



خواص اپتیکی نانو سیم های سیلیسیمی ساخته شده به روش 1-MACE

سمیه اشرف آبادی، حسین عشقی

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود

چکیده - نانو سیم های سیلیسیمی به روش سونش شیمیایی تک مرحله ای در زمان های متفاوت ($30, 60$ و 80 min) تهیه شده اند. با توجه به تصاویر FESEM آرایه هایی از نانو سیم ها به صورت منظم، متراکم و عمود بر سطح تشکیل شده است. اگرچه با افزایش زمان سونش از 30 به 60 دقیقه طول نانوسیم ها افزایش و قطر آنها کاهش یافته اما با ادامه فرایند تا 80 دقیقه از طول نانو سیم ها کاسته شده اند. با استفاده از طیف بازتاب و رابطه ی Kubelka-Munk گاف نواری اپتیکی نمونه ها محاسبه شدند. دریافتیم با افزایش زمان سونش گاف نواری از 1.36 eV به 1.58 eV تحت تاثیر وقوع محدودیت کوانتومی افزایش یافته اند. این تغییرات می تواند در آشکارسازهای نوری مفید باشد.

کلید واژه- خواص اپتیکی، گاف اپتیکی، SiNWs

Optical Properties of Silicon Nanowires fabricated through 1-MACE

Somaye 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 فوتونیک، سیلیسم (Si) نقش بسیار مهمی در آشکارسازی نور و فوتولتایی دارد. بنابراین، ورود نانوسیم های سیلیسمی (SiNWS) در آشکارسازهای نوری بر اساس سیلیسم 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]. سیلیسم 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 تقسیم می شوند، واکنش تک مرحله ای در محلول سونش شامل HF و نمک های فلزات، که 1-MACE نامیده می شود، و واکنش دو مرحله ای که شامل لایه نشانی اولیه ی نانوذرات فلز و در ادامه سونش شیمیایی در حضور HF و H_2O_2 است، که 2-MACE نامیده می شود [۵، ۶].

ما در این تحقیق برای ساخت نانوسیم های سیلیسمی از روش 1-MACE استفاده کرده و تاثیر زمان سونش را بر خواص فیزیکی نمونه های سنتز شده مورد بررسی قرار داده ایم.

۲- روش ساخت نمونه

در این تحقیق از ویفر

سیلیسم نوع p باجهت گیری (۱۰۰) و مقاومت ویژه $10^{-1} \Omega \text{ cm}$ برای ساخت نمونه ها استفاده شده است. ابتدا ویفر به قطعات $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ برش داده شده و سپس در استون (به مدت ۱۰ دقیقه) و اتانول (به مدت ۵ دقیقه) به روش فراصوتی تمیز شده و چندین 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 H_2O_2 0.1 mol/L و $AgNO_3$ 0.02 mol/L و HF 4.6 mol/L ، در زمان های ۳۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه (به ترتیب نمونه های S1، S2 و S3) در دمای اتاق انجام شد. پس از سونش نمونه ها را در اسید نیتریک رقیق قرار داده تا نقره ی باقی مانده بر روی سطح آن زدوده شود. پس از

هر مرحله ی 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 manufactured) با طول موج تحریک 780 nm انجام شده، و طیف بازتاب نمونه ها (Shimadzu UV-Vis. 1800) در گستره $1100 - 400 \text{ nm}$ مورد بررسی قرار گرفته اند. شرایط ساخت نمونه های تهیه شده در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: مشخصات نمونه های تهیه شده.

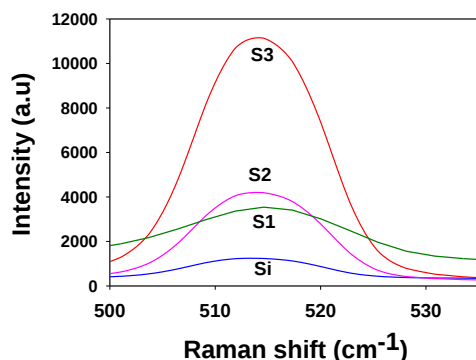
نمونه	غلظت H_2O_2 (mol/lit)	غلظت $AgNO_3$ (mol/lit)	غلظت HF (mol/lit)	زمان سونش (min)
S1	۰/۱	۰/۰۲	۴/۶	۳۰
S2	۰/۱	۰/۰۲	۴/۶	۶۰
S3	۰/۱	۰/۰۲	۴/۶	۸۰

