



بهبود نانو کریستال های سیلیکون متخلخل به روش حکاکی الکتروشیمیایی

چکیده

در سال های اخیر کاربرد سیلیکون متخلخل خصوصیات متفاوتی را در مقایسه با سیلیکون از خود نشان داده است. به عنوان مثال بالا بودن نسبت سطح به حجم و گاف انرژی سیلیکون متخلخل برای نوع p و n افزایش می یابد مثلاً گاف انرژی سیلیکون برابر (۱/۱۱۷) در حالی که برای سیلیکون متخلخل که ۵۰٪ تا ۷۵٪ متخلخل شده است و همچنین سیلیکون در حالت توده عایق حرارتی نیست ولی سیلیکون میکروتخلخل و لایه اکسید ضخیم سیلیکون، عایق حرارتی خوبی است همچنین میزان جذب سطحی و پایداری در سیلیکون متخلخل نسبت به سیلیکون بهتر است. به روش حکاکی الکتروشیمیایی مبتنی بر هیدروفلوریک به تولید سیلیکون متخلخل می پردازیم. با افزودن میزان متفاوتی از گناپول در محلول الکتrolیت، باعث ایجاد حفره های منظم و یکنواخت با عمق زیاد در نمونه های سیلیکونی شد. زیرا افزودن سورفکتانت ها (عامل مرطوب کننده) به الکتrolیت، از چسبیدن حباب های هیدروژن به سطح متخلخل سیلیکون در حال تخلخل جلوگیری می کند و سورفکتانت های موجود در الکل در طی آنودایز، لایه سیلیکون های متخلخل را شستشوی شیمیایی می دهد و در زمان های طولانی آنودایز در مقادیر زیاد الکل منجر به تخلخل های بیشتر در سطح می شود.

واژه های کلیدی: سیلیکون متخلخل، سیلیکون، نانو ساختار، سورفکتانت، حکاکی الکتروشیمیایی،

مقدمه

امروزه استفاده از قطعات نیمه رسانا به طور گسترده در زندگی ما مشهود می‌باشد. اساس ساخت پردازنده‌ها، حسگرها و سایر ادوات الکترونیکی که وظیفه‌ی پردازش اطلاعات را بر عهده دارند، بر پایه‌ی تئوری نیمه رساناها می‌باشد. سیلیکون و ژرمانیوم از اولین و پرکاربردترین مواد نیمه رسانا می‌باشند. امروزه دردنیای تکنولوژی و الکترونیک سیلیکون نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کند. یک نیمه رسانا ماده‌ای با ویژگی‌های هادی و عایق (الکتریکی) است. یک نیمه رسانا می‌تواند جریان را در وضعیت‌های خاصی عبور دهد ولی همیشه جریان را عبور نمی‌دهد. این ویژگی نیمه رسانا آن را به ابزاری مناسب برای استفاده الکتریکی با یک رفتار کنترل شده در تجهیزات الکتریکی بدل کرده است [۱].

سیلیکون یکی از نیمه رساناهایی است که بطور وسیعی در الکترونیک مورد استفاده قرار گرفته است. با این وجود بعلت غیرمستقیم بودن گاف انرژی آن، در باند مرئی از نظر اپتیکی فعال نیست، نانو ساختارهای سیلیکونی امکان تابش خودبخودی را بدلیل باز ترکیب حامل‌ها فراهم می‌آورند [۲].

اولین تحقیقات در خصوص تولید سیلیکون متخلخل توسط کنهام و همکارانش در سال ۱۹۹۶ با استفاده از روش حکاکی الکتروشیمیایی به وسیله الکترولیت‌های مبتنی بر هیدروفلوریک صورت گرفته است [۳].

