



ساخت نانوساختارهای متخلخل سیلیکونی نورگسیل، براساس زدایش شیمیایی به کمک لایه فلزی

نادره سیفلو، دکتر سارا درباری

دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده برق و کامپیوتر

چکیده - زدایش شیمیایی به کمک فلز سیلیکون در یک محلول آبی هیدروفلوریک اسید و آب اکسیژنه برای ساخت سیلیکون متخلخل انجام شد. در این مطالعه، نانوذرات طلا به عنوان کاتالیزور در نظر گرفته شد و تاثیر کاتالیزور با شرایط مختلف زدایش بر روی خواص اپتیکی سیلیکون متخلخل ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی نانوساختار ایجاد شده سیلیکونی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی تابش میدانی (FESEM) مشخصه یابی شد. نشان داده می شود که مورفولوژی نانوساختار سیلیکونی ایجاد شده به طور قابل ملاحظه ای به ضخامت لایه کاتالیزور بستگی دارد و زمان زدایش مستقیماً بر خواص اپتیکی و ساختاری سیلیکون متخلخل ایجاد شده تاثیر می گذارد. عمق تخلخل نسبت به زمان زدایش افزایش می یابد. ایجاد تخلخل در سیلیکون باعث ایجاد پیک فوتولومینسانس در محدوده نور مرئی می شود. ساختارهای ایجاد شده کاندیدای امیدبخشی برای تولید افزاره های اپتوالکترونیکی با ابعاد نانومتری هستند.

کلید واژه - خواص اپتیکی، زدایش به کمک فلز، سیلیکون متخلخل، کاتالیزور طلا

Fabrication of light emitting porous silicon nanostructures, based on metal-assisted chemical etching

Nadereh Seiflou, Dr. Sara Darbari

Electrical & computer engineering department, university of Tarbiat Modares, Tehran, Iran

Abstract- The metal-assisted chemical etching of silicon in an aqueous solution of hydrofluoric acid and hydrogen peroxide is established for the fabrication of porous silicon (PS). In this study, gold nanoparticle (Au) are considered as catalysts and the effect of different conditions on the structural and optical properties of the fabricated PSs is investigated. The morphology of fabricated nanostructure is characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM). It is shown that the morphology of the fabricated silicon nanostructures remarkably depends upon the catalyst layer thickness, and the catalyst etching time directly affects the structural and optical properties of the synthesized PSs. The pore's depth increase with etching time. Creating the pores in silicon caused the photoluminescence to create in the range of visible light. The synthesized PSs can be considered as a promising candidate for the generation of nano-scale opto-electronic devices.

Keywords: gold catalyst; Metal-assisted etching; Optical properties; Porous Silicon

۱- مقدمه

نانوساختارهای نیمه‌هادی به دلیل خواص ساختاری، اپتیکی، الکترونیکی، مکانیکی و حرارتی منحصر به فرد آن‌ها در دهه‌های گذشته توجه قابل ملاحظه‌ای را به خود جلب کرده‌اند. چون سیلیکون به عنوان یک ماده نیمه‌هادی فراوان و غیر-سمی کاربردهای گسترده‌ای یافته است، به نظر می‌رسد سیلیکون متخلخل کاندیدای مناسبی برای توسعه تکنولوژی نیمه‌هادی باشد. در پژوهش‌های اخیر استفاده کاربردی از این نانوساختارها در صنایع انرژی، دارویی و ایتوالکترونیک به طور قابل توجهی پررنگ شده است. برای سنتز سیلیکون متخلخل روش‌های زیادی وجود دارد. در سال‌های اخیر روش زدایش شیمیایی به کمک فلز (MACE) به دلیل مزایای قابل توجه آن همچون هزینه کم و سادگی ساخت نواحی سطح بزرگ و امکان کنترل پارامترهای گوناگون از جمله شکل سطح مقطع، عمق و قطر تخلخل، بسیار مورد توجه بوده است. این روش مراحل زیر را شامل می‌شود. در ابتدا یک فلز نجیب مانند طلا، نقره یا پلاتین به صورت نانوذرات یا یک لایه نازک روی یک سطح سیلیکونی نشاند می‌شود. کاتالیزور فلزی می‌تواند توسط روش تبخیر (evaporation)، اسپین کوتینگ یا اسپاترینگ لایه نشانی شود یا در محلول شامل هیدروفلوریک اسید و نمک‌های فلز خاصی تشکیل شود. در مرحله دوم نمونه‌های سیلیکون پوشده شده با فلز در یک محلول زدایش شامل هیدروفلوریک اسید و یک عامل اکسید کننده، عمدتاً آب اکسیژنه (H_2O_2)، غوطه‌ور می‌شوند. در طول پروسه زدایش، سیلیکون زیر فلز نجیب سریع‌تر از سیلیکون بدون پوشش فلز نجیب زدوده می‌شود. در نتیجه فلز در بستر فرو می‌رود و حفره یا وایر ایجاد می‌شود. عوامل زیادی از جمله ویژگی‌های ذاتی بستر، غلظت زداینده، زمان و دمای زدایش بر مورفولوژی سطح تأثیر می‌گذارد. جزئیات هندسی ساختار تشکیل شده عمدتاً به مورفولوژی اولیه پوشش فلز نجیب (ضخامت، نوع و ...) و فاصله بین کاتالیزور فلزی وابسته است. نانوذرات فلز جدا از هم، حفره‌های ایزوله ای ایجاد می‌کنند در حالی که به وسیله ذرات فلز با دانسیته بالا ساختارهای سیم ایزوله‌ای تشکیل می‌شود. مطالعات کمی بر روی ضخامت، نوع و مورفولوژی فلز نجیب در پروسه ساخت سیلیکون متخلخل انجام شده است [۱].

