بیست و سومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک و نهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران دانشگاه تربیت مدرس) ۲۹۵ بهمن ۱۳۹۵ 23rd Iranian Conference on Optics and Photonics and 9th Conference on Photonics Engineering and Technology

Tarbiat Modares University, Tehran, Iran January 31- February 2, 2017

خواص ایتیکی نانو سیم های سیلیسیمی ساخته شده به روش I-MACE

سميه اشرف آبادي، حسين عشقي

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود

چکیده – نانو سیمهای سیلیسیمی به روش سونش شیمیایی تک مرحلهای در زمانهای متفاوت (۸۰ min و ۶۰، ۳۰) تهیه شدهاند. با توجه به تصاویر FESEM آرایههایی از نانو سیمها بهصورت منظم، متراکم و عمود بر سطح تشکیل شده است. اگرچه با افزایش زمان سونش از ۳۰ به ۶۰ دقيقه طول نانوسيمها افزايش و قطر آنها كاهش يافته اما با ادامه فرايند تا ٨٠ دقيقه از طول نانو سيمها كاسته شده اند. با استفاده از طيف بازتاب و رابطهی Kubelka-Munk گاف نواری ایتیکی نمونهها محاسبه شدند. دریافتیم با افزایش زمان سونش گاف نواری از eV به eV ۱٬۵۸ تحت تاثیر وقوع محدودیت کوانتومی افزایش یافتهاند. این تغییرات می تواند در آشکارسازهای نوری مفید باشد.

كليد واژه- خواص ايتيكي، گاف ايتيكي، SiNWs

Optical Properties of Silicon Nanowires fabricated through 1-MACE

Somave Ashrafabadi, Hosein Eshghi

Physics department, Shahrood University of Technology

Abstract- Silicon nanowires are fabricated through one step metal assisted chemical etching method with different etching times (30, 60, and 80 min). According to FESEM images SiNWs arrays are dens, ordered and vertical to the wafer surface. While with increasing the etching time from 30 to 60 min the lengths of nanowires are increased and their diameters are decreased; with continuing the process to 80 min their lengths are reduced. Using reflectance spectra and Kubelka-Munk equation we have calculated the optical band gap of the samples. We found with increasing the etching time, due to quantum confined effect, the band gap is increased from 1.36 eV to 1.58 eV. These variations could be useful in photodetectors.

Keywords: Optical properties, Optical band gap, SiNWs

۱– مقدمه

در سال های اخیر نانوسیم های نیمرسانا (NWs) توجه زیادی را به واسطه ی خواص فیزیکی شان برای کاربرد در الکترونیک و فوتونیک، به خود جلب کرده اند [۱]. امروزه در کاربردهای فوتویلیکی، سیلیسم (Si) نقش بسیار مهمی در آشکارسازی نور و فوتوولتایی دارد. بنابراین، ورود نانوسیم های سیلیسیمی فوتوولتایی دارد. بنابراین، ورود نانوسیم های سیلیسیم فوتوولتایی دارد. بابراین، ورود انوسیم مای سیلیسیم فوتوولتایی دارد. بابراین، ورود انوسیم مای سیلیسیم فوتوولتایی دارد. بابراین، ورود انوسیم مای سیلیسیم فوتوولتایی دارد. از کارسازهای نور اساس سیلیسیم یا سلول های خورشیدی به واسطه ی افزایش برهمکنش نور – ماده و هندسه ی سطح آن مورد توجه و علاقه بسیاری قرار گرفته است [۲].

رویکردهای زیادی برای ساخت SiNWs وجود دارد که اغلب آن ها نیازمند تجهیزات گران قیمت و عملکرد پیچیده است. در مقابل، روش سونش شیمیایی به کمک فلز (MACE)، یک روش شیمیایی مرطوب ارزان قیمت و ساده برای تولید SiNWs در مقیاس ویفرهای تجاری است [۳]. سیلیسیم متخلخل تولید شده با این روش دارای خواص اپتیکی تکرار پذیر و قابل قبول است [۴]. به طور کلی، واکنش های شیمیایی به کمک فلز به دو نوع اجا. به طور کلی، واکنش های شیمیایی به کمک فلز به دو نوع اواکنش دو مرحله ای که شامل لایه نشانی اولیه ی نانوذرات فلز و اک مرحله ای که شامل لایه نشانی اولیه ی نانوذرات فلز و در ادامه سونش شیمیایی در حضور HF و H_2O_2 است، که -2MACE نامیده می شود [۵].

