layers fabricated by a one-step copper-assisted chemical etching with inverted pyramidal structures intermediate between texturing and nanopore-type black silicon, *J. Mater. Chem. A* 2(30), 12043 (2014)
- [5] Y. Wang, Y. Liu, L. Yang, W. Chen, X. Du, A. Kuznetsov, Microstructured inverted pyramid texturization of Si inspired by self-assembled Cu nanoparticles, *Nanoscale* 9, 907-914 (2017)
- [6] K. Kang, S. Xie, L. Huang, Y. Han, P.Y. Huang, K.F. Mak, C.L. Kim, D.Muller, J. Park, High-mobility three-atom-thick semiconducting films with wafer-scale homogeneity, *Nature* 520, 656-660 (2015)
- [7] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz, Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor, *Phys. Rev. Lett.* 105, 136805 (2010)
- [8] Y. Li, A. Chernikov, X. Zhang, A. Rigosi, H.M. Hill, A.M. van der Zande, D.A. Chenet, E.M. Shih, J. Hone, T.F. Heinz, Measurement of the optical dielectric function of monolayer transition-metal dichalcogenides: MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 90, 205422 (2014)
- [9] D. De Fazio, I. Goykhman, D. Yoon, M. Bruna, A. Eiden, S. Milana, U. Sassi, M. Barbone, D. Dumcenco, K. Marinov, A. Kis, A.C. Ferrari, High Responsivity, Large-Area Graphene/MoS<sub>2</sub> Flexible Photodetectors, *ACS Nano* 10(9), 8252-8262 (2016)

- [10] A.J. Fresnel, Mémoire sur la loi des Modifications que la Réflexion Imprime a la Lumiere Polarisée, Académie des Sciences 11, 393–433 (1823)
- [11] M.A. Kats, R. Blanchard, S. Ramanathan, F. Capasso, Thin-Film Inference in Lossy Ultra-Thin Layers, Opt Photonics News 25, 40-47 (2014)
- [12] S. Chattopadhyay, Y.F. Huang, Y.J. Jen, A. Ganguly, K.H. Chen, L.C. Chen, Anti-reflecting and photonic nanostructures, Mater. Sci. Eng. R-Rep. 69, 1–35 (2010)
- [13] J. Zhu, Z. Yu, G.F. Burkhard, C.M. Hsu, S.T. Connor, Y. Xu, Q. Wang, M. McGehee, S. Fan, Y. Cui, Optical Absorbption Enhancement in Amorphous Silicon Nanowire and Nanocone Arrays, Nano Lett. 9(1), 279–282 (2009)
- [14] J.C. Garnett, Colours in metal glasses and in metallic films, Philos. Trans. R. Soc. London A 203, 385–420 (1904)
- [15] J.C. Garnett, Colours in metal glasses and in metallic films II, Philos. Trans. R. Soc. London A 205, 237–288 (1906)
- [16] B.T. Liu, W.D. Yeh, Antireflective surface fabricated from colloidal silica nanoparticles, COLLOID SURF A PHYSICOCHEM ENG ASP 1(3), 145–149 (2010)
- [17] L. Gao, J.He, A facile dip-coating approach based on three sols to fabrication of broadband antireflective superhydrophobic coatings, J Colloid Interface Sci 400, 24–30 (2013)
- [18] G. Hensch, J. Deubener, Compatibility of antireflective coatings on glass for solar applications with photocatalytic properties, Sol Energy 86(3), 831–836 (2012)
- [19] D.Chen, Y. Yan, E. Westenberg, D. Niebauer, N. Sakaitani, S.R. Chaydhuri, Development of Anti-Reflection (AR) Coatubgs on Plastic Panels for Display Applications, J Solgel Sci Technol 19, 77-82 (2000)
- [20] M. Rudzikas, A.Šetkus, M. Stange, J.Ulbikas, A. Ulyashin, Simple interference based colorization of Si based solar cells and panels with ITO/SiN<sub>x</sub>:H double layer antireflective coatings, Sol Energy 207(1), 218-227 (2020)
- [21] A. Soman, A. Antony, Colored solar cells with spectrally selective

