

不同硅晶面指数上的类倒金字塔结构研究与分析

陈全胜 刘尧平 陈伟 赵燕 吴俊桃 王燕 杜小龙

Different silicon crystal face index of inverted pyramid structure

Chen Quan-Sheng Liu Yao-Ping Chen Wei Zhao Yan Wu Jun-Tao Wang Yan Du Xiao-Long

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 226801 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181275

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181275>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[添加 Ti 对 Al-Bi 难混溶合金组织和性能的影响](#)

Effects of adding Ti on microstructure and properties of Al-Bi immiscible alloy

物理学报.2018, 67(3): 036101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172256>

[过渡金属轻元素化合物高硬度多功能材料的设计](#)

Design of ultra-hard multifunctional transition metal compounds

物理学报.2017, 66(3): 036104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.036104>

[低温退火的 X 射线 W/Si 多层膜应力和结构性能](#)

Stress and structure properties of X-ray W/Si multilayer under low temperature annealing

物理学报.2016, 65(8): 086101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.086101>

[硅异质结电池衬底形貌的修饰及其在电池中的应用研究](#)

Modification of surface morphology of a textured silicon substrate and its application in heterojunction solar cells

物理学报.2014, 63(13): 136802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.136802>

[In₂O₃:Sn 中间层改善 B 掺杂 ZnO 薄膜的性能及其应用研究](#)

Improved properties of boron-doped zinc oxide films with In₂O₃:Sn interlayers for solar cells

物理学报.2014, 63(5): 056801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.056801>

不同硅晶面指数上的类倒金字塔结构研究与分析*

陈全胜¹⁾²⁾ 刘尧平¹⁾ 陈伟¹⁾²⁾ 赵燕¹⁾²⁾ 吴俊桃¹⁾²⁾
王燕¹⁾²⁾ 杜小龙^{1)2)†}

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

(2018年7月2日收到; 2018年9月21日收到修改稿)

晶体硅作为一种重要的半导体材料, 在集成电路、太阳能电池等方面具有广泛的应用. 基于各向异性的刻蚀方法, 不同晶面指数的硅都可以在表面形成由{111}晶面族组成的正/倒金字塔. 本文基于{111}晶面族与(abc)晶面相交构成类倒金字塔结构的特性, 建立了硅的晶面指数(abc)与所形成的类倒金字塔结构的数学模型. 将硅的晶面指数(abc)分成 $0 \leq a \leq b < c$, $0 \leq a < b = c$, $a = b = c$ 三种情况进行讨论, 分别得到不同晶面指数的类倒金字塔结构. 实验结果的扫描电子显微镜图证实了理论计算的准确性. 晶面指数与类倒金字塔结构具有一一对应的关系, 因此可以根据各向异性刻蚀后的类倒金字塔结构, 进行硅的晶面指数进行检测.

关键词: 硅的晶面检测, 硅的晶面指数, 类倒金字塔

PACS: 68.55.jm, 52.77.Bn, 61.05.-a, 42.66.Lc

DOI: 10.7498/aps.67.20181275

1 引言

硅材料由于其在地壳中丰富的储量、无毒和价格低廉等原因被广泛应用于光伏太阳能电池行业中^[1]. 光滑的硅表面具有较高的反射率, 导致大量的光能被浪费, 大大限制了太阳能电池的效率. 为了提高太阳光的利用程度, 许多课题组对在硅表面制备的微纳减反射结构从理论和实验角度进行了广泛的研究^[2-4].

目前, 硅片表面的微纳减反射结构主要包括圆坑状^[5]、蠕虫状^[6]、正金字塔^[7,8]、倒金字塔^[9-13]、纳米线等^[14]结构. 其中圆坑状结构和蠕虫状结构是通过HF和HNO₃的各向同性刻蚀方法制备获得^[6], 该类型结构在不同晶面指数的硅片表面所形成的结构几乎完全一样, 因此, 可以通过该方法在多晶硅表面制备出均匀的绒面结构, 从而使得多晶硅太阳能电池也具有和单晶硅太阳能电池类似的均一外观. 但是该方法制备得到的结构反射率较

高, 限制了多晶硅电池效率的进一步提升. 基于碱的各向异性刻蚀方法, 可在硅片表面形成均匀的正金字塔结构, 该结构具有比蠕虫状结构更加优异的光学性能而被广泛地应用于单晶硅太阳能电池工艺中^[7]. 由于正金字塔结构尺寸较大, 不同晶向之间容易产生台阶导致漏电, 因此各向异性的刻蚀工艺无法在多晶硅工艺中广泛应用^[15]. 随着金刚线切多晶硅片技术的推广, 越来越多的人尝试使用各种各向异性的刻蚀方法在多晶硅表面制备出类倒金字塔结构, 如铜金属催化刻蚀^[9,10,16,17], NSR重构技术等^[12,13]. 上述方法不但可以解决金刚线切多晶硅制绒难的问题, 同时可以进一步降低硅片表面的反射率, 进而提高太阳能电池的转换效率. 倒金字塔结构与正金字塔结构相比, 倒金字塔结构具有更优越的光学性能和电学性能^[5,10]. 对正金字塔结构的特性已经进行了大量细致的研究与分析, 其中Green课题组对多晶硅表面的正金字塔结构进行了研究与分析^[18], 而目前对于在多晶硅表面形成的各种类型的倒金字塔结构尚缺乏系统的分析.

* 国家自然科学基金(批准号: 11675280, 11674405)和江苏省科技成果转化项目(批准号: BA2017137)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xldu@iphy.ac.cn

本文建立了不同晶面类倒金字塔结构的数学模型, 对在不同晶面指数的硅表面上形成的类倒金字塔形貌截面图进行分析. 对于不同晶面指数的硅表面, 由于各向异性的刻蚀方法, 使得{111}族的晶面容易暴露出来, 因此在不同晶面指数的硅表面会形成不同的倒金字塔结构. 将硅的晶面指数(abc)分成 $0 \leq a \leq b < c$, $0 \leq a < b = c$, $a = b = c$ 三种情况, 分别计算分析不同晶面指数(abc)与{111}族的相交面, 得出类倒金字塔结构的截面图信息. 结合金属催化刻蚀方法在(100), (110)和(111)三者晶面上分别制备出类倒金字塔结构, 实验结果充分证明了理论计算的准确性. 类倒金字塔结构的截面图与晶面指数具有一一对应的关系, 因此该方法在硅片的晶面指数检测上具有广泛的应用前景.

