



## بررسی تاثیر کربونیزاسیون حرارتی در بهبود پایداری خواص اپتیکی سیلیکون متخلخل

نیما نادری<sup>۱</sup>، ابوذر مسعودی

پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمه هادی ها (استادیار)

### چکیده

در این تحقیق، ناپایداری خواص اپتیکی سیلیکون متخلخل سنتز شده به روش حکاکی الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار می گیرد. نتایج آزمایش ها نشان می دهند که شدت فوتولومینسانس ناشی از سیلیکون متخلخل تحت تابش مستمر لیزر کم توان با مرور زمان کاهش می یابد که این پدیده ناشی از وجود پیوندهای ناپایداری همچون Si-H و Si-O-Si بر روی سطح سیلیکون متخلخل می باشد. این پیوندهای ناپایدار اولیه، در اثر تغییرات شرایط فیزیکی از جمله دما، تغییر می کنند و باعث تغییرات خواص سطحی سیلیکون متخلخل میشوند. برای رفع این مشکل لازم است تا این پیوندها با پیوندهای دیگری همچون Si-C که پایداری بیشتری دارند جایگزین شوند. برای نیل به این هدف، از روش کربونیزاسیون حرارتی سیلیکون متخلخل استفاده می گردد. در این روش، نمونه ها در کوره حرارتی در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد و تحت جریان گازهای نیتروژن و استیلن قرار می گیرند. تحقیقات نشان می دهند که در این فرایند مقدار قابل ملاحظه ای از اتم های کربن از مولکول های استیلن جدا شده و در مجاورت با دیواره های سیلیکون متخلخل، پیوند پایدار Si-C را تشکیل می دهند. این پیوندها نسبت به تغییرات محیطی از جمله دما، پایداری تر بوده و می توانند به عنوان لایه محافظ برای سطح سیلیکون متخلخل، در نظر گرفته شوند. خواص فوتولومینسانس نمونه ها پس از فرایند کربونیزاسیون مورد بررسی قرار می گیرد. نتایج نشان می دهند که پایداری خواص اپتیکی سیلیکون متخلخل با این روش بهبود خواهد یافت.

واژه های کلیدی: سیلیکون متخلخل؛ کربونیزاسیون حرارتی؛ حکاکی الکتروشیمیایی؛ فوتولومینسانس

## مقدمه

امروزه سیلیکون متخلخل (Porous silicon (PS)) کاربردهای بسیاری در سنسورهای حالت جامد به خود اختصاص داده است. توجه پژوهشگران به سیلیکون متخلخل به دلیل میزان بسیار زیاد نسبت سطح به حجم و سازگاری این ماده با تکنولوژی های الکترونیکی مبتنی بر سیلیکون است [۱]. اما محدودیت هایی برای تجاری سازی محصولات مبتنی بر سیلیکون متخلخل (PS) وجود دارد. از جمله اینکه خواص الکتریکی و اپتیکی این مواد ناپایدار است و به مرور زمان تغییر می کند [۲]. به همین جهت علی رغم خواص فیزیکی بسزایی که این مواد دارند، استفاده از آنها در قطعات الکترونیکی که نیاز به طول عمر بالایی دارند محدود شده است. یکی از علل ناپایداری خواص فیزیکی سیلیکون متخلخل، وجود پیوندهایی همچون سیلیکون هایدراید (Si-H) بر روی سطح نمونه می باشد. این پیوندها با تغییر شرایط محیط از جمله دما، و رطوبت تغییر کرده و موجب تغییر در خواص فیزیکی نمونه ها می شود.

مطالعات زیادی پیرامون تاثیر تابش لیزر در تغییرات خواص فوتولومینسانس (Photoluminescence (PL)) سیلیکون متخلخل صورت گرفته است [۳]. نتایج تحقیقات نشان می دهد که شدت فوتولومینسانس تاییده از سطح PS، تحت تاثیر تابش لیزر به مرور زمان کاهش می یابد [۴]، که این پدیده بیانگر ناپایداری خواص اپتیکی PS در شرایط فیزیکی مختلف می باشد. لیزرهای با توان بالا ( $\sim 40 \text{ W/cm}^2$ ) سبب ایجاد صدمات فیزیکی به علت ذوب سطحی دیواره های سیلیکونی می شود، حال آنکه تابش لیزر های کم توان ( $< 1 \text{ W/cm}^2$ ) باعث کاهش تدریجی خواص اپتیکی می گردد [۵]. این کاهش تدریجی به علت تغییر در پیوندهای ناپایداری همچون سیلیکون هایدراید (Si-H) بر روی سطح PS می باشد. در این تحقیق، راه حلی مبتنی بر جایگزینی این پیوندهای ناپایدار با پیوندهای پایدار سیلیکونی مانند سیلیکون کرباید (Si-C) ارائه داده شده است. برای نیل به این هدف از روش کربونیزاسیون حرارتی (Thermal Carbonization (TC)) استفاده شده است. خواص منحصر بفرد سیلیکون کرباید از جمله پایداری فیزیکی و بی اثری شیمیایی، باعث بکارگیری از این ساختار جهت استفاده در شرایط سخت فیزیکی و شیمیایی شده است.