- photonic crystal reflectors for application in building integrated photovoltaics, *Sol Energy* 181, 1-8 (2019)
- [22] M. Li, L. Zeng, Y. Chen, L. Zhuang, X. Wang, H. Shen, Realization of Colored Multicrystalline Silicon Solar Cells with  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x:\text{H}$  Double Layer Antireflection Coatings, *Int. J. Photoenergy* 2013, 352473 (2013)
- [23] R. Sagar, A. Rao, Nanoscale  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  as efficient antireflection coatings on commercial monocrystalline silicon solar cell, *J. Alloys Compd.* 8620(5), 158464 (2021)
- [24] B.S. Richards, Single-material  $\text{TiO}_2$  double-layer antireflection coatings, *Sol. Energy Mater Sol. Cells* 79(3), 369-390 (2003)
- [25] Y. Xu, J. Zhang, L. Ai, X. Lou, S. Lin, Y. Lu, B. Fan, J. Jin, W. Song, Fabrication of mesoporous double-layer antireflection coatings with near-neutral color and applications in crystalline silicon solar modules, *Sol Energy* 201(1), 149-156 (2020)
- [26] S.J. Orfanidis, Multilayer Structures, in: *Electromagnetic Waves and Antennas*, 2016, pp. 186-240
- [27] M.F. Schubert, F.W. Mont, S. Chhajed, D.J. Poxson, J.K. Kim, E.F. Schubert, Design of multilayer antireflection coatings made from co-sputtered and low-refractive-index materials by genetic algorithm, *Opt. Express* 16(8), 5290 (2008)
- [28] X. Guo, Q. Liu, C. Li, H. Zhou, B. Lv, Y. Feng, H. Wang, W. Liu, Optimization of broadband omnidirectional antireflection coatings for solar cells, *arXiv:1512.04014* (2015).
- [29] G. Hou, I. Garcia, I. Rey-Stolle, High-low refractive index stacks for broadband antireflection coatings for multijunction solar cells, *Sol Energy* 217, 29-39 (2021)
- [30] M. Mazur, D. Wojcieszak, J. Domaradzki, D. Kaczmarek, S. Song, F. Placido,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  multilayer as an antireflective and protective coating deposited by microwave assisted magnetron sputtering, *Opto-Electron. Rev.* 21(2), 233-238 (2013)
- [31] M. Mazur, D. Wojcieszak, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, S. Song, D. Gibson, F. Placido, P. Mazur, M. Kalisz, A. Poniedzialek, Functional photocatalytically active and scratch resistant antireflective coating based on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ , *Appl Surf Sci* 380(1), 167-171 (2016)

