

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**«ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ  
АНТИОТРАЖАЮЩЕГО ПОВЕРХНОСТНОГО РЕЛЬЕФА  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ»**

Выполнил студент

205м группы

Бобровский Даниил Иванович

---

подпись студента

Научный руководитель:

к. ф-м. н., с.н.с. Попов Владимир Викторович

---

подпись научного руководителя

Допущен к защите \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_

Зав. кафедрой

профессор Салецкий А.М. \_\_\_\_\_

подпись зав. кафедрой

Москва

2019 год

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. Теоретическая часть.....	6
1.1. Основные принципы отражения света.....	6
1.2. Свойства идеальной антиотражающей поверхности.....	9
1.3. Типы антиотражающих поверхностей.....	10
1.4. Основные технологии, используемые при создании антиотражающих поверхностей .....	16
1.5. Метод электрохимического осаждения.....	17
1.6. Травление кремния.....	19
1.7. Методы расчета коэффициента отражения и формы текстурированных покрытий.....	21
Глава 2. Экспериментальная часть.....	26
2.1. Получение никелевых наноконусов методом электроосаждения.....	26
2.2. Измерение рельефа с помощью атомно-силовой микроскопии.....	29
2.3. Измерение рельефа с помощью сканирующей электронной микроскопии.....	33
2.4. Измерение оптических свойств полученного рельефа.....	40
2.5. Выводы к главе 2.....	44
Глава 3. Травление кремния.....	45
3.1. Получение текстурированной поверхности методом травления Si....	45
3.2. Описание эксперимента.....	47
3.3. Создание маски для травления Si методом фотолитографии.....	50
3.4. Создание маски для травления Si с применением частиц Ag.....	52
3.5. Выводы к главе 3.....	54
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	55
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	57

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует огромное количество устройств, основой работы которых является электромагнитное излучение. Важная часть этого типа излучения – воспринимаемый человеком видимый свет. Всякий раз, когда свет проходит через два соседних материала с разными показателями преломления, часть световой энергии отражается назад, к источнику, в то время как остальная световая энергия проходит дальше. Во время этого процесса происходят нежелательные френелевские отражения от границы раздела. На практике нередко возникает необходимость уменьшения коэффициента отражения от границы между двумя средами с помощью специальных покрытий.

Антиотражающие (АО) поверхности представляют большой интерес в оптике и оптоэлектронике. Сферы их использования обширны и варьируются от окон и дисплеев до военных разработок. За счет уменьшения отражения увеличиваются светопропускание и контраст изображения в различных фотографических приборах, а также в биноклях и телескопах, где особенно важно отсутствие постороннего света. В военной отрасли с помощью уменьшения отражения маскируют самолеты, вертолеты от вражеских радаров. Так, в дисплеях антиотражающие поверхности состоят из прозрачных тонкопленочных структур с чередующимися слоями показателя преломления, что приводит к деструктивной интерференции (гашению волн) в отраженном от источника свете и конструктивной интерференции (усилению волн) в проходящем свете. Такие покрытия используются при производстве фоточувствительных детекторов, линз, светодиодов. Немаловажную роль они играют при производстве кремниевых солнечных элементов, где за счет уменьшения отражения от фотоэлемента удается существенно увеличить КПД.

Стоит отметить, что существует необходимость уменьшения отражения не только от диэлектриков, но и от металлических поверхностей. Антиотражающие эффекты в данном случае могут проявляться и за счет

фазового рельефа – подобно тому, как это происходит в диэлектриках. В упорядоченных металлических структурах (дифракционная решетка из наностержней ZnO) за счет образования плазмонов также возможно получить эффект уменьшения отражения, как показано в [1]. Т.е. АО эффекта в металлах можно достичь, например, многослойными покрытиями или созданием определенного рельефа на поверхности металла.

Такие структуры могут быть получены различными способами, которые отличаются сложностью, используемыми технологиями и стоимостью изготовления. Последний критерий зачастую является решающим при использовании рассматриваемых структур в товарах массового потребления. Теоретическая часть, содержащая литературный обзор, рассматривает типы структур с антиотражающими свойствами и методы, с помощью которых становится возможным их получение. Большинство из таких методов используют довольно сложные многостадийные процессы, а получаемые структуры состоят из множества слоев, из-за чего при тиражировании таких поверхностей возникают экономические и технологические трудности.

В данной работе исследуется возможность создания антиотражающего рельефа другими способами, а именно – методом электроосаждения металлов и структурированного травления кремния. Предполагается, что эта относительно простая технология создания чисто рельефных конусообразных и пирамидальных структур может давать хорошие результаты в плане антиотражающих свойств, и, что самое главное, она поддается массовому тиражированию на пленочных материалах.

Одними из довольно популярных фазовых оптических элементов являются OVD (Optical variable devices) – структуры, которые изменяют свои оптические свойства в зависимости от угла падения света. Такие структуры проявляют дифракционные эффекты и широко используются в средствах идентификации подлинности товаров, паспортов, различных документов и т.д. Ввиду того, что данный принцип защиты используется уже достаточно давно, существует необходимость поиска новых средств и эффектов для защитных

оптических элементов, ранее не использовавшихся. Одним из возможных применений поверхностного рельефа на металлической подложке может быть его использование в составе дифракционных оптических элементов (ДОЭ), которые будут демонстрировать не только дифракционные эффекты, но и одновременно проявлять и антиотражающие свойства в определенных порядках или углах обзора.

Такой ДОЭ может иметь интересные оптические свойства. Среди них можно выделить, например, тот факт, что при падении волны на такую поверхность в отраженном свете будет присутствовать только -1 порядок дифракции, а 0 и 1 порядки будут отсутствовать. В настоящей работе мы пытались найти оптимальный способ изготовления таких структур, которые демонстрировали бы антиотражающие свойства. Таким образом, можно обозначить цель данной работы:

- Исследовать возможность формирования субволнового поверхностного рельефа методами электроосаждения металлов и травления кремния, который бы проявлял антиотражающие свойства.

## Глава 1. Теоретическая часть

### 1.1. Основные принципы отражения света

При падении оптического излучения из одной среды на границу ее раздела со второй средой в результате взаимодействия света с веществом появляется световая волна, распространяющаяся от границы раздела обратно в первую среду. Распределение интенсивности отраженного света в пространстве зависит от соотношения размеров неровностей поверхности на границе раздела и длины волны  $\lambda$  падающего излучения. Свет, падающий на макроструктуру, обычно подвергается отражению и рассеянию после частичного поглощения Рис. 1.1 (а). Если неровности много меньше  $\lambda$ , то говорят о зеркальном отражении света. Однако, когда свет падает на структуры, размеры которых меньше или одного порядка с длиной волны (субволновые структуры) он ведет себя по-разному. Когда субволновой рельеф не упорядочен, большое значение имеет диффузное отражение света (шероховатые, матовые поверхности). Например, в структурах Moth-eye, про которые будет говориться далее, свет полностью взаимодействует с шероховатой поверхностью, так как длина волны света больше, чем размер структуры в результате чего лучи света постепенно изгибаются, как будто поверхность имеет градиентный показатель преломления Рис. 1.1 (b).

Если создать поверхность с определенной формой структуры, то свет будет попадать в щели, что приведет к множественным внутренним отражениям и запутыванию лучей Рис. 1.1 (с). Такое явление приводит к максимальному поглощению падающего излучения, которое приводит к уменьшению отражения в видимом диапазоне до 0.1%. Возможны ситуации, когда часть излучения отражается зеркально, а часть – диффузно [2,3].

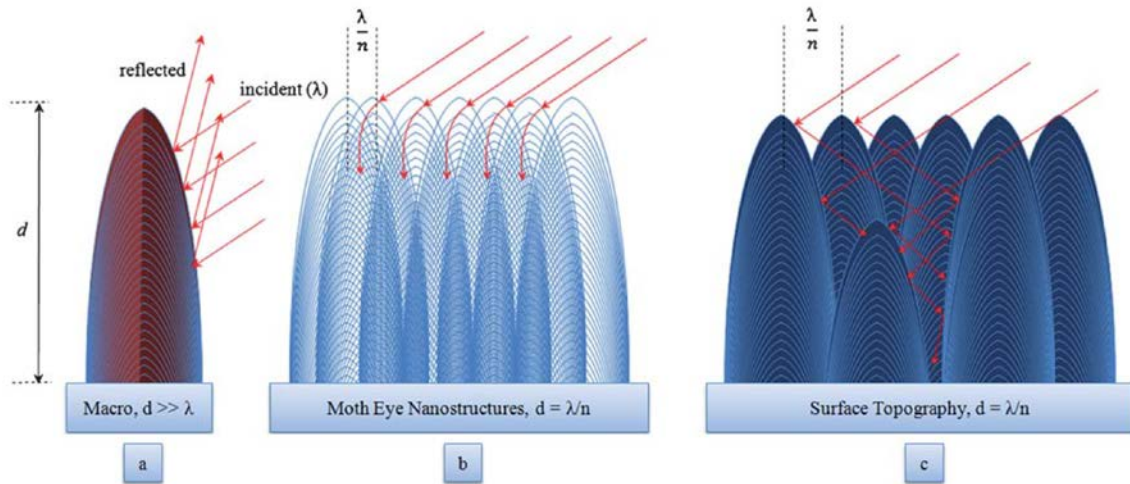


Рис. 1.1. а) Отражение света от макроструктуры; б) Взаимодействие света со всей поверхностью типа Moth-eye; в) Множественные внутренние отражения через наноструктурированный рисунок [3].

Френель сформулировал базовую математическую модель описания отражения и преломления в диэлектриках, которая справедлива для гладких поверхностей раздела между двумя средами с показателями преломления  $n_1$  и  $n_2$ . В ней пренебрегают такими оптическими эффектами, как рассеяние, поглощение и т.д. В соответствии с этими предположениями коэффициенты отражения и прохождения при нормальном падении можно выразить, как:

$$R = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2; \quad T = \frac{4n_1^2}{(n_2 + n_1)^2}.$$

Если граница раздела сред воздух-стекло, то  $R = \left( \frac{1,5-1}{1,5+1} \right)^2 = 0,04$ , т.е. *при каждом проходе через границу раздела отражается 4% световой энергии при нормальном падении света.*

Отсюда можно сделать вывод, что отражение увеличивается с ростом разницы между показателями преломления [4], т.е. если при переходе  $n_1 \rightarrow n_2$  показатель преломления изменяется резко, то потери на отражение могут быть очень большими, особенно при нормальном падении. Коэффициенты отражения и прохождения были рассмотрены для однослойной поверхности. В общем случае, R и T для систем, состоящих из множества слоев с

неструктурированными (гладкими) переходами между средами, а также поглощение внутри каждого слоя могут быть рассчитаны с использованием соотношений Френеля, как показано в [3].

Отражение света от гладкой поверхности металлов, как и его распространение в поглощающей среде может быть рассмотрено на основе макроскопических уравнений Максвелла и материальных уравнений, в которых диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon(\omega)$  имеет комплексный вид. В таком случае законы отражения и преломления остаются в силе и для поглощающих сред, в том числе для металлов, если входящий в них показатель преломления  $n$  будет комплексным:  $\sqrt{\varepsilon} = n + i\chi$ . Тогда, как показано в [5], для коэффициента отражения от металла при нормальном падении:

$$R = \frac{(n-1)^2 + \chi^2}{(n+1)^2 + \chi^2}.$$

Однако, если поверхность раздела имеет структуру (шероховатость или определенный рельеф), то численное решение уравнений Максвелла для описания поведения электромагнитных полей может представлять из себя довольно сложную задачу, особенно если рельеф является периодическим и имеет характерный размер порядка длины волны. В таком случае, взаимодействия света с веществом можно описать с помощью приближений, в зависимости от высоты самого рельефа. В приближении геометрической оптики ( $d \gg \lambda$ ) такие взаимодействия хорошо описываются вышеупомянутыми соотношениями Френеля для диэлектриков. С уменьшением размера структуры для периодических структур начинают проявляться явления дифракции и интерференции. Ненулевые дифракционные порядки исчезают, когда  $d < \lambda/n_2$  при нормальном падении. В этой области нерегулярные особенности поверхности (шероховатость) также могут привести к диффузному или ламбертовскому рассеянию. Наконец, когда  $d \ll \lambda$ , периодические структуры могут быть описаны с



помощью приближения эффективной среды, где структурированный слой ведет себя как однородный материал с эффективным показателем преломления, который изменяется в зависимости от положения Рис. 1.2.

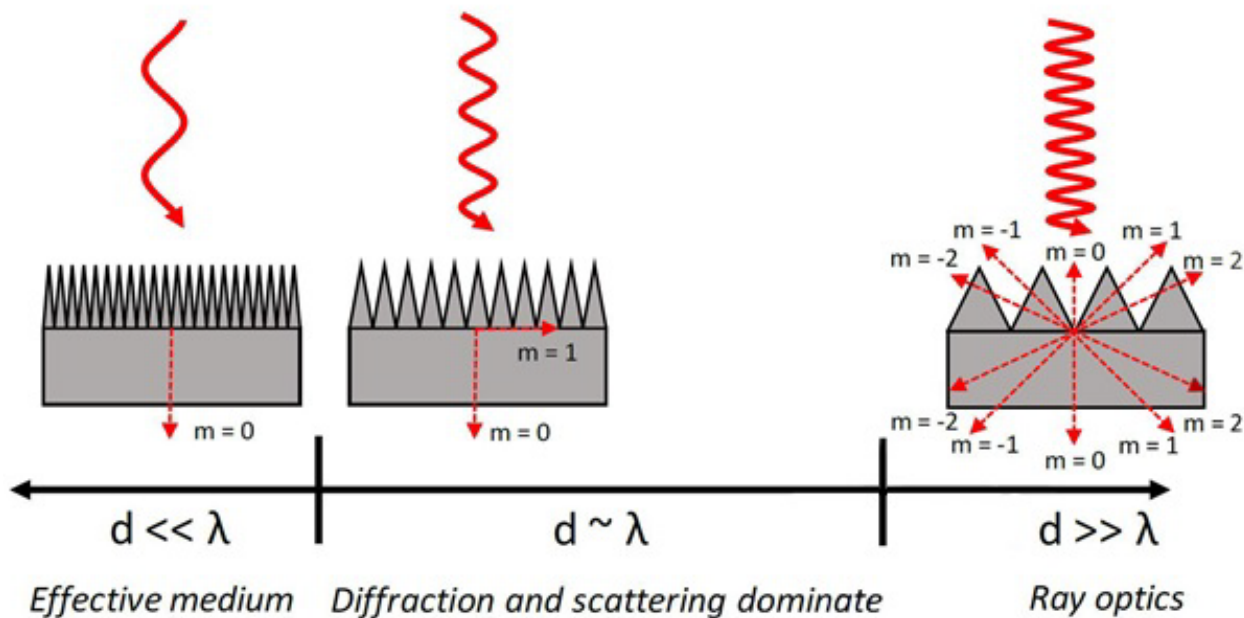


Рис. 1.2. Различные оптические приближения в зависимости от отношения размера структур  $d$  к длине волны света  $\lambda$  [6].

Все методы уменьшения отражательной способности можно разбить на две большие группы:

1) Градиентное изменение показателя преломления (GRIN). Т.е. уменьшение отражения с помощью пленок, в которых показатель преломления постепенно изменяется от  $n_s$  подложки до  $n_{air}$  воздуха.

2) Создание структурированного или пористого рельефа.

## 1.2. Свойства идеальной антиотражающей поверхности

1) Низкий коэффициент отражения в широком диапазоне длин волн.

Обычно АО поверхности, которые показывают хорошие результаты в видимой части спектра, плохо справляются с УФ и ИК излучением.

2) Низкий коэффициент отражения при больших углах падения.

Френель показал, что угол падения играет решающую роль при отражении, т.к. большинство сред с  $n \sim 1,5$  имеют коэффициент отражения 4% при нормальном падении и могут иметь 100% при углах скольжения. Такой же эффект увеличения отражения с углом падения наблюдается и в АО пленках. Например, в кремниевых солнечных элементах очень важно, чтобы поверхность одинаково плохо отражала солнечные лучи при разных углах падения, иначе приходится использовать вращающиеся механизмы, чтобы угол падения был все время приближен к нормали.

3) Независимость антиотражающих свойств от поляризации.

Свет с разными поляризациями по-разному отражается от поверхности, поэтому важно, чтобы АО свойства поверхностей слабо зависели от поляризации падающего света [3].

### 1.3. Типы антиотражающих поверхностей

#### Однослойные АО покрытия (просветление оптики)

При прохождении света через системы с большим количеством оптических элементов с разными показателями преломления на каждой границе раздела, как было показано ранее, теряется 4% энергии света. Таким образом в конец оптической системы может попасть совсем незначительная часть исходного излучения. Просветляющее покрытие представляет из себя нанесенную на оптическую поверхность тонкую пленку или несколько чередующихся тонких пленок, показатели преломления которых меньше, чем у оптической поверхности (стекла). Можно подобрать толщину пленки таким образом, чтобы волны, отраженные от внешней поверхности пленки и от внутренней гасили друг друга, усиливая тем самым проходящий свет.