2 理论模型

基于各向异性的刻蚀方法对硅片的不同晶面进行腐蚀时, 由于(100)晶面上的硅原子具有两个悬挂键, 而(111)晶面上的硅原子只有一个悬挂键, 因此(100)晶面上的硅原子失去电子的能力要强于(111)面上的硅原子, 从而容易将硅的{111}晶面族暴露出来, 最终形成倒金字塔结构^[19]. {111}晶面族存在八个不同的晶面, 分别为(111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), ($1\bar{1}\bar{1}$), ($\bar{1}\bar{1}1$), ($1\bar{1}1$)和($\bar{1}1\bar{1}$), 可以构成一个如图1所示的八面体. 八个不同的晶面中, (111)和($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)晶面平行, ($\bar{1}\bar{1}1$)和($1\bar{1}\bar{1}$)晶面平行, ($1\bar{1}1$)和($\bar{1}1\bar{1}$)晶面平行, ($\bar{1}\bar{1}1$)和($11\bar{1}$)晶面平行, 实际上仅有四个彼此不平行的晶面, 四个独立的晶面可构成一个四棱锥形. 对于晶面指数为(abc)的晶面, 其晶面方程在直角坐标系中可表示为 $ax + by + cz = d$, 其中 a, b, c 为晶面指数, 根据坐标轴的轴对称的特性及八面体的旋转对称特性, 本文讨论中定义 $0 \leq a \leq b \leq c$. 参数 d 确定了晶面与直角坐标系的截距位置.

图1为硅的(abc)晶面与{111}晶面族在直角坐标系中的示意图. 其中硅的{111}晶面族构成了一个八面体, O 为坐标原点, (abc)晶面与下半部分的四棱锥相交构成的截面为 $Q_1Q_2Q_3Q_4$, 四棱锥的顶点 P 与截面 $Q_1Q_2Q_3Q_4$ 形成的多面体 $P-Q_1Q_2Q_3Q_4$ 即为(abc)晶面在硅表面刻蚀形成的类倒金字塔形貌的基本单元, 其中多面体的顶点 P

为类倒金字塔凹坑的最低点. 当垂直于(abc)晶面对凹坑进行表征时, 可以得到四个顶点 Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 以及顶点 P 投影在(abc)晶面上的点 P_1 共五个点.

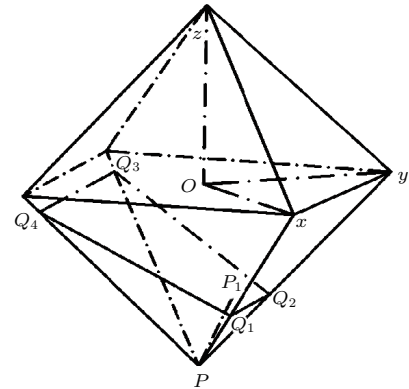


图1 满足 $0 \leq a \leq b < c$ 的晶面与{111}晶面族示意图
Fig. 1. Schematic diagram of satisfied $0 \leq a \leq b < c$ crystal planes and {111} crystal.

当(abc)晶面在 xyz 轴上的截距分别为 $d/a, d/b, d/c$ 时, 对应的平面方程式为 $ax + by + cz = d$, 因此这五个点的空间坐标由下列方程式表示如下:

$$Q_1 \begin{cases} x + y + z = -1, \\ x - y + z = -1, \\ ax + by + cz = d, \end{cases} \quad Q_2 \begin{cases} x + y + z = -1, \\ -x + y + z = -1, \\ ax + by + cz = d, \end{cases}$$

$$Q_3 \begin{cases} -x - y + z = -1, \\ -x + y + z = -1, \\ ax + by + cz = d, \end{cases} \quad Q_4 \begin{cases} -x - y + z = -1, \\ x - y + z = -1, \\ ax + by + cz = d; \end{cases}$$

$$P_1 \begin{cases} ax + by + cz = d, \\ \frac{x}{a} = \frac{y}{b} = \frac{z}{c}. \end{cases}$$

求解可得 Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 和 P_1 分别为:

$$Q_1 \left(\frac{d+c}{a-c}, 0, \frac{a+d}{c-a} \right), \quad Q_2 \left(0, \frac{d+c}{b-c}, \frac{b+d}{c-b} \right),$$

$$Q_3 \left(\frac{d+c}{a+c}, 0, \frac{d-a}{a+c} \right), \quad Q_4 \left(0, \frac{d+c}{b+c}, \frac{d-a}{b+c} \right);$$

$$P_1 \left(\frac{a(d+c)}{a^2+b^2+c^2}, \frac{b(d+c)}{a^2+b^2+c^2}, \frac{dc-a^2-b^2}{a^2+b^2+c^2} \right).$$

其中为了存在 Q_1, Q_2, Q_3 和 Q_4 这四个交点, 必须满足 $a - c \neq 0$ 且 $b - c \neq 0$. 结合 $0 \leq a \leq b \leq c$ 可知该模型仅适用于 $0 \leq a \leq b < c$ 的情况. 同时, 为了使得晶面与四棱锥相交存在立体结构, 需要满足顶点 $P(0, 0, -1)$ 不在面 $ax + by + cz = d$ 上, 因此需满足 $d \neq -c$.

用直线将点 Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 依次连接起来形成四边形 $Q_1Q_2Q_3Q_4$, 再用直线将点 P_1 分别与点 Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 连接起来, 得到不同晶面上的类倒金字塔凹坑截面图. 其中四边形 $Q_1Q_2Q_3Q_4$ 为类倒金字塔凹坑的边缘, 四条直线 $P_1Q_1, P_1Q_2, P_1Q_3, P_1Q_4$ 为类倒金字塔凹坑中的棱.