- [32] X. Yan, D.J. Poxson, J. Cho, R.E. Welser, A.K. Sood, J.K. Kim, E.F. Schubert, Enhanced Omnidirectional Photovoltaic Performance of Solar Cells Using Multiple-Discrete-Layer Tailored- and Low-Refraction Index Anti-Reflection Coatings, *Adv Funct Mater* 23(5), 583-590 (2012)
- [33] P. Campbell, M.A. Green, Light trapping properties of pyramidal-ly textured surfaces, *J Appl Phys* 62, 243 (1987)
- [34] A. Deinega, I. Valuev, B. Potapkin, Y. Lozovik, Minimizing light reflection from dielectric textured surfaces, *J. Opt. Soc. Am. A* 28(5), 770-777 (2011)
- [35] Y. Li, M. Li, P. Fu, R. Li, D. Song, C. Shen, Y. Zhao, A comparison of light-harvesting performance of silicon nanocones and nanowires for radial-junction solar cells, *Sci Rep* 5, 11532 (2015)
- [36] Z. Duan, M. Li, T. Mwenya, F. Bai, Y. Li, D. Song, Geometric parameter optimization to minimize the light-reflection losses of regular vertical silicon nanorod arrays used for solar cells, *Phys. Status Solidi A* 211(11), 2527-2537 (2014)
- [37] Z. Duan, M. Li, T. Mwenya, P. Fu, Y. Li, D. Song, Effective light absorption and its enhancement factor for silicon nanowire-based solar cell, *Appl opt* 55(1), 117-121 (2016)
- [38] E. Yablonovitch, Statistical ray optics, *J. Opt. Soc. Am.* 72(7), 899-907 (1981)
- [39] K. Gao, Y. Li, Y. Fan, L. Shi, Y. Zhuang, Y. Cui, S. Yuan, Y. Wan, W. Shen, Z. Huang, High-Efficiency Silicon Inverted Pyramid-Based Passivated Emitter and Rear Cells *Nanoscale Res Lett* 15, 174 (2020)
- [40] J. Zhao, A. Wang, M.A. Green, 24 · 5% Efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24 · 7% efficiency PERL cells on FZ substrates, *Prog Photovolt* 7(6), 471-474 (2000)
- [41] Z.G. Huang, K. Gao, X.G. Wang, C. Xu, X.M. Song, L.X. Shi, Y. Zhang, B. Hoex, W.Z. Shen, Large-area MACE Si nano-inverted-pyramids for PERC solar cell application, *Sol Energy* 188, 300-304 (2019)
- [42] Y. Jiang, H. Shen, T. Pu, C. Zheng, Q. Tang, K. Gao, J. Wu, C. Rui, Y. Li, Y. Liu, High efficiency multi-crystalline silicon solar

- cell with inverted pyramid nanostructure, *Sol Energy* 145, 91-96 (2017)
- [43] S.L. Moffit, L.T. Schelhas, S. Melkote, M.F. Toney, Multifunctional Optical Coatings and Light Management for Photovoltaics, in: *Advanced Micro- and Nanomaterials for Photovoltaics*, eds. D. Ginley, T. Fix, (Elsevier 2019) pp. 153-173
- [44] X. Li, P.W. Bohn, Metal-assisted chemical etching in HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produces porous silicon, *Appl. Phys. Lett.* 77(16), 2572-2574 (2000)
- [45] K. Peng, H. Fang, J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Y. Yan, S. Lee, Metal-particle-induced, highly localized site-specific etching of Si and formation of single-crystalline Si nanowires in aqueous fluoride solution, *Chem. Eur. J.* 12(30), 7942-7947 (2006)
- [46] K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S. Lee, J. Zhu, Fabrication of Single-Crystalline Silicon Nanowires by Scratching a Silicon Surface with Catalytic Metal Particles *Adv. Funct. Mater* 16(3), 387-394 (2006)
- [47] C. Chartier, S. Bastide, C. Levy-Clement, Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Electrochim. Acta* 53(1), 5509-5516 (2008)
- [48] Y. Harada, X. Li, P.W. Bohn, R.G. Nuzzo, Catalytic Amplification of the Soft Lithographic Patterning of Si. Nonelectrochemical Orthogonal Fabrication of Photoluminescent Porous Si Pixel Arrays, *J. Am. Chem. Soc.* 123(36), 8709-8717 (2001)
- [49] Prieiga internete: <http://www.electronegativitychart.com/>, tikrinta 2021-05-25
- [50] V. Lehmann, The Electrochemical Dissolution of Silicon, in: *Electrochemistry of Silicon Instruments, Science, Materials and Applications*, (Wiley 2002) pp. 51-76
- [51] K.S. Nahm, Y.H. Seo, Formation mechanism of stains during Si etching reaction in HF-oxidizing agent-H<sub>2</sub>O solutions, *J Appl Phys* 81, 2418 (1997)
- [52] S. Yea, Y. Morii, N. Fukumuro, H. Matsuda, Catalytic activity of noble metals for metal-assisted chemical etching of silicon, *Nano express* 7, 352 (2012)
- [53] R. Zeis, T. Lei, K. Sieradz, J. Snyder, J. Erlebacher, Catalytic