Для этого необходимо, чтобы амплитуды двух отраженных волн были равны  $E_1 = E_2$  и чтобы фазы отличались на половину периода, т.е.  $\varphi_1 - \varphi_2 = \pi$  или  $E_1 - E_2 = \frac{\lambda}{2}$ . Для того, чтобы коэффициент пропускания был максимальным, показатель преломления пленки должен быть  $n_1 = \sqrt{n_0 n_s}$  и

$n_1 d_1 = \frac{\lambda}{4}$ . Наиболее распространенное стекло имеет показатель преломления  $n_s = 1,52$ , тогда оптимальное однослойное покрытие должно быть изготовлено из материала с показателем преломления  $n_1 = \sqrt{1 \times 1,52} = 1,23$ .

К сожалению, твердых материалов с таким низким показателем преломления нет, наиболее близким материалом с хорошими физическими свойствами для таких покрытий являются фторид магния  $MgF_2$  с различными связующими добавками с  $n = 1,38$ . Пленка  $MgF_2$  на поверхности обычного стекла дает коэффициент отражения примерно 1% по сравнению с 4% без покрытия. Такое покрытие широко используется, так как имеет низкую стоимость и при этом рассчитано на длину волны в середине видимого диапазона, благодаря чему получается хорошее антибликовое покрытие по всей полосе. В работе [7] такие пленки получают путем конденсации плазмы из анодного материала, а затем их наносят на стекло методом термоэлектронной вакуумной дуги (ТВА).

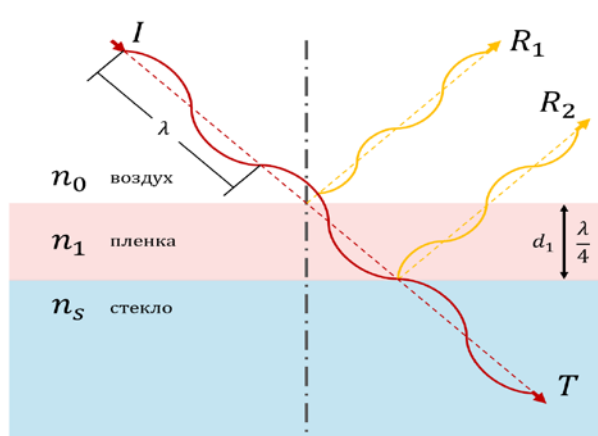


Рис.1.3. Интерференция в четвертьволновом антиотражающем покрытии.

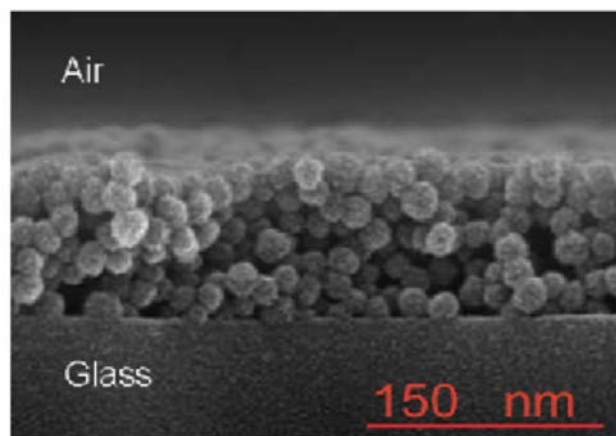


Рис. 1.4. СЭМ изображение антиотражающего покрытия из наночастиц [8].

В работе [8] сообщается об изготовлении механически прочной, однослойной пленки из наночастиц мезопористого кремнезема ( $SiO_2$ ) с показателями преломления  $n = 1.12$ , благодаря чему можно достичь коэффициента отражения  $< 0,1\%$ . К тому же их структура приводит к широкополосным антиотражающим свойствам с минимумом отражения, который может быть задан в пределах между 400нм и 1900нм.

Недостаток однослойных просветляющих покрытий заключается в том, что они могут быть использованы только для узкого диапазона длин волн и углов падений. Минимум отражательной способности соответствует длине волны  $\lambda = 4d_1 n_1$ . В настоящее время однослойное просветление используется в недорогих оптических системах и в лазерной оптике.

### Многослойные АО поверхности

Для того, чтобы увеличить рабочий диапазон для длин волн и углов падения, используют **многослойное просветление**, которое состоит из последовательности 4-8 слоев, что позволяет добиться низких потерь при отражении во всей видимой части спектра. Но у многослойных покрытий есть недостатки, такие как: сложность и дороговизна изготовления, сильная зависимость от материала подложки, возможность отслаивания из-за различий в тепловом расширении отдельных слоев, нагревание от стоячих волн. К недостаткам многослойных покрытий можно отнести сложность нахождения материалов с нужной диэлектрической проницаемостью.

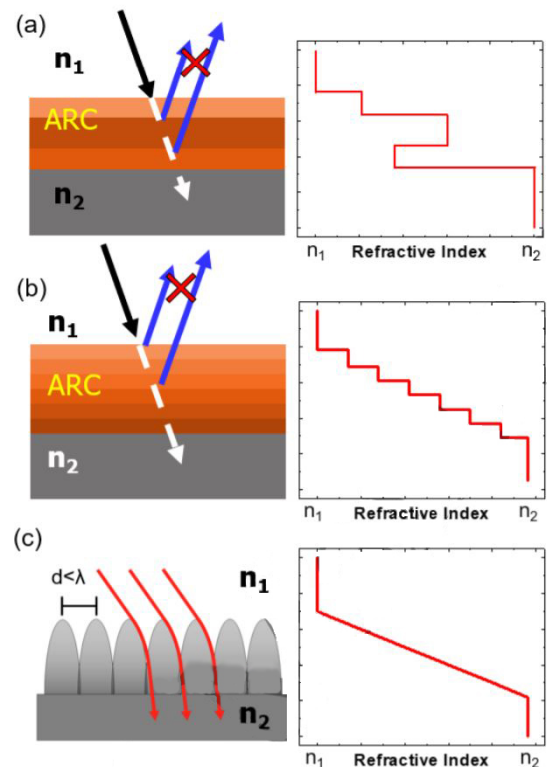


Рис. 1.5.  
 а) Многослойное тонкопленочное ARC;  
 б) Покрытие, аппроксимирующее градуированный  $n$ ;  
 в) Moth-eye поверхность.

### Поглощающие поверхности

Если существует необходимость сделать так, чтобы поверхность не отражала, а проникающая способность не важна или не нужна вовсе, то используют поглощающие антиотражающие поверхности, которые могут быть изготовлены из тонких пленок нитрида титана и нитрида ниобия, получаемые методом вакуумного напыления (PVD).

В статье [9] авторы показали возможность создания идеально поглощающего материала, который работает не на основе деструктивной интерференции, а на основе свойств анизотропного гексагонального кристалла нитрида бора, у которого диэлектрическая проницаемость в инфракрасном диапазоне сильно отличается в направлении вдоль и поперек атомарных слоев. Падающее инфракрасное излучение с определенной длиной волны проходит в кристалл и полностью в нем поглощается, при этом в отличие от изотропной поглощающей среды, отраженного излучения в таком кристалле нет, благодаря чему необходимость использования просветляющих слоев исчезает. На Рис. 1.6 изображен спектр отражения от оптически толстого слоя гексагонального нитрида бора для разных углов падения. Для значений длины волны и угла падения, рассчитанных теоретически, наблюдался сильный провал в отражении, от системы отражалось менее  $10^{-4}$  энергии, что означает, что более чем 99,99% энергии поглощаются в анизотропном кристалле.

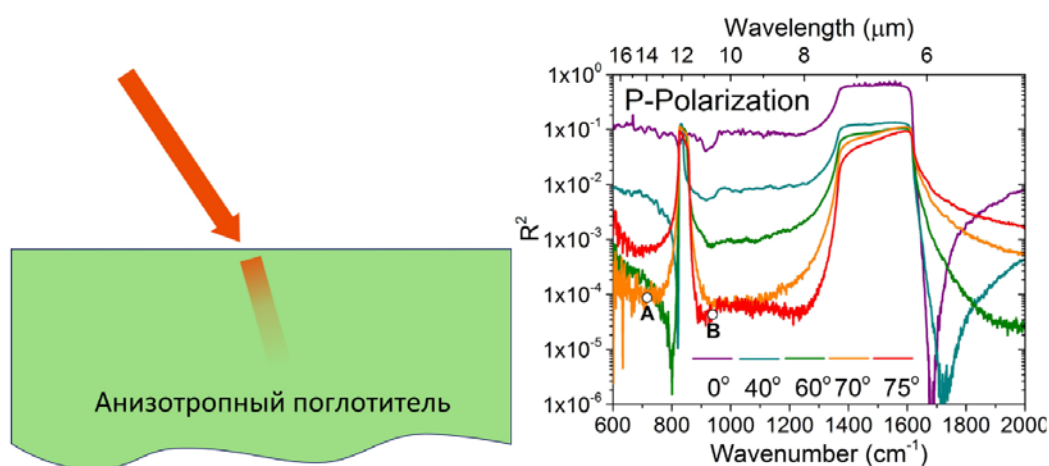


Рис. 1.6. Слева: схематичное изображение поглощающей системы. Справа: спектр отражения от оптически толстого слоя гексагонального нитрида бора для разных углов падения. Точки А и В показывают положение условий полного поглощения, предсказанных теоретически.

В 2014 году была изобретена поглощающая поверхность, состоящая из очень плотно упакованных нанотрубок, которая считается самым черным материалом в мире и имеет название Vantablack. Диаметр нанотрубки составляет 20нм, а высота 14-50мкм. Данное покрытие впоследствии было выпущено в виде спрея, который поглощает 99,965% падающего излучения

(видимого света, микроволн и радиоволн) и имеет очень много возможных применений: предотвращение рассеивания света в телескопах, улучшение работы инфракрасных камер, работающих на Земле и в космосе, и многое другое. [10]

### **Текстурированные поверхности**

Еще одним способом получения антиотражающих свойств можно считать создание покрытий с непрерывно меняющимся коэффициентом преломления. Этого можно добиться текстурированием поверхности с помощью трехмерных пирамид, конусообразных и цилиндрических наноструктур. Идея была подсмотрена у самой природы, ученые исследовали строение глаз у ночных насекомых, таких как: мотыльки, моли и некоторые виды бабочек, и обнаружили, что поверхность роговицы глаз таких насекомых представляет из себя плотно упакованные гексагональные массивы конических наноструктур, размером порядка половины длины волны. Так как длина волны видимого света больше, характерного размера таких структур, то оптические свойства могут быть описаны с помощью приближения эффективной среды. Это означает, что свет распространяется через такую поверхность так же, как если бы он распространялся через среду с непрерывно меняющейся диэлектрической проницаемостью, вследствие чего происходит уменьшение коэффициента отражения, что позволяет ночным мотылькам видеть в условиях низкой освещенности, а также оставаться невидимыми для хищников. Исследование таких текстурированных поверхностей, называемых «Moth-eye» - «глаз мотылька», ведется с 60-70х годов прошлого века и в последнее время появилось много сообщений об успешном изготовлении и использовании таких покрытий [11-14].

Именно такого рода структуры нам интересны, поэтому рассмотрим подробнее то, каким образом можно изготовить данные покрытия. Получить такие поверхности можно различными способами, например, можно использовать реактивное ионное травление кремния через маску из наночастиц серебра [11].

В работе [12] авторы модифицировали поверхность подложки, чтобы сформировать перевернутую пирамидальную структуру. Для создания маски применялась электронно-лучевая литография с последующим жидкостным травлением кремния. Затем структура была перенесена из кремния в прозрачный диоксид кремния с помощью нанопечатной литографии и реактивного ионного травления. Полученная поверхность обеспечивает значительное подавление отражения ниже 0,45% для видимого диапазона длин волн для больших углов падения, также такая поверхность не изменяет визуальное восприятие света, и обладает гидрофобными свойствами Рис. 1.7.

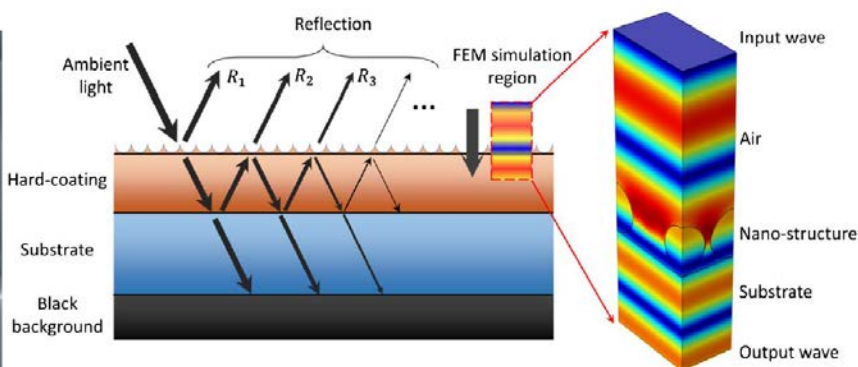
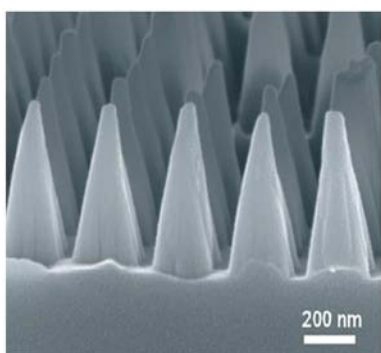


Рис. 1.7. Наноразмерный рельеф.	Рис. 1.8 Схема работы Moth-eye наноструктур.
---------------------------------	--

В [13] показана возможность формирования изогнутого антиотражающего покрытия с коэффициентом отражения менее 0,23%, которое представляет из себя монослой оксида кремния, расположенный на обработанной кислородной плазмой поверхности стекла. Далее с помощью нанопечатной литографии профиль структуры переносили на гибкую подложку из полиэтилентерефталата. Для придания прочности, предварительно пленку покрывали смесью из этилацетата, жидкого каучука и акрилатного мономера.

## **1.4. Основные технологии, используемые при создании АО поверхностей**

**Sol-gel processing** – технология получения пористых АОП, включающая стадию получения золя из раствора металлоорганических соединений и последующего перевода его в гель. При нанесении покрытия на золь-гели используют: Dip-coating – процесс погружения и извлечения подложки из раствора с контролируемой скоростью; Spin-coating – процесс нанесения тонких пленок за счет центробежной силы на центрифуге с высокой угловой скоростью (3000 об/мин); Meniscus coating – процесс перетекания материала через пористый аппликатор на поверхность подложки.

**Химическое осаждение из газовой фазы (CVD)** – в этом процессе подложка помещается в пары одного или нескольких веществ, которые, вступая в реакцию и/или разлагаясь, производят на поверхности подложки необходимое вещество.

**Glancing angle deposition (GLAD)** – метод физического осаждения из газовой фазы, включающий конденсацию испаренного материала на подложку. Модификация технологии состоит в осаждении по скользящему углу, при котором поток пара падает под углом на вращающуюся подложку.

**Литография** – метод получения заданной структуры на поверхности с использованием облучения пленки резиста заряженными частицами или коротковолновым электромагнитным излучением. Текстурирование поверхности подложки может быть выполнено такими методами как: сканирующая зондовая литография (SPL), сфокусированная лучевая литография (FBL) и нанопечатная литография (NIL).

Из-за использования сложных многостадийных технологических процессов такие методы создания антиотражающих структур требуют дорогостоящего оборудования и хорошо отработанной технологии производства. Однако существуют более простые способы получения похожих антиотражающих покрытий, например методом электрохимического осаждения металлов.



## 1.5. Метод электрохимического осаждения

Метод электрохимического осаждения широко известен благодаря гальванотехнике, охватывающей процессы электролитического осаждения металлов на поверхность металлических и неметаллических изделий. Гальванотехника делится на: гальваностегию – получение на поверхности изделий тонких металлических покрытий с хорошей адгезией, и гальванопластику – получение легко отделяющихся, относительно толстых, точных копий с различных предметов. Эти процессы впервые осуществил в середине XIX века российский ученый Б.Якоби [15-16].

Метод электроосаждения относительно простой и очень экономичный, так как в нем не используются: дорогостоящее оборудование, сложные процессы, высокотемпературный отжиг и литография. Кроме того, он позволяет вести осаждение на электроды-подложки сложной формы и больших размеров [15].

Метод электроосаждения основан на электрохимических законах превращения веществ на границах раздела проводников первого и второго рода, металлов и электролитов соответственно. В металлах поток зарядов представляет из себя поток электронов, вследствие этого не происходит переноса вещества. В электролитах поток зарядов обусловлен перемещением ионов, из-за чего возникает процесс переноса вещества. Электролитами могут быть чистые вещества, например расплавы солей, либо водные растворы солей, кислот или оснований. Электрический ток подводится к электролиту с помощью электродов: катода (отрицательно заряженного электрода) и анода (положительный электрод).

Согласно ионной теории электролиза, при пропускании постоянного электрического тока через электролит на катоде происходит осаждение заряженных ионов металлов из водных растворов и их соединений. Т.е. на электродах происходит перенос электронов к ионам либо обратно, таким образом процессы, протекающие на электродах, могут рассматриваться как восстановительные или окислительные реакции. На аноде происходит

окислительная реакция, в результате которой анионы теряют электроны и разряжаются, превращаясь в нейтральные частицы. На катоде, в свою очередь, осуществляется восстановительная реакция, в которой катионы (атомы, обладающие положительным зарядом) приобретают электроны и разряжаются, превращаясь в нейтральные частицы. Тогда анод выступает в роли места стока электронов с анионов (атомы с отрицательным зарядом), а катод выступает в роли источника электронов для катионов. [17].