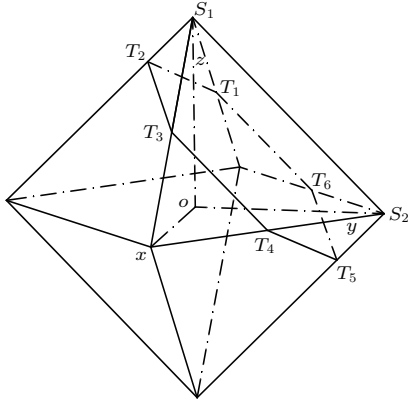


图2 满足 $0 \leq a < b = c$ 的晶面与 $\{111\}$ 晶面族示意图
Fig. 2. Schematic diagram of satisfied $0 \leq a < b = c$ crystal planes and $\{111\}$ crystal.

如图2所示, 对于硅的晶面指数 (abc) 满足 $0 \leq a \leq b = c$ 条件时, 即硅的 (abb) ($a \leq b$) 晶面. (111) 与 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 晶面交线的向量为 (011) , 与硅的 (abb) 晶面平行, 因此硅的 (abb) 晶面与 $\{111\}$ 晶面族中六个晶面相交, 形成如图2所示的截面 $T_1T_2T_3T_4T_5T_6$, 此时该结构存在两个顶点, 顶点 S_1, S_2 与截平面 $T_1T_2T_3T_4T_5T_6$ 形成的多面体 $S_1S_2-T_1T_2T_3T_4T_5T_6$ 即为在硅的 (abb) 晶面在硅表面刻蚀形成的类倒金字塔形貌的基本单元.

当垂直于 (abb) 晶面对类倒金字塔凹坑进行表征时, 可以观测到六个顶点 $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6$ 以及顶点 S_1, S_2 投影在 (abb) 晶面上的两个点 S_{11}, S_{21} . 当 (abb) 晶面在 xyz 轴上的截距分别为 $d/a, d/b, d/b$ 时, 对应的平面方程式为 $ax + by + bz = d$, 因此这八个点的空间坐标可由下列方程组求得:

$$T_1 \begin{cases} -x - y + z = 1, \\ -x + y + z = 1, \\ ax + by + bz = d, \end{cases} \quad T_2 \begin{cases} -x - y + z = 1, \\ x - y + z = 1, \\ ax + by + bz = d, \end{cases}$$

$$T_3 \begin{cases} x + y + z = 1, \\ x - y + z = 1, \\ ax + by + bz = d, \end{cases} \quad T_4 \begin{cases} x + y + z = 1, \\ x + y - z = 1, \\ ax + by + bz = d, \end{cases}$$

$$T_5 \begin{cases} -x + y - z = 1, \\ x + y - z = 1, \\ ax + by + bz = d, \end{cases} \quad T_6 \begin{cases} -x + y - z = 1, \\ -x + y + z = 1, \\ ax + by + bz = d; \end{cases}$$

$$S_{11} \begin{cases} ax + by + bz = d, \\ \frac{x}{a} = \frac{y}{b} = \frac{z-1}{b}, \end{cases} \quad S_{21} \begin{cases} ax + by + bz = d, \\ \frac{x}{a} = \frac{y-1}{b} = \frac{z}{b}. \end{cases}$$

求解可得 $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6$ 以及顶点 S_1, S_2 分别为:

$$T_1 \begin{pmatrix} \frac{d-b}{a+b} & 0 & \frac{a+d}{a+b} \end{pmatrix}, \quad T_2 \begin{pmatrix} 0 & \frac{d-b}{2b} & \frac{b+d}{2b} \end{pmatrix},$$

$$T_3 \begin{pmatrix} \frac{d-b}{a-b} & 0 & \frac{a-d}{a-b} \end{pmatrix}, \quad T_4 \begin{pmatrix} \frac{d-b}{a-b} & \frac{a-d}{a-b} & 0 \end{pmatrix},$$

$$T_5 \begin{pmatrix} 0 & \frac{d+b}{2b} & \frac{d-b}{2b} \end{pmatrix}, \quad T_6 \begin{pmatrix} \frac{d-b}{a+b} & \frac{a+d}{a+b} & 0 \end{pmatrix};$$

$$S_{11} \begin{pmatrix} \frac{a(d-b)}{a^2+2b^2} & \frac{b(d-b)}{a^2+2b^2} & \frac{db+a^2+b^2}{a^2+2b^2} \end{pmatrix},$$

$$S_{21} \begin{pmatrix} \frac{a(d-b)}{a^2+2b^2} & \frac{db+a^2+b^2}{a^2+2b^2} & \frac{b(d-b)}{a^2+2b^2} \end{pmatrix}.$$

其中为了存在 T_1, T_2, T_3, T_4, T_5 和 T_6 这六个点, 必须满足 $a-b \neq 0$. 结合 $0 \leq a \leq b = c$ 可知该模型仅适用于 $0 \leq a < b = c$ 的情况. 同时, 为了使得晶面与八面体相交存在立体结构, 需要满足顶点 $S_1(0, 0, 1)$ 和 $S_2(0, 1, 0)$ 不在面 $ax + by + bz = d$ 上, 因此需满足 $d \neq b$.

用直线将点 $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6$ 依次连接起来形成六边形, 再用直线将点 $T_1S_{11}, T_2S_{11}, T_3S_{11}, T_4S_{21}, T_5S_{21}, T_6S_{21}, S_{11}S_{21}$ 连接起来, 从而得出类倒金字塔凹坑的截面图. 其中多边形 $T_1T_2T_3T_4T_5T_6$ 的边对应类倒金字塔结构的边缘, 直线 $S_{11}S_{21}$ 即为类倒金字塔结构底部的棱, 直线 $T_1S_{11}, T_2S_{11}, T_3S_{11}, T_4S_{21}, T_5S_{21}, T_6S_{21}$ 为类倒金字塔结构侧边的棱.