۳- نتایج و تحلیل داده ها

شکل های ۱ و ۲ تصاویر FESEM نمونه ها را به ترتیب 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 سیلیسمی 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 های تهیه شده در زمان ۳۰ دقیقه به طور میانگین دارای طول حدود $9 \mu\text{m}$ و قطر $100 - 150 \text{ nm}$ بوده و نانوسیم های با زمان سونش ۶۰ دقیقه به طور میانگین دارای طول حدود $14 \mu\text{m}$ و قطر حدود 100 nm می باشند. در نمونه با زمان سونش ۸۰ دقیقه طول نانو سیم ها به حدود $10 \mu\text{m}$ رسیده به طوری که نیمه فوقانی نانو سیم ها نازکتر و به هم فشرده تر لکن قطر آنها در این ناحیه به کمتر از 100 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.

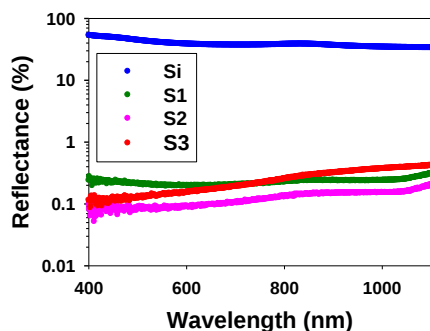
شکل ۴ طیف رامان نمونه ها را نشان می دهد که در 1416 cm^{-1} دارای قله است که به پراکندگی مرتبه ی اول فونون های این ماده نسبت داده می شود [۷]. چنانچه پیداست در محل قله ی طیف رامان با تغییرات زمان سونش نسبت به موقعیت قله

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

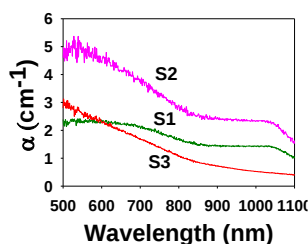


شکل ۴: طیف رامان سیلیسیم کپه ای و SiNWs تهیه شده در زمان های سونش مختلف.

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 ۱٪ و در نمونه های S2 و S3 به حدود ۲٪ رسیده است. این ویژگی می تواند ناشی از برهمکنش های فوتون ها در محیط نانو سیم های متراکم و به هم 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 محدوده ی طول موج نور مرئی، که با لایه نشانی لایه های ضد بازتابی قابل حصول نمی باشد، می تواند در کاربرد سلول های خورشیدی بر پایه ی Si مناسب باشد [۸].

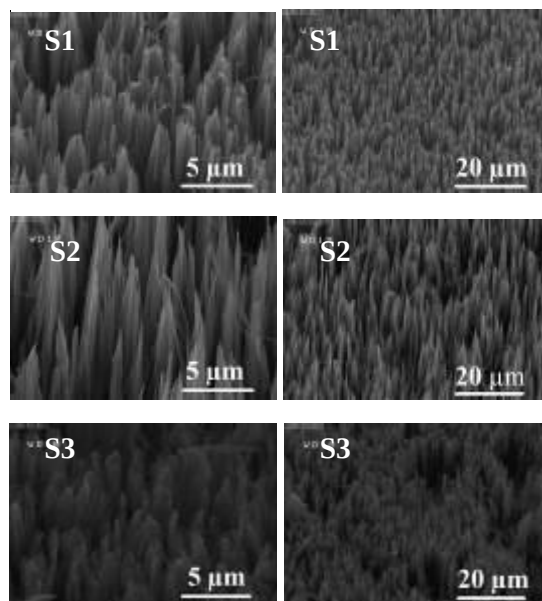


شکل ۵: طیف بازتاب سیلیسیم کپه ای و نانو سیم های سیلیسیمی تهیه شده در زمان های مختلف.

