بسم الله الرحمن الرحیم

دانشگاه تربیت معلم تهران
دانشکده علوم- گروه فیزیک

بررسی خواص اپتیکی و الکتریکی نانو ساختارهای PPSi|PbPc و بررسی خواص آن بر اثر اعمال گازها

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته فیزیک گرایش حالت جامد

توسط:
آرمینه کروتی

استاد راهنما:
دکتر محمد اسماعیل عظیم عراقی

اسفند ۱۳۹۰

Filename: بسم.docx
Directory: G:\پایان نامه۲
Template: C:\Documents and Settings\azad\Application Data\Microsoft\Templates\Normal.dotm
Title:
Subject:
Author: MRT
Keywords:
Comments:
Creation Date: ۲۰/۰٦/۲۰۱۲ ۰٤:۱٤:۰۰ ب.ظ
Change Number: ۱
Last Saved On: ۲۰/۰٦/۲۰۱۲ ۰٤:۱٥:۰۰ ب.ظ
Last Saved By: MRT
Total Editing Time: ۱ Minute
Last Printed On: ۲۰/۰٦/۲۰۱۲ ۰٤:۱٥:۰۰ ب.ظ
As of Last Complete Printing
Number of Pages: ۱
Number of Words: ۰ (approx.)
Number of Characters: ۱ (approx.)

تقدیم به:

همه ی آنانی که هنوز هم، دوستشان دارم

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول : معرفی سیلیکان و سیلیکان متخلخل و کاربرد های آن

۱-۱ معرفی سیلیکان ۲

۱- ۲ نحوه ی تولید ویفر سیلیکان و انواع آن ۴

۱-۳ سیلیکان نوع nوp ۵

۱-۴ چندی از کاربردهای سیلیکان ۷

۱-۵ معرفی سیلیکان متخلخل ۷

۱-۶ کاربردهای سیلیکان متخلخل ۱۰

۱-۷ نحوه ی ساخت سیلیکان متخلخل ۱۲

۱-۷-۱ روش شیمیایی ۱۲

۱-۷-۲ روش الکتروشیمیایی ۱۲

۱-۷-۲-الف سلول آندی سازی ساده ۱۳

۱-۷-۲-ب سلول آندی سازی تک مخزن ۱۳

۱-۷-۲-ج سلول آندی سازی با مخزن دوگانه ۱۴

۱-۷-۳ انحلال سیلیکان ۱۵

۱-۷-۴ عوامل مؤثر در انحلال سیلیکان ۱۷

۱-۷-۵خشک کردن ۲۱

۱-۷-۵-الف خشک کردن به ابر بحرانی ۲۲

۱-۷-۵-ب خشک کردن با استفاده از پنتان ۲۳

۱-۷-۵-ج خشک کردن به روش انجماد ۲۳

۱-۷-۵- ه آهنگ تدریجی تبخیر ۲۳

۱-۷-۶ اصلاح نمونه های متخلخل شده ۲۳

۱-۸ مدلهای پیشنهادی برای ساختار سیلیکان متخلخل ۲۶

۱-۸-الف مدل بیل و مدل پخشی ۲۶

۱-۸- ب مدل کوانتومی ۲۷

فصل دوم: معرفی فتالوسیانین و کاربردهای آن

۲-۱فتالوسیانین ۲۹

۲-۲ فتالوسیانین فلزی ۳۴

۲-۲-۱ برهم کنش گاز –فتالوسیانین فلزی ۳۵

۲-۳ کار برد ها ۳۶

فصل سوم: آشنایی با حسگرها

۳-۱ تعریف حسگر..... ۳۹
۳-۲حسگر ایده آل ۳۹
۳-۳تکنیک های در تولید حسگر..... ۴۰
۳-۴حسگر های سیلیسیومی..... ۴۱
۳-۵ خواص سیلیسیوم و اثرات آن بر روی حسگرها ۴۱
۳- ۶ مراحل تولید در تکنولوژی سیلیکان ۴۲
۳-۷ حسگر ها در تکنولوژی لایه نازک..... ۴۳
۳-۸ حسگر های لایه ضخیم..... ۴۳
۳-۹مراحل تولید..... ۴۴
۳-۱۰ حسگر های فیبرنوری ۴۵
۳-۱۱ حسگرهای رسانا..... ۴۵
۳-۱۲ مواد حسگر های جدید..... ۴۶

فصل چهارم: چگونگی ایجاد نمونه ها

۴-۱مراحل ساخت نمونه های سیلیکان متخلخل..... ۴۹
۴-۲ طریقه ی کار با دستگاه برای ساخت نمونه ها..... ۵۰
۴-۳ نحوه ی آماده کردن قطعه ها ۵۱
۴-۴روش تهیه نمونه ها برای تصاویر*SEM*..... ۵۵
۴-۵ چگوگی قرار دادن نمونه ها در مدار ۵۵

فصل پنجم: نمودارها و تحلیل ها

۵-۱ آنالیزهای حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی..... ۵۹
۵-۲نمودارها I-V نمونه های سیلیکان متخلخل..... ۶۶
۵-۳ نمودارهای I-V مربوط بهPSi|PbPc..... ۸۱
۵-۴ نمودارهای مقایسه ای نمونه های Psi با PbPc|Psi..... ۸۷
۵-۵ نمودارهای مقایسه ای نمونه چند لایه با تک لایه PSi و PbPc|Psi..... ۹۱
۵-۶ نمودارها و جداول مربوط به انرژی فعالسازی برخی از نمونه ها..... ۹۳
۵-۷ تحلیلها..... ۹۸
۵-۷-۱ SEM ۹۸