در سال‌های اخیر کاربرد سیلیکون متخلخل خصوصیات متفاوتی را در مقایسه با سیلیکون از خود نشان داده است. به عنوان مثال بالا بودن نسبت سطح به حجم و گاف انرژی PSⁿ برای نوع n و p افزایش می‌یابد مثلاً گاف انرژی Siⁿ برابر (۱٫۱۱eV) در حالی که برای PS که ۵۰٪ تا ۷۵٪ متخلخل شده است این مقدار برای نوع p برابر (۱٫۸eV) - (۲) و برای نوع n برابر (۱٫۷eV-۱٫۸eV) است و همچنین سیلیکون در حالت توده عایق حرارتی نیست ولی سیلیکون میکروتخلخل و لایه اکسید ضخیم سیلیکون، عایق حرارتی خوبی است [۴].

سیلیکون متخلخل (psi) از زمان کشف فوتولومینسانس (PL) مرئی پربازده در دمای اتاق، یک ماده برتر برای کاربردهای حسگری در نظر گرفته شده است. یک آزمایش موفقیت آمیز در سال ۱۹۹۰ میلادی منتشر شد که نشان داد انحلال شیمیایی و الکتروشیمیایی، و فرهای Si را به نشر نور در ناحیه مرئی از امواج الکترومغناطیسی قادر می‌سازد. کنهام و همکارانش بیان کردند نشر PL می‌تواند ناشی از اثر حبس کوانتومی حامل‌ها در نانو کریستالیت‌های Si حاضر در دیواره‌ی حفره‌ها باشد. تحقیقات زیادی نشان داده‌اند مشخصه‌های اپتیکی [۵] و الکتریکی Psi می‌تواند بطور قابل توجه‌ای تحت جذب مولکول‌ها مختلف روی سطحشان تغییر کند. حساسیت ابزارهای بر پایه Psi، وابسته به ویژگی‌های مورفولوژیکی حفره‌های آن، یعنی نظم سطحی و یکنواختی حفرات و ضخامت آن می‌باشد. اگرچه به جهت ویژگی‌های بسیار مهم آن توجه بیشتری را به خود جلب کرده است اما

^۱L. Canham et al

^۲porous silicon

^۳Silicon

^۴Photoluminescence

ناپایداری شیمیایی، حرارتی و مکانیکی مانع از به کارگیری آن در بسیاری از کاربردها می شود که این امر منجر به گسترش مطالعات بیشتر جهت بهبود خواص آن شده است [۶].

سیلیکون متخلخل را به روش حکاکی الکتروشیمیایی سنتز می کنند و تغییرات خواص اپتیکی و ساختاری بر اساس درجه تخلخل نمونه ها مورد بررسی قرار می گیرد [۷].

به روش حکاکی الکتروشیمیایی مبتنی بر هیدروفلوریک به تولید سیلیکون متخلخل می پردازیم در این روش حفره ها در مقیاس زیادی بر روی سطح سیلیکون تشکیل می شود و پارامترهای همچون نوع الکترولیت نوع دوپنت و میزان آن، میزان شدت اعمال شده، دما و نور و طول موج های مختلف بر روی ساختار حفره ها تاثیر می گذارد. همچنین شکل حفره ها توسط تغییر در پارامترهایی همچون چگالی جریان، طول موج، نور تابشی، زمان و غلظت محلول در الکترولیت قابل کنترل است [۹].

افزودن سورفکتانت ها (عامل مرطوب کننده) به الکترولیت، از چسبیدن حباب های هیدروژن به سطح متخلخل سیلیکون در حال تخلخل جلوگیری می کند. در حالی که سورفکتانت های مبتنی بر الکل در مقادیر قابل توجه ای (> ۱۵ v/v) مورد استفاده قرار می گیرد. سورفکتانت های آنیونی یا کاتیونی در غلظت های کم به میزان $10^{-4} M$ (به طور معمول $5 v/v$) و در ترکیب با الکل مورد استفاده قرار می گیرد. سورفکتانت های موجود در الکل در طی آنودایز، لایه سیلیکون های متخلخل را شستشوی شیمیایی می دهد و در زمان های طولانی آنودایز در مقادیر زیاد الکل منجر به تخلخل های بیشتر در سطح می شود [۳].

