

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : فیزیک

گروه : فیزیک حالت جامد حالت جامد

رساله دکتری

بررسی تجربی میکرو و نانوساختارهای نیمه هادی (ZnO و Si)

به منظور کاربرد در ادوات اپتوالکترونیک

مریم السادات لاجوردی

اساتید راهنما :

آقای دکتر حسین عشقی

آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی

اساتید مشاور:

آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد

آقای دکتر ایرج هادی

بهمن ۱۳۹۴

تقدیم به:

پدر و مادر بزرگوارم، آن دو فرشته ای که از خواسته هایشان گذشتند و خود را سپر بلای مشکلات و ناملایمات کردند تا من به جایگاهی که اکنون در آن ایستاده‌ام برسم.

تقدیم به:

همسر مهربان و تکیه گاه زندگی، که عاشقانه و صادقانه همواره با حمایت های بی دریغش زمینه ساز پیشرفت های من بوده است.

تقدیم به امیر پارسای عزیزم که همواره با صورت خندانش خستگی ها را از من زدوده و وجودش مرا به زندگی امیدوار کرده است.

پسر... لبخند تو تمام تعادل شهر را به هم می ریزد..... تو بخند! من شهر را دوباره می سازم.

تشکر و قدردانی

سپاس خداوند متعال را که توفیق به اتمام رساندن این پایان نامه را نصیب اینجانب کرد. بر خود لازم می‌دانم از آقای دکتر عشقی که در مراحل انجام فاز اول کار از راهنمایی‌های ایشان بهره‌گرفتم تشکر نمایم. از آقای دکتر قاضی که در ادامه پروژه علاوه بر راهنمایی‌های ارزشمند علمی، همواره با انرژی مثبت مشوق اینجانب بودند تشکر و قدردانی می‌نمایم. از خداوند متعال توفیق روز افزون ایشان و خانواده محترمشان را مسئلت دارم. همچنین از جناب آقای دکتر ایزدی فرد که علاوه بر بهره‌گرفتن از مشاوره ارزشمند ایشان در انجام پروژه، با صبر و حوصله وقت زیادی را جهت حل و فصل مشکلات بوجود آمده صرف کردند بسیار سپاسگزارم. از خداوند بزرگ‌ترین‌ها را برای ایشان و خانواده محترمشان خواستارم.

از مدیر عامل و معاونت تحقیقات مرکز ملی علوم و فنون لیزر ایران آقایان دکتر نبوی و دکتر ذبیحی که امکان و اجازه ادامه تحصیل را برای اینجانب فراهم نمودند بسیار سپاسگزارم. از آقای دکتر هادی در مرکز ملی علوم و فنون لیزر ایران که از مشاوره ایشان بهره‌گرفتم تشکر و قدردانی می‌نمایم. از آقای مهندس گودرزی مدیر گروه لیزرهای نیمه هادی مرکز لیزر که در طول انجام پروژه همواره از اینجانب حمایت کردند بسیار سپاسگزارم. سلامتی و موفقیت همه این دوستان را از خداوند خواستارم.

از پدر و مادر عزیزم که همواره با حمایت‌های بی‌دریغشان زمینه‌ساز پیشرفت و موفقیت من در تمام مراحل زندگی بوده‌اند تشکر نموده و از خداوند بزرگ سلامتی و بهروزی آنها را خواستارم. امیدوارم که بتوانم پاسخگوی تمامی این محبت‌ها باشم.

از همسر مهربانم که در طول این مدت عاشقانه و صادقانه مرا همراهی و کمک کرده و علی‌رغم تمامی مشکلات موجود همواره ثابت قدم در کنار من ایستاد، بسیار سپاسگزارم. سلامتی و موفقیت ایشان را از خداوند منان خواستارم و امیدوارم که من نیز بتوانم همراه خوبی برای او باشم.

از پسر مهربان و خوش‌رویم که اکنون هشت سال و نیم دارد بسیار سپاسگزارم که علی‌رغم همه کم و کاستی‌هایی که در زندگی بواسطه تحصیل من در طول چهار و نیم سال گذشته برایش ایجاد شد، همواره لبخند به لب داشت و همواره چشم انتظار بازگشت من از دانشگاه بود. پسر، روی ماهت را می‌بوسم و خداوند بزرگ می‌خواهم که همیشه سالم، صالح و موفق باشی.

بهمن ماه ۱۳۹۴

تعهد نامه

اینجانب مریم السادات لاجوردی دانشجوی دوره دکتری رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی تجربی میکرو و نانوساختارهای نیمه هادی (Si و ZnO) به منظور کاربرد در ادوات اپتوالکترونیک تحت راهنمایی آقایان دکتر حسین عشقی و دکتر محمد ابراهیم قاضی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا یافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده:

در این رساله ابتدا نانوساختارهای یک بعدی سیلیکون و اکسید روی که از گروه مواد نیمرسانا هستند، سنتز و مشخصه‌یابی شدند. سپس میزان پاسخ نوری آشکار ساز نوری فرابنفش با ایجاد پیوندگاه ناهمگون این دو ماده مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. در بخش اول این تحقیق با استفاده از روش مقرون به صرفه سونش شیمیایی به کمک فلزات نانوسیم‌های سیلیکونی ساخته شدند. با تغییر برخی از پارامترهای ساخت مانند زمان سونش، نوع و ضخامت لایه فلزی شامل طلا و نقره، خواص ساختاری و اپتیکی این نانوسیم‌ها مورد تحقیق و بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که نانوسیم‌های ساخته شده با طلا گزینه‌های اپتیکی مناسب‌تری جهت کاربرد در ادوات اپتوالکترونیک هستند. در بخش دوم نانومیله‌های اکسید روی با استفاده از روش شیمیایی آبی گرمایی بر روی شیشه و سیلیکون سنتز شدند. در این قسمت با تغییر ضخامت لایه دانه‌بندی شده به بررسی خواص ساختاری، اپتیکی نانومیله‌های رشد داده شده بر روی سیلیکون پرداخته شد. تغییر ضخامت سبب افزایش طول نانومیله‌ها و بهبود کیفیت بلوری آنها شد. با ایجاد اتصال‌های اهمی مناسب، تأثیر تغییر ضخامت لایه دانه‌بندی بر خواص الکتریکی نانومیله‌های سنتز شده در حالت تاریکی و مقدار پاسخ نوری قطعه تحت تابش نور فرابنفش بررسی گردید. مشخصه‌یابی الکتریکی نمونه‌های تحت تابش، افزایش پاسخ نوری قطعه با افزایش ضخامت لایه دانه‌بندی را نشان داد. در بخش سوم نانومیله‌های اکسید روی بر نانوسیم‌های سیلیکونی با طول‌های متفاوت سنتز و پیوندگاه (n-ZnO/p-SiNWs) ایجاد شد. مشخصه‌یابی ساختاری این پیوندگاه به ازای طول‌های مختلف نشان داد که با افزایش طول نانوسیم‌های سیلیکونی، طول نانومیله‌های اکسید روی کاهش یافته است. مشخصه‌یابی الکتریکی در حالت تاریکی نشان داد که با افزایش طول نانوسیم‌ها، میزان جریان خروجی افزایش یافته است. در نهایت میزان پاسخ نوری نمونه‌ها تحت تابش نور فرابنفش برای طول‌های مختلف نانو سیم‌های سیلیکونی ارزیابی شدند. نتایج نشان داد که افزایش این طول سبب کاهش پاسخ نوری نمونه‌ها در بایاس وارون شده است.

کلمات کلیدی: نانوسیم سیلیکونی، نانومیله اکسید روی، مشخصه‌یابی ساختاری و اپتیکی، مشخصه‌یابی الکتریکی در تاریکی و تحت تابش نور فرابنفش

لیست مقالات چاپ شده:

مقالات ISI:

- Structural and Optical Properties of Silicon Nanowires Synthesized by Metal-Assisted Chemical Etching: M. Lajvardi, H. Eshghi, M. E. Ghazi, M. Izadifard, A. Goodarzi **material science in semiconductor processing 40 (2015) 556-563.**
- Effects of silver and gold catalytic activities on the structural and optical properties of silicon nanowires : M. Lajvardi, H. Eshghi, M. Izadifard, M. E. Ghazi, A. Goodarzi **Physica E 75(2016) 136-143.**

مقالات ارائه شده در کنفرانس:

- Morphology and Photoluminescence of Silicon Nanowires Prepared by Metal Assisted Chemical Etching: **Proceedings of the 5th International Conference on Nanostructures (ICNS5) 6-9 March 2014, Kish Island, Iran**
- بررسی تأثیر نوع آرایش ویفر سیلیکونی بر رشد نانوسیم های سیلیکونی : سومین کنفرانس رشد بلور ایران، سمنان، اردیبهشت ۹۳

فصل اول: مروری بر مفاهیم.....	۱
۱-۱- خواص نانو مواد و انواع نانو ساختارها.....	۲
۲-۱- رویکردهای ساخت نانو مواد.....	۵
۱-۲-۱- نانوسیمها.....	۶
۳-۱- مواد نیم رسانا.....	۶
۴-۱- پیوندگاه p-n.....	۷
۵-۱- ادوات نوری.....	۱۲
۵-۱-۱- آشکارساز نوری.....	۱۲
۱-۵-۱- فوتورسانایی.....	۱۳
۲-۱-۵-۱- پارامترهای مشخصه آشکارساز نوری.....	۱۴
۲-۵-۱- فوتودیودهای پیوندی.....	۱۶
۱-۲-۵-۱- فوتودیودهای n-p.....	۱۶
۲-۲-۵-۱- فوتودیودهای n-i-p.....	۱۷
۳-۲-۵-۱- فوتودیودهای پیوندگاه ناهمگون.....	۱۷
۶-۱- ساخت و مشخصه یابی نانوسیمهای سیلیکونی و کاربرد آنها در ادوات.....	۱۸
۱-۶-۱- معرفی ماده.....	۱۸
۲-۶-۱- ساخت نانوسیمهای سیلیکونی.....	۱۹
۱-۲-۶-۱- روش رشد بخار-مایع-جامد نانو سیمهای سیلیکونی (رویگرد از پایین به بالا).....	۱۹
۲-۲-۶-۱- سونش شیمیایی به کمک فلزات (رویگرد از بالا به پایین).....	۲۳
۱-۲-۶-۱- مکانیزم سونش.....	۲۴
۲-۲-۶-۱- پارامترهای موثر بر فرآیند سونش شیمیایی به کمک فلزات.....	۲۶
۳-۲-۶-۱- روش قالبی سونش شیمیایی به کمک فلزات.....	۲۹
۳-۶-۱- خواص اپتیکی نانوسیمهای سیلیکونی.....	۳۰
۴-۶-۱- کاربرد نانوسیمهای سیلیکونی.....	۳۳

۳۳	۱-۴-۶-۱ سلول‌های خورشیدی.....
۳۴	۲-۴-۶-۱ آشکارساز نوری.....
۳۵	۷-۱ سنتز و مشخصه‌یابی نانو ساختارهای اکسید روی و کاربرد آنها.....
۳۵	۱-۷-۱ معرفی ماده.....
۳۶	۲-۷-۱ نانو ساختارهای یک بعدی اکسید روی.....
۳۷	۱-۲-۷-۱ روش‌های سنتز نانو ساختارهای اکسید روی.....
۳۹	۳-۷-۱ خواص اپتیکی نانو ساختارهای یک بعدی اکسید روی.....
۴۰	۴-۷-۱ کاربرد نانو ساختارهای اکسید روی در ادوات اپتوالکترونیک.....
۴۵	فصل دوم: روش‌های ساخت و مشخصه‌یابی نمونه‌ها.....
۴۶	۱-۲ مقدمه.....
۴۷	۲-۲ ساخت نانوسیم‌های سیلیکونی (SiNWs).....
۴۹	۱-۲-۲ گروه اول: لایه نشانی شیمیایی نقره بر روی سیلیکون.....
۵۰	۲-۲-۲ گروه دوم: تغییر ضخامت لایه نقره و زمان سونش.....
۵۰	۳-۲-۲ گروه سوم: تغییر ضخامت لایه طلا و زمان سونش.....
۵۱	۴-۲-۲ گروه چهارم: تغییر نوع آرایش.....
۵۱	۳-۲ سنتز نانومیله‌های اکسید روی بر ویفر سیلیکونی.....
۵۲	۱-۳-۲ دانه بندی زیر لایه به روش لایه‌نشانی چرخشی.....
۵۲	۲-۳-۲ رشد نانومیله‌های اکسید روی به روش آبی گرمایی.....
۵۳	۳-۳-۲ ایجاد اتصالات اهمی.....
۵۳	۴-۳-۲ بررسی اثر زیر لایه و ضخامت لایه دانه‌بندی شده.....
۵۴	۴-۲ سنتز نانومیله‌های اکسید روی بر نانوسیم‌های سیلیکونی.....
۵۴	۱-۴-۲ بررسی اثر دانه بندی زیر لایه و تغییر طول نانوسیم‌های سیلیکونی.....
۵۵	۵-۲ روش‌های مشخصه‌یابی.....
۵۵	۱-۵-۲ مطالعه سطح.....
۵۶	۲-۵-۲ مطالعه ساختاری.....
۵۶	۳-۵-۲ مطالعه اپتیکی.....

۵۶ ۱-۳-۵-۲ طیف سنجی بازتابی
۵۸ ۲-۳-۵-۲ طیف سنجی فوتولومینسانس
۶۰ ۴-۵-۲ مطالعه ارتعاشی
۶۰ ۱-۴-۵-۲ طیف سنجی رامان
۶۲ ۲-۴-۵-۲ طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ
۶۳ فصل سوم: ساخت نانوسیم‌های سیلیکونی و روش‌های مشخصه‌یابی
۶۴ ۱-۳-۱ مقدمه
۶۵ ۲-۳ بررسی تأثیر لایه نشانی شیمیایی فلز نقره بر مورفولوژی نانوسیم‌های سیلیکونی
۶۶ ۳-۳ بررسی تأثیر ضخامت فلز نقره و زمان سونش محلول
۶۶ ۱-۳-۳ خواص سطحی لایه نازک نقره
۶۸ ۲-۳-۳ بررسی تغییر ضخامت لایه نازک نقره بر مورفولوژی نانوساختارهای سیلیکون
۷۱ ۳-۳-۳ بررسی زمان سونش
۷۱ ۱-۳-۳-۳ مورفولوژی نانوسیم‌های سیلیکونی
۷۵ ۲-۳-۳-۳ خواص ساختاری
۷۷ ۳-۳-۳-۳ خواص اپتیکی
۸۲ ۴-۳-۳-۳ خواص ارتعاشی
۸۵ ۵-۳-۳-۳ اندازه‌گیری طیف فوتولومینسانس
۸۷ ۴-۳ بررسی تأثیر ضخامت فلز طلا و زمان سونش محلول
۸۷ ۱-۴-۳ خواص سطحی لایه نازک طلا
۸۹ ۲-۴-۳ بررسی تغییر ضخامت لایه نازک طلا بر مورفولوژی نانوساختارهای سیلیکون
۹۱ ۳-۴-۳ بررسی زمان سونش
۹۱ ۱-۳-۴-۳ مورفولوژی نانوسیم‌ها
۹۵ ۲-۳-۴-۳ خواص ساختاری
۹۷ ۳-۳-۴-۳ خواص اپتیکی
۹۹ ۴-۳-۴-۳ اندازه‌گیری فوتولومینسانس
۱۰۲ ۵-۳ بررسی تأثیر نوع آرایش ویفر بر مورفولوژی نانوسیم‌ها

فصل چهارم: مطالعه فوتودیود فرابنفش اکسید روی بر پایه سیلیکون و نانوسیم‌های سیلیکونی.....	۱۰۵
۱-۴ مقدمه.....	۱۰۶
۲-۴ بررسی تأثیر نوع زیر لایه بر خواص ساختاری و اپتیکی نانومیله‌ها.....	۱۰۷
۱-۲-۴ مورفولوژی نانومیله‌های اکسید روی.....	۱۰۸
۲-۲-۴ تحلیل مکانیزم رشد نانومیله‌های اکسید روی.....	۱۰۹
۳-۲-۴ خواص ساختاری.....	۱۱۰
۴-۲-۴ خواص اپتیکی.....	۱۱۳
۳-۴ بررسی تأثیر ضخامت لایه دانه‌بندی شده.....	۱۱۵
۱-۳-۴ مورفولوژی نانومیله‌های اکسید روی.....	۱۱۵
۲-۳-۴ خواص ساختاری.....	۱۱۷
۳-۳-۴ خواص اپتیکی.....	۱۱۸
۴-۳-۴ مشخصه‌یابی الکتریکی در تاریکی پیوندگاه ناهمگون نانومیله‌های اکسید روی و سیلیکون.....	۱۲۰
۵-۳-۴ مشخصه‌یابی الکتریکی پیوندگاه n-ZnO-NRs/p-Si تحت تابش نور فرابنفش.....	۱۳۰
۴-۴ پیوندگاه ناهمگون نانومیله‌های اکسید روی بر نانوسیم‌های سیلیکونی.....	۱۳۵
۱-۴-۴ مورفولوژی نانومیله‌های اکسید روی رشد یافته بر نانوسیم‌های سیلیکونی.....	۱۳۵
۲-۴-۴ خواص ساختاری.....	۱۳۸
۳-۴-۴ خواص اپتیکی.....	۱۴۰
۴-۴-۴ مشخصه‌یابی الکتریکی در تاریکی پیوندگاه ناهمگون نانومیله‌های اکسید روی و نانو سیم‌های سیلیکونی.....	۱۴۲
۵-۴-۴ مشخصه‌یابی الکتریکی پیوندگاه n-ZnO-NRs/p-SiNWs تحت تابش نور فرابنفش.....	۱۴۶
جمع‌بندی و نتیجه‌گیری.....	۱۵۱
مراجع.....	۱۵۴

فهرست شکل‌ها:

صفحه:

- شکل (۱-۱): (الف) جامد بلوری یک بعدی، (ب) عدد موج در جامد بلوری یک بعدی، (ج) انرژی الکترونی بر حسب عدد موج، (د) چگالی حالت الکترونی بر حسب انرژی..... ۴
- شکل (۲-۱): نمودار نوار انرژی در حالت تعادل گرمایی..... ۹
- شکل (۳-۱): نمودار نوار انرژی در حالت بایاس مستقیم و مقایسه آن با حالت تعادل گرمایی..... ۱۰
- شکل (۴-۱): نمودار نوار انرژی در حالت بایاس وارون و مقایسه آن با حالت تعادل گرمایی..... ۱۱
- شکل (۵-۱): فرآیندهای گذار ذاتی نوار به نوار و غیر ذاتی میان نوار و تراز ناخالصی در اثر تحریک فوتونی..... ۱۳
- شکل (۶-۱): (الف-۵) مراحل اصلی رشد نانوسیم‌های سیلیکونی با استفاده از روش VLS، (و) نمودار دو فازی دما طلا و سیلیکون برای تشکیل آلیاژ طلا-سیلیکون..... ۲۱
- شکل (۷-۱): طرحواره رشد نانوسیم‌های سیلیکونی (الف) لایه نشانی بخار شیمیایی در دمای بالا، (ب) لایه نشانی بخار شیمیایی در دمای پایین، (ج) روش سنتزی باریکه مولکولی، (د) جوش لیزری..... ۲۳
- شکل (۸-۱): طرحواره مکانیزم پروسه سونش شیمیایی به کمک فلزات در پنج مرحله..... ۲۵
- شکل (۹-۱): مورفولوژی ساختارهای سونش یافته (الف) ذره طلا، (ب) ذره پلاتین..... ۲۸
- شکل (۱۰-۱): (الف) طرحواره ساخت نانوسیم‌های سیلیکونی به روش قالبی و تصویر نمونه ساخته شده با این روش، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانوسیم‌های ساخته شده..... ۳۰
- شکل (۱۱-۱): (الف، ب) تصویر نانوسیم‌های ساخته شده، (ج) بررسی تأثیر تغییر قطر نانوسیم‌ها بر جابجایی قله طیف PL..... ۳۲
- شکل (۱۲-۱): (الف) طرحواره‌ای از سلول خورشیدی بر پایه نانوسیم سیلیکونی بر اساس مدل هسته پوسته، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانوسیم‌ها، (ج) مشخصه‌ی الکتریکی این سلول در تاریکی و نور..... ۳۴
- شکل (۱۳-۱): تصویر میکروسکوپ الکترونی از تنوع مورفولوژی نانو ساختارهای یک بعدی اکسید روی..... ۳۷
- شکل (۱-۲): طرحواره‌ای از بازتاب آینه‌ای و پخشی..... ۵۷
- شکل (۲-۲): (الف) چیدمان تجربی برای اندازه‌گیری بازتاب آینه‌ای، (ب) بازتاب پخشی..... ۵۸
- شکل (۳-۲): فرآیندهای باز ترکیب تابشی (الف) نوار به نوار، (ب) و (ج) نوار ناخالصی، (د) دهنده-پذیرنده..... ۶۰
- شکل (۴-۲): انواع پراکندگی (الف) پراکندگی رایلی، (ب) پراکندگی استوکس، (ج) پراکندگی پاد استوکس..... ۶۱
- شکل (۱-۳): تصاویر FESEM از سطح نمونه (الف) K1، (ب) K2، (ج) K3..... ۶۵

- شکل (۳-۲): تصاویر AFM از لایه نازک نقره با ضخامت های (الف) ۶nm، (ب) ۱۰nm، (ج) ۱۵nm بر روی سیلیکون.....۶۷
- شکل (۳-۳): تصاویر FESEM لایه نازک نقره با ضخامت های (الف) ۶nm، (ب) ۱۰nm، (ج) ۱۵nm بر روی سیلیکون.....۶۸
- شکل (۳-۴): طرحواره ای از مکانیزم تشکیل نانوسیم‌های سیلیکونی.....۷۰
- شکل (۳-۵): تصاویر FESEM از نانوساختارهای سیلیکون سونش یافته برای نمونه‌های (الف) A، (ب) B، (ج) C.....۷۱
- شکل (۳-۶): تصویر FESEM از سطح (ستون سمت چپ) و سطح مقطع (ستون سمت راست) از نانوسیم‌های ساخته شده در زمان‌های سونش مختلف (الف) B20، (ج) B40، (ن) B60 و (ه) B80.....۷۲
- شکل (۳-۷): تصویر FESEM از سطح مقطع نمونه‌ها (الف) B20، (ب) B40 در مقیاس ۵۰۰nm، (ج) B60 در مقیاس ۲۰۰nm.....۷۳
- شکل (۳-۸): تصویر FESEM از سطح نمونه B80 در بیشینه تضاد برای محاسبه نسبت پراش شدگی.....۷۴
- شکل (۳-۹): طرح‌های پراش اشعه X (الف) ویفر سیلیکونی، (ب-د) نانوسیم‌های سیلیکونی تهیه شده در زمان‌های سونش مختلف.....۷۶
- شکل (۳-۱۰): طیف بازتاب کلی، پخشی و آینه‌ای از سطح ویفر سیلیکونی.....۷۷
- شکل (۳-۱۱): (الف) طیف بازتاب کلی نمونه‌های B20، B60، B80، (ب) محل تلاقی نمودارهای بازتاب.....۷۹
- شکل (۳-۱۲): طیف‌های بازتاب پخشی و آینه‌ای نانوسیم‌ها (الف) منطقه جذب، (ب) منطقه عبور.....۸۰
- شکل (۳-۱۳): تغییرات ضریب شکست نمونه‌های B20، B80 بر حسب طول نانوسیم‌ها.....۸۱
- شکل (۳-۱۴): طیف رامان سیلیکون نوع p با جهت‌گیری (۱۰۰).....۸۳
- شکل (۳-۱۵): طیف‌های رامان نمونه‌های B20، B40، B60 و B80.....۸۴
- شکل (۳-۱۶): طیف‌های فوتولومینسانس نمونه‌های B60 و B80.....۸۶
- شکل (۳-۱۷): تصاویر AFM لایه‌های نازک طلا با ضخامت‌های (الف) ۶nm، (ب) ۱۰nm، (ج) ۱۵nm بر روی سیلیکون.....۸۸
- شکل (۳-۱۸): تصاویر FESEM لایه‌های نازک طلا با ضخامت های (الف) ۶nm، (ب) ۱۰nm، (ج) ۱۵nm.....۸۹

- شکل (۳-۱۹): تصاویر FESEM از نانو ساختارهای سیلیکون سونش یافته برای ضخامت‌های مختلف طلا (الف) D، (ب) E، (ج) F..... ۹۰
- شکل (۳-۲۰): تصاویر FESEM از سطح (ستون سمت چپ) و سطح مقطع (ستون سمت راست) از نانوسیم‌های ساخته شده در زمان‌های مختلف (الف، ب) E20، (ج، د) E40، (ن، و) E60، (ه، ی) E80..... ۹۲
- شکل (۳-۲۱): تصاویر FESEM سطح مقطع نانوسیم‌ها با بزرگنمایی زیاد (الف) E40، (ب) E60، (ج) E80..... ۹۳
- شکل (۳-۲۲): تغییرات طول نانوسیم‌های ساخته شده با طلا و نقره بر حسب زمان سونش..... ۹۳
- شکل (۳-۲۳): (الف) مقایسه‌ی پتانسیل شیمیایی بین سیلیکون و اکسید کننده‌های مختلف، (ب) مقایسه‌ی ترازهای الکترونی سیلیکون و پنج فلز مختلف..... ۹۵
- شکل (۳-۲۴): الگوهای پراش پرتو X برای نانوسیم‌های ساخته شده با طلا در زمان‌های مختلف سونش..... ۹۶
- شکل (۳-۲۵): (الف) طیف بازتاب کلی، آینه‌ای و پخشی (ب) در منطقه جذب، (ج) عبور برای نمونه‌های B80 و E8..... ۹۸
- شکل (۳-۲۶): طیف‌های فوتولومینسانس مربوط به نمونه‌های E20، E60 و E80..... ۹۹
- شکل (۳-۲۷): (الف) طیف‌های فوتولومینسانس نمونه‌های E60 و B60، (ب) تغییرات شدت PL بر حسب زمان..... ۱۰۰
- شکل (۳-۲۸): (الف) طیف PL (ب) طیف FTIR نمونه E60 بلافاصله بعد از رشد و بعد از ۴ ماه نگهداری..... ۱۰۱
- شکل (۳-۲۹): تصاویر FESEM از نانوسیم‌های سیلیکونی بر روی ویفر نوع n (الف) ۲۰ min، (ب) ۴۰ min..... ۱۰۲
- شکل (۳-۳۰): طیف FTIR نانوسیم‌های تشکیل شده بر روی دو ویفر n و p در زمان سونش ۴۰ min..... ۱۰۳
- شکل (۴-۱): تصاویر FESEM نانومیله‌های اکسید روی بر روی زیر لایه‌های (الف) شیشه‌ای، (ب) سیلیکونی..... ۱۰۸
- شکل (۴-۲): (الف): مکانیزم رشد نانومیله‌ها و نمایش اتصال HMT بر روی رویه‌های غیر قطبی و امکان رشد بر روی رویه قطبی، (ب) طرحواره‌ای از تأثیر لایه دانه‌بندی جهت رشد نانومیله‌ها..... ۱۱۰
- شکل (۴-۳): الگوی پراش پرتو ایکس نانومیله‌های رشد یافته بر لایه دانه‌بندی پخت داده نشده..... ۱۱۱
- شکل (۴-۴): الگوی پراش پرتو ایکس نانومیله‌های اکسید روی رشد یافته بر زیر لایه‌های شیشه و سیلیکون..... ۱۱۲
- شکل (۴-۵): طیف PL برای نمونه S0 و S2..... ۱۱۴
- شکل (۴-۶): تصاویر SEM از لایه دانه‌بندی اکسید روی بر ویفر سیلیکونی (الف) S1، (ب) S2..... ۱۱۵
- شکل (۴-۷): تصاویر SEM از سطح و سطح مقطع نانومیله‌ها (الف و ج) S1، (ب و د) S2..... ۱۱۶
- شکل (۴-۸): الگوهای پراش پرتو برای نانومیله‌ها با ضخامت لایه دانه‌بندی متفاوت..... ۱۱۷
- شکل (۴-۹): (الف) طیف‌های بازتاب، (ب) نمودارهای کولکلا-مانک جهت برآورد گاف انرژی نمونه‌های S1 و S2..... ۱۲۰

- شکل (۴-۱۰): (الف) طرحواره پیوندگاه n-ZnO-NRs/p-Si، (ب) ساختار نواری این پیوندگاه..... ۱۲۱
- شکل (۴-۱۱): منحنی‌های تغییرات جریان بر حسب ولتاژ در حالت (الف) خطی، (ب) نیمه لگاریتمی..... ۱۲۲
- شکل (۴-۱۲): نمودار جریان ولتاژ و نمودار برازش شده بر آنها در بایاس وارون برای نمونه‌های S1 و S2..... ۱۲۳
- شکل (۴-۱۳): نمودارهای جریان ولتاژ و نمودارهای برازش شده برای S1 (الف) ولتاژهای کمتر از ۲۷، (ب) بیشتر از ۲۷..... ۱۲۵
- شکل (۴-۱۴): نمودارهای تغییرات مقاومت پیوندگاه بر حسب ولتاژ برای نمونه‌های S1 و S2..... ۱۲۷
- شکل (۴-۱۵): نمودارهای تغییرات $F(V)$ بر حسب V برای پیوندگاه ناهمگون (n-ZnO-NRs/p-Si)..... ۱۲۸
- شکل (۴-۱۶): نمودارهای ظرفیت بر حسب ولتاژ برای دو نمونه S1 و S2، (ب) نمودارهای C^{-2} بر حسب ولتاژ..... ۱۲۹
- شکل (۴-۱۷): نمودارهای تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای پیوندگاه n-ZnO-NRs/p-Si در تاریکی و با تابش نور..... ۱۳۰
- شکل (۴-۱۸): نمودار تغییرات جریان بر حسب زمان تحت تابش نور فرابنفش در بایاس ۵V-..... ۱۳۲
- شکل (۴-۱۹): طرحواره فرآیند جذب و دفع فوتونی اکسیژن..... ۱۳۴
- شکل (۴-۲۰): تصویر SEM نانومیله اکسید روی رشد یافته بر نانوسیم سیلیکونی بدون دانه بندی (S3)..... ۱۳۶
- شکل (۴-۲۱): تصاویر SEM از سطح و سطح مقطع ZnONRs رشد یافته بر زیر لایه دانه‌بندی شده SiNWs (الف) و (ب) با زمان سونش ۵ min (S4)، (ج و د) با زمان سونش ۲۰ min (S5)..... ۱۳۷
- شکل (۴-۲۲): الگوهای XRD نانومیله‌های رشد یافته بر نانوسیم‌های سیلیکونی برای نمونه S3، S4 و S5..... ۱۳۸
- شکل (۴-۲۳): طیف‌های بازتاب (الف) نمونه S4 و S5 در بازه ۱۸۰۰-۳۰۰ nm (ب) S2، S4 و S5 در بازه ۸۰۰-۳۰۰ nm..... ۱۴۰
- شکل (۴-۲۴): نمودار تغییرات تابع کوبلکا-مانک بر حسب انرژی، برآورد گاف انرژی (الف) سیلیکون، (ب) اکسید روی..... ۱۴۱
- شکل (۴-۲۵): طیف‌های فوتولومینسانس ZnO-NRs رشد یافته روی نانوسیم‌های سیلیکونی S4 و S5 و سیلیکون S2..... ۱۴۲
- شکل (۴-۲۶): تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای پیوندگاه (S2) n-ZnO-NRs/p-Si و پیوندگاه n-ZnO-NRs/p-SiNWs (S4 و S5)..... ۱۴۳

- شکل (۴-۲۷): نمودارهای جریان ولتاژ و نمودارهای برازش شده ب برای S4 (الف) ولتاژهای کمتر ۱/۵V، (ب) بیشتر ۱/۵V..... ۱۴۴
- شکل (۴-۲۸): نمودار جریان ولتاژ و نمودار برازش شده برآنها برای S5 (الف) ولتاژهای کمتر از ۱V، (ب) بیشتر از ۱V..... ۱۴۵
- شکل (۴-۲۹): نمودار تغییرات مقاومت بر حسب ولتاژ برای S4 و S5..... ۱۴۶
- شکل (۴-۳۰): تغییرات جریان بر حسب ولتاژ نمونه‌های S4 و S5 تحت تابش و در تاریکی..... ۱۴۷
- شکل (۴-۳۱): تغییرات جریان بر حسب ولتاژ نمونه‌های S4 و S5 تحت تابش و در تاریکی در بازه ولتاژ محدود شده..... ۱۴۷
- شکل (۴-۳۲): تغییرات جریان نوری بر حسب ولتاژ برای ZnO-NRs رشد یافته بر سیلیکون و نانوسیم سیلیکونی (الف): در حالت بایاس مستقیم، (ب) در حالت بایاس وارون..... ۱۴۸
- شکل (۴-۳۳): منحنی تغییرات جریان بر حسب زمان برای نمونه‌های S4 و S5 در بایاس وارون ۵V-..... ۱۵۰

فهرست جدول‌ها

صفحه

- جدول (۱-۱): تأثیر جهتگیری، نوع و میزان آرایش بر طول و جهت نانو سیم‌های ساخته شده..... ۲۹
- جدول (۲-۱): مروری بر پارامترهای مشخصه آشکارسازهای نوری فرابنفش پیوندگاه ناهمگون ZnO/p Si..... ۴۲
- جدول (۳-۱): مقایسه پارامترهای الکتریکی پیوندگاه ناهمگون اکسید روی بر پایه‌ی سیلیکون و نانوسیم سیلیکون..... ۴۳
- جدول (۱-۲): استفاده از روش شیمیایی جهت لایه نشانی نقره و نام گذاری نمونه‌ها..... ۴۹
- جدول (۲-۲): تغییر ضخامت لایه نقره و زمان سونش محلول و نام گذاری نمونه‌ها..... ۵۰
- جدول (۳-۲): تغییر ضخامت لایه طلا و زمان سونش محلول و نام گذاری نمونه‌ها..... ۵۰
- جدول (۴-۲): نام گذاری نمونه‌ها برای بررسی تأثیر زیر لایه و ضخامت لایه دانه‌بندی شده..... ۵۳
- جدول (۵-۲): نام گذاری نمونه‌ها برای بررسی تغییر طول نانوسیم‌های سیلیکونی..... ۵۴
- جدول (۶-۲): دستگاه‌های مورد استفاده..... ۶۲
- جدول (۱-۳): FWHM و مقدار عدم تطابق شبکه برای نانوسیم‌ها در زمان‌های سونش مختلف..... ۷۷
- جدول (۲-۳): اندازه نانوبلورهای سیلیکونی بر اساس جابجایی فرکانس رامان..... ۸۴
- جدول (۳-۳): FWHM و مقدار عدم تطابق شبکه برای نانوسیم‌ها در زمان‌های سونش مختلف..... ۹۶
- جدول (۴-۳): عناصر و درصد اتمی و وزنی تشکیل دهنده نانوسیم‌ها..... ۱۰۳
- جدول (۱-۴): آنالیز داده‌های الگوی پراش برای نمونه S0 و S2..... ۱۱۳
- جدول (۲-۴): خواص ساختاری نانومیله‌های اکسید روی با ضخامت متفاوت دانه..... ۱۱۸
- جدول (۳-۴): پارامترهای الکتریکی محاسبه شده برای نمونه‌های S1 و S2..... ۱۲۷
- جدول (۴-۴): مشخصات هندسی نانومیله‌های اکسید روی رشد یافته بر سیلیکون و نانوسیم سیلیکونی..... ۱۳۷
- جدول (۵-۴): ضریب بافت محاسبه شده برای راستاهای بلوری مختلف نانومیله‌های اکسید روی بر نانوسیم..... ۱۳۹
- جدول (۶-۴): ثابت‌های شبکه و ضریب بافت نانومیله‌های رشد یافته بر بر سیلیکون و نانوسیم سیلیکونی..... ۱۳۹
- جدول (۷-۴): پارامترهای الکتریکی محاسبه شده برای S4 و S5..... ۱۴۶

فصل اول

مروری بر مفاهیم

۱-۱) خواص نانو مواد و انواع نانو ساختارها

همبستگی اپتیک و الکترونیک در صنعت اپتوالکترونیک ظهور یافته و قطعات تولید شده بر این اساس در بخش های مختلف زندگی ما نظیر ارتباطات، تجارت الکترونیک، حمل و نقل، سلامت و سرگرمی توسعه زیادی یافته‌اند. احساس نیاز برای استفاده از سیستمهای کم حجم و پر توان و در صورت امکان با بازده بالاتر، تمایل زیادی را به توسعه ادوات اپتوالکترونیکی در مقیاس و اندازه‌های نانومتری ایجاد کرده است. دانش نانو به بیان ساده مطالعه خواص بنیادی ساختارهایی است که ابعاد آنها (حداقل در یک بعد) کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد.