- reduction of oxygen and hydrogen peroxide by nanoporous gold, *J Catal* 253(1), 132-138 (2008)
- [54] R.A. Lai, T.M. Hymel, V.K. Narasimhan, Y. Cui, Schottky Barrier Catalysis Mechanism in Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 8875-8879 (2016)
- [55] K. Peng, Y. Wu, H. Fang, X. Zhong, Y. Xu, J. Zhu, Uniform, Axial–Orientation Alignment of One-Dimensional Single–Crystal Silicon Nanostructure Arrays, *Angew. Chem* 117, 2797-2802 (2005)
- [56] G. Liu, K.L. Young, X. Liao, M.L. Personick, C.A. Mirkin, Anisotropic Nanoparticles as Shape-Directing Catalysts for the Chemical Etching of Silicon, *J. Am. Chem. Soc.* 135(33), 12196-12199 (2013)
- [57] L. Li, Y. Liu, X. Zhao, Z. Lin, C.P. Wong, Uniform Vertical Trench Etching on Silicon with High Aspect Ratio by Metal-Assisted Chemical Etching Using Nanoporous Catalysts, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6(1), 575-584 (2014)
- [58] Prieiga internete [http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/Database/Standard\\_Reduction\\_Potentials.htm](http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/Database/Standard_Reduction_Potentials.htm), tikrinta 2021-03-04
- [59] W. Chern, K. Hsu, I.S. Chun, B.P. de Azeredo, N. Ahmed, K.H. Kim, J. Zuo, N. Fang, P. Ferreira, X. Li, Nonlithographic Patterning and Metal-Assisted Chemical Etching for Manufacturing of Tunable Light-Emitting Silicon Nanowire Arrays, *Nano Lett.* 10(5), 1582-1588 (2010)
- [60] Z. Huang, T. Shimizu, S. Senz, Z. Zhang, N. Geyer, U. Gosele, Oxidation Rate Effect on the Direction of Metal-Assisted Chemical and Electrochemical Etching of Silicon, *J. Phys. Chem. C* 114(24), 10683-10690 (2010)
- [61] F. Bai, K.W. To, Z. Huang, Porosification-Induced Back-Bond Weakening in Chemical Etching of n-Si(111), *textit J. Phys. Chem. C* 117(5), 2203-2209 (2013)
- [62] H. Chen, H. Wang, X.H. Zhang, C.S. Lee, S.T. Lee, Wafer-Scale Synthesis of Single-Crystal Zigzag Silicon Nanowire Arrays with Controlled Turning Angles, *Nano Lett.* 10(3), 864-868 (2010)
- [63] Y. Chen, L. Li, C. Zhang, C.C. Tuan, X. Chen, J. Gao, C.P. Wong, Controlling Kink Geometry in Nanowires Fabricated by