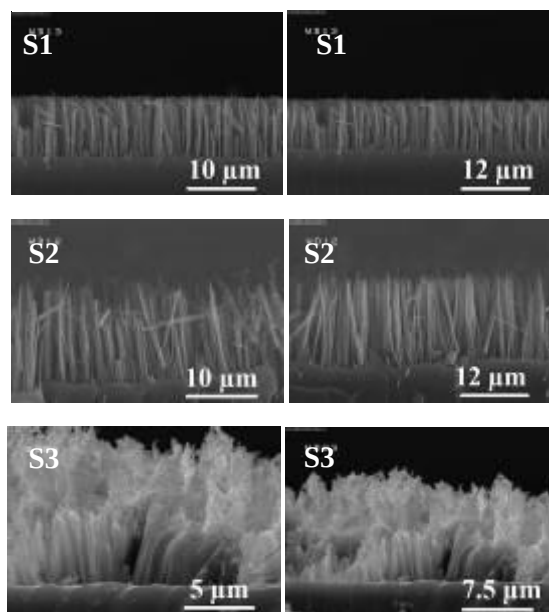


شکل ۶: ضریب جذب نمونه های S1، S2 و S3.

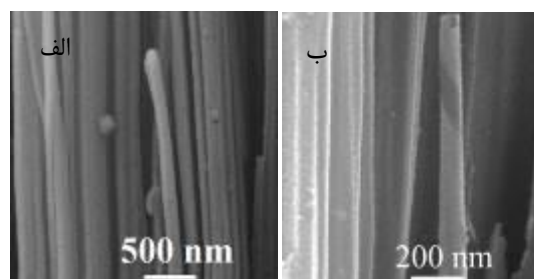
سیلیسیم کپه ای تغییری ایجاد نشده است. این امر می تواند نشانگر آن باشد که پس از سونش در نانو سیم های تشکیل شده نقایص بلوری عمده ای رخ نداده است [۸].



شکل ۱: تصاویر FESEM تهیه شده با زاویه ی ۴۵ درجه از سطح نمونه های S1، S2 و S3.



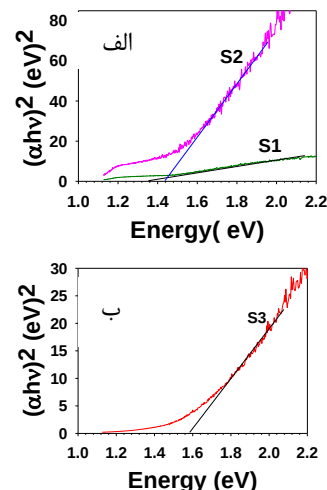
شکل ۲: تصاویر FESEM عرضی نمونه های S1، S2 و S3.



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

- [1] 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: محاسبه ی گاف نواری با استفاده از معادله ی Kubelka–Munk برای نمونه های الف (S1 و S2) و 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) [۱۰]:

$$\alpha = F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (۱)$$

$$[(F(R)h\nu)]^n = A(h\nu - E_g) \quad (۲)$$

که در آن R داده های طیف بازتاب، $h\nu$ انرژی فوتون فرودی و E_g گاف نواری اپتیکی لایه است، A نیز مقداری ثابت و n ضریب مربوط به فرآیند جذب اپتیکی است، که به ترتیب برای انتقال مجاز مستقیم یا غیر مستقیم برابر ۲ یا ۱/۲ است. گاف نواری SiNWs از طریق برونمایی داده ها مشخص می شود. همانطور که در شکل های ۷-الف و ب مشاهده می شود گاف نواری برای نمونه ی S1 برابر ۱.۳۶ eV، برای S2 برابر ۱.۴۴ eV و برای نمونه S3 برابر ۱.۵۷ eV می باشد، که در مقایسه با سیلیسیم کپه ای (۱.۱۲ eV) مقدار گاف نواری نمونه های پوشیده از نانوسیم ها افزایش یافته است. این افزایش گاف انرژی در نمونه های سنتز شده را به کاهش ابعاد نانوسیم ها در این نمونه ها و وقوع اثر محدودیت کوانتومی نسبت داد.

۴- نتیجه گیری

ساختاری از نانو سیم های سیلیسیمی منظم، متراکم و عمود بر سطح ویفر با روش 1-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