



## 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 نوری اپتیکی نمونه ها محاسبه شدند. دریافتیم با افزایش زمان سونش گاف نوری 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

هر مرحله‌ی اسیدی نمونه‌ها با آب مقطر شسته شده‌اند. ساختار نمونه‌ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM Hitachi S.4160) مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین اندازه‌گیری‌های رامان (Aventes (manufactured) با طول موج تحریک ۷۸۰ nm انجام شده، و طیف بازتاب نمونه‌ها (Shimadzu UV-Vis. 1800) در گستره ۱۱۰۰-۴۰۰ nm مورد بررسی قرار گرفته‌اند. شرایط ساخت نمونه‌های تهیه شده در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: مشخصات نمونه‌های تهیه شده.

نمونه	زمان سونش (min)	غلظت HF (mol/lit)	غلظت AgNO <sub>3</sub> (mol/lit)	غلظت H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol/lit)
S1	۳۰	۴٫۶	۰٫۰۲	۰٫۱
S2	۶۰	۴٫۶	۰٫۰۲	۰٫۱
S3	۸۰	۴٫۶	۰٫۰۲	۰٫۱

## ۳- نتایج و تحلیل داده‌ها

شکل‌های ۱ و ۲ تصاویر FESEM نمونه‌ها را به ترتیب از بالا با زاویه ۴۵ درجه و عرضی نشان می‌دهند. همانطور که مشاهده می‌شود، در نمونه‌های با زمان سونش ۳۰ و ۶۰ دقیقه، آرایه‌ی منظمی از نانو سیم‌های سیلیسیمی به طور یکنواخت سطح ویفر را پوشانیده و اغلب آن‌ها دارای نوک باریک و تیز هستند. با توجه به این تصاویر و شکل ۳، نانو سیم‌های تهیه شده در زمان ۳۰ دقیقه به طور میانگین دارای طول حدود ۹ μm و قطر ۱۰۰-۱۵۰ nm بوده و نانو سیم‌های با زمان سونش ۶۰ دقیقه به طور میانگین دارای طول حدود ۱۴ μm و قطر حدود ۱۰۰ nm می‌باشند. در نمونه با زمان سونش ۸۰ دقیقه طول نانو سیم‌ها به حدود ۱۰ μm رسیده به طوری که نیمه فوقانی نانو سیم‌ها نازکتر و به هم فشرده تر لکن قطر آنها در این ناحیه به کمتر از ۱۰۰ nm رسیده است. این نتایج حاکی از آن است که با افزایش زمان سونش تا زمان ۶۰ دقیقه طول نانو سیم‌ها افزایش و قطر آن‌ها کاهش یافته است، اما در زمان سونش ۸۰ دقیقه اگرچه قدری از طول نانو سیم‌ها کاسته شده لکن کاهش قطر به ویژه در نیمه فوقانی ادامه یافته است.

شکل ۴ طیف رامان نمونه‌ها را نشان می‌دهد که در  $\text{cm}^{-1}$  ۵۱۴/۱۱۶ دارای قله است که به پراکندگی مرتبه‌ی اول فونون‌های این ماده نسبت داده می‌شود [۷]. چنانچه پیداست در محل قله‌ی طیف رامان با تغییرات زمان سونش نسبت به موقعیت قله

در سال‌های اخیر نانوسیم‌های نیم‌رسانا (NWS) توجه زیادی را به واسطه‌ی خواص فیزیکی‌شان برای کاربرد در الکترونیک و فوتونیک، به خود جلب کرده‌اند [۱]. امروزه در کاربردهای فوتونیک، سیلیسیم (Si) نقش بسیار مهمی در آشکارسازی نور و فوتولتایی دارد. بنابراین، ورود نانوسیم‌های سیلیسیمی (SiNWS) در آشکارسازهای نوری بر اساس سیلیسیم یا سلول‌های خورشیدی به واسطه‌ی افزایش برهمکنش نور - ماده و هندسه‌ی سطح آن مورد توجه و علاقه بسیاری قرار گرفته است [۲].

رویکردهای زیادی برای ساخت SiNWS وجود دارد که اغلب آن‌ها 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، واکنش‌های شیمیایی به کمک فلز به دو نوع تقسیم می‌شوند، واکنش تک مرحله‌ای در محلول سونش شامل HF و نمک‌های فلزات، که 1-MACE نامیده می‌شود، و واکنش دو مرحله‌ای که شامل لایه نشانی اولیه‌ی نانوذرات فلز و در ادامه سونش شیمیایی در حضور HF و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> است، که 2-MACE نامیده می‌شود [۵، ۶].