- Alternating Metal-Assisted Chemical Etching, *Nano Lett.* 17(2), 1014-1019 (2017)
- [64] Y. Chen, C. Zhang, L. Li, C.C. Tuan, F. Wu, X. Chen, J. Gao, Y. Ding, C.P. Wong, Fabricating and Controlling Silicon Zigzag Nanowires by Diffusion-Controlled Metal-Assisted Chemical Etching Method, *Nano Lett.* 17(7), 4304-4310 (2017)
- [65] D. Kufer, G. Konstantatos, Highly Sensitive, Encapsulated MoS<sub>2</sub> Photodetector with Gate Controllable Gain and Speed, *Nano Lett.* 15(11), 7307-7313 (2015)
- [66] R. Zhou, Y. Wang, D. Wu, Zh. Lou, Zh. Shi, T. Xu, J. Xu, Y. Tian, X. Li, High-performance self-powered deep ultraviolet photodetector based on MoS<sub>2</sub>/GaN p-n heterojunction, *J. Mater. Chem. C* 6, 299-303 (2018)
- [67] M. Dai, H. Chen, F. Wang, M. Long, H. Shang, Y. Hu, W. Li, C. Ge, J. Zhang, T. Zhai, Y. Fu, P. Hu, Ultrafast and Sensitive Self-Powered Photodetector Featuring Self-Limited Depletion Region and Fully Depleted Channel with van der Waals Contacts, *ASC Nano* 14, 9098-9106 (2020)
- [68] X. Ren, B. Wang, Z. Huang, H. Qiao, Ch. Duana, Y. Zhou, J. Zhong, Z. Wang, X. Qi, Flexible self-powered photoelectrochemical-type photodetector based on 2D WS<sub>2</sub>-graphene heterojunction, *Flatchem* 25, 100215 (2021)
- [69] D. Decoster, J. Harari, Introduction to Semiconductor Photodetectors, in *Optoelectronic Sensors*, (Wiley 2009) pp. 1-15
- [70] W. Feng, Z. Jin, J. Yuan, J. Zhang, S. Jia, L. Dong, J. Yoon, L. Zhou, R. Vajtai, J.M. Tour, P.M. Ajayan, P. Hu, J. Lou, A fast and zero-biased photodetector based on GaTe-InSe vertical 2D p-n heterojunction, *2D Mater* 5, 025008 (2018)
- [71] M.Y. Lu, Y.T. Chang, H.J. Chen, Efficient Self-Driven Photodetectors Featuring a Mixed-Dimensional van der Waals Heterojunction Formed from a CdS Nanowire and a MoTe<sub>2</sub> Flake, *Small* 14, 1802302 (2018)
- [72] P. Lin, J. Yang, Tunable WSe<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> van der Waals heterojunction for self-powered photodetector and photovoltaics, *J. Alloys Compd.* 842, 155890 (2020)
- [73] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A.H. Castro Neto,



- D2 materials and van der Waals heterostructures, *Science* 353, aac9439 (2016)
- [74] L. Wang, I. Meric, P.Y. Huang, Q. Gao, Y. Gao, H. Tran, T. Taniguchi, K. Watanabe, L.M. Campos, D.A. Muller, J. Guo, P. Kim, J. Hone, K.L. Shepard, C.R. Dean, One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material, *Science* 342, 614-617 (2013)
- [75] Y. Gong, J. Lin, X. Wang, G. Shi, S. Lei, Z. Lin, X. Zou, G. Ye, R. Vajtai, B.I. Yakobson, H. Terrones, M. Terrones, B.K. Tay, J. Lou, S.T. Pantelides, Z. Liu, W. Zhou, P.M. Ajayan, Vertical and in-plane heterostructures from  $WS_2/MoS_2$  monolayers, *Nat Mater* 13, 1135-1142 (2014)
- [76] J.A. Miwa, M. Dendzik, S.S. Gronborg, M. Bianchi, J.V. Lauritsen, P. Hofmann, S. Ulstrup, Van der Waals Epitaxy of Two-Dimensional  $MoS_2$ -Graphene Heterostructures in Ultrahigh Vacuum, *ACS Nano* 9(6), 6502-6510 (2015)
- [77] B. Li, L. Huang, M. Zhong, Y. Li, Y. Wang, J. Li, Z. Wei, Direct Vapor Phase Growth and Optoelectronic Application of Large Band Offset  $SnS_2/MoS_2$  Vertical Bilayer Heterostructures with High Lattice Mismatch, *Adv. Electron. Mater.* 2(11), 1600298 (2016)
- [78] C. Huang, S. Wu, A.M. Sanchez, J.J.P. Peters, R. Beanland, J.S. Ross, P. Rivera, W. Yao, D.H. Cobden, X. Xu, Lateral heterojunctions within monolayer  $MoSe_2 - WSe_2$  semiconductors, *Nat Mater* 13, 1096-1101 (2014)
- [79] A. Yan, J. Velasco Jr., S. Kahn, K. Watanabe, T. Taniguchi, F. Wang, M.F. Crommie, A. Zettl, Direct Growth of Single- and Few-Layer  $MoS_2$  on h-BN with Preferred Relative Rotation Angles, *Nano Lett.* 15(10), 6324-6331 (2015)
- [80] E. Xenogiannopoulou, P. Tsipas, K.E. Aretouli, D. Tsoutsou, S.A. Giamini, C. Bazioti, G.P. Dimitrakopoulos, P. Komninou, S. Brems, C. Huyghebaert, I.P. Raduc, A. Dimoulas, High-quality, large-area  $MoSe_2$  and  $MoSe_2/Bi_2Se_3$  heterostructures on  $AlN(0001)/Si(111)$  substrates by molecular beam epitaxy, *Nanoscale* 7, 7896 (2015)
- [81] M.P. Levendorf, C.J. Kim, L. Brown, P.Y. Huang, R.W. Havener, D.A. Muller, J. Park, Graphene and boron nitride lateral heterost-

