

23<sup>rd</sup> Iranian Conference on Optics and Photonics and 9<sup>th</sup> Conference on Photonics Engineering and Technology Tarbiat Modares University, Tehran, Iran January 31- February 2, 2017

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

نادره سيفلو، دكتر سارا دربارى

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 د 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) مشخصهیابی شد. نشان داده می شود که مورفولوژی نانوساختار ایجاد شده سیلیکونی ایجاد شده به وسیله فخامت لایه کاتالیزور بستگی دارد و زمان زدایش مستقیماً بر خواص اپتیکی و ساختاری سیلیکون متخلخل ایجاد شده تاثیر میگذارد. عمق تخلخل نسبت به زمان زدایش افزایش می بابد. ایجاد تخلخل در سیلیکون باعث ایجاد پیک فوتولومینسانس در محدوده نور مرئی می شود. ساختارهای ایجاد شده کاندیدای امیدبخشی برای تولید افزاره ای 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 metalassisted 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

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

#### ۱– مقدمه

نانوساختارهای نیمههادی بهدلیل خواص ساختاری، ایتیکی، الكترونيكي، مكانيكي و حرارتي منحصر به فرد آنها در دهه-های گذشته توجه قابل ملاحظه ای را به خود جلب کردهاند. چون سیلیکون بهعنوان یک ماده نیمههادی فراوان و غیر-سمی کاربردهای گستردهای یافته است، بهنظر میرسد سيليكون متخلخل كانديداى مناسبي براى توسعه تكنولوژى نیمههادی باشد. در پژوهشهای اخیر استفاده کاربردی از این نانوساختارها در صنایع انرژی، دارویی و اپتوالکترونیک بهطور قابل توجهی پررنگ شده است. برای سنتز سیلیکون متخلخل روشهای زیادی وجود دارد. در سالهای اخیر روش زدایش شیمیایی به کمک فلز(MACE) بهدلیل مزایای قابل توجه آن همچون هزينه كم و سادگي ساخت نواحي سطح بزرگ و امکان کنترل پارامترهای گوناگون از جمله شكل سطح مقطع، عمق و قطر تخلخل، بسيار مورد توجه بوده است. این روش مراحل زیر را شامل می شود. در ابتدا یک فلز نجیب مانند طلا، نقره یا پلاتین به صورت نانوذرات یا یک لایه نازک روی یک سطح سیلیکونی نشانده میشود. كاتاليزور فلزى مى تواند توسط روش تبخير (evaporation)، اسپین کوتینگ یا اسپاترینگ لایه نشانی شود یا در محلول شامل هیدروفلوریک اسید و نمکهای فلز خاصی تشکیل شود. در مرحله دوم نمونه های سیلیکون پوشده شده با فلز در یک محلول زدایش شامل هیدروفلوریک اسید و یک عامل اكسيد كننده، عمدتا آب اكسيژنه(H2O2)، غوطهور مى شوند. در طول پروسه زدایش، سیلیکون زیر فلز نجیب سریعتر از سیلیکون بدون پوشش فلز نجیب زدوده می شود. در نتیجه فلز در بستر فرو میرود و حفره یا وایر ایجاد میشود. عوامل زیادی از جمله ویژگی های ذاتی بستر، غلظت زداینده، زمان و دمای زدایش بر مورفولوژی سطح تأثیر می گذارد. جزئیات هندسی ساختار تشکیلشده عمدتاً به مورفولوژی اولیه پوشش فلز نجيب (ضخامت، نوع و ...) و فاصله بين كاتاليزور فلزی وابسته است. نانوذراتِ فلزِ جدا از هم، حفره های ایزوله ای ایجاد میکنند در حالی که بهوسیله ذرات فلز با دانسیته بالا ساختارهای سیم ایزولهای تشکیل می شود. مطالعات کمی بر روی ضخامت، نوع و مورفولوژی فلز نجیب در پروسه ساخت سيليكون متخلخل انجام شده است [1].

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 [7].

همراه با فوتولومینسانس داخل باند، فوتولومینسانس سیلیکون متخلخل در ناحیه طیفی ۲۰۰–۵۰۰ نانومتر با ماکزیممی در حدود ۵۶۰ نانومتر مشاهده شد که می تواند با بازترکیب تابشی الکترون– حفرهها در نانوکریستالهای سیلیکونی کوچک در دیوارههای نانوحفرهها بر حسب یک مدل محصورشدگی کوانتومی توضیح داده شود. بنابراین سیلیکون متخلخل ساختهشده 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 اندازهٔ ذرات و ساختارهایی که ترابرد الکترونی صورت میگیرد، ترازهای انرژی از حالت نوار به ترازهای گسسته و وابسته به اندازهٔ ساختار تغییر میکند و اثرات لبه و مرز در ساختار بهشدت مهم می شود [۳].