ما در این تحقیق برای ساخت نانوسیم های سیلیسیمی از روش I-MACE استفاده کرده و تاثیر زمان سونش را بر خواص فیزیکی نمونه های سنتز شده مورد بررسی قرار دادهایم.

۲- روش ساخت نمونه

در این تحقیق از ویفر

 Ω ۱۰-cm سیلیسیم نوع p باجهت گیری (۱۰۰) و مقاومت ویژه p ویژه V ا ۱ برای ساخت نمونه ها استفاده شده است. ابتدا ویفر به قطعات ۱cm × ۱cm برش داده شده و سپس در استون (به مدت ۲ دقیقه) و اتانول (به مدت ۵ دقیقه) به روش فراصوتی تمیز شده وچندین بار با آب مقطر شسته شدند. سپس نمونه ها به مدت ۳ دقیقه در محلول هیدروفلوریک اسید رقیق غوطه ور شده تا اکسیدهای ذاتی از سطح آن برداشته شوند. سونش با قرار دادن نمونه ها در ظرفی پلاستیکی حاوی محلول 2Q /۱۰ mol/L H2O و ۸۰ دقیقه (به ترتیب نمونه های S1، 2S و S3) در دمای اتاق انجام شد. پس از سونش نمونه ها را در اسید نیتریک رقیق قرار داده تا نقرهی باقی مانده بر روی سطح آن زدوده شود. پس از قرار داده تا نقرهی باقی مانده بر روی سطح آن زدوده شود. پس از

هر مرحله یا اسیدی نمونه ها با آب مقطر شسته شده اند. ساختار نمونه ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی(FESEM Hitachi S.4160) مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین اندازه گیری های رامان (Aventes) است. همچنین اندازه گیری های رامان (No nm دمه، و طیف بازتاب نمونهها (Shimadzu UV-Vis. 1800) در گستره ۱۱۰۰ – ۲۰۰ مورد بررسی قرار گرفته اند. شرایط ساخت نمونه های تهیه شده در جدول ۱ آمده است.

نمونه	زمان سونش (min)	HF غلظت (mol/lit)	غلظت AgNO ₃ (mol/lit)	غلظت H ₂ O ₂ (mol/lit)
S1	٣٠	۴,۶	• / • ۲	• / ١
S2	۶.	۴,۶	• / • ۲	• / ١
S3	٨٠	۴,۶	•/•٢	•/\

جدول ۱: مشخصات نمونه های تهیه شده.

۳- نتایج و تحلیل داده ها

شکل های ۱ و ۲ تصاویر FESEM نمونه ها را بهترتیب از بالا با زاویه ۴۵ درجه و عرضی نشان می دهند. همانطور که مشاهده می شود، در نمونه های با زمان سونش ۳۰ و ۶۰ دقیقه، آرایه ی منظمی از نانو سیم های سیلیسیمی به طور یکنواخت سطح ویفر را پوشانیده و اغلب آن ها دارای نوک باریک و تیز هستند. با توجه به این تصاویر و شکل ۳، نانو سیم مای تهیه شده در زمان ۳۰ دقیقه به طور میانگین دارای طول حدود µm ۹ و قطر nm ۱۵۰-۱۰۰ بوده و نانوسیم¬های با زمان سونش ۶۰ دقیقه به طور میانگین دارای طول حدود ۱۴ µm و قطر حدود ۱۰۰ nm می آباشند. در نمونه با زمان سونش ۸۰ دقیقه طول نانو سیم ها به حدود ۱۰ µm رسیده به طوری که نیمه فوقانی نانو سیم ها نازکتر و به هم فشرده تر لکن قطر آنها در این ناحیه به کمتر از nm رسیده است. این نتایج حاکی از آن است که با افزایش زمان سونش تا زمان ۶۰ دقیقه طول نانو سیم⁻ها افزایش و قطر آن ها کاهش یافته است، اما در زمان سونش ۸۰ دقیقه اگرچه قدری از طول نانو سیم ها کاسته شده لکن کاهش قطر به ویژه در نیمه فوقانی ادامه یافته است.