Осаждение металлов на катоде или растворение их на аноде происходит в соответствии с законами Фарадея. В соответствии с ними можно рассчитать толщину осаждаемого на катоде металла по формуле:  $\delta = \frac{D_k c t \eta * 100}{d}$  [мкм], где  $D_k$  – катодная плотность тока в А/дм<sup>2</sup>; t – время в часах;  $\eta$  – выход по току – коэффициент, который вводится из-за того, что кроме металла на катоде выделяется также и водород, в результате чего выделенное количество металла всегда меньше, чем рассчитанное теоретически. Этот коэффициент показывает какую часть металла можно действительно выделить на катоде, по сравнению с количеством, рассчитанным по закону Фарадея; d – удельный вес в Г/см<sup>3</sup>; c – электрохимический эквивалент в г/А-ч [18].

Метод электрохимического осаждения давно применяется в различных сферах для получения рельефа в металле, создания металлических копий, объемных скульптур и т.д. Однако этот процесс можно также применить и для получения рельефа с характерным размером в сотни нанометров, который при определенно подобранных режимах может проявлять различные магнитные и оптические свойства, например такие как антиотражение.

В [14] описывается изготовление наноструктурированных массивов оксида цинка методом импульсного катодного электрохимического осаждения из водных электролитов. У авторов получилось создать массивы наностержней из оксида цинка, которые демонстрируют эффект глаза ночной бабочки.

В работе [19] сообщается об увеличении эффективности преобразования солнечной энергии на 3,47% благодаря использованию вертикально

ориентированных наночастиц GaOОН (гидрат оксида галлия) в качестве антиотражающего покрытия, полученных методом электрохимического осаждения.

## 1.6. Травление кремния

Травление кремния может рассматриваться как технология сверху-вниз, т.е. в результате химических процессов происходит растворение подложки. Различают два вида травления: «сухое» и «мокрое» (жидкостное), в обоих случаях может применяться маскировка, а может и не применяться. Сухое травление (dry etching) выполняется в вакуумных камерах, а удаление поверхности происходит путем абляции посредством плазменной или ионной бомбардировки. Мокрое травление (wet etching) выполняется в жидких средах – травителях, в результате химической реакции между кремнием и травителем образуется растворимое соединение. Подбором химического состава, концентрации и температуры травителя можно добиться разной скорости травления  $0,1 - 10 \mu/\text{мин}$ . Травление может быть изотропным и анизотропным. Процесс изотропного травления идет с одинаковой скоростью во всех направлениях, например при травлении двуоксида кремния через маску фоторезиста, подтрав идет как вглубь, так и в стороны, под маску. Изотропные травители в основном состоят из растворов плавиковой кислоты HF.

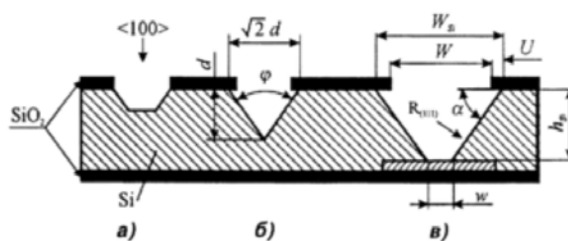
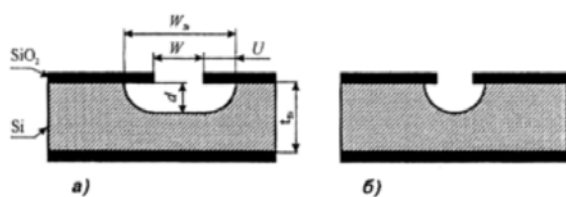


Рис. 1.9. Изотропное травление кремния: а) без перемешивания раствора; б) с перемешиванием.

Рис. 1.10. Анизотропное травление кремния с ориентацией (100)

Анизотропные травители на основе KOH, в отличие от изотропных, неодинаково воздействуют на различные кристаллографические плоскости кремния. Скорость химической реакции минимальна в направлении (111), а максимальна – в направлении (100). Соотношение скоростей травления в указанных направлениях может составлять 10...400 раз. После травления

пластины ориентации (100) получается канавка, боковые стенки которой ориентированы в плоскости (111), т.е. перпендикулярны направлению, соответствующему наименьшей скорости травления. При малом времени травления канавка имеет плоское дно (рис а), с ростом времени она углубляется и становится V-образной (рис.б). После этого травление резко замедляется (практически останавливается), так как дальше оно возможно лишь в направлении (111). Глубина канавки  $d$  определяется размерами отверстия в маске  $W$  и составляет приблизительно  $0,7W$ . Угол между стенками  $\varphi = 70,52^\circ$ . На рисунке видно, что образуется подтрав U, несмотря на то что скорость  $V_{(111)}$  травления мала, при длительном воздействии она вносит свой вклад. Таким образом, анизотропное травление позволяет достаточно точно сформировать прямоугольные углубления и выступы в кремнии. Необходимо отметить, что анизотропные травители значительно медленнее изотропных, скорость травления плоскости (100) не превышает 1-2  $\mu$ /мин. Также такие травители необходимо разогревать до 85-115°. Но зато они мало чувствительны к перемешиванию [20][21].

В работе [22] используются наночастицы золота, в качестве маски для последующего жидкостного травления кремния в водном растворе HF. В результате чего получилось создать субволновую микроструктуру, которая имеет коэффициент отражения менее 5% в диапазоне 300-800нм.

## 1.7. Методы расчета коэффициента отражения и формы текстурованных покрытий

### Модель эффективной среды.

В случае, когда длина волны света больше характерного размера структур, оптические свойства текстурированной поверхности могут описываться моделью эффективной среды. В рамках этой модели свет распространяется через текстурированную поверхность так, как если бы он распространялся через пленку с непрерывно меняющейся диэлектрической проницаемостью. Т.е. оптические свойства текстурированной поверхности подобны оптическим свойствам неоднородной слоистой среды. Тогда для расчета применяют два основных метода.

Первый метод состоит в разбиении неоднородной среды на совокупность слоев малой толщины, в каждом из которых значение диэлектрической проницаемости можно приблизительно считать постоянным. Затем для каждого такого слоя находится матрица перехода, а далее путем перемножения этих матриц получается матрица перехода для всех слоев. С помощью этой матрицы впоследствии можно получить коэффициент отражения [23][24].

Второй метод нахождения коэффициента отражения заключается в решении уравнений Максвелла в неоднородной среде. Покажем, как получается выражение для коэффициента отражения.

Будем считать, что  $\vec{E}$  параллелен оси  $y$  и перпендикулярен плоскости падения  $xz$ . Значения поле не зависят от  $y$ . Зависимость от  $x$  исходит из требования непрерывности тангенциальных компонент электрического поля и выражается как  $\exp(-k_x x)$ , где  $k_x = (\omega/c)n_i \sin\theta_i$ . Уравнения Максвелла для компонент поля  $E_y$  и  $H_x$ :

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = +i\mu(z)\omega H_x; \quad \frac{\partial H_x}{\partial z} = +i\omega \left[ \varepsilon(z) - \frac{k_x^2}{\mu(z)\omega^2} \right], \quad (1)$$

Которые аналогичны телеграфным уравнениям, описывающим электрические колебания в проводах:

$$\frac{\partial V}{\partial z} = -Z(z)I; \quad \frac{\partial I}{\partial z} = -Y(z)V, \quad (2)$$

где  $Z$  – коэффициент индуктивности, а  $Y$  – утечки.

$$\text{В нашем случае: } Z(z) = -i\mu(z)\omega; \quad Y(z) = -i\omega \left[ \varepsilon(z) - \frac{k_x^2}{\mu(z)\omega^2} \right]. \quad (3)$$

Поле в неоднородной среде представляется в виде суммы:

$E(z) = E^-(z) + E^+(z); \quad H(z) = H^-(z) + H^+(z)$ , где  $+$  и  $-$  соответствуют волнам, бегущим в положительном и отрицательном направлении  $z$ .

В работе [30] показывается, что для коэффициента отражения  $\rho(z) = \frac{E^-(z)}{E^+(z)}$ , на основании уравнений (2) может быть выписано следующее уравнение:

$$\frac{d\rho}{dz} - 2\gamma\rho + \frac{1}{Z_0} \frac{dZ_0}{dz} (1 - \rho^2) = 0, \quad \text{где } Z_0(z) = \left[ \frac{Z(z)}{Y(z)} \right]^{1/2}; \quad \gamma(z) = [Y(z)Z(z)]^{1/2}. \quad (4)$$

Предполагаем, что  $\rho^2$  мало, по сравнению с 1, можно его линеаризовать:

$$\frac{d\rho}{dz} - 2\gamma\rho + \frac{1}{Z_0} \frac{dZ_0}{dz} = 0. \quad (5)$$

Его решение есть:

$$\rho(z) = - \int_s^d \frac{1}{Z_0} \frac{dZ_0}{dz} \exp \left[ -2 \int_z^z \gamma(s) ds \right] dz + \rho(d) \exp \left[ -2 \int_z^d \gamma(s) ds \right], \quad (6)$$

Где  $\rho(d)$  – коэффициент отражения от границы между подложкой и прилегающему к ней слою.

В случае  $\mu_i = \mu_s = \mu_0$ , (6) может быть упрощено, в итоге получим выражение для коэффициента отражения:

$$\rho(z) = - \int_s^d \frac{1}{2n_a} \frac{dn_a}{dz} \exp \left[ -2ik \int_z^z n_a(s) ds \right] dz + \rho(d) \exp \left[ -2ik \int_z^d n_a(s) ds \right], \quad (7)$$

где  $k = (\omega/c)$ , а  $\varepsilon_0 n_a^2(z) = \varepsilon(z) - \varepsilon_i \sin^2 \theta_i$ .

При нормальном падении различие между поляризациями исчезает, тогда из (7) получаем:

$$\rho(z) = - \int_s^d \frac{1}{2n} \frac{dn}{dz} \exp \left[ -i2k \int_z^{z'} n(s) ds \right] dz' + \rho(d) \exp \left[ -i2k \int_z^d n(s) ds \right] \quad (8)$$

В общем случае коэффициент отражение (7) может быть рассчитан только численно.

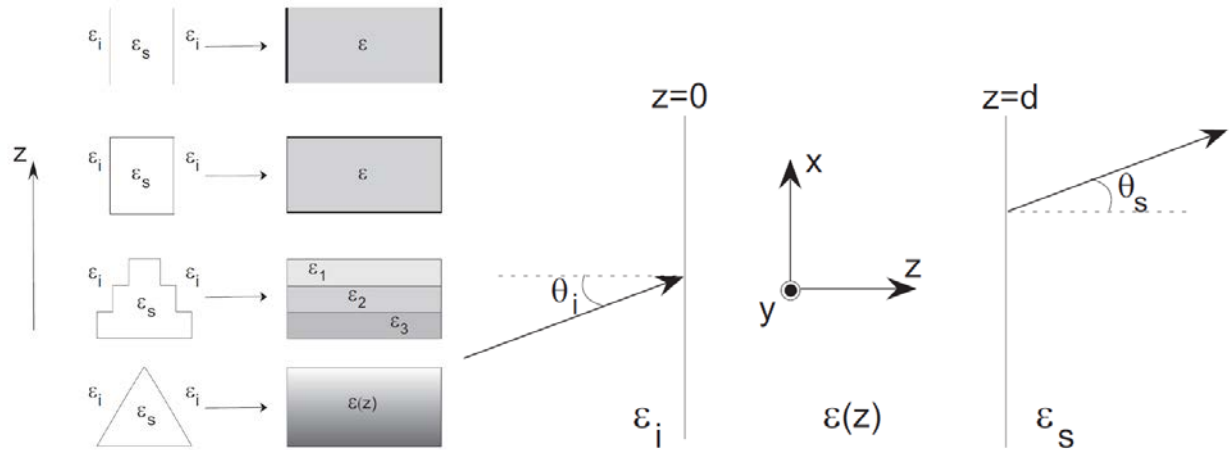


Рис. 1.11. Приближение эффективной среды для различных видов структур.

Рис. 1.12. Прохождение света через неоднородную слоистую среду

Рассмотрим работу [25], где исследовались антиотражающие свойства переходного слоя между двумя средами. В данной работе был проведен анализ влияния зависимости коэффициента преломления от глубины в переходном слое  $n(z)$  на антиотражающие свойства такого слоя. Таким образом можно найти оптимальные функции  $n(z)$ , которые бы могли использоваться для создания текстурированных поверхностей с таким профилем, чтобы в приближении эффективной среды ее оптические свойства были эквивалентны свойствам переходного слоя  $n(z)$ . Были исследованы следующие функции:

$$n = n_i + (n_s - n_i)t, \quad (9)$$

$$n = n_i + (n_s - n_i)(3t^2 - 2t^3), \quad (10)$$

$$n = n_i + (n_s - n_i)(10t^3 - 15t^4 + 6t^5), \quad (11)$$

Где глубина  $t$  меняется в пределах  $0 \leq t \leq 1$ .

Из графика на Рис. 1.15 видно, что использование переходного слоя (11) позволяет достичь наименьшего отражения.

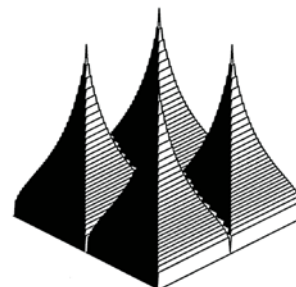
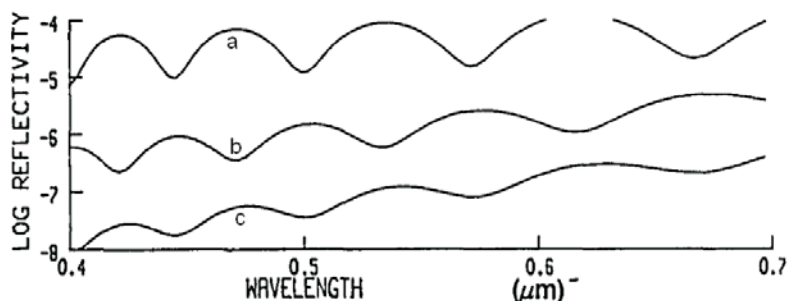


Рис. 1.13 Величина отражения, a,b,c соответствуют кривым (9),(10),(11), соответственно.	Рис. 1.14 Пирамида с профилем (11), $n_i = 1, n_s = 3,42$ .
---	---

В [26] исследовались антиотражающие свойства пирамидок с такой формой, чтобы в приближении эффективной среды эти пирамидки бы отражали как переходный слой с  $n(z)$  вида (9) – (11). В результате был сделан вывод, что использование пирамидок с формой, соответствующей функции (11) приводит к самым низким значениям отражения.

Таким образом можно сделать вывод, что уменьшение коэффициента отражения может быть достигнуто с помощью подбора специальной формы структуры [23].

### Приближение геометрической оптики.

Оптические свойства текстурированных поверхностей в коротковолновом пределе, когда период структуры больше длины волны, могут быть описаны приближением геометрической оптики. Численное моделирование в этом случае производится методом трассировки лучей, который заключается в запуске множества геометрических лучей и отслеживании взаимодействий каждого из них с поверхностями.

В работе [27] были рассмотрены двумерные поглощающие текстурированные покрытия и было выведено аналитическое выражение для



коэффициента отражения. Также было проведено сравнение в пределах методов приближения эффективной среды и геометрической оптики. При размерах структур порядка длины волны наблюдалось некоторое соответствие этих двух методов. Также было установлено, что увеличение высоты текстуры при неизменном периоде приводит к уменьшению отражения. Но важно отметить, что структуры считались поглощающими, в результате чего могли не учитываться возможное влияния преломленных и вторичных лучей [23].

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что текстурированные поверхности обладают антиотражающими свойствами как при длинноволновом, так и в коротковолновом пределах. В первом случае это связано с тем, что оптические свойства таких поверхностей подобны свойствам переходного слоя с плавно меняющимся коэффициентом преломления. В другом предельном случае лучу требуются много переотражений внутри такой поверхности, прежде чем окончательно отразиться обратно [23].

## Глава 2. Экспериментальная часть

### Постановка задачи

Как было показано в Главе 1, текстурированные поверхности определенной формы (конусы, цилиндры, пирамиды) могут проявлять антиотражающие свойства. Основная задача данной работы – отработать способы получения субволнового антиотражающего рельефа методом электрохимического осаждения никеля и травлением кремния, а также исследовать его оптические свойства с целью дальнейшего изготовления дифракционного оптического элемента на основе данной структуры.

### 2.1. Получение никелевых наноконусов методом электроосаждения

Основа для нашей экспериментальной работы – статья [28], в ходе которой методом электроосаждения были успешно получены никелевые наноконусы. В качестве анода использовалась пластина (99,9%) Ni, который осаждался на (99,5%) Cu медные подложки размером 2 × 4 см, служившие катодом. Для начала медные пластины очищались методом электрохимической очистки при постоянном токе 0,25 А/см<sup>2</sup> в течении 20 секунд. Очистка производилась в растворе 70g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 10g KOH и 10g смачивающего вещества. Затем пластины промывали деионизированной водой, очищали 10% HCl и снова промывали деионизированной водой. Такой процесс позволяет тщательно очистить поверхность перед металлизацией. Электролит состоял из раствора NiCl<sub>2</sub>, с добавлением H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> в качестве буферного агента и этилендиамин дигидрохлорида (*EDA · 2HCl*), добавленного в качестве модифицирующего агента. В результате были выращены наноконусы с диаметром основания 250нм и высотой 350 - 500нм. В данной статье объектом исследования являлись магнитные свойства такой структуры, и было показано, что она проявляет магнитокристаллическую анизотропию. Однако оптические свойства никелевых наноконусов не исследовались.