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

# ۲- روش آزمایش

سیلیکون متخلخل بهوسیله 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 ۱۰۱:۵ = NH3 : H2O2 (H2O2 ) استفاده شد. به این ترتیب که آب ID را تا ۸۰ درجه سیلسیوس گرم میکنیم و سپس محلولهای NH3 و برجه میلسیوس گرم میکنیم و سپس محلول مای دا روی ویفرها میریزیم. ویفرها ۱ ساعت در محلول میمانند و سپس با آب ID شسته و خشک میکنیم [۴]. (۲) لایه نازکی از محلول نانوذرات طلای سنتز شده را روی ویفر

1.77

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 میکنیم [۵]. (۳) ویفرهای سیلیکون پوشیده-شده با فلز طلا داخل محلول زدایش شامل HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O به نسبتهای (۸:۱:۱) و (۳:۱:۵) و برای زمانهای زدایش مختلف ۴۵ و ۹۰ دقیقه در یک ظرف پلاستیکی قرار داده میشوند. (۴) ویفرها مجدداً با آب شسته و خشک می شوند.

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

## ۳- نتايج

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



شكل ۱. تصوير FESEM لايه نازك نانوذرات طلا.

شکل ۲ تصاویر FESEM مربوط به ساختارهای سیلیکون متخلخل را نشان می دهد. شکل (۲۵) مربوط به سیلیکون زدوده شده در محلول زدایش شامل HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O به-نسبت ۲:۱:۸ با زمان زدایش ۴۵ دقیقه، شکل (۲) مربوط به سیلیکون زدوده شده در محلول زدایش شامل HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O شکل (۲) مربوط به سیلیکون زدوده شده در محلول زدایش شامل F:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O به سیلیکون زدوده شده در محلول دقیقه، شکل (۵) مربوط به سیلیکون زدوده شده در محلول زدایش شامل HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O به نسبت ۲۵:۱۰ با زمان زدایش



۱۳–۱۴ بهمن ۱۳۹۵

شکل ۲. تصویر FESEM از ساختارهای سیلیکون زدودهشده با محلول زدایش شامل HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O بهنسبت (a) و (d) ۲:۱:۸ و زمان زدایش به ترتیب ۴۵و ۹۰ دقیقه و (c) و (d) ۳:۱:۵ و زمان زدایش بهترتیب ۴۵ و ۹۰ دقیقه.

شکل ۳ طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای سیلیکونی متخلخل بهدست آمده از طریق زدایش به کمک طلا را برای ساختارهای مختلف مورد بررسی روی طول موج های ۷۰۰-۵۰۰ نانومتر نشان میدهد. نمودار آبی روشن مربوط به شکل (d)۲، نمودار بنفش مربوط به شکل (c)۲، نمودار قرمز مربوط به شکل (d)۲ و نمودار سرمه ای مربوط به شکل (a)۲ است. همانطور که مشاهده میشود برای نمونههای (a)۲ و (c) پیکی در نمودار فوتولومینسانس وجود ندارد. با افزایش زمان زدایش و درنتیجه افزایش عمق زدایش پیکی در ناحیه طیفی ۷۰۰–۵۰۰ نانومتر با ماکزیممی در حدود ۵۶۰ نانومتر مشاهده میشود که برای نمونه (b)۲ بیشتر از نمونه (d)۲ میباشد. درواقع همراه با فوتولومینسانس داخل باند(در میراشد، است.)، فوتولومینسانس سیلیکون متخلخل نیز مشاهده میرشده است.)، فوتولومینسانس سیلیکون متخلخل نیز مشاهده



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

## ۴- نتیجهگیری

ما نشان دادیم که پروسه زدایش شیمیایی به کمک فلز می-تواند برای ساخت سیلیکون متخلخل قابلِ 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 ۲۰۰–۵۰۰ نانومتر با ماکزیممی در حدود ۵۶۰ نانومتر مشاهده می شود. بنابراین سیلیکون متخلخل ساخته شده پتانسیل استفاده در کاربردهای فوتونیک و فتوولتاییک را دارد.

#### مراجع

- 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.

1.74

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.