فوتولومینسانس برای سیلیکون متخلخل در مقایسه با میزان

آن برای بستر سیلیکون کریستالی به شدت افزایش می‌یابد. این اثر می‌تواند به عنوان افزایشی در شدت برانگیختگی سیلیکون متخلخل به دلیل پراکندگی شدید نور و محلی-سازی جزئی نور در یک محیط اپتیکی ناهمگن تفسیر شود [۲].

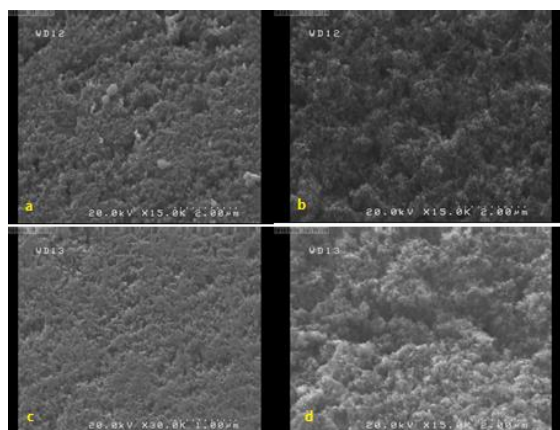
همراه با فوتولومینسانس داخل باند، فوتولومینسانس سیلیکون متخلخل در ناحیه طیفی ۷۰۰-۵۰۰ نانومتر با ماکزیممی در حدود ۵۶۰ نانومتر مشاهده شد که می‌تواند با بازترکیب تابشی الکترون-حفره‌ها در نانوکریستال‌های سیلیکونی کوچک در دیواره‌های نانوحفره‌ها بر حسب یک مدل محصورشدگی کوانتومی توضیح داده شود. بنابراین سیلیکون متخلخل ساخته شده پتانسیل استفاده در کاربردهای فوتونیک و فتوولتاییک را دارد.

گاف انرژی در نوار انرژی نانوساختارهای سیلیکونی مستقیم است. علت این موضوع، پدیده محصورشدگی کوانتومی است. در این پدیده با کوچکتر شدن اندازه ذرات و ساختارهایی که ترابرد الکترونی صورت می‌گیرد، ترازهای انرژی از حالت نوار به ترازهای گسسته و وابسته به اندازه ساختار تغییر می‌کند و اثرات لبه و مرز در ساختار به شدت مهم می‌شود [۳].

در این مطالعه، از طلا، برای ساخت سیلیکون متخلخل از طریق زدایش شیمیایی به کمک فلز استفاده شده است. همچنین در زمینه اثرات طلا به عنوان کاتالیزور فلز نجیب با زمان‌های زدایش مختلف روی مورفولوژی، ساختار و خواص فوتولومینسانس (PL) ساختار مطالعاتی انجام شده است.