- ructures for atomically thin circuitry, *Nature* 488, 627-632 (2012)
- [82] W. Feng, W. Zheng, X.S. Chen, G. Liu, W. Cao, P.A. Hu, Solid-State Reaction Synthesis of a InSe/CuInSe<sub>2</sub> Lateral p–n Heterojunction and Application in High Performance Optoelectronic Devices, *Chem. Mater.* 27, 983-989 (2015)
- [83] Z. Song, T. Schultz, Z. Ding, B. Lei, C. Hen, P. Amsalem, T. Lin, D. Chi, S.L. Wong, Y.J. Zheng, M.Y. Li, L.J. Li, W. Chen, N. Koch, Y.L. Huang, A.T.S. Wee, Electronic Properties of a 1D Intrinsic/p-Doped Heterojunction in a 2D Transition Metal Dichalcogenide Semiconductor, *ACS Nano* 11(9), 9128-9135 (2017)
- [84] B. Chamlagain, S.S. Withanage, A.C. Johnston, S.I. Khondaker, Scalable lateral heterojunction by chemical doping of 2D TMD thin films, *Sci. Rep.* 10, 12970 (2020)
- [85] , J. Jia, J. Xu, J.H. Park, B.H. Lee, E. Hwang, S. Lee, Multifunctional Homogeneous Lateral Black Phosphorus Junction Devices, *Chem. Mater.* 29(7), 3143-3151 (2017)
- [86] X. Yu, Y. Shen, T. Liu, T. Wu, Q.J. Wang, Photocurrent generation in lateral graphene p-n junction created by electron-beam irradiation, *Sci. Rep.* 5, 12014 (2015)
- [87] Y. Liu, Y. Cai, G. Zhang, Y.W. Zhang, K.W. Ang, Al-Doped Black Phosphorus p–n Homojunction Diode for High Performance Photovoltaic, *Adv. Funct. Mater* 27, 1604638 (2015)
- [88] R.K. Chowdhury, R. Maiti, A. Ghorai, A. Midya, and S.K Ray, Novel silicon compatible p-WS<sub>2</sub> 2D/3D heterojunction devices exhibiting broadband photoresponse and superior detectivity, *Nanoscale* 8, 13429-13436 (2016)
- [89] C. Jia, D. Wu, E. Wu ,J. Guo, Z. Zhao, Z. Shi, T. Xu, X. Huang, Y. Tian, X. Li, A self-powered high-performance photodetectorbased on a MoS<sub>2</sub>/GaAs heterojunction with highpolarization sensitivity, *J. Mater. Chem. C* 7, 3817 (2019)
- [90] H.Y. Jang, J.H. Nam, J. Yoon, Y. Kim, W. Park, B. Cho, One-step H<sub>2</sub>S reactive sputtering for 2D MoS<sub>2</sub>/Si heterojunction photodetector, *Nanotechnology* 31, 225205 (2020)
- [91] E. Wu, D. Wu, C. Jia, Y. Wang, H. Yan, L. Zeng, T. Xu, Z. Shi, Y. Tian, X. Li, In Situ Fabrication of 2D WS<sub>2</sub>/Si Type-II