اهمیت نانو ساختارها از این جهت است که این مواد دارای خواصی جدید یا عملکردی بدیع هستند. در اینجا اساس کار در این واقعیت نهفته است که خاصیت یک ماده دارای یک مشخصه یا طول بحرانی^۱ در ارتباط با آن می‌باشد. برای مثال، مقاومت الکتریکی یک ماده ناشی از پراکنده شدن الکترون‌های رسانش آن است که به سبب برخوردهای این الکترون‌ها با اتم‌های مرتعش و ناخالصی‌ها ایجاد می‌شود. این پدیده را با طول پراکندگی^۲ توصیف می‌کنند که عبارت است از مسافتی که یک الکترون قبل از پراکنده شدن طی می‌کند. وقتی که ابعاد ماده با این طول‌های مشخصه قابل مقایسه می‌شوند، خواص فیزیکی و شیمیایی آن تغییر می‌کنند [۱]. تغییر در خواص فیزیکی و شیمیایی نانو ساختارها، اغلب به اندازه و ارتباط نسبت سطح به حجم آنها در مقایسه با حالت حجمی^۳ آن مواد مرتبط است. افزایش نسبت سطح به حجم باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره به رفتار اتم‌های درونی می‌شود. افزایش نسبت سطح به حجم در نانومواد به دلیل اثر افزایش انرژی سطحی ذرات و تغییر فاصله بین اتم‌های آنها، موجب تغییر خواصی نظیر نقطه ذوب، رسانندگی الکتریکی و ... می‌شود [۱]. چنانچه جامد بلوری در راستاهای x, y دارای ابعاد نامتناهی ولی در راستای محور z دارای ضخامتی در حدود چند نانومتر باشد ساختاری دو بعدی حاصل می‌شود که چاه کوانتومی^۴ نامیده می‌شود. در این ساختار

¹ Critical length

² Scattering length

³ Bulk

⁴ Quantum well

الکترون‌ها در صفحه x - y آزادانه حرکت می‌کنند ولی تحرک الکترون‌ها در راستای محور z محدود می‌شود. چگالی حالت‌های^۱ الکترونی در مورد ساختارهای دو بعدی مستقل از انرژی الکترون‌ها می‌باشد. برای جامد بلوری که فقط در راستای x دارای ابعاد نامتناهی بوده و در دو راستای y و z ابعادی در حدود چند نانومتر دارد ساختار یک بعدی به نام سیم کوانتومی^۲ حاصل می‌شود. در این ساختارها، الکترون‌ها آزادانه می‌توانند در راستای x حرکت کنند درحالی‌که حرکت آنها در دو راستای y و z محدود می‌شود. حالت نهایی فرآیند محدود سازی، وضعیتی است که در آن هر سه بعد به محدوده کوچک نانومتر می‌رسند که در این شرایط یک نقطه کوانتومی^۳ خواهیم داشت. واژه کوانتوم به این دلیل با این سه نوع ساختار همراه است که تغییرات در خواص، ناشی از طبیعت کوانتوم مکانیکی مواد در ناحیه فرا کوچک است. در بین محققین تمایل زیادی پیرامون بررسی و مطالعه در مورد ساختارهای یک بعدی به خاطر ویژگی‌های خاص ویژه تابع‌ها و چگالی حالت‌های این سیستم‌ها وجود دارد [۲]. در ساختارهای یک بعدی تابع موج الکترون در دو راستا محدود است و فقط در یک راستا حرکت آزادانه وجود دارد. یک سیم مستطیلی با سطح مقطع L_z و L_y و طول نامتناهی L_x مطابق شکل (۱-۱-الف) در نظر بگیرید. با حل معادله شرودینگر و اعمال شرط مرزی تناوبی، تابع موج این ساختار عبارت است از [۲]:

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{L_x}} e^{ik_x x} g_n(z) g_l(y) \quad (1-1)$$

که در آن توابع g به صورت زیر می‌باشند:

$$g_n(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \cos\left(\frac{n\pi z}{L_z}\right) \quad (2-1)$$

$$g_l(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin\left(\frac{n\pi z}{L_z}\right) \quad (3-1)$$

¹ Density of state

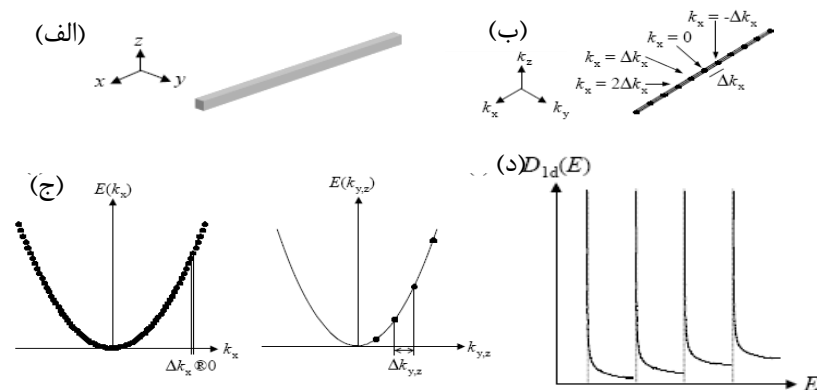
² Quantum wire

³ Quantum dot

n در رابطه (۲-۱) شامل اعداد فرد و در رابطه (۳-۱) شامل اعداد زوج می‌باشد. همچنین بازه تغییرات $-L_z/2 \leq z \leq L_z/2$ است. مشابه همین ویژه توابع برای $g_l(y)$ نیز برقرار است. انرژی الکترونی برای ساختارهای یک بعدی عبارت است از:

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left\{ \left(\frac{n\pi}{L_z} \right)^2 + \left(\frac{l\pi}{L_y} \right)^2 \right\} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} \quad (۴-۱)$$

رابطه بالا نشان می‌دهد که مقادیر عدد موج در راستای y و z به صورت مقادیر گسسته $k_y = \frac{l\pi}{L_y}$ و $k_z = \frac{n\pi}{L_z}$ است. مقادیر مجاز حالت‌های (k_x, k_y, k_z) را مطابق شکل (۱-۱-ب) می‌توان به صورت مجموعه‌ای از خط‌های موازی با محور k_x در نظر گرفت. شکل (۱-۱-ج) تغییرات انرژی بر حسب عدد موج را نشان می‌دهد. در راستای محور k_x نوار انرژی تقریباً پیوسته است در حالیکه در راستای محور k_y و k_z فقط بعضی از مقادیر مجاز انرژی وجود دارد.



شکل (۱-۱): (الف) جامد بلوری یک بعدی، (ب) عدد موج در جامد بلوری یک بعدی، (ج) انرژی الکترونی بر حسب عدد موج، (د) چگالی حالت الکترونی بر حسب انرژی [۳].

چگالی حالت‌های ساختار یک بعدی عبارت است از چگالی حالت‌های مجاز انرژی در بازه مشخص انرژی در واحد طول:

$$D(E) = \sum_{n,l} \frac{2m^{*1/2}}{\pi\hbar} (E - E_{nl})^{-1/2} \quad (۵-۱)$$

بر اساس این رابطه در ساختارهای یک بعدی چگالی حالت‌ها (شکل ۱-۱-د) با $E^{-1/2}$ متناسب است که در نزدیکی لبه نوار دارای تکینگی می‌باشد. کوانتیزه بودن ترازهای انرژی در دو بعد تأثیر مهمی در انتقال بار دارد [۳].

۱-۲ رویکردهای ساخت نانو مواد

در حال حاضر روش‌های گوناگونی برای ساخت نانوساختارها وجود دارد که می‌توان آنها را به دو دسته کلی "از پایین به بالا"^۱ و "از بالا به پایین"^۲ تقسیم بندی نمود. در رویکرد "از بالا به پایین" با ترکیب فرآیندهای مختلف نظیر لایه نشانی، حکاکی، سونش و لیتوگرافی بر روی قطعات بزرگ ماده و کاهش ابعاد آن می‌توان به ساختارهای کوچک و نانومتری رسید. سهم بزرگی از موفقیت و پیشرفت در صنعت نانو الکترونیک مرهون استفاده از این رویکرد بوده است. هر چند که در سال‌های اخیر تلاش زیادی برای رفع محدودیت‌های موجود در لیتوگرافی صورت گرفته است، اما این توسعه و پیشرفت همراه با افزایش هزینه نیز بوده است. با توجه به محدودیت‌های اقتصادی و بعضی مسائل علمی در استفاده از رویکرد "از بالا به پایین"، اخیراً تلاش‌های متعددی برای یافتن تدابیر جدیدی جهت کاهش ابعاد مواد در مقیاس نانومتری صورت گرفته است [۴]. از سوی دیگر، در رویکرد "از پایین به بالا"، همانند آنچه در طبیعت دیده می‌شود، از کنار هم قرار گرفتن اتم‌ها و مولکول‌ها و سازمان دهی آنها، ساختارهای در مقیاس نانو شکل می‌گیرد. از آنجایی که در این رویکرد بررسی خواص نانو مواد در مقیاس اتمی و مولکولی وجود دارد، رویکرد "از پایین به بالا" عمدتاً رویکرد قدرتمندتری نسبت به روش متداول "از بالا به پایین" می‌باشد.

¹ Bottom-up approach

² Top-down approach

۱-۲-۱ نانوسیم‌ها

یکی از مباحث‌های جذاب نانوتکنولوژی در سال‌های اخیر مطالعه پیرامون ساختارهای یک بعدی می‌باشد که نانوسیم‌ها^۱، نانو میله‌ها^۲، نانو لوله‌ها^۳ و نانو نوارها^۴ در این دسته قرار می‌گیرند. واژه‌ی ویسکر-های^۵ فلزی برای اولین بار در گزارشات علمی قرن شانزدهم بکار رفت که دانشمندان آن زمان، آن را مشابه با رشد چمن می‌دانستند [۵]. فرآیند رشد ویسکرهای سیلیکونی برای اولین بار در اواسط دهه‌ی ۱۹۶۰ توسط ونگر و الیس^۶ از آزمایشگاه بل^۷ مطرح شد [۶]. آنها از روش بخار-مایع-جامد^۸ (VLS) برای رشد ویسکرهای سیلیکونی استفاده کردند که در بخش بعد جزئیات این روش توضیح داده شده است. بعدها و در اواسط دهه‌ی ۱۹۹۰ دو گروه تحقیقاتی ژاپنی مطالعاتی را بر روی ویسکرهای نانو بعدی انجام داده و این ساختارها را نانوسیم نامیدند [۷، ۸].

خواص منحصر بفرد نانوسیم‌ها سبب شده است که برای آنها کاربردهای وسیعی در موضوعات تحقیقاتی مختلف مانند ساخت ادوات میکروالکترونیک و مدارهای مجتمع [۹، ۱۰]، فوتونیک [۱۱]، علوم زیستی [۱۲]، حسگرهای بیولوژیکی [۱۳]، سلول‌های خورشیدی [۱۴، ۱۵]، آشکارسازهای نوری [۱۶] و ذخیره انرژی [۱۷] گزارش شود. به واسطه توسعه روش‌های ساخت نانوسیم‌ها، در دهه اخیر راه‌های متنوع تولید نانوسیم‌های نیمرسانا مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته است که از هر دو رویکرد "از پایین به بالا" و "از بالا به پایین" برای تولید آنها نیز استفاده می‌شود.

۱-۳ مواد نیمرسانا

بیشتر مواد نیمرسانا جامدهای بلوری از گروه چهار (IV) جدول تناوبی و یا ترکیب عناصر گروه سه-پنج (III-V) یا دو-شش (II-VI) این جدول هستند. در دمای صفر درجه کلوین، نوار ظرفیت بطور

¹ Nanowires

² Nanorods

³ Nanotubes

⁴ Nanoribbons

⁵ Whiskers

⁶ Wanger and Ellis

⁷ Bell

⁸ Vapor-liquid-solid

کامل توسط الکترون‌ها اشغال و نوار رسانش کاملاً خالی است. در چنین شرایطی رسانایی الکتریکی وجود ندارد. برای ایجاد رسانایی، باید یک پیوند کووالانسی شکسته شود. ارتعاشات گرمایی، میدان الکتریکی و تحریک نوری چنین پیوندهایی را خواهد شکست. وقتی پیوندی شکسته می‌شود، ممکن است الکترون آزاد تولید شود. به همین خاطر تعدادی الکترون قادر خواهند بود از نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل شوند که در نتیجه در نوار ظرفیت حفره‌هایی باقی می‌مانند. فاصله بین انرژی پایین ترین نقطه نوار رسانش و بالاترین نقطه نوار ظرفیت، گاف نواری نامیده می‌شود. چنانچه در گذار الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش علاوه بر تغییر انرژی الکترون، تغییری در اندازه حرکت بلور نیز ایجاد شود، ماده دارای گاف نواری غیر مستقیم است. از طرفی چنانچه در نمودار تغییرات انرژی بر حسب عدد موج، بیشینه انرژی الکترونی ماده در نوار ظرفیت و کمینه در نوار رسانش در اندازه حرکت بلوری یکسان روی دهد این ماده نیمرسانای گاف مستقیم است. در این دسته از مواد انتقال الکترون به راحتی از طریق گسیل یا جذب فوتون امکان پذیر است [۱۸].

نیمرسانایی که با ناخالصی آلایش می‌یابد را نیمرسانای غیر ذاتی می‌نامند که در این مواد سطوح انرژی ناخالصی نیز مطرح می‌شود. چنانچه آلایش سبب افزایش تراکم حامل‌های بار منفی (الکترون) در نیمرسانا شود به نیمرسانای نوع n تبدیل می‌شود و عنصر آلاینده را دهنده^۱ می‌نامند. اگر آلایش حامل‌های بار مثبت (حفره) را در نیمرسانا افزایش دهد به نیمرسانای نوع p تبدیل می‌شود و عنصر آلاینده پذیرنده^۲ است.

۴-۱ پیوندگاه p-n

با بهم پیوستن یک نیمرسانای نوع p و یک نیمرسانای نوع n، پیوندگاه p-n تشکیل می‌شود. مهمترین مشخصه پیوندگاه p-n یکسو کنندگی آن است یعنی اجازه می‌دهد که جریان فقط در یک جهت به سهولت جاری شود. از این پیوندگاه‌ها بطور وسیع در یکسو سازی، کلید زنی و سایر عملیات مدارهای

¹ Donor

² Acceptor

الکتریکی استفاده می‌شود. با تشکیل پیوندگاه شیب بزرگ تراکم حامل در پیوندگاه باعث پخش حامل می‌شود که جریان پخش (نفوذی) را ایجاد می‌کند. از آنجایی که حامل‌های بار متحرک بوده ولی یون-های دهنده و پذیرنده در شبکه نیمرسانا ساکن هستند، ضمن پخش حامل‌ها، بعضی از یون‌های دهنده و پذیرنده در نزدیک پیوندگاه بدون جبران باقی می‌مانند. در نزدیک طرف p- پیوندگاه بار فضایی منفی و نزدیک طرف n- بار فضایی مثبت تشکیل می‌شود و میدان الکتریکی و جریان سوق (رانش) در این ناحیه ایجاد می‌گردد. این ناحیه که تراکم حامل‌های بار در آن به شدت پایین است ناحیه تهی نام دارد. با تشکیل این ناحیه، جریان نفوذ حامل‌ها توسط جریان رانشی کنترل می‌شود. با تشکیل میدان الکتریکی، اختلاف پتانسیل الکتریکی در دو طرف پیوندگاه ایجاد می‌شود که به آن پتانسیل ایجاد شده¹ (V_{bi}) می‌گویند و بزرگی آن به طور کمی به اختلاف ناخالصی میان ناحیه p (N_A) و ناحیه n (N_D) مربوط می‌شود. در حالت تعادل گرمایی (در شرایط پایدار در دمایی معین بدون هیچ تحریک خارجی)، تراکم زیاد حفره در p-، باعث نفوذ حفره‌ها از سمت p به سمت n می‌شود اما این حفره‌ها باید از سد پتانسیل qV_{bi} عبور کنند تا به ناحیه n وارد شوند. بنابراین فقط حفره‌هایی که دارای انرژی بزرگتر از qV_{bi} هستند می‌توانند به ناحیه n نفوذ کنند و مؤلفه نفوذی جریان حفره تشکیل می‌شود. از طرفی حفره‌های اقلیتی که در طرف n قرار دارند در امتداد میدان الکتریکی رانده می‌شوند و جریان منفی حفره را ایجاد می‌کنند که در حالت تعادل این دو جریان با هم برابر ولی در خلاف جهت یکدیگرند. استدلال مشابهی برای الکترون‌ها نیز وجود دارد. شکل (۱-۲) نمودار نوار انرژی در حالت تعادل گرمایی را نشان می‌دهد. بنابراین جریان خالصی که از پیوندگاه جاری می‌شود صفر است.

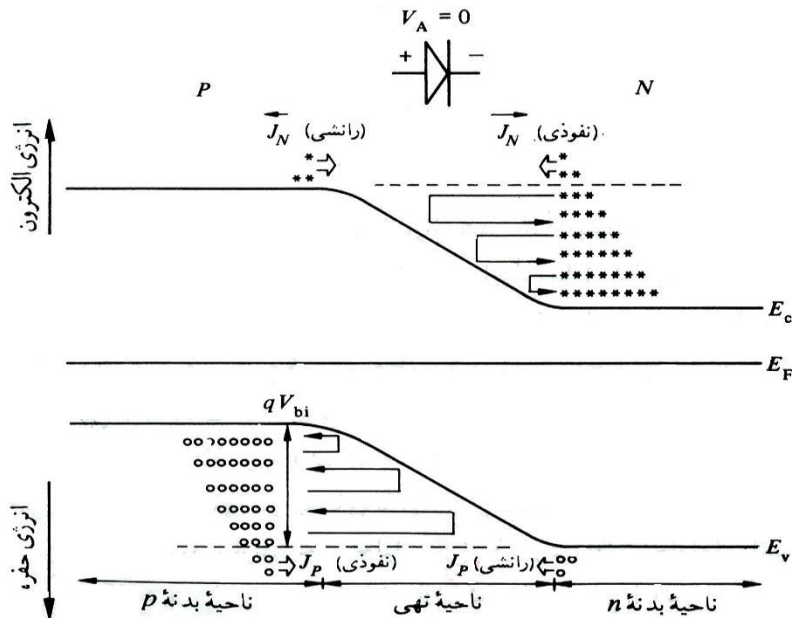
$$J = J_p = J_n = 0 \quad (۶-۱)$$

$$J_p = q\mu_p pE - qD_p \frac{dp}{dx} = 0 \quad (۷-۱)$$

$$J_n = q\mu_n nE - qD_n \frac{dn}{dx} = 0 \quad (۸-۱)$$

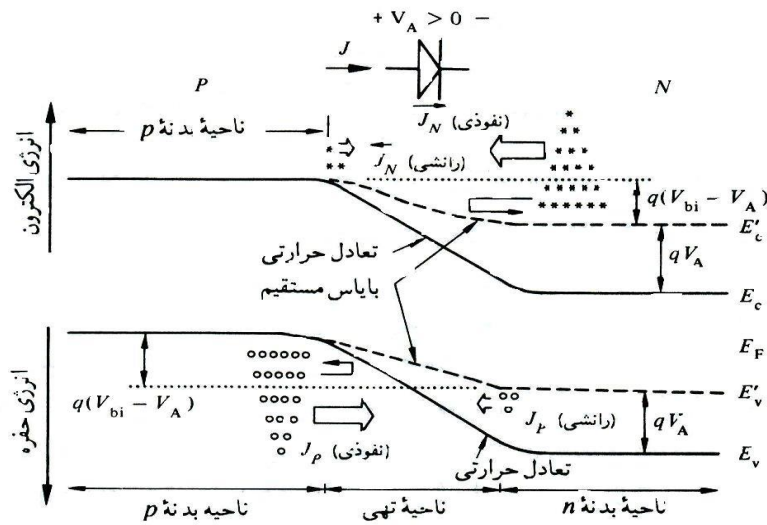
¹ Built-in potential

در این روابط اندیس‌های p و n به ترتیب مربوط به حفره‌ها و الکترون‌ها، μ تحرک پذیری حامل‌ها و $D=KT\mu/q$ می‌باشند. D ضریب پخش و K ثابت بولتزمن است.



شکل (۱-۲): نمودار نوار انرژی در حالت تعادل گرمایی [۱۹].

ولتاژ اعمال شده به پیوندگاه p-n تعادل دقیق بین جریان نفوذ و جریان رانش الکترون‌ها و حفره‌ها را بر هم می‌زند. تحت بایاس مستقیم، با کاهش پتانسیل الکتروستاتیکی در سرتاسر ناحیه تهی، جریان رانشی در مقایسه با جریان نفوذی کاهش می‌یابد. لذا نفوذ حفره‌ای افزایش یافته‌ای از طرف p- به طرف n- و نفوذ الکترونی از طرف n- به طرف p- را خواهیم داشت و بنابراین تزریق حامل‌های اقلیت روی می‌دهد. به این معنی که الکترون‌ها به ناحیه p- و حفره‌ها به ناحیه n- تزریق می‌شوند. به این ترتیب پیوندگاه در بایاس مستقیم زمینه را برای افزایش نمایی جریان‌های نفوذی هموار می‌سازد در حالیکه مؤلفه‌های رانشی جریان در حدود اندازه خود در تعادل حرارتی باقی می‌مانند. اثر اعمال پتانسیل منفی به ناحیه n، بر نمودار نوار انرژی در شکل (۱-۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱): نمودار نوار انرژی در حالت بایاس مستقیم و مقایسه آن با حالت تعادل گرمایی [۱۹].

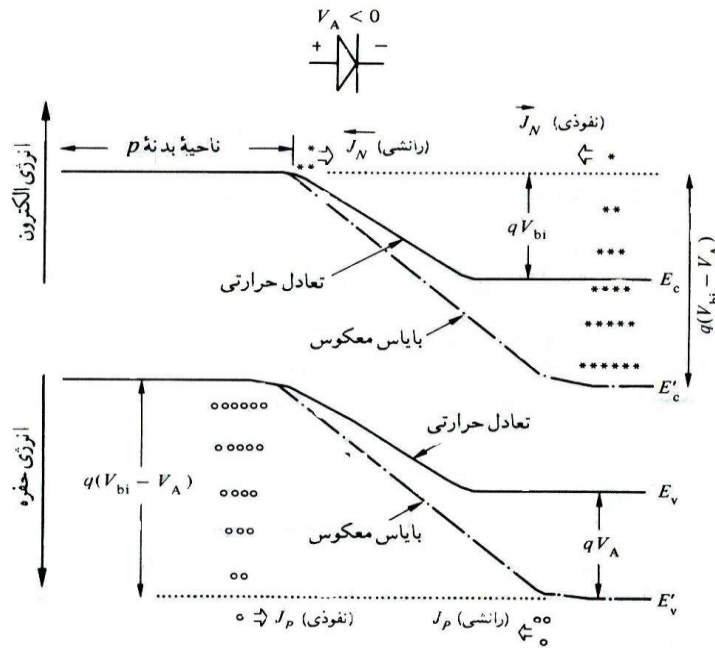
تحت بایاس وارون، ولتاژ اعمال شده، پتانسیل الکتروستاتیکی سرتاسر ناحیه تهی را افزایش می‌دهد. با افزایش ارتفاع سد، الکترون‌هایی که تمایل نفوذ از ناحیه n به p را دارند، نسبت به حالت تعادل، با سد پتانسیل بزرگتری مواجه می‌شوند. در نتیجه، الکترون‌های کمتری می‌توانند از سد عبور کنند که این امر جریان‌های نفوذی را در مقایسه با حالت تعادل به شدت کاهش می‌دهد. در حالیکه جریان‌های رانشی که مستقل از ارتفاع سد هستند به همان اندازه حالت تعادل باقی می‌مانند. بنابراین مقدار جریان مؤثر الکترون‌ها کوچک و منفی است. همین استدلال در مورد حفره‌ها نیز وجود دارد. شکل (۴-۱) اثر بایاس وارون روی نمودار نوار انرژی در مقایسه با تعادل گرمایی و جریان‌های رانشی و نفوذی را نشان می‌دهد. چون دیود بیش از دو پایانه ندارد جریان کل در سراسر دیود مقدار ثابتی بوده و برابر است با:

$$J = J_p(x_n) + J_n(-x_p) = J_s(e^{qV/KT} - 1) \quad (۹-۱)$$

که در آن J_p و J_n چگالی جریان حفره‌ها و الکترون‌ها، x_p و x_n مرز ناحیه تهی و خنثی در طرف n- و p- و J_s چگالی جریان اشباع است.

$$J_s \equiv \frac{qD_p p_{no}}{L_p} + \frac{qD_n n_{po}}{L_n} \quad (۱۰-۱)$$

در رابطه بالا L_n و L_p طول پخش الکترون‌ها و حفره‌ها، n_{po} چگالی الکترون‌های تعادلی در طرف p- و p_{no} چگالی‌های حفره‌های تعادلی در طرف n- هستند. معادله (۹-۱) معادله یک دیود ایده‌آل است.



شکل (۱-۴): نمودار نوار انرژی در حالت بایاس وارون و مقایسه آن با حالت تعادل گرمایی [۱۹].

در بدست آوردن این معادله فرض شده است که در ناحیه تهی جریان تولید و بازترکیب وجود ندارد. همچنین چگالی حامل‌های اقلیت تزریق شده در مقایسه با چگالی حامل‌های اکثریت کوچک هستند. چنانچه این فرض در نظر گرفته نشود رفتار غیر ایده‌آلی در مشخصه جریان-ولتاژ دیود مشاهده می‌شود. مشاهده رفتار غیر ایده‌آلی از دیود در نتیجه ترکیب در ناحیه تهی، تزریق شدید و مقاومت اهمی میان پیوندگاه و اتصال‌های فلزی حاصل می‌شود که در این حالت باید در مشخصه جریان-ولتاژ ضریب ایده‌آل سازی^۱ برای دیود را لحاظ کرد.

¹ Ideal factor

۱-۵ ادوات نوری

ادوات نوری ادواتی هستند که در آنها ذره بنیادی فوتون نقش بزرگی به عهده دارد. این ادوات را معمولاً به چهار گروه تقسیم می‌کنند: دیودهای نور گسیل (LEDs) و لیزرهای دیودی که در آنها انرژی الکتریکی به انرژی نوری تبدیل می‌شود. آشکار سازهای نوری که سیگنال‌های اپتیکی را آشکار کرده و سلول‌های خورشیدی که انرژی نوری را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. در ادامه آشکار سازهای نوری و انواع آن را بررسی خواهیم کرد.

۱-۵-۱ آشکار ساز نوری

آشکار سازهای نوری قطعات اپتوالکترونیکی هستند که سیگنال‌های اپتیکی را آشکار می‌کنند. این آشکار سازها انرژی اپتیکی را جذب نموده و به انرژی الکتریکی، که جریان نوری نامیده می‌شود، تبدیل می‌کنند. عموماً فرآیند آشکار سازی در سه مرحله انجام می‌شود:

۱- جذب فوتون‌های نور فرودی و تولید حامل‌های بار (زوج الکترون-حفره)

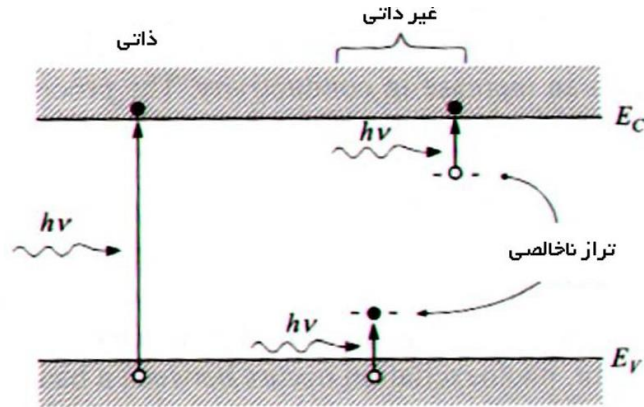
۲- انتقال حامل‌های نوری ایجاد شده در امتداد ناحیه جاذب (ناحیه عبور)

۳- جمع آوری حامل‌ها و تولید جریان نوری که در مدار خارجی جریان می‌یابد.

آشکار سازهای نوری را می‌توان به دو نوع ذاتی و غیر ذاتی دسته بندی کرد. آشکار سازهای ذاتی معمولاً طول موج‌هایی از نور که انرژی آن تقریباً برابر با گاف انرژی نیمرسانا است را آشکار می‌کند. در حالیکه آشکار سازهای غیر ذاتی فوتون‌هایی با انرژی کمتر از گاف انرژی را تشخیص می‌دهند. جذب فوتون در این قطعات با گذار الکترون از ترازهای ناخالصی عمیق به نوار رسانش و یا تولید حفره در نوار ظرفیت بواسطه گذار الکترون از این نوار به ترازهای عمیق روی می‌دهد. این گذارها در شکل (۱-۵) نشان داده شده‌اند. کوچکترین طول موج قابل تشخیص برای قطعه، طول موج قطع نامیده شده و از رابطه زیر تعیین می‌شود [۱۸].

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{1.24}{\Delta E(\text{eV})} (\mu\text{m}) \quad (1-11)$$

که در این رابطه ΔE انرژی گذار میان ترازهای انرژی است. در اغلب موارد انرژی گذار با انرژی گاف نیمرسانا برابر است. اما در مواردی مانند رساننده‌های نوری غیر ذاتی این انرژی، انرژی گذار میان یک تراز ناخالصی و لبه نوار است.



شکل (۵-۱): فرآیندهای گذار ذاتی نوار به نوار و غیر ذاتی میان نوار و تراز ناخالصی در اثر تحریک فوتونی [۱۸].

۱-۱-۵-۱ فوتورسانایی^۱

در این بخش حالت ساده فوتورسانایی در مواد ذاتی را بررسی می‌کنیم. در یک ماده نیمرسانا با الکترون‌ها و حفره‌های آزاد مقدار رسانایی تاریک از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\sigma_{dark} = q(n_0\mu_n + p_0\mu_p) \quad (۱۲-۱)$$

در این رابطه n_0 و p_0 به ترتیب چگالی الکترون، حفره و μ_n و μ_p تحرک‌پذیری آنهاست. در اثر تابش رسانایی ماده σ_{light} افزایش می‌یابد. مقدار افزایش رسانایی $\Delta\sigma$ ، فوتورسانایی نامیده می‌شود:

$$\sigma_{light} = \sigma_{dark} + \Delta\sigma \quad (۱۳-۱)$$

در ادامه برای سادگی مسئله حالتی را که تنها یک نوع حامل آزاد در ماده وجود دارد در نظر می‌گیریم. با این فرض که تحریک نوری علاوه بر چگالی حامل (Δn)، تحرک‌پذیری ($\Delta\mu$) آن را نیز تغییر می‌دهد، در این صورت فوتورسانایی با رابطه زیر داده می‌شود [۲۰]:

$$\Delta\sigma = q\mu_0\Delta n + q(n_0 + \Delta n)\Delta\mu \quad (۱۴-۱)$$

^۱ Photoconductivity

$$\Delta n = G\tau_n \quad (15-1)$$

$$\Delta\sigma = q\mu_0 G\tau_n + nq\Delta\mu \quad (16-1)$$

که در آن G آهنگ تحریک نوری ($m^{-1}s^{-1}$) و τ_n طول عمر الکترون است.

۱-۵-۲ پارامترهای مشخصه آشکارسازهای نوری

عموماً پدیده فوتورسانایی و عملکرد آشکارسازهای نوری با سه کمیت حساسیت نوری^۱، پاسخ طیفی^۲ و سرعت پاسخ توصیف می‌شوند. پاسخ طیفی فوتورسانایی (نمودار فوتورسانایی $\sigma\Delta$ بر حسب انرژی فوتون‌های فرودی ($\hbar\omega$))، میزان جذب فوتون‌های نور در فرآیند تولید حامل‌های آزاد بوسیله جذب اپتیکی ذاتی و یا غیر ذاتی را نشان می‌دهد.

الف: حساسیت نوری

معمولاً حساسیت نوری بر حسب نسبت فوتورسانایی نوری به رسانایی تاریک ($\sigma/\sigma\Delta_0$) تعریف می‌گردد. حساسیت آشکارساز به طول موج‌های مورد نظر از ویژگیهای مهم قطعه است. این کمیت با پارامترهای بازده کوانتومی (داخلی و خارجی)، بهره جریان نوری^۳ و پاسخگویی^۴ سنجیده می‌شود. بازده کوانتومی تعداد زوج الکترون-حفره ایجاد شده به ازاء فوتون‌های فرودی را تعیین می‌کند. در حالت ایده آل بازده کوانتومی برابر واحد است. بازتاب، بازترکیب و جذب ناقص فوتون‌ها در ماده از جمله عواملی هستند که با کاهش جریان نوری بازده کوانتومی را کاهش می‌دهند. از این رو بازده کوانتومی (η) به صورت نسبت تعداد حامل‌های جمع‌آوری شده برای تولید جریان نوری (I_{ph}) به تعداد فوتون‌های فرودی تعریف و محاسبه می‌شود [۲۱].

$$\eta = \frac{I_{ph}}{q} \frac{h\nu}{P_{opt}} \quad (17-1)$$

بازدهی کوانتومی به ضریب جذب ماده و ضخامت ناحیه جاذب بستگی دارد.

¹ Photosensitivity

² Spectral response

³ Photocurrent gain

⁴ Responsivity

بهره جریان نوری (G) معیار دیگر تعیین حساسیت است که به صورت نسبت تعداد الکترون‌های جمع آوری شده به تعداد کل فوتون‌های جذب شده در واحد زمان تعریف می‌گردد [۱۸].

$$G = \frac{I_{ph}}{I_p} = \tau \left(\frac{1}{t_n} + \frac{1}{t_p} \right) \quad (18-1)$$

در این رابطه I_{ph} جریان نوری میان الکترودها، τ طول عمر حامل، t_n و t_p به ترتیب زمان‌های گذار الکترون و حفره است و I_p جریان نوری اولیه است. طبق این رابطه بهره جریان نوری با نسبت طول عمر حامل به زمان گذار برابر است.

معیار سنجش دیگر، پاسخگویی قطعه است که به صورت زیر تعریف می‌شود [۲۱]:

$$R = \frac{I_{ph}}{P_{opt}} = \frac{\eta q}{h\nu} \left(\frac{A}{W} \right) \quad (19-1)$$

که در این رابطه I_{ph} جریان نوری و P_{opt} توان اپتیکی می‌باشد. توان اپتیکی عبارت از تعداد کل فوتون‌های رسیده به سطح در واحد زمان است. همانگونه که مشاهده می‌شود برای افزایش حساسیت آشکارسازهای نوری لازم است که جریان نوری بیشینه شود.

ب: سرعت پاسخ

سرعت پاسخ با معکوس ثابت زمانی افزایش فوتورسانایی به مقدار حالت پایا پس از اعمال تحریک نوری (زمان پاسخ) و ثابت زمانی کاهش فوتورسانایی به مقدار تاریک پس از حذف برانگیختگی نوری (زمان بازگشت^۲) متناسب است. در برخی مقاله‌ها زمان پاسخ (یا بازگشت) مدت زمان افزایش جریان نوری از ۱۰ به ۹۰ درصد (یا کاهش از ۹۰ به ۱۰ درصد) مقدار بیشینه آن پس از تحریک نوری تعریف می‌گردد [۲۲].