به همین منظور در این پروژه، از ساختار سیلیکون متخلخل کربنیزه شده (Thermally-Carbonized Porous Silicon (TC-PS)) جهت بالابردن پایداری PS استفاده شده است. در نهایت تاثیر عملیات TC در پایداری شدت PL ناشی از PS مورد بررسی قرار گرفته است.

## مواد و روش تحقیق

تمامی آزمایش ها بر روی نمونه های مربعی شکل با اندازه  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  بریده شده از ویفر سیلیکونی نوع n و جهت کریستالی (۱۰۰) با مقاومت ویژه  $16 \text{ m}\Omega\text{cm}$  انجام شده است. برای آماده سازی نمونه ها از روش RCA Chemical Cleaning استفاده شد. در این روش نمونه های بریده شده به ترتیب در محلولهای  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (۱:۱:۵) به مدت ۱۰ دقیقه، و  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  (۱:۵۰) به مدت ۲۰ ثانیه، و سپس  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$

پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

(۱:۱:۶) به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد. سپس نمونه‌ها با آب مقطر شستشو داده شده و تحت گاز نیتروژن خشک شدند. مقاومت ویژه اندازه‌گیری شده توسط دستگاه چهار نقطه (Four-Point Probe) پس از فرایند RCA به  $14 \text{ m}\Omega\text{cm}$  رسید. با روش تبخیر حرارتی (Thermal Evaporation)، آلومینیوم با ضخامت ۲۶۴ نانومتر و مقاومت ویژه  $0.06 \text{ m}\Omega\text{cm}$  به عنوان اتصال فلزی، پشت نمونه‌های سیلیکونی رشد داده شد. برای تولید PS از روش حکاکی الکتروشیمیایی (Electrochemical Etching) در محلول آبی مبتنی بر اسید فلوریدریک (HF) در دمای اتاق و تحت تابش نور سفید ناشی از لامپ تنگستنی با توان ۱۰۰W و در فاصله ۳۰ سانتی متر بالای نمونه‌ها استفاده شد. شکل ۱ نمای شماتیک حمام الکتروشیمیایی دو الکتروده جهت حکاکی سیلیکون را نشان می‌دهد. در اینجا از زیرلایه سیلیکونی به عنوان الکتروود آنود و از مفتول پلاتینی به عنوان کاتد استفاده گردید. همچنین از اسید فلوریدریک (۴۹٪)، اتانول (۹۵٪)، و آب اکسیژنه ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) با نسبت حجمی ۱:۲:۲ به عنوان الکترولیت استفاده شد.

جریان الکتریکی پالسی با زمان تناوب ۱۴ میلی ثانیه، زمان توقف ۴ میلی ثانیه، چگالی جریان  $20 \text{ mA/cm}^2$  توسط منبع جریان (Keithley 2400 SourceMeter) به حمام الکتروشیمیایی متصل گردید. بعد از مدت ۳۰ دقیقه، نمونه‌ها از حمام خارج شده و تحت گاز نیتروژن در دمای اتاق به مدت ۱ ساعت، قرار گرفتند. بلافاصله فرایند TC در کوره حرارتی، درون لوله کوارتز در دمای  $750^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد و تحت جریان گازهای نیتروژن و استیلن به ترتیب با سرعت جریانهای  $30 \text{ L/min}$  و  $0.48 \text{ L/min}$  به مدت ۱۵ دقیقه دنبال شد. در طول فرایند کربونیزاسیون دما توسط ترموکوپل کالیبره شده ای کنترل گردید. دمای نمونه‌ها سپس درون لوله کوارتز و تحت جریان گاز نیتروژن تا دمای اتاق پایین آورده شد.