- Heterojunction for Self-Powered Broadband Photodetector with Response up to Mid-Infrared, *ACS Photonics* 6(2), 565-572 (2019)
- [92] X. Liu, X. Yang, G. Gao, Z. Yang, H. Liu, Q. Li, Z. Lou, G. Shen, L. Liao, C. Pan, Z.L. Wang, Enhancing Photoresponsivity of Self-Aligned MoS<sub>2</sub> Field-Effect Transistors by Piezo-Phototronic Effect from GaN Nanowires, *ACS Nano* 10(8), 7451-7457 (2016)
- [93] P.M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings Science, Application and Technology*, (Elsevier 2015)
- [94] S.A. Campbell, *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*, (Oxford University Press 2001)
- [95] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehasarian, J.T. Gudmundsson, Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications, *Thin Solid Films* 513, 1-24 (2006)
- [96] D. Lundun, K. Sarakinos, An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering, *J Mater Res* 27, 780-782 (2012)
- [97] C. Koch, T.J. Rinke, *PHOTOLITHOGRAPHY Basics of Microstructuring*, (Sieg Druck & Medien GmbH 2020)
- [98] V. Agafonov, V. Nargelienė, S. Balakauskas, V. Bukauskas, M. Kamarauskas, A. Lukša, A. Mironas, A. Rėza, A. Šetkus, Single variable defined technology control of the optical properties in MoS<sub>2</sub>films with controlled number of 2D-layers, *Nanotechnology* 31, 025602 (2020)
- [99] S. McDonnell, C. Smyth, C.L. Hinkle, R.M. Wallace, MoS<sub>2</sub>-Titanium Contact Interface Reactions, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8(12), 8289-8294 (2016)
- [100] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Hydrolysis and Condensation II: Silicates, in *SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, (Academic Press 1990) pp. 97-228
- [101] V. Šablinskis, J. Čėponis, *Modernioji molekulių virpesinė spektrometrija*, Vilnius 2014
- [102] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, (Elsevier 2003)
- [103] B. Voigtlander, Amplitude Modulation (AM) Mode in Dynamic Atomic Force Microscopy, in *Scanning Probe Microscopy Atomic*

- Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy, (Springer 2015) pp. 187-204
- [104] R. Garcia, Nanomechanical mapping of soft materials with the atomic force microscope: methods, theory and applications, Chem. Soc. Rev 49, 5850-5884 (2020)
- [105] Priega internete, Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), <https://chem.libretexts.org/@go/page/148440>, tikrinta 2021-05-22
- [106] J.I. Goldstein, C.E. Lyman, D.E. Newbury, E. Lifshin, P. Echiin, L. Sawyer, D.C. Joy, J.R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-Ray microanalysis, (Kluwer Academic/Plenum Publishers 2003)
- [107] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, (Wiley 1981)
- [108] Priega internete, Tugarinovite R100218, <https://rruff.info/all/display=default/R100218>, tikrinta 2021-06-29
- [109] Priega internete, Molybdite R100217, <https://rruff.info/all/display=default/R100217>, tikrinta 2021-06-29

## Curriculum vitae

Gimimo data ir vieta 1990 spalio 30 d, Šilutė, Lietuva  
Telefono numeris +37069005044  
ORCID 0000-0003-4721-9694

### Išsilavinimas:

Šilutės pirmoji gimnazija 2009  
Vilniaus universitetas 2013 Bakalauras, Branduolinės energetikos fizika  
Vilniaus universitetas 2015 Magistras, Medžiagotyra ir puslaidininkų fizika

### Darbo patirtis:

Inžinierius, FTMC 2015-2021

Publikacijos: 9 mokslinių darbų, cituojamų Clarivate Analytics' Web of Science (WoS) duomenų bazėje, bendraautorius.

Konferencijų pranešimai: asmeniškai pristatė (arba buvo bendraautorius) 10 nacionalinių bei tarptautinių konferencijų pranešimų.

Projektai: dalyvavo vykdant 6 mokslinius projektus.