در غیاب مراکز به دام اندازنده (تله) ثابت‌های زمانی توسط طول عمر حامل‌های آزاد تعیین می‌شوند. در حضور تله‌ها فرآیندهای وابسته به زمان پر شدن تله‌ها در حین افزایش رسانایی و خالی شدن آنها حین افت ظاهر می‌شوند که سرعت پاسخ را کاهش می‌دهند [۲۰]. حساسیت زیاد به طول موج‌های

¹ Response time

² Reset time

مورد نظر، نوفه^۱ کم، سرعت پاسخ زیاد، ابعاد کوچک، استفاده از جریان و ولتاژهای خارجی کم، هزینه پایین و پایداری زیاد از ویژگی‌های یک آشکارساز نوری مطلوب است.

آشکارسازهای نوری را می‌توان بر اساس ساختار در سه دسته اصلی رساناهای نوری، فوتودیودها و فوتودیودهای بهمنی^۲ تقسیم بندی کرد که در ادامه عملکرد فوتودیودها را بررسی خواهیم کرد.

۱-۵-۲ فوتودیودهای پیوندی

فوتودیودهای پیوندی متداولترین آشکارسازهای نوری هستند که شامل فوتودیودهای n-p، فوتودیودهای n-i-p، فوتودیودهای پیوندگاه ناهمگون^۳ و فوتودیودهای فلز-نیمرسانا^۴ (شاتکی) تشکیل شده‌اند. اغلب فوتودیودهای از نوع ذاتی هستند که در آنها انرژی فوتون های جذب شده با انرژی گاف نواری ماده برابر است.

نحوه عملکرد این دیودها ساده است. دیود معمولاً برای تشخیص طول موج های فرابنفش، مرئی و مادون قرمز نزدیک در شرایط بایاس وارون که لایه تهی کاملاً پهن و جریان تاریک کمی (جریان اشباع معکوس) از قطعه عبور می‌کند، عمل می‌کند. در چنین شرایطی اگرچه امکان جذب کسر قابل ملاحظه‌ای از فوتون ها در ناحیه تهی فراهم شده و ضمن افزایش بازده کوانتومی، ظرفیت قطعه نیز کاهش می‌یابد اما زمان عبور حاملها نیز افزایش می‌یابد. از اینرو ایجاد حالت بهینه میان بازده کوانتومی و سرعت پاسخ ضروری است.

۱-۲-۵-۱ فوتودیودهای n-p

پهنای کم ناحیه تهی در دیودهای n-p سبب می‌شود که بخشی از نور فرودی در خارج از ناحیه تهی جذب گردد. جذب نور در این نواحی بازده کوانتومی را کاهش می‌دهد. همچنین حامل‌های فوتونی

¹ Noise

² Avalanche photodiodes

³ Heterojunction photodiode

⁴ Metal-semiconductor photodiode

ایجاد شده به سمت ناحیه تهی پخش می‌شوند که این سرعت پاسخ قطعه را در مقایسه با دیودهای فوتونی n-i-p کاهش می‌دهد [۱۸].

۱-۵-۲ فوتودیودهای n-i-p

فوتودیودهای n-i-p متداولترین فوتودیودها هستند. این دیودها از یک لایه‌ی آلایش نشده ذاتی که میان دو نیمرسانای نوع n و p قرار می‌گیرد تشکیل شده‌اند. به علت چگالی بسیار اندک حامل‌های بار در ناحیه ذاتی و مقاومت زیاد این لایه، ولتاژ خارجی اعمال شده در امتداد این ناحیه افت می‌کند. به همین دلیل، برای رسیدن به پاسخ نوری و بازده کوانتومی مطلوب امکان کنترل ناحیه تهی در این دیودها وجود دارد [۱۸].

۱-۵-۳ فوتودیودهای پیوندگاه ناهمگون

هنگامیکه نور بر دیود پیوندگاه ناهمگون می‌تابد، اکثر فوتون‌ها در ناحیه تهی و نواحی خنثی بویژه در سطحی که در معرض تابش قرار دارد جذب می‌شوند. در اثر جذب فوتون، زوج‌های الکترون-حفره ایجاد می‌شوند. حامل‌های نوری ایجاد شده در ناحیه تهی تحت بایاس وارون در جهات مختلف شتاب گرفته و جریان نوری را ایجاد می‌کنند. اگر بواسطه جذب یک فوتون، یک زوج الکترون-حفره ایجاد گردد، بازده کوانتومی برابر یک است. حامل‌های باری که در فاصله یک طول پخش از لایه تهی در دو طرف آن ایجاد می‌شوند به سمت این ناحیه پخش شده و در بایاس اعمال شده شتاب گرفته و در جریان نوری مشارکت خواهند داشت. بنابراین پهنای ناحیه تهی بزرگتر امکان جذب فوتون‌های بیشتری را فراهم آورده که این مسئله موجب افزایش تعداد زوج الکترون-حفره‌ها می‌گردد. در این حالت زمان گذار حامل‌ها در امتداد ناحیه تهی افزایش و در نتیجه زمان پاسخ دیود افزایش و کارایی قطعه افت خواهد کرد. بنابراین در دیودهای کاربردی بایستی توافقی میان پاسخگویی قطعه، که معیاری از جریان نوری تولید شده می‌باشد، با پهنای نوار (مرتبط با زمان گذار حامل‌ها)، ظرفیت پیوند و مقاومت دیود و مدار وجود داشته باشد. معمولاً در پیوندگاه ناهمگون n-p، ناهمگونی به گونه‌ای ایجاد می‌گردد که در آن لایه بالا از مواد دارای گاف نواری پهن‌تر باشد. بنابراین تمام نور فقط در ناحیه

تهی ماده دارای گاف نوار کمتر جذب می‌شود. در چنین دیودهایی، اثرات پخش حذف شده و زمان پاسخ بهبود می‌یابد [۱۸]. به طور خلاصه ویژگی‌های دیوده‌های نوری پیوندگاه ناهمگون عبارتند از:

الف- بازده کوانتومی به فاصله پیوند از سطح بستگی ندارد چون ماده دارای گاف انرژی پهن تر می‌تواند شفاف باشد و فقط به عنوان پنجره‌ای برای عبور توان اپتیکی فرودی عمل کند.

ب- امکان ایجاد ترکیبی از مواد، به گونه‌ای که سرعت پاسخ و بازده کوانتومی برای طول موج‌های مورد نظر بهینه گردد وجود دارد.

ج- جریان تاریک کم قطعه در حالت بایاس وارون

۱-۶ ساخت و مشخصه‌یابی نانوسیم‌های سیلیکونی و کاربرد آنها در ادوات

۱-۶-۱ معرفی ماده

سیلیکون دومین عنصر از نظر فراوانی در طبیعت بوده و به دلیل غیر سمی و زیست سازگار بودن در ساخت ادوات مختلفی مورد استفاده قرار گرفته است. به همین دلیل ساخت و مشخصه‌یابی نانوساختارهای یک بعدی و ادوات مختلف بر پایه سیلیکون در دو دهه اخیر بسیار مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. سیلیکون دارای ساختار شبکه الماسی است. این ساختار به خانواده بلور مکعبی تعلق دارد که به صورت دو زیر شبکه مکعبی مرکز وجوه پر^۱ (FCC) در یکدیگر نفوذ کرده‌اند. به این ترتیب یک زیر شبکه به اندازه یک چهارم فاصله در راستای قطر مکعب نسبت به زیر شبکه دیگر جابه‌جا شده است. تمام اتم‌ها در شبکه الماسی با چهار نزدیکترین همسایه که با فاصله مساوی در گوشه‌های یک چهار وجهی قرار دارند، احاطه شده است. ثابت شبکه سیلیکون $5/43 \text{ \AA}$ است [۲۳]. گاف نواری سیلیکون غیر مستقیم و در دمای اتاق $1/12 \text{ eV}$ است. چگالی حامل‌های ذاتی در دمای اتاق در سیلیکون $10^{10} / \text{cm}^3$ الکترون است. جرم مؤثر الکترون و حفره‌های سبک و سنگین نیز

¹ Face cubic center

در آن به ترتیب $0.19 m_0$ و $0.16 m_0$ و $0.49 m_0$ می‌باشند. چگالی حامل‌های غیر ذاتی بسته به نوع آلایش متفاوت است. تحرک پذیری الکترون‌ها و حفره‌ها در دمای اتاق به ترتیب $1400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ و 100 و $47-495 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ است [۲۳].

۱-۶-۲ ساخت نانو سیم‌های سیلیکونی

روش‌های متنوع سنتز نانوسیم‌های سیلیکونی بر مبنای رویکرد "از پایین به بالا" مانند رشد بخار-مایع-جامد با استفاده از کاتالیزور فلزی [۶، ۲۴] و همچنین بر مبنای رویکرد "از بالا به پایین" مانند روش‌های سونش شیمیایی به کمک فلزات^۱ [۲۵] و لیتوگرافی باریکه الکترونی^۲ [۲۶] در سال‌های اخیر مورد توجه محققین قرار گرفته است. عمده‌ترین تفاوت در تکنیک‌های مختلف رشد از پایین به بالا در نوع تأمین سیلیکون است که ممکن است از عنصر سیلیکون و یا از ترکیبات سیلیکون تأمین شود. از روش‌های مختلف رشد بخار-مایع-جامد می‌توان به روش‌های لایه نشانی بخار شیمیایی در دمای بالا و پایین^۳ [۲۷، ۲۸]، کندوپاش لیزری^۴ [۲۹]، روآراستی باریکه مولکولی^۵ [۳۰] و تبخیر مونوکسید سیلیکون^۶ [۳۱] اشاره کرد.

۱-۶-۲-۱ روش رشد بخار-مایع-جامد (VLS) نانو سیم‌های سیلیکونی

متداول‌ترین روش رشد نانوسیم‌های سیلیکونی رشد بخار-مایع-جامد می‌باشد که اولین بار و با بکار بردن ذرات فلزی به عنوان کاتالیزور در دهه‌ی ۱۹۶۰ توسط وگنر و ایس [۶] مطرح شد. رشد نانو

¹ Metal assisted chemical etching

² Electron beam lithography

³ High and low temperature chemical vapor deposition

⁴ Laser ablation

⁵ Molecular beam epitaxy

⁶ Silicon monoxide evaporation

سیم‌ها به روش VLS مطابق شکل (۱-۶) از طریق لایه نشانی بخار شیمیایی (CVD)^۱ و در پنج مرحله انجام می‌شود [۳۲].

الف- زیر لایه‌ای که الگوهای فلزی خاصی به عنوان کاتالیزور بر روی آن قرار گرفته است، در محفظه CVD قرار می‌گیرد.

ب- دمای محفظه تا دمای مورد نظر بالا برده می‌شود.

ج- پیش ماده گازی که به سیستم وارد شده که سبب تجزیه کاتالیزور فلزی می‌شود (فاز بخار).

د- با ایجاد دمای مطلوب و وارد شدن پیش ماده گازی، کاتالیزور بر روی زیر لایه به شکل فاز

جامد-مایع در می‌آید. دمای سیستم به گونه‌ای است که هر چه پیش ماده بیشتری به سطح

کاتالیزور برسد، کاتالیزور به فاز مایع بیشتر تبدیل می‌شود (فاز مایع).

ه- با ادامه فرآیند تزریق پیش ماده گازی و حل شدن آن در سطح کاتالیزور، مایع تشکیل شده

به حالت فوق اشباع می‌رسد و نهایتاً سبب نشست نانوسیم‌ها بر روی زیر لایه می‌شود (فاز

جامد).

شکل (۱-۶-و) نمودار دو فازی دما برای تشکیل آلیاژ طلا-سیلیکون را نشان می‌دهد. بر اساس این

نمودار نقطه ذوب طلا 1064°C است و تا رسیدن دمای محفظه به این دما طلا بدون وجود بخارهای

سیلیکون در حالت جامد باقی می‌ماند. با افزایش مقدار تراکم بخار سیلیکون، آلیاژ مایع فلزی Si-Au

شکل می‌گیرد که نقطه ذوب این آلیاژ به میزان غلظت این دو ترکیب وابسته است. ترکیب ۱۹٪ از

اتم‌های سیلیکون و ۸۱٪ از اتم‌های طلا باعث ایجاد نقطه ذوب 363°C می‌شود که این دما در حدود

700°C کمتر از دمای ذوب طلا و حدود 1000°C کمتر از دمای ذوب سیلیکون است. بنابراین

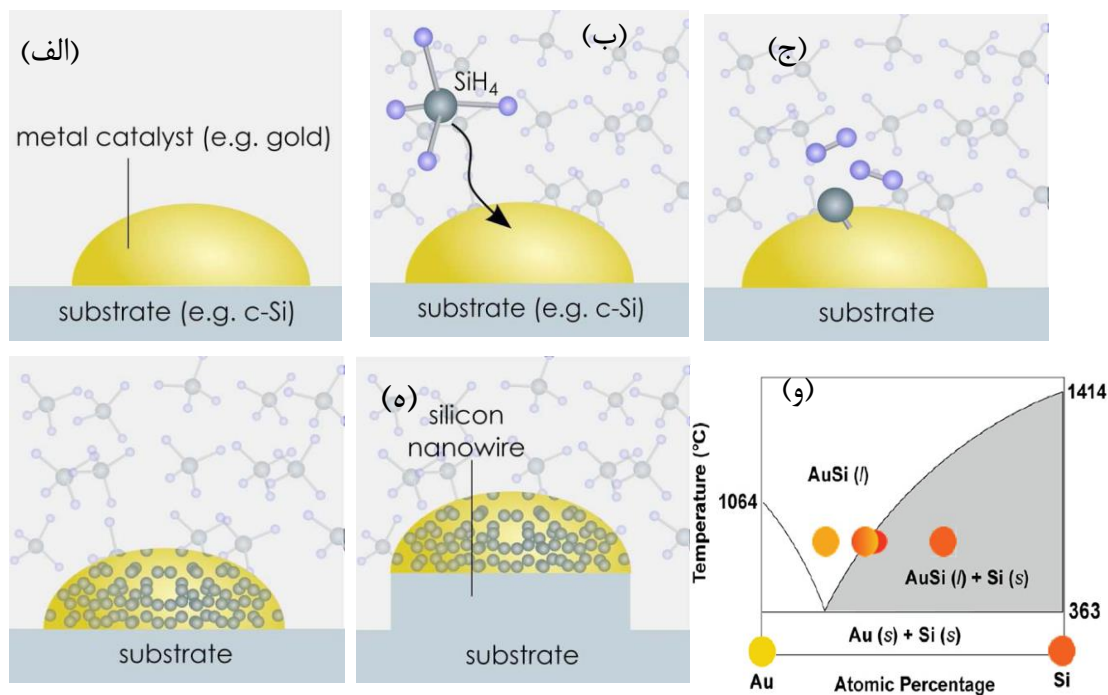
حرارت دادن طلا در دمای حدود 363°C در حضور مقدار کافی از سیلیکون باعث تشکیل آلیاژ Si-Au

می‌شود (شکل ۱-۶-ب). با افزایش تراکم پیش ماده (گاز سیلان)، اتم‌های سیلیکون به داخل قطره

آلیاژی نفوذ می‌کنند و باعث نفوذ سیلیکون اضافی به قطره می‌شوند (شکل ۱-۶-ج). در حالت تعادل

¹ Chemical vapor deposition

درصد مشخصی از اتم‌های سیلیکون در آلیاژ Si-Au حل می‌شود و با افزایش غلظت اتم سیلیکون در قطره آلیاژی فرآیند جوانه‌زنی نانوسیم‌ها آغاز می‌شود (شکل ۱-۶-۵). پس از تشکیل نانو بلورهای سیلیکون در مرز مایع - جامد، تراکم بیشتر بخار سیلیکون منجر به افزایش مقدار رسوب سیلیکون و تشکیل نانوسیم‌ها می‌شود (شکل ۱-۶-۵) [۳۳، ۳۴].



شکل (۱-۶): (الف-ه) مراحل اصلی رشد نانوسیم‌های سیلیکونی با استفاده از روش VLS، (و) نمودار دو فازی دما طلا و سیلیکون برای تشکیل آلیاژ طلا-سیلیکون [۳۲].

الف: روش‌های لایه نشانی بخار شیمیایی در دمای بالا و پایین

در لایه نشانی بخار شیمیایی در دمای بالا معمولاً از پیش ماده‌هایی نظیر سیلان (SiH₄)، دی سیلان (Si₂H₆)، دی کلرید سیلان (SiH₂Cl₂) و تتراکلرید سیلیکون (SiCl₄) استفاده می‌شود و دمای رشد عمدتاً بالای ۷۰۰°C می‌باشد. در این روش، دیواره محفظه توسط یک سیم پیچ گرم می‌شود [۲۷]. در لایه نشانی بخار شیمیایی در دمای پایین عمدتاً از سیلان (SiH₄) به عنوان پیش ماده استفاده می‌شود و دمای رشد کمتر از ۷۰۰°C می‌باشد. در این روش معمولاً دمای دیواره محفظه دمای محیط است و فقط زیرلایه به دمای مورد نظر رسانده می‌شود [۲۸].

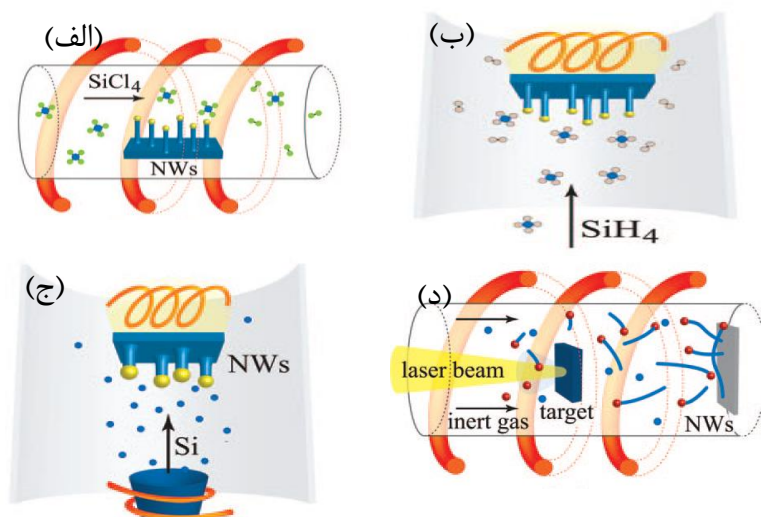
از مزایای لایه نشانی بخار شیمیایی در دمای بالا انتخاب استفاده از کاتالیزورهای متنوع‌تری مانند نیکل، پلاتین، طلا و مس است. در این روش قطر سیم‌های ساخته شده در ابعاد میکرومتر می‌باشد. در لایه نشانی بخار شیمیایی در دمای پایین عمدتاً از طلا به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود و قطر سیم‌ها از چند نانومتر تا چندین میکرومتر تغییر می‌کند [۳۳].

ب: روش روآراستی باریکه مولکولی

در این روش برای تولید نانوسیم‌ها به جای استفاده از ترکیبات سیلیکون مستقیماً از عنصر سیلیکون به عنوان پیش ماده استفاده می‌شود. نانوسیم‌های سیلیکونی مستقیماً از تبخیر سیلیکون در خلاء بسیار بالا و نشست آن بر روی زیر لایه پوشیده شده با کاتالیزور شکل می‌گیرند. نانوسیم‌های تشکیل شده تک بلور و با جهت رشد مشخص می‌باشند [۳۰]. از معایب استفاده از این روش ایجاد لایه نازک سیلیکون بر روی زیر لایه و انعطاف پذیری محدود در مورد اندازه قطر و نسبت طول به قطر نانوسیم‌ها بواسطه سرعت تبخیر بسیار پایین سیلیکون از مرتبه چند نانومتر بر دقیقه می‌باشد.

ج: روش کندوپاش لیزری

در این روش پرتو لیزری به یک هدف پوشیده شده از کاتالیزور که در یک محفظه‌ی استوانه‌ای در دمای حدود 1200°C است، برخورد می‌کند و در نهایت در اثر این برخورد، نانو سیم‌ها در انتهای محفظه جمع آوری می‌شوند [۲۹، ۳۵]. از مزایای این روش ساده بودن رشد و عدم نیاز به دستگاه‌های پیچیده و خلاءهای بالا است. همچنین با تغییر هدف می‌توان نانوسیم‌ها با کاتالیزورهای مختلف را ساخت. شکل (۷-۱) طرحواره‌ای از روشهای مختلف رشد نانوسیم‌های سیلیکونی با استفاده از رویکرد رشد از پایین به بالا را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۷): طرحواره رشد نانوسیم‌های سیلیکونی (الف) لایه نشانی بخار شیمیایی در دمای بالا، (ب) لایه نشانی بخار شیمیایی در دمای پایین، (ج) روش سنتزی باریکه مولکولی، (د) جوش لیزری [۳۳].

بطور کلی از مزایای رشد از پایین به بالا این است که امکان رشد نانوسیم‌ها فقط در محل‌هایی که توسط کاتالیزور فلزی فعال شده‌اند امکان‌پذیر است و اندازه‌ی قطر نانوسیم‌ها تابعی از قطر ذرات کاتالیزور است. از این‌رو مکانیزم VLS روش سودمندی برای تهیه نانوسیم‌هایی با اندازه قطر یکنواخت است. از معایب این روش رشد، آلودگی نانوسیم‌های ساخته شده به کاتالیزور می‌باشد. همچنین در این روش ناهمگونی در میزان آرایش ایجاد شده در نانو سیم‌ها وجود دارد. این نوع روش از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست.

۱-۶-۲-۲ سونش شیمیایی به کمک فلزات (رویکرد از بالا به پایین)

رویکرد "از بالا به پایین" معمولاً مبتنی بر سونش‌های شیمیایی شامل سونش‌های خشک مانند سونش یونی و پلاسمایی و سونش تر است. که در دهه اخیر سونش شیمیایی به کمک فلزات به دلایل مختلف بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در فرآیند سونش شیمیایی به کمک فلزات، زیر لایه‌ی سیلیکونی، که بخشی از آن با یک نوع فلز نجیب پوشش داده شده است، در محلول سونش محتوی اسید هیدروفلوئوریک و یک نوع اکسید کننده قرار می‌گیرد. بخشی از سیلیکون که پوشش فلزی دارد سریعتر از بقیه‌ی قسمت‌ها که پوشش فلزی ندارند در محلول سونش می‌شود. به دنبال آن، فلز در زیر

لایه سیلیکونی نشست می‌کند و باعث ایجاد خلل و فرج بر روی زیر لایه‌ی سیلیکونی و یا ایجاد نانوسیم سیلیکونی می‌شود [۲۵].

بطور کلی مزایای استفاده از این روش عبارتند از: الف- این روش یک روش ساده و ارزان قیمت برای سنتز نانو ساختارهای نیمرسانا و دارای قابلیت کنترل پارامترهای مختلف نظیر شکل سطح مقطع، غلظت و نوع آلایش، طول و قطر نانوسیم‌ها است. تقریباً تمام فرآیند سنتز در آزمایشگاه شیمی و بدون نیاز به تجهیزات گران قیمت قابل انجام است. ب- کیفیت بلوری نانوسیم‌های ساخته شده از این روش عموماً بالاست. هرچند که زبری سطح نانوسیم‌های ساخته شده از این روش نسبت به روش VLS بیشتر است ولی نواقص بلوری کمتری در این نانوسیم‌ها مشاهده می‌شود. ج- روش VLS برای رشد سیم‌هایی با سطح مقطع دایره‌ای است در حالیکه رشد سیم‌ها در سونش شیمیایی به کمک فلزات قابلیت‌های دیگر را هم دارد و می‌تواند ساختارهایی با نسبت سطح به حجم بالاتر را رشد دهد. د- معمولاً در این روش محدودیتی از جهت اندازه وجود ندارد و این روش قابلیت سنتز نانوسیم‌های متخلخل یا سیم‌هایی با قطرهای ۵ نانومتر تا ۱ میکرومتر را دارد [۲۵].

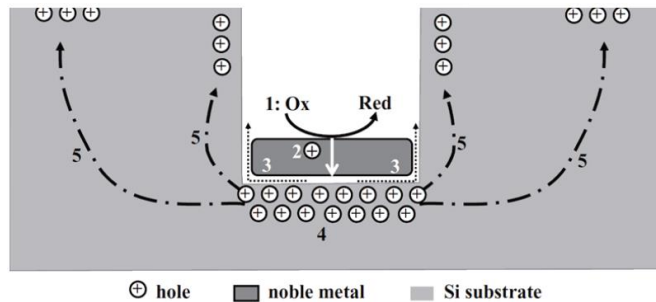
۱-۲-۲-۶-۱ مکانیزم سونش

اولین بار استفاده از روش سونش شیمیایی به کمک فلزات توسط لی و بوهن^۱ [۳۶] مورد تحقیق و مطالعه قرار گرفت. آنها با استفاده از روش کندوپاش^۲، لایه‌ی نازکی از فلزات مختلف نظیر طلا، پلاتین و آلیاژ طلا-پالادیم را به عنوان کاتالیزور بر روی زیر لایه‌ی سیلیکون لایه نشانی کردند. آنها با قرار دادن زیر لایه‌ی پوشش داده شده در محلول سونش محتوی اسید هیدروفلوئوریک، آب اکسیژنه و اتانول، ساختارهای ستونی و حفره‌های مستقیم مشاهده کردند. شکل (۱-۸) طرحواره‌ای از فرآیند

¹ Li and Bohn

² Sputtering

سونش شیمیایی به کمک فلزات برای زیر لایه‌ی سیلیکونی که با یک ذره فلزی پوشیده شده و در محلول سونش اسید هیدروفلوئوریک و آب اکسیژنه قرار گرفته است را نشان می‌دهد.



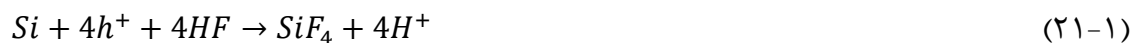
شکل (۸-۱): طرحواره مکانیزم پروسه سونش شیمیایی به کمک فلزات در پنج مرحله [۲۵].

در مرحله‌ی اول آب اکسیژنه که در اینجا عامل اکسید کننده است بخاطر فعالیت کاتالیزوری فلز در احیا اکسید کننده، مطابق واکنش کاتدی (۲۰-۱) در سطح فلز احیا می‌شود:

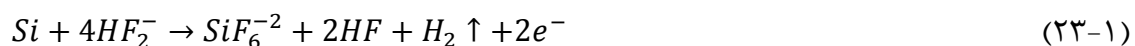


در مرحله‌ی دوم حفره‌هایی که بواسطه‌ی احیاء آب اکسیژنه ایجاد شدند، درون فلز پخش و سپس داخل سیلیکونی که در تماس با سطح فلز است تزریق می‌شوند. در مرحله سوم و مطابق واکنش آندی بواسطه‌ی حضور حفره‌ها زیر لایه‌ی سیلیکونی اکسید و از بین می‌رود^۱. در مورد فرآیند از بین رفتن سیلیکون، واکنش‌های آندی مختلفی گزارش شده است که بطور کلی می‌توان آنها را به سه دسته تقسیم نمود [۲۵].

واکنش اول: از بین رفتن مستقیم سیلیکون در حالت‌های چهار ظرفیتی:



واکنش دوم: از بین رفتن مستقیم سیلیکون در حالت‌های دو ظرفیتی:



¹ Dissolve

واکنش سوم: تشکیل اکسید سیلیکون و به دنبال آن حل شدن اکسید توسط اسید هیدروفلوئوریک:



تفاوت عمده بین واکنش اول و دوم با واکنش سوم در این است که آیا ابتدا اکسید سیلیکون در سطح تشکیل می‌شود یا نه؟ آیا ضمن از بین رفتن سیلیکون گاز هیدروژن تولید می‌شود؟ این مسأله همچنان به عنوان یک سوال در بین محققین باقی مانده است.

در مرحله چهارم از مکانیزم سونش مطابق با شکل (۸-۱) غلظت حفره‌ها در فصل مشترک سیلیکون و فلز به بیشترین مقدار می‌رسد و در نتیجه سیلیکونی که در تماس با فلز است در حضور اسید سریعتر از بین می‌رود. در مرحله پنجم چنانچه سرعت واکنش آندی پایین باشد سبب تجمع حفره‌ها در فصل مشترک سیلیکون و فلز شده در این صورت، حفره‌های اضافی به سایر قسمت‌ها منتقل می‌شوند و ساختارهای متخلخل را در سطح سیلیکون ایجاد می‌کنند.

۱-۶-۲-۲ پارامترهای مؤثر بر فرآیند سونش شیمیایی به کمک فلزات

بطور کلی ساخت نانوسیم‌های سیلیکونی به روش سونش شیمیایی به کمک فلزات به عوامل متعددی نظیر تأثیر نوع کاتالیزورهای فلزی، غلظت محلول سونش، اثر دما و نور، همچنین خواص ذاتی زیر لایه شامل نوع و میزان آلاینش و جهتگیری بلوری آن بستگی دارد که تغییر هر یک از این پارامترها به نوبه خود می‌تواند باعث تغییر خواص الکتریکی و اپتیکی این ساختارها شود.

الف- تأثیر کاتالیزورهای فلزی

روش سونش شیمیایی به کمک فلزات معمولاً به دو دسته کلی تک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای ساخت نانوسیم‌ها تقسیم می‌شود. در روش تک مرحله‌ای، کاتالیزورهای فلزی با قرار گرفتن زیر لایه در محلول نمک‌های فلزی مانند $HF/AgNO_3$ و $HF/KAuCl_4$ بر سطح سیلیکون رشد می‌کنند و در ادامه، فرآیند سونش نیز در همین محلول اتفاق می‌افتد [۳۷-۳۹]. از معایب این روش تشکیل ساختارهای

دندانه‌ای از فلز در زمان‌های طولانی سونش بیشتر از ۳۰ دقیقه می‌باشد که باید از حلال‌های مناسب جهت از بین بردن این دندانه‌های فلزی استفاده کرد. استفاده از این مواد شیمیایی می‌تواند باعث تغییر خواص اپتوالکتریکی نانوسیم‌های ساخته شده شود [۳۸].

در روش دو مرحله‌ای، ابتدا با روش‌های مختلف لایه نشانی، لایه فلزی بر روی سطح سیلیکون قرار می‌گیرد و در مرحله بعد سیلیکون پوشیده شده با کاتالیزور فلزی در محلول سونش محتوی اسید هیدروفلوئوریک و یک نوع اکسید کننده مانند آب اکسیژنه قرار می‌گیرد [۳۹, ۴۰]. در این روش طلا، نقره، پلاتین و پالادیوم معمول‌ترین فلزاتی هستند که به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای لایه نشانی این فلزات از روش‌های متفاوتی نظیر لایه نشانی شیمیایی محتوی محلول نمک‌های فلزی و اسید هیدروفلوئوریک یا لایه نشانی فیزیکی مانند کندوپاش^۱، تبخیر حرارتی^۲، تبخیر باریکه الکترونی^۳ استفاده می‌شود [۲۵]. برای ساخت نانوسیم‌های سیلیکونی با الگوهای مشخص استفاده روش‌های لایه نشانی فیزیکی بواسطه قابلیت کنترل مورفولوژی ساختارها، روش مطلوب‌تری است. همچنین مورفولوژی ساختارهای سونش یافته تحت تأثیر نوع فلز می‌باشند. مطابق شکل (۱-۹) حضور ذرات طلا به صورت منفرد در روش سونش شیمیایی سبب ایجاد حفره‌های مستقیم^۴ در سطح سیلیکون می‌شود در حالیکه ذرات پلاتین حفره‌هایی منحنی شکل و بدون جهت سونش مشخص ایجاد می‌کنند [۴۱, ۴۲]. به‌علاوه، آهنگ سونش^۵ نیز متأثر از نوع کاتالیزور فلزی می‌باشد. آهنگ سونش در حضور پلاتین بسیار بیشتر از طلا است. تفاوت فعالیت کاتالیزوری فلزهای مختلف در احیاء آب اکسیژنه علت وجود اختلاف در ایجاد ساختارها و آهنگ سونش متفاوت می‌باشد هر چند که این فرایند در گزارش‌های ارائه شده بخوبی بررسی نشده است [۲۵].

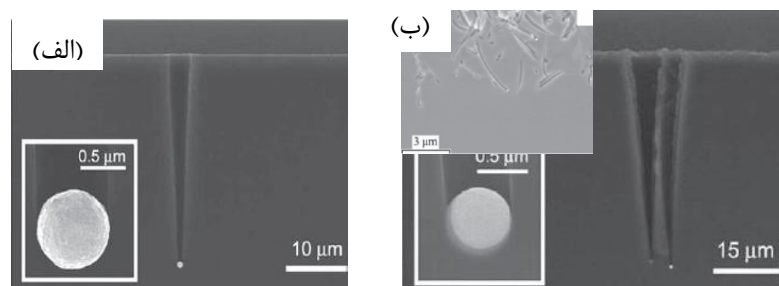
¹ Sputtering

² Thermal evaporation

³ Electron beam evaporation

⁴ Straight pore

⁵ Etching rate



شکل (۱-۹): مورفولوژی ساختارهای سونش یافته (الف) ذره طلا، (ب) ذره پلاتین [۲۵].

ب- تأثیر محلول سونش

از ترکیب‌های مختلف مانند H_2PtCl_4 ، $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ، $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ، KMnO_4 ، H_2O_2 به عنوان اکسید کننده در این روش استفاده می‌شود که معمول‌ترین آنها آب اکسیژنه است. تغییر غلظت آب اکسیژنه و اسید هیدروفلوئوریک نه تنها بر آهنگ سونش تأثیر می‌گذارد بلکه سبب تغییر مورفولوژی ساختارهای سونش یافته می‌شود. چارتیر^۱ و همکارانش با تعریف پارامتر $\rho = HF / (HF + \text{H}_2\text{O}_2)$ و تغییر نسبت $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ تغییرات آهنگ سونش و مورفولوژی ساختارهای ایجاد شده را بررسی کردند [۴۳].

ج- تأثیر دما و نور بر فرآیند سونش

گزارش‌ها نشان می‌دهند که طول نانو سیم‌ها با افزایش دما و زمان سونش، افزایش می‌یابند. همچنین، چنگ^۲ و همکارانش [۴۴] نشان دادند که اختلاف در عمق سونش در حالت تاریکی و نور معمولی اتاق در یک زمان سونش یکسان برای هر دو ویفر نوع p و n کمتر از ۵٪ است در حالیکه عمق سونش تحت نور لامپ ۲۰ وات، ۱/۵ مرتبه بیشتر از حالت تاریکی یا نور معمولی هست. نتایج تحقیقات این گروه نشان داد که با تغییر دما و زمان سونش و با استفاده از محلول نیترات نقره و اسید هیدروفلوئوریک، نانوسیم‌هایی با قطر ۳۰ تا ۲۰۰ نانومتر و تا طول ۱۰ میکرومتر تولید می‌شوند.

¹ Chartier

² Cheng

د- تأثیر خواص ذاتی زیر لایه سیلیکون بر فرآیند سونش

جهت بلوری، نوع و میزان آرایش زیر لایه سیلیکونی در شکل گیری نانوسیم‌هایی با طول و قطرهای متفاوت کاملاً مؤثر می‌باشند. ژنگ^۱ و همکارانش [۴۵] با استفاده از ویفرهای سیلیکونی با نوع و میزان آرایش متفاوت، طول و جهت سونش نانو سیم‌های ساخته شده در دو محلول با غلظت متفاوت اکسید کننده بررسی کردند که نتایج مطالعه آنها در جدول (۱-۱) نشان داده شده است. در این جدول غلظت محلول I، 4.8 M HF و 0.4 M H₂O₂ و غلظت محلول II، 4.8 M HF و 0.15 M H₂O₂ است.

جدول (۱-۱): تأثیر جهتگیری، نوع و میزان آرایش بر طول و جهت نانو سیم‌های ساخته شده [۴۵].