Цель данной работы – исследование изготовления таких структур на предмет изучения их оптических свойств. Мы предположили, что, если подобрать режимы осаждения (состав, температуру электролита, величину постоянного тока, время осаждения) таким образом, чтобы получилась текстурированная конусообразная поверхность с характерным размером порядка длины волны, она должна проявлять и различные оптические свойства, в том числе и антиотражение.

Также в нашем эксперименте мы опирались на результаты другой работы [29], посвященной никелевым наноконусам, в которой изучалась адгезия между Ni, нанесенными на него слоями Pd и Au, и эпоксидным составом (Epoxy molding compound). В этой работе использовались немного другой состав электролита, основанный на хлориде никеля.

### **Описание эксперимента**

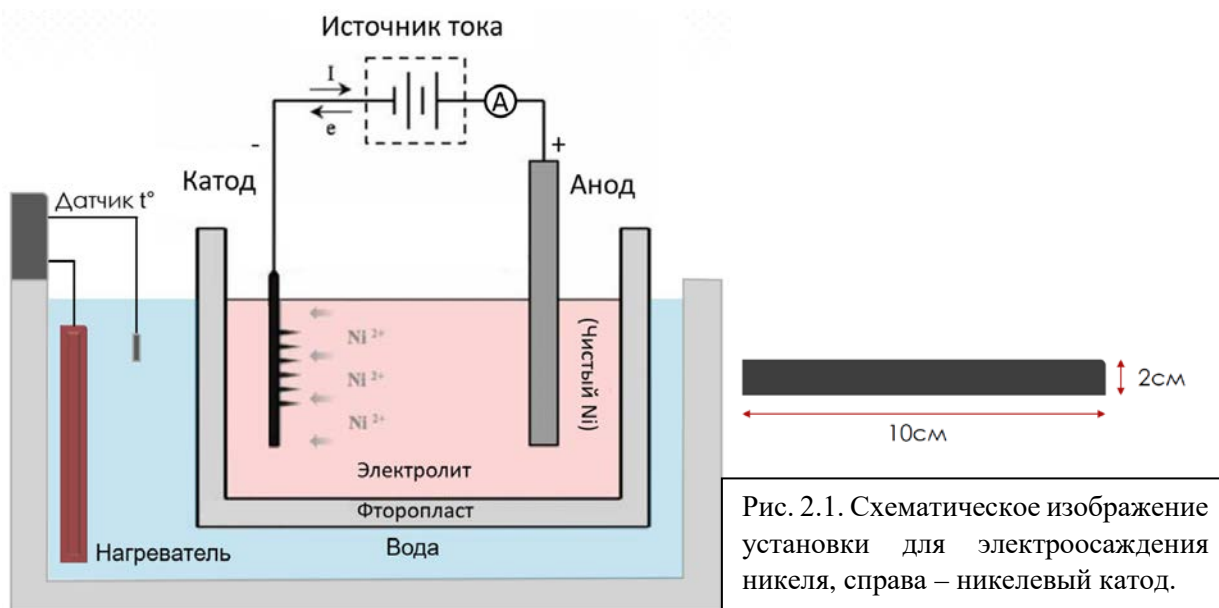
Задачей данной работы было создать массив Ni наноконусов на металлической подложке. За основу был взят метод электрохимического осаждения никеля на медную подложку из [28,29].

Для этого была изготовлена установка (Рис. 2.1), которая представляет из себя: две фторопластовых ванны, разделенные водой, которая подогревалась нагревателем; датчик температуры, необходимый для отключения нагревателя, когда температура достигала необходимого значения; источник постоянного тока, который был подключен к катоду и аноду. В качестве анода использовалась пластина из чистого никеля, в качестве катода использовалась тонкая никелевая пластина 10x2см, на которую и происходило осаждение.

Для электролита, после множества тестовых экспериментов, была выбрана следующая формула на основе хлорида никеля NiCl<sub>2</sub>:

$H_2O$  – 54%  
 $NiCl_2$  – 22%  
 $EDA \cdot 2HCl$  – 20%  
 $H_3BO_3$  – 4%,

где этилендиамин дигидрохлорид ( $EDA \cdot 2HCl$ ) был добавлен в качестве модифицирующего агента, а борная кислота  $H_3BO_3$  – в качестве буферного агента, необходимого для поддержания pH в растворе.



Далее изготавливались тестовые образцы при разных температурах и разной плотности тока, в результате чего был найден оптимальный режим, при котором происходит стабильный рост наноконусов.

Затем была проведена серия экспериментов с разной длительностью осаждения, от 2 до 45 минут. Плотность тока была равна  $0,5 \text{ A/дм}^2$ , а в связи с тем, что площадь катода  $0,2 \text{ дм}^2$ , необходимый показатель величины постоянного тока –  $100 \mu\text{A}$ . Температура электролита поддерживалась с помощью нагревателя на уровне  $55^\circ\text{C}$ . В результате эксперимента были изготовлены 8 образцов с длительностью 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 минут, которые показаны на Рис. 2.2.

При визуальном сравнении образцов можно заметить, что чем больше время осаждения, тем темнее становится поверхность. Для того, чтобы понять, какая именно получается структура и как именно она изменяется в зависимости от времени осаждения, были проведены измерения рельефа с помощью атомно-силового микроскопа.

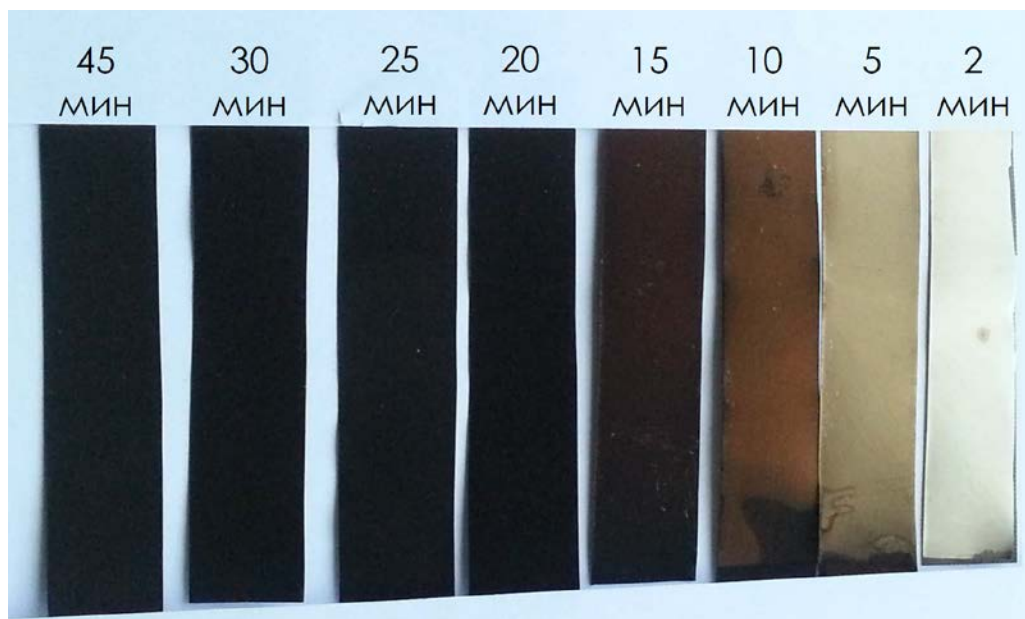


Рис. 2.2. Фотография образцов, полученных при различном времени осаждения.

## 2.2 Измерение рельефа с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ)

В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце – кантилевером Рис. 2.3. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью [31].

Под силами, действующими между зондом и образцом, в первую очередь подразумевают дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса, которые сначала являются силами притяжения, а при дальнейшем сближении переходят в силы отталкивания. В зависимости от характера действия силы между кантилевером и поверхностью образца выделяют три режима работы атомно-силового микроскопа: контактный, бесконтактный, полуконтактный.

При измерении рельефа наноконусов мы использовали АСМ NT-MDT Solver P47H PRO, который работал в полуконтактном режиме. Радиус острия иглы кантилевера  $\sim 30$  nm. В связи с этим необходимо отметить ограничения такого метода регистрации рельефа, характерные размеры измеряемых структур должны быть больше, чем острие иглы.

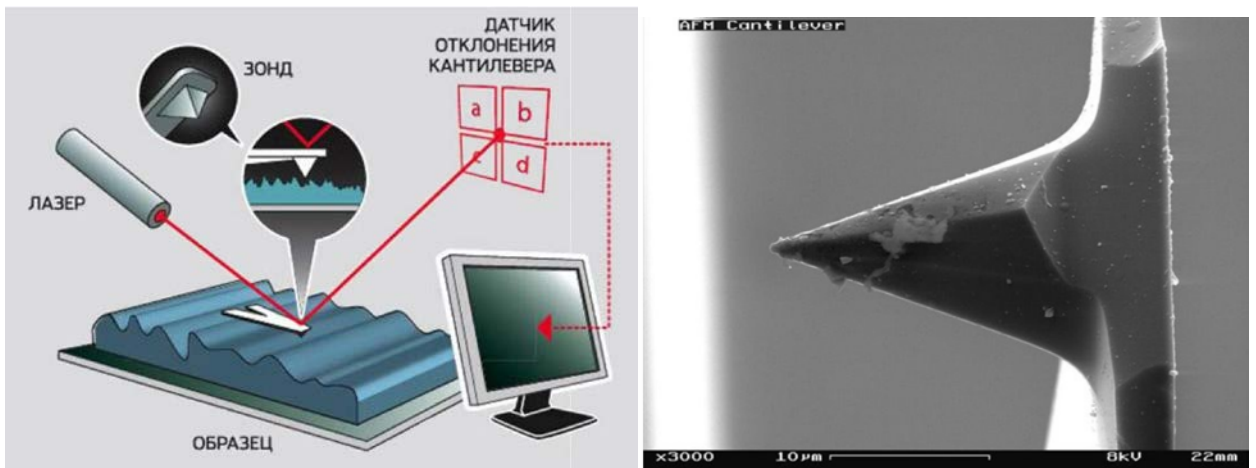


Рис. 2.3. Схема работы АСМ и изображение иглы кантилевера.

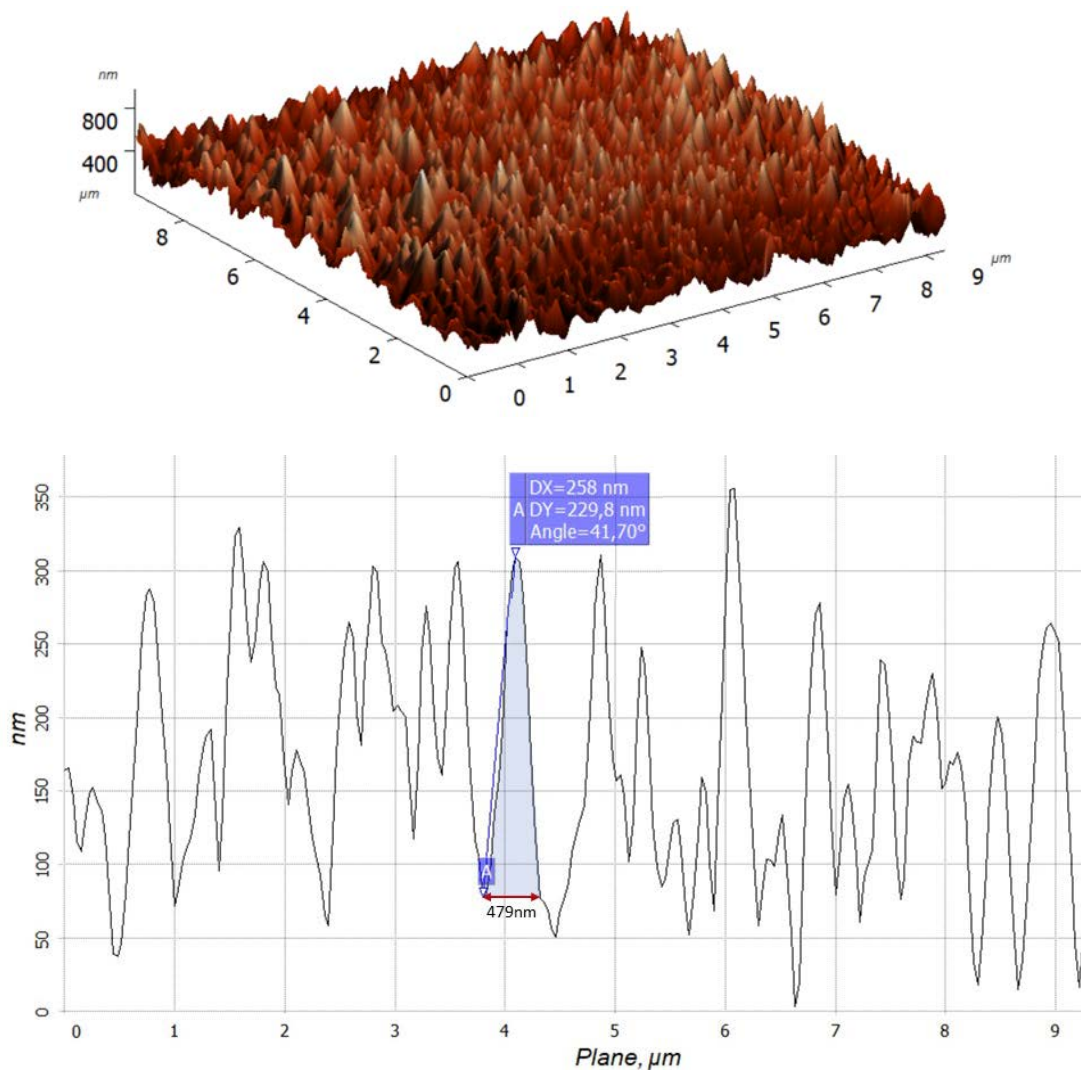


Рис. 2.4. а) АСМ снимок в 3D рельефа образца с временем осаждения  $T = 5$  минут  
б) Профиль рельефа с  $T = 5$  минут.

Рассмотрим образец №2 с длительностью осаждения  $T = 5$  минут Рис. 2.4. Анализируя профиль рельефа, можно сделать вывод, что конусы растут

хаотично и имеют разную высоту рельефа от 60 до 330нм, которую можно оценить только в среднем. Можно увидеть, что есть конусы, которые разделяются на несколько штук. Это может быть связано с тем, что при измерении на АСМ кантилевер не успевает зафиксировать нижнюю границу и правильно разрешить два относительно высоких пика. Для того, чтобы понять, каковы средние параметры конусов в данном образце, можно обработать данный АСМ снимок методом анализа частиц. Данный метод заключается в статистической пост обработке АСМ снимка для выделения отдельных частиц и измерения их геометрических параметров. Пороговое значение, выше которого программа начинает считать отдельные частицы, было установлено на отметке в 200nm, чтобы не учитывать маленькие конусы, которые отвлекаются от основных. В результате были получены средние параметры выступающих конусов. Для длительности осаждения  $T = 5$  минут средняя высота  $h = 216$ нм. А средний диаметр основания конуса  $d = 413$ нм.

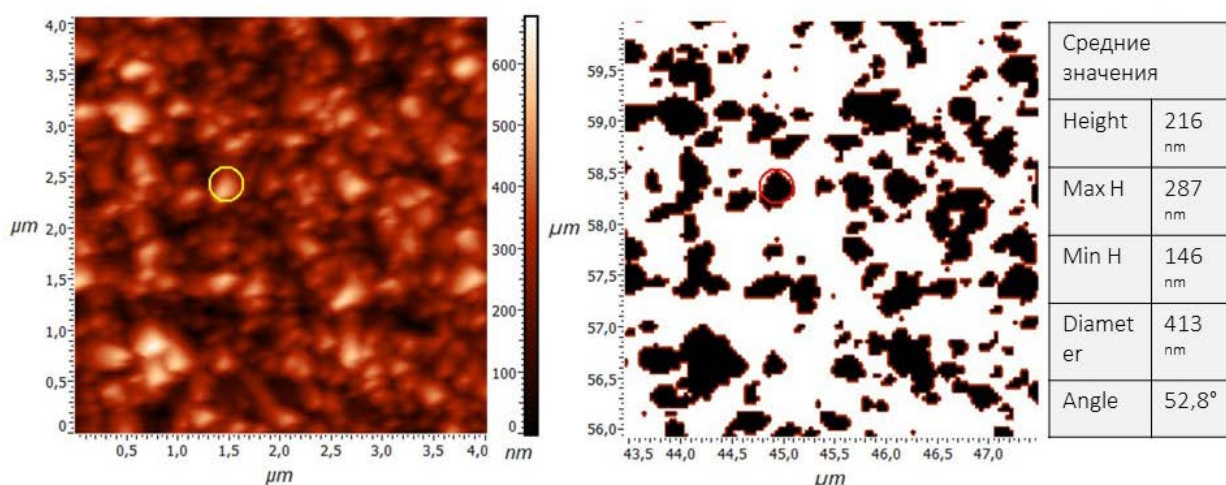


Рис. 2.5. АСМ снимок в 2D рельефа образца с временем осаждения  $T = 5$  минут и соответствующая ему картина анализа отдельных частиц.