یکی از مهمترین خواص سیلیکون متخلخل که باعث کاربردهای بیشتر آن می شود سطح موثر بسیار زیاد و در نتیجه فعالیت سطحی آن از نظر شیمیایی است. در این پژوهش اهمیت ترکیب شیمیایی الکترولیت را از نظر ترکیبات و غلظت بر روی مورفولوژی قطر و عمق حفرات بررسی می کنیم همچنین برای بهبود خواص ساختار میان تخلخل و سطح تماس بیشتر، پایداری بهتر و قابلیت پردازش سیلیکون متخلخل بعنوان زیر لایه برای ادوات اپتیکی تحقیقاتی صورت گرفته است.

مواد و روش تحقیق

نمونه های استفاده شده در آزمایش از ویفر سیلیکونی نوع n با جهت کریستالی (۱۰۰) و با مقاومت ویژه $3.0 \times 10^2 \text{ cm}$ با اندازه 1×1 سانتی متر مربع و ضخامت 0.12 میلی متر بریده شده اند. در ابتدا سطح نمونه ها را با روش موسوم به RCA clean شستشو داده شده تا ناخالصی های آلی، اکسیدی و فلزی موجود بر روی سطح سیلیکون از بین برود. در این روش نمونه ها به ترتیب در محلول های $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ به نسبت حجمی ۱:۱:۵ به مدت ۱۰ دقیقه و در دمای $75-80$ درجه سانتیگراد و $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ به نسبت حجمی ۱:۲۵ به مدت ۱ دقیقه در دمای اتاق و $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ به نسبت ۱:۱:۶ به مدت ۱۰ دقیقه در دمای $75-80$ درجه سانتیگراد شستشو داده شده اند سپس نمونه ها با آب مقطر شسته شده و تحت گاز نیتروژن خشک شدند [۹].

جهت بهبود اتصال پایانه مثبت به زیرلایه سیلیکونی و بهبود هدایت الکتریکی نمونه‌ها و جهت تسهیل در فرایند حکاکی الکتروشیمیایی، لایه‌نشانی لایه نازک طلا به ضخامت ۱۵۰ nm به عنوان اتصال زیرین به روش PVD انجام دادیم.

سلولی که برای آندیزاسیون استفاده شد در شکل (۱) نشان داده شده است. از یک مخزن تفلونی به قطر ۱۰ میلی متر و ارتفاع ۲۵ میلی متر به عنوان سل الکتروشیمیایی استفاده شد در این سلول پولک سیلیکون به عنوان آند عمل می‌کند. کاتد از پلاتین یا هر ماده رسانای دیگری که در برابر HF مقاوم باشد، ساخته شده است. بدنه خود سلول، در حالت کلی از پلیمرهای بسیار مقاوم در برابر اسید، مانند تفلون ساخته می‌شود. از آنجایی که تمام پولک سیلیکون به عنوان آند عمل می‌کند، PS روی هر سطحی از آن که با محلول HF در تماس است، از جمله لبه‌های برش خورده شکل می‌گیرد. مزیت چنین وسیله‌ای سادگی و توانایی آندی‌سازی سیلیکون روی ساختارهای عایق است.

در این آزمایش از HF (۴۹٪) و اتانول (۹۵٪) به نسبت حجمی ۱:۱ و با افزون سورفکتانت غیر یونی گناپول (PF₁₀) به میزان (۰٫۳۰٪، ۰٫۲۰٪، ۰٫۱۵٪ در دمای ۲۵ درجه سیلیسیوس) به عنوان الکترولیت استفاده شد. و چگالی جریان ثابت ۳۰ mA/cm² توسط منبع تغذیه اعمال گردید و در مدت زمان ۱۵ دقیقه آزمایش انجام شد و پس از اتمام فرآیند اچینگ نمونه‌ها از حمام بیرون آورده می‌شوند و با آب مقطر شستشو داده می‌شود و در دمای اتاق خشک می‌کنیم.

جهت مشخصه یابی نمونه‌های ایجاد شده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (S360-Cambridge 1990) و پراکندگی پرتو ایکس^۳ (Philips X'pert diffractometer with Cu k α radiation λ= 1.54 Å°) استفاده گردید.

نتایج و بحث

مورفولوژی نانو ساختارهای PSi سنتز شده تحت چگالی جریان ثابت، ۳۰ mA/cm² و شرایط PECE یکسان ذکر شده در جدول ۱، با بهره‌گیری از آزمون^۴ SEM مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر حاصل در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌های PSi سنتز شده سطوح ناهمواری را نسبت به سطح صاف یک ویفر Si نشان می‌دهند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به وضوح نشان می‌دهند با افزودن گاناپول در غلظت‌های متفاوت به الکترولیت PECE سبب افزایش سایز و عمق حفرات شده است.

در نمونه‌های سنتز شده مشاهده شد علیرغم زمان، چگالی جریان و زیرلایه ی یکسان PECE ثابت برای هر سه نمونه، با افزودن سورفکتانت با میزان متفاوت PECE توزیع حفره‌ها افزایش یافت. طی پیشروی فرایند حکاکی،

^۱ Physical Vapor Deposition

^۲ SEM

^۳ XRD

^۴ scanning electron microscope

الکترولیت (بویژه HF) باید حفرات را پر کند. زمانی که حفرات کوچک هستند، توسط حبابهای H_2 حاصل از واکنش حکاکی اشغال شده و آزادسازی حبابهای هیدروژنی سخت تر صورت می گیرد و بنابراین حبابهای هیدروژنی حداقل در نزدیکی انتهای حفره بیشتر از محلول الکترولیت تازه HF حضور دارند. حفرات بزرگتر اجازه می دهد محلول الکترولیت HF براحتی حفرات را پر کرده و اجازه می دهد حفرات قائم به سطح ستونی شکل با نرخ بالاتری حکاکی شوند بنابراین افزایش اندازه حفرات ناشی از افزودن سورفکتنت به الکترولیت حکاکی الکتروشیمیایی در خروج گازهای H_2 در نزدیکی حفرات نقش دارد و منجر به تغییر نرخ حکاکی می شود. همانطور که از تصویر SEM مشخص است با افزایش میزان غلظت سورفکتنت در الکترولیت، غلظت 0.2% باعث ایجاد حفره های منظم و یکنواخت با عمق زیاد در نمونه های سیلیکونی است.

شکل ۳ الگوهای XRD^۱ نمونه های PS با درصد غلظت های متفاوت گناپول در الکترولیت را نشان می دهد. پیک اصلی برای نمونه حکاکی شده در زمان ۱۵ دقیقه مربوط به صفحه کریستالی (۱۰۰) در $2\theta = 69.23^\circ$ به شماره کارت مرجع (۰۱-۰۷۷-۲۱۰۹) مطابقت دارد. همانطور که انتظار می رفت پیک مربوط به سیلیکون متخلخل کاملاً قابل تشخیص است.

کرنش در شبکه کریستالی توزیع پارامترهای شبکه در حوالی یک مقدار میانگین که توسط نقص ها، نه با نیروی خارجی، ایجاد شده است، می باشد. بنابراین کرنش در شبکه کریستالی می تواند بوسیله تفاوت بین ثابت های شبکه تحت تنش و خالی از تنش تخمین زده شود.

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \times 100\% \quad (1)$$

اندازه کریستالیت می تواند توسط رابطه دبای شرر محاسبه شود. بطوریکه K فاکتور شکل، λ طول موج پرتو X، K پهنا در نیمه ماکزیمم (FWHM) بر حسب واحد رادیان، θ زاویه براگ و D اندازه کریستالیت می باشد. فاکتور شکل بی بعد 9.0 می باشد، اما با شکل واقعی کریستال تغییر می کند.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

نتیجه گیری

(۱) در این تحقیق، سیلیکون متخلخل با درجه تخلخل و یکنواختی بالا به روش حکاکی الکتروشیمیایی با افزودن سورفکتنت به الکترولیت صورت گرفت.

(۲) با افزودن میزان متفاوتی از گناپول در محلول الکترولیت، باعث ایجاد حفره های منظم و یکنواخت با عمق زیاد در نمونه های سیلیکونی شد. زیرا افزودن سورفکتنت ها (عامل مرطوب کننده) به الکترولیت، از چسبیدن حباب های هیدروژن به سطح متخلخل سیلیکون در حال تخلخل جلوگیری می کند و سورفکتنت های موجود در الکل در طی آنودایز، لایه سیلیکون های متخلخل را شستشوی شیمیایی می دهد و در زمان های طولانی آنودایز در مقادیر زیاد الکل منجر به تخلخل های بیشتر در سطح می شود.

^۱ X-ray powder diffraction

۳) همچنین این آزمایش در چگالی جریان و زمان ثابت انجام شد و مشاهده شد که در غلظت ۰٫۲۰٪ گناپول در محلول الکترولیت تخلخل و عمق حفرات به بهینه خود می‌رسد و در غلظت‌های بالاتر سیلیکون پولیش می‌شود.

تشکر و قدردانی

با سپاس فراوان از پژوهشگاه مواد و انرژی که در انجام و پیشبرد این پژوهش همواره یاری رسانده‌اند.

مراجع

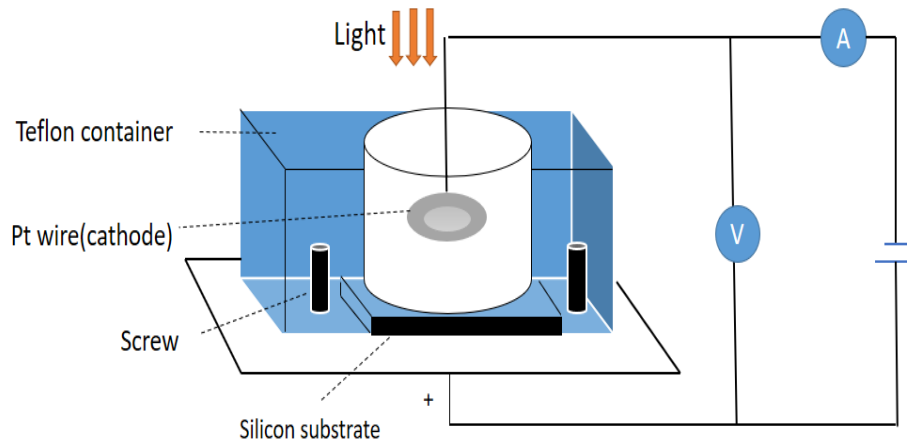
1. Z. Deng, K. S. Jeong, and P. Guyot-Sionnest, "Colloidal quantum dots intraband photodetectors," *ACS Nano*, vol. 8, no. 11, pp. 11707–11714, 2014.
2. X. Lü, Y. Qu, Y. Wang, C. Qin, and G. Liu, "A comprehensive review on hybrid power system for PEMFC-HEV: Issues and strategies," *Energy Convers. Manag.*, vol. 171, pp. 1273–1291, 2018.
3. L. Canham, *Handbook of porous silicon*. Springer, 2014.
4. Nima naderi, "graphene oxide as a stabilizing layer for optical properties of porous silicon", *Optik*, vol. 0030-4026, 2018. karaj, p. 12, 2018.
5. M. sharifi, N. naderi, "Role of graphene on the optoelectrical stability of photodetectors based on porous Silicon", *Sensors and Actuators A*, vol. A 310, p. 10, 2020.
6. J. Park and B. Kim, "Localized porous silicon structures obtained by using shadow mask-assisted patternable illumination", *Microelectron. Eng.*, vol. 200, pp. 32–38, 2018.
7. M. Kopani *et al.*, "Effect of etching time in hydrofluoric acid on the structure and morphology of n-type porous silicon," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 532, p. 147463, 2020.
8. J. Salonen and E. Mäkilä, "Thermally carbonized porous silicon and its recent applications," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 24, p. 1703819, 2018.
9. J. Ye, J. Gao, N. Lin, and J. Liu, "The Causation and Improvement of One Type of Particles Occurring in Batch-Clean Tool," in *2020 China Semiconductor Technology International Conference (CSTIC)*, 2020, pp. 1–3.

جدول ۱: نسبت تغییرات قطر حفرات به غلظت سورفکتنت در محلول الکترولیت (گناپول).

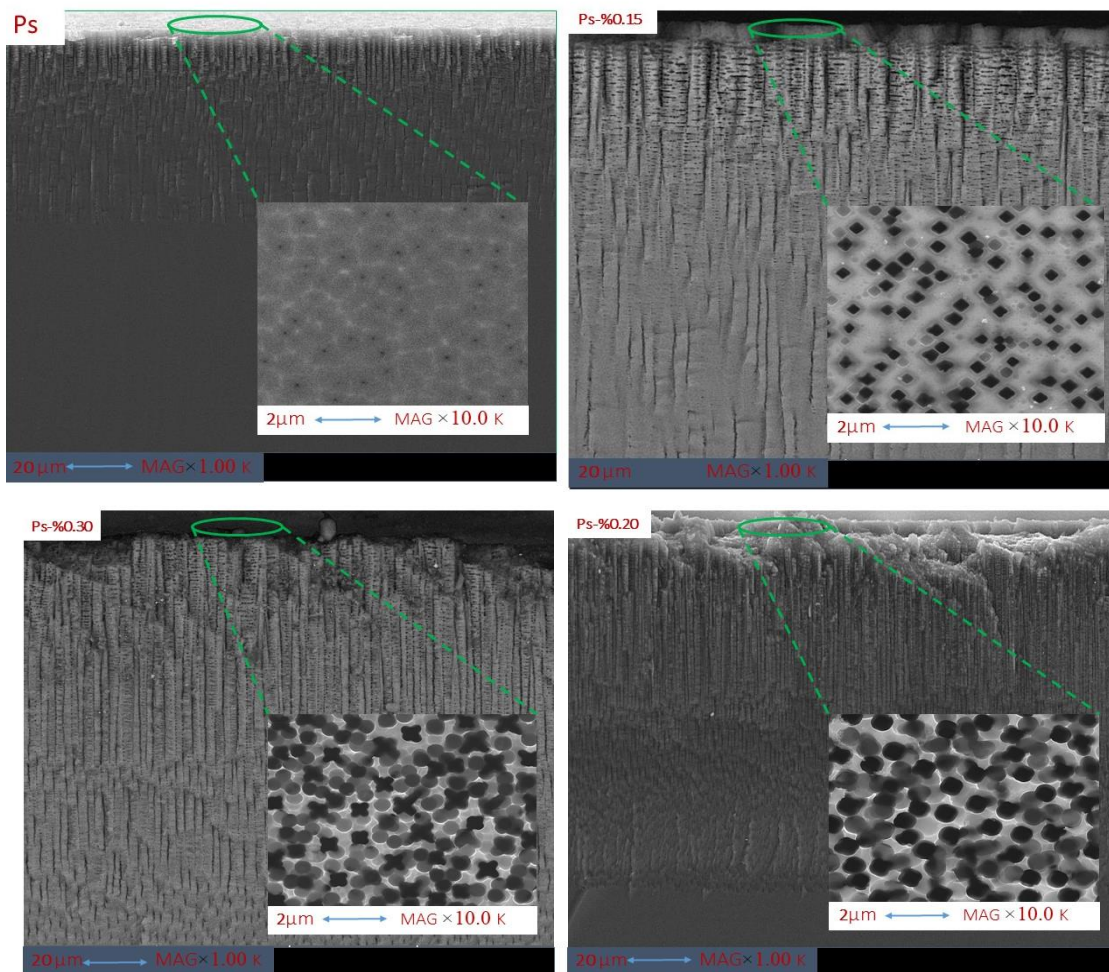
مواد و میزان غلظت الکترولیت	چگالی جریان	میانگین قطر حفرات (μm)	زمان (دقیقه)
HF+CH ₃ CH ₂ OH+surfact: % ۰٫۱۵	۳۰	۰٫۲	۱۵
HF+CH ₃ CH ₂ OH+surfact: % ۰٫۲۰	۳۰	۰٫۴	۱۵
HF+CH ₃ CH ₂ OH+surfact: % ۰٫۳۰	۳۰	۰٫۶	۱۵
HF+ CH ₃ CH ₂ OH	۳۰	۰٫۱	۱۵

جدول ۲: خواص ساختاری سطح سیلیکون متخلخل با درصد متفاوت سورفکتنت در الکترولیت.

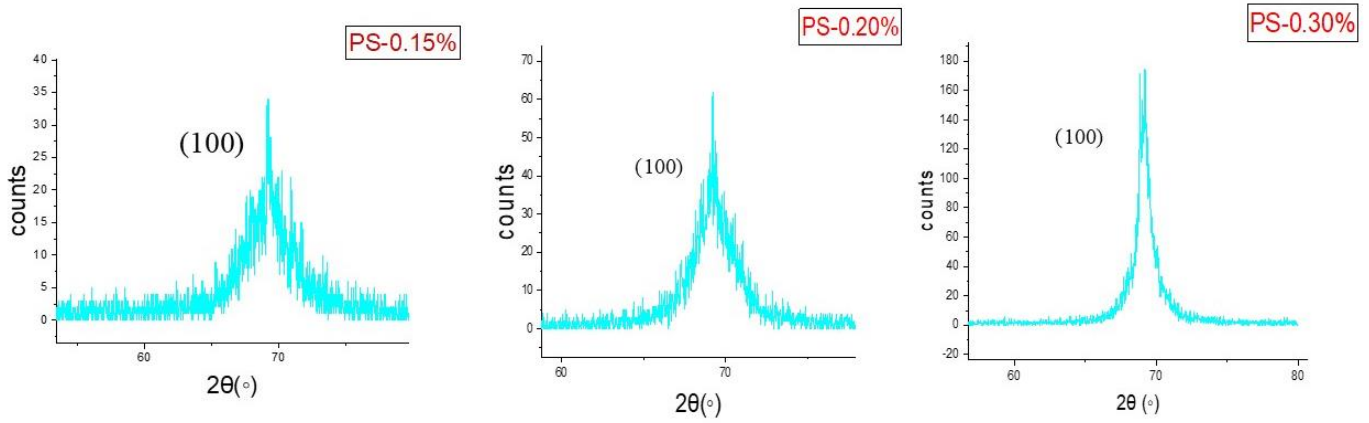
نمونه ها	$2\theta(^{\circ})$	FWHM ($^{\circ}$)	اندازه بلورک ها (nm)	شبکه کرنش (%)
PS-% ۰٫۱۵	۶۹٫۲۱	۰٫۲۸۸	۳۶۰	۰٫۱۸۲
PS-% ۰٫۲۰	۶۹٫۳۱	۰٫۳۴۹	۴۰۲	۰٫۲۴۹
PS-% ۰٫۳۰	۶۹٫۲۳	۰٫۲۳۶	۴۴۷	۰٫۱۴۹



شکل ۱: نمایی از سل الکتروشیمیایی.



شکل ۲: تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سیلیکون متخلخل با افزودن غلظت های متفاوت گناپول به الکترولیت حکاکی الکتروشیمیایی.



شکل ۳: الگوی XRD سیلیکون‌های متخلخل با درصد غلظت‌های متفاوت گناپول در الکترولیت.