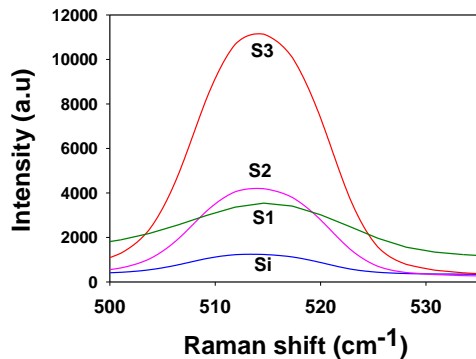
ما در این تحقیق برای ساخت نانوسیم‌های سیلیسیمی از روش 1-MACE استفاده کرده و تاثیر زمان سونش را بر خواص فیزیکی نمونه‌های سنتز شده مورد بررسی قرار داده‌ایم.

## ۲- روش ساخت نمونه

در این تحقیق از ویفر

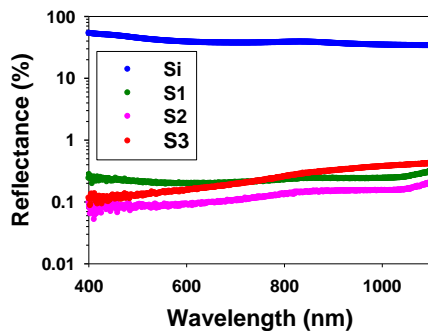
سیلیسیم نوع p باجهت گیری (۱۰۰) و مقاومت ویژه  $\Omega \cdot \text{cm}$  ۱۰-۱ برای ساخت نمونه‌ها استفاده شده است. ابتدا ویفر به قطعات  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  برش داده شده و سپس در استون (به مدت ۱۰ دقیقه) و اتانول (به مدت ۵ دقیقه) به روش فراصوتی تمیز شده و چندین بار با آب مقطر شسته شدند. سپس نمونه‌ها به مدت ۳ دقیقه در محلول هیدروفلوریک اسید رقیق غوطه ور شده تا اکسیدهای ذاتی از سطح آن برداشته شوند. سونش با قرار دادن نمونه‌ها در ظرفی پلاستیکی حاوی محلول  $\text{H}_2\text{O}_2$  ۰/۱ mol/L و  $\text{AgNO}_3$  ۰/۰۲ mol/L و HF ۴/۶ mol/L، در زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه (به ترتیب نمونه‌های S1، S2، S3) در دمای اتاق انجام شد. پس از سونش نمونه‌ها را در اسید نیتریک رقیق قرار داده تا نقره‌ی باقی مانده بر روی سطح آن زدوده شود. پس از

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

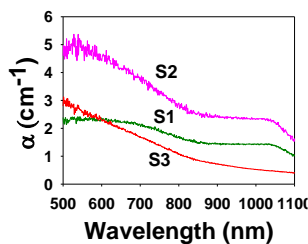


شکل ۴: طیف رامان سیلیسیم کپه ای و SiNWs تهیه شده در زمان‌های سونش مختلف.

به منظور مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌ها از طیف بازتاب نوری استفاده شده است (شکل ۵). از مقایسه ی طیف بازتاب سیلیسیم کپه ای و نمونه‌های 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 می‌تواند ناشی از برهمکنش‌های فوتون‌ها در محیط نانو سیم‌های متراکم و به هم فشرده، که در آن پراکندگی نور در مقیاس زیر طول موج می‌تواند به طور موثر فوتون‌ها را به دام بیندازد، باشد [۹]. چنین بازتاب اندکی در محدوده‌ی طول موج نور مرئی، که با لایه نشانی لایه‌های ضد بازتابی قابل حصول نمی‌باشد، می‌تواند در کاربرد سلول‌های خورشیدی بر پایه‌ی Si مناسب باشد [۸].

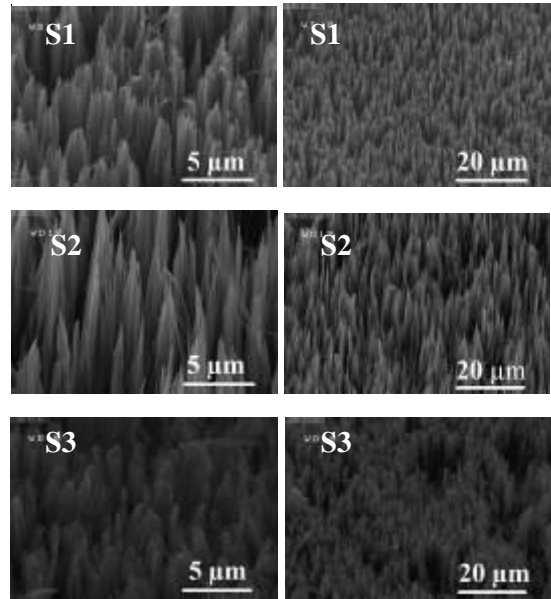


شکل ۵: طیف بازتاب سیلیسیم کپه ای و نانو سیم‌های سیلیسیم‌ی تهیه شده در زمان‌های مختلف.