خواص فوتولومینسانس مربوط به نمونه‌های PS و TC-PS (نمونه‌های سیلیکون متخلخل قبل و بعد از فرایند کربونیزاسیون) بلافاصله بعد از سنتز مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی پایداری خواص اپتیکی، نمونه‌ها تحت تابش لیزر یون آرگون با طول موج  $514.5 \text{ nm}$  و توان تابشی  $20 \text{ mW}$  قرار گرفتند و شدت PL هر ۲۰ دقیقه اندازه‌گیری شد. برای بررسی خواص مورفولوژیکی سطحی بعد از فرایند کربونیزاسیون از میکروسکوپ SEM مدل Jeol (JSM-6460 LV) استفاده شد.

خواص فوتولومینسانس در دمای اتاق توسط دستگاه PL spectrometer مدل Jobin-Yvon (HR ۸۰۰ UV) اندازه‌گیری شد.

از دستگاه Perkin-Elmer Spectrum GX Spectrometer Fourier Transform Infrared (FT-IR) جهت اسپکتروسکوپی مادون قرمز استفاده شد.

## نتایج و بحث

درصد تخلخل نمونه‌ها قبل و بعد از فرایند TC به روش گرانی سنجی (Gravimetric Measurements) محاسبه گردید [۶]. نسبت مساحت سطح موثر به حجم نمونه‌ها بلافاصله بعد از اچینگ حدود  $270 \text{ m}^2/\text{cm}^3$

محاسبه شد. بعد از فرایند TC این مقدار به حدود  $215 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  کاهش یافت. علت این کاهش سطح موثر، ایجاد لایه نازک سیلیکون کرباید بر روی سطح سیلیکون متخلخل می باشد.

جرم نمونه ها قبل و پس از کربونیزاسیون اندازه گیری شد. نتایج آزمایش بیانگر افزایش جرمی 5 mg برای نمونه ای با سطح مقطع  $0.5 \text{ cm}^2$  و ضخامت سیلیکون متخلخل  $20 \text{ }\mu\text{m}$  می باشد. اگر در نظر بگیریم که لایه سیلیکون کرباید به طور یکنواخت روی سطح سیلیکون متخلخل لایه نشانی شده باشد، ضخامت لایه کربونیزه شده  $5/7 \text{ nm}$  می باشد. این ضخامت ناچیز از لایه سیلیکون کرباید تاثیر چشمگیری در مورفولوژی سطحی سیلیکون متخلخل ندارد. شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از سطح و از دیواره نمونه TC-PS را نشان می دهد. یکنواختی حفره ها بر روی سطح (شکل ۲-الف) و امتداد موازی آنها در دیواره سیلیکونی (شکل ۲-ب) بیانگر این نکته است که فرایند TC تاثیر مخربی در ساختار فیزیکی سیلیکون متخلخل نداشته است.

شکل ۳ طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) قبل و بعد از فرایند TC را نشان می دهد. نمودار مربوط به نمونه TC-PS نشاندهنده وجود اتم های O، Si، و C بر روی سطح سیلیکون متخلخل می باشد. وجود اتم کربن بر روی سطح بیانگر این واقعیت است که در اثر فرایند کربونیزاسیون، اتم های کربن از استیلن جدا شده و بر روی اسکلت سیلیکونی قرار گرفته اند. کاهش درصد اکسیژن در نمونه TC-PS نشان می دهد که مقدار تقریبی ۱۱٪ از پیوندهای اکسیژنی با پیوندهای کربنی جایگزین شده اند. برای مطالعات دقیق تر در مورد پیوندهای شیمیایی بر روی سطح PS آنالیز اسپکتروسکوپی مادون قرمز (FT-IR) قبل و بعد از فرایند TC، بررسی شد. شکل ۴ طیف جذبی FT-IR قبل و بعد از فرایند TC را نشان می دهد. با مقایسه این دو نمودار، متوجه می شویم که ساختار شیمیایی سطحی سیلیکون توسط فرایند TC دستخوش تغییرات اساسی شده است. پیک جذبی با موقعیت  $1055 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند Si-O-Si می باشد [۷]، در حالی که موقعیت های  $700 \text{ cm}^{-1}$  و  $804 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به پیوندهای Si-H و Si-O-Si می باشند [۸]. نمودار جذبی PS شامل دو پیک مربوط به پیوندهای Si-H و Si-O-Si می باشد. پیک جذبی در موقعیت  $700 \text{ cm}^{-1}$  بعد از فرایند کربونیزاسیون به طور کلی حذف شده است. این پدیده نشان می دهد که فرایند TC باعث از بین رفتن کلی پیوندهای ناپایدار Si-H شده است. پیوند اولیه دیگر در ناحیه  $1055 \text{ cm}^{-1}$  پس از فرایند TC کاهش یافته است، که این پدیده بیانگر این واقعیت است که مقداری از پیوندهای اولیه Si-O-Si در اثر TC با پیوندهای پایدارتر Si-C جایگزین شده اند. وجود پیک جذبی در ناحیه  $804 \text{ cm}^{-1}$ ، نتایج مطالعات EDS را اثبات کرده و بیان می کند که در فرایند کربونیزاسیون، مقدار قابل ملاحظه ای کربن از مولکول های استیلن جدا شده و بر روی سطح سیلیکون متخلخل، پیوند پایدار Si-C را تشکیل داده است. به طور کلی، با مطالعات پیوندهای شیمیایی ساختار PS می توان نتیجه گیری کرد که فرایند کربونیزاسیون باعث کاهش و حذف پیوند های ناپایدار موجود در سطح سیلیکون متخلخل و جایگزینی آنها با پیوند شیمیایی پایدار Si-C شده است. به این ترتیب، فرایند TC باعث ایجاد لایه پایدارکننده ای (Stabilizing Layer) بر روی سطح PS می گردد.

برای بررسی کاربرد این لایه پایدار کننده، در خواص اپتیکی سیلیکون متخلخل، نمونه‌ها تحت تابش لیزر کم توان یون آرگون قرار گرفتند و شدت PL هر ۲۰ دقیقه اندازه‌گیری شد. شکل ۵ طیف فوتولومینسانس PS قبل و بعد از فرایند TC را نشان می‌دهد. طیف PS نشان‌دهنده وجود پیک قابل توجهی در موقعیت  $629/8 \text{ nm}$  می‌باشد. این پیک، بخاطر تابش فوتون از دیواره‌های سیلیکون متخلخل می‌باشد که ناشی از پدیده تصحیح کوانتومی (Quantum Confinement) الکترون-حفره در نانو کریستالهای Si است [۹]. شدت این پیک در اثر تابش مستمر لیزر کاهش یافته است. تا جایی که شدت نهایی PL مربوط به نمونه PS پس از ۴۰ دقیقه، حدود ۳۵٪ کمتر از شدت اولیه PL برای این نمونه می‌باشد. این پدیده که نشان‌دهنده ناپایداری خواص اپتیکی PS است، به علت وجود پیوندهای شیمیایی ناپایدار در سطح سیلیکون متخلخل اتفاق افتاده است. این پیوندها در اثر تغییرات شرایط فیزیکی از جمله دما، تغییر می‌کنند و باعث تغییرات خواص سطحی PS می‌شوند. پیک PL مربوط به نمونه TC-PS، نسبت به نمونه PS حدود  $8 \text{ nm}$  به سمت آبی منتقل شده است (Blue-Shift). این تغییرات جزئی در مکان پیک PL به خاطر تشکیل لایه نازک Si-C بر روی سطح این نمونه است. این لایه نازک باند گاف سیلیکون متخلخل را اندکی تغییر می‌دهد، که این تغییرات، در موقعیت پیک فوتولومینسانس نمایان می‌شود [۱۰]. در مقایسه با نمونه PS این پیک شدت کمتری (۲۰٪) دارد. این پدیده، بخاطر کاهش تابش فوتون از دیواره‌های سیلیکون متخلخل به علت کاهش مساحت موثر نمونه TC-PS نسبت به نمونه PS می‌باشد. اما شدت این پیک در اثر تابش مستمر لیزر کاهش چشمگیری نداشته، که این پدیده بیانگر تثبیت خواص اپتیکی در اثر فرایند کربونیزاسیون حرارتی می‌باشد.

بنابراین، به طور کلی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که فرایند TC با جایگزینی پیوندهای ناپایدار Si-H و Si-O-Si با پیوند پایدار Si-C، باعث پایداری خواص اپتیکی سیلیکون متخلخل می‌شود. پیوند Si-C نسبت به تغییرات محیطی از جمله دما، پایداری بیشتری دارد و می‌تواند به عنوان لایه محافظ برای قطعات الکترونیکی بر مبنای PS، قلمداد گردد.