زیر لایه	p(۱۰۰)	p(۱۱۱)	n(۱۰۰)	n(۱۱۱)	p(۱۰۰)	p(۱۱۱)
مقاومت (Ωcm)	۷-۱۳	۸-۱۳	۷-۱۳	۴-۸	۰/۰۰۳-۰/۰۰۵	۰/۰۰۴-۰/۰۰۸
عمق سونش (μm)	۳۰	۳۰	۴۵	۵۰	۲۰	۲۰
جهت سونش	(۱۰۰)	(۱۰۰)	(۱۰۰)	(۱۱۱)	(۱۰۰)	(۱۰۰)
محلول سونش	I	I	I	I	II	II

۱-۶-۲-۲-۳ روش قالبی^۲ سونش شیمیایی به کمک فلزات

در نانوسیم‌هایی که با روش سونش شیمیایی به کمک فلزات ساخته می‌شوند و با توجه به پارامترهای مختلف ساخت که در قسمت بالا عنوان شد، نمی‌توان بر ابعاد قطر و طول آنها کنترلی داشت. هوانگ^۳ و همکارانش [۴۶] از روش قالبی برای ساخت نانوسیم‌های بسیار مرتب با قابلیت کنترل طول، قطر و چگالی مشخص استفاده کردند. در ابتدا تک لایه‌ای از ذرات پلی استایرن^۴ بر روی زیر لایه نشانده می‌شود و در ادامه به کمک سونش یونی واکنشی^۵ اندازه ذرات کروی به اندازه‌های کوچکتر کاهش می‌یابد. سپس یک لایه فلز نجیب بر روی سیلیکون انباشت شده با پلی استایرن نشانده می‌شود. در

¹ Zhang

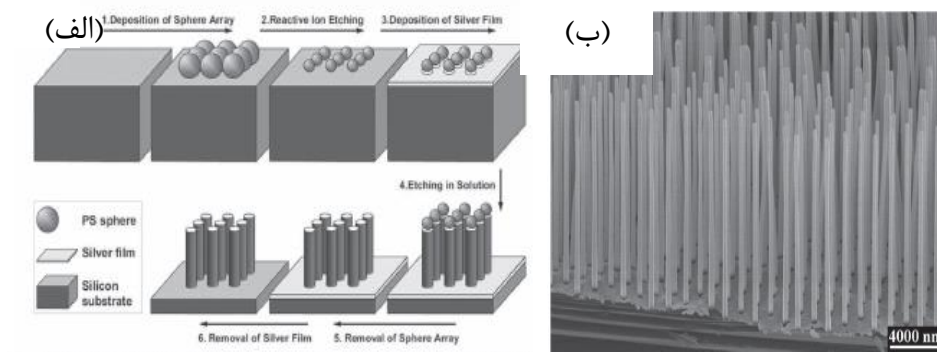
² Template based

³ Huang

⁴ Polystyrene

⁵ Reactive ion etching

نهایت زیر لایه‌ی سیلیکونی الگودار در محلول سونش $\text{HF:H}_2\text{O}_2$ قرار داده می‌شود. شکل (۱-۱۰) طرحواره‌ی روش قالبی و تصویری از نانوسیم‌های ساخته شده با این روش را نشان می‌دهد. اندازه قطر نانوسیم‌ها وابسته به اندازه‌ی قطر ذرات کروی پلی استایرن می‌باشد هر چند که با روش سونش یونی واکنشی امکان ساخت نانوسیم‌ها با قطر کمتر از ۲۰ نانومتر وجود ندارد. از مزایای روش قالبی، ساخت نانوسیم‌های سیلیکونی با نسبت طول به قطر زیاد است. برای ساخت نانوسیم‌های سیلیکونی با قطرهای کوچکتر از ۲۰ نانومتر از روش دیگر ماسک گذاری با نام آندایز اکسید آلومینیوم^۱ استفاده می‌شود [۴۷].



شکل (۱-۱۰): (الف) طرحواره‌ی ساخت نانوسیم‌های سیلیکونی به روش قالبی و تصویر نمونه ساخته شده با این روش، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانوسیم‌های ساخته شده [۴۶].

۱-۶-۳ خواص اپتیکی نانوسیم‌های سیلیکونی

الف-طیف جذب، عبور و بازتاب

خواص اپتیکی متفاوتی نظیر جذب، عبور و بازتاب نور از نانوسیم‌های سیلیکونی ساخته شده به روش سونش شیمیایی به کمک فلزات گزارش شده است. سیواکو^۲ و همکارانش [۴۰] با بکاربردن زیر لایه‌های بلوری مختلف سیلیکون با جهتگیری‌های متفاوت، نانوسیم‌های سیلیکونی مستقیم و زیگزاگی ساختند و با بررسی طیف‌های اپتیکی آنها دریافتند که این ساختارها دارای جذب اپتیکی بالایی

¹ Anodized aluminum oxide

² Sivakov

هستند. همچنین سیواکو و همکارانش [۴۸] با ساخت سلول‌های خورشیدی بر پایه‌ی نانوسیم‌های سیلیکونی دریافتند که این ساختارها به دلیل میزان بازتاب بسیار پایین نور نسبت به سلول‌های خورشیدی بر پایه‌ی لایه‌های نازک سیلیکونی قابلیت بسیار زیادی جهت استفاده در کاربردهای فوتوولتایی دارند. از این ساختارها به دلیل درصد بالای جذب نور خورشید به عنوان پوشش‌های ضد بازتاب^۱ استفاده می‌شود [۱۵]. همچنین یو و همکارانش [۴۹] تأثیر تغییر اندازه قطر و طول میکرو و نانو سیم‌های سیلیکونی بر خواص اپتیکی و الکتریکی این ساختارها را بررسی کرده‌اند. این گروه نانوساختارهای سیلیکونی را با بکارگیری کلوخه‌سازی^۲ جوهر نقره بر روی ویفر سیلیکون و به دنبال آن سونش شیمیایی ویفر در حضور نقره، به عنوان پوشش ضد بازتاب و به هدف کاربرد در سلول‌های خورشیدی، ساختند. در این گزارش میزان بازتاب از سطح در حدود ۱/۹۶٪ است که در مقایسه با حالت عادی که در حدود ۳۵/۹۱٪ در بازه طول موجی ۳۰۰ الی ۱۱۰۰ نانومتر است به میزان قابل توجهی کاهش را نشان می‌دهد.

ب: طیف فوتولومینسانس (PL)^۳

در بعضی از تحقیقات به بررسی منشأ طیف فوتولومینسانس در نانوسیم‌های سیلیکونی پرداخته شده است. سیواکو و همکارانش [۵۰] به بررسی تغییر میزان آرایش زیر لایه و تأثیر آن بر طیف فوتولومینسانس پرداختند. آنها برای نانوسیم‌های سیلیکونی آلاینده با آرسنیک و مقاوت کمتر از $0.05 \Omega \text{cm}$ ، نور مرئی درخشانی را در بازه نوری نارنجی-قرمز مشاهده کردند در حالیکه از ویفر با آلاینده با بور و مقاوت $5-10 \Omega \text{cm}$ گسیل نوری ضعیفتری را مشاهده کردند. این گروه با بررسی آنالیز ساختاری این نانوسیم‌ها دریافتند که سطح نانوسیم‌های ساخته شده از ویفر با مقاوت پایین، متخلخل و کاملاً زبر است و منشأ گسیل نور وجود همین تخلخل در سطح نانوسیم‌ها می‌باشد. همچنین این گروه برای بررسی منشأ این طیف، نمونه‌ها را در اسید هیدروفلوئوریک رقیق قرار دادند.

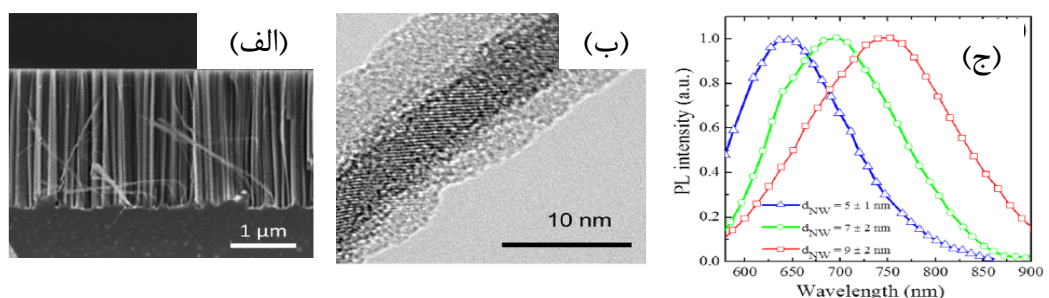
¹ Antireflective coating

² Sintering

³ photoluminescence

این اسید باعث از بین رفتن ترکیبات اکسید سیلیکون در سطح نمونه می‌شود و با ایجاد پیوندهای هیدروژنی در سطح آن برای مدتی سطح نمونه‌ی سیلیکونی را از واکنش با اکسیژن غیر فعال می‌کند. این بررسی نشان داد که بخشی از قله‌های فوتولومینسانس مربوط به وجود ترازهایی از اکسید سیلیکون است و بخش دیگر آن بواسطه ایجاد نانو بلورهای سیلیکونی در سطح نانوسیم‌ها و اثر حبس کوانتومی^۱ می‌باشد.

از طرف دیگر اخیراً قووش^۲ و همکارانش [۵۱] طیف PL قوی و پهنی با موقعیت قله انرژی در $2/2eV$ در بازه‌ی نور مرئی و قله انرژی $1/5eV$ در بازه نور مادون قرمز مشاهده کردند. آنها منشأ طیف مشاهده شده را تنها ایجاد نانوبلورهای سیلیکونی با شکل و اندازه‌های متفاوت ایجاد شده در سطح نانوسیم‌ها عنوان کردند. همچنین ایررا^۳ و همکارانش [۵۲] با استفاده از دو فلز طلا و نقره با ضخامت بسیار نازک، نانوسیم‌های سیلیکونی با روش سونش شیمیایی به کمک فلزات ساختند. قطر نانوسیم‌های ساخته شده کمتر از 10 nm گزارش شد و این گروه حضور قله‌های PL را به اثر حبس کوانتومی به دلیل اندازه‌ی قطر نانوسیم‌ها نسبت دادند (شکل ۱-۱۱). دیوود^۴ و همکارانش [۵۳] با تغییر نوع کاتالیزور فلزی در فرآیند ساخت، هیچ جابجایی در قله طیف PL مشاهده نکردند و تنها افزایش شدت قله PL در نمونه‌ای که با طلا ساخته شده بود را بواسطه وجود تخلخل‌های بیشتر در دیواره‌ی این نانوسیم‌ها گزارش کردند.



شکل (۱-۱۱): (الف، ب) تصویر نانوسیم‌های ساخته شده، (ج) بررسی تأثیر تغییر قطر نانوسیم‌ها بر جابجایی قله‌ی طیف PL [۵۲].

¹ Quantum confinement effect

² Ghosh

³ Irrera

⁴ Dawood

۱-۶-۴ کاربرد نانوسیم‌های سیلیکونی

گزارشاتی که در خصوص خواص اپتیکی و الکتریکی جدید برای نانوسیم‌های سیلیکونی ارائه شده است، سبب گردید که این ساختارها به عنوان گزینه‌ی جدیدی جهت ساخت قطعات اپتوالکترونیکی مورد توجه محققین قرار گیرد. در دهه‌ی اخیر، ادوات متنوعی در شاخه‌های الکترونیک [۹، ۱۰]، فوتوولتاییک [۵۴]، حسگرهای بیولوژیک [۱۲، ۱۳] و ذخیره‌ی انرژی [۱۷] بر پایه‌ی نانوسیم‌های سیلیکونی ساخته شده است. در حال حاضر بعضی از کاربردهای این ادوات در صنعت در مرحله اولیه اعتبار سنجی می‌باشند هر چند که نتایج بدست آمده تا کنون آینده‌ای روشن برای ادامه‌ی تحقیقات گسترده برای استفاده از نانوسیم‌های سیلیکونی را نشان می‌دهد [۵۵].

۱-۴-۶-۱ سلول‌های خورشیدی

از آنجایی که بیشتر سلول‌های خورشیدی تجاری بر پایه‌ی سیلیکون ساخته شده‌اند، پیدا کردن راهی برای کاهش هزینه‌ی ساخت این قطعات بسیار ضروری می‌باشد. سیلیکون دارای ضریب جذب پایینی در بازه‌ی طیفی نور مرئی و مادون قرمز است و از آنجایی که بیشترین سهم نور خورشید مربوط به این محدوده می‌باشد، سلول‌های خورشیدی بر پایه‌ی سیلیکون باید به اندازه‌ی کافی ضخیم باشند تا بتوانند تعداد زیادی از فوتون‌های دریافتی را جمع‌آوری کنند. استفاده از نانوسیم‌های سیلیکونی راه حل مناسبی برای کاهش میزان مصرف سیلیکون می‌باشد. [۵۶]. از طرفی با توجه به اینکه با ایجاد نانوسیم‌های سیلیکونی نسبت سطح به حجم افزایش می‌یابد، بیشترین چالشی که در زمینه‌ی سلول-های خورشیدی بر پایه‌ی نانوسیم‌های سیلیکونی وجود دارد چگونگی غیر فعال کردن^۱ سطح جهت متوقف کردن بازترکیب‌های سطحی^۲ است که گزارشات اخیر نشان می‌دهد که ایجاد پیوندگاه p-n شعاعی^۳ نسبت به پیوندگاه p-n محوری^۴ می‌تواند این مشکل را مرتفع سازد [۵۷].

¹ Passivation

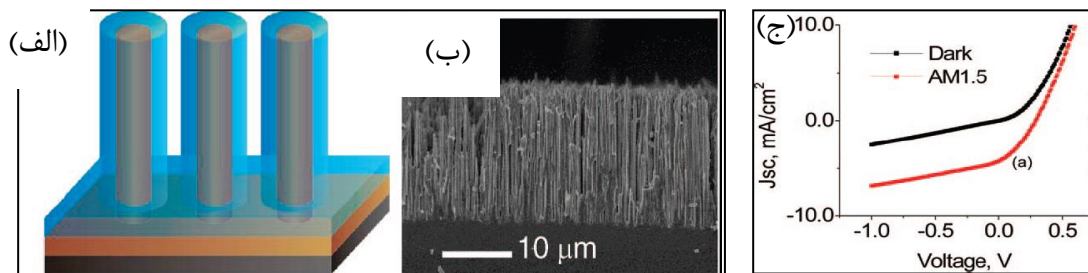
² Surface recombination

³ Radial junction

⁴ Axial junction

گارنت و همکارانش [۵۸] در ابتدا نانوسیم‌های سیلیکونی را با روش سونش شیمیایی به کمک فلزات بر روی ویفر سیلیکون نوع p رشد دادند و سپس نانوسیم‌ها را در پوسته‌ای از یک لایه نازک از سیلیکون آمورف به روش لایه نشانی بخار شیمیایی در فشار پایین مطابق شکل (۱-۱۲-الف) قرار دادند. قطر نانوسیم‌ها با احتساب پوسته در حدود ۳۵۰-۴۰۰ نانومتر بود. بازدهی سلول ساخته شده تحت تابش نور خورشید (AM 1.5)، ۰/۴۶٪ گزارش شد. علت بازدهی پایین این سلول، میزان افزایش باز ترکیب‌های سطحی بخاطر حضور نانوسیم‌های سیلیکونی ذکر شده است.

جیا و همکارانش [۵۷] نانوسیم‌های سیلیکونی نوع n را به روش سونش شیمیایی به کمک فلزات ساختند. سپس لایه نازکی از سیلیکون آمورف نوع p به روش تبخیر بخار شیمیایی پلاسمایی^۱ (PECVD) بر روی نانوسیم‌ها لایه نشانی شد. در سلول ساخته شده تحت تابش نور خورشید (AM 1.5)، بازدهی ۰/۲۹٪ گزارش شده است. این گروه برای کاهش باز ترکیب‌های سطحی یک لایه سیلیکون آمورف ذاتی قبل از قرار دادن سیلیکون آمورف نوع p بر روی نانوسیم‌ها، لایه نشانی کردند (دیود نوری p-i-n).



شکل (۱-۱۲-الف): طرحواره‌ای از سلول خورشیدی بر پایه نانوسیم سیلیکونی بر اساس مدل هسته پوسته، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانوسیم‌ها، (ج) مشخصه‌ی الکتریکی این سلول در تاریکی و نور [۵۸].

۱-۴-۶-۲ آشکارسازهای نوری

با توجه به نسبت سطح به حجم زیاد در نانوسیم‌ها آشکارسازهای بر پایه‌ی نانوسیم‌های سیلیکونی، پاسخ نوری مناسبی را از خود نشان می‌دهند [۱۶]. اخیراً ساخت آشکارساز نوری فلز- عایق- نیمرسانا

¹ Plasma enhanced chemical vapor deposition

با استفاده از نانوسیم‌های سیلیکونی نوع n و لایه نازک ITO به عنوان الکتروود بالایی توسط باع^۱ و همکارانش [۵۹] گزارش شده است. بازده کوانتومی^۲ گزارش شده برای این قطعه در طول موج ۶۰۰ نانومتر بدون اعمال ولتاژ ۰/۳۵٪ و در طول موج ۸۰۰ نانومتر و اعمال ولتاژ ۰/۵- ولت در حدود ۰/۷۰٪ است. همچنین فوتودیودهای فرا بنفش پیوندگاه ناهمگون بر پایه نانوسیم‌های سیلیکونی ساخته شده- اند که پاسخ نوری آنها نسبت به فوتودیودهای بر پایه سیلیکون افزایش یافته است.

۱-۷-۱ سنتز و مشخصه‌یابی نانو ساختارهای اکسید روی و کاربرد آنها

۱-۷-۱-۱ معرفی ماده

اکسید روی (ZnO) از مواد فراوان، زیست سازگار و غیر سمی در طبیعت است. روشهای ساخت کم هزینه و نسبتاً آسان و دوام خوب در برابر تابش انرژی خورشیدی سبب شده است که این ماده برای ساخت قطعات اپتوالکترونیکی مورد توجه قرار گیرد. در دما و فشار محیط، اکسید روی دارای ساختار ورتزایت^۳ است. این ساختار از دو زیر شبکه درهم فرورفته Zn^{+2} و O^{-2} تشکیل شده، به گونه ای که هر یون Zn توسط ۴ یون O و بالعکس احاطه شده است. شبکه های هگزاگونال درهم فرورفته در امتداد محور c به مقدار $u = 0/3825$ از هم جدا شده‌اند. پارامتر u مختصات نسبی^۴ نامیده می شود که به صورت طول پیوند موازی محور c تعریف می‌گردد و مقدار جابه جایی اتم ها نسبت به یکدیگر را در امتداد این محور نشان می دهد [۶۰]. ثابتهای شبکه سلول واحد هگزاگونال a و c در $300K$ به ترتیب برابر $3/2495 \text{ \AA}$ و $5/2069 \text{ \AA}$ هستند. نسبت c/a این ترکیب برابر $1/602$ است که به مقدار $1/633$ ساختار هگزاگونال ایده‌آل نزدیک است. یک همبستگی قوی میان کمیت‌های u و c/a مطابق رابطه (۱-۲۶) وجود دارد [۶۰].

¹ Bae

² Quantum efficiency

³ Wurtzite

⁴ Fractional coordinate

$$u = \frac{1}{3} \left(\frac{a}{c}\right)^2 + \frac{1}{4} \quad (26-1)$$

مقادیر گزارش شده آزمایشگاهی برای پارامترهای u و c/a به ترتیب در بازه‌های $0/3817-0/3856$ و $1/6035-1/5930$ قرار دارند [۶۱].

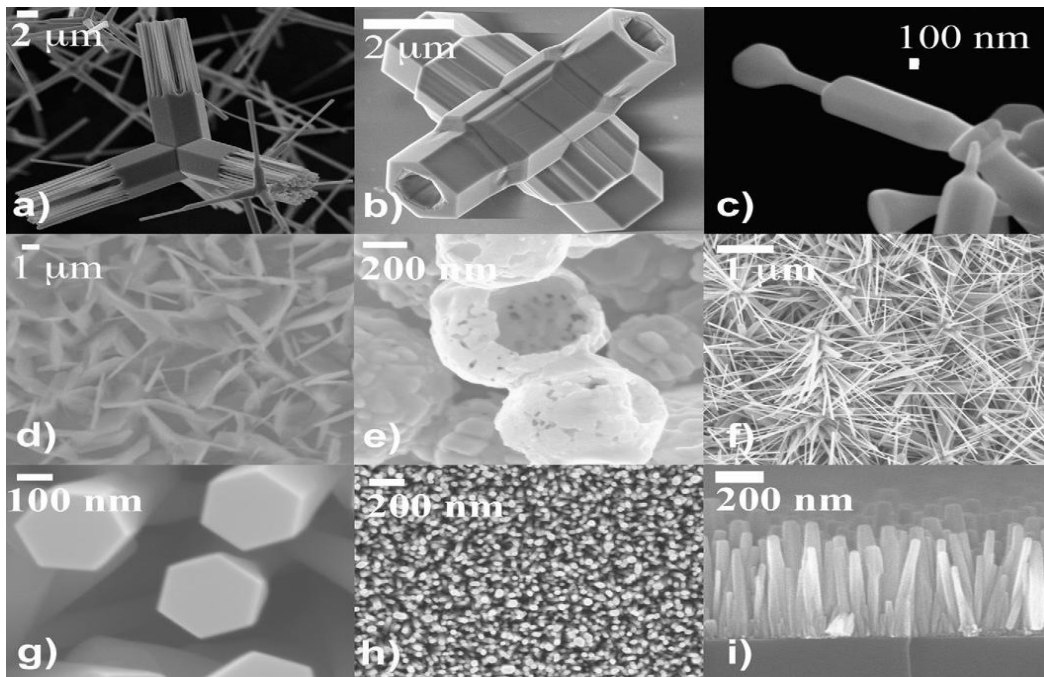
ساختار ورتزایت اکسید روی دارای گاف انرژی مستقیم و پهن $3/36\text{eV}$ در دمای اتاق است. نوار رسانش نوع s و نوار ظرفیت نوع p دارای تبهگنی 6 تایی است. در ساخت قطعات اپتوالکترونیک استفاده از نیمرساناهایی که امکان کنترل و تغییر گاف انرژی آنها وجود دارد مطلوبتر است. تغییر و کنترل گاف انرژی با ترکیب اکسید روی با ماده‌ای با گاف انرژی متفاوت (آلیاژ سازی) و یا وارد کردن ناخالصی^۱ در ساختار امکان‌پذیر است. انرژی بستگی اکسیتونی اکسید روی در 300 K ، 60meV است. مقدار انرژی بستگی زیاد اکسیتونها منجر به باز ترکیب اکسیتونی و گسیل اکسیتونی مؤثر در دمای اتاق با انرژی تحریک کم می‌شود. شعاع بور اکسیتون در این ماده بسیار کوچک و در حدود 1nm است. خواص الکتریکی به کیفیت نمونه بستگی دارد و به علت تفاوت موجود در کیفیت نمونه‌ها بیان خواص الکتریکی این ماده دشوار است. چگالی حاملها متناسب با کیفیت نمونه برای آلیاژ نوع n ، از 10^{16}cm^{-3} الکترون تا 10^{20}cm^{-3} الکترون تغییر می‌کند. جرم مؤثر الکترون و حفره در این ترکیب به ترتیب برابر $0/24m_0$ و $0/59m_0$ است. تحرک پذیری الکترون‌های اکسید روی در 300 K ، $200\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ و تحرک پذیری حفره‌ها در بازه $5-50\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ گزارش شده است [۶۱، ۶۲].

۱-۷-۲ نوساختارهای یک بعدی اکسید روی

کاهش اندازه مواد سبب پیدایش خواص اپتیکی، الکتریکی، شیمیایی و مکانیکی جالبی می‌شود که معمولاً به سطح و آثار حبس کوانتومی نسبت داده می‌شوند. اندازه کوچک نوساختارها باعث افزایش برهمکنشهای الکترون-حفره می‌شود. همچنین ثابتهای شبکه و ساختار بلوری نوساختارهای یک بعدی ZnO شبیه ماده جمعی است. از اینرو بسیاری از خواص جمعی ماده در نوساختارها نیز حفظ

¹ Dopping

شده‌اند و با توجه به مقدار شعاع بور اکسیتون، اثر حبس کوانتومی در نانوساختارهای بسیار کوچک قابل مشاهده و بررسی است.



شکل (۱-۱۳): تصویر میکروسکوپ الکترونی از تنوع مورفولوژی نانوساختارهای یک بعدی اکسید روی [۶۳].

تنوع مورفولوژی نانوساختارها و خواص جالب ناشی از افزایش نسبت سطح به حجم آنها در مقایسه با لایه نازک و شکل حجمی این ماده است. در شکل (۱-۱۳) نانومیله، نانوتیوب، نانوحلقه^۱، نانوشانه^۲ و نانونوار^۳ تعدادی از شکل‌های رشد یافته اکسید روی که رشد آنها به روش‌های مختلف توسط گروه‌های تحقیقاتی مختلف گزارش شده، آمده است [۶۳].

۱-۲-۷-۱ روش‌های سنتز نانو ساختارهای اکسید روی

نانو ساختارهای اکسید روی با کیفیت بلوری بالا و مورفولوژی‌های متفاوت از طریق روش‌های مختلف قابل سنتز می‌باشد. نانو ساختارهای متنوعی نظیر لایه‌های نازک، نانو ذرات کروی، نانوسیم‌ها،

¹ Nanoring

² Nanocomb

³ Nanobelt

نانومیله‌ها، نانولوله‌ها و نانونوارها به صورت موفقیت‌آمیزی توسط روش‌های مختلف مانند لایه نشانی بخار شیمیایی (CVD) [۶۴]، لایه نشانی کندوپاشی مگنترونی با فرکانس رادیویی^۱ [۶۵]، لایه نشانی لیزر پالسی^۲ [۶۶] و روآراستی باریکه‌ی الکترونی (MBE) [۶۷] رشد داده شده‌اند. از معایب این روش‌ها تجهیزات گران‌قیمت، دمای کار بالا و ناسازگار بودن آنها برای زیر لایه‌های آلی جهت کاربرد در ادوات انعطاف‌پذیر است. در مقایسه با روش‌های ذکر شده روش‌های رشد شیمیایی مبتنی بر محلول مزایای فراوانی نظیر صرفه‌ی اقتصادی، دمای کار پایین و قابلیت استفاده در زیر لایه‌های مختلف را دارا می‌باشند. تا کنون گزارش‌های زیادی در مورد سنتز نانوساختارهای اکسید روی توسط روش‌های شیمیایی مبتنی بر محلول به چاپ رسیده است که در آنها از نیترات روی، استات روی و کلرید روی به عنوان منبع روی استفاده شده است، در حالی‌که^۳ CTAB،^۴ SDS،^۵ HMT،^۶ PPA،^۷ PVP و اتانول به عنوان افزودنی‌های شیمیایی، مواد فعال سطحی^۸ و اصلاح‌کننده‌ها^۹ برای تغییر مورفولوژی نانوساختارهای اکسید روی به کار برده شده‌اند [۶۸]. رشد نانومیله‌ها (NRs) با روش‌های شیمیایی مبتنی بر محلول شامل دانه‌بندی همگن یا ناهمگن بر روی بستر می‌باشد که کیفیت بلوری نانومیله‌های رشد یافته را افزایش می‌دهد [۶۹]. در زیر لایه‌ی بدون دانه‌بندی چگالی مراکز دانه‌بندی شده بسیار پایین است، نانومیله‌ها در جهت‌های مختلف و بصورت تصادفی رشد کرده و در برخی مکان‌ها نانوگل‌ها^{۱۰} تشکیل شده‌اند [۷۰]. کنترل اندازه و محل رشد نانومیله‌ها با دانه‌بندی همگن و الگودار کردن زیر لایه امکان‌پذیر است. پس از ایجاد دانه‌بندی، معمولاً از روش آبی گرمایی^{۱۱} برای رشد نانومیله‌ها استفاده می‌شود که روشی ارزان قیمت است ولی از معایب آن این است که با توجه به طول

¹ Radio frequency magnetron sputtering

² Pulsed laser deposition

³ Cetyltrimethylammonium

⁴ Sodium dodecyle sulfate

⁵ Hexamethylenetetramine

⁶ Poly acrylic acid

⁷ Polyvinylpyrrolidone

⁸ Surfactant

⁹ Modifiers

¹⁰ Nanoflowers

¹¹ Hydrothermal

مورد نیاز برای نانومیله‌ها و نانوسیم‌ها، زمان رشد از چندین ساعت تا چند روز بایستی ادامه یابد [۷۱]. گروه‌های تحقیقاتی زیادی با استفاده از روش آبی گرمایی نانومیله‌های اکسید روی را رشد داده و با تغییر پارامترهای سنتز به بررسی تغییر خواص ساختاری و اپتیکی این نمونه‌ها پرداخته‌اند [۷۲-۷۶]. در این روش دما و زمان واکنش و غلظت پیش ماده‌ها سه پارامتر اصلی هستند که باعث تغییر آهنگ واکنش، مورفولوژی و ساختار نانومیله‌ها می‌شوند [۷۰]. گرین^۱ و همکارانش گزارش کردند که نیترات روی و هگزامین (HMT) بهترین گزینه‌ها به عنوان پیش ماده برای سنتز نانومیله و نانوسیم‌های اکسید روی با کیفیت بلوری بالا هستند هر چند که با استفاده از این دو ماده امکان سنتز نانومیله‌ها با نسبت طول به قطر بزرگتر از ۵۰ امکان پذیر نیست [۷۴].

برای دانه‌بندی زیر لایه معمولاً از روش لایه نشانی کندوپاش یا لایه نشانی چرخشی^۲ برای تشکیل یک لایه‌ی نازک یکنواخت استفاده می‌شود. در لایه نشانی چرخشی از دو روش متداول برای تهیه‌ی محلول جهت تشکیل دانه بر روی زیر لایه استفاده می‌شود [۶۹، ۷۷]. دانگ و همکارانش [۷۰] با بررسی تأثیر دانه‌بندی به روش غوطه‌وری^۳ و کندوپاش نشان دادند نانومیله‌هایی که بر روی هسته با لایه نشانی کندوپاش رشد کرده‌اند بصورت کاملاً عمودی بر روی زیر لایه و با طول‌های یکنواخت رشد کرده‌اند. با توجه به اینکه زبری سطح در نمونه کندوپاش شده کمتر از حالت غوطه‌وری است، نانومیله‌ها با توزیع اندازه‌ی یکنواخت‌تری رشد می‌کنند. چند گروه تحقیقاتی با بررسی تأثیر تغییر ضخامت لایه دانه‌بندی شده به روش کندوپاش نشان دادند که با افزایش ضخامت کیفیت بلوری نانومیله‌ها و اندازه بلورک‌ها افزایش می‌یابد [۷۸، ۷۹].

۱-۷-۳ خواص اپتیکی نانوساختارهای یک بعدی اکسید روی

در دمای اتاق طیف فوتولومینسانس اکسید روی از گسیل UV و یک یا چند نوار در ناحیه مرئی تشکیل شده است. گسیل UV نتیجه‌ای از بازترکیب تابشی نزدیک لبه نوار است اما منشأ گسیل‌های

¹ Greene

² Spin coating

³ Dip coating

مرئی که از نواقص ناشی می‌شوند در گزارش‌ها متفاوت عنوان شده است [۸۰-۸۳]. نسبت زیاد سطح به حجم در نانوساختارهای یک بعدی اکسید روی سبب ایجاد نواقصی در ساختار نواری آن می‌شود که هر کدام باعث تغییراتی در خواص ماده می‌شوند. نواقص بلوری در ساختار نواری اکسید روی دارای انرژی‌های یونش متفاوت در بازه تقریبی $2/8-0/5$ eV هستند. در این بین اتم‌های روی میان شبکه-ای^۱، تهی جای اکسیژن و روی به عنوان سه نوع از نواقص یونی غالب در ساختار اکسید روی بیشتر از سایر نواقص گزارش شده است. در گزارش‌ها معمولاً طبق نماد گذاری کروگر وینک^۲، i معرف مکان-های میان شبکه‌ای، V تهی جا، Zn روی و O معرف اکسیژن است [۸۴]. در گزارش‌هایی قله‌های مربوط به گسیل نور سبز در طیف فوتولومینسانس ساختار اکسید روی در بازه طول موجی 520 nm - 490 مشاهده شده است [۸۱، ۸۵] و منشأ این گسیل را به تهی جای یونیزه منفرد اکسیژن نسبت می‌دهند. همچنین منشأ گسیل نور آبی در طول موج 438 nm به تهی جای منفرد روی نسبت داده می‌شود [۸۶]. گاهی اوقات نسبت شدت گسیل ناحیه UV به مرئی به عنوان مشخصه‌ای برای تعیین کیفیت بلوری نمونه‌ها عنوان می‌شود [۸۲]. در حالیکه برخی دیگر از گزارش‌ها نشان می‌دهند که این نسبت به شدت تحریک بستگی دارد و گسیل ناحیه UV قوی نمی‌تواند چگالی نقص اندک نمونه‌ها را تأیید کند [۸۰].

۱-۷-۴ کاربرد نانو ساختارهای اکسید روی در ادوات اپتوالکترونیک

برای اکسید روی کاربردهای وسیعی در ادوات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی گزارش شده است [۶۸]. دیودهای نور گسیل [۸۷، ۸۸]، لیزرهای دیودی [۸۹] و آشکار سازهای نوری بر پایه نانوساختارهای اکسید روی ساخته شده اند که در ادامه به جزئیات بیشتر کاربرد اکسید روی در آشکار سازی نور فرابنفش می‌پردازیم.

¹ Interstitial

² Kroger Vink

آشکارسازهای فرابنفش بر پایه‌ی نیمرساناها کاربردهای وسیعی در شاخه‌های مختلف نظیر مخابرات نوری، آشکارسازی پرتاب موشک، آشکارسازی پرتو فرابنفش، آنالیزهای بیولوژی و شیمیایی و مطالعات فضایی داشته است [۹۰]. تمامی این کاربردها نیازمند ادواتی حساس با بازدهی بالا، زمان پاسخ سریع و نسبت نوفه به سیگنال مناسب است. عموماً برای آشکارسازی نور در محدوده فرابنفش از آشکارسازهای نوری بر پایه‌ی سیلیکون استفاده می‌شود اما از آنجایی که این نوع فوتودیودها معمولاً حساس به تابش فرورسرخ و مرئی هستند، نسبت به پاسخ نوری در محدوده‌ی فرابنفش محدود هستند. برای مرتفع کردن این مشکل، از موادی با گاف نواری پهن که به صورت ذاتی نسبت به نور مرئی حساس نیستند مانند الماس، کربید سیلیسیم، عناصر گروه سوم به همراه نیتrideها و مواد گروه دو-چهار) استفاده می‌شود. اکسید روی (ZnO) یکی از نیمرساناهای شفاف گروه دو-چهار (II-VI) با گاف نواری مستقیم و پهن، پاسخ نوری مناسبی در محدوده‌ی نور فرابنفش است که کاربرد وسیعی جهت استفاده در آشکارسازهای فرابنفش دارد [۶۸، ۸۳، ۹۱]. از آنجاییکه در این تحقیق به بررسی خواص اپتیکی و الکتریکی پیوندگاه ناهمگون n-ZnO/p-Si و آشکارسازی نور فرابنفش بر پایه این پیوندگاه پرداخته شده است، در ادامه گزارش‌های ارائه شده پیرامون این موضوع را مرور خواهیم کرد. در مشخصه‌یابی الکتریکی در تاریکی برای لایه‌ی نازکی از اکسید روی که به روش سل-ژل بر روی ویفر سیلیکونی نوع p انباشت شده است، رفتار دیودی با ضریب ایده‌آلی ۴/۱۷، ارتفاع سد^۱ ۰/۷۹eV و مقاومت سری^۲ $2/38 \times 10^5 \Omega$ گزارش شده است [۹۲]. اساک^۳ با ایجاد لایه ۳۰۰nm اکسید روی به روش کندوپاش بر روی ویفر سیلیکون رفتار یکسو کنندگی این قطعه در منحنی جریان-ولتاژ را مشاهده کرد [۹۳]. ضریب ایده‌آلی برای این قطعه ۱/۳۵، ارتفاع سد ۰/۷۶eV و مقاومت سری 7000Ω گزارش شده است. در جدول (۲-۱) مقادیر بازدهی برخی از آشکارسازهای نوری فرابنفش بر اساس پیوندگاه ناهمگون n-ZnO/p-Si که در سال‌های اخیر انجام شده، گزارش شده است.