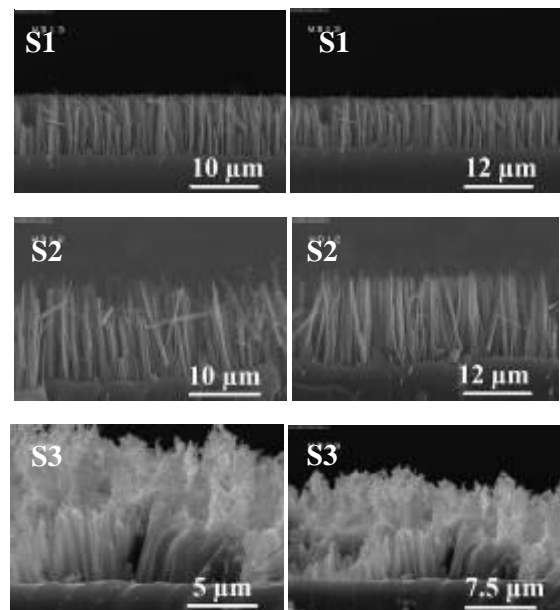


شکل ۶: ضریب جذب نمونه‌های S1، S2 و S3.

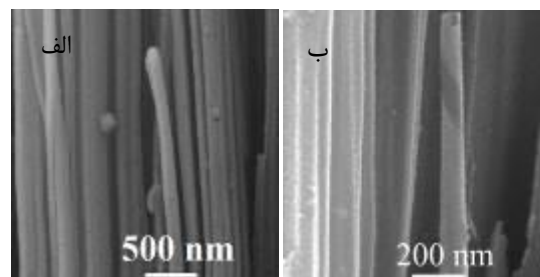
سیلیسیم کپه‌ای تغییراتی ایجاد نشده است. این امر می‌تواند نشانگر آن باشد که پس از سونش در نانو سیم‌های تشکیل شده نقایص بلوری عمده‌ای رخ نداده است [۸].



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



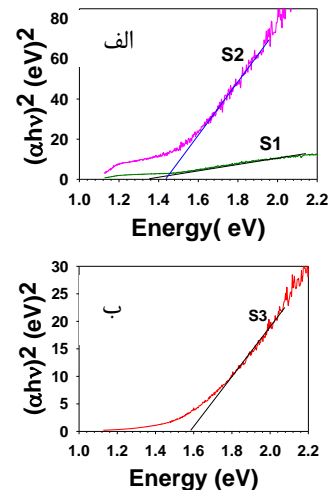
شکل ۲: تصاویر FESEM عرضی نمونه‌های S1، S2 و S3.



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: محاسبه‌ی گاف نواری با استفاده از معادله‌ی Kubelka–Munk برای نمونه‌های الف (S1 و S2)، ب) نمونه S3

جهت مطالعه‌ی بیشتر خواص اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از طیف عبور می‌توان گاف اپتیکی آن‌ها را محاسبه کرد. ضریب جذب اپتیکی ( $\alpha$ ) با استفاده از داده‌های طیف بازتاب بر اساس معادله‌ی Kubelka–Munk قابل محاسبه است (شکل ۶) [۱۰]:

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

$$[(F(R)h\nu)]^n = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

که در آن R داده‌های 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 برونیایی داده‌ها مشخص می‌شود. همانطور که در شکل‌های ۷-الف و ب مشاهده می‌شود گاف نواری برای نمونه‌ی S1 برابر ۱٫۳۶ eV، برای S2 برابر ۱٫۴۴ eV و برای نمونه S3 برابر ۱٫۵۷ eV می‌باشد، که در مقایسه با سیلیسیم کپه‌ای (۱٫۱۲ eV) مقدار گاف نواری نمونه‌های پوشیده از نانوسیم‌ها افزایش یافته است. این افزایش گاف انرژی در نمونه‌های سنتز شده را به کاهش ابعاد نانوسیم‌ها در این نمونه‌ها و وقوع اثر محدودیت کوانتومی نسبت داد.

### ۴- نتیجه‌گیری

ساختاری از نانو سیم‌های سیلیسیمی منظم، متراکم و عمود بر سطح ویفر با روش 1-MACE ساخته شد. از جمله عوامل موثر بر ساختار و ویژگی‌های اپتیکی این نانو سیم‌ها، مدت زمان سونش است به طوری که با افزایش زمان از ۳۰ تا ۶۰ دقیقه طول