cm⁻¹ شکل ۴ طیف رامان نمونهها را نشان میدهد که در cm⁻¹ شکل ۴ طیف رامان نمونهها را نشان میدهد که در ۵۱۴/۱۱۶ دارای قله است که به پراکندگی مرتبه¬ی اول فونون های این ماده نسبت داده می شود [۷]. چنانچه پیداست در محل قله¬ی طیف رامان با تغییرات زمان سونش نسبت به موقعیت قله

سیلیسیم کپه¬ای تغییری ایجاد نشده است. این امر می تواند نشانگر آن باشد که پس از سونش در نانو سیم های تشکیل شده نقایص بلوری عمده ای رخ نداده است [۸].



شکل ۱: تصاویر FESEM تهیه شده با زاویه ی ۴۵ درجه از سطح نمونه های 31، S2 و 33.



شکل ۲: تصاویر FESEM عرضی نمونه های S1، S2 و S3.



شکل ۳: تصاویر FESEM با قدرت تفکیک بالاتر برای نمونههای الف) S1. ب) S2.



شکل ۴: طیف رامان سیلیسیم کپه ای و SiNWs تهیه شده در زمان های سونش مختلف.

به منظور مطالعه خواص اپتیکی نمونه ها از طیف بازتاب نوری استفاده شده است (شکل ۵). از مقایسه ی طیف بازتاب سیلیسیم کپه ای و نمونه های SiNWs در می یابیم که بازتاب برای ویفر سیلیسیم در ناحیه مرئی در حدود ۴۰٪ بوده در حالی که این مقدار در نمونه ی S1 به حدود ۲۰۱٪ و در نمونه های S2 و S3 به حدود ۲/۰٪ رسیده است. این ویژگی میتواند ناشی از فشرده، که در آن پراکندگی نور در مقیاس زیر طول موج می تواند به طور موثر فوتون ها را به دام بیندازد، باشد [۹]. چنین بازتاب اندکی در محدودهی طول موج نور مرئی، که با لایه نشانی لایه های ضد بازتابی قابل حصول نمیباشد، میتواند در کاربرد سلول-های خورشیدی بر پایهی Si مناسب باشد [۸].



نانوسیم ها افزایش و قطر آن ها کاهش می یابند. در زمان ۸۰ دقیقه علاوه بر کاهش قطر به دلیل سونش طولانی مدت، قسمت بالایی SiNWs به شدت متخلخل و باریک شده و منجر به کاهش طول آن ها شده است. همچنین این نانوساختارها نسبت به سیلیسیم کپه ای دارای بازتاب کمتر و تحت تاثیر اثر محدودیت کوانتومی از گاف نواری بزرگتر برخوردار هستند.