以上分别对硅的 (abc) 晶面在晶面指数满足 $0 \leq a \leq b < c$ 和 $0 \leq a < b = c$ 条件时进行了讨论, 仍存在一种特殊情况未讨论, 即 $a = b = c$ 时, 满足条件的晶面仅有 (111) 晶面一种可能性. (111) 晶面属于 $\{111\}$ 晶面族, 因此 (111) 晶面与 $\{111\}$ 晶面族中其他晶面形成的八面体相交形成的截面如图3所示. (111) 晶面与 (111) 和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 晶面不相交, 与 $(\bar{1}11), (1\bar{1}1), (\bar{1}\bar{1}1), (11\bar{1}), (\bar{1}1\bar{1})$ 和 $(1\bar{1}\bar{1})$ 六个晶面相交, 形成如图3所示的截面 $R_1R_2R_3R_4R_5R_6$, 此时结构中存在三个顶点, K_1, K_2, K_3 与截平面 $R_1R_2R_3R_4R_5R_6$ 形成

的多面体 $K_1K_2K_3-R_1R_2R_3R_4R_5R_6$ 即为在硅的 (111) 晶面在硅表面刻蚀形成的类倒金字塔结构的基本单元。

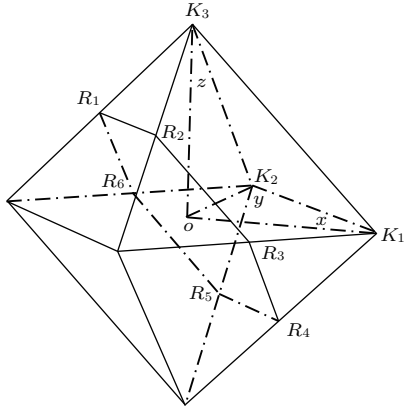


图3 满足 $a = b = c$ 的晶面与 {111} 晶面族示意图
Fig. 3. Schematic diagram of satisfied $a = b = c$ crystal planes and {111} crystal.

当垂直于 (111) 晶面对类倒金字塔凹坑进行表征时, 可以观测到六个顶点 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ 以及顶点 K_1, K_2, K_3 投影在 (111) 晶面上的三个点 K_{11}, K_{21}, K_{31} . 当 (111) 晶面在 xyz 轴上的截距分别为 d, d, d 时, 其对应的平面方程式为 $x + y + z = d$, 因此九个点的空间坐标由下列方程组求得:

$$\begin{aligned}
 R_1 & \begin{cases} -x - y + z = 1, \\ -x + y + z = 1, \\ x + y + z = d, \end{cases} & R_2 & \begin{cases} -x - y + z = 1, \\ x - y + z = 1, \\ x + y + z = d, \end{cases} \\
 R_3 & \begin{cases} x - y - z = 1, \\ x - y + z = 1, \\ x + y + z = d, \end{cases} & R_4 & \begin{cases} x - y - z = 1, \\ x + y - z = 1, \\ x + y + z = d, \end{cases} \\
 R_5 & \begin{cases} -x + y - z = 1, \\ x + y - z = 1, \\ x + y + z = d, \end{cases} & R_6 & \begin{cases} -x + y - z = 1, \\ -x + y + z = 1, \\ x + y + z = d; \end{cases} \\
 K_{11} & \begin{cases} x + y + z = d, \\ x - 1 = y = z, \end{cases} & K_{21} & \begin{cases} x + y + z = d, \\ x = y - 1 = z, \end{cases} \\
 K_{31} & \begin{cases} x + y + z = d, \\ x = y = z - 1. \end{cases}
 \end{aligned}$$

求解可得 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ 以及顶点 K_1, K_2, K_3 分别为:

$$R_1 \left(\frac{d-1}{2}, 0, \frac{d+1}{2} \right), \quad R_2 \left(0, \frac{d-1}{2}, \frac{d+1}{2} \right),$$

$$\begin{aligned}
 R_3 & \left(\frac{d+1}{2}, \frac{d-1}{2}, 0 \right), \quad R_4 \left(\frac{d+1}{2}, 0, \frac{d-1}{2} \right), \\
 R_5 & \left(0, \frac{d+1}{2}, \frac{d-1}{2} \right), \quad R_6 \left(\frac{d-1}{2}, \frac{d+1}{2}, 0 \right), \\
 K_{11} & \left(\frac{d+2}{3}, \frac{d-1}{3}, \frac{d-1}{3} \right), \\
 K_{21} & \left(\frac{d-1}{3}, \frac{d+2}{3}, \frac{d-1}{3} \right), \\
 K_{31} & \left(\frac{d-1}{3}, \frac{d-1}{3}, \frac{d+2}{3} \right).
 \end{aligned}$$

为了使得晶面与八面体相交存在立体结构, 需要满足顶点 $K_1(1, 0, 0), K_2(0, 1, 0)$ 和 $K_3(0, 0, 1)$ 不在面 $x + y + z = d$ 上, 因此 $d \neq 1$. 用直线将点 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ 依次连接起来形成多边形, 再用直线将点 K_{11}, K_{21}, K_{31} 连接起来, 将 $R_1K_{31}, R_2K_{31}, R_3K_{11}, R_4K_{11}, R_5K_{21}, R_6K_{21}$ 连接起来, 得出类倒金字塔凹坑的截面图. 其中多边形 $R_1R_2R_3R_4R_5R_6$ 的边对应类倒金字塔结构的边缘, 直线 $K_{11}K_{21}, K_{11}K_{31}, K_{31}K_{21}$ 为类倒金字塔结构底部的棱, 直线 $R_1K_{31}, R_2K_{31}, R_3K_{11}, R_4K_{11}, R_5K_{21}, R_6K_{21}$ 为类倒金字塔结构侧面的棱.

3 结果与分析

以上分析可知对于硅的不同晶面 (abc), 形成的类倒金字塔结构可以分成 $0 \leq a \leq b < c, 0 \leq a < b = c, a = b = c$ 三类进行讨论, 分别形成由五个点、八个点和九个点组成的多面体. 以下对常见晶向类型进行具体分析.

3.1 硅的 (abc) 晶面, 满足 $0 \leq a \leq b < c$

当硅的 (abc) 晶面满足 $0 \leq a \leq b < c$ 时, 形成一个顶点和四边形底部构成的类倒金字塔结构, 因此截面上存在五个点. 对于不同的 a, b 和 c , 会形成不同的类倒金字塔凹坑截面图. 以下分别对 (001) 晶面、(01X) 晶面和 (11X) 晶面进行具体分析.