Для того, чтобы понять, как изменяется размер и форма конусов в зависимости от времени осаждения, необходимо провести анализ частиц для каждого образца. Сравнительная таблица полученных значений изображена на Рис. 2.6.

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8
T, min	2	5	10	15	20	25	30	45
$\overline{\text{Height}}$ , nm	79	216	205	233	256	433	530	761
Max H, nm	102	287	273	315	288	507	570	950
Min H, nm	60	146	153	154	236	380	502	664
$\overline{\text{Diameter}}$ , nm	425	413	396	428	400	544	507	813
$\overline{\text{Angle}}$ , °	20	53	47	54	54	65	73	73

Рис. 2.6. Сравнительная таблица средней высоты, диаметра основания и угла наклона Ni наноконусов в зависимости от времени осаждения.

Из полученных значений можно сделать вывод, что с увеличением времени осаждения высота наноконусов растет, причем с 5 до 20 минут рост высоты происходит медленно. Максимальные и минимальные высоты пропорционально возрастают с течением времени, но нужно отметить, что наблюдается двукратная разница между этими значениями практически во всех образцах. Это говорит о том, что конусы действительно растут хаотично и с разной высотой. Угол наклона конусов также растет с увеличением времени, однако диаметр основания во всех образцах изменялся незначительно. В целом можно сказать, что в эволюции роста есть 2 основных скачка: с 2 до 5 минут и с 25 до 45 мин, когда происходят сильные изменения в форме наноконусов.

На Рис. 2.7 представлены средние профили наноконусов в зависимости от времени осаждения, которые наложены друг на друга, благодаря чему можно проследить динамику их роста. Можно заметить разницу угла наклона конусов слева и справа в образцах с T = 30 и 45 min, которые имеют относительно большую высоту. Это можно объяснить тем, что съемка на АСМ



производилась слева направо из-за чего кантилевер, возможно, не успевал правильно отработать такой «большой» профиль после прохождения пика.

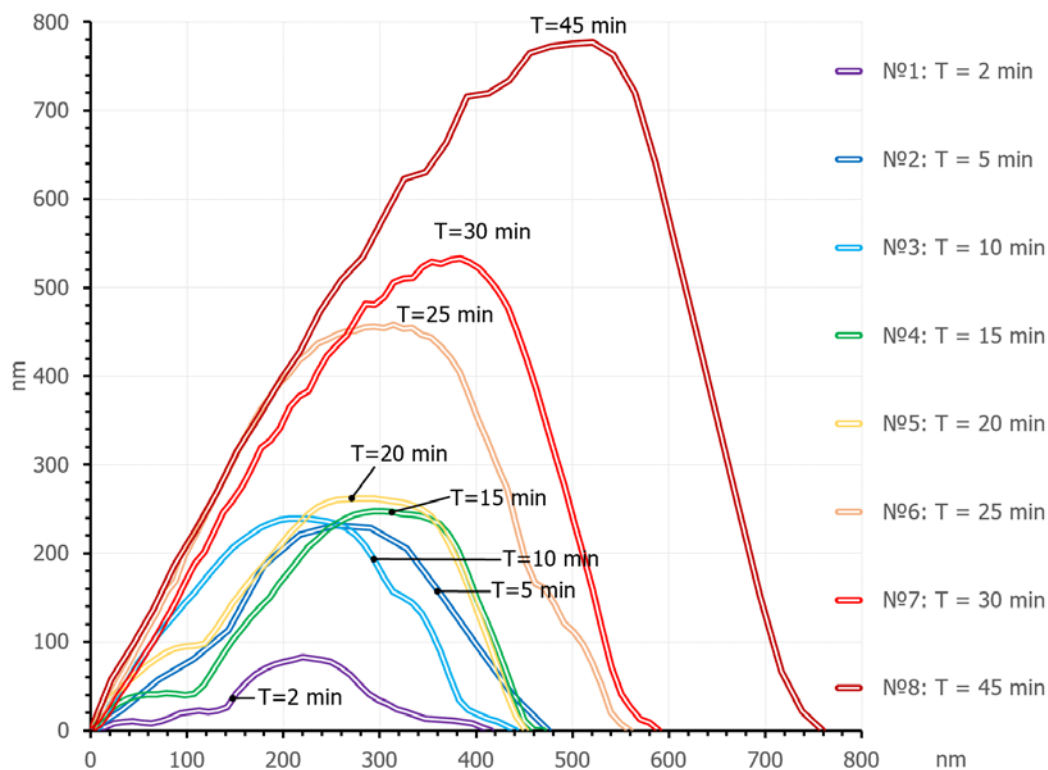


Рис. 2.7. Профили наноконусов в зависимости от времени осаждения.

Учитывая ограничения и возможные дефекты съемки, были произведены измерения профиля рельефа с помощью сканирующего электронного микроскопа.

### 2.3 Измерение рельефа с помощью сканирующей электронной микроскопии

Основой работы сканирующего электронного микроскопа (SEM) является взаимодействие электронного пучка с веществом. Электроны генерируются электронной пушкой и фокусируются специальными электронными линзами (электромагнитными, электростатическими), в результате чего получается тонкий электронный зонд. Затем сканирующие катушки отклоняют электронный зонд в различных направлениях, тем самым сканируя образец. Электроны зонда в вакуумной камере взаимодействуют с веществом образца, образуя вторичные электроны, обратно отраженные

электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение и т.д. Все эти сигналы затем регистрируются системой детекторов, благодаря чему возможно воспроизвести топографию образца, узнать материал, из которого он состоит, и т.д.

В наших измерениях, проводимых с использованием SEM Zeiss Supra 40, были получены изображения топографии образцов с временем осаждения  $T = 5, 10, 20, 45 \text{ min}$  в различном масштабе (представлены на Рис. 2.8). SEM снимки представляют из себя двумерные изображения, в которых высота рельефа отображается цветом пикселей, благодаря чему можно обрабатывать полученные данные и извлекать из них информацию о профилях подобно тому, как это делается при анализе АСМ-снимков. Дальнейшая обработка полученных изображений была произведена в программном комплексе Gwyddion.

Как и в случае измерения на АСМ, на данных снимках видно, что с увеличением времени осаждения размеры конусов увеличиваются. Рассмотрим снимок с масштабом 20нм с  $T=5\text{min}$  Рис. 2.8 (а). Можно заметить, что конусы заполняют всю подложку, располагаются практически вплотную друг к другу, имеют ярко выраженную огранку, однако растут не строго вертикально, а под разными углами к поверхности никелевой подложки, также они имеют очень острый кончик, величина которого 10-22nm. Диаметр конусов можно оценить в пределах 80-120nm.

Также на снимках можно заметить, что с увеличением времени осаждения структура наноконусов становится слоистой, причем с высоты наноконусов возрастает количество слоев вещества. Если в начале осаждения можно сказать, что боковые грани гладкие, то при большом времени осаждения грани представляют из себя ступенчатую структуру. На Рис. 2.7. в образцах с  $T = 30$  и  $45 \text{ min}$  также присутствуют небольшие ступеньки, которые регистрировались на АСМ. Т.е. можно отметить, что при увеличении  $T$  конусообразная структура становится пирамидальной с различным числом граней.

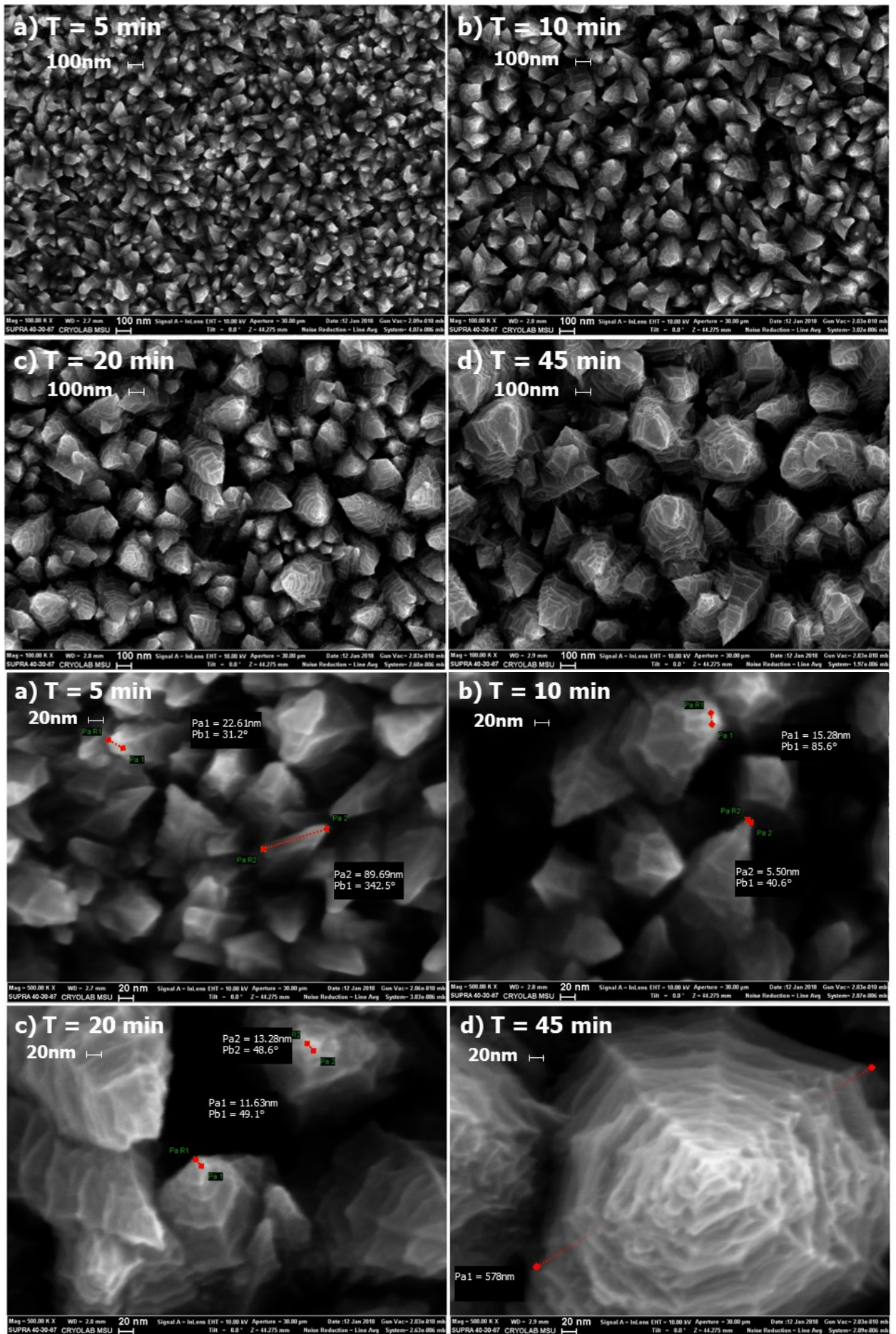


Рис. 2.8. SEM изображения рельефа Ni наноконусов для времени осаждения T = 5, 10, 20, 45 минут в двух масштабах 100nm и 20nm.

Так как электронный микроскоп измеряет интенсивность рассеяния электронов, а не сканирует поверхность зондом, как это происходит в АСМ, то на снимке можно наблюдать только перепады высот и общую структуру рельефа, однако количественно определить точную высоту пирамид не представляется возможным. Тем не менее на основе этих данных можно получить довольно точные значения диаметра основания пирамидальной структуры и проанализировать ее строение. Рассмотрим подробнее конус на Рис.2.8 (d) в масштабе 20nm. Он представляет из себя пирамиду, которая вытянута вдоль одного направления и состоит из 10 граней. На Рис.2.9 представлены 2 профиля этого конуса, полученные из анализа SEM изображения. Необходимо отметить, что по оси y отмечена не реальная, а некоторая «условная» высота в nm, которая интерпретируется программой в зависимости от цвета пикселей изображения. Из графика видно, что структура действительно состоит из слоев, причем наблюдается существенное различие высоты ступенек слоев справа и слева. Т.е. можно сказать, что пирамида является не совсем симметричной и по различным направлениям процессы роста различаются.

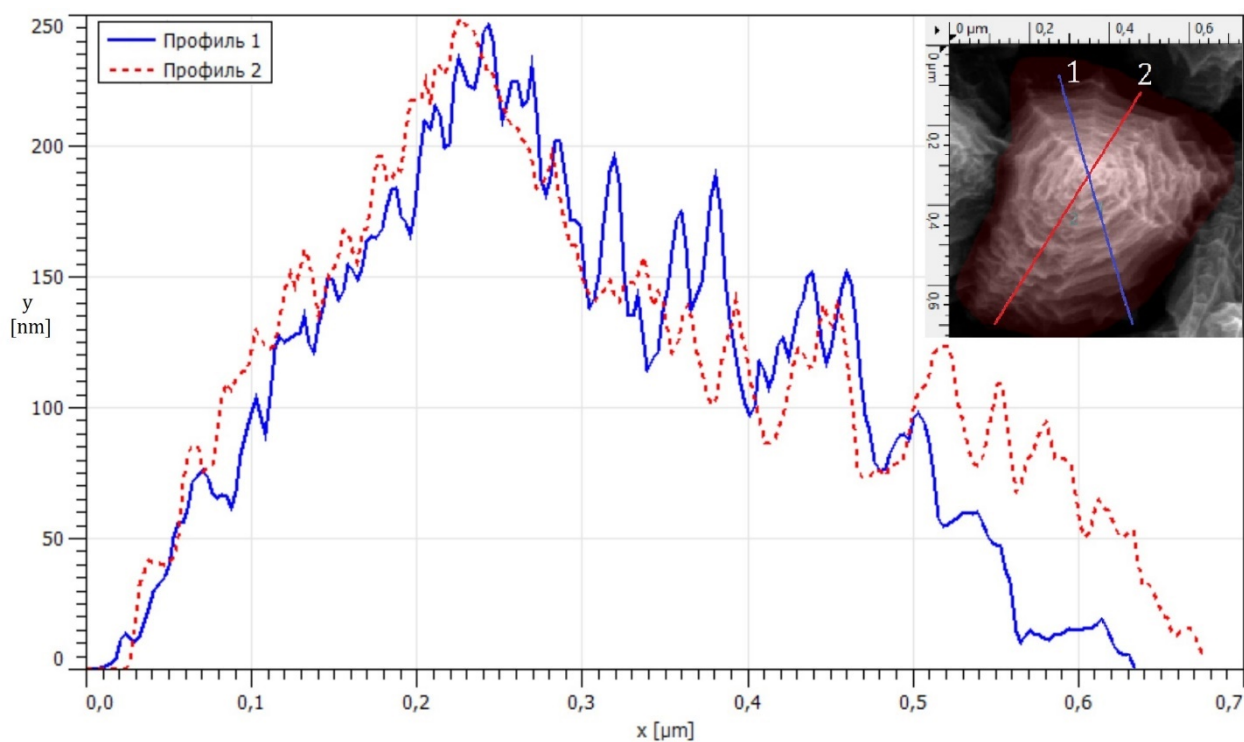


Рис. 2.9. Профиль наноконуса из образца с T = 45 min.

Чтобы в общем оценить параметры полученных структур, необходимо методом анализа отдельных частиц определить средние значения размеров конусов для четырех образцов, изображенных на Рис. 2.8. Таблица с полученными результатами представлена на Рис. 2.10. Для сравнения, в ней также представлены данные, полученные методом АСМ (AFM).

Из сравнения данных можно сделать вывод, что и высота, и диаметр ожидаемо растут с увеличением времени осаждения, однако наблюдается несоответствие средних значений диаметров оснований с данными, полученными при помощи АСМ. Например, если средний диаметр основания при измерении на АСМ для образцов с временами осаждения  $T=5, 10, 15$  минут практически не изменялся и был равен  $\sim 400\text{nm}$ , то при измерении SEM диаметр наноконусов увеличивается пропорционально увеличению высоты от 100 до 270nm.

№ образца	T, min	Height, nm		Max H, nm		Min H, nm		Diameter, nm	
		SEM	AFM	SEM	AFM	SEM	AFM	SEM	AFM
2	5	151	216	202	287	73	146	107	413
3	10	183	205	231	273	80	153	186	396
5	20	199	256	253	288	98	236	268	400
8	45	214	751	249	960	104	664	446	813

Рис. 2.10. Сравнительная таблица средней высоты, max и min высоты и диаметра основания Ni наноконусов в зависимости от времени осаждения.

Это можно объяснить следующим образом: поскольку структура представляет из себя сравнительно большой рельеф с резкими перепадами высот от 300 до 900nm и имеет очень тонкий никелевый кончик в вершине наноконусов, размер которого меньше, чем диаметр закругления иглы кантилевера, зонд просто не может пролезть между соседними конусами и правильно их разрешить, в результате чего несколько конусов сливаются в один большой. Т.е. в этом случае АСМ измеряет не профиль реального острия

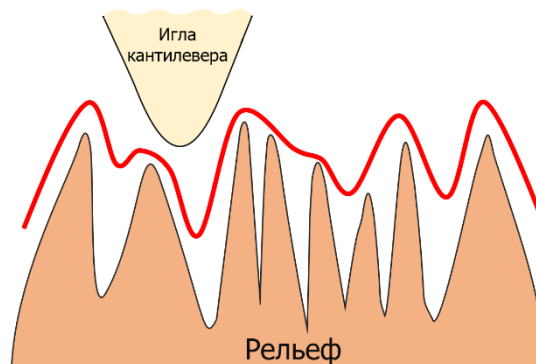


Рис. 2.11. Демонстрация измерения рельефа с помощью АСМ

конуса, а профиль самой иглы кантилевера, в конечном итоге получается большая разница в значениях диаметров наноконусов, измеренных двумя разными способами. Схематично данное явление продемонстрировано на Рис. 2.11, где красная кривая соответствует измеренному профилю.