¹ Barrier height

² Series resistance

³ Ocak

درسال‌های اخیر تحقیقات محدودی به بررسی تأثیر تغییر ساختار زیر لایه‌ی سیلیکونی در ایجاد پیوندگاه‌های ناهمگون اکسید روی بر پایه‌ی نانوسیم‌های سیلیکونی (n-ZnO/p-SiNWs) انجام شده است. ^۱ چی و همکارانش با رشد لایه‌ای به روش کندوپاش به ضخامت ۵۰۰ نانومتر بر نانوسیم‌های سیلیکونی رفتار دیودی با ضریب ایده‌آلی ۴/۵ و ولتاژ آستانه‌ی ۲/۶۷ را مشاهده کردند [۹۴]. اوم ^۲ و همکارانش با ساخت نانوسیم‌هایی با طول‌هایی متفاوت و ایجاد پوسته‌ای از اکسید روی با ضخامت ۱۰۰ نانومتر نشان دادند که پاسخ نوری در بازه‌ی نور فرابنفش برای نمونه‌های اکسید روی که بر روی نانوسیم‌ها ایجاد شده‌اند نسبت به حالتی که روی سیلیکون صاف رشد داده می‌شوند به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم، تجمع مؤثرتر حامل‌ها و میزان افزایش جذب نور بیشتر می‌شود. میزان پاسخ نوری در محدوده‌ی فرابنفش و در بایاس مستقیم برای سیلیکون صاف، نانوسیم با طول ۲ و ۶ میکرومتر به ترتیب ۰/۲۳، ۰/۴۲ و ۰/۶۳ آمپر بر وات گزارش شده است [۹۵]. مقدار ولتاژ آستانه و ارتفاع سد و میزان پاسخ نوری برای پیوندگاه n-ZnO/p-SiNWs تحت تابش نور فرا بنفش با طول موج ۳۶۵ nm به ترتیب ۰/۵V، ۰/۷۲۷ eV و ۰/۸ A/W گزارش شده است [۹۱].

جدول (۱-۲): مروری بر پارامترهای مشخصه آشکارسازهای نوری فرابنفش پیوندگاه ناهمگون n ZnO/p Si

مرجع	مورفولوژی	طول موج (nm)	بایاس (V)	مقدار پاسخ (A/W)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (s)
[۸۳]	نانومیله	۳۶۵	-۴	۰/۳۸	۱۴	-
[۸۵]	نانومیله	۳۲۵	-۵	۰/۰۷	۳۵	۱۸
[۹۶]	نانومیله	۳۸۰	-۰/۵	-	۱۶۰	۱۷۳
[۹۷]	نانومیله	۳۶۵	-۲۰	۰/۰۷	-	-
[۹۸]	لایه نازک	۳۱۰	-۳۰	۰/۴۸	-	-

¹ Choi

² Um

هزرا^۱ و همکارانش با بررسی تأثیر مورفولوژی زیر لایه به بررسی خواص الکتریکی پیوندگاه ناهمگون n-ZnO/p-SiNWs و n-ZnO/p-Si پرداختند. بر اساس مقادیر گزارش شده در جدول (۳-۱) پارامترهای پایه‌ی دیود نظیر ولتاژ آستانه، نسبت یکسوسازی، ضریب ایده‌آلی و ارتفاع سد با تغییر مورفولوژی سطح تغییرات ناچیزی را نشان می‌دهند در حالیکه جریان اشباع معکوس و میزان جریان خروجی برای این دو زیر لایه تفاوت چشمگیری را از خود نشان می‌دهند. بخاطر نسبت سطح به حجم زیاد نانوسیم‌های سیلیکون مراکز بازترکیب زیادی از حامل‌ها از بین می‌روند. این امر سبب کاهش بازترکیب حامل‌ها و به دنبال آن افزایش چگالی جریان و جریان اشباع معکوس می‌شود [۹۹].

جدول (۳-۱): مقایسه‌ی پارامترهای الکتریکی پیوندگاه ناهمگون اکسید روی بر پایه‌ی سیلیکون و نانوسیم سیلیکون [۹۹]

Diode parameters	SiNW/ZnO	Si/ZnO
Turn-on voltage (V)	0.65	0.6
Rectification ratio at ± 2 V	100	127
Reverse saturation current (A)	2.1×10^{-7}	4.15×10^{-9}
Ideality factor	3.2	2.7
Barrier height (eV)	0.68	0.766
Output current rating at 2 V forward bias voltage (A)	7.31×10^{-4}	5.59×10^{-6}

¹ Hazra

فصل دوم

روش‌های ساخت و مشخصه‌یابی نمونه‌ها

۱-۲ مقدمه

در این تحقیق از روش سونش شیمیایی به کمک فلزات برای ساخت نانوسیم‌های سیلیکونی استفاده شد که روشی ساده و مقرون به صرفه و با قابلیت استفاده در اندازه‌های بزرگ است. در این روش نانوسیم‌هایی با نسبت قابل کنترل طول به قطر می‌توان تهیه کرد. این روش ساخت مبتنی بر محلول می‌تواند به صورت تک مرحله‌ای یا دو مرحله‌ای باشد. در روش تک مرحله‌ای، کاتالیزور فلزی درون محلول سونش بر روی سطح سیلیکون شروع به هسته‌گذاری می‌کند و فرآیند سونش هم در همین محلول ادامه می‌یابد [۱۵]. در روش دو مرحله‌ای، کاتالیزورهای فلزی مانند طلا، نقره، پلاتین و پالادیوم به صورت لایه نازک یا نانوذرات بر روی سطح سیلیکون قرار می‌گیرند. در مرحله اول از روش‌های فیزیکی لایه نشانی مانند تبخیر حرارتی و کندوپاش [۳۶، ۱۰۰] یا روش‌های شیمیایی مبتنی بر محلول شامل اسید هیدروفلوئوریک و نمک‌های فلزی استفاده می‌شود [۱۰۱، ۱۰۲]. در مرحله دوم سیلیکون پوشیده شده با فلز در محلول سونش قرار می‌گیرد و نانوسیم‌های سیلیکونی ساخته می‌شوند. در این تحقیق از روش دو مرحله‌ای برای ساخت نانوسیم‌های سیلیکونی استفاده شده است.

برای ساخت نانومیله‌های اکسید روی از روش آبی گرمایی استفاده شد. در این روش نانوساختارهای اکسید روی در دمای نسبتاً پایین در محلول‌های آبی رشد می‌کنند. مورفولوژی و ساختار بلوری نانومیله‌ها به دانه‌بندی زیر لایه وابسته است. استفاده از این روش به علت هزینه پایین و قابلیت پوشش دهی سطوح بزرگ مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. گزارش‌هایی در ارتباط با تأثیر تغییر دانه‌بندی زیر لایه بر خواص ساختاری نانومیله‌ها منتشر شده است ولی تأثیر این تغییر بر خواص الکتریکی آنها کمتر مورد توجه قرار گرفته است [۷۸، ۷۹، ۱۰۳-۱۰۵].

۲-۲ ساخت نانوسیم‌های سیلیکونی (SiNWs)

در مراحل مختلف این تحقیق از ویفرهای سیلیکونی (Si) تک بلور با راستای بلوری (۱۰۰)، با آلایش نوع p و n، مقاومت ویژه در بازه $0.2-0.5 \Omega\text{cm}$ و ضخامت $525 \pm 20 \mu\text{m}$ استفاده شده است. ویفرهای Si با ابعاد $1/5 \times 1/5 \text{ cm}$ برش داده شدند.

ساخت SiNWs با روش سونش شیمیایی به کمک فلزات در چهار مرحله انجام شد: مرحله اول شامل تمیز کردن سطح ویفر سیلیکونی از چربی‌ها، مواد آلی، فلزات سنگین و اکسید زدایی به ترتیب زیر انجام شد:

- ۱- شستشوی نمونه با محلول استون در حمام اولتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه.
- ۲- شستشوی نمونه با محلول اتانول در حمام اولتراسونیک به مدت ۵ دقیقه.
- ۳- شستشوی نمونه با آب یون زدایی شده (DI) چندین مرتبه.
- ۴- تهیه محلول اسید سولفوریک (97% H_2SO_4) و آب اکسیژنه (30% H_2O_2) با نسبت حجمی (V/V) ۳:۱ و رساندن این محلول به دمای جوش و قرار دادن نمونه در محلول در حال جوش به مدت ۲۰ دقیقه.
- ۵- شستشوی نمونه با آب DI به مدت ۱۵ دقیقه.
- ۶- تهیه محلول رقیق اسید هیدروفلوئوریک (40% $\text{DI-H}_2\text{O:HF}$) با نسبت حجمی (V/V) ۱۰:۱ و قرار دادن نمونه در محلول به مدت ۳ دقیقه.
- ۷- خشک کردن نمونه با گاز نیتروژن.

مرحله دوم لایه نشانی کاتالیزور فلزی است که در این تحقیق از دو روش لایه نشانی شیمیایی و فیزیکی استفاده شده است که در ادامه مراحل تجربی این دو روش لایه نشانی شرح داده شده است.

الف: روش لایه نشانی شیمیایی

ابتدا با ریختن 0.425 gr نترات نقره (AgNO_3) در 50 ml آب DI، محلول 0.005 مولار نترات نقره تهیه شد و به مدت ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی محلول هم خورد. با استفاده از آب DI، حجم

۱۱ ml اسید هیدروفلوئوریک را به حجم ۴۰ ml رسانده و محلول ۴/۸ مولار HF را تهیه شد. سپس این دو محلول را با هم مخلوط و ویفر تمیز شده به مدت ۱ دقیقه در این محلول که توسط همزن مغناطیسی به آرامی هم زده می‌شود، قرار گرفت. سپس نمونه از داخل محلول خارج و چندین مرتبه با آب شستشو داده شد تا یون‌های اضافی نقره از بین بروند. در این مرحله یک لایه نازک نقره بر روی ویفر قرار گرفت. در این روش با تغییر مولاریته محلول و مدت زمان قرار گرفتن نمونه در محلول می‌توان ضخامت‌های متفاوتی برای لایه نقره ایجاد کرد.

ب: روش لایه نشانی فیزیکی

در این تحقیق از لایه نشانی به روش جریان مستقیم کندوپاش برای نشان دادن لایه‌های فلزی استفاده شد. این روش موسوم به روش لایه نشانی فلزی است. کندوپاش در حقیقت فرآیند انتقال اندازه حرکت ذرات فرودی (معمولاً یون‌های گازهای نجیب) به سطح برخوردی می‌باشد که پارامترهایی مانند انرژی، زاویه و جرم ذره فرودی و همچنین انرژی مقید بین اتم‌ها در راندمان آن مؤثرند. در این فرآیند ذرات فرودی که برای بمباران ماده هدف استفاده می‌شوند را معمولاً یون‌های منتشر شده از یک گاز نجیب مانند هلیوم، نئون و آرگون تشکیل می‌دهند زیرا آنها براحتی و با ایجاد میدان الکتریکی قابل شتاب دادن هستند. زمانی که مقدار انرژی به بیشتر از ۱۰ تا ۳۰ الکترون ولت افزایش یابد، اتم‌ها شروع به کنده شدن از سطح می‌کنند [۱۰۶]. ضخامت‌های مختلفی از کاتالیزورهای طلا و نقره در خلأ بالا و با نرخ 0.7 \AA s^{-1} با این روش بر روی ویفرهای سیلیکون نشانده شد. ذکر این نکته ضروری است که برای جلوگیری از اکسید شدن سطح سیلیکون باید لایه نشانی فلزی بلافاصله پس مرحله تمیز کاری انجام شود.

در مرحله سوم فرآیند سونش انجام می‌شود. در این مرحله باید محلول سونش تهیه و ویفر سیلیکونی پوشیده شده با کاتالیزور فلزی در آن قرار داده شود. برای تهیه محلول سونش، ۱۰ ml اسید هیدروفلوئوریک را برداشته و با استفاده از آب DI حجم آن به ۵۰ ml رسانیده شد تا محلول ۴/۶ مولار HF بدست آمد. سپس با برداشتن ۲ ml آب اکسیژنه و رساندن حجم آن با آب DI به ۵۰ ml محلول

۰/۴۴ مولار آب اکسیژنه تهیه شد. با مخلوط کردن این دو محلول، محلول سونش آماده شد. نمونه‌ها در مدت زمان معلوم و در دمای اتاق در محلول سونش قرار داده شد تا نانوسیم‌های سیلیکونی ساخته شوند.

در مرحله چهارم نمونه سونش یافته از محلول سونش خارج و چندین مرتبه با آب شستشو داده شد. سپس حلال‌های مناسبی برای از بین بردن کاتالیزور فلزی تهیه شدند تا این فلزها از نمونه‌ها خارج شوند. محلول اسید نیتریک با آب (DI-H₂O:HNO₃ 63%) با نسبت‌های حجمی مساوی (V/V) (۱:۱) حلال مناسب برای فلز نقره است. حلال مناسب برای فلز طلا محلول اسید هیدروکلریدریک با اسید نیتریک (HCl 37%: HNO₃ 63%) با نسبت حجمی (V/V) (۳:۱) است. بعد از تهیه این حلال‌ها نمونه به مدت ۱ دقیقه در آنها قرارداد شد تا کاتالیزورهای فلزی حل شوند. سپس نمونه‌ها از این حلال‌ها خارج و چندین مرتبه با آب شستشو و سپس با گاز نیتروژن خشک شدند. نانوسیم‌های سیلیکونی آماده شده، مشخصه یابی شدند. چهار گروه آزمایش که در آنها به ترتیب روش لایه‌نشانی فلز، ضخامت و نوع لایه فلزی، زمان سونش و نوع آلایش زیر لایه تغییر می‌کرد، انجام شد.

۲-۲-۱ گروه اول: لایه نشانی شیمیایی نقره بر روی سیلیکون

در گروه اول آزمایش‌ها ابتدا با استفاده از روش شیمیایی، فلز نقره بر روی سطح ویفر سیلیکونی لایه نشانی شد. با ثابت نگه‌داشتن تمام پارامترهای ساخت و با تغییر زمان سونش و غلظت محلول نمکی برای لایه نشانی، مورفولوژی ساختارهای ایجاد شده بررسی شدند. نام گذاری نمونه‌ها در این بخش مطابق جدول (۱-۲) است.

جدول (۱-۲): استفاده از روش شیمیایی جهت لایه نشانی نقره و نام گذاری نمونه‌ها

نام نمونه	غلظت نمک فلزی	غلظت محلول سونش	زمان (min)
K1	۰/۰۰۵M AgNO ₃	۰/۴۴M H ₂ O ₂ +۴/۶M HF	۴۰
K2	۰/۰۲M AgNO ₃	۰/۴۴M H ₂ O ₂ +۴/۶M HF	۴۰
K3	۰/۰۲M AgNO ₃	۰/۴۴M H ₂ O ₂ +۴/۶M HF	۶۰

۲-۲-۲ گروه دوم: تغییر ضخامت لایه‌ی نقره و زمان سونش

در سه گروه دیگر از آزمایش‌ها از روش لایه نشانی فیزیکی (روش کندوپاش) برای لایه نشانی فلز (طلا و نقره) استفاده شد. در گروه دوم با تغییر ضخامت لایه‌ی نقره، ضخامت بهینه‌ای که در آن نانوسیم‌ها تشکیل شدند، گزارش شد. در نهایت با استفاده از این ضخامت بهینه و تغییر پارامتر زمان سونش، خواص ساختاری و اپتیکی نانوسیم‌های ساخته شده گزارش شدند. غلظت محلول سونش برای تمام نمونه‌ها $0.44\text{M H}_2\text{O}_2$ و $4/6\text{M HF}$ و دمای سونش دمای اتاق بود. نام گذاری نمونه‌ها در این بخش مطابق با جدول (۲-۲) است.

جدول (۲-۲): تغییر ضخامت لایه نقره و زمان سونش محلول و نام گذاری نمونه‌ها

نام نمونه	ضخامت لایه نقره (nm)	زمان (min)
A	۶	۲۰
B	۱۰	۲۰
C	۱۵	۲۰

نام نمونه	ضخامت نقره (nm)	زمان (min)
B20	۱۰	۲۰
B40	۱۰	۴۰
B60	۱۰	۶۰
B80	۱۰	۸۰

۳-۲-۲ گروه سوم: تغییر ضخامت لایه‌ی طلا و زمان سونش

در گروه سوم با تغییر ضخامت لایه‌ی طلا، ضخامت بهینه‌ای که در آن نانوسیم‌ها تشکیل شدند، گزارش شد. در نهایت با استفاده از این ضخامت بهینه و تغییر پارامتر زمان سونش، خواص ساختاری و اپتیکی نانوسیم‌های ساخته شده گزارش شدند. در جدول (۳-۲) نام گذاری‌های مربوط به این قسمت نشان داده شده است.

جدول (۳-۲): تغییر ضخامت لایه طلا و زمان سونش محلول و نام گذاری نمونه‌ها

نام نمونه	ضخامت لایه طلا (nm)	زمان (min)
D	۳	۲۰
E	۶	۲۰
F	۱۰	۲۰

نام نمونه	ضخامت طلا (nm)	زمان (min)
E20	۶	۲۰
E40	۶	۴۰
E60	۶	۶۰
E80	۶	۸۰

در نهایت به مقایسه خواص ساختاری و اپتیکی نانوسیم‌های ساخته شده در حضور کاتالیزورهای طلا و نقره خواهیم پرداخته شده است.

۲-۲-۴ گروه چهارم: تغییر نوع آلایش

در گروه چهارم آزمایش‌ها، از سیلیکون نوع n و از فلز نقره برای ساخت نانوسیم‌ها استفاده شد و تغییر نوع آلایش بر خواص ساختاری نانوسیم‌ها برای دو زمان سونش ۲۰ و ۴۰ دقیقه بررسی گردید.

۲-۳ سنتز نانومیله‌های اکسید روی بر ویفر سیلیکونی

در مراحل مختلف این تحقیق از ویفرهای سیلیکونی (Si) تک بلور با راستای بلوری (۱۰۰)، آلایش نوع p (آلایش بور)، مقاومت ویژه در بازه $1-10 \Omega \text{ cm}$ و ضخامت $525 \pm 20 \mu\text{m}$ استفاده شده است. ابتدا ویفرهای (Si) با ابعاد $1/5 \times 1/5 \text{ cm}$ برش داده شدند و سپس نمونه‌ها طی مراحل زیر تمیز کاری شدند:

الف) شستشو با استون در حمام اولتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه.

ب) شستشو با اتانول در حمام اولتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه.

ج) شستشو با آب DI به مدت ۱۰ دقیقه

د) قرار دادن نمونه در محلول آب یون زدایی شده و اسید هیدروفلوئوریک به نسبت حجمی

(۱:۱۰) به مدت ۳۰ ثانیه

ه) شستشو با آب DI

و) خشک کردن نمونه با جریان هوای فشرده

برای شستشوی زیر لایه‌های شیشه‌ای نیز مانند آنچه در بالا ذکر شد عمل شد.

۲-۳-۱ دانه‌بندی زیر لایه به روش لایه‌نشانی چرخشی

جهت دانه‌بندی زیر لایه ابتدا محلول ۵ میلی‌مولار استات روی دو آبه ($Zn(CH_3OOC)_2 \cdot 2H_2O$) در اتانول تهیه شد. برای این منظور ۰/۰۵۵gr زینک استات در ۵۰ml اتانول به کمک همزن مغناطیسی حل شد به گونه‌ای که محلول شیری کم‌رنگ ایجاد گردید. سپس لایه نشانی چرخشی به ازای ۲۰۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۳۰ ثانیه و با قرار دادن ۵۰ μ l از محلول بر زیر لایه مورد نظر انجام شد. سپس نمونه تهیه شده به مدت ۲ دقیقه در گرمکن با دمای $95^\circ C$ برای افزایش چسبندگی لایه به زیر لایه قرار داده شد. اینکار برای نمونه ۱ (S1)، ۱۰ مرتبه و برای نمونه ۲ (S2)، ۲۰ مرتبه لایه نشانی تکرار شد. همچنین جهت دانه‌بندی شیشه به منظور رشد نانومیله‌ها، زیر لایه به تعداد ۲۰ مرتبه با روش پوشش دهی چرخشی لایه نشانی شد. بعد از اتمام فرآیند لایه‌نشانی، نمونه‌ها به مدت نیم ساعت در کوره و در دمای $350^\circ C$ پخت شدند.

۲-۳-۲ رشد نانومیله‌های اکسید روی به روش آبی گرمایی

برای رشد نانومیله‌ها در این روش، محلول ۱۰۰ میلی‌مولار از نیترات روی شش آبه ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) و هگزامتیلن تترامین (HMT) تهیه شد. ابتدا ۱/۱۲gr از HMT و ۱/۷۳gr از نیترات روی به صورت جداگانه در ۸۰ml آب یون زدایی شده، به مدت ۱۰ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی حل شدند تا محلول‌های شفاف ایجاد شود. سپس این دو محلول مخلوط شدند تا در مدت ۲۰ دقیقه با هم ترکیب شوند. این محلول در اتوکلاو قرار داده شد و نمونه‌ی دانه‌بندی شده را به صورت افقی و به گونه‌ای که سطح دانه‌دار به سمت پایین باشد در حالت معلق در محلول قرار داده شد. سپس اتوکلاو به مدت ۵ ساعت داخل کوره و در دمای $95^\circ C$ قرار گرفت. در نهایت نمونه از محلول خارج و با آب یون زدایی شده و پس از چندین مرتبه شستشو در دمای اتاق خشکسازی شد.

۳-۳-۲ ایجاد اتصالات اهمی

در این تحقیق برای بررسی خواص الکتریکی پیوندگاه ناهمگون (n-ZnO-NRs/p-Si) ساخته شد تا نمونه‌ها الکتروگذاری شوند. برای برقراری تماس اهمی پشتی نمونه‌ها، ۲۵۰ nm آلومینیوم با استفاده از روش کندوپاش بر پشت ویفر سیلیکونی لایه نشانی گردید. برای برقراری اتصال اهمی بالایی از فلز تیتانیوم (Ti)، پلاتین (Pt) و طلا (Au) استفاده شد. برای این منظور با استفاده از روش کندوپاش و با کمک ماسک گذاری و ایجاد دایره‌ای به قطر ۵ mm بر سطح اکسید روی به ترتیب ضخامت‌های ۳۰ nm، ۷۵ nm و ۲۰۰ nm از تیتانیوم، پلاتین و طلا لایه‌نشانی گردید.

۴-۳-۲ بررسی اثر زیر لایه و ضخامت لایه دانه‌بندی شده

در این تحقیق ابتدا نانومیله‌های اکسید روی بر شیشه و ویفر سیلیکونی سنتز و سپس تأثیر زیر لایه بر خواص ساختاری و اپتیکی بررسی آنها بررسی شدند. در مرحله بعد تأثیر ضخامت لایه دانه‌بندی شده روی ویفر سیلیکون بر خواص ساختاری، اپتیکی نانومیله‌های رشد یافته، بررسی شد. در نهایت با ایجاد اتصالات اهمی، خواص الکتریکی پیوندگاه (n-ZnO-NRs/p-Si) نیز بررسی گردید. جدول (۴-۲) نام گذاری‌های مربوط به آزمایش‌های این قسمت را نشان می‌دهد.

جدول (۴-۲): نام گذاری نمونه‌ها برای بررسی تأثیر زیر لایه و ضخامت لایه دانه‌بندی شده

نام نمونه	شرایط رشد
S0	۲۰ مرتبه لایه نشانی اکسید روی بر شیشه جهت دانه‌بندی و رشد نانومیله‌ها
S1	۱۰ مرتبه لایه نشانی اکسید روی بر ویفر سیلیکونی جهت دانه‌بندی و رشد نانومیله‌ها
S2	۲۰ مرتبه لایه نشانی اکسید روی بر ویفر سیلیکونی جهت دانه‌بندی و رشد نانومیله‌ها

۲-۴ سنتز نانومیله‌های اکسید روی بر نانوسیم‌های سیلیکونی

ابتدا سه قطعه ویفر سیلیکونی با ابعاد $1/5 \times 1/5$ cm برش داده شدند و سپس ویفرها مطابق با مراحل گفته شده در بخش ۲-۲ تمیزکاری شدند. سپس با روش سونش شیمیایی به کمک فلزات، با استفاده از فلز نقره به عنوان کاتالیزور و با تغییر پارامتر زمان و انتخاب زمان‌های ۵min و ۲۰min برای زمان سونش همانند روش بخش ۲-۲، نانوسیم‌های سیلیکونی با دو طول متفاوت تهیه شدند. پس از ساخت SiNWs، با استفاده از روش آبی گرمایی و مطابق با آنچه که در بخش ۲-۳ عنوان شد نانومیله‌های اکسید روی بر نانوسیم‌های سیلیکونی رشد داده شدند.

۲-۴-۱ بررسی اثر دانه بندی زیر لایه و تغییر طول نانوسیم‌های سیلیکونی

در این بخش از تحقیق ابتدا نانومیله‌های اکسید روی بدون دانه بندی زیر لایه رشد داده شده و سپس خواص ساختاری آنها بررسی شدند. سپس به بررسی تغییر طول نانوسیم‌های سیلیکونی بر خواص ساختاری و اپتیکی نانومیله‌های اکسید روی پرداخته شد و در آخر با ایجاد اتصالات اهمی، رفتار الکتریکی پیوندگاه (n-ZnO-NRs/p-SiNWs) بررسی شدند. جدول (۲-۵) نام گذاری‌های مربوط به آزمایش‌های این قسمت را نشان می‌دهد.

جدول (۲-۵): نام گذاری نمونه‌ها برای بررسی تغییر طول نانوسیم‌های سیلیکونی

نام نمونه	شرایط رشد
S3	ساخت نانوسیم‌های سیلیکونی با زمان سونش ۵ min و رشد نانومیله‌ها اکسید روی بدون دانه بندی زیر لایه
S4	ساخت نانوسیم‌های سیلیکونی با زمان سونش ۵ min و رشد نانومیله‌ها اکسید روی بر آنها
S5	ساخت نانوسیم‌های سیلیکونی با زمان سونش ۲۰ min و رشد نانومیله‌ها اکسید روی بر آنها

۲-۵ روش‌های مشخصه‌یابی

۲-۵-۱ مطالعه سطح

الف: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان^۱ (FESEM)

در میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه با پرتو الکترونی باریکی به قطر ۱۰۰ آنگستروم بمباران می‌شود. در اثر برخورد پرتوهای الکترونی به نمونه، الکترون‌های ماده برانگیخته می‌شوند و در هنگام بازگشت به مدار اصلی خود ممکن است به شکل الکترون‌های ثانویه، پرتو X، الکترون‌های پس پراکندگی و الکترون‌های اوزه از سطح نمونه گسیل شوند. در این آنالیز، می‌توان اطلاعات سطح را با استفاده از یک پروب روبش‌گر که در آن، مسیر باریکه الکترونی به نواحی خاص مورد نظر روی سطح هدایت می‌شود، بدست آورد [۱۰۷]. درخشندگی و وضوح هر نقطه از تصویر SEM بستگی به شدت الکترون‌های بازگشتی از سطح نمونه دارد، که آن نیز به طور مشخص، وابسته به کیفیت موضعی سطح نمونه می‌باشد و بدین ترتیب می‌تواند معیاری از پستی و بلندی سطح به دست آورد.

ب: میکروسکوپ نیروی اتمی^۲ (AFM)

این میکروسکوپ بدلیل استفاده از نیروهای اتمی مانند نیروی واندروالس برای آنالیز سطح به این نام خوانده می‌شود. به کمک آن می‌توان توپوگرافی سطح (تصویر سه بعدی)، زبری سطح، تصویر فاز، دانه‌بندی و ضخامت تک لایه را مورد بررسی دقیق قرار داد. در میکروسکوپ‌های AFM، از یک پروب، که یک نوک سوزنی مخصوص و معمولاً از جنس سیلیکون به آن متصل است، برای روبش استفاده می‌کنند. ضمن اینکه نوک سوزنی سطح نمونه را روبش می‌کند، نیروی بین آنها کنترل می‌شود. [۱۰۸].

¹ Field emission scanning electron microscopy

² Atomic force microscopy

۲-۵-۲ مطالعه ساختاری

برای تعیین ساختار یک بلور و در نتیجه مشخص کردن نظم اتم‌ها در شبکه، از الگوی پراش پرتو X استفاده می‌شود که در آن یک باریکه موازی از پرتوهای X به بلور تابانده و زاویه‌هایی را که تحت آنها باریکه منحرف می‌شود را اندازه می‌گیرند. در این آنالیز معمولاً باریکه در یک جهت ثابت نگه داشته می‌شود و بلور در محدوده‌ای از زاویه‌ها چرخانده می‌شود تا طیف پرتو X ثبت شود. هر سیگنال آشکار شده پرتو X با یک بازتاب همدوس (بازتاب براگ) از صفحات متوالی بلور که برای آنها قانون براگ صادق است، متناظر می‌باشد.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1-2)$$

در این رابطه d فاصله بین صفحات، θ زاویه‌ی باریکه پرتو X با صفحات، λ طول موج پرتو X و n یک عدد صحیح است. هر صفحه بلور شاخص‌هایی دارد که با سه مشخصه h ، k و l مشخص می‌شود. با استفاده از پراش اشعه X می‌توان نظم بلوری، ثابت‌های شبکه و کرنش در نمونه را تعیین کرد.

۲-۵-۳ مطالعه اپتیکی

۲-۵-۳-۱ طیف سنجی بازتابی

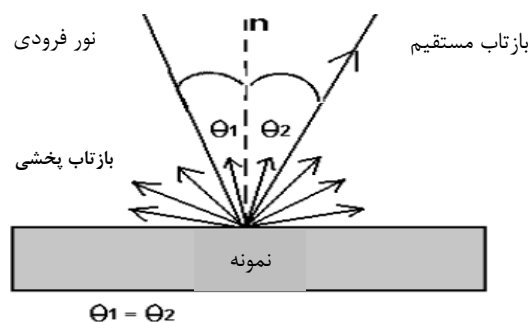
یکی از راه‌های اصلی برای مطالعه و تعیین مشخصات نانوساختارها استفاده از روش‌های طیف سنجی نوری است. در این روش نور یا تابش فرودی بر یک ماده با شدت I می‌تواند از آن ماده عبور (I_T)، توسط آن ماده جذب (I_A) یا بازتابیده (I_R) شود. این سه شدت با رابطه پایستگی شدت به هم مرتبط شدند.

$$I = I_T + I_A + I_R \quad (2-2)$$

نور فرودی با انرژی $E=hf$ در صورت داشتن انرژی کافی گذاری از حالت انرژی پایین‌تر به حالت انرژی بالاتر را به الکترون القا می‌کند و در نتیجه جذب می‌شود. در طیف سنجی عبوری، سیگنال بازتابی نادیده گرفته می‌شود و جذب بوسیله کاهش در شدت I_T و به صورت تابعی از فرکانس ν

مشخص می‌شود. از طرفی در طیف سنجی بازتابی عبور نادیده گرفته می‌شود و جذب از تغییر شدت I_R در نور بازتابی تعیین می‌شود. اولی برای نمونه‌های شفاف و دومی برای نمونه‌های کدر استفاده می‌شود. بنابراین می‌توان طیف سنجی را با تغییر تدریجی فرکانس نور فرودی انجام داد و اثر آن را بر (I_T) یا (I_R) که دامنه ثبت شده در طی روبش است، اندازه‌گیری کرد.

از آنجایی که در این تحقیق، نمونه‌های ساخته شده کدر بودند از طیف سنجی بازتابی استفاده شده است. مقدار بازتاب نسبت شدت نور بازتاب شده (I_R) به شدت نور فرودی است. طیف بازتابی را می‌توان در دو حالت مجزا به صورت بازتاب آینه‌ای^۱ و پخشی^۲ ثبت کرد. بازتاب آینه‌ای همانند بازتاب از سطح آینه است، در حالیکه در بازتاب پخشی نور فرودی در جهت‌های مختلف بازتابیده می‌شود. شکل (۱-۲) طرحواره‌ای از این دو نوع بازتاب را نشان می‌دهد.



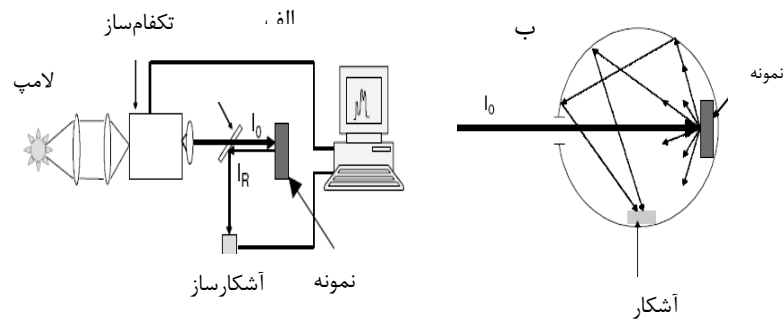
شکل (۱-۲): طرحواره‌ای از بازتاب آینه‌ای و پخشی.

برای اندازه‌گیری بازتاب آینه‌ای مطابق شکل (۲-۲-الف) نور فرودی از طریق یک تکفام‌ساز و عبور از شکافنده باریکه به نمونه برخورد کرده و بازتاب آن به آشکارساز می‌رسد. برای اندازه‌گیری بازتاب پخشی باید دستگاه اندازه‌گیری مجهز به کره یکپارچه‌کننده باشد. ساختار این کره به گونه‌ای است که سطح داخلی آن صددرصد منعکس کننده نور است. این کره قادر است که نور بازتابی را مطابق

¹ Specular reflectance

² Diffuse reflectance

شکل (۲-۲-ب) در همه جهات جمع‌آوری کرده و به صورت یک سیگنال یکپارچه توسط آشکارساز مشخص می‌شود [۱۰۹].



شکل (۲-۲): (الف) چیدمان تجربی برای اندازه‌گیری بازتاب آینه‌ای، (ب) بازتاب پخش.

۲-۳-۵-۲ اندازه‌گیری فوتولومینسانس

اندازه‌گیری فوتولومینسانس (PL) مواد یک روش غیر تماسی و غیر مخرب برای بررسی ساختار الکترونی آنها است. فوتولومینسانس گسیل نور از ماده است که توسط برانگیختگی نوری ایجاد می‌شود. برای گسیل نور از ماده سه فرآیند مجزا رخ می‌دهد: الف- جذب نور تحریک کننده و تولید زوج الکترون-حفره. ب- بازترکیب تابشی این زوج الکترون-حفره. ج- گسیل این تابش از ماده. از میان فوتون‌های نور تابیده بر سطح نیمرسانا، امکان جذب فوتون‌هایی وجود دارد که انرژی آنها بیشتر از انرژی گاف نواری ($h\nu > E_g$) ماده است. معمولاً در پی جذب یک فوتون یک الکترون از حالت انرژی اشغال شده‌ی پایین به حالت انرژی خالی بالا می‌رود. در اغلب موارد تفاضل انرژی حالت‌های پر و خالی برابر انرژی فوتون جذب شده است. انرژی تابش شده معمولاً ناشی از گذار الکترون به ترازهای انرژی پایین‌تر، نزدیک به تفاضل انرژی میان حالت‌های انرژی بالا و پایین است. چنین گذارهایی، گذارهای تابشی نامیده می‌شوند. گذارهای تابشی نزدیک به گاف انرژی را می‌توان به چهار گروه تقسیم کرد:

الف: باز ترکیب اکسیتونی

همانطور که بیان شد از جذب فوتون های دارای انرژی نزدیک گاف نواری، زوج الکترون-حفره ایجاد می شود. باز ترکیب این زوج الکترون-حفره منجر به قله ای تیز و باریک در طیف گسیل می گردد. انرژی فوتون گسیل شده در یک نیم رسانا با گاف انرژی مستقیم، از تفاضل انرژی بستگی اکسیتون (ϵ_{ex}) و گاف انرژی (ϵ_g) محاسبه می شود ($\hbar\omega = \epsilon_g - \epsilon_{ex}$).