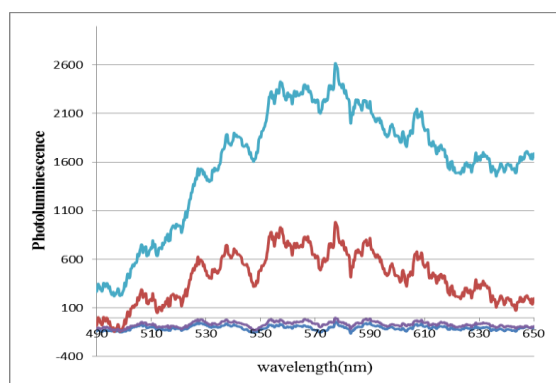
۲- روش آزمایش

سیلیکون متخلخل به وسیله زدایش شیمیایی به کمک فلز ویفرهای سیلیکون نوع p با جهت کریستالی (۱۰۰) با مقاومت ویژه ۱۰-۱ اهم سانتی‌متر انجام می‌شود. این پروسه سنتز چهار مرحله را شامل می‌شود: (۱) برای تمیزکاری ویفرها از روش RCA (نسبت حجمی $NH_3 = 5:1:1$: $H_2O_2 : H_2O$) استفاده شد. به این ترتیب که آب DI را تا ۸۰ درجه سلیسیوس گرم می‌کنیم و سپس محلول‌های NH_3 و H_2O_2 را به آن اضافه می‌کنیم. محلول به دست آمده را روی ویفرها می‌ریزیم. ویفرها ۱ ساعت در محلول می‌مانند و سپس با آب DI شسته و خشک می‌کنیم [۴]. (۲) لایه نازکی از محلول نانوذرات طلای سنتز شده را روی ویفر



شکل ۲. تصویر FESEM از ساختارهای سیلیکون زدوده شده با محلول زدایش شامل $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ به نسبت (a) و (b) $2:1:8$ و زمان زدایش به ترتیب ۴۵ و ۹۰ دقیقه و (c) و (d) $3:1:5$ و زمان زدایش به ترتیب ۴۵ و ۹۰ دقیقه.

شکل ۳ طیف فوتولومینسانس نانو ساختارهای سیلیکونی متخلخل به دست آمده از طریق زدایش به کمک طلا را برای ساختارهای مختلف مورد بررسی روی طول موج های ۷۰۰-۵۰۰ نانومتر نشان می دهد. نمودار آبی روشن مربوط به شکل (d) ۲، نمودار بنفش مربوط به شکل (c) ۲، نمودار قرمز مربوط به شکل (b) ۲ و نمودار سرمه ای مربوط به شکل (a) ۲ است. همانطور که مشاهده می شود برای نمونه های (a) ۲ و (c) ۲ پیکی در نمودار فوتولومینسانس وجود ندارد. با افزایش زمان زدایش و در نتیجه افزایش عمق زدایش پیکی در ناحیه طیفی ۷۰۰-۵۰۰ نانومتر با ماکزیمم در حدود ۵۶۰ نانومتر مشاهده می شود که برای نمونه (d) ۲ بیشتر از نمونه (b) ۲ می باشد. در واقع همراه با فوتولومینسانس داخل باند در طول موج های کمتر از ۴۰۰ نانومتر که در نمودار نمایش داده نشده است)، فوتولومینسانس سیلیکون متخلخل نیز مشاهده می شود.



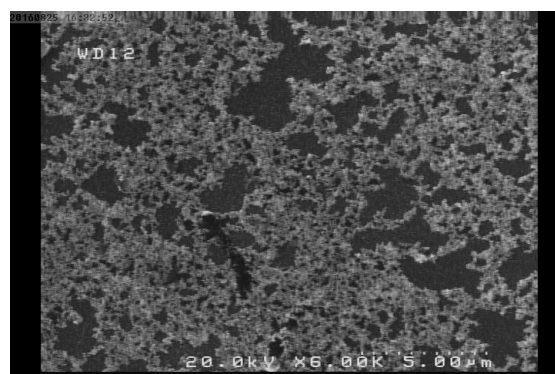
شکل ۳. طیف فوتولومینسانس سیلیکون متخلخل در ناحیه طیفی ۷۰۰-۵۰۰ نانومتر.