Существует возможность исправить такой эффект программным численным методом – деконволюцией. Суть данной операции заключается в вычитании профиля иглы кантилевера из всего массива данных, благодаря чему можно улучшить качество снимков. На Рис. 2.12 (а) представлены профили рельефов для образцов с  $T = 5, 10, 20, 45 \text{ min}$  с применением деконволюции изображения. Из сравнения данного графика и данных из таблицы на Рис. 2.10 можно сделать вывод, что общая высота профилей уменьшилась, уменьшился радиус закругления вершины до  $\sim 50 \text{ nm}$ , что еще сильно отличается от реального значения в  $6-10 \text{ nm}$  Рис.2.12 (б). Также диаметр основания по-прежнему очень сильно отличается от данных, полученных с электронного микроскопа. Таким образом, можно сделать вывод, что для измерения структур с большим перепадом высот и очень тонкими вершинами АСМ будет давать не совсем верную картину, однако с его помощью можно определить общий вид рельефа, проанализировать профили отдельных конусов и оценить их высоту. С помощью электронного микроскопа можно лучше определить диаметр отдельных частиц и рассмотреть структуру рельефа без искажений.

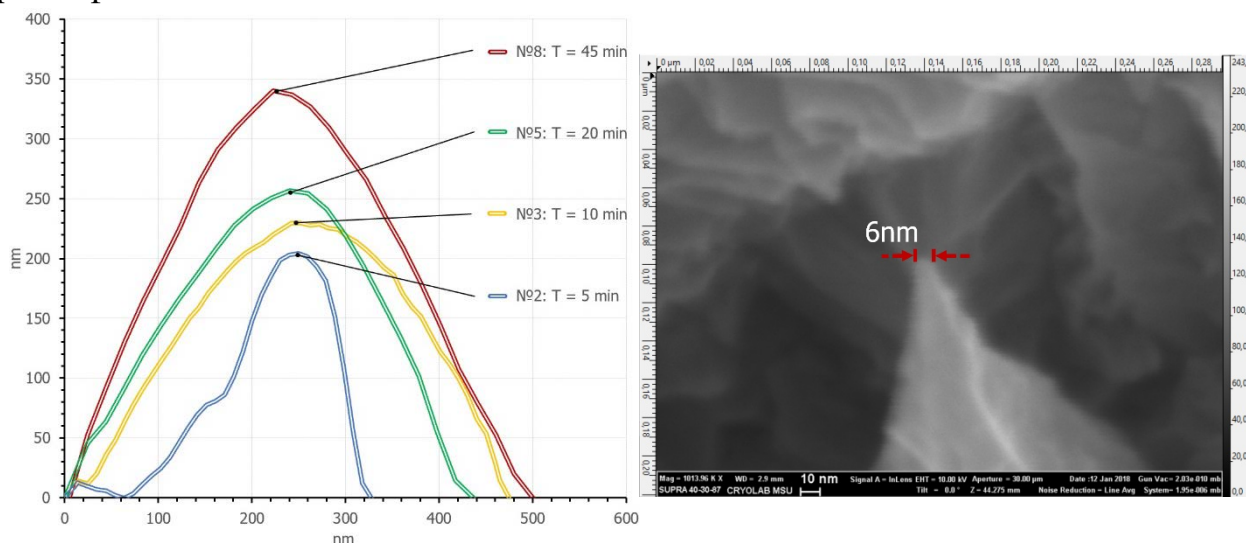
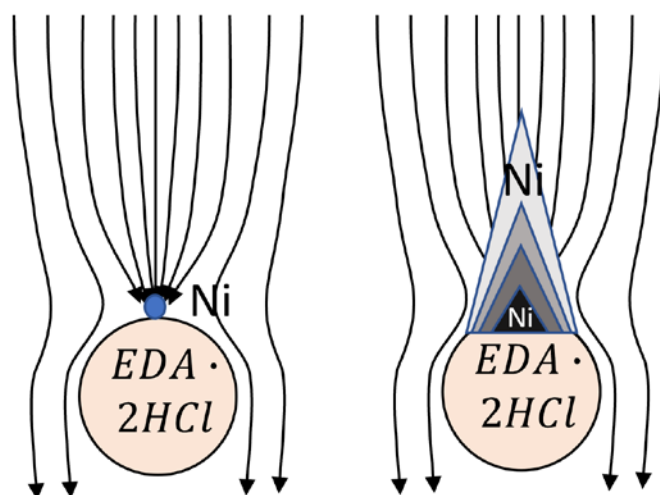


Рис. 2.12. а) Профили рельефов с деконволюцией (АСМ); б) Кончик наноконуса (SEM).

Как итог, можно сделать предположение относительно способа образования такой структуры. Используемый в растворе электролит EDA  $2HCl$  (этилендиамин дигидрохлорид), выступающий в качестве модификатора - кристаллизатора, первоначально образует ядро сферической формы (неоднородность), на которую под действием тока осаждаются атомы Ni. Получается некоторая сфера с вершиной из Ni, вокруг которой возникает большая плотность тока, в результате чего атомы Ni продолжают осаждаться уже именно в направлении вершины этой неоднородности. Таким образом, начинается рост одного или нескольких наноконусов, расположенных под разными углами к поверхности подложки. Тем самым будут увеличиваться в размере отдельные частицы, и в результате получится слоисто-ступенчатая конусообразная структура.

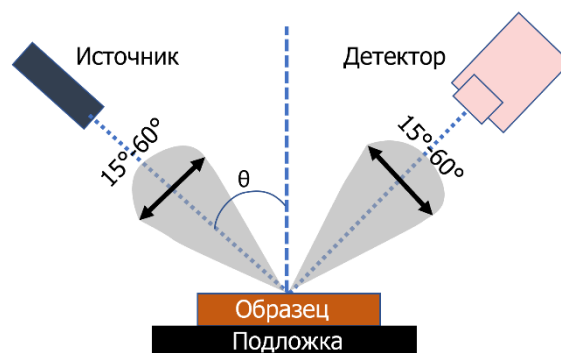


## 2.4 Измерение оптических свойств полученного рельефа

Внешне такая пирамидальная структура при времени осаждения  $T > 20 \text{ min}$  (Рис. 2.2) представляет из себя черную матовую поверхность, которая очень плохо отражает свет, в отличие от чистой Ni подложки. При освещении пластины лазерным излучением отраженный свет появляется только при больших углах падения. В связи с этим были произведены измерения коэффициента отражения от такой поверхности для разных длин волн и при различных углах падения.

Спектры оптического отражения (Рис. 2.13) Ni наноконусов измерялись в спектральном диапазоне 400 – 1000nm с использованием вольфрамовой галогенной лампы в качестве источника света. Образец помещается на гониометр, который позволяет проводить измерения отражательной способности для углов падения 20 – 80° к нормали. Излучение, отраженное от образца, собирается оптическим волокном с угловой апертурой 10° и регистрируется спектрометром Avesta 100MF с вращающимся поляризатором. В результате для образца № 8 с временем осаждения  $T = 45 \text{ min}$  были получены спектры отражения для s и p поляризации, из которых видно, что для углов падения от 0 до 50° отражение не превышает 0,5% во всем спектральном диапазоне. Для длин волн от 400 до 450nm отражение отсутствует даже при больших углах падения. Однако с увеличением длины волны отражение возрастает и достигает максимума при 900nm, что уже выходит за границу видимого диапазона.

Для того, чтобы сравнить изменения коэффициента отражения от угла падения, были построены графики зависимости коэффициента отражения при фиксированной длине волны Рис.2.14.





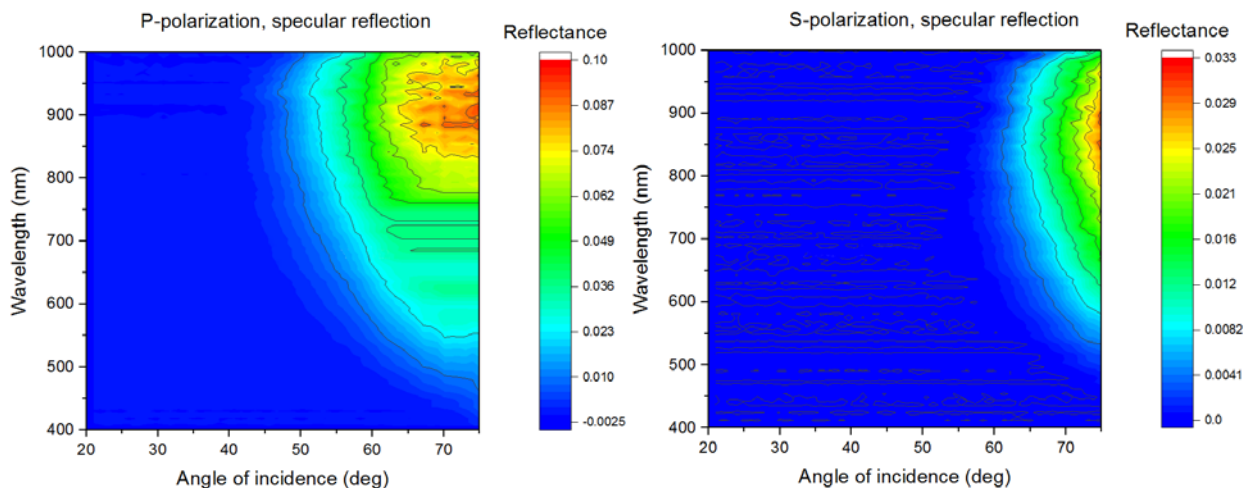


Рис. 2.13. Спектры оптического отражения в зависимости от угла падения и длины волны излучения для s и p поляризаций, и схема установки для измерения оптического отражения.

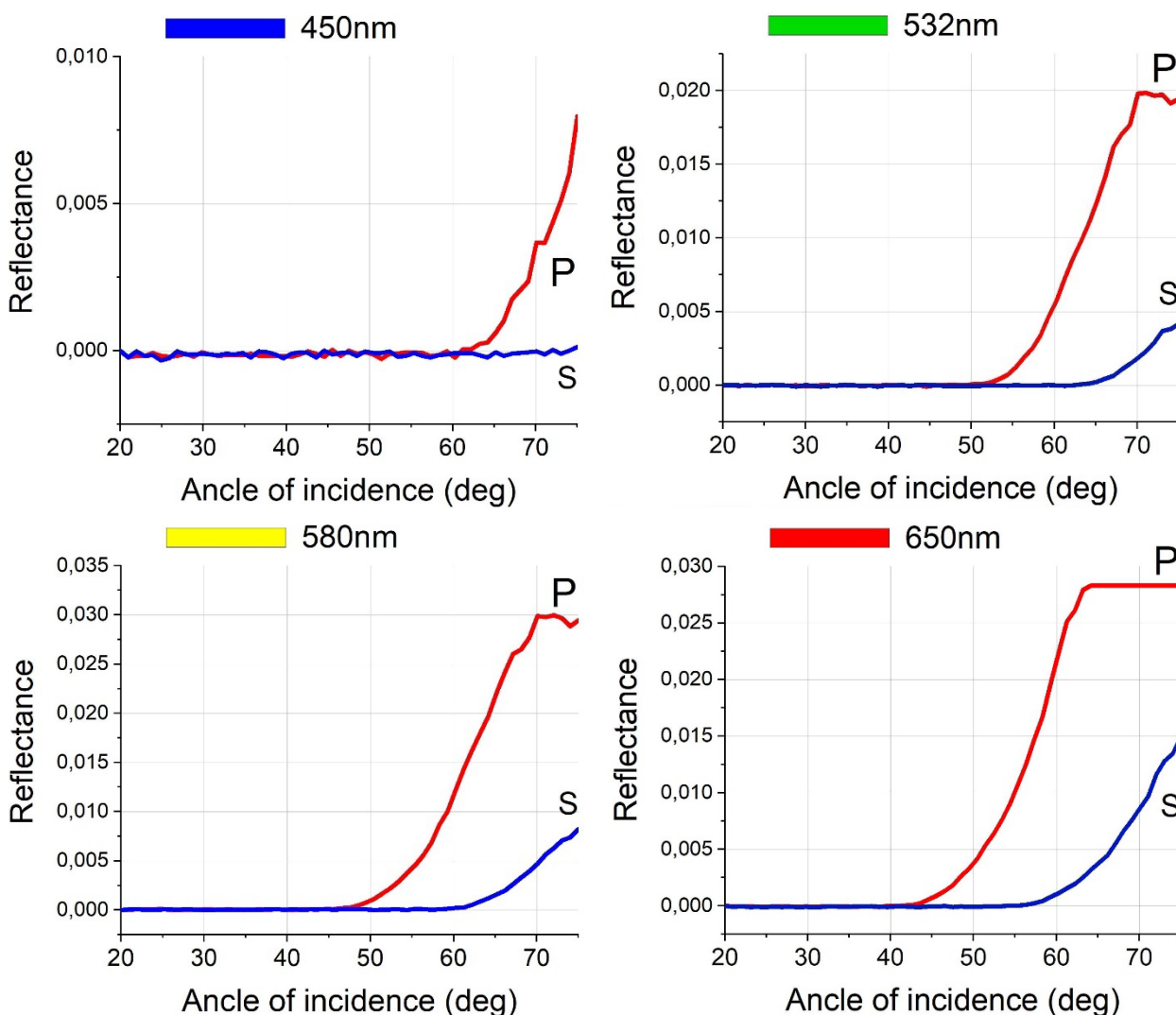


Рис. 2.14. Спектры оптического отражения в зависимости от угла падения излучения разных длин волн для s и p поляризаций.

Для синего цвета с длиной волны 450nm при углах падения  $< 60^\circ$  отражение полностью отсутствует, при угле падения  $75^\circ$  отражение испытывает только Р поляризованная волна, в данном случае отражается всего лишь 0,7% энергии, что является очень хорошим результатом. Для длины волны 532nm появляется отражение для S поляризованного света, которое не превышает 0,5%, а отражение Р компоненты начинает появляться при угле падения  $53^\circ$  и увеличивается до 2% при  $70^\circ$ . Для длины волны 580nm Р компонента начинает увеличиваться уже при  $45^\circ$  и достигает max отражения 3% при  $70^\circ$ , отражение от S компоненты не превышает 0,8%. Для красного цвета с длиной волны 650nm, Р компонента появляется при угле  $43^\circ$  и max 2,6% при угле  $64^\circ$ . Максимальный же коэффициент отражения для всего измеренного диапазона длин волн равен 9,965% на длине волны 916nm и при угле падения  $75^\circ$ .

Таким образом, можно сделать вывод, что получилось отработать технологию создания металлического антиотражающего рельефа, который имеет очень низкий коэффициент отражения  $< 3\%$  для всей видимой области излучения при больших углах падения, а для отдельного коротковолнового предела, коэффициент отражения не превышает 0,7%. При углах падения  $< 45^\circ$  отражение практически отсутствует для всех длин волн.

Также нужно отметить, что данный рельеф проявляет гидрофобные свойства, т.е. не смачивается жидкостью. Так как рельефная поверхность представляет из себя фазовый рельеф, то возможно, что антиотражающий эффект связан с изменением фазы (фазовой интерференцией). Для того, чтобы проверить данное утверждение, можно ввести дополнительную среду с показателем преломления, для этого может подойти вода с  $n = 1,33$ . Так как измерить коэффициент отражения на установке для образца с водой на поверхности не представляется возможным, то можно визуально оценить, как меняется отражение при добавлении в систему показателя преломления. При добавлении воды поверхность становится темнее.

Также была сделана реплика поверхностного рельефа путем тиснения на оргстекле, а затем перенесена на никель, при максимальной силе тиснения, поверхность реплики практически идентична оригиналу и также проявляет антиотражающие свойства. Поэтому можно предположить, что эффект антиотражения связан не столько с поглощением и запутыванием света между наноконусами, сколько с изменением фазы, при отражении от такой поверхности.



Рис. 2.15. Реплика поверхностного рельефа, выполненная на Ni с разной силой тиснения.

## 2.5. Выводы к Главе 2.

1) В процессе электроосаждения никеля в электролите на основе  $NiCl_2$  возможно получить конусообразный рельеф с высотой 90-900nm и диаметром основания 100-600nm, вершиной 6-20nm;

2) Высота и диаметр основания наноконусов возрастает с увеличением времени осаждения;

3) Измерение параметров структур такого типа возможно с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). АСМ позволяет измерить высоту рельефа, но не позволяет определить точный профиль из-за существующих ограничений. СЭМ, напротив, позволяет точно измерить профиль и структуру рельефа, но реальных сведений о высоте данный метод не дает. Для более точного измерения необходимо совмещать эти два метода и анализировать полученные значения.

4) Коэффициент отражения для видимого диапазона при углах падения от 0 до  $50^\circ$  к нормали не превышает 0,5 %. При увеличении угла падения и длины волны коэффициент растет и достигает максимума в 3% при угле  $75^\circ$  для длин волн видимого диапазона от 500nm до 700nm

5) Эффект антиотражения объясняется изменении фазы отраженной волны и запутыванием света между наноконусами.