ب: باز ترکیب نوار به نوار

اگر دمای نمونه به اندازه کافی زیاد باشد ($K_B T > \epsilon_{ex}$) و یا مقدار حامل های آزاد در نیم رسانا به اندازه ای باشند که میدان های موضعی لازم برای جداسازی اکسیتون را فراهم آورند، بیشتر حامل های فوتونی موجود در نوارها، الکترون-حفره های آزاد هستند. بیشتر این حامل های آزاد پس از گذشت میانگین طول عمر به طور تابشی باز ترکیب می شوند (شکل ۲-۳-الف). در نیم رسانا با گاف انرژی مستقیم مکان انرژی قله گسیل به دما و شدت تحریک بستگی دارد. در دماهای پایین و شدت تحریک کم باز ترکیب با یک قله منفرد که انرژی آن برابر با انرژی گاف است مشخص می شود. با افزایش دما یا انرژی برانگیختگی، الکترون ها و حفره ها انرژی های بالاتری را در نوارهای مربوط اشغال می کنند و نتیجه باز ترکیب آنها گسیل فوتون هایی با انرژی بیشتر است.

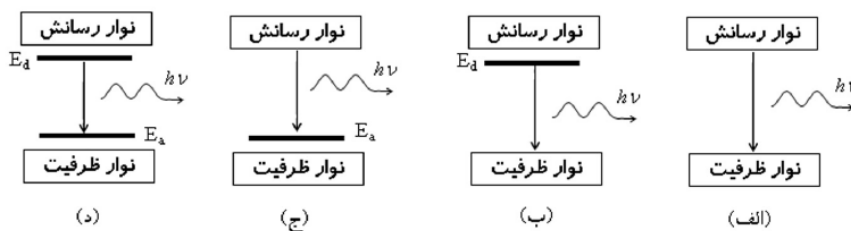
ج: گذارهای دهنده-پذیرنده و نوار-ناخالصی

ترازهای دهنده و پذیرنده در نیم رساناها منجر به گذارهای تابشی می شوند. عموماً گذارهای دهنده-پذیرنده، به شکل قله پهن در طیف گسیل ظاهر می شوند. گذار مهم دیگر نزدیک به لبه نوار، گذار نوار به ناخالصی است. حالت های مربوط به این گذارها در شکل (۲-۳-ب، ج، د) نشان داده شده است.

د: گذارهای تراز عمیق

ترازهای عمیق در گاف انرژی نیم رسانا به عنوان مراکز به دام اندازی یا باز ترکیب حامل ها عمل کرده و به طور معکوس بر عملکرد قطعه اثر می گذارند. نقص های ذاتی در شبکه مانند تهی جاها، ناخالصی-

های میان شبکه‌ای یا جاننشینی^۱ و یا ترکیب تهی‌جا-ناخالصی می‌توانند ترازهای عمیق را در نیمرسانا ایجاد کنند. برخی از این ترازهای عمیق به عنوان مراکز بازترکیب تابشی عمل می‌کنند و چنین گذارهایی، بازده تابشی را در انرژی‌های نزدیک گاف نواری کاهش می‌دهند.



شکل (۲-۳): فرآیندهای بازترکیب تابشی (الف) نوار به نوار، (ب) و (ج) نوار ناخالصی، (د) دهنده-پذیرنده.

۲-۵-۴ مطالعه ارتعاشی

طیف سنجی ارتعاشی، فوتون‌هایی را در بر می‌گیرد که موجب القای گذارهایی بین حالت‌های ارتعاشی در محدوده بسامد فرو سرخ (IR) از 2×10^{13} تا 12×10^{13} هرتز در مولکول‌ها و جامدات می‌شود. این نوع طیف سنجی به دو دسته طیف سنجی رامان^۲ و تبدیل فوریه فروسرخ^۳ (FTIR) تقسیم می‌شود. بعضی از مدهای ارتعاشی در محدوده فروسرخ فعالند یعنی به وسیله طیف سنجی فروسرخ قابل اندازه‌گیری می‌باشند و برخی دیگر از این مدها فعال در رامان هستند [۱۰۸].

۲-۵-۴-۱ طیف سنجی رامان

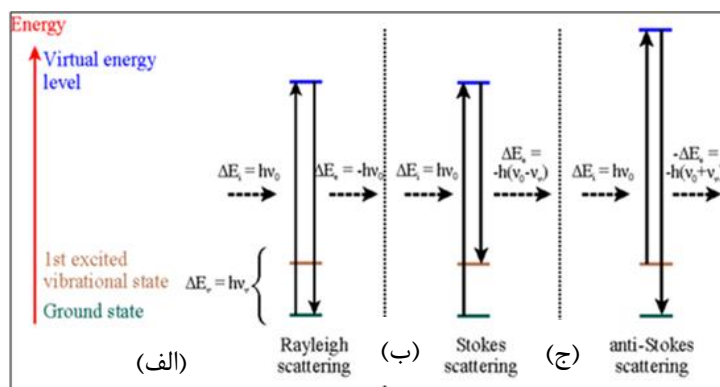
در اثر اندرکنش یک دستگاه اتمی یا مولکولی با فوتون‌های تابیده شده به آن، احتمال پراکنده شدن فوتون‌های رسیده به سیستم اتمی یا مولکولی در اثر برخورد وجود دارد که این برخورد می‌تواند کشسان یا ناکشسان باشد. در اثر برخورد کشسان هیچ انرژی میان فوتون‌ها و ذرات جسم مبادله نمی‌-

¹ Substitutional

² Raman

³ Fourier transform infrared radiation

شود و تنها مسیر حرکت فوتون تغییر می‌کند. اما اگر برخورد ناکشسان رخ دهد، در این صورت در میان فوتون‌ها و ذرات جسم انرژی مبادله می‌شود. اگر در اثر برخورد ناکشسان انرژی توسط مولکول جذب شود، احتمال جهش به حالت برانگیخته فراهم می‌شود. در این وضعیت فوتون فرودی مقداری از انرژی خود را از دست می‌دهد. اگر میزان تغییر انرژی فوتون اندازه‌گیری شود با این محاسبه میزان انرژی جذب شده توسط اتم و در نتیجه اختلاف انرژی ترازهایی که گذار بین آنها انجام شده را می‌توان تعیین کرد. طیف سنجی رامان بیشتر در رابطه با انتقال ترازهای انرژی ارتعاشی مولکول می‌باشد. در واقع با بررسی فوتون‌هایی که به طور ناکشسان پراکنده می‌شوند، می‌توان طیف ارتعاشی مولکول را به دست آورد. در طیف سنجی رامان محل قله‌های ارتعاشی همان اختلاف بین عدد موج مطلق خط برانگیخته و عدد موجی فوتون پراکنده شده است. در کل اثر رامان نمایانگر پراکندگی ناکشسان بین فوتون‌های فرودی و مولکول‌های جسم است. با توجه به تغییری که در فرکانس پرتو فرودی رخ می‌دهد، پراکندگی مطابق شکل (۲-۴) به سه قسمت تقسیم می‌شود. الف- پراکندگی رایلی که عدم تغییر فرکانس در آن مشاهده می‌شود. ب- پراکندگی استوکس^۱ رامان که کاهش فرکانس پرتو پراکنده شده نسبت به پرتو فرودی در آن رخ می‌دهد. ج- پراکندگی پاد استوکس^۲ رامان که افزایش فرکانس پرتو پراکنده شده نسبت به پرتو فرودی مشاهده می‌شود [۱۱۰].



شکل (۲-۴): انواع پراکندگی (الف) پراکندگی رایلی، (ب) پراکندگی استوکس، (ج) پراکندگی پاد استوکس [۱۱۰].

^۱ Stokes scattering

^۲ Anti-Stokes scattering

۲-۵-۴-۲ طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ

در این طیف سنجی جذب تابش به وسیله ارتعاش‌های فونونی با بسامدهای بالا (شاخه اپتیکی) اندازه گیری می‌شود. این روش طیف سنجی به حضور گروه‌های شیمیایی ویژه‌ای همچون هیدروکسیل (-OH)، متیل (-CH₃)، آمید (-NH) حساس‌اند. هر یک از این گروه‌ها تابش فروسرخ را در یک بسامد مشخصه، جذب می‌کند [۱۰۸].

دستگاه‌هایی که در این تحقیق برای آنالیز ساختارها، مورد استفاده قرار گرفته‌اند در جدول (۲-۶) نشان داده شده است.

جدول (۲-۶): دستگاه‌های مورد استفاده

نام دستگاه	مدل دستگاه	شرکت سازنده	محل انجام آنالیز
میکروسکوپ الکترون روبشی	MIRA 3 ΣIJMA-VP	TESCAN Zeiss	مرکز متالورژی رازی سازمان زمین شناسی
میکروسکوپ نیروی اتمی	Dual scope DS 95	DME	مرکز ملی لیزر
پراش پرتو ایکس	MPD MRD	Philips Xpert Panalytical	مرکز کفا مرکز ملی لیزر
اسپکتروفوتومتر	5000	Varian Cary	مرکز ملی لیزر
طیف سنجی فوتولومینسانس	Eclipse 1.1	Varian Cary	دانشگاه الزهرا سازمان انرژی اتمی ایران
طیف سنجی رامان	Micro raman Senterra	Bruker	دانشگاه تهران
طیف سنجی فرو سرخ	Alpha-T	Bruker	مرکز ملی لیزر
مشخصه یابی الکتریکی	2361	Keithley	مرکز ملی لیزر

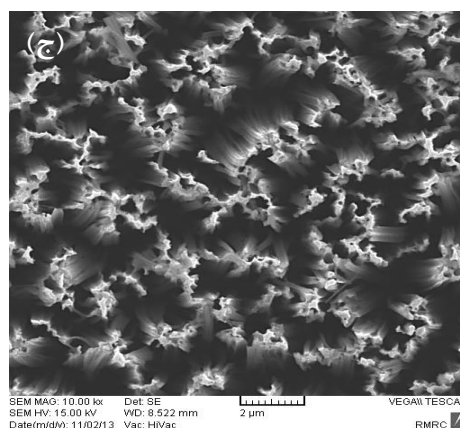
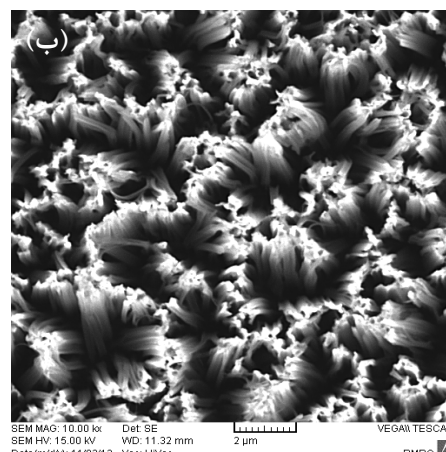
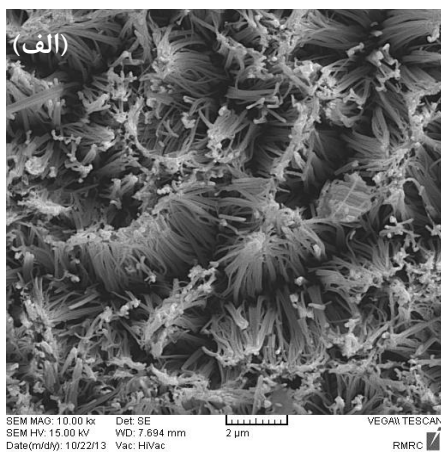
فصل سوم

ساخت نانوسیم‌های سیلیکونی
و روش‌های مشخصه‌یابی آنها

۳-۱ مقدمه

همانطور که قبلاً ذکر شد در روش سونش شیمیایی به کمک فلزات پارامترهای زیادی مانند خواص ذاتی زیر لایه، غلظت محلول سونش، زمان و دمای سونش بر مورفولوژی آرایه‌های نانوسیم‌های سیلیکونی تأثیر می‌گذارد [۲۵]. مشخصات هندسی نانوساختارهای سیلیکون که با این روش ایجاد می‌شوند، عمدتاً به مورفولوژی اولیه پوشش فلزی و فاصله بین نانو ذرات فلزی تشکیل شده بستگی دارد. گزارش‌ها نشان می‌دهند که نانو ذرات فلزی نقره که به صورت پراکنده بر روی سطح سیلیکون قرار گرفته‌اند، حفره‌های پراکنده در سطح آن ایجاد می‌کنند در حالیکه با تشکیل نانوذرات نقره با چگالی زیاد، ساختارهای سیمی شکل در سطح سیلیکون ایجاد می‌شود [۱۱۱]. همچنین تغییر ضخامت لایه نقره با استفاده از لایه‌نشانی شیمیایی، سبب رشد نانو سیم‌ها با طول‌های مختلف و تغییر مورفولوژی ساختارهای سونش یافته می‌شود [۱۱۲]. لایه نازک طلا با ضخامت ۳nm سبب تشکیل ساختارهای متخلخل سیلیکون می‌گردد در حالیکه ساختارهای ستونی سیلیکون در حضور لایه نازک طلا با ضخامت ۷nm ایجاد می‌شود [۱۱۳]. لایه نازک نقره با ضخامت ۵nm و ۲۰nm می‌تواند به ترتیب منجر به تشکیل ساختارهای متخلخل سیلیکون و نانوسیم‌های سیلیکونی گردد [۱۰۰]. تغییر ضخامت لایه فلزی و نوع کاتالیزور علاوه بر تغییر مورفولوژی ساختارها، سبب ایجاد تغییرات قابل توجهی در خواص اپتیکی نمونه‌ها شده که البته مطالعات محدودی در این زمینه انجام شده است [۵۲، ۵۳، ۱۱۴]. گسیل فوتولومینسانس برای نانوسیم‌هایی با قطر ۵-۹nm و طولی در حدود چند میکرومتر با تغییر نوع فلز و ضخامت لایه فلزی مشاهده شده است [۵۲]. با تغییر نوع فلز و تشکیل ساختارهای متخلخل از نانوسیم‌ها، خواص اپتیکی آنها نیز تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۵۳]. از آنجاییکه مطالعات محدودی در زمینه نوع کاتالیزور فلزی، ضخامت و مورفولوژی لایه فلزی در تشکیل نانوساختارهای سیلیکون صورت گرفته است، در این تحقیق آثار تغییر پارامترهای ذکر شده به همراه تغییر زمان سونش بر خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌های ساخته شده بررسی شدند.

۲-۳ بررسی تأثیر لایه نشانی شیمیایی فلز نقره بر مورفولوژی نانوسیم‌های سیلیکونی در این قسمت نتایج مربوط به اولین گروه آزمایش‌ها که در آن از روش لایه نشانی شیمیایی با محول نیترات نقره برای ایجاد پوشش نقره بر روی ویفر سیلیکون استفاده شده است، گزارش می‌شود. در شکل (۱-۳) تصاویر FESEM ثبت شده از سطح SiNWs معرفی شده در جدول (۱-۲) نشان داده شده است. شکل (۱-۳-الف، ب) نشان می‌دهد که با افزایش میزان نمک نقره که سبب افزایش ضخامت لایه نقره می‌شود، قطر و طول نانوسیم افزایش یافته است. همچنین مقایسه شکل‌های (۱-۳-ب و ج) نشان می‌دهد که با افزایش زمان سونش (غلظت یکسان نمک نقره) طول و قطر نانوسیم‌ها افزایش می‌یابد.



شکل (۱-۳): تصاویر FESEM از سطح نمونه (الف) K1، (ب) K2، (ج) K3

بعد از انجام این سری از آزمایش‌ها و تحلیل تصاویر FESEM، مشاهده گردید که نانوسیم‌هایی که با استفاده از لایه‌نشانی شیمیایی ساخته شدند، نمونه‌های یکنواختی نبوده و به طور نامنظم در سطح ویفر تشکیل شده‌اند. رشد نانوسیم‌ها به صورت نامنظم امکان کاربرد آنها را برای اهداف تحقیق مورد نظر میسر نمی‌سازد. بنابراین در همان مراحل ابتدایی کار علی‌رغم مقرون به صرفه بودن روش لایه‌نشانی شیمیایی این روش کنار گذاشته شد و از روش کندوپاش برای لایه‌نشانی کاتالیزور فلزی استفاده گردید. نتایج آنالیز تصاویر FESEM ثبت شده نشان دادند که غلظت نمک فلزی که در واقع باعث تغییر در ضخامت لایه فلزی می‌شود، می‌تواند تغییرات قابل توجهی در مورفولوژی نانوسیم‌ها ایجاد کند. بنابراین در ادامه این پژوهش یکی از پارامترهای مهم برای ساخت نانوسیم‌ها تغییر ضخامت لایه فلزی در نظر گرفته شد.

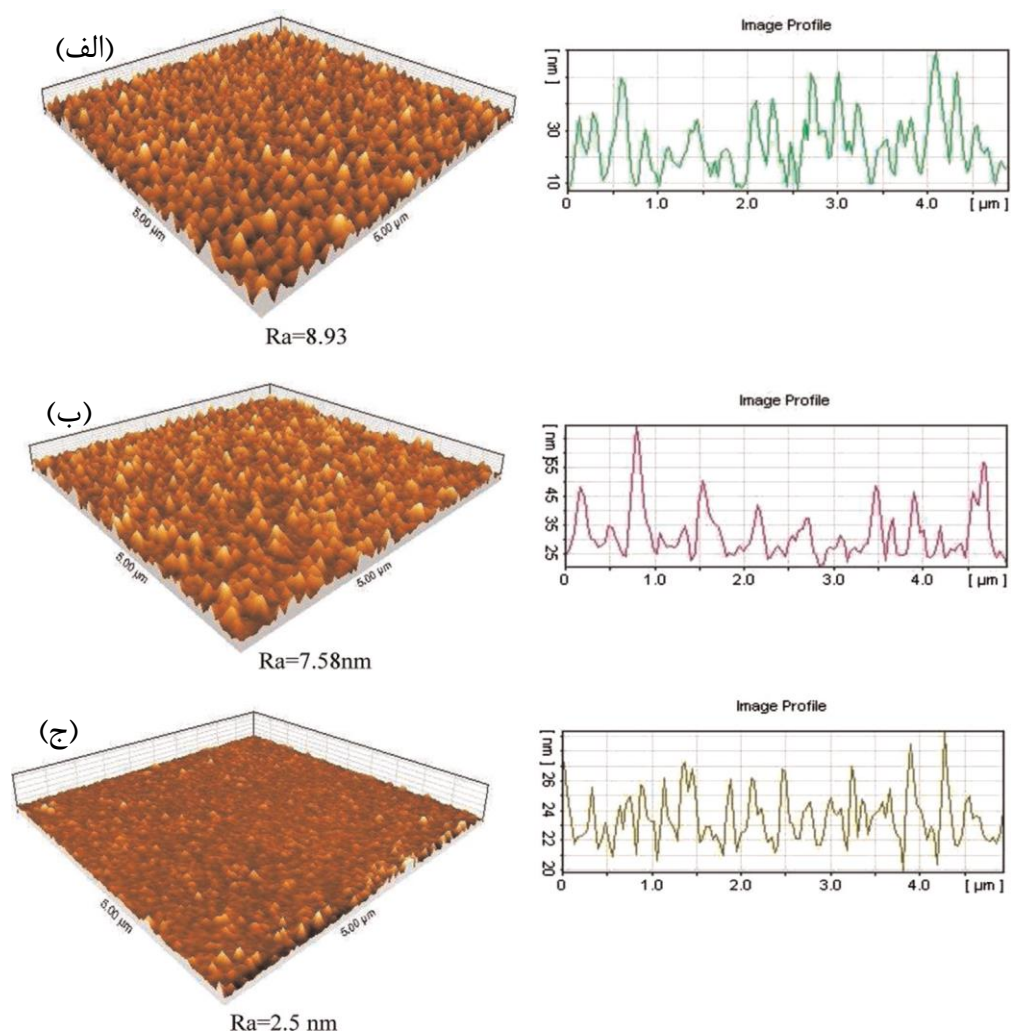
۳-۳ بررسی تأثیر ضخامت فلز نقره و زمان سونش محلول

در این قسمت نتایج مربوط به دومین گروه آزمایش‌ها مطابق با آنچه که در بخش (۲-۲-۲) عنوان شد گزارش شده است. ابتدا با تغییر ضخامت لایه نقره در سه نمونه A، B و C، ضخامت بهینه‌ای که منجر به تشکیل نانوسیم‌ها شده انتخاب می‌گردد. سپس با انتخاب ۴ زمان سونش برای نانوسیم‌های ساخته شده در ضخامت بهینه (B20، B40، B60 و B80)، خواص ساختاری و اپتیکی آنها بررسی شده است.

۳-۳-۱ خواص سطحی لایه نازک نقره

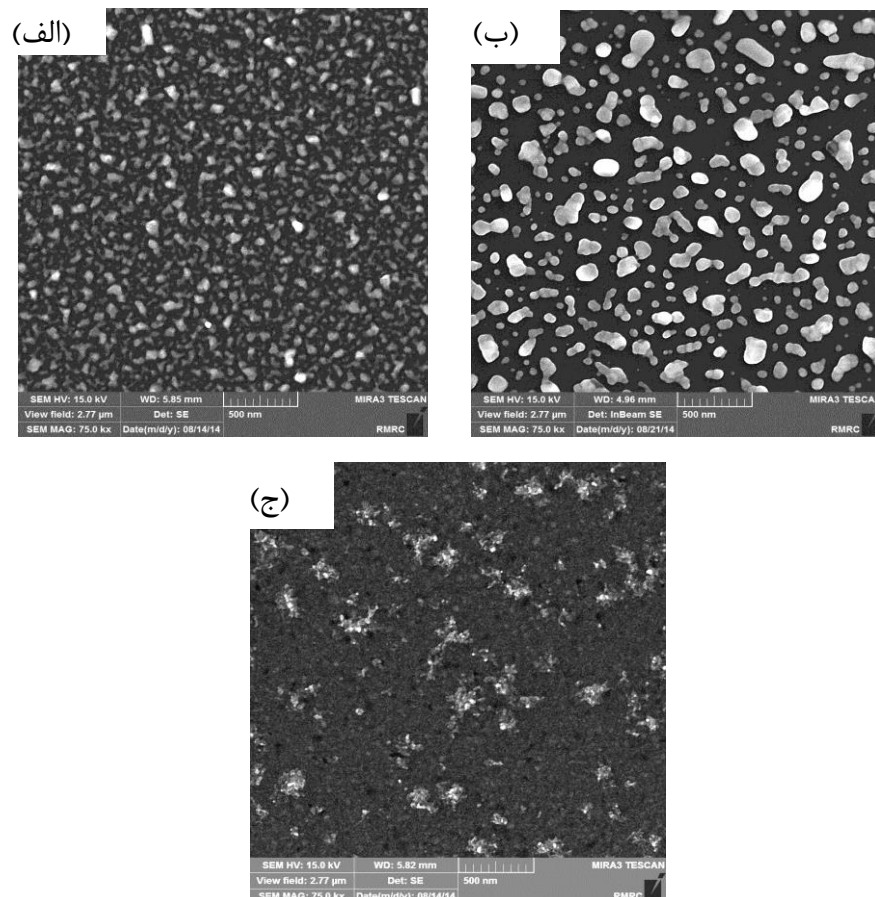
در شکل (۲-۳) تصاویر AFM ثبت شده برای ضخامت‌های مختلف لایه نقره و زبری سطح (R_a) برای ضخامت‌های مختلف لایه نقره (۶، ۱۰ و ۱۵ نانومتر) در محدوده $5 \times 5 \mu\text{m}$ نشان داده شده است. مطابق نتایج این شکل، زبری سطح برای نازک‌ترین لایه نقره (۶ nm) برابر با $8/93 \text{ nm}$ است که با افزایش ضخامت لایه این مقدار کاهش می‌یابد. در ضخامت ۱۵ nm مقدار زبری برابر با $2/50 \text{ nm}$ است.

همچنین میانگین تغییرات پستی و بلندی لایه در طول $5\mu\text{m}$ برای لایه‌های ۶، ۱۰ و ۱۵ نانومتری، به ترتیب برابر ۶۰، ۴۰ و ۱۰ نانومتر است. در لایه‌های نازک‌تر، نانوذرات نقره به صورت جزیره‌ای بر روی سطح سیلیکون تشکیل می‌شوند که این ذرات تمایل بیشتری برای تشکیل پیوندهای سطحی با سیلیکون را دارند. با افزایش ضخامت لایه نشانی، این جزیره‌ها بهم ملحق شده و لایه یکنواختی از نقره با زبری سطح کمتر بر روی سطح سیلیکون تشکیل می‌شود.



شکل (۳-۲): تصاویر AFM از لایه نازک نقره با ضخامت‌های (الف) ۶nm، (ب) ۱۰nm، (ج) ۱۵nm بر روی سیلیکون.

شکل (۳-۳) تصاویر FESEM ثبت شده از سطح لایه‌های نازک نقره در ضخامت‌های مختلف را نشان می‌دهد. در لایه نازک با ضخامت ۶nm بازه تغییرات اندازه ذرات نانو ذرات نقره ۸۰-۲۰nm است در حالیکه برای لایه با ضخامت ۱۰nm بازه تغییرات در محدوده ۲۰۰-۴۰nm است. با افزایش ضخامت تا ۱۵nm نانو ذرات نقره بهم ملحق شده و لایه پیوسته‌ای تشکیل می‌شود.



شکل (۳-۳): تصاویر FESEM لایه نازک نقره با ضخامت‌های (الف) ۶nm، (ب) ۱۰nm، (ج) ۱۵nm بر روی سیلیکون.

۳-۳-۲ بررسی تغییر ضخامت لایه نازک نقره بر مورفولوژی نانوساختارهای سیلیکونی

در این بخش از تحقیق اهمیت ضخامت لایه فلزی در ایجاد ساختارهای سیلیکونی مختلف بررسی شد. در این مرحله پس از آنکه آنالیز مربوط به مورفولوژی لایه نازک نقره انجام شد، ویفر سیلیکونی پوشش داده شده با نقره با ضخامت‌های مختلف به مدت ۲۰ دقیقه در محلول سونش قرار داده شد

(جدول ۲-۲). برای ادامه اینکار ابتدا مکانیزم سونش شیمیایی به کمک فلزات و مدل‌هایی را که در سایر مقالات ارائه شده‌اند، مورد بررسی قرار گرفتند. فرآیند سونش بطور کلی در دو مرحله اتفاق می‌افتد. مرحله اول تزریق حفره به سیلیکون از طریق فصل مشترک فلز با سیلیکون و مرحله دوم حذف^۱ سیلیکون اکسید شده از زیر سطح لایه فلزی توسط اسید هیدروفلوئوریک (HF) می‌باشد. در مرحله اول لایه فلزی در نقش کاتالیزور سبب تسریع سونش زیر لایه سیلیکونی در حضور محلول آب اکسیژنه (H₂O₂) می‌شود. بدون حضور کاتالیزور فلزی، محلول H₂O₂/HF سبب سونش سیلیکون می‌شود ولی آهنگ سونش در حدود ۱۰ nm/h است که بسیار کم است [۱۱۵]. مطابق واکنش (۱-۳)، اکسید کننده، که در اینجا آب اکسیژنه است، در فصل مشترک بین الکترولیت و کاتالیزور فلزی احیا می‌شود و حفره‌ها، که منبع اصلی اکسید کردن سیلیکون هستند، در این مرحله تولید می‌شوند:



در مرحله دوم مطابق واکنش (۲-۳)، حفره‌های ایجاد شده سبب اکسید شدن سیلیکون شده و محلول HF باعث سونش سیلیکون اکسید شده که در تماس مستقیم با الکترولیت است، می‌گردد:



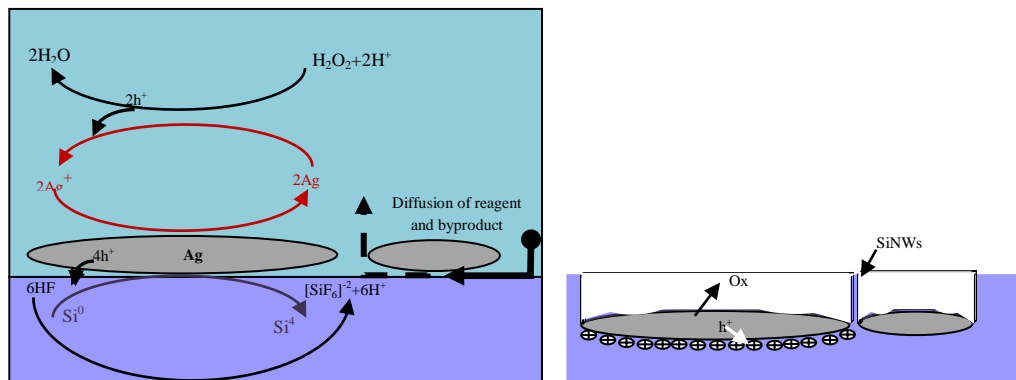
مدل‌های زیادی برای تشریح مکانیزم فرآیند سونش و چگونگی تشکیل نانوسیم‌های سیلیکونی ارائه شده‌اند [۲۵، ۱۱۶، ۱۱۷]. یکی از این مدل‌ها بر اساس مکانیزم انتقال جرم^۲ است که در آن، واکنش دهنده‌ها و محصولات در حد فاصل بین لایه نازک فلزی و سیلیکون پخش می‌شوند. بر اساس این مدل آهنگ سونش با افزایش اندازه عرضی کاتالیزور فلزی کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش اندازه نانو ذرات، طول پخش^۳ واکنش دهنده‌ها طولانی‌تر می‌شود. بنابراین برای انتقال مؤثر واکنش دهنده‌ها، طول پخش بهینه‌ای لازم است تا بتواند فرآیند سونش را تسریع و سبب شکل‌گیری نانوسیم‌های سیلیکونی

¹ Removal

² Mass transport

³ Diffusion length

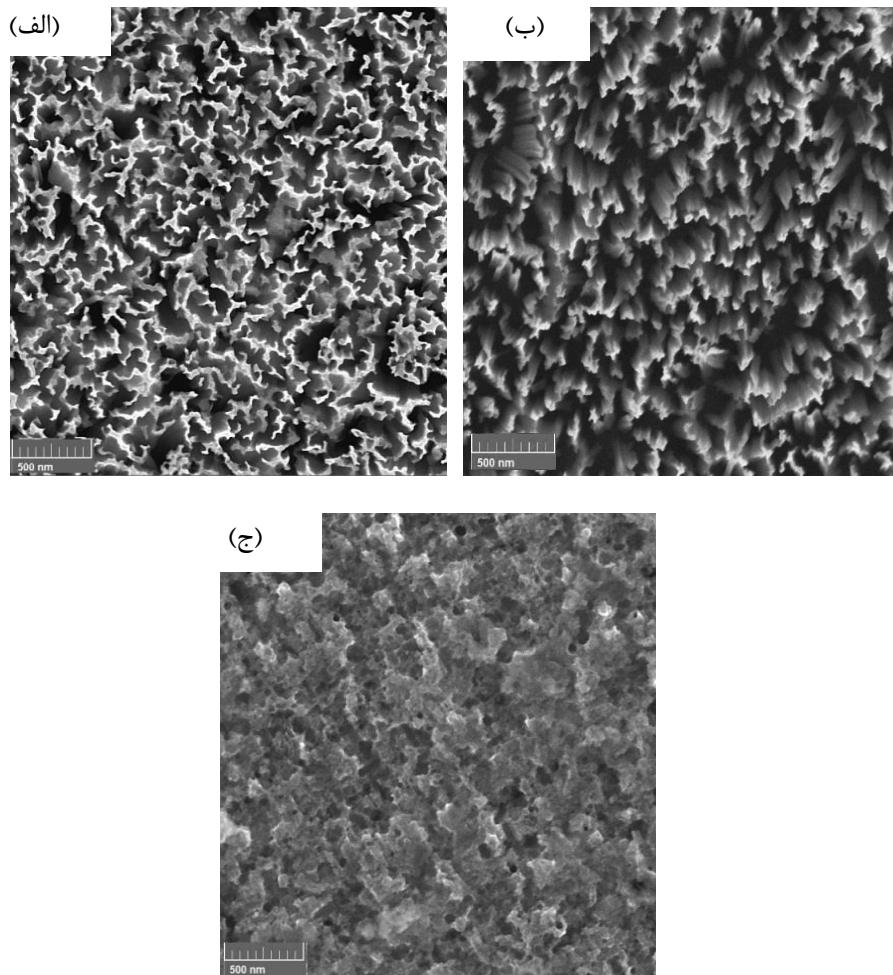
شود. شکل (۳-۴) طرحواره‌ای از مکانیزم سونش در حضور کاتالیزور جهت تشکیل نانوسیم‌های سیلیکونی را نشان می‌دهد.



شکل (۳-۴): طرحواره ای از مکانیزم تشکیل نانوسیم‌های سیلیکونی.

در فرآیند سونش، با افزایش ضخامت لایه نقره اندازه نانو ذرات افزایش می‌یابد. این افزایش مستقیماً سبب افزایش طول پخش واکنش‌دهنده‌ها و محصولات می‌شود. زمانی که طول پخش کوتاه است، حفره‌ها این توانایی را دارند که به زیر سطحی که با نقره پوشیده شده است نفوذ کرده و سبب حل شدن سیلیکون در دو راستای عرضی و عمودی شوند. در حالتی که ضخامت لایه نقره کم (۶nm) است، همانگونه که در شکل (۳-۵-الف) دیده می‌شود ساختارهای متخلخل سیلیکون تشکیل می‌شوند. چنانچه طول پخش حفره‌ها در زیر سطح فلز نقره به گونه‌ای باشد که جهت حل شدن سیلیکون در راستای عمودی بر راستای عرضی غلبه کند نانوسیم‌های سیلیکونی شکل می‌گیرند. در لایه نقره با ضخامت ۱۰nm، همانطور که در شکل (۳-۵-ب) مشاهده می‌شود، نانوسیم‌های عمودی تشکیل شده است. در ضخامت‌های بالاتر که طول پخش برای نفوذ حفره‌ها در زیر سطح نقره افزایش می‌یابد، محلول سونش نمی‌تواند در زیر سطح نقره نفوذ کند و حفره‌ها به سختی می‌توانند در سطح سیلیکون نفوذ کنند. در این حالت محلول سونش مانند شکل (۳-۵-ج) در ضخامت لایه ۱۵nm تنها باعث تخریب سطح نمونه می‌شود. این نتایج نشان می‌دهند که ضخامت ۱۰nm برای نقره یک ضخامت

بحرانی برای تشکیل نانوسیم‌های سیلیکونی است. در ادامه خواص ساختاری نانوسیم‌های ساخته شده در زمان‌های سونش مختلف بررسی شده است.