مراجع

- Hou T. Ng, J. Han, Toshishige Yamada, P. Nguyen, Yi P. Chen, M. Meyyappan, "Single Crystal Nanowire Vertical Surround-Gate Field-Effect Transistor", Nano Lett. Vol. 4 issue 7, pp 1247 – 1252, 2004.
- [2] L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, B. A. Korevaar, O. Sulima, J. Rand, "Silicon nanowire solar cells", Applied Physics Lett., Vol. 91, issue 23, pp. 233117, 2007.
- [3] Wai-Keung To, Chi-Him, Tsang, Hau-Hau Li, Zhifeng Huang, "Fabrication of n-Type Mesoporous Silicon Nanowires by One-Step Etching", Nano Lett. Vol. 11, ,pp. 5252–5258, 2011.
- [4] Yongquan Qu, Lei Liao, Yujing Li, Hua Zhang, Yu Huang, Xiangfeng Duan, "Electrically Conductive and Optically Active Porous Silicon Nanowires", Nano Lett. Vol. 9, No. 12, pp. 4539-4543, 2009.
- [5] Ming-Liang Zhang, Kui-Qing Peng, Xia Fan, Jian-Sheng Jie, Rui-Qin Zhang, Shuit-Tong Lee, Ning-Bew Wong, "Preparation of Large-Area Uniform Silicon Nanowires Arrays through Metal-Assisted Chemical Etching", J. Phys. Chem. C, Vol. 112, pp. 4444–4450, 2008.
- [6] Shaoyuan Li, Wenhui Ma, Yang Zhou, Xiuhua Chen, Yongyin Xiao, Mingyu Ma, Feng Wei, Xi Yang, "Fabrication of p-type porous silicon nanowire with oxidized silicon substrate through one-step MACE", Journal of Solid State Chemistry, Vol. 213, pp. 242-249, 2014.
- [7] Khaldun A. Salman, Khalid Omar, Z. Hassan, "The effect of etching time of porous silicon on solar cell performance", Superlattices and Microstructures, Vol. 50 pp. 647–658, 2011.
- [8] H. Chang, K. Y. Lai, Y. A. Dai, H. H. Wang, Ch. A. Lin, J. He, "Nanowire arrays with controlled structure profiles for maximizing optical collection efficiency", Energy Environ. Sci. Vol. 4, pp. 2863–2869, 2011.
- [9] Joonho Bae, Hyunjin Kim, Xiao-Mei Zhang, Cuong H Dang, Yue Zhang, Young Jin Choi, Arto Nurmikko, Zhong Lin Wang, "Si nanowire metal-insulator-semiconductor photodetectors as efficient light harvesters", Nanotechnology, Vol. 21, pp. 095502 (5pp), 2010.
- [10] Hosein Eshghi, Mehdi Torabi Goodarzi, "Synthesis of CuO nanowires on Cu-foil using thermal oxidation method, a novel annealing process", Modern Physics Letters B, 2016.



شکل ۷: محاسبهی گاف نواری با استفاده از معادلهی Kubelka–Munk برای نمونه های الف) S1 و S2. (ب) نمونه S3.

جهت مطالعه ی بیشتر خواص اپتیکی نمونه ها با استفاده از طیف عبور می توان گاف اپتیکی آن ها را محاسبه کرد. ضریب جذب اپتیکی (α) با استفاده از داده های طیف بازتاب بر اساس معادله ی Kubelka–Munk قابل محاسبه است (شکل ۶) [10]:

$$\alpha = F(R) = \frac{\left(1 - R\right)^2}{2R} \tag{1}$$

$$\left[\left(F(R)h\nu\right]^{n} = A(h\nu - E_{g}) \tag{(1)}$$

که در آن R داده های طیف بازتاب، hv انرژی فوتون فرودی و R_g گاف نواری اپتیکی لایه است، A نیز مقداری ثابت و n ضریب R_g گاف نواری اپتیکی لایه است، که به ترتیب برای انتقال ممباز مستقیم یا غیر مستقیم برابر ۲ یا ۱/۲ است. گاف نواری ممانع در شکل های Y- الف و ب مشاهده می شود گاف نواری برای نمونه در شکل های Y- الف و ب مشاهده می شود گاف نواری برای SiNWs برابر V9 یا ۱/۴ و برای نمونه در شکل های Y- الف و ب مشاهده می شود گاف نواری برای مونو ی در شکل های Y- الف و ب مشاهده می شود گاف نواری برای SiNWs برابر V9 یا ۱/۴ و برای نمونه در شکل های Y- الف و ب مشاهده می شود گاف نواری برای S3 برابر V9 و برای نمونه ای S1 برابر V9 و برای نمونه ای S1 برابر V9 و برای نمونه ای S3 برابر V9 و برای نمونه های پوشیده از نانوسیم ها در این نمونه های و به مده را به کاهش ابعاد نانوسیم ها در این نمونه ها و وقوع اثر شده را به کاهش ابعاد نانوسیم ها در این نمونه ها و وقوع اثر مدود.

۴- نتیجهگیری

ساختاری از نانو سیم های سیلیسیمی منظم، متراکم و عمود بر سطح ویفر با روش I-MACE ساخته شد. از جمله عوامل موثر بر ساختار و ویژگی های اپتیکی این نانو سیم ها، مدت زمان سونش است به طوری که با افزایش زمان از ۳۰ تا ۶۰ دقیقه طول