## Глава 3. Травление кремния

### 3.1. Получение текстурированной поверхности методом травления кремния.

Следующий этап данной работы – попытка создать текстурированную пирамидальную поверхность методом электрохимического травления кремния. Основная цель данного подхода заключалась в том, чтобы путем подбора травителя и используя различные режимы травления добиться стабильного получения пор в кремнии. Затем с помощью фотолитографии нанести на кремний определенную маску и путем травления кремния с маской, получить структурированную рельефную пирамидальную поверхность и исследовать ее антиотражающие свойства.

Для начала рассмотрим **механизм образования пор** в кремнии Рис. 3.1. При начале реакции травления внутренняя поверхность кристаллического кремния покрывается атомами водорода, т.е. поверхность кремния становится пассивированной. Под влиянием анодного потенциала дырка приходит на пассивированную поверхность, из-за чего ослабляется связь Si – H. Далее атом водорода замещается атомом фтора, в результате чего электрон связи Si – H освобождается. Вокруг атома Si уменьшается электронная плотность, поэтому новый ион фтора может заместить второй атом водорода. Ранее замещенный атом водорода, образует с ним молекулу H<sub>2</sub>, которая впоследствии выделяется в виде газа. Затем ионы фтора действуют уже на связи Si – Si и отделяют молекулу SiF<sub>4</sub>, которая образует в растворе HF комплекс SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>. Места разорванных связей Si – Si замещаются ионами водорода.

Концентрация дырок является важным параметром процесса травления, поэтому процессы травления кремния с разным уровнем и типом легирования различаются. Например, кремний *p* – типа обычно травится при более высоких концентрациях HF в растворе, в то время как реакция травления кремния *n*-типа происходит при внешнем освещении для

генерации носителей неосновного типа. Как правило, размер пор падает с увеличением легирования.

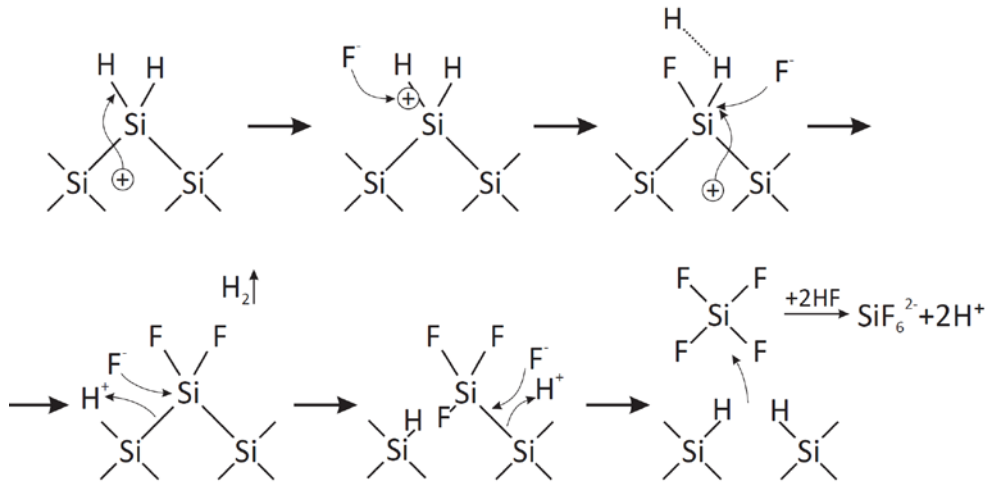


Рис. 3.1. Схема электрохимической реакции травления пористого кремния [32]

Поры растут преимущественно вдоль кристаллического направления (001), присутствует сильная анизотропия химической реакции. После отделения атома кремния на поверхности образуется провал атомного масштаба. Следующие дырки будут концентрироваться в области дна этого провала. Конфигурация потенциала с учётом влияния анодного смещения внутри слоя кристаллического кремния способствует повышению концентрации дырок вблизи дна поры. Неоднородности поверхности будут углубляться. Стенки пор оказываются обедненными дырками и остаются пассивированными водородом, поэтому их травление прекратится [32].

В необработанной поверхности кремния поры начинают образовываться на поверхностных дефектах кристаллической пластины. Размер пор зависит от концентрации носителей заряда, т.е. можно управлять размером пор, регулируя плотность тока травления. Диаметр пор  $d$  монотонно возрастает с плотностью тока  $j$ :  $d^2 \sim j$ . Коэффициент пропорциональности определяется такими факторами, как концентрация HF, сопротивление и тип легирования кремния.

### 3.2. Описание эксперимента.

Для исследования способа образования пор в кремнии была сделана электрохимическая ячейка, которая изображена на Рис. 3.2. Экспериментальная установка представляет собой пластиковый сосуд с травителем, в котором Ni пластина используется в качестве катода, а анодом выступает круглая кремниевая заготовка, которая контактирует с помощью токопроводящей пасты с Ni анодом. Контакты подключены к источнику тока через амперметр.

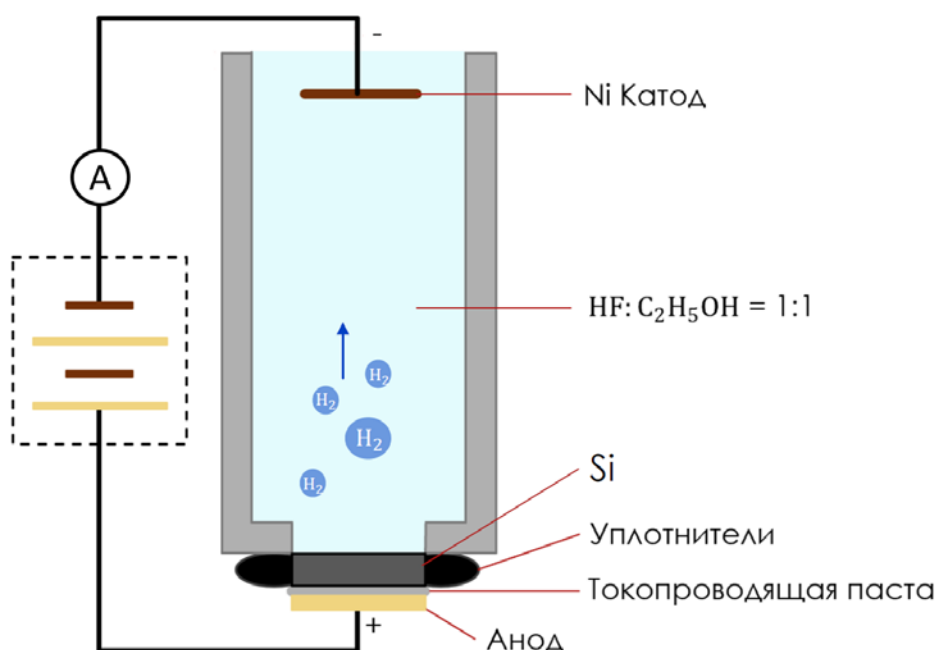


Рис. 3.2. Установка для травления кремния.

В нашей работе были использованы кремниевые пластины КДБ-12 с ориентацией (100) p типа, которые разделялись с помощью лазерной резки на круглые заготовки диаметром 2см. Перед началом травления Si очищался от окисла в растворе HF в течение 5 минут.

Первоначально мы использовали электролит на основе фтористого аммония  $\text{NH}_4\text{F} : \text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 9 : 1 : 3$ , в котором травился кремний КДБ-12 ориентации (100) p - типа. При травлении в течение 30 минут с током 20мА была получена пористая структура Рис.3.3., однако травление проходило

неравномерно, на образце наблюдались искривленные полосы, вдоль одного направления. Путем проведения дополнительных экспериментов мы пришли к выводу, что такое явление связано с производством монокристаллических кремниевых пластин. При выращивании монокристалла методом Чохральского, в момент вытягивания кристалла из расплава образуются ростовые дефекты, которые имеют вид концентрических колец. Данные дефекты как раз и являются причиной пространственной неоднородности.

В областях серого цвета на Рис.3.3(а) наблюдалось довольно равномерное образование пор, диаметром  $\sim 3\text{-}4\mu$  и высотой  $1\text{-}1,5\mu$ . Поскольку травление происходило неоднородно по всему образцу, поры наблюдались не везде,

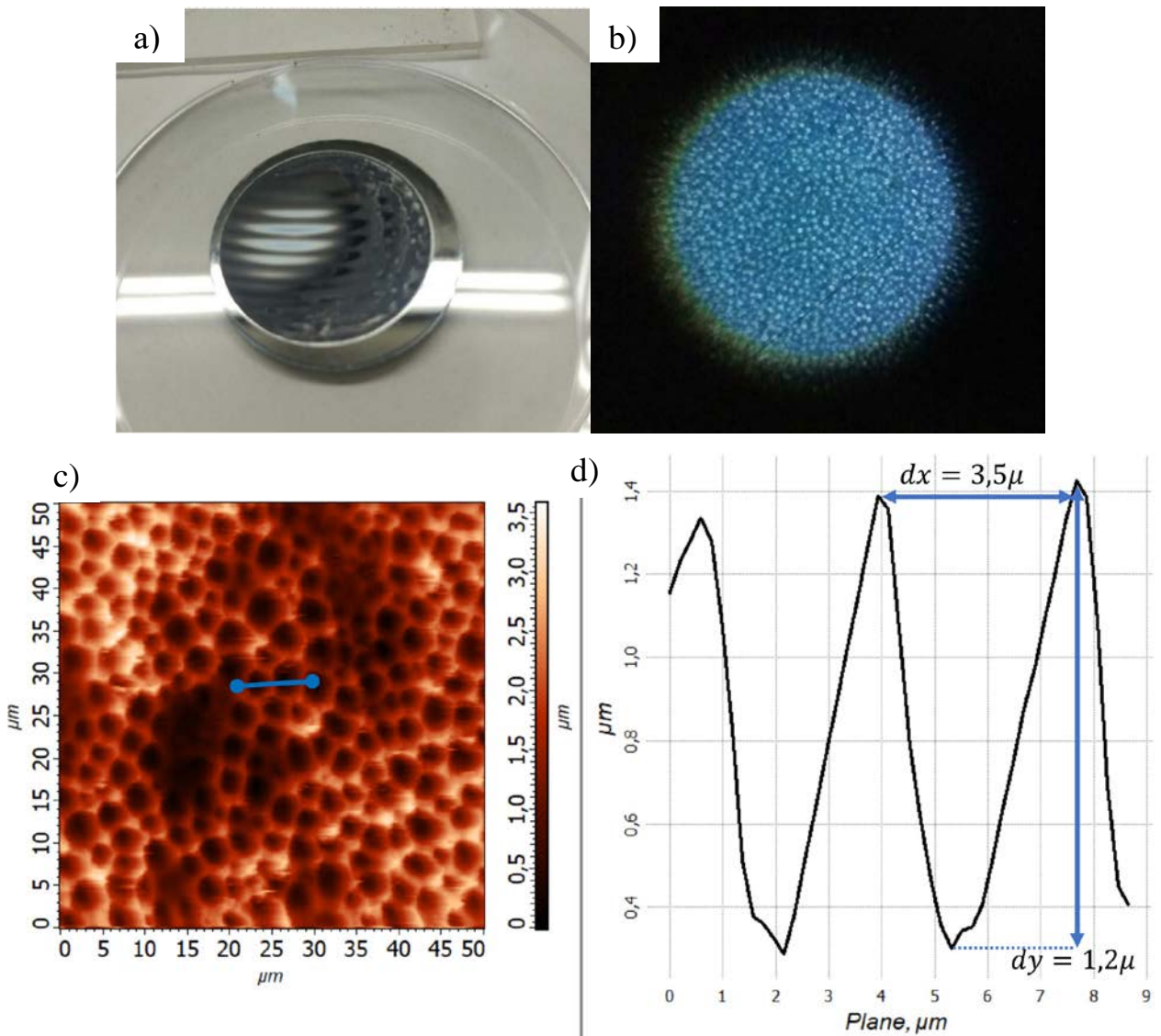


Рис. 3.3. а) Фото полученного образца кремния, протравленного в  $\text{NH}_4\text{F} : \text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 9 : 1 : 3$ ; б) пористая структура (интерференционный микроскоп); в) АСМ снимок; г) профиль поры.



необходимо было подобрать другие режимы травления для получения стабильного роста пор. Также проводились эксперименты с кремнием с удельным сопротивлением 0,05 Ом·см, но хорошего результата достичь не удалось.

Следующим шагом был процесс подбора тока и времени травления в травителе, состоящем из смеси плавиковой кислоты и спирта HF: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1: 1. Использовался кремний КДБ12 с ориентацией (100) р типа, при токе 20μА и времени травления 20 минут была получена пористая структура (Рис.3.4.), с диаметром пор ~3μ глубиной ~300-400nm.

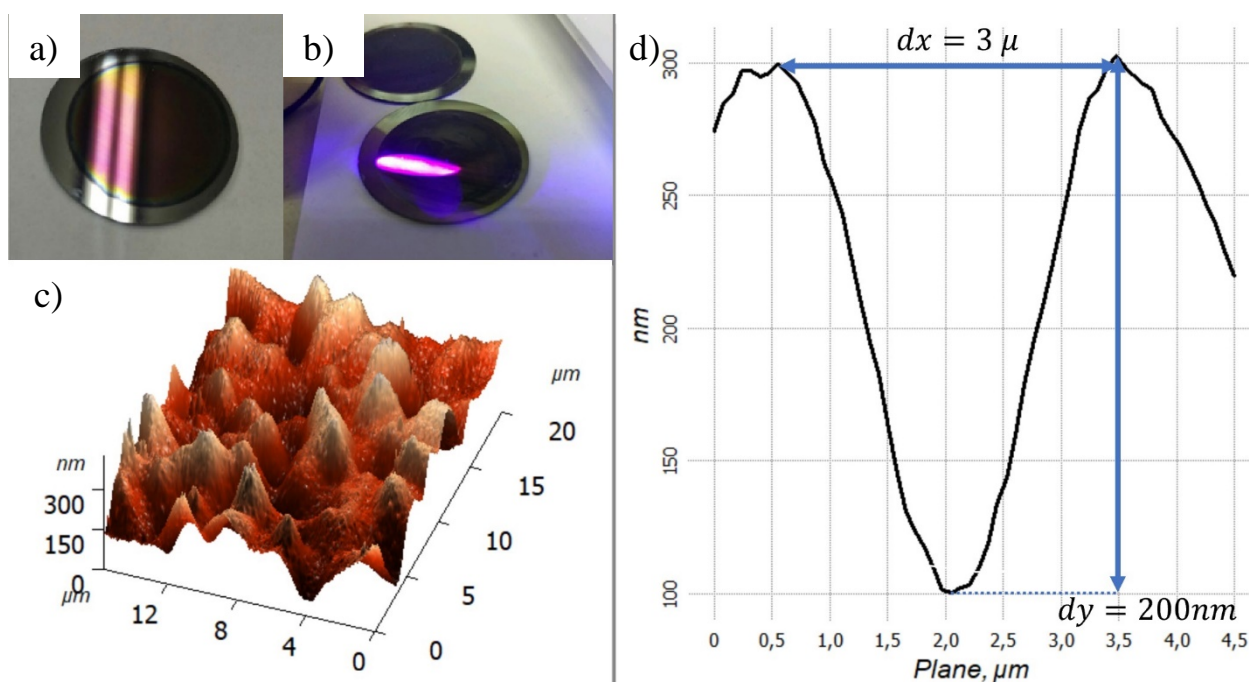


Рис. 3.4. а) Фото полученного образца кремния, протравленного в HF: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1 : 1; б) люминесценция в por-Si; в) АСМ снимок в 3D; д) профиль поры.

В данном случае наблюдались поры небольшой глубины, но с сравнительно большим периодом. Профили пор представляют из себя симметричные конусообразные каналы. Так как глубина сравнима с длиной волны света, то в данных образцах начинают проявляться оптические эффекты, отражение от поверхности кремния напоминает отражение от тонких пленок. Также при освещении образца фиолетовым лазером с длиной волны 405nm наблюдается явление люминесценции.

В результате эксперимента получилось определить режимы травления, при котором наблюдается структура, в которой поры растут хаотичным

образом. Возможно, существуют ситуации, в которых случайно распределенные поры будут проявлять эффекты антиотражения, но нам такие режимы травления подобрать не удалось. Так как пористость зависит от типа кремния, концентрации носителей, то в дальнейшем можно использовать, например, кремний n-типа, но здесь существуют ограничения, так как такой кремний при травлении необходимо освещать для получения носителей заряда. Для большой площади травления обеспечение равномерного контакта и освещения поверхности является трудной задачей.

### **3.3. Создание маски для травления Si методом фотолитографии.**

В предыдущем разделе были определены режимы травления для получения пористой структуры в двух различных травителях, однако поры располагаются не структурированно. Для того, чтобы изготовить регулярную структуру необходимо сделать так, чтобы процесс травления начинался в определенных местах, т.е. нанести на поверхности кремния трафарет (маску). Для этой цели хорошо подходит метод фотолитографии, который было решено применить в данном эксперименте.

Для проведения процесса фотолитографии необходимо подготовить кремний к нанесению резиста. Вначале поверхность кремния очищалась от загрязнения частицами и органическими веществами с помощью ацетона, а затем промывалась в изопропиловом спирте. Далее кремний вымачивался в хромпике (дихромат калия) в течение 3 минут, после чего поверхность становилась не смачиваемой. Для увеличения адгезии между кремнием и резистом необходимо использовать промотор адгезии, например гексаметилдисилазан (ГМДС), который наносился на центрифуге с частотой 3000 об/мин в течение 10 секунд. Затем пластина кремния отправлялась на просушку в печь на 5 минут при температуре 110°C. Далее на центрифуге наносился резист SU-8 при 3000 об/мин в течение 2 минут.