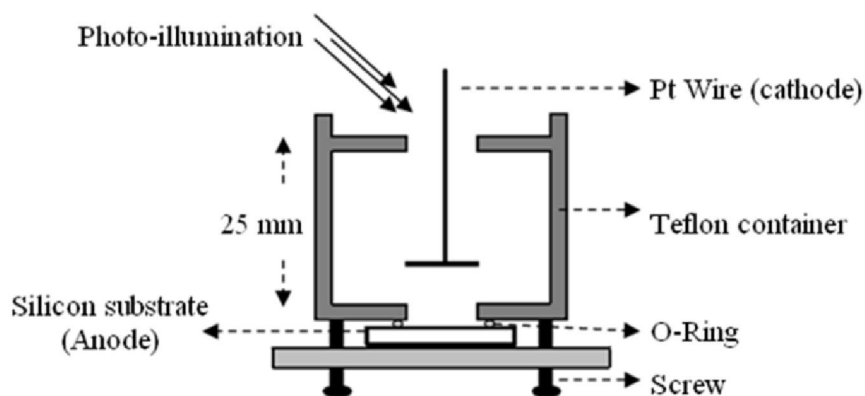
### نتیجه‌گیری

کربونیزاسیون حرارتی نمونه‌های سیلیکون متخلخل تحت جریان گازهای نیتروژن و استیلن در دمای بالا انجام شد. نتایج، نشان‌دهنده تغییرات پیوندهای شیمیایی سطح PS در اثر فرایند TC بود. در این فرایند اتم‌های C از مولکولهای استیلن جدا شده و در ساختار سطحی سیلیکون قرار گرفتند. پیوند‌های ناپایدار سطحی جای خود را به پیوند‌های پایدار Si-C دادند و باعث افزایش پایداری سطحی نمونه‌های PS شدند. پیوندهای ناپایدار اولیه Si-H و Si-O-Si در اثر تغییرات شرایط فیزیکی از جمله دما، تغییر می‌کنند و باعث تغییرات خواص سطحی PS می‌شوند. حال آنکه پیوند Si-C نسبت به تغییرات محیطی از جمله دما، پایداری بیشتری دارد و می‌تواند به عنوان لایه محافظ برای سطح PS، در نظر گرفته شود. وجود این لایه محافظ باعث پایداری خواص اپتیکی سیلیکون متخلخل می‌گردد. در این تحقیق نشان داده شد که ناپایداری خواص فوتولومینسانس سیلیکون متخلخل به علت

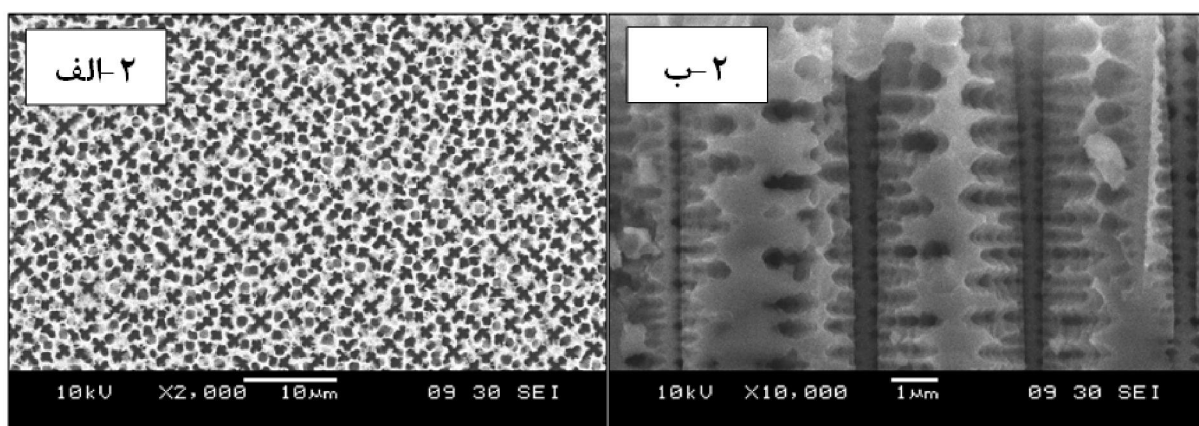
وجود پیوند های ناپایدار سطحی می باشد. چرا که پس از فرایند کربونیزاسیون حرارتی و جایگزینی این پیوندها با Si-C، خواص PL تثبیت شد و کاهش شدت پیک ثبت شده مربوط به نمونه PS به حداقل رسید. بنابراین فرایند کربونیزاسیون حرارتی می تواند به عنوان روشی جهت افزایش پایداری خواص اپتیکی قطعات الکترونیکی مبتنی بر سیلیکون متخلخل قلمداد گردد.

### مراجع

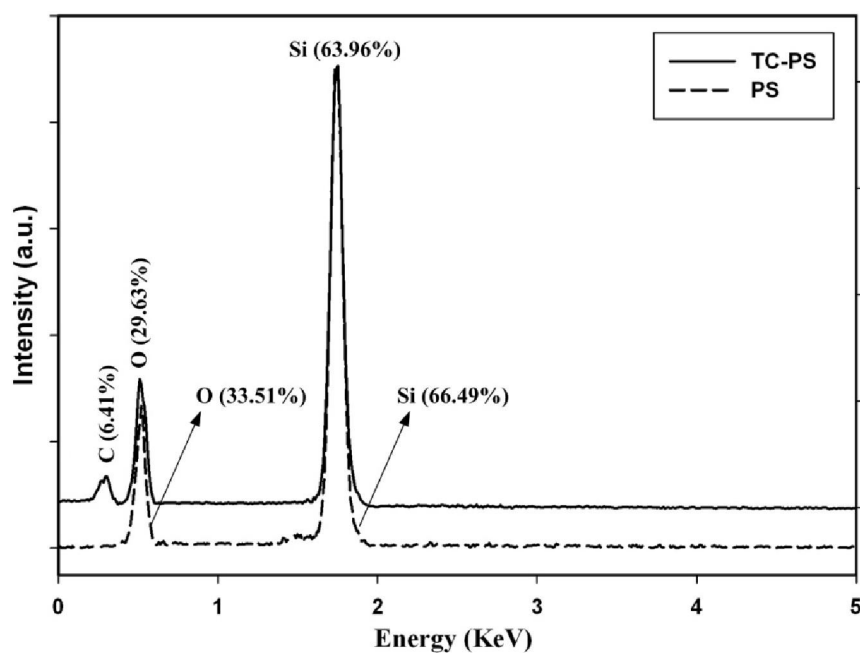
- [۱] B. Huy, P.H. Binh, B.Q. Diep, P.V. Luong, Effect of ageing on the luminescence intensity and lifetime of porous silicon: roles of recombination centers, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, ۱۷ (۲۰۰۳) ۱۳۴-۱۳۶.
- [۲] B. Mahmoudi, N. Gabouze, M. Haddadi, B. Mahmoudi, H. Cheraga, K. Beldjilali, D. Dahmane, The effect of annealing on the sensing properties of porous silicon gas sensor: Use of screen-printed contacts, *Sensors and Actuators B: Chemical*, ۱۲۳ (۲۰۰۷) ۶۸۰-۶۸۴.
- [۳] B. Mahmoudi, N. Gabouze, L. Guerbous, M. Haddadi, H. Cheraga, K. Beldjilali, Photoluminescence response of gas sensor based on CHx/porous silicon-Effect of annealing treatment, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, ۱۳۸ (۲۰۰۷) ۲۹۳-۲۹۷.
- [۴] L. Tsybeskov, S.P. Duttgupta, P.M. Fauchet, Photoluminescence and electroluminescence in partially oxidized porous silicon, *Solid State Communications*, ۹۵ (۱۹۹۵) ۴۲۹-۴۳۳.
- [۵] Y.M. Huang, Photoluminescence of copper-doped porous silicon, *Applied Physics Letters*, ۶۹ (۱۹۹۶) ۲۸۵۵-۲۸۵۷.
- [۶] B. Gelloz, A. Bsiesy, R. Herino, Light-induced porous silicon photoluminescence quenching, *Journal of Luminescence*, ۸۲ (۱۹۹۹) ۲۰۵-۲۱۱.
- [۷] H.J. Lewerenz, J. Jakubowicz, H. Jungblut, Metastable stage in porous silicon formation: the role of H-terminated low index faces, *Electrochemistry Communications*, ۶ (۲۰۰۴) ۸۳۸-۸۴۲.
- [۸] R.N. Ghosh, R. Loloee, T. Isaacs-Smith, J.R. Williams, High frequency inversion capacitance measurements for <sup>۶</sup>H-SiC n-MOS capacitors from ۴۵۰ to ۶۰۰ °C, *Materials Science Forum* ۶۰۰-۶۰۳ (۲۰۰۹) ۷۳۹-۷۴۲.
- [۹] T. Nakamura, T. Ogawa, N. Hosoya, S. Adachi, Effects of thermal oxidation on the photoluminescence properties of porous silicon, *Journal of Luminescence*, ۱۳۰ (۲۰۱۰) ۶۸۲-۶۸۷.
- [۱۰] L.T.T. Tuyen, et. al, Study on hydrogen reactivity with surface chemical species of nanocrystalline porous silicon, *Materials Science and Engineering: C*, ۱۵ (۲۰۰۱) ۱۳۳-۱۳۵.



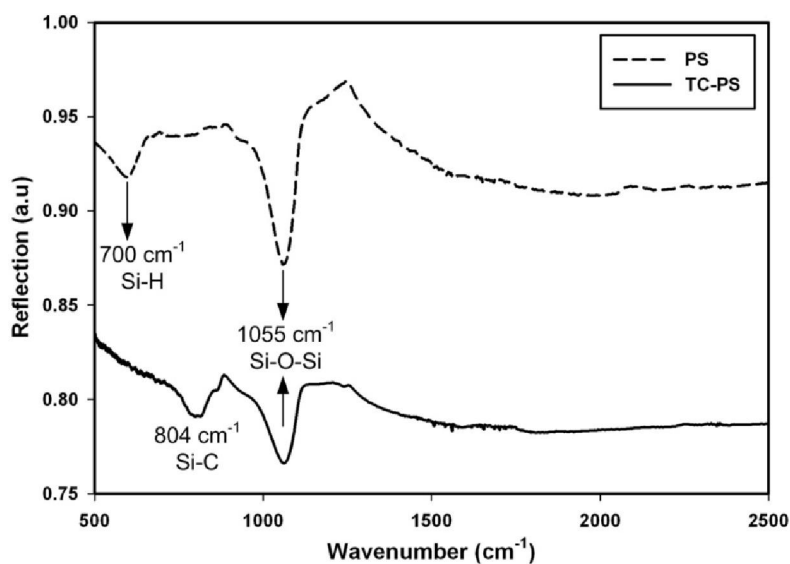
شکل ۱: نمای شماتیک حمام الکتروشیمیایی دو الکتروده جهت حکاکی سیلیکون نوع n



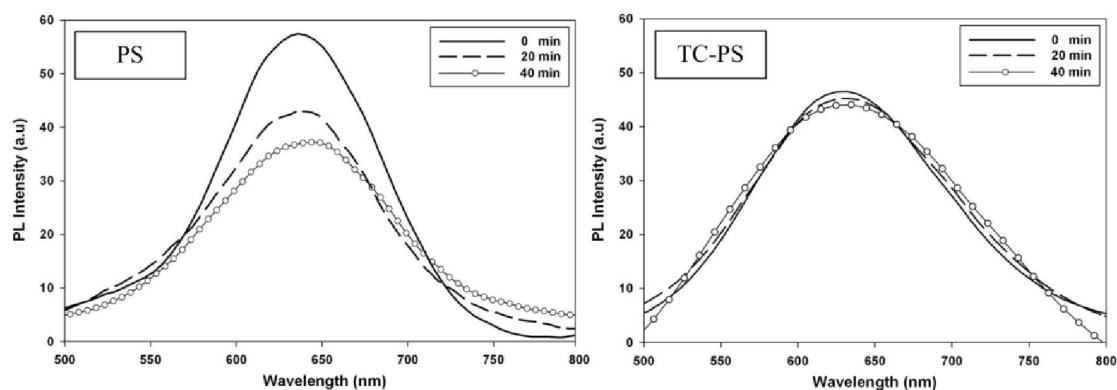
شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی از الف-سطح و ب-دیواره سیلیکون متخلخل پس از فرایند کربونیزاسیون حرارتی



شکل ۳: طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) قبل و بعد از فرایند کربونیزاسیون



شکل ۴: طیف جذبی آنالیز اسپکتروسکوپی مادون قرمز (FT-IR) قبل و بعد از فرایند کربونیزاسیون



شکل ۵: طیف فوتولومینسانس سیلیکون متخلخل تحت تابش لیزر کم توان یون آرگون، قبل و بعد از فرایند کربونیزاسیون