## Curriculum vitae

|                         |                                     |
|-------------------------|-------------------------------------|
| Date and place of birth | October 30, 1990, Šilutė, Lithuania |
| Phone number            | +37069005044                        |
| ORCID                   | 0000-0003-4721-9694                 |

### Education:

|                        |  |
|------------------------|--|
| Šilutė first gymnasium | 2009   |
| Vilnius university     | 2013 bachelor's degree in Nuclear Energy Physics                   |
| Vilnius university     | 2015 master's degree in Material Science and Semiconductor Physics |

### Work experience:

|   |           |
|---|-----------|
| Engineer, Center for Physical Sciences and Technology | 2015-2021 |
|---|-----------|

Scientific publications: author or co-author of 9 scientific publications indexed by Clarivate Analytics' Web of Science (WoS).

Conference publications: presented or was a co-author of 10 thesis in national or international conferences.

Projects: participated in 6 scientific projects.

Publikacijų sąrašas (List of publications)

1. M. Treideris, A. Rėza, M. Kamarauskas, A. Mironas, V. Strazdienė, A. Maneikis, V. Bukauskas, A. Šetkus, Minimization of Optical Reflectance by Copper Assisted Etching of Crystalline Silicon Surface, *Phys. Status Solidi A* 215, 1700600 (2018)
2. M. Kamarauskas, M. Treideris, V. Agafonov, A. Mironas, V. Strazdienė, A. Rėza, and A. Šetkus, Black silicon quality control by conditions of nickel-assisted etching of crystalline silicon surfaces in photovoltaic devices, *Lith. J. Phys.* 60(1), 57-66 (2020)
3. M. Kamarauskas, V. Agafonov, T. Daugalas, S. Balakauskas, A. Mironas, R. Nedzinskas, G. Niaura, M. Treideris and A. Šetkus, Photovoltaic effect-driven IR response of heterojunctions obtained by direct CVD synthesis of MoS<sub>2</sub> nanolayers on crystalline silicon, *Nanotechnology* 31(42), 425603 (2020)

1 publikacija / 1<sup>st</sup> publication

Minimization of Optical Reflectance by Copper Assisted Etching of  
Crystalline Silicon Surface

Marius Treideris, Alfonsas Rėza, Mindaugas Kamarauskas, Audružis  
Mironas, Viktorija Strazdienė, Andrius Maneikis, Virginijus Bukauskas  
and Arūnas Šetkus

Physica Status Solidi (a), 215(6) (2018) 1700600

DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.201700600>

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.201700600>



## 2 publikacija / 2<sup>nd</sup> publication

Black silicon quality control by conditions of nickel-assisted etching of  
crystalline silicon surfaces in photovoltaic devices

Mindaugas Kamarauskas, Marius Treideris, Vladimir Agafonov,  
Audružis Mironas, Viktorija Strazdienė, Alafonsas Rėza, and Arūnas  
Šetkus

Lithuanian Journal of Physics, 60(1) (2020) 57-66

DOI :<https://doi.org/10.3952/physics.v60i1.4164>

<https://www.lmaleidykla.lt/ojs/index.php/physics/article/view/4164>

### 3 publikacija / 3<sup>rd</sup> publication

Photovoltaic effect-driven IR response of heterojunctions obtained by direct CVD synthesis of MoS<sub>2</sub> nanolayers on crystalline silicon  
Mindaugas Kamarauskas, Vladimir Agafonov, Tomas Daugalas,  
Saulius Balakauskas, Audružis Mironas, Ramūnas Nedzinskas,  
Gediminas Niaura, Marius Treideris and Arūnas Šetkus  
Nanotechnology, 31(42) (2020) 425603  
DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab98c0>

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6528/ab98c0>

# NOTES

Vilniaus universiteto leidykla  
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius  
El.p.: [info@leidykla.vu.lt](mailto:info@leidykla.vu.lt), [www.leidykla.vu.lt](http://www.leidykla.vu.lt)  
Tiražas 25 egz.