Следующим этапом была засветка резиста ультрафиолетовым излучением по шаблону, который представляет из себя дифракционную

решетку с периодом  $14\mu$ . После серии экспериментов была определена экспозиция 1000 условных единиц. При попадании ультрафиолетового излучения на негативный резист SU-8, он меняет свои свойства и полимеризуется. Те участки, которые не засвечивались затем удаляются с помощью проявителя. В результате получились образцы кремния с нанесенной маской, с периодом  $14\mu$  Рис.3.5(a).

Далее необходимо протравить полученный образец в различных травителях. Вначале травление производилось в 20% растворе плавиковой кислоты HF. с током  $20\mu\text{A}$  в течение 5 минут. В результате резист начал отслаиваться, результат неудовлетворительный Рис 3.5(b).

Вторая попытка была протравить образец в  $\text{NH}_4\text{F} : \text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 9 : 1 : 3$  в течение 5 минут при токе  $20\mu\text{A}$ . Внешне результат лучше, но при исследовании интерференционным микроскопом видно, что резист также отслаивается Рис 3.5(c).

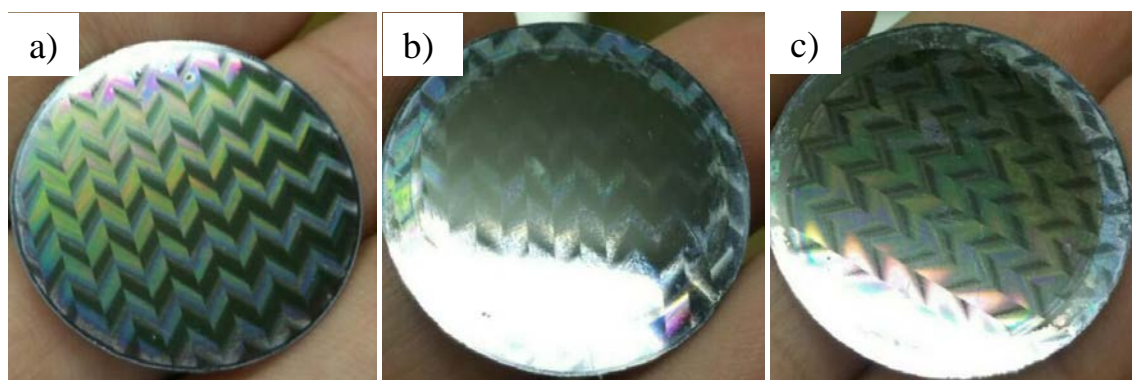


Рис. 3.5. а) Кремний с нанесенной маской; б) Si в  $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; в) Si в  $\text{NH}_4\text{F} : \text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Для дальнейшего развития данной идеи необходимо усовершенствовать технологию, например делать маски из  $\text{SiO}_2$ , в таких процессах используются различные технологии реактивного ионного травления, которые нам недоступны, либо можно попробовать другую технологию травления, которая будет не так сильно воздействовать на резист.

### 3.4. Создание маски для травления Si с применением частиц Ag.

В работе [33] сообщается об успешном получении Si наностержни методом MACE (metal-assisted chemical etching). Использовался кремний p – типа, ориентации (100), с удельным сопротивлением 10-20 Ом·см. На первой стадии кремний помещался в водный 0,02М раствор нитрата серебра  $AgNO_3$  и 5М  $NH_4F$  в объемном соотношении 1:1 на 30 секунд, в результате чего образовывался ~100nm слой наночастиц серебра. На второй стадии, пластины Si с наночастицами Ag были помещены в травитель, содержащий 5М  $NH_4F$  и 30%  $H_2O$  в объемном соотношении 10:1 на 10 минут. В результате при варьировании pH раствора, были получены наностержни различных параметров.

Мы предположили, что если использовать частицы Ag в качестве катализаторов травления, а сверху покрыть серебро маской из резиста, то получится запустить процесс травления в конкретных местах под резистом.

Первым этапом было магнетронное напыление частиц серебра на пластину Si, которое производилось двумя способами: с нагревом и без. При напылении с нагревом увеличивается адгезия между Si и Ag. Затем на Si с Ag наносился позитивный резист ФП-10Ф методом центрифугирования, с 3000об/мин в течение 1 минуты, после чего образцы сушились при комнатной температуре в течение 20 минут, после чего задубливались в печи при температуре 80°C в течение 20 минут.

На второй стадии методом фотолитографии засвечивался резист через шаблон, который представляет из себя квадраты с стороной размером 16,8,4,2,1μ, расположенные с периодом 16,8,4,2,1μ. Рис 3.6.

Экспозиция производилась с интенсивностью 190, затем резист проявлялся в 1% растворе КОН. После проявления резиста необходимо было протравить серебро. После

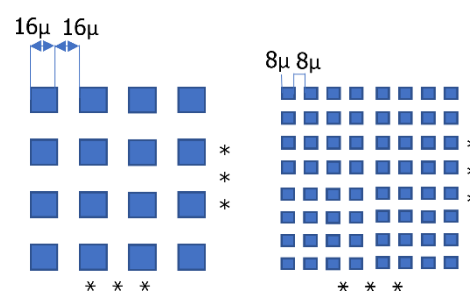


Рис. 3.6. Схема шаблона для процесса фотолитографии

серии экспериментов был подобран режим травления Ag в смеси йодистого калия с последующим окунанием в закрепитель тиосульфат натрия. Результат представлен на Рис. 3.7.

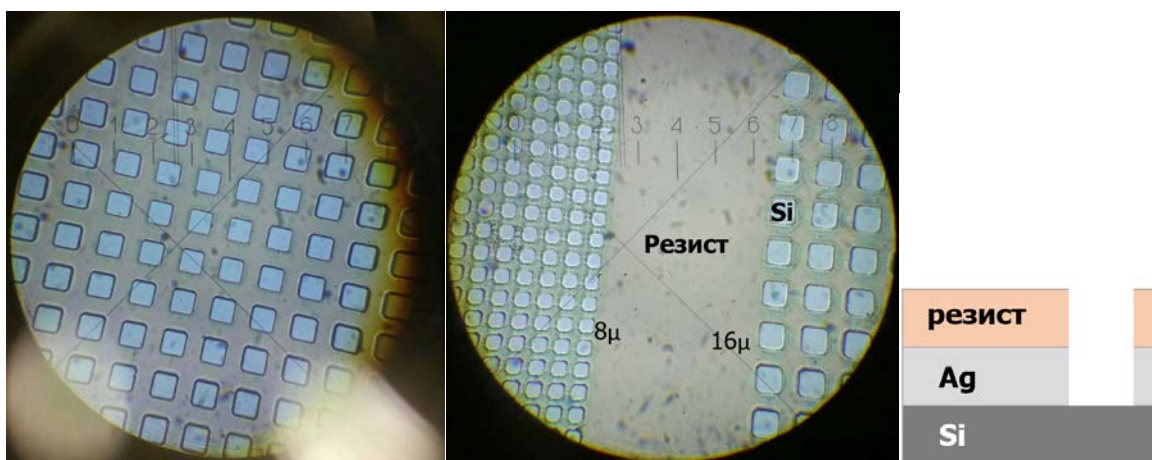


Рис. 3.7. Маска для травления кремния с частицами Ag

Далее, совместно с авторами статьи [33], данные заготовки были протравлены в растворе 5M  $NH_4F$  и 30%  $H_2O$  в объемном соотношении 10:1 в течение различных промежутков времени. После травления мы пришли к выводу, что в данных условиях травления кремния не происходит.

В ходе эксперимента была сформирована маска, состоящая из слоев серебра и резиста с определенной структурой. Тем не менее, травления кремния при выбранных режимах не начиналось. Одна из возможных причин может быть связана с тем, что поверхность кремния была недостаточно очищена. Следовательно, необходимо применять другие способы очистки, среди которых можно выделить раствор из серной кислоты с перекисью водорода  $H_2SO_4$  с  $H_2O_2$ , который полностью убирает все органические соединения.

### 3.5. Выводы к Главе 3

- 1) Получены пористые структуры в монокристаллическом Si, с периодом  $\sim 3\mu$  и различной высотой: 300nm и 1,2 $\mu$  в которых рост пор происходил хаотичным образом в двух травителях: на основе плавиковой кислоты HF и фтористого аммония  $NH_4F$ .
- 2) Для того, чтобы сделать процесс роста пор упорядоченным, был применен метод фотолитографии для создания маски, в результате чего получилось сформировать на поверхности кремния периодическую структуру. При дальнейшем травлении кремния через маску, травитель оказывал большое влияние на адгезию между кремнием и резистом. Наблюдался подтрав под область резиста, благодаря чему он отслаивался.
- 3) Был исследован метод металл-стимулированного химического травления через маску, полученную в процессе фотолитографии. В качестве катализаторов использовались частицы серебра. Была успешно сформирована маска, представляющая из себя квадратные углубления с периодом 8 и 16 $\mu$ , однако процесс травления кремния при используемых режимах не происходил. Возможная причина – недостаточная очистка кремния.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) В результате проведенной работы, была отработана технология создания антиотражающего рельефа методом электроосаждения, без использования масок. Поверхность такой структуры представляет из себя хаотично расположенные Ni наноконусы. При большом времени осаждения конусы становятся многогранными пирамидами, с высотами 500-800nm, диаметрами основания 300-450nm и тонкими вершинами диаметром 6-20nm. Было показано, что массив пирамид с данными параметрами проявляет антиотражающие свойства.

Также были произведены измерения коэффициентов отражений от данной поверхности для разных длин волн, углов падения и поляризаций. Для видимого диапазона при углах падения от 0 до 50° к нормали, коэффициент отражения не превышает 0,5%. При увеличении угла падения коэффициент отражения растет, при максимально измеренном угле 75° отражается < 3% энергии, что является очень хорошим результатом.

Антиотражающий эффект можно объяснить комбинацией запутывания света между наноконусами и изменением фазы отраженной волны. Данный рельеф может быть впоследствии воспроизведен на поверхности большой площади, также возможна репликация на другие материалы.

2) Были исследованы методики получения антиотражающего рельефа на основе электрохимического и металл стимулированного химического травления кремния. Для самоорганизационного травления кремния КДБ-12 р типа был достигнут рост пор с размерами порядка 3μ. Поскольку плотность структур зависит от концентрации основных носителей, то для уменьшения размера пор необходимо использовать кремний с большей концентрацией основных носителей.

Для того, чтобы процесс травления происходит упорядоченно использовалась технология фотолитографии для создания маски. Явного положительного результата достигнуть не удалось, так как для травления

кремния использовались агрессивные травители на основе HF, что приводило к отслаиванию резиста. Варианты решения данной проблемы: а) подобрать более «щадящие» к резисту травители; б) использовать маски из SiO<sub>2</sub>.

В методе металл-стимулированного химического травления с использованием фотолитографии процесс травления не происходил из-за возможного остаточного загрязнения поверхности продуктами литографического процесса.

Выводы:

Метод электроосаждения никеля в растворе NiCl<sub>2</sub> с этилендиамин дигидрохлоридом (*EDA · 2HCl*), позволяющий получить антиотражающий фазовый рельеф, может быть использован для изготовления антиотражающих покрытий на металлических поверхностях. Также в дальнейшем данную технологию можно применить при производстве пленочных оптических элементов.

Использование методов травления кремния для создания такой поверхности требует дальнейшего изучения и возможно при улучшении технологических процессов.



## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] А.М. Лерер, Е.В. Головачева, Е.И. Грибникова, И.Н. Иванова, А.Б. Клещенко. Неотражающие оптические решетки на новых плазмонных материалах.
- [2] А.М. Прохоров – Физический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия. 1983, 512с.
- [3] Hemant Kumar Raut, V. Anand Ganesh, A.Sreekumaran Nair, Seeram Ramakrishna. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review. *Energy & Environmental Science*, 4(10), 3779, (2011).
- [4] Г.С. Ландсберг, Оптика, 5 изд., М., 1976 (Общий курс физики)
- [5] Е.И. Бутиков, Оптика, 2003, 157с.
- [6] Lesley W Chan, Daniel E Morse, Michael J Gordon. Moth eye-inspired anti-reflective surfaces for improved IR optical systems & visible LEDs fabricated with colloidal lithography and etching, 2018.
- [7] Korkmaz, Ş., Elmas, S., Ekem, N., Pat, S., & Balbağ, M. Z. (2012). Deposition of MgF<sub>2</sub> thin films for antireflection coating by using thermionic vacuum arc (TVA). *Optics Communications*, 285(9), 2373–2376.
- [8] J. Moghal, J. Kobler, J. Sauer, J. Best, M. Gardener, A. Watt, G. Wakefield. High-Performance, Single-Layer Antireflective Optical Coatings Comprising Mesoporous Silica Nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 4 (2): 854–859 (2012).
- [9] D. G. Baranov, J. H. Edgar, T. Hoffman, N. Bassim, and J. D. Caldwell. Perfect interferenceless absorption at infrared frequencies by a van der Waals crystal. *Phys. Rev. B* 92, 201405(R) – Published 9 November 2015.
- [10] E. Theocharous, C.J. Chunnillall, R. Mole, D. Gibbs, N. Fox, N. Shang, N. Ahmed. The partial space qualification of a vertically aligned carbon nanotube coating on aluminium substrates for EO applications. *Optics Express*, 22(6), (2014).

- [11] H. Cui, S. Pillai, P.R. Campbell, M. Green. A Novel Silver Nanoparticle Assisted Texture as Broadband Antireflection Coating for Solar Cell applications. Article in Solar Energy Materials and Solar Cells 109:233-239, February 2013.
- [12] Birgit Päivänranta; Toni Saastamoinen; Markku Kuittinen. Moth's eye inspires multifunctional anti-reflection surface. 4 Nov 2009.
- [13] Guanjun Tan, Jiun-Haw Lee, Yi-Hsin Lan, Mao-Kuo Wei, Lung-Han Peng, I-Chun Cheng, and Shin-Tson Wu. Broadband antireflection film with moth-eye-like structure for flexible display applications.
- [14] Н.П. Клочко, Е.С. Клепикова, Г.С. Хрипунов, Н.Д. Волкова, В.Р. Копач, В.Н. Любов, М.В. Кириченко, А.В. Копач. Антиотражающие наноструктурированные массивы оксида цинка, изготовленные методом импульсного электроосаждения. Физика и техника полупроводников, 2015, том 49, вып. 2.
- [15] Е.А. Стрельцов. Электрохимическое осаждение тонких пленок и наноструктур полупроводниковых халькогенидов металлов.
- [16] Б.С. Якоби. Работы по электрохимии. М.–Л. (1957).
- [17] Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. Электрохимия (1987).
- [18] А.М. Ямпольский, В.А. Ильин. Краткий справочник гальванотехника.
- [19] J.W. Leem, H.K. Lee, Dong-Hwan Jun, J. Heo, Won-Kyu Park, Jin-Jong Park, J.S. Yul. Electrochemically synthesized broadband antireflective and hydrophobic GaOOH nanopillars for III-V InGaP/GaAs/Ge triplejunction solar cell applications.
- [20] Е.И. Иващенко, Ю.Б. Цветков. Метод размерного стоп-травления кремния в производстве изделий микромеханики.
- [21] С.И. Рембеза Е.С. Рембеза. Введение в микроэлектронику и наноэлектронику.
- [22] S. Koynov, M. S. Brandt and M. Stutzmann, Appl. Phys. Lett., 2006, 88.

- [23] А.В. Дейнега. Численное моделирование и компьютерный дизайн оптических свойств наноструктурированных материалов.
- [24] М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики. Москва – Наука, 1973.
- [25] W.H. Southwell. Gradient-index antireflection coatings. Opt. Lett. - 1983. - Vol. 8. - Pp. 584–586.
- [26] W.H. Southwell. Pyramid-array surface-relief structures producing antireflection index matching on optical surfaces. J. Opt. Soc. Am. A. -1991. - Vol. 8. - Pp. 549–553.
- [27] O. Bucci, G. Franceschetti. Scattering from wedge-tapered absorbers. IEEE Trans. Antennas Propag. - 1971. - Vol. 19. - Pp. 96–104.
- [28] Tao Hang, Ming Li<sup>1</sup>, Qin Fei and Dali Mao. Characterization of nickel nanocones routed by electrodeposition without any template.
- [29] Tao Hang, Huiqin Ling, Zhengji Xiu, Ming Li, Dali Mao. Study on the Adhesion Between Epoxy Molding Compound and Nanocone-Arrayed Pd Preplated Leadframes.
- [30] D.H. Raguin, G.M. Morris. Analysis of antireflection-structured surfaces with continuous one-dimensional surface profiles. Appl. Opt. - 1993. - Vol. 32. - Pp. 2582–2598.
- [31] В.Л. Миронов. Основы сканирующей зондовой микроскопии – 2004.
- [32] С.Е. Свяховский. Динамическая дифракция фемтосекундных лазерных импульсов в одномерных фотонных кристаллах – 2014.
- [33] К.А. Gonchar, V.Y. Kitaeva, G.A. Zharik, A.A. Eliseev and L.A. Osminkina. Structural and optical properties of silicon nanowire arrays fabricated by Metal Assisted Chemical Etching with ammonium fluoride – 2019.