对于 (001) 晶面, 即 $a = b = 0, c = 1$, 该晶面指数为硅的常见晶面, 单晶硅的晶面即为该晶面. 在 (001) 晶面上可以形成标准的倒金字塔结构, 如图 4(a) 所示. 分别求得 P_1, Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 五个点, 如图 4(b) 所示的 (001) 晶面的倒金字塔结构面貌的截面图, 其中 Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 四个点组成正方

形, P_1 点在正方形的中间. 图 4(b) 中粗线为倒金字塔的边缘, 细线为倒金字塔侧边的棱.

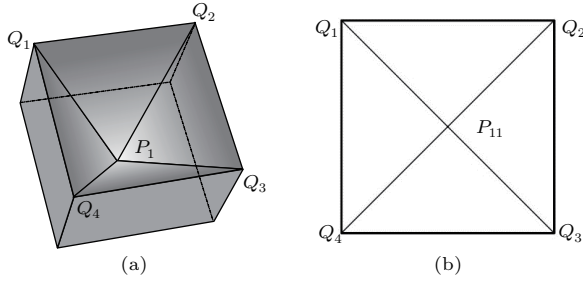


图 4 (001) 晶面形成的倒金字塔结构 (a) 三维结构示意图; (b) 截面示意图

Fig. 4. Inverted pyramid structure of (001) crystal plane: (a) 3D structure diagram; (b) schematic diagram of cross section.

对于 (01X) 晶面, 其中 $X > 1$, 即 $a = 0, b = 1, c = X$, 会形成如图 5(a) 所示的类倒金字塔结构. 其中

$$Q_1Q_2 = \left(\frac{d+X}{X} \frac{d+X}{1-X} \frac{d+1}{X-1} - \frac{d}{X} \right),$$

$$Q_2Q_3 = \left(\frac{d+X}{X} \frac{d+X}{X-1} \frac{d}{X} - \frac{d+1}{X-1} \right),$$

$$Q_3Q_4 = \left(\frac{d+X}{-X} \frac{d+X}{X+1} \frac{d}{X+1} - \frac{d}{X} \right),$$

$$Q_1Q_4 = \left(\frac{d+X}{X} \frac{d+X}{X+1} \frac{d}{X+1} - \frac{d}{X} \right),$$

$$|Q_1Q_2| = |Q_2Q_3|, \quad |Q_3Q_4| = |Q_1Q_4|.$$

因此, 硅的 (01X) 晶面形成的类倒金字塔截面为具有两组等边的四边形, 同时该四边形为轴对称结构, 且 X 越大, $|Q_1Q_2|$ 与 $|Q_3Q_4|$ 的长度越接近. 图 5(b)—(e) 分别为硅的 (012), (013), (014) 和 (015) 晶面的类倒金字塔截面示意图. 其中粗线为倒金字塔的边缘, 细线为倒金字塔侧边的棱. 类倒金字塔的顶点 P 在 (01X) 晶面上的投影 P_1 在四边形的对角线上, 且随着 X 的增加, 从对角线接近四边形顶点的位置逐渐向中间移动, 表明倒金字塔的倾斜度逐渐减缓. 当 X 趋近正无穷时, (01X) 晶面即为特殊的 (001) 晶面, 此时, $|Q_1Q_2|$ 等于 $|Q_3Q_4|$, P_1 点移动到四边形的中间位置.

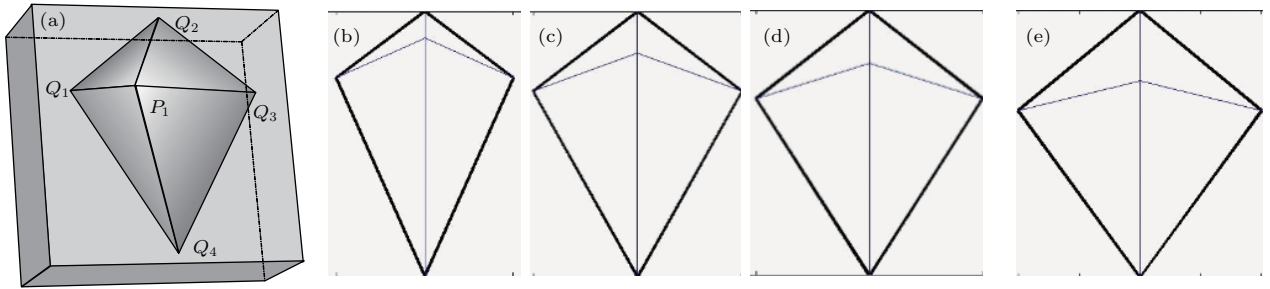


图 5 (01X) 晶面形成的倒金字塔结构 (a) 三维结构示意图; (b) (012) 晶面截面示意图; (c) (013) 晶面截面示意图; (d) (014) 晶面截面示意图; (e) (015) 晶面截面示意图

Fig. 5. Inverted pyramid structure of (01X) crystal plane: (a) 3D structure diagram; (b) cross section diagram of (012) crystal plane; (c) cross section diagram of (013) crystal plane; (d) cross section diagram of (014) crystal plane; (e) cross section diagram of (015) crystal plane.