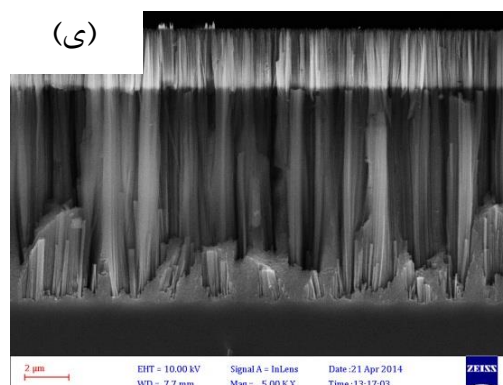
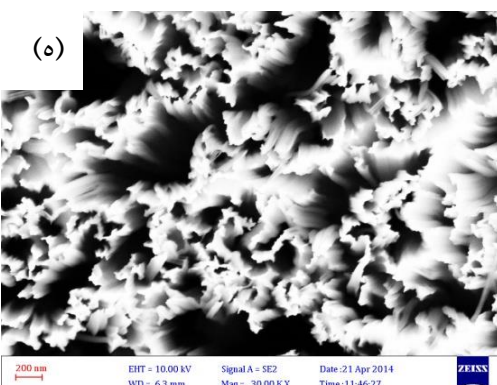
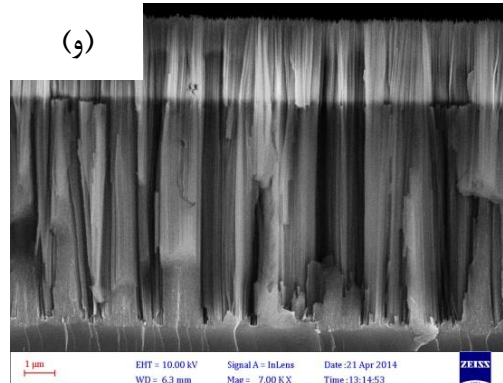
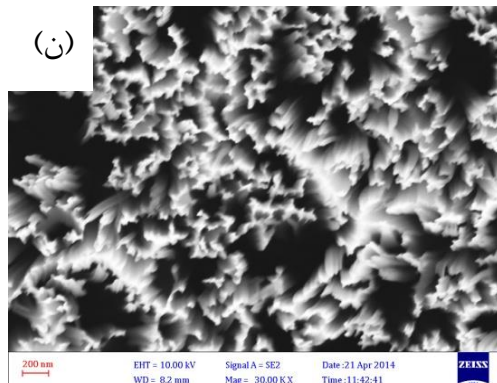
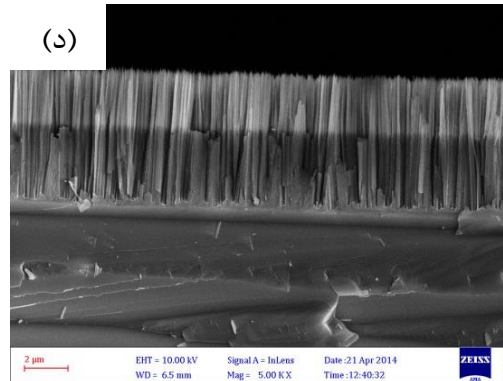
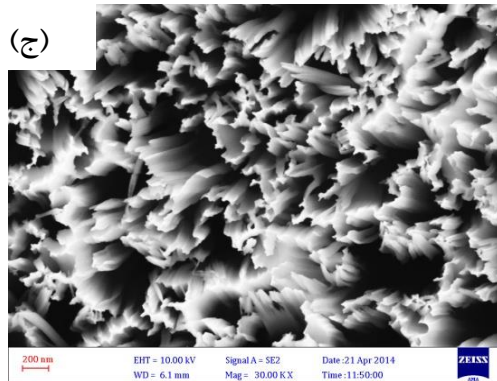
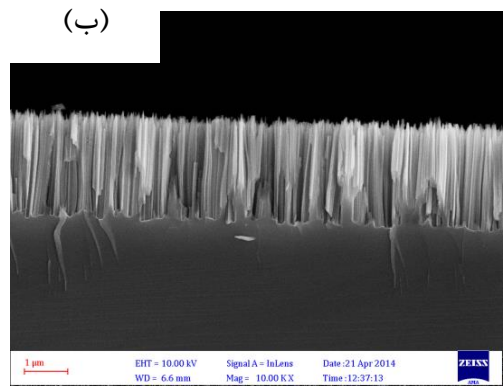
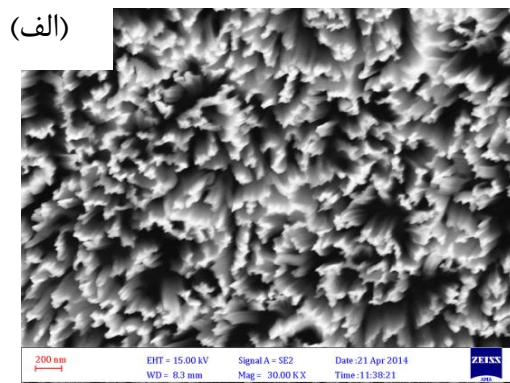


شکل (۳-۵): تصاویر FESEM از نانوساختارهای سیلیکون سونش یافته برای نمونه‌های (الف) A، (ب) B، (ج) C

۳-۳-۳ بررسی زمان سونش

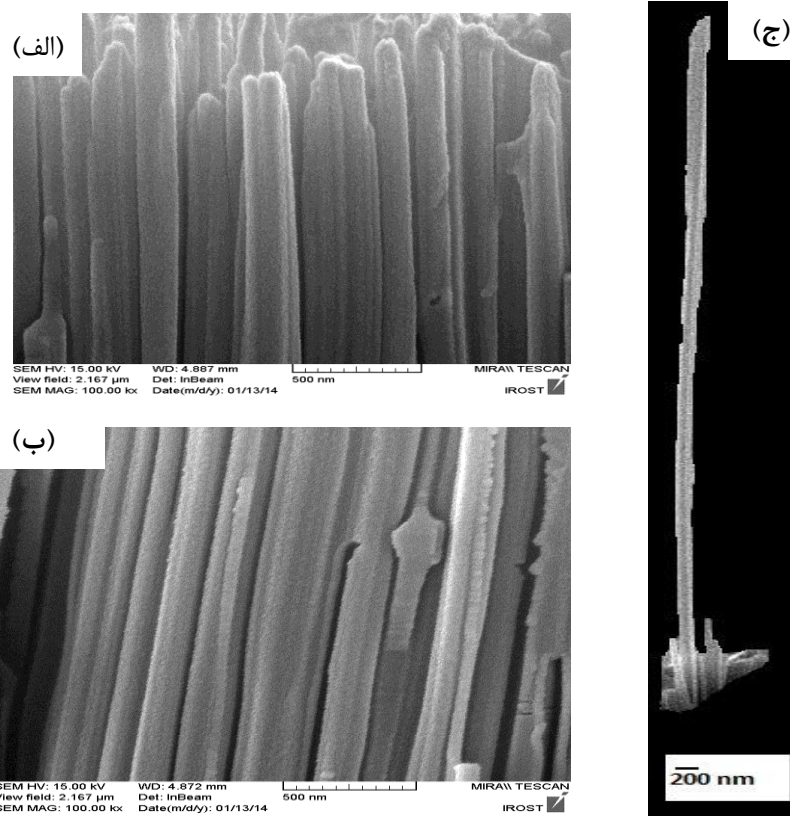
۳-۳-۳-۱ مورفولوژی نانوسیم‌های سیلیکونی

تصاویر FESEM ثبت شده از سطح و مقطع نانوسیم‌های سنتز شده در زمان‌های سونش مختلف در شکل (۳-۶) نشان داده شده است.



شکل (۳-۶): تصویر FESEM از سطح (ستون سمت چپ) و سطح مقطع (ستون سمت راست) از نانوسیم‌های ساخته شده در زمان‌های سونش مختلف (الف، ب) B20، (ج، د) B40، (ن، و) B60 و (ه، ی) B80.

همان گونه که در این شکل دیده می‌شود، در زمان‌های سونش کمتر نانوسیم‌ها به صورت جدا از هم قرار می‌گیرند. با افزایش زمان سونش، تصاویر FESEM از سطح نمونه‌ها نشان می‌دهد که نانوسیم‌ها، دسته^۱ دسته شده‌اند. در کل سطح ویفر توزیع یکنواختی از سیم‌ها ایجاد شده است و این ساختارها به صورت عمود بر سطح سیلیکون ساخته شده‌اند. طول، قطر و زبری فصل مشترک^۲ در SiNWS به زمان سونش بستگی دارد. با تغییر زمان سونش از ۲۰ تا ۸۰ دقیقه طول نانوسیم‌ها در بازه ۱۲/۵-۲/۵ تغییر می‌کنند. طول آنها در زمان‌های سونش ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه به ترتیب برابر با ۲/۴، ۵/۹، ۹/۸ و ۱۲/۳ میکرومتر است. برای زمان‌های سونش قطر سیم‌ها در بازه ۲۰۰-۱۰۰ nm تغییر می‌کنند. بنابراین بطور کلی می‌توان گفت که تغییر زمان سونش تأثیر چندانی بر تغییر قطر نانوسیم‌ها ندارد.

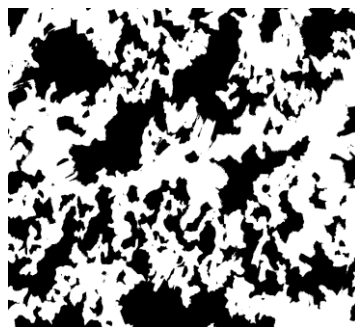


شکل (۳-۷): تصویر FESEM از سطح مقطع نمونه‌ها (الف) B20، (ب) B40 در مقیاس ۵۰۰ nm، (ج) B60 در مقیاس ۲۰۰ nm

¹ Bundle

² Interface roughness

در شکل (۷-۳) تصاویر FESEM با بزرگنمایی بیشتر از SiNWs نشان داده شده است. در شکل (۳-۷-ج) که تصویر یک سیم را نشان می‌دهد دیده می‌شود که قطر نانوسیم از بالا تا پایین تقریباً ثابت است که می‌توان عنوان کرد که در طول فرآیند سونش اندازه نانوذرات نقره تقریباً تغییری نمی‌کنند. یکی دیگر از پارامترهایی را که می‌توان از روی تصاویر سطحی نانوسیم‌ها محاسبه کرد نسبت پرشدگی^۱ (FR) سطح است. برای بدست آوردن این پارامتر می‌توان از نرم افزارهای تصویری مانند فوتوشاپ کمک گرفت. تصویر FESEM از نمونه را به کمک این نرم افزار در حالت بیشینه تضاد^۲ قرار داده می‌شود و به این ترتیب یک تصویر کاملاً سیاه و سفید از نمونه ایجاد می‌شود. نسبت تعداد پیکسل‌های^۳ سفید به تعداد کل پیکسل‌های تصویر را نسبت پرشدگی سطح تعریف می‌شود [۱۱۸]. به این ترتیب نسبت پر شدگی سطح نانوسیم‌های ساخته شده در فصل مشترک هوا با نانوسیم‌ها برای زمان سونش ۲۰ min برابر ۰/۵۳ بدست آمد که این مقدار در زمان سونش ۸۰ min به ۰/۴۳ می‌رسد که علت آن دسته دسته شدن نانوسیم‌ها برای زمان سونش طولانی‌تر است. شکل (۳-۸) تصویر FESEM از سطح نمونه B80 را در حالت بیشینه تضاد نشان می‌دهد که تعداد کل پیکسل‌های تصویر ۱۷۸۱۷۶ عدد و تعداد پیکسل‌های سفید ۷۶۶۱۵ عدد است که نسبت این دو عدد نسبت پرشدگی را نشان می‌دهد.



شکل (۳-۸): تصویر FESEM از سطح نمونه B80 در بیشینه تضاد برای محاسبه نسبت پر شدگی

¹ Filling Ratio

² Contrast

³ Pixel

در گزارش‌های اخیر که نانوسیم‌های سیلیکونی توسط روش تک مرحله‌ای و با استفاده از روش شیمیایی ساخته شده‌اند، با افزایش زمان سونش کاهش نسبت پر شدگی مشاهده شده است ولی بازه تغییرات بسیار بیشتر و از ۰/۱۸ تا ۰/۵۱ است [۱۱۸، ۱۱۹]. در حالیکه در این رساله از روش دو مرحله‌ای برای ساخت SiNWs استفاده شد و روش لایه نشانی نیز فیزیکی بوده است. ایجاد لایه یکنواخت نقره، باعث تشکیل نانوسیم‌هایی می‌شود که در آنها مقدار زبری در فصل مشترک با تغییر زمان سونش تغییر چندانی نداشته است.

۳-۳-۲-۳ خواص ساختاری

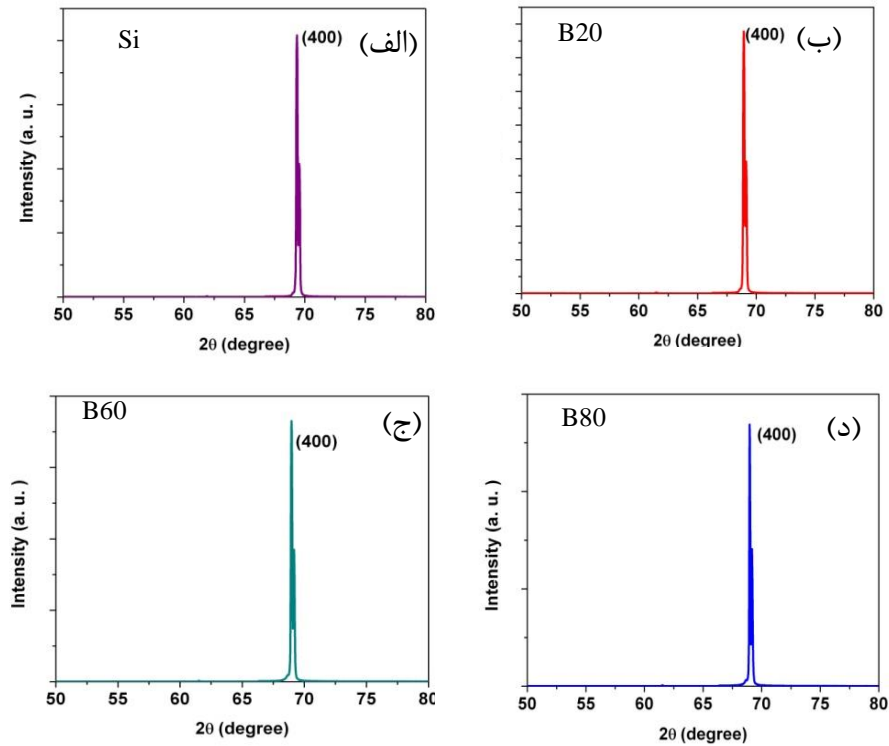
در گزارش‌های علمی برای بررسی خواص بلوری نانوسیم‌های ساخته شده مثل ثابت شبکه و راستای رشد بلور معمولاً از میکروسکوپ الکترونی عبوری^۱ (TEM) مجهز به روزنه پراش الکترونی منطقه منتخب^۲ (SAED) استفاده می‌شود. از آنالیز XRD نتایج قابل توجهی به دست نمی‌آید و تنها تعداد محدودی آن را تحلیل کرده‌اند [۱۱۲، ۱۲۰، ۱۲۱]. علت این است که نانوسیم‌ها بر روی ویفر تک بلور با جهت رشد مشخص ساخته شده‌اند و آنچه که در این تحلیل مشاهده می‌شود همان جهت رشد ارجح زیر لایه است و تنها در پهنای کامل در نصف بیشینه^۳ (FWHM) تفاوت‌هایی مشاهده می‌شود. با این حال، شکل (۳-۹) الگوی پراش پرتو X را برای ویفر سیلیکونی و نانوسیم‌های ساخته شده در زمان‌های مختلف سونش بر روی این ویفر را نشان می‌دهد. در شکل (۳-۹-الف)، قله‌ی تیز در $2\theta=69/05^\circ$ برای ویفر سیلیکونی بیانگر رشد ترجیحی در راستای صفحات (۴۰۰) است که با الگوی پراش استاندارد کارت JCPDS به شماره ۱۴۸۱-۰۲۶ برای سیلیکون همخوانی دارند و مقدار FWHM برای سیلیکون ۰/۷۳۲ درجه است. برای نانوسیم‌ها نیز جهت رشد یافته ترجیحی جهت

¹ Transmission electron microscopy

² Selected area electron diffraction

³ Full width at half maximum

(۴۰۰) است. نتایج تحلیل الگوی پراش نشان می‌دهد که با افزایش زمان سونش FWHM کاهش یافته است.



شکل (۳-۹): طرح‌های پراش اشعه X (الف) ویفر سیلیکونی، (ب-د) نانوسیم‌های سیلیکونی تهیه شده در زمان‌های سونش مختلف.

ثابت شبکه ساختار بلوری مکعبی a از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شوند:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (۳-۳)$$

در این رابطه h ، k و l اندیسهای میلر و d_{hkl} فاصله صفحات بلوری هستند.

مقدار ثابت شبکه برای ویفر سیلیکون بر اساس کارت استاندارد برابر $a = 5/4309 \text{ \AA}$ است. مقدار عدم

تطابق^۱ شبکه بین نانوسیم‌ها و زیر لایه سیلیکونی از رابطه زیر بدست می‌آید [۱۲۱].

$$\Delta D = \frac{a_{SiNWs} - a_{Si}}{a_{Si}} \times 100 \quad (۴-۳)$$

^۱ Lattice mismatch

محاسبه عدم تطابق شبکه نشان می‌دهد که با افزایش زمان سونش مقدار آن کاهش یافته است.

اطلاعات استخراج شده از تحلیل داده‌های پراش در جدول (۱-۳) گزارش شده است.

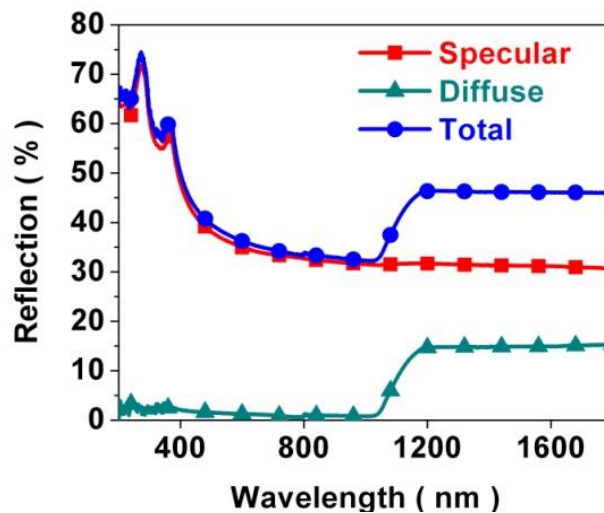
جدول (۱-۳): FWHM و مقدار عدم تطابق شبکه برای نانوسیم‌ها در زمان‌های سونش مختلف

کد نمونه	2θ	FWHM	$a_{SiNWs}(\text{Å})$	$\Delta D\%$
B20	۶۸/۹۲۴۹	۰/۱۱۴۸	۵/۴۴۵۰۸	٪۰/۲۶
B60	۶۸/۹۸۰۵	۰/۱۰۴۰	۵/۴۴۱۲۴	٪۰/۱۹
B80	۶۸/۹۹	۰/۰۹۰۶	۵/۴۴۰۶	٪۰/۱۷

۳-۳-۳-۳ خواص اپتیکی

شکل (۱۰-۳) طیف بازتاب کلی، بازتاب پخشی و بازتاب آینه‌ای ویفرسیلیکونی مورد استفاده در این

تحقیق در بازه طول موجی ۲۰۰-۱۸۰۰nm را نشان می‌دهد.



شکل (۱۰-۳): طیف بازتاب کلی، پخشی و آینه‌ای از سطح ویفر سیلیکونی.

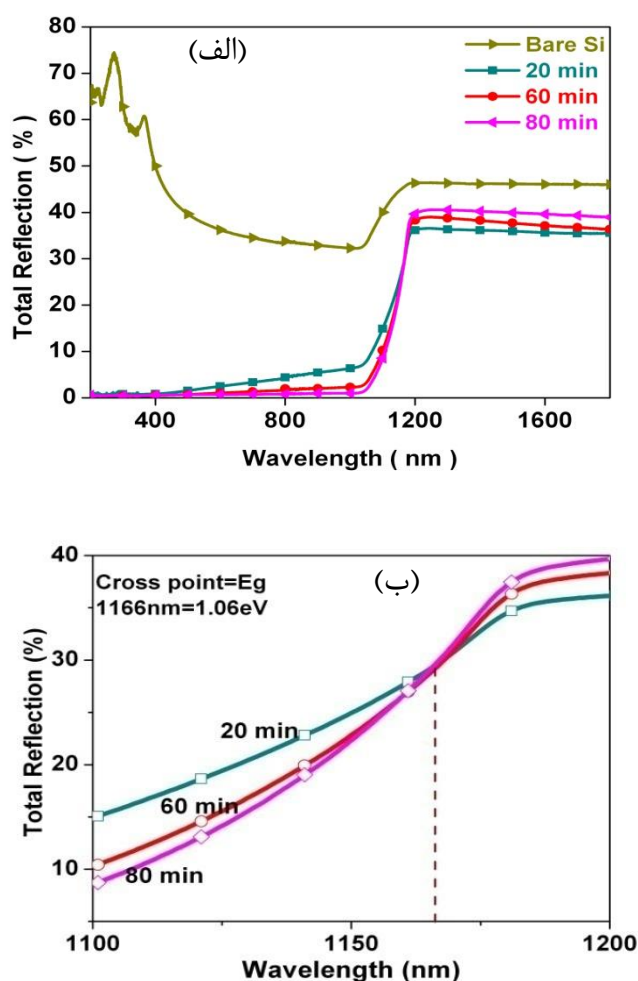
دو قله مشاهده شده در ۲۷۴ nm و ۳۶۷ nm مربوط به گذارهای درون نواری سیلیکون است [۱۱۸]. رابطه بین بازتاب کلی (R_{total})، پخشی ($R_{diffuse}$) و مستقیم ($R_{specular}$) با رابطه (۳-۵) محاسبه می‌شود [۱۱۸].

$$R_{diffuse} = R_{total} - R_{specular} \quad (۳-۵)$$

مقدار بازتاب آینه‌ای از سطح ویفر سیلیکون بسیار بیشتر از بازتاب پخشی است. بنابراین در بازتاب کلی، بازتاب آینه‌ای سهم بیشتری را دارد. از آنجایی که یک روی ویفر سیلیکونی مورد استفاده صیقلی و سمت دیگر آن مات بوده است، افزایش قابل توجهی در مقدار بازتاب پخشی در طول موج‌های بیشتر از ۱۱۰۰ nm مشاهده می‌شود. این افزایش به سبب انعکاس پرتو از سطح مات سیلیکون است [۱۲۲]. این تغییر در بازتاب کلی از سطح ویفر نیز مشاهده می‌شود.

شکل (۳-۱۱-الف) طیف بازتاب کلی نانوسیم‌های ساخته شده در زمان‌های سونش متفاوت در بازه طول موجی ۱۸۰۰-۲۰۰ nm را نشان می‌دهد. مقدار بازتاب کلی در طول موج ۷۰۰ nm برای نانوسیم‌های با طول ۲/۴ μm ، ۹/۸ μm و ۱۲/۳ μm به ترتیب برابر با ۰/۴، ۰/۳۸ و ۰/۴۰ می‌رسد. این شکل نشان می‌دهد که با افزایش مقدار طول موج در ۱۴۰۰ nm به ۰/۳۶، ۰/۳۸ و ۰/۴۰ می‌رسد. این شکل نشان می‌دهد که با افزایش طول نانوسیم‌ها از ۲/۴ μm تا ۱۲/۳ μm بازتاب کلی برای طول موج‌های کمتر از ۱۱۶۶ nm کاهش و برای طول موج‌های بزرگتر از این مقدار افزایش می‌یابد. شکل (۳-۱۱-ب) محل تلاقی سه نمودار بازتاب کلی برای نانوسیم‌ها با طول‌های مختلف را نشان می‌دهد. محل تلاقی این سه نمودار در طول موج ۱۱۶۶ nm (معادل انرژی ۱/۰۶ eV) رخ می‌دهد که تقریباً برابر با گاف انرژی سیلیکون است. بنابراین صرفنظر از طول نانوسیم‌ها، گاف انرژی SiNWs تقریباً برابر با مقدار آن برای ویفر سیلیکونی است. برای تعیین مقدار دقیق گاف انرژی نانوسیم‌ها باید ابتدا با استفاده از پلی دی متیل سیلوکسین^۱ (PDMS) نانوسیم‌ها را از زیر لایه سیلیکونی جدا کرد. سپس با استفاده از طیف بازتاب گاف انرژی آنها را محاسبه کرد [۱۲۳].

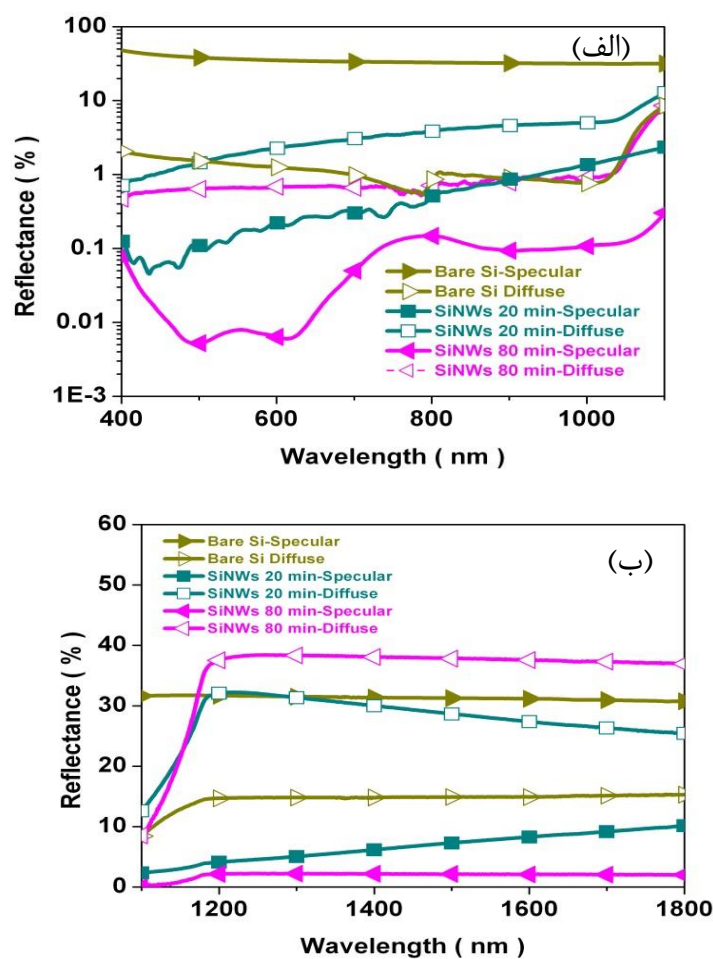
¹ Polydimethylsiloxane



شکل (۳-۱۱): (الف) طیف بازتاب کلی نمونه‌های B20، B60، B80، (ب) محل تلاقی نمودارهای بازتاب

شکل (۳-۱۲-الف) مقایسه بین طیف‌های بازتابی پخشی و بازتابی آینه‌ای برای نانوسیم‌های ساخته شده با طول‌های کوتاه ($2/43 \mu\text{m}$) و بلند ($12/3 \mu\text{m}$) و ویفر سیلیکونی را نزدیک لبه جذب نشان می‌دهد. بازتاب آینه‌ای در این ناحیه در حدود ۳۰٪ است که برای نانوسیم‌ها به کمتر از ۱٪ می‌رسد و با افزایش طول نانوسیم‌ها این کاهش ادامه می‌یابد. همان‌طور که در این شکل در بازه طول موجی ($400\text{--}1000 \text{ nm}$) دیده می‌شود، میزان بازتاب پخشی برای نانوسیم‌های کوتاه‌تر بیشتر است. این نتایج نشان می‌دهد که افزایش طول در نانوسیم‌ها میزان اتلاف بازتاب پخشی را کاهش می‌دهد و به علت پراکندگی‌های متعدد نور مقدار جذب را افزایش می‌دهد. مقایسه بین این دو بازتاب نشان می‌دهد که

برای SiNWs با طول‌های مختلف در منطقه بالای گاف نواری بازتاب پخشی سهم بیشتری را در میزان بازتاب کلی بر عهده دارد. این مقدار بسیار ناچیز بازتاب در محدوده وسیعی از طول موج، که توسط پوشش‌های ضد بازتاب^۱ معمولی بدست نمی‌آید، سبب می‌شود نانوسیم‌های سیلیکونی در سلول خورشیدی بر پایه سیلیکون مورد توجه قرار بگیرند [۱۱۸]. با ترسیم نمودار نیمه‌لگاریتمی در منطقه جذب (شکل ۳-۱۲-الف) مشاهده می‌شود که رفتار بازتاب پخشی برای SiNWs و برای ویفر سیلیکون تقریباً مشابه است. این نتایج نشان می‌دهند که بازتاب پخشی از جامدات تنها به زبری سطح آنها وابسته نیست بلکه به مراکز پراکنده کننده در زیر سطح نیز مربوط می‌شود. بنابراین کیفیت فصل مشترک بین دو محیط نیز در میزان این بازتاب سهمیم است.

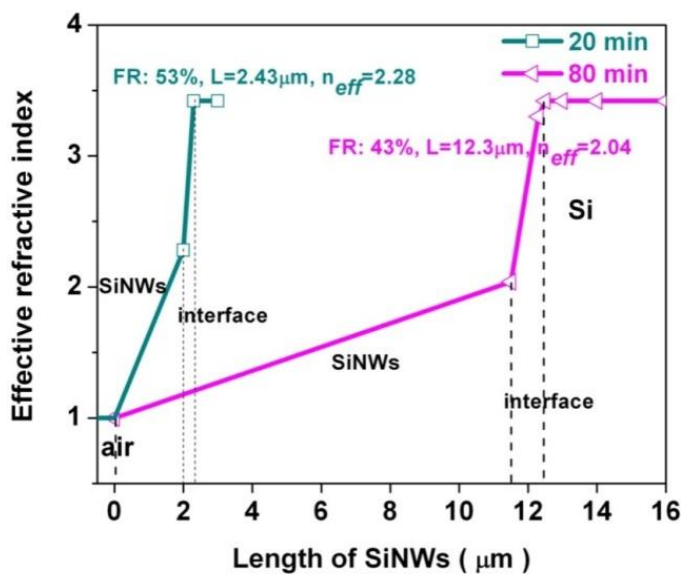


شکل (۳-۱۲): طیف‌های بازتاب پخشی و آینه‌ای نانوسیم‌ها (الف) منطقه جذب، (ب) منطقه عبور

¹ Anti-reflection coating

طیف بازتاب آینه‌ای و پخشی SiNWs با طول‌های کوتاه و بلند و ویفر سیلیکونی در منطقه عبور (1100-1800nm) در شکل (۳-۱۲-ب) نشان داده شده است. میزان بازتاب آینه‌ای برای ویفر سیلیکونی و نانوسیم‌ها با زمان سونش ۸۰ min به ترتیب ۳۰٪ و ۲٪ است. در حالیکه بازتاب پخشی برای نانوسیم‌ها در حدود ۳۸٪ و برای ویفر سیلیکون در حدود ۱۴٪ می‌باشد. همچنین بازتاب پخشی در منطقه عبور با افزایش طول نانوسیم‌ها افزایش می‌یابد. در این منطقه چون انرژی فوتون‌ها کمتر از انرژی گاف نواری است تقریباً جذبی صورت نمی‌گیرد. افزایش زبری سطح در SiNWs و عدم جذب فوتون در این ناحیه سبب افزایش بازتاب پخشی در این منطقه می‌شود.

نمودار ضریب شکست در نانوسیم‌ها در شکل (۳-۱۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۳): تغییرات ضریب شکست نمونه‌های B20, B80 بر حسب طول نانوسیم‌ها.

از آنجائیکه قطر و فاصله بین نانوسیم‌ها کوچکتر از طول موج فوتون فرودی است، ضریب شکست ماده را بایستی با توجه به تئوری محیط مؤثر^۱ که توسط براگمن^۲ مطرح شده است، محاسبه کرد [۱۲۴]. ضریب شکست SiNWs با استفاده از رابطه وزنی مطابق رابطه زیر محاسبه می‌شود [۱۱۸].

^۱ Effective medium theory

^۲ Bruggeman

$$n_{eff}(f) = f \times n_{si} + (1 - f) \times n_{air} \quad (6-3)$$

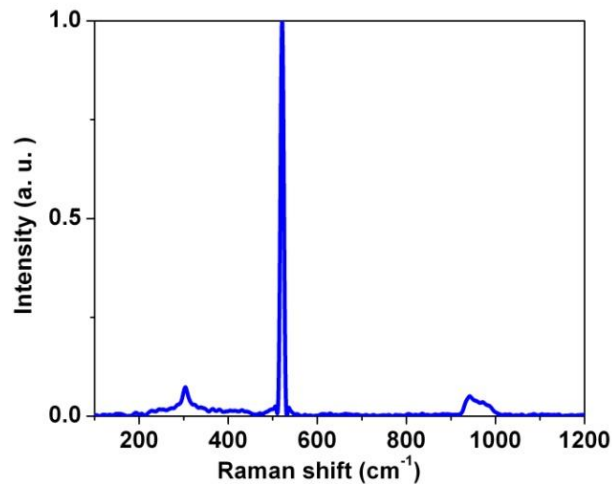
که در این رابطه f نسبت پرشدگی نانوسیم‌ها (FR) و n_{si} و n_{air} به ترتیب ضریب شکست سیلیکون و هوا است. نتایج نشان می‌دهد که آرایه‌ها را می‌توان مانند یک محیط چند لایه‌ای در نظر گرفت که ضریب شکست آن از مقدار ۱ که نزدیک به ضریب شکست هوا است شروع و به تدریج این مقدار افزایش می‌یابد تا نهایتاً به مقدار $3/42$ که نزدیک به ضریب شکست سیلیکون است می‌رسد. همچنین به خاطر افزایش زبری سطح در فصل مشترک بین ویفر سیلیکونی و SiNWs مقدار ضریب شکست مؤثر برای نانوسیم‌های بلندتر کاهش می‌یابد [۱۱۸]. بررسی این نتایج نشان می‌دهد که تغییرات مقدار ضریب شکست در نانوسیم‌های کوتاه‌تر سریع‌تر بوده و سبب بازتاب سطحی بیشتری از سطح نانوسیم‌های کوتاه‌تر می‌شود.

۳-۳-۴ خواص ارتعاشی نانوسیم‌های سیلیکونی

در طیف سنجی رامان برهم کنش باریکه تابشی با یک فونون (برانگیختگی شبکه) به صورت قله‌ها و دره‌هایی در طیف خروجی ظاهر می‌شود. این طیف برای هر ماده شامل ترکیبی از قله‌ها در جابجایی‌های انرژی خاص می‌باشد که منحصر به همان ماده است. این روش طیف سنجی برای شناسایی ساختار مولکولی بسیار مناسب است. با این روش طیف سنجی می‌توان تأثیر عوامل مختلف روی فرکانس‌های فونونی شبکه را بررسی کرد. شکل (۳-۱۴) طیف رامان سیلیکون نوع p با جهتگیری (۱۰۰) که شدت آن به یک بهنجار شده است، را نشان می‌دهد. در این طیف قله نوک تیزی که در عدد موج $521/1 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود مربوط به مد اپتیکی عرضی مرتبه اول فونونی^۱ (TO) است [۱۲۵]. همچنین دو قله دیگر در عددهای موج 307 cm^{-1} و 983 cm^{-1} مربوط به مدهای اکوستیکی عرضی مرتبه دوم (2TA) و اپتیکی عرضی مرتبه دوم (2TO) هستند [۱۲۶]. از آنجاییکه بیشترین

¹ First order transverse optical phonon mode

شدت در مد اپتیکی عرضی مرتبه اول مشاهده می‌شود، تغییرات مربوط به جابجایی رامان در نانوسیم-ها را در همین منطقه بررسی می‌کنیم.



شکل (۳-۱۴): طیف رامان سیلیکون نوع p با جهت‌گیری (۱۰۰)

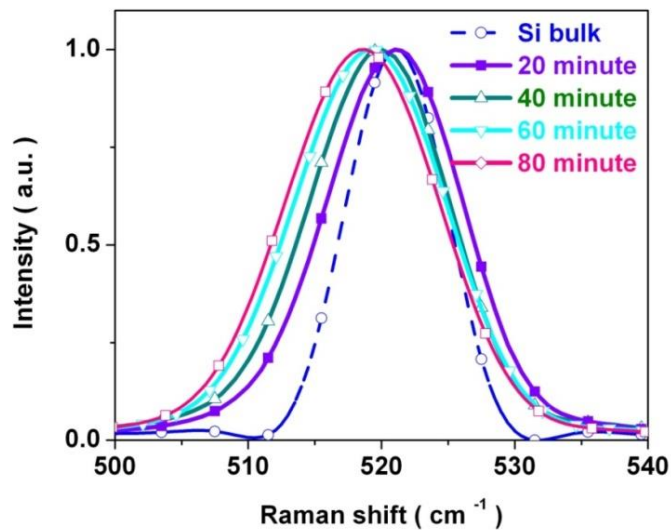
در شکل (۳-۱۵) طیف رامان نانوسیم‌های سیلیکونی ساخته شده در زمان‌های سونش مختلف نشان داده شده است. محل قله‌های مربوط به زمان‌های سونش ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه به ترتیب در طول موج‌های 521 cm^{-1} ، 520 cm^{-1} ، $519/1\text{ cm}^{-1}$ و $518/7\text{ cm}^{-1}$ واضح است. مدل‌های تحلیلی نشان می‌دهند که عدم تقارن، پهن شدگی و جابجایی رامان به علت اثر حبس کوانتومی در طیف نانوسیم‌ها ایجاد می‌شوند [۱۲۷]. هر چند که بعضی محققین بر این باورند که تغییر ثابت شبکه در ساختار سیلیکون به علت کرنش‌های موجود در SiNWs و یا حضور نانوبلورهای سیلیکون در بدنه نانوسیم‌های ساخته شده علت جابجایی رامان در نانوسیم‌ها است [۵۱، ۱۲۶].