۵-۷-۲ بررسی تغییرات جریان در تاریکی و نورمعمولی..... ۹۹
۵-۷-۳ بررسی تغییرات جریان در دماهای مختلف..... ۹۹
۵-۷-۴ بررسی ومقایسه تغییرات جریان بر حسب ولتاژ نمونه های Psi ,Psi|PbPc
و دردماهای مختلف..... ۹۹
۵-۷-۵ بررسی تغییرات جریان نسبت به دما و تعیین انرژی فعال سازی..... ۱۰۰
۵-۷-۶ بررسی تغییرات جریان نسبت به ولتاژ در دمای اتاق در حضور گاز CO_2..... ۱۰۰
۵-۷-۷مقایسه ی نمونه ی مولتی لیر سیلیکان متخلخل و مونولیر آن ۱۰۱
۵-۸ پیشنهادات ۱۰۲

چکیده

در سالهای اخیر سیلیکان متخلخل و همچنین ترکیبات فتالوسیانین به دلیل کاربرد در زمینه های بسیاری همچون حسگر های گازی و سلولهای خورشیدی و کاربردهای پزشکی توجه بسیاری را به خود جلب کرده است.

تحقیقات بسیاری بر روی خواص DC سیلیکان متخلخل و فتالوسیانین سرب به تنهایی صورت گرفته است. تصمیم گرفتیم خواص DC فتالوسیانین سربی که بر بستری از سیلیکان متخلخل نهاده شده است را مورد بررسی قرار دهیم.

سیلیکان متخلخل را به روش الکتروشیمیایی ایجاد و لایه ی نازکی از فتالوسیانین سرب را با دستگاه الکترو بیم گان بر روی آن لایه نشانی کردیم. قطعه ی ساندویچی Psi|PbPc آماده شد. خواص الکتریکی Dc، هر یک را به طور مجزا مورد بررسی قرار دادیم و جریان را در ولتاژهای مختلف در تاریکی و روشنایی دمای اتاق اندازه گیری نمودیم. که سیلیکان متخلخل حساسیت بهتری را نسبت به نمونه ای که فتالوسیانین سرب بر روی آن لایه نشانی شده بود از خود نشان داد. همچنین با استفاده از اعمال گاز دی اکسید کربن در دمای اتاق نمودارI-V آنها رسم نمودیم و خواص حسگری هر یک را مورد بررسی قرار دادیم. و در اندازه گیری Dc در تاریکی دما را در بازه ی ۲۹۵ تا ۳۹۳ کلوین تغییر دادیم. هر یک از نمونه ها در دمای اتاق و در حضور گاز و همچنین در تاریکی و دمای بالا بدون اعمال گاز حساسیت بیشتری از خود نشان می دهند. در هر یک از شرایط اندازه گیریها، نمودارهای جریان برحسب ولتاژ رسم و به آنالیز و مقایسه ی هر یک از آنها که در شرایط یکسان بودند، پرداختیم.

فصل اول

معرفی سیلیکان و سیلیکان

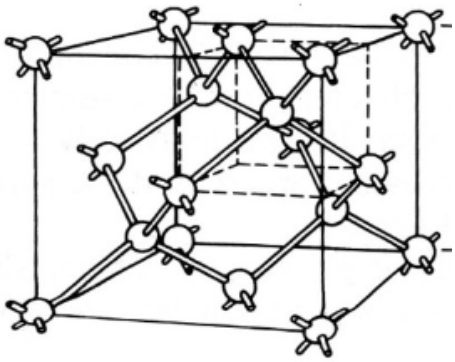
متخلخل و کاربردهای آن

۱-۱-معرفی سیلیکان

بیست و چهارمین عنصر جدول تناوبی ماده ای است با عدد اتمی ۱۴ که سیلیکان نام دارد. و دارای نشانه ی (Si) است. گروه چهارم در بالای ژرمانیوم و زیر کربن واقع است. جرم اتمی آن۲۸/۰۸۶ ودارای ظرفیت چهاراست. این گفته بدان معنی است که اتم سیلیکان دارای چهار الکترون ظرفیت است که می تواند این چهار الکترون را با چهار اتم همسایه به اشتراک بگذارد. الکترون های ظرفیت در پیوند کوالانسی شرکت می کنند.[۱] واکنش پذیری آن از سر گروه خود (کربن) کمتر اما از ژرمانیوم که در پایین آن در جدول تناوبی قرار دارد بیشتر است. سیلیکان خالص در سال ۱۸۲۴ با نام سیلیسیوم توسط شیمیدان سوئدی جونز جاکوب برزیلیوس[۱] کشف شد. یوم در آخر نام آن به معنی فلز به کار برده شد. به خاطر شباهت زیاد رفتار فیزیکی به عناصری مانند بور و کربن در سال ۱۸۳۱ به نام سیلیکان نامگذاری شد. بندرت به صورت خالص یافت می شود بیشتر به صورت سیلیکون دی اکساید یا سیلیکات است. بیشتر از ٪۹۰ از پوسته ی زمین از سیلیکان است. البته بعد از اکسیژن یکی از عناصر فراوان در زمین می باشد. در دمای اتاق به صورت جامد است دارای دمای ذوب و جوش بالا در حدود به ترتیب ۱۴۰۰ و۲۸۰۰ درجه ی سیلیسیوس می باشد.[۲] چگالی سیلیسیوم در حالت مایع بسیار بزرگتر از حالت جامد آن است. وقتی منجمد میشود مانند بسیاری از مواد منقبض نمی شود اما در انبساط به مانند یخ که چگالی اش کمتر ازآب درحالت مایع است می باشد و جرم کمتری در واحد حجم از آب مایع دارد.[۳] ضریب انبساط گرمایی سیلیکان پایین است و دارای رسانایی گرمایی بالا در حد k^{-1}. $(w.m)^{-1}$۱۴۹ است، به همین دلیل در گرما رسانای خوبی محسوب می شود و نمی توان در دماهای بالا آن را به عنوان عایق در نظر گرفت. سیلیکان خالص یک رنگ خاکستری دارد و دارای جلای فلزی و براق و شکننده است . از لحاظ ساختارکریستالی همانند ساختار بلوری الماس، مکعبی است. اتم ها در سیلیکان با ثابت شبکه ی براوه مکعبی مرکز سطحی (fcc) در هم فرو رفته است که یکی نسبت به دیگری به اندازه ی یک چهارم در امتداد قطر مکعب جا به جا شده است. و ثابت شبکه آن ۰/۵۴۳۷۱۰ نانومتر است.[۴] , [۱]