سیلیکون قرار داده و در دمای ۸۰ درجه در آون خشک می کنیم. سپس لایه دیگری روی لایه قبلی قرار داده به همان ترتیب خشک می کنیم [۵]. (۳) ویفرهای سیلیکون پوشیده شده با فلز طلا داخل محلول زدایش شامل $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ به نسبت های (۲:۱:۸) و (۳:۱:۵) و برای زمان های زدایش مختلف ۴۵ و ۹۰ دقیقه در یک ظرف پلاستیکی قرار داده می شوند. (۴) ویفرها مجدداً با آب شسته و خشک می شوند.

مشخصه یابی ساختار متخلخل با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی تابش میدانی (FESEM) انجام می شود. مشخصه یابی اپتیکی از طریق اندازه گیری فوتولومینسانس انجام شد. طیف بازتابی نمونه ها با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-visible اندازه گیری شد.

۳- نتایج

شکل ۱ تصویر FESEM لایه نازک نانوذرات طلای نشانده شده روی بستر سیلیکون را نشان می دهد.



شکل ۱. تصویر FESEM لایه نازک نانوذرات طلا.

شکل ۲ تصاویر FESEM مربوط به ساختارهای سیلیکون متخلخل را نشان می دهد. شکل (a) ۲ مربوط به سیلیکون زدوده شده در محلول زدایش شامل $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ به نسبت $2:1:8$ با زمان زدایش ۴۵ دقیقه، شکل (b) ۲ مربوط به سیلیکون زدوده شده در محلول زدایش شامل $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ به نسبت $2:1:8$ با زمان زدایش ۹۰ دقیقه، شکل (c) ۲ مربوط به سیلیکون زدوده شده در محلول زدایش شامل $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ به نسبت $3:1:5$ با زمان زدایش ۴۵ دقیقه، شکل (d) ۲ مربوط به سیلیکون زدوده شده در محلول زدایش شامل $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ به نسبت $3:1:5$ با زمان زدایش ۹۰ دقیقه است.

۴- نتیجه‌گیری

ما نشان دادیم که پروسه زدایش شیمیایی به کمک فلز می-تواند برای ساخت سیلیکون متخلخل قابل کنترل استفاده شود. طیف فوتولومینسانس تحت تأثیر مورفولوژی سطح سیلیکون متخلخل است و در زمان های زدایش کم تابش فوتولومینسانس مشاهده نمی‌شود. در واقع ساختار های زدایش شده با زمان بیشتر عمق تخلخل بیشتری دارند و از نظر اپتیکی فعال تر هستند. در واقع سیلیکون کپه‌ای (bulk) پیک فوتولومینسانس در ناحیه مرئی ندارد اما در نانوساختار ما همراه با فوتولومینسانس داخل باند، فوتولومینسانس سیلیکون متخلخل در ناحیه طیفی ۵۰۰-۷۰۰ نانومتر با ماکزیمی در حدود ۵۶۰ نانومتر مشاهده می شود. بنابراین سیلیکون متخلخل ساخته شده پتانسیل استفاده در کاربردهای فوتونیک و فتوولتاییک را دارد.

مراجع

- [1] M. Lajvardi, H. Eshghi, M. Izadifard, M. Ghazi and A. Goodarzi, "Effects of silver and gold catalytic activities on the structural and optical properties of silicon nanowires.," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 75, pp. 136-143, 2016.
- [2] K. Gonchar, A. Zubairova, A. Schleusene, L. Osminkina and V. Sivakov, "Optical Properties of Silicon Nanowires Fabricated by Environment-Friendly Chemistry," *Nanoscale Research Letters*, Vol. 11, No. 1, p. 357, 2016.
- [3] M. Hasan, M. Huq and Z. Mahmood, "A review on electronic and optical properties of silicon nanowire and its different growth techniques," *SpringerPlus*, Vol. 2, p. 1, 2013.
- [4] W. Kern, *Overview and eVolution of silicon wafer cleaning technology*, Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology 2, p. 24, 2008.
- [5] F. F. AL-Kazazz, K. A. F. AL-Imarah, I. AL-Hasnawi and B. A. Abdul-Majeed, "A Simple Method for Synthesis, Purification and concentration Stabilized Goldnanoparticles," *Engineering Research and Applications*, Vol. 3, No. 6, pp. 21-30, 2013.