مطابق با مدل تحلیلی ارائه شده توسط پایلارد^۱ و بر اساس رابطه (۳-۷) می‌توان اندازه نانوبلورهای سیلیکونی را محاسبه کرد [۱۲۸].

$$\Delta\omega = -A \left(\frac{a}{L}\right)^\gamma \quad (۳-۷)$$

^۱ Paillard

در این رابطه $\Delta\omega$ ، $a=0.543\text{nm}$ و L بترتیب مقدار جابجایی در فرکانس رامان، ثابت شبکه سیلیکون و اندازه نانوبلور سیلیکون هستند. بر اساس این مدل مقادیر ثابت $A=52/3$ و $\gamma=1/586$ هستند.



شکل (۳-۱۵): طیف‌های رامان نمونه‌های B80 و B60، B40، B20

در جدول (۳-۲) اندازه نانوبلورهای سیلیکون محاسبه شده در نمونه‌های با زمان‌های مختلف سونش ذکر شده است. این نتایج نشان می‌دهند که با افزایش جابجایی فرکانس رامان، اندازه نانوبلورهای سیلیکون کاهش می‌یابد. بنابراین جابجایی در فرکانس رامان را می‌توان به حضور نانوبلورهای سیلیکون نسبت داد. برای اطمینان از این موضوع می‌بایستی آنالیز TEM را انجام داد که انجام آن در این پژوهش به دلیل هزینه‌های زیاد آن امکان‌پذیر نبود.

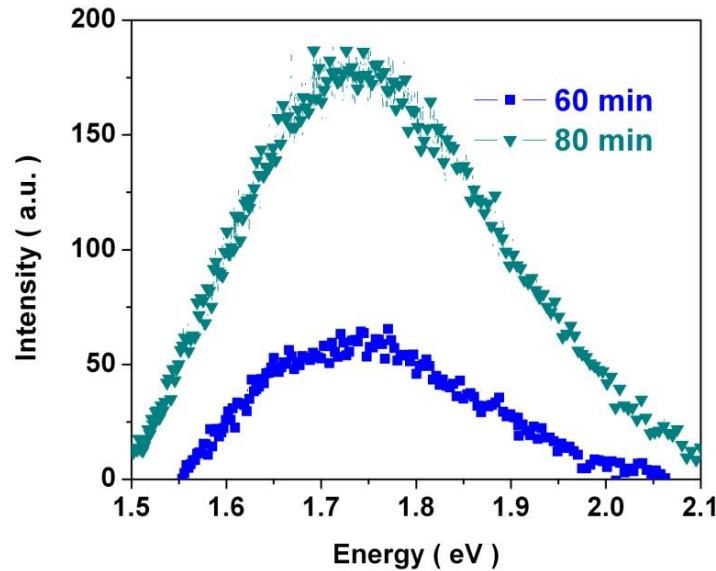
جدول (۳-۲) اندازه نانوبلورهای سیلیکونی بر اساس جابجایی فرکانس رامان.

اندازه نانوبلور سیلیکون (± 0.1 nm)	جابجایی فرکانس رامان (cm^{-1})	زمان سونش (min)
۲۷	-۰/۱	۲۰
۶	-۱/۱	۴۰
۴	-۲	۶۰
۳/۸	-۲/۴	۸۰

۳-۳-۳-۵ اندازه گیری طیف فوتولومینسانس (PL)

برای بررسی خواص اپتیکی نانوسیم‌های ساخته شده در زمان‌های سونش مختلف طیف‌های فوتولومینسانس نمونه‌ها در دمای اتاق ثبت و در شکل (۳-۱۶) نشان داده شده است. در این شکل فقط برای نمونه‌هایی که زمان سونش طولانی‌تری داشته‌اند (۶۰ و ۸۰ دقیقه) گسیل PL مشاهده می‌شود. بیشینه انرژی برای هر دو نمونه در حدود $1/74 \text{ eV}$ است. مقدار پهنای کامل در نیم شدت (FWHM) برای نمونه‌های B60 و B80 به ترتیب برابر با ۱۰۰ و ۱۲۰ nm است که نشان می‌دهد پهن شدگی طیف در زمان‌های طولانی افزایش یافته است. در این تحقیق، قطر SiNWs در زمان‌های سونش مختلف بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ nm تغییر می‌کند که بسیار بزرگتر از شعاع اکسیتونی بوهر برای بلور سیلیکون (۵ nm) است. بنابراین انتظار می‌رود که وقتی اندازه قطر نانوسیم‌ها در محدوده شعاع اکسیتونی باشد به علت اثر حبس کوانتومی از نمونه‌ها گسیل PL مشاهده شود [۱۲۹]. مکانیزم‌های مختلفی برای بررسی منشأ گسیل PL از نانوسیم‌های سیلیکونی با گاف نواری غیر مستقیم مطرح شده است. با توجه به اینکه سطح سیلیکون به سرعت اکسید می‌شود در فصل مشترک بین سیلیکون و اکسید سیلیکون نقص‌هایی ایجاد می‌شود. به عنوان مثال پیوند سیلیکون با اکسیژن حالت‌های سطحی ایجاد می‌کند که سبب ایجاد ترازهایی در گاف نواری شده که می‌تواند انرژی گاف را تغییر دهد. گروهی از دانشمندان عقیده دارند که گسیل PL از نانوسیم‌ها بواسطه اکسید شدن سطح سیلیکون است [۵۰، ۱۳۰]. از سوی دیگر اخیراً نشان داده شده است که در روی سطح SiNWs نانو بلورهای سیلیکونی با سطح مقطع‌های مختلف تشکیل می‌شود و بنابراین منشأ گسیل PL با پهنای قابل توجه بخاطر حضور همین نانوبلورهای سیلیکونی است. نتایج بدست آمده در این تحقیق نشان می‌دهد که در دو زمان ۲۰ و ۴۰ دقیقه گسیلی از نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود که این موضوع مرتبط با ساختار بدنه نانوسیم‌ها است. بنابراین می‌توان گفت که آنچه باعث ایجاد تفاوت در خواص اپتیکی نانوسیم‌های تهیه شده است، مورفولوژی سطح نانوسیم‌ها در زمان‌های سونش مختلف است. حضور

نانوبلورهای سیلیکون در بدنه نانوسیمها حبس قوی کوانتومی ایجاد کرده و منشأ گسیل طیف PL با پهنای زیاد است.



شکل (۳-۱۶): طیف‌های فوتولومینسانس نمونه‌های B80 و B60

اندازه نانوبلورهای سیلیکونی را می‌توان از رابطه (۳-۸) محاسبه کرد [۱۳۱].

$$E = E_0 + \frac{3.73}{d^{1.39}} \quad (۳-۸)$$

که در این رابطه $E_0 = 1/12 \text{ eV}$ برابر با گاف نواری سیلیکون در دمای اتاق و E میانگین انرژی نانوسیم‌های سیلیکونی نزدیک لبه جذب است که از طیف PL بدست می‌آید و d اندازه نانوبلورها است. بر اساس داده‌های شکل (۳-۱۶) میانگین انرژی نانوسیم‌ها نزدیک لبه جذب برابر با $1/55 \text{ eV}$ است. طبق رابطه (۳-۸) میزان انحراف انرژی نانوسیم‌ها از حالت کپه‌ای ویفر سیلیکونی $0/43 \text{ eV}$ است که بر اساس آن مقدار محاسبه شده برای اندازه نانوبلورهای سیلیکونی $d = 4/7 \text{ nm}$ است.

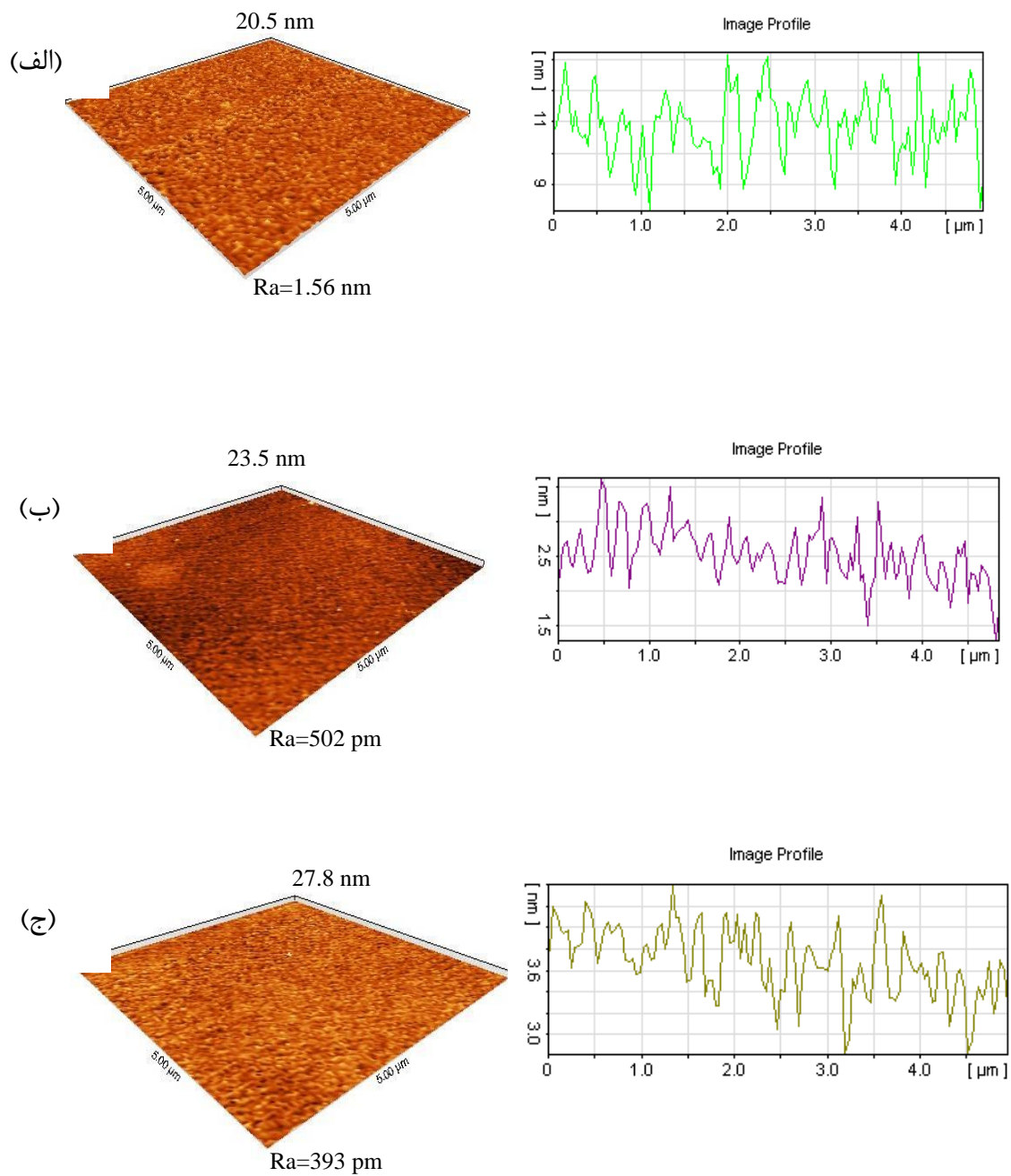
نتایج هر دو نوع طیف سنجی رامان و فوتولومینسانس حضور نانوبلورها را در بدنه نانوسیم‌هایی که در زمان‌های سونش طولانی‌تر ساخته شده‌اند تأیید می‌کند.

۳-۴ بررسی تأثیر ضخامت فلز طلا و زمان سونش محلول

در این بخش از طلا به عنوان کاتالیزور استفاده شد و نتایج مربوط به سومین گروه آزمایش‌ها مطابق با روش تجربی که در بخش (۲-۲-۳) عنوان شد گزارش شده است. ابتدا با تغییر ضخامت لایه طلا در سه نمونه D، E و F ضخامت بهینه‌ای که منجر به تشکیل نانوسیم‌ها شده، انتخاب می‌گردد. سپس با انتخاب ۴ زمان سونش برای نانوسیم‌های ساخته شده در ضخامت بهینه (E20، E40، E60 و E80)، خواص ساختاری و اپتیکی آنها بررسی شده است.

۳-۴-۱ خواص سطحی لایه نازک طلا

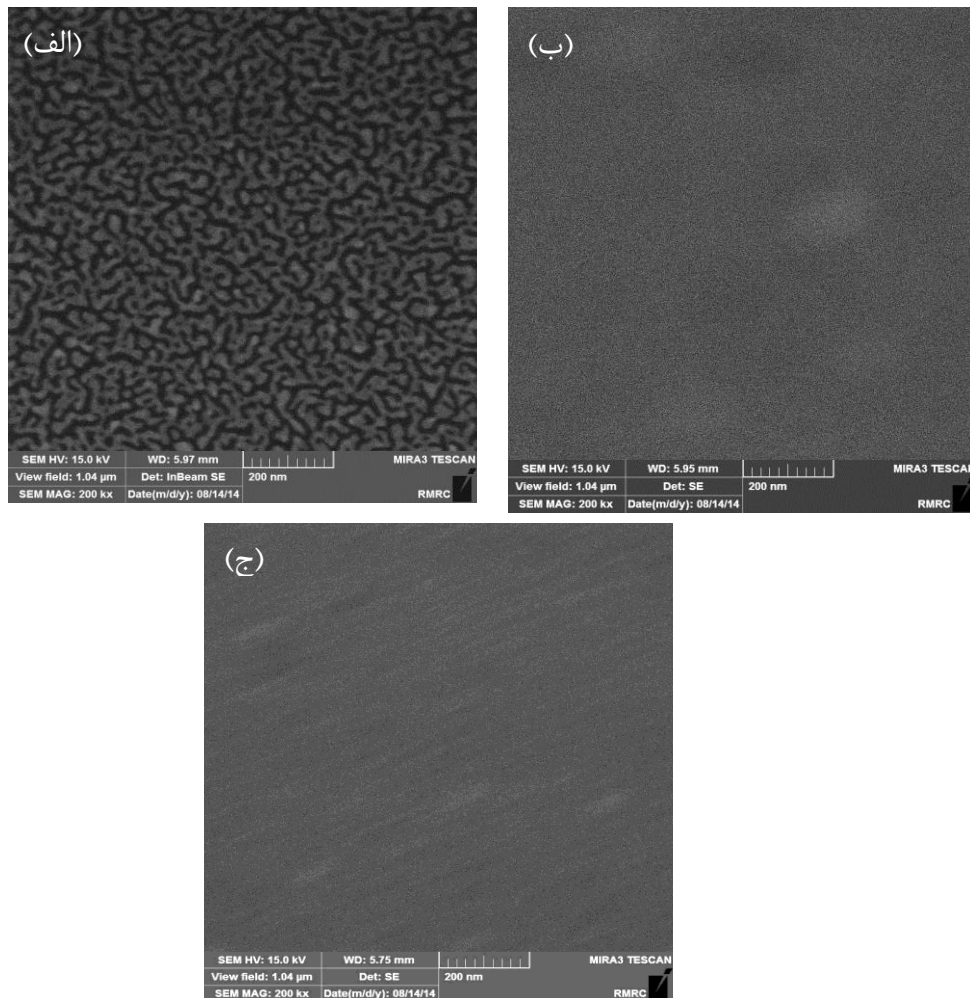
برای مطالعه زبری سطح لایه‌های نازک طلا از دستگاه استفاده گردید که تصاویر ثبت شده در شکل (۳-۱۷) نشان داده شده است. اندازه‌گیری زبری سطح نشان می‌دهد که مانند نقره در اینجا نیز با افزایش ضخامت، زبری سطح کاهش می‌یابد. با افزایش ضخامت، ذرات طلا بهم ملحق شده و لایه یکنواختی از طلا بر روی ویفر سیلیکونی تشکیل می‌شود. بر اساس این شکل، برای لایه ۶nm طلا زبری سطح برابر ۱/۵۶nm و برای لایه ۱۵nm برابر با ۳۹۳pm است. همچنین تغییرات پستی و بلندی لایه در طول ۵μm برای لایه‌های ۶، ۱۰ و ۱۵ نانومتری به ترتیب ۵، ۲ و ۱ نانومتر است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که در یک ضخامت یکسان برای دو فلز طلا و نقره تفاوت چشمگیری در مقدار زبری سطح وجود دارد. به عنوان مثال در ضخامت ۶nm، زبری سطح لایه نقره و طلا به ترتیب ۸/۹۳nm و ۱/۵۶nm است. همچنین تغییرات ناچیزی در مورفولوژی سطح سیلیکون پوشش داده شده با طلا با تغییر ضخامت آن مشاهده می‌شود.



شکل (۳-۱۷): تصاویر AFM لایه‌های نازک طلا با ضخامت‌های (الف) ۶nm، (ب) ۱۰nm، (ج) ۱۵nm بر روی سیلیکون.

شکل (۳-۱۸) تصاویر FESEM از سطح لایه‌های نازک طلا با ضخامت‌های متفاوت را نشان می‌دهد. برای لایه نشانی با ضخامت ۶ nm، اندازه نانوذرات طلا در حدود ۳۰ nm و توزیع اندازه ذرات یکنواخت است. با افزایش ضخامت تا ۱۰ و ۱۵ nm لایه یکنواخت و پیوسته‌ای تشکیل می‌شود.

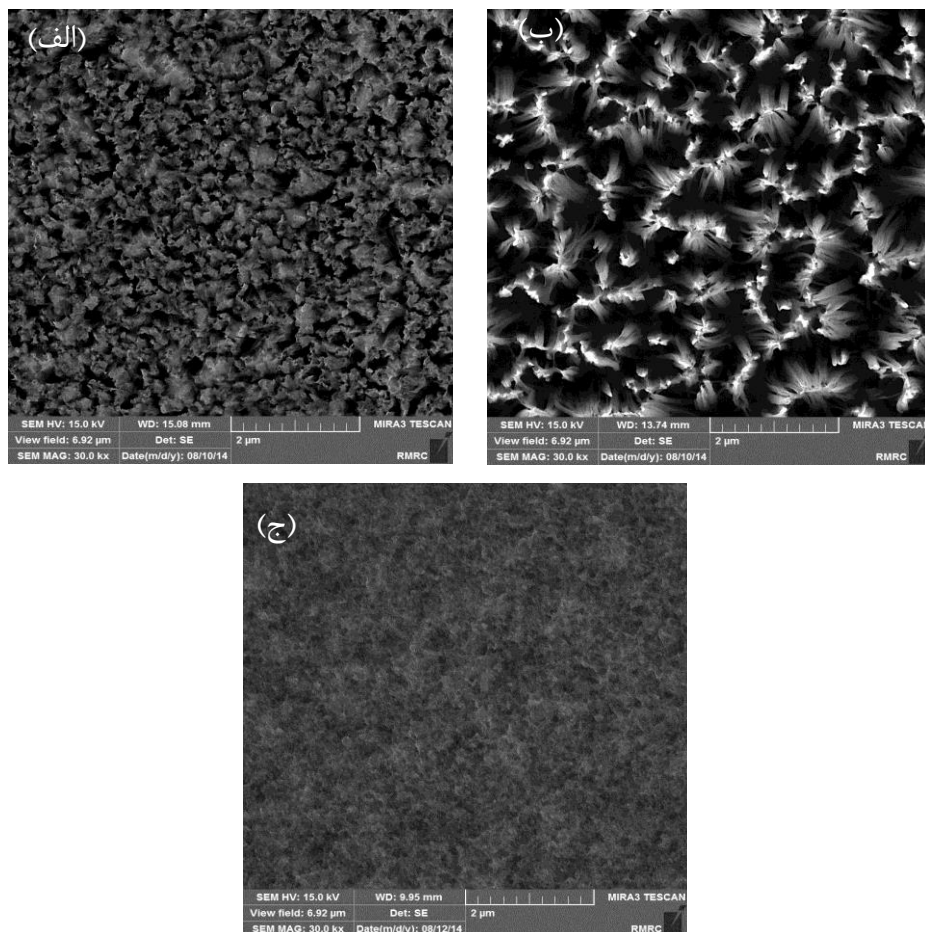
توجه به اندازه کوچک و یکنواخت نانوذرات در ضخامت‌های بالاتر (15 nm) یک لایه پیوسته با زبری سطح بسیار ناچیز تشکیل می‌شود. مقایسه لایه نشانی طلا و نقره نشان می‌دهد که در یک ضخامت یکسان توزیع اندازه نانوذرات برای فلز نقره متغیر است در حالیکه برای فلز طلا تقریباً یکنواخت است.



شکل (۳-۱۸): تصاویر FESEM لایه‌های نازک طلا با ضخامت‌های (الف) 6nm، (ب) 10nm، (ج) 15nm.

۳-۴-۲ بررسی تغییر ضخامت لایه نازک طلا بر مورفولوژی نانوساختارهای سیلیکون
 شکل (۳-۱۹) تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نانوساختارهای سیلیکونی برای نمونه‌های D، E و F و تأثیر تغییر ضخامت لایه طلا را نشان می‌دهد. مطابق با تحلیل ارائه شده در بخش‌های قبلی، اندازه نانو ذرات فلزی مستقیماً بر طول پخش واکنش دهنده‌ها تأثیر می‌گذارد. در شکل (۳-۱۹-الف)

به دلیل کوچک بودن قطر نانو ذرات برای نمونه با لایه طلا به ضخامت ۳ nm، طول پخش کوچک است و حفره‌های ایجاد شده در اثر احیاء آب اکسیژنه به گونه‌ای در زیر لایه سیلیکونی پوشیده شده با طلا پخش می‌شوند که فرآیند سونش در راستای عرضی و عمودی اتفاق می‌افتد. با افزایش ضخامت لایه طلا به ۶nm و افزایش اندازه نانو ذرات در شکل (۳-۱۹-ب)، طول پخش واکنش دهنده‌ها افزایش می‌یابد و فرآیند سونش در راستای عمودی نسبت به راستای عرضی غلبه یافته و نانو سیم‌ها تشکیل می‌شوند. در ضخامت‌های بیشتر از ۶nm، تمام سطح سیلیکون با لایه یکنواختی از طلا پوشیده می‌شود و محلول سونش نمی‌تواند به زیر سطح لایه فلزی نفوذ کند و سطح سیلیکون تخریب می‌شود.



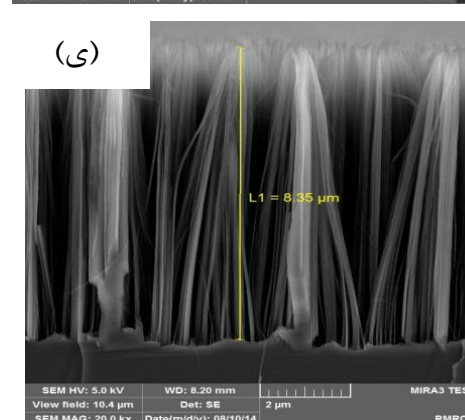
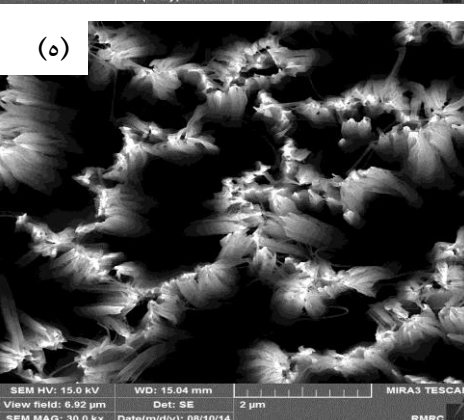
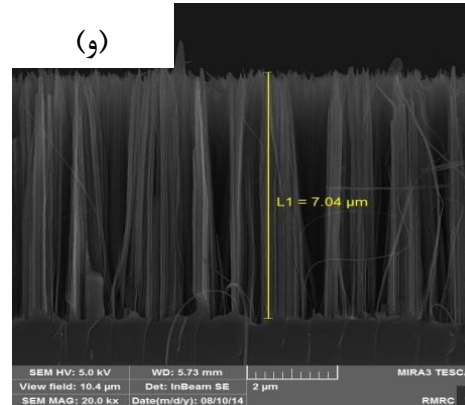
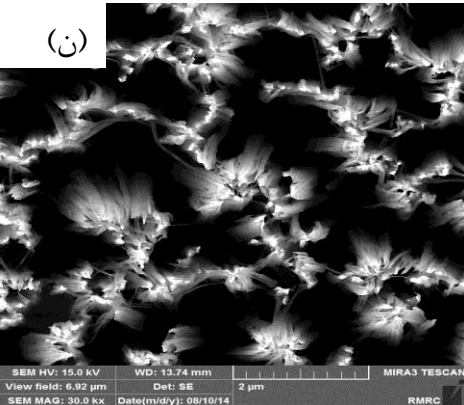
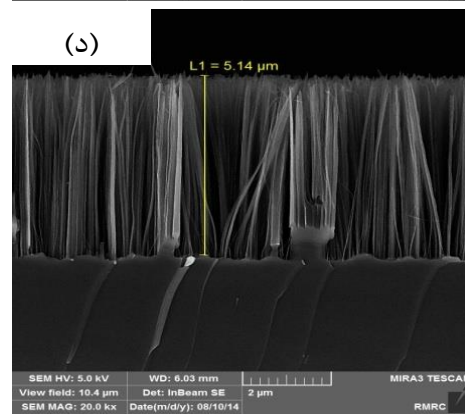
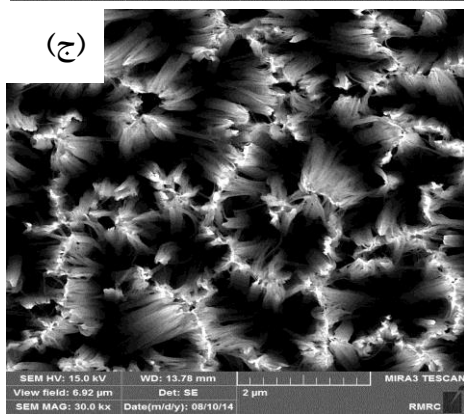
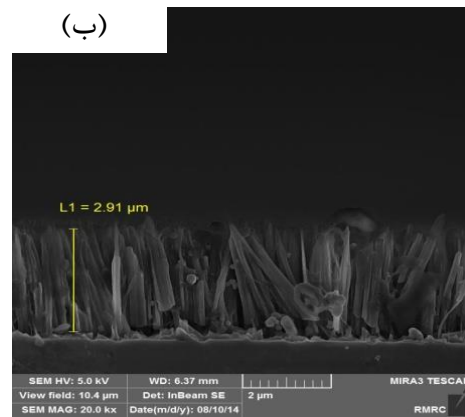
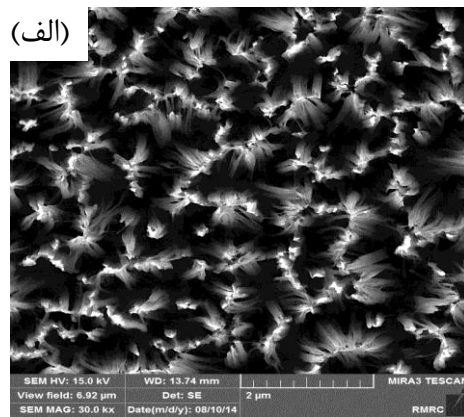
شکل (۳-۱۹): تصاویر FESEM از نانوساختارهای سیلیکون سونش یافته برای ضخامت‌های مختلف طلا (الف) D، (ب) E، (ج) F

با بررسی و مقایسه تأثیر ضخامت طلا و نقره و با توجه به دانه‌بندی متفاوت نانو ذرات طلا و نقره بر روی سیلیکون مشخص می‌شود که ضخامت بحرانی برای کاتالیزور فلزی نقره و طلا برای تشکیل نانوسیم‌ها به ترتیب ۱۰ nm و ۶ nm است. در ادامه تأثیر زمان سونش در مورفولوژی نانوسیم‌های ایجاد شده در حضور کاتالیزور طلا بررسی شد.

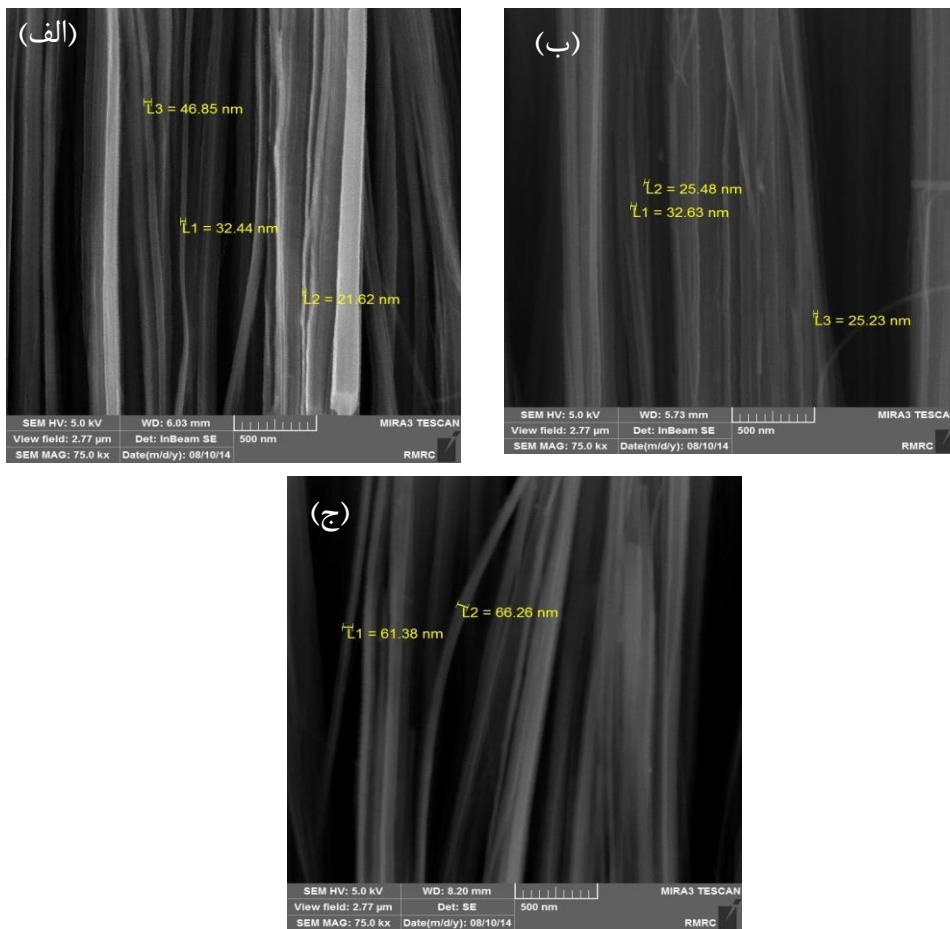
۳-۴-۳ بررسی زمان سونش

۱-۳-۴-۳ مورفولوژی نانوسیم‌ها

تصاویر FESEM ثبت شده از سطح و سطح مقطع نانوسیم‌های ساخته شده در حضور کاتالیزور طلا در زمان‌های سونش مختلف در شکل (۳-۲۰) نشان داده شده است. این تصاویر نشان می‌دهد که نانوسیم‌های سیلیکونی دارای توزیع اندازه یکنواخت بوده و به صورت عمود بر سیلیکون و بر روی تمام قسمت‌های ویفر رشد یافته‌اند. با افزایش زمان سونش این نانوسیم‌ها به صورت دسته دسته درآمده‌اند. با مقایسه تصویر FESEM از روی سطح نمونه‌های B20 و E20 مشاهده می‌شود که ساختارهای ایجاد شده در نمونه B20 به صورت مستقیم هستند در حالیکه در نمونه E20 این ساختارها دسته دسته شده‌اند و این نوع تفاوت در زمان‌های دیگر سونش نیز مشاهده می‌شود. علت این دسته شدن را می‌توان اندازه قطر کوچکتر نانو ذرات طلا نسبت به نقره دانست. با تغییر زمان سونش طول نانوسیم‌ها برای نمونه‌های E20، E40، E60 و E80 به ترتیب برابر $2/91 \mu\text{m}$ ، $5/14 \mu\text{m}$ ، $7/04 \mu\text{m}$ و $8/35 \mu\text{m}$ است. در حالیکه در اندازه قطر نانوسیم‌ها با تغییر زمان سونش، تغییر چشمگیری مشاهده نمی‌شود. در تصویر FESEM از سطح مقطع SiNWs در بزرگنمایی بالاتر در شکل (۳-۲۱) اندازه قطر نانو سیم‌ها بین ۲۰-۵۰ nm است.

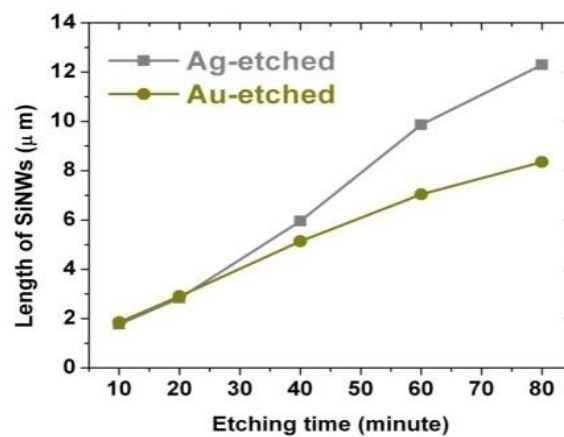


شکل (۳-۲۰): تصاویر FESEM از سطح (ستون سمت چپ) و سطح مقطع (ستون سمت راست) از نانوسیم‌های ساخته شده در زمان‌های مختلف (الف، ب) E20، (ج، د) E40، (ن، و) E60، (ه، ی) E80.



شکل (۳-۲۱): تصاویر FESEM سطح مقطع نانوسیم‌ها با بزرگنمایی زیاد (الف) E40، (ب) E60، (ج) E80

همان طور که در شکل (۳-۲۲) دیده می‌شود، نتایج این بررسی نشان داد که طول نانوسیم‌ها در نمونه‌های ساخته شده با نقره تقریباً به صورت خطی با زمان افزایش می‌یابد در حالیکه این روند افزایشی برای نانوسیم‌های ساخته شده با طلا به نظر غیر خطی است.



شکل (۳-۲۲): تغییرات طول نانوسیم‌های ساخته شده با طلا و نقره بر حسب زمان سونش

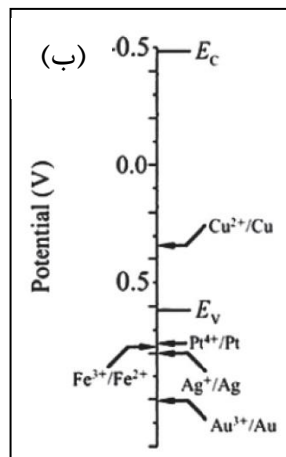
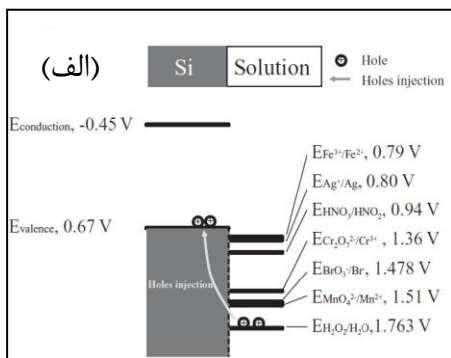
دلیل تفاوت در آهنگ سونش و مورفولوژی متفاوت در ساختارهای سونش یافته سیلیکون در حضور طلا و نقره هنوز به خوبی تبیین نشده است. نانوسیم‌های سیلیکونی ساخته شده با کاتالیزور طلا توسط دیوود^۱ و همکارانش [۵۳] دارای طول‌های بلندتری نسبت به نقره هستند در حالیکه در