---

[۱] Jones Jacob Berzelius



شکل ۱-۱ساختار مکعبی الماسی سیلیکان

سیلیکان های ۲۸، ۲۹ و۳۰ درصد سه ایزوتوپ پایدار از سیلیکان می باشند که تا به حال شناخته شده اند. که بالاترین درصد از عناصر طبیعت را سیلیکان ۲۸ درصد تشکیل می دهد.[۵] بیشتر اسیدها به استثنای اسید فلوئوریک بر آن اثری ندارد.

سیلیکان یک نیمرسانا محسوب می شود زیرا مقاومت ویژه ی نیمرسانا ها در دمای اتاق در بازه ی ۱۰e-۴ تا ۱۰e+۱۰ اهم سانتی متر قرار دارد. موادی با مقاومت ویژه ی کمتر از e-۴ ۱۰ فلز یا رسانا و مقاومت ویژه ی بزرگتر از۱۰e+۱۰ به عایق معروفند. در اصل می توان مواد را از حیث تقسیم بندی به صورت بالا از طریق اندازه ی گاف نیز بررسی کرد. مواد نیمه رسانا دارای انرژی گافی در حدود ۳ الکترون ولت هستند. این مطلب نشان می دهد مقدار انرژی گاف در فلزات بسیار ناچیز است. به طوری که می توان گفت باند ممنوعه در فلزات وجود ندارد و نوار ظرفیت و رسانش در فلزات روی هم افتاده اند تفاوت دیگر نیمه رسانا ها با رسانا ها از این نظر است که مقاومت ویژه ی فلزات با افزایش دما به طور خطی به صورت $\rho \cong \rho.T/$ .Tافزایش می یابد در صورتی که در نیمرسانا ها مقاومت ویژه با افزایش دما به صورت نمایی طبق رابطه ی زیر کاهش می یابد.

$$\rho = \rho.\exp\left(\frac{\beta}{T}\right)$$

که β یک مقدار ثابت مثبت است. رسانندگی فلزات با افزایش دما کاهش می یابد در صورتی که برای نیمه رسانا ها با افزایش دما، افزایش می یابد.

مقاومت ویژه ی سیلیکان در دمای اتاق ۱۰کیلو اهم سانتی متر است. که غلظت حاملهای بار در آن حدود$(cm)^{-۱}$ ۱۰^{۱۰}× ۱/۴۵ است. این غلظت را می توان با افزودن ناخالصی افزایش داد. ناخالصی را آلاینده و به نیمرسانای آلاییده نیمرسانای غیر ذاتی گویند.

که برای سیلیکان گاف انرژی برابر با ۱/۱۲ الکترون ولت می باشد، این مقدار گاف سبب می گردد پیوندهای الکترون های ظرفیت در سیلیکان زیاد محکم نباشند. در نتیجه ممکن است برخی از الکترونهای نوار ظرفیت سیلیکان در دمای اتاق انرژی گرمایی کافی برای اینکه بر گاف ممنوعه غلبه کنند و خود را به نوار رسانش برسانند پیدا کنند. هر الکترون که از نوار ظرفیت خود را به نوار رسانش می رساند یک حفره در جا ی خود باقی می گذارد. پس می توان حفره را به معنی یک تراز انرژی اشغال نشده توسط الکترون تعبیر کرد.

۱-۲- نحوه ی تولید ویفر سیلیکان و انواع آن

سیلیکان با فرآیندهای شیمیایی و فیزیکی از ماسه گرفته شده و پس از غنی سازیی که در کارخانه های طراحی ساخت نیمه هادی انجام می شود آنها را در قالب هایی بیسکویت مانند به نام ویفر قرار می دهند به این صورت ماده ای جامد که سنگ بنای قطعات الکترونیکی است تولید می کنند.[۴] دو نوع ویفر سیلیکانی در بازار موجود است یکی بنام ویفر سیلیکانی پلی و دیگری به نام ویفر سیلیکانی مونو یا تک بلور است که این ویفر (مونو ویفر سیلیکان) صفحاتی دایره ای با قطر ۱ اینچ تا ۸ اینچ می باشد و ضخامت آن بسته به قطر شان متفاوت است.[۱] سیلیکان های مونو کریستال بلورهایی با پیکر بندی یکنواخت اند که دارای پوشش رنگی بیرونی هستند.[۶] شبکه‌ی بلوری در نمونه ی کامل از مونو سیلیکان امتداد می یابد و در هیچ مرز دانه ای شکسته نمی شود. تک بلورهای بزرگ بندرت به حد فراوان در طبیعت یافت می شوند و همچنین به سختی در آزمایشگاه ها تولید می گردند. در مقایسه با یک سیستم آمورف یا بی ریخت در مرتبه ی اتمی، به بازه ی کوچکی محدود می‌شوند. در مونو کریستال سیلیکان جهتهای بلوری یکسان است. پلی کریستال از تعدادی کریستال کوچک یا کریستالایت تشکیل شده است. پلی کریستال سیلیکون ، پلی سیلیکون، پلی Si و یا پلی ماده ای است که از چند گونه بلور سیلیکان تشکیل شده است. درجه ی نیمرسانایی پلی کریستال سیلیکون بر عکس مونوکریستال سیلیکون است. بدین معنی که تعداد بلورکهایی که در پلی سیلیکون که به طور تصادفی به هم پیوند خورده اند در مقایسه با مونو کریستال سیلیکان بزرگترند. کریستالهای سیلیکونی مونو که بر پایه ی سیلیکان ساخت می شوند برای ساخت قطعات الکترونیک بکار می روند. پلی کریستال سیلیکان می تواند تا ۹۹/۹۹۹۹۹ درصد خالص شود. کریستالهای فوق خالص پلی در صنعت نیمه رسانا ها بکار می روند. و طول میله های پلی پنج تا هشت فوت میرسد. در صنایع میکروالکترونیک (صنایع نیمه رساناها) کریستال پلی در دو مرتبه ی مقیاسی میکرو و ماکرو استفاده می شود.[۷]

پلی کریستال سیلیکون یک مؤلفه ی کلیدی برای مدارهای مجتمع و واحدهای پردازش مرکزی در کارخانه های ای.ام.دی و اینتل است. پلی سیلیکون به عنوان ماده ای با درگاه

ارتباطی در تکنولوژی پردازشگر COMS وMOSEFT استفاده می شود. برای این تکنولوژیها لایه نشانی توسط راکتورهای لایه نشانی بخار شیمیایی با فشار کم(LPCVD) در دمای بالا و نوع n تر (n^+) و نوعp ترشدن(p^+) استفاده می شود. پلی سیلیکان ناخالصی اضافه شده و ذاتی در فضای الکترونیکی وسیعی به عنوان لایه ی اضافه شده و یا فعال در ترانزیستورهای لایه نازک استفاده می شود. اگرچه آنها می توانند به روش لایه نشانی شیمیایی پلاسمایی (PECVD) یا فاز جامد کریستالی (SPC) از سیلیکان آمورف لایه نشانی گردند. با این وجود این پردازشها هنوز در دمای نسبتاً بالا ۳۰۰°C صورت می گیرد.

علیرغم ساختار بلور، پیوند بین اتمها و طول پیوند نیز در ساختار نوار انرژی جامدها دخیل است و منجر به تفاوتهایی در ساختار نوار الکترونیکی نیم فلزات می شود. سیلیکان دارای گاف نواری غیر مستقیم است. یعنی نوار ظرفیت درست در بالای نوار رسانش واقع نشده است. بدین معنی که نوار رسانش در آن با تکانه ی غیر صفر یعنی با یک اختلاف فاز ΔK در بالای نوار ظرفیت واقع است.[۴]

۱-۳- سیلیکان نوع n وp

سیلیکان چون در خالص ترین حالت ممکن ساخته می شود یک بلور خالص ذاتی است.در بلور خالص ذاتی تراکم الکترونها و حفره ها یکسان است. یعنی تولید یک الکترون در نوار رسانش یک حفره در نوار ظرفیت ایجاد می کند. و در نیم رساناهای کاملاً خالص رابطه ی زیر صادق است:

$$n_i = n = p$$

اگر به بلورسیلیکان عنصری از گروه پنج به جای یکی از اتمهای سیلیکان افزوده شود از آنجا که عنصر اضافه شده یک الکترون بیشتر از الکترونهای اتم سیلیکان دارد یک الکترون در شبکه ی بلوری آزاد باقی می ماند آزاد می گوییم زیرا این الکترون قید کمتری نسبت به دیگر الکترونهای شبکه بلوری دارند و پیوند آنها به اتمهای خود نسبتاً سست است. به همین علت عنصر پنج ظرفیتی را عنصر بخشنده نامیم. الکترون آزاد بار منفی حمل می کند و یک بار مثبت در اتمهای ناخالصی که در شبکه ی بلور جانشین شده به جای می گذارد. بنابرین شرط خنثی بودن بار در شبکه بلوری حفظ می گردد. همواره تعداد الکترونهای اضافی با تعداد اتمهای نا خالصی برابر است. این نوع نیمرسانا نیمرسانای نوع n نامیده می شود. در نیمرسانای نوع n الکترونها حاملهای اکثریتی هستند. زیرا تراکم الکترونها بیشتر از تراکم حفره ها است. حال اگر به جای این عنصر پنج ظرفیتی، عنصری سه ظرفیتی به شبکه ی بلوری افزوده شود شبکه ی بلوری به سبب اضافه شدن عنصر سه ظرفیتی یک الکترون کم خواهد داشت. در نتیجه یک حفره در اتم نا خالصی ایجاد خواهد شد.در نتیجه آلاینده ی سه ظرفیتی را ناخالصی

پذیرنده می نامند. زیرا این آلاینده برای تولید حفره، الکترون می پذیرد. در این شرایط تعداد حفره های اضافی با تعداد اتمهای نا خالصی اضافی برابر خواهد بود. به این نوع نیمرسانا نیز نمرسانای نوع p گویند. به سبب بیشتر بودن تراکم حفره نسبت به الکترون در شبکه ی بلوری عنوان حامل اکثریتی در نیمرسانای نوع p به حفره ها اختصاص می یا بد.

از اینرو چون یک نا خالصی پذیرنده به سادگی الکترون می پذیرد انرژی یونش کمتری خواهد داشت در نتیجه ی این انرژی یونش کم، تراز انرژی ناخالصی را در نزدیک لبه ی نوار ظرفیت و داخل گاف ممنوع قرار میدهد. سیلیکان خالص با عناصری مانند بور، فسفر و آرسنیک آلاییده می شود، به عنوان ماده ی اصلی در تراشه های کامپیوتر، ترانزیستورها، دیود های سیلیکانی، مدارهای الکترونیک متفاوت و دستگاههای سوییچینگ استفاده می شود.[۵] دستگاهای سوییچینگ برای اتصال دستگاهای مختلف از قبیل رایانه, مسیریاب, چاپگرهای تحت شبکه، دوربین های مدار بسته و .... در شبکه های کابلی مورد استفاده واقع می شود.

طول عمر حاملهای اقلیت نیز علیرغم آنچه در بالا گفته شد در زیر لایه ی سیلیکان مؤثر است. در یک ماده به حالت کپه ای، سازو کار بازترکیب برای طول عمر حاملهای اقلیت به سه دسته تقسیم می شود: تابش، اوژه و شاتکی-رید-هال(SRH) . در سیلیکان بازترکیب از نوع تابش به سبب اینکه گاف نواری غیر مستقیم دارد از اهمیت چندانی بر خوردار نیست. اثر اوژه پدیده‌ای است که در آن سقوط یک الکترون از لایه بالا به درون جای خالی الکترونی لایه پایینتر، باعث تابش الکترون دیگری می‌شود. هنگامیکه الکترونی، اتم را ترک کند، یک جای خالی از خود بجا می‌گذارد. الکترون‌های لایه‌های بالاتر که پرانرژی‌ترند می‌توانند به این جای خالی رفته و انرژی آزاد کنند. انرژی آزاد شده می‌تواند به دو گونه باشد، یا بصورت فوتون تابش شود و یا به الکترون دیگری منتقل شده و باعث شود آن الکترون از اتم به بیرون پرتاب شود. الکترونی که بدین‌گونه از اتم خارج می‌شود را الکترون اوژه گویند. در بازترکیب اوژه با سه حامل بار سروکار خواهیم داشت که به چگالی آلایندگی و درجه ی تزریق حاملها بستگی دارد. بازترکیب SRH در موادی با ناخالصی های خیلی زیاد موجود است و انرژی جفت الکترون حفره به وسیله ی ارتعاشات شبکه اتلاف می شود.

طول عمر سیلیکان با درجه ی آلاییدگی کمتر از ۱۰۱۱ از مرتبه ی میلی ثانیه است. طول پخش(L_D) الکترونها و حفره ها را از طول عمر(τ) و ثابت پخش ($D_{e,h}$) آن ها می توان به دست آورد. طول پخش سیلیکان در حدود ۰/۵ میلیمتر است و می شود گفت که تقریباً از مرتبه ی ضخامت ویفر می باشد. در نتیجه مطالب بالا مبین این هستند که نورتابی الکترود پشتی سیلیکان می تواند بر روی سطح سیلیکان اثر گذارد.[۸]

۱-۴-چندی از کاربردهای سیلیکان

از سیلیکان در صنعت شیشه سازی نیز استفاده می شود.[۱] از طرفی به دلیل اینکه اکسید خالصی در کوره با دمای بالا در سطح این عنصر رشد می کند می توان از آن برای اتصال نیمرسانا – دی الکتریک استفاده کرد. [۹]

از سیلیکان می توان وسایل الکترونیکی زیادی با صرف هزینه ی کمتر و اندازه ی کوچکتر تولید کرد به همین خاطر است که سیلیکان مورد توجه بسیاری از صنایع الکترونیک قرار گرفته است. اما چون سیلیکان نور گسیل خوبی نیست و با توجه به مزایای گفته شده برای اینکه نمی توان از آن به عنوان قطعات نور گسیل تحقیقاتی استفاده کرد اینگونه شد که در سال ۱۹۵۶ تلاشها برای یافتن ماده ای با خواص اپتوالکتریکی بهتر از سیلیکان نتیجه یافت و سیلیکان متخلخل در آن سال کشف شد.

سیلیکانها گروه بسیار مفید و پرکار برای پلیمرها هستند. این مواد دارای خواص جالبی در دماهای بالا و پایین می‌باشند. در مقابل شرایط جوی مانند رطوبت و نور ، مقاومت خوبی دارند و تا دمای ۲۶۰ تا ۳۱۵ درجه سانتی‌گراد خاصیت لاستیکی خود را حفظ می‌کنند. از سیلیکونها درترکیب رنگها ، صنعت لاستیک و روغنهای صنعتی بطور گسترده استفاده می‌شود. سیلیکونها چسبندگی بسیار خوبی دارند و برخی بطور طبیعی ، به عنوان چسب استفاده می شوند.

سیلیکانها بهترین رهاساز قالبی هستند. روغن سیلیکون به‌عنوان رهاساز قالب بکار می‌رود، اما ممکن است روی جسم قالب‌گیری شده منتقل شود و رنگ آمیزی را دشوار کند. مقاومت سیلیکونها در برابر شرایط جوی بسیار خوب است. نور فرابنفش ، ازن ، آب حتی برای مدت ده سال هم بر روی آنها بی‌اثرند. قارچها می‌توانند روی لاستیکهای سیلیکون رشد کنند. اما با شوینده‌های قوی از بین می‌روند. در فرمولبندی‌های جدید ، سیلیکانهای مقاوم در برابر قارچ هم تولید می‌شوند.[۱۰]

۱-۵- معرفی سیلیکان متخلخل

سیلیکان متخلخل اولین بار در سال ۱۹۵۶ به طور تصادفی به وسیله ی اویلر[۲] و اینبورگ[۳] در آزمایشگاه بل در آمریکا بر پایه ی آزمایش الکتروشیمیایی که در آن از یک محلول الکترولیت حاوی اسید فلوئوریک به عنوان محلول پایه استفاده می شد کشف گردید. آنها در حالی که در پی توسعه ی روشی برای صیقل دادن سطح سیلیکان بودند مشاهده کردند که در حین فرآیند آندیزاسیون درون اسید هیدرو فلوئوریک حباب هایی اطراف سیلیکان و کاتد پلاتین مشاهده

---

[۲] Uhlir
[۳] Ingeborg

می شود و سطح سیلیکان ها به رنگ های قرمز ، قهوه ای و سیاه زبر و کدری در می آید. در نتیجه ی تحقیقات در باب این موضوع متوجه شدند که درون ساختار سیلیکان حفره هایی پدید می آید که ساختار آن را اسفنجی یا متخلخل می نماید.[۱۱]

در سال ۱۹۵۸ بر روی آندیزاسیون ایجاد لایه های متخلخل بررسی های بیشتری انجام داد و دانشمندی بنام ترنر[۴] دریافت که تنها وقتی لایه های متخلخل ایجاد می شود که چگالی جریان برای انجام آندیزاسیون کمتر از یک مقدار بحرانی باشد.

در زمانی که هنوز فرآیند ایجاد حفره بر روی سیلیکان توسط لایه ی تخلخل ایجاد شده بر روی سیلیکان به صورت کانالهایی در زیر لایه سیلیکانی نفوذ نکرده تیونیسن[۵] با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) نشان داد که این نفوذ ترجیحاً در جهت محورهای بلوری است. اتانابه[۶] و همکارانش کسانی بودند که برای اولین بار پیشنهاد دادند که می توان از اکسید سیلیکان متخلخل به عنوان دی الکتریک در مدارهای مجتمع استفاده کرد. [۱۲] در سال ۱۹۷۰ استفاده از اکسید سیلیکون متخلخل به عنوان عایق جدا کننده ی دی الکتریک از سطح سیلیکونی فعال مطرح شد. که به اصطلاح (FIPOS)[۷] نامیده می شود. در سالهای ۱۹۸۰ این مطلب توسط ایمای[۸] در آزمایشگاه تلفن و تلگراف نیپون در توکیو مورد بررسی وکنکاش بیشتری قرار گرفت. توجه بیشتر به این موضوع این محصول را در زمره ی حسگرهای خوب شیمیایی قرار داد. در سال ۱۹۹۰ کنهام[۹] در آزمایشگاه RSSRE درلندن این نکته را دریافت که اگر ویفر سیلیکونی در فرآیند شیمیایی یا الکتروشیمیایی شرکت کند می تواند از خود نور گسیل کند. به معنای دیگر و روشن تر، اگر در دمای اتاق لایه های سیلیکون با تخلخل بالا را به وسیله ی لیزر آبی تحریک کنیم نور قرمز مرئی از خود گسیل می کند. این باعث شد که محققان زیادی روی خواص غیر خطی سیلیکان متخلخل تحقیق نمایند.[۱۳] یک سال بعد لهمن[۱۰] و گوسل[۱۱] به طور مجزا دریافتند گاف انرژی سیلیکون متخلخل بیشتر از سیلیکون است. سیلیکان متخلخل در دمای اتاق لومینسانس دارد و نور تابشی از سیلیکان متخلخل در ناحیه ی طیف مرئی الکترومغناطیسی است با کاهش و یا افزایش تخلخل می توان طول موج نور تابشی را تغییر داد. نمونه هایی از سیلیکان با تخلخل بالا در بازه ی ۷۰ تا ۸۰ درصد نور سبز یا آبی و در تخلخل پایین در حدود ۴۰ درصد نور قرمز از خود ساطع می کند.[۱۴] دستگاههای الکترولومینسانس از سیلیکان متخلخل پس از مشاهده ی لومینسانس از سیلیکان

---

[۴] Turner
[۵] Theunissen
[۶] Watanabe
[۷] Full Isolation by Porous Oxidised Si
[۸] Imai
[۹] Canham
[۱۰] Lehman
[۱۱] Gosel

متخلخل در محدوده ی دمای اتاق ایجاد شد. دستگاه الکترولومینسانس شبیه دیودهای گسیلنده ی نور یا لیزرهای تزریقی از سیلیکان متخلخل ساخته شده اند.[۱۵]

در سطح سیلیکان متخلخل حفره هایی در اندازه ی نانو ایجاد می شود و نسبت سطح به حجم در سیلیکان متخلخل بسیار بزرگ و در ابعاد $۵۰۰\frac{m^۲}{cm^۳}$ است.[۱۱] از سیلیکان متخلخل در بیوحسگرها استفاده می شود.[۱۶]

سیلیکان متخلخل به عنوان یک محیط نا همگن از میکرو ساختارهای سطحی سیلیکان همراه با حفره های هوا است. سیلیکان متخلخل بر اساس قطر حفره ها تقسیم بندی می شود که ابعاد آن بسته به نوع شکل گیری از نانومتر تا میکرو متر متغییر است. این مطلب سبب می شود تا نسبت سطح به حجم در مقایسه با سیلیکان کپه ای بزرگتر شود این موضوع یک عامل پر اهمیت در مورفولوژی سطح برای تعیین خواص اپتیکی در سیلیکان متخلخل است.[۱۷]

میزان تخلخل به قطر منافذ و ضخامت دیواره ها بستگی دارد. هر چه قطر منافذ بیشتر باشد تخلخل در سیلیکان بیشتر می شود. با افزایش تخلخل حفره ها با هم همپوشانی کرده و تغییر شکل درآنها ایجاد می شود. البته این مطلب به این شکل صورت نمی گیرد بلکه تخلخل تا مرز اشباع شدن سیلیکان از تخلخل پیش می رود. زمان اشباع شدن برای سیلیکان بستگی به زمان آندیزاسیون دارد.[۱۸] سیلیکان متخلخل کاربردهای زیادی در موجبرهای لایه ای، سلولهای خورشیدی، باطری خورشیدی و دیودهای نورگسیل دارد.

تحقیقات فراوانی هم برای توضیح این مطلب که چگونه سیلیکون با گاف غیر مستقیم به نیمرسانایی با گاف مستقیم تبدیل می شود، انجام شده است.[۱۹] کنهام طبق مدل محدودیت کوانتومی اذعان کرد که هر چه میزان تخلخل بیشتر گردد، ابعاد نانو ذرات کوچکتر و شدت فوتولومینسانس در آن افزایش می یابد و در نتیجه قله ی شدت فوتولومینسانس در جهت طول موجهای کوتاه تر با انرژی بیشتر پیش می رود.[۲۰]

سیلیکان متخلخل در محدوده ی نور مرئی،UV از لحاظ اپتیکی از خود عکس العمل منعکس می کند. البته با افزایش تخلخل در سطح سیلیکان به دلیل افزایش ارتفاع حفره ها انعکاس آینه ای از سطح سیلیکان کاهش می یابد که در سیلیکان به سبب داشتن سطح آینه ای این انعکاس بسیار بیشتر از نوع متخلخل آن است.[۲۱] ضریب انعکاس آینه ای از رابطه زیربدست می آوریم:

$$R_s = R_۰ \exp\left(\frac{-(۴\pi\sigma\cos\theta)^۲}{\lambda^۲}\right)$$

پدیده های جذب و عبور بسیار کمتر از پدیده ی pl می باشد و دلیل آن را می توان مشکل بودن محاسبه ی ضریب شکست سیلیکون متخلخل دانست. [۲۳] ,[۲۲]

۱-۶-کاربردهای سیلیکان متخلخل

سیلیکان متخلخل یک ماده ی مناسب برای ساخت چند لایه ها می باشد. زیرا ضریب شکست و ضخامت لایه های آن با تغییر پارامترهایی که در آندیزاسیون صورت می گیرد تغییر می کند.[۲۴] در نتیجه ی از این خاصیت که سیلیکان متخلخل از خود نشان می دهد می توان در ساخت قطعاتی که بازتابنده ی براگ استفاده نمود. بازتابنده های براگ توزیعی ، چند لایه های دی الکتریکی هستند که در اثر تداخل نور بازتابی به وسیله ی سطوح مشترک چندین دی الکتریک صورت می گیرد. بطور مثال وقتی یک فیلم تک لایه داریم پرتو بازتاب شده با دو پرتو بازتابی از هوا و زیر لایه تداخل خواهد داشت. می توان با یک روش درست ضخامت و مقدار ضریب شکست نور بازتابی از هر لایه را محاسبه کرد. گونه های متفاوتی از بازتابنده های براگ به وسیله ی سیلیکان متخلخل ایجاد می شود.[۲۵] بازتابنده های براگ در فیلترها ، لیزرها، موجبرها و همینطور در سنسورها برای قطبش نور استفاده می شوند. با توجه به آنچه در قبل گفته شد از سیلیکان متخلخل می توان برای حسگری در ناحیه ی قرمز طیف الکترومغناطیس استفاده کرد فیلترهای حساس به رنگ آبی از اکسیداسیون سیلیکان متخلخل به دست می آید.[۲۶] در نتیجه از سیلیکان متخلخل میتوان آشکارسازهای p-n برای گسیل نور مکمل ساخت. آشکارسازهای نوری وسایلی هستند که سیگنالهای نوری را به سیگنالهای الکتریکی تبدیل می کند. به طور مثال می توان سنسورهای مادون قرمز ، فیبر نوری درمخابرات و.... را نام برد. قطعاتی که برای این کاربرد استفاده می شوند، باید دارای حساسیت بالا در طول موجهای مورد نظر در آن کاربرد، پاسخ دهی سریع، نویز کم باشند.[۲۷] آشکارسازهای ساخته شده از سیلیکان متخلخل زمان پاسخ کمی در حدود ۲ نانو ثانیه و حساسیتی بیشتر از ۰/۷آمپر بر وات در ۵۰۰ نانو متر دارند. بازدهی این قطعات بالاتر از ۹۷٪ است.[۲۸] از مزایای آن نیز نویز کم و در حدود $(W\ Hz^{\frac{1}{2}})$ ۶×۱۰^{-۱۳} می باشد.[۲۹] و از شبکه های بسیار بزرگی که متشکل از سیلیکان متخلخل است، به عنوان فیلترهایی برای انتخاب طول موجهای گوناگون استفاده می شود. و همچنین از آنها در ساخت آشکارسازهایی برای حس کردن و تشخیص دادن رنگ نیز استفاده می شود.[۳۰] از آنجا که سطح سیلیکان متخلخل نسبت به حجمش بزرگتر است پس بهتر می تواند امواج نور را در خود حبس نماید. [۲۵] در نتیجه می توان از آن به عنوان یک لایه ی که از آن بازتاب صورت نمی گیرد، آن را مناسب برای ساخت سلولهای خورشیدی دانست. [۱۵] البته این نکته حائز اهمیت است که پوششی از سیلیکان متخلخل که خاصیت ضد بازتابی دارد با افزایش چگالی جریان در فرآیند

آندی سازی تا آستانه ی صیقلی شدن پیش می رود.[۳۱] از آنجا که سیلیکان متخلخل نوع p رسانایی گرمایی پایینی دارد در نتیجه برای زیر لایه ی خود می تواند نقش عایق داشته باشد. به همین خاطر می توان از سیلیکان متخلخل به عنوان غشایی مستقل و با جهت گیری بلوری غیر همسانگرد در روی زیر لایه استفاده کرد. که این خاصیت از سیلیکان متخلخلها سبب استفاده آنها در ساخت میکرو ماشین ها می شود. میکرو ماشینها قطعاتی هستند که که در ساخت دستگاهای مکانیکی در اندازه ی کوچک به همراه قطعات میکروالکترونیک دخیل اند. میکرو ماشینها شامل موتورها، سنسورهای حرارتی UV و IR، جریانهای شاره و گاز هستند.[۳۲] و همانطور که گفتیم از سیلیکان متخلخل در ساخت بازتابنده های براگ استفاده می شود و این خاصیت سیلیکان آن را در زمره ی موادی قرار می دهد که برای ساخت میکرو حفره ها و صافیهای روگیت مفیدند. میکروحفره ها یا صافی فابری – پرو شامل دو بازتابنده ی براگ توزیعی موازی هستند که توسط لایه ای که ضریب شکستش می تواند با ضریب شکست یکی از لایه های بازتابنده ی براگ یکسان باشد از هم جدا شود. به علت اینکه در صافی روگیت ضریب شکست به طور سینوسی و پیوسته در عمق تغییر میکند به ماده ای با لایه های که هر کدام ضریب شکست متفاوت دارند، نیاز دارد که سیلیکان متخلخل برای ساخت این صافی مفید است چون دارای این خاصیت می باشد. همچنین از آن در ساخت موجبر ها، آینه های همه جهتی، حسگرها استفاده می شود. آینه ها ی همه سویی چند لایه هایی هستند می توانند نور را در هر جهت تابشی که صورت گرفته است و در هر محدوده ی طول موج قطبیده شده بازتاب کنند. گروه لروندل گروهی بودند که توانستند این نوع از آینه ها را از سیلیکان متخلخل بسازند.[۳۳] در دهه ی هشتاد از برای اولین بار از سیلیکان متخلخل به عنوان ماده ای برای جدا کردن مدار های مجتمع(IC) استفاده شد.[۱۵] مزیت ایجاد یک ماده ی جدا کننده در IC ها هزینه ی کم، سرعت بالا، مصرف کمتر، توان فشرده سازی بسیار و کاهش تعداد مراحل ساخت بوده است. سیلیکان متخلخل به سبب پیوندی که با زیر لایه ی سیلیکانی خود دارد ساختاری را تشکیل می دهد که مناسب برای ساخت حسگر گازی و رطوبتی است.[۳۵] سیلیکان متخلخل به طور فزاینده ای برای تولید سنسورهای گازی چند گانه استفاده می گردد. شدت فوتولومینسانس و هدایت الکتریکی آن به خواص محیطی مانند اندازه حرکت دو قطبی مولکولهای گاز احاطه شده بستگی مبرهن دارد.[۲۴] سیلیکان متخلخل هرگاه در معرض تفاوتهای شیمیایی قرار می گیرد فوتولومینسانس در آن کاهش می یابد. پیامد منتجه از این مطلب وابستگی فیزیکی کارایی فوتو لومینسانس به گشتاور دو قطبی است که سبب جذب مولکولهای گاز می شود. در ضمن گفتن این نکته حائز اهمیت است که اگر سطح سیلیکان متخلخل با مولکولهای دیگر اشباع شود ثابت دی الکتریک مؤثر و رسانایی لایه های سیلیکان متخلخل تغییر خواهد کرد. هنگامی که رطوبت در سطح سیلیکان متخلخل جذب می

شود با تغییرکردن ثابت دی الکتریک در ظرفیت خازنهایی که متشکل از سیلیکان متخلخل است و یا رسانایی آنها می توان آنها را حسگر خوب رطوبتی دانست. [۳۵]

۱-۷- نحوه ی ساخت سیلیکان متخلخل

ساخت سیلیکان متخلخل شامل فرآیندهای زیر می باشد: ۱. ساخت اولیه ۲. خشک کردن نمونه ها ۳. اصلاحات مورد نیاز بر سطح نمونه ها

سیلیکان متخلخل به دو روش ساخته می شود که آن دو روش عبارتند از :

۱. روش شیمیایی ۲. روش الکترو شیمیایی

۱-۷-۱-روش شیمیایی

ویفر سیلیکونی در محلول الکترولیتی که شامل اسید هیدروفلوریک، اسید نیتریک و آب است برای مدت زمان ۳ تا ۱۵ دقیقه قرار داده می شود. چون در این فرآیند به طور مداوم جای کاتد با آند تغییر می کند ویفر سیلیکانی هم کاتد و هم آند است. این عمل بدون اعمال ولتاژ خارجی و فقط با اعمال نور انجام می شود و باعث به وجود آمدن تخلخل در سطح سیلیکان می گردد.[۳۶] در دسترس بودن موادی که با آن در سطح سیلیکان به این روش خوردگی ایجاد می کنند، نیاز نداشتن به سلول و همچنین جریان برای انجام فرآیند و همینطور لایه های بسیار نازکی که توسط این روش ایجاد می شود از مزیتهایی است که سبب استفاده از این روش می شود. برای اولین بار در سال ۱۹۶۰ فردی به نام آرچر توانست لایه هایی در حدود ۲۵ آنگستروم در سیلیکان ایجاد کند. [۳۵]

۱-۷-۲-روش الکتروشیمیایی

سیلیکان بر اثر قرار گرفتن در محلول اسید هیدروفلوریک و در اثر انحلال شیمیایی که توسط برقراری جریان و یا پتانسیل در محلول صورت میگیرد در این روش متخلخل می گردد. معمولاً در استفاده از این روش از جریان ثابت استفاده می شود زیرا از این طریق می توانیم تخلخل و ضخامت را آسانتر مورد بررسی قرار دهیم و به خوبی هم می توان این روش را با این شرایط تکرار نمود. محلول الکتروشیمیایی و در نتیجه انحلال سیلیکان در یک سلول انجام می شود. اصلی ترین قسمت در این روش متخلخل سازی سلول الکتروشیمیایی است سلولهایی که در این روش مورد استفاده قرار می گیرند چند نوع هستند که عبارتند از:

الف- سلول آندی سازی ساده ب- سلول آندی سازی تک مخزن ج- سلول آندی سازی با مخزن دوگانه