对于 (11X) 晶面, 其中 $X > 1$, 即 $a = b = 1, c = X$, 形成如图 6(a) 所示的类倒金字塔结构. 其中, $Q_1Q_2 = \frac{d+X}{X-1}(1-10)$, $Q_4Q_3 = \frac{d+X}{X+1}(1-10)$,

$$Q_1Q_4 = \left(\frac{d+X}{X-1} \frac{d+X}{X+1} \frac{d-1}{X+1} - \frac{d+1}{X-1} \right),$$

$$Q_2Q_3 = \left(\frac{d+X}{X+1} \frac{d+X}{X-1} \frac{d-1}{X+1} - \frac{d+1}{X-1} \right),$$

Q_1Q_2 平行于 Q_4Q_3 , 且 $|Q_1Q_2|$ 不等于 $|Q_4Q_3|$, $|Q_1Q_4|$ 等于 $|Q_2Q_3|$, 因此, 硅的 (11X) 晶面形成

的类倒金字塔截面为等腰梯形, 且 X 越大, $|Q_1Q_2|$ 与 $|Q_4Q_3|$ 的长度越接近. 如图 6(b)—(e) 分别为硅的 (112), (113), (114) 和 (115) 晶面的类倒金字塔截面示意图. 其中粗线为倒金字塔的边缘, 细线为倒金字塔侧边的棱. 类倒金字塔的顶点 P 在 (11X) 晶面上的投影 P_1 随着 X 的增加, 从倒金字塔的侧边逐渐向中间移动, 表明倒金字塔的倾斜程度逐渐减缓. 当 X 趋近正无穷时, (11X) 晶面也转变为特殊的 (001) 晶面, 此时, $|Q_1Q_2|$ 等于 $|Q_4Q_3|$, P_1 点移动到四边形的中间位置.

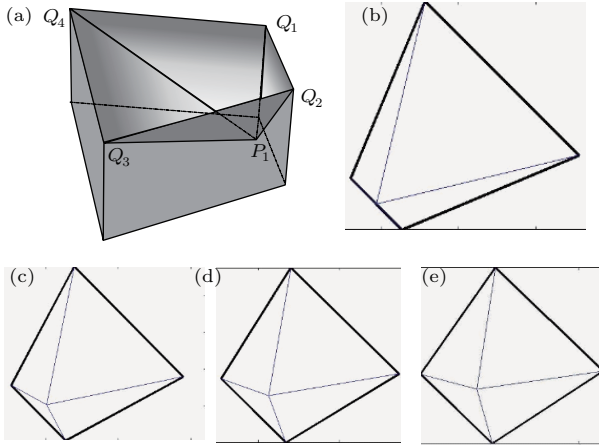


图6 (11X)晶面形成的倒金字塔结构 (a)三维结构示意图; (b) (112)晶面截面示意图; (c) (113)晶面截面示意图; (d) (114)晶面截面示意图; (e) (115)晶面截面示意图
Fig. 6. Inverted pyramid structure of (11X) crystal plane: (a) 3D structure diagram; (b) cross section diagram of (112) crystal plane; (c) cross section diagram of (113) crystal plane; (d) cross section diagram of (114) crystal plane; (e) cross section diagram of (115) crystal plane.

3.2 硅的(abc)晶面, 满足 $0 \leq a < b = c$

当硅的(abc)晶面满足 $0 \leq a < b = c$ 时, 会形成由两个顶点和六边形底部构成的类倒金字塔结构, 截面上存在八个点, 对于不同的 a, b 和 c , 会形成不同的类倒金字塔凹坑截面图. 根据 $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6$ 以及顶点 S_{11}, S_{21} 等八个点的坐标可以分别计算出类倒金字塔六条边缘的向量和一条底部边的投影向量为:

$$\begin{aligned} T_1T_2 &= \begin{pmatrix} b-d & d-b & b+d & -a+d \\ a+b & 2b & 2b & -a+b \end{pmatrix}, \\ T_2T_3 &= \begin{pmatrix} d-b & b-d & a-d & -b+d \\ a-b & 2b & a-b & -2b \end{pmatrix}, \\ T_3T_4 &= \begin{pmatrix} 0 & a-d & -a-d \\ a-b & -a-b \end{pmatrix}, \\ T_4T_5 &= \begin{pmatrix} d-b & d+b & -a-d & d-b \\ a-b & 2b & -a-b & 2b \end{pmatrix}, \\ T_5T_6 &= \begin{pmatrix} d-b & a+d & -d+b & b-d \\ a+b & a+b & -2b & 2b \end{pmatrix}, \\ T_6T_1 &= \begin{pmatrix} 0 & a+d & -a+d \\ a+b & a+b \end{pmatrix}, \\ S_{21}S_{11} &= \begin{pmatrix} 0 & a^2 \\ a^2+2b^2 & -a^2+2b^2 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

可以发现满足该类型晶面的类倒金字塔结构形貌的截面图具有两条侧边向量 T_3T_4, T_6T_1 与底部向量 $S_{11}S_{21}$ 平行的特性.

对于(011)晶面, 即 $a = 0, b = 1, c = 1$, 会形成如图7(a)所示的类倒金字塔结构. 求解可得 $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6$ 以及顶点 S_{11}, S_{21} 分别为:

$$\begin{aligned} T_1 &= (d-1 \ 0 \ d), \quad T_2 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{d-1}{2} & \frac{d+1}{2} \end{pmatrix}, \\ T_3 &= (1-d \ 0 \ d), \quad S_{11} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{d-1}{2} & \frac{d+1}{2} \end{pmatrix}; \\ T_4 &= (1-d \ td \ 0), \quad T_5 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{d+1}{2} & \frac{d-1}{2} \end{pmatrix}, \\ T_6 &= (d-1 \ d \ 0), \quad S_{21} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{d+1}{2} & \frac{d-1}{2} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

分别计算得到类倒金字塔六条侧边的向量和一条底部边的投影向量为:

$$\begin{aligned} T_1T_2 &= \begin{pmatrix} 1-d & \frac{d-1}{2} & \frac{1-d}{2} \end{pmatrix}, \\ T_2T_3 &= \begin{pmatrix} 1-d & \frac{1-d}{2} & \frac{d-1}{2} \end{pmatrix}, \\ T_3T_4 &= (0 \ d \ -d), \\ T_4T_5 &= \begin{pmatrix} d-1 & \frac{1-d}{2} & \frac{d-1}{2} \end{pmatrix}, \\ T_5T_6 &= \begin{pmatrix} d-1 & \frac{d-1}{2} & \frac{1-d}{2} \end{pmatrix}, \\ T_6T_1 &= (0 \ -d \ d), \quad S_{11}S_{21} = (0 \ 1 \ -1). \end{aligned}$$

可得 T_1T_2 平行且等于 T_4T_5 , T_2T_3 平行且等于 T_5T_6 , T_3T_4 平行且等于 T_6T_1 , T_3T_4 与 T_6T_1 同时也与 $S_{11}S_{21}$ 平行. 对于(011)晶面, 不仅具有(abb)晶面都具有的一对边缘与底部棱 $S_{11}S_{21}$ 平行外, 其余两对边缘也具有平行的特性, 该类倒金字塔的截面示意图为如图7(b)所示的六边形, 其中粗线

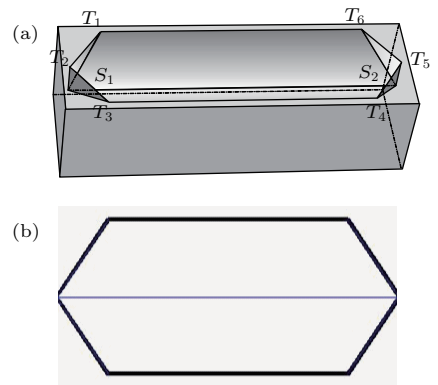


图7 (011)晶面形成的倒金字塔结构 (a)三维结构示意图; (b)截面示意图
Fig. 7. Inverted pyramid structure of (011) crystal plane: (a) 3D structure diagram; (b) schematic diagram of cross section.

为倒金字塔的边缘, 细线为倒金字塔侧边的底部的棱, 六边形的相邻侧边的夹角为 120° , 相对的侧边平行且相等, 底部棱的投影与其中一对侧边平行.

3.3 硅的 (abc) 晶面, 满足 $1 = a = b = c$

满足该条件的晶面仅有一种, 即为硅的 (111) 晶面, 该晶面的截面为六边形, 同时具有三个顶点的投影, 如图 8 所示. 在类倒金字塔的截面六边形中, $|\mathbf{R}_1\mathbf{R}_2| = |\mathbf{R}_3\mathbf{R}_4| = |\mathbf{R}_5\mathbf{R}_6| = \sqrt{2} \left| \frac{d-1}{2} \right|$, $|\mathbf{R}_2\mathbf{R}_3| = |\mathbf{R}_4\mathbf{R}_5| = |\mathbf{R}_6\mathbf{R}_1| = \sqrt{2} \left| \frac{d+1}{2} \right|$, 且六边形的两两边之间的夹角为 120° , 随着参数 d 的改变, 六边形的边长会随之改变, 当 d 接近 ± 1 时, 六边形趋近于正三角形, 因此对于硅的 (111) 晶面, 会形成两种视觉差异挺大的六边形和等边三角形结构, 事实仍然为同一种六边形的结构. 其中粗线为倒金字塔的边缘, 细线为倒金字塔侧边的棱及底部发棱. 三个顶点的投影 $K_{11}K_{21}K_{31}$ 则为一个正三角形, 正常情况下, 点 K_{11} , K_{21} 和 K_{31} 三个点在截面示意图中会被类倒金字塔的边缘所遮挡, 从而不可见.

基于铜金属催化刻蚀方法^[9,20]对 (100) , (110) 和 (111) 三种晶面指数的硅片进行刻蚀, 在硅片表面形成了类倒金字塔结构. 图 9 (a)—(c) 分别对应

于 (100) , (110) 和 (111) 晶面上的类倒金字塔 SEM 图. 对于 (100) 晶面, 在硅片表面获得了标准的倒金字塔结构, 截面为正方形, 并存在四条侧边的棱. 结合图 4 中 (100) 晶面的倒金字塔示意图和图 9 (a) 的实验结果, 可以证明理论计算结果的准确性. (110) 和 (111) 晶面上的类倒金字塔 SEM 图同样可以表明出理论计算的准确性.

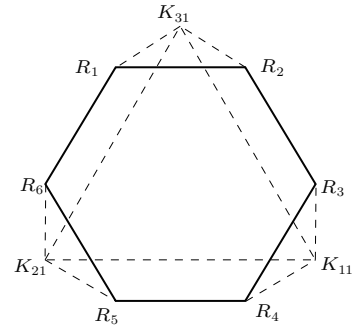


图 8 (111) 晶面形成的倒金字塔结构截面示意图
Fig. 8. Inverted pyramid structure cross section diagram of (111) crystal plane.

经过分析发现, 对于不同的硅的 (abc) 晶面, 当 a, b, c 取不同的密勒指数时, 可以得到不同的类倒金字塔结构, 且具有一一对应的特性. 因此, 对于不同晶面的硅进行倒金字塔制备后, 可以根据刻蚀后的凹坑中的形状、边缘与/或底部棱的夹角等信息推断出待测硅表面的晶面指数.

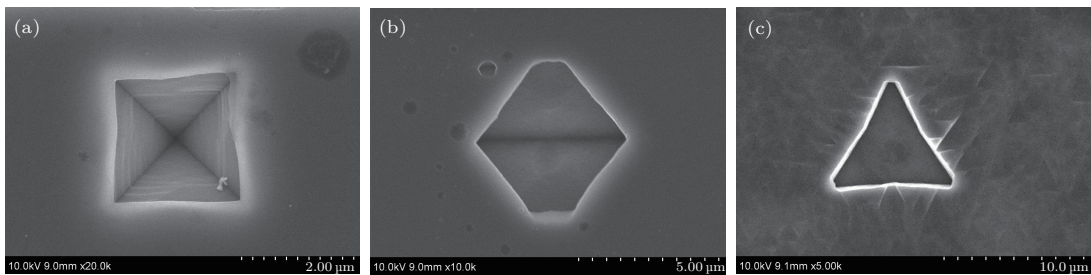


图 9 不同晶面上的类倒金字塔 SEM 图 (a) (100) ; (b) (110) ; (c) (111)
Fig. 9. SEM image of the inverted pyramid with different crystal faces: (a) (100) ; (b) (110) ; (c) (111) .

4 结 论

综上所述, 本文对于具有不同晶面指数的硅表面上形成的类倒金字塔结构形貌进行数学模型构建. 将 $\{111\}$ 族与晶面 (abc) 所形成的类倒金字塔分为 $0 \leq a \leq b < c$, $0 \leq a < b = c$, $a = b = c$ 三类,

分别会形成由五个点、八个点和九个点组成的多面体. 通过对数学模型的分析与计算, 得出不同晶面对应的类倒金字塔截面图, 其中常见有方形、梯形、四边形和六边形等. 实验结果证实了理论计算的准确性. 同时发现类倒金字塔的截面图与硅的晶面指数具有一一对应的关系, 因此该方法在硅的晶面检测上具有广泛的应用前景.

参考文献

- [1] Polman A, Knight M, Garnett E C, Ehrler B, Sinke W C 2016 *Science* **352** 307
- [2] Yagi T, Uraoka Y, Fuyuki T 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 2647
- [3] Abdullah M F, Alghoul M A, Naser H, Asim N, Ahmadi S, Yatim B, Sopian K 2016 *Renew. Sustain. Energy Rev.* **66** 380
- [4] Zha J, Wang T, Pan C, Chen K, Hu F, Pi X, Su X 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 093901
- [5] Zhao J, Wang A, Green M A, Ferrazza F 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1991
- [6] González-Díaz B, Guerrero-Lemus R, Díaz-Herrera B, Marrero N, Méndez-Ramos J, Borchert D 2009 *Mater. Sci. Eng. B* **159** 295
- [7] Park H, Kwon S, Lee J S, Lim H J, Yoon S, Kim D 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 1773
- [8] Zhong S, Wang W, Zhuang Y, Huang Z, Shen W 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 4768
- [9] Wang Y, Yang L, Liu Y, Mei Z, Chen W, Li J, Liang H, Kuznetsov A, Du X 2015 *Sci. Rep.* **5** 10843
- [10] Yang L, Liu Y, Wang Y, Chen W, Chen Q, Wu J, Kuznetsov A, Du X 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **166** 121
- [11] Zhao J, Wang A, Altermatt P, Green M A 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 3636
- [12] Jiang Y, Shen H, Pu T, Zheng C, Tang Q, Gao K, Wu J, Rui C, Li Y, Liu Y 2017 *Sol. Energy* **142** 91
- [13] Shen H L, Jiang Y 2017 *J. Nanjing Univ. Aeronaut. Aeronaut.* **49** 744 (in Chinese) [沈鸿烈, 蒋晔 2017 南京航空航天大学学报 **49** 744]
- [14] Geng C, Zhen Y, Zhang Y Z, Yan H 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 070201 (in Chinese) [耿超, 郑义, 张永哲, 严辉 2016 物理学报 **65** 070201]
- [15] Wang K X, Feng S M, Xu H T, Tian J T, Yang S Q, Huang J H, Pei J 2012 *Sci. Sin.: Technol.* **42** 643 (in Chinese) [王坤霞, 冯仕猛, 徐华天, 田嘉彤, 杨树泉, 黄建华, 裴骏 2012 中国科学: 技术科学 **42** 643]
- [16] Tang Q, Shen H, Yao H, Gao K, Jiang Y, Yang W, Liu Y 2018 *Sol. Energy* **170** 263
- [17] Wang P, Xiao S, Jia R, Sun H, Dai X, Su G, Tao K 2018 *Sol. Energy* **169** 153
- [18] Campbell P, Wenham S R, Green M A 1993 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **31** 133
- [19] Chen W, Liu Y, Yang L, Wu J, Chen Q, Zhao Y, Wang Y, Du X 2018 *Sci. Rep.* **8** 3408
- [20] Wu J, Liu Y, Chen Q, Chen W, Yang L, Wang Y, He M, Du X 2018 *Sol. Energy* **171** 675

Different silicon crystal face index of inverted pyramid structure*

Chen Quan-Sheng¹⁾²⁾ Liu Yao-Ping¹⁾ Chen Wei¹⁾²⁾ Zhao Yan¹⁾²⁾ Wu Jun-Tao¹⁾²⁾
Wang Yan¹⁾²⁾ Du Xiao-Long¹⁾²⁾†

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics and Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 2 July 2018; revised manuscript received 21 September 2018)

Abstract

As a kind of important semiconductor material, crystalline silicon has vast applications in many industries, such as integrated circuits and solar cells. With anisotropic etching method, including alkali etching and copper assisted catalytic etching, pyramid or inverted pyramid structure on the surface of silicon can be formed due to different crystal face indices of the silicon wafer, which is especially for multi-crystalline silicon wafers, because there are many different crystal faces on the surface. The proportion of different crystal faces has a high reference value for controlling the quality of multi-crystalline silicon. In this paper, the mathematical model of the inverted pyramid structure is established by making use of the relationship between the silicon crystal indices (abc) and $\{111\}$ crystal plane. The inverted pyramid structures with different crystal face index (abc) values are divided into three possible cases for discussion, which are $0 \leq a \leq b < c$, $0 \leq a < b = c$ and $a = b = c$. The inverted pyramid structure on which the crystal face index (abc) satisfies $0 \leq a \leq b < c$ is of a pentahedron composed of five points and has a quadrangular cross section. The inverted pyramid structure in which the crystal face index (abc) satisfies $0 \leq a < b = c$ is of a heptahedron composed of eight points and has a hexagonal cross section. The inverted pyramid structure whose crystal plane index (abc) satisfies $a = b = c = 1$ is also of a heptahedron and has a hexagonal cross section but is composed of nine points. In general, the cross section of the (111) crystal face inverted pyramid is similar to an equilateral triangle because three of the edges are easier to etch away. The scanning electron microscopy image results show that the crystal indices are (100) , (110) and (111) , thereby demonstrating the correctness of the theoretical calculations. The index of crystal face has a one-to-one correspondence relationship with the inverted pyramid structure. Therefore, according to the inverted pyramid structure after anisotropic etching, we can measure the index of Si crystal face.

Keywords: silicon crystal face index detection, silicon crystal indices, inverted pyramid

PACS: 68.55.jm, 52.77.Bn, 61.05.-a, 42.66.Lc

DOI: 10.7498/aps.67.20181275

* Project supported by the National Science Foundation of China (Grant Nos. 11675280, 11674405) and the Technological Achievements Transformation Project of the Science and Technology Department of Jiangsu Province, China (Grant No. BA2017137).

† Corresponding author. E-mail: xldu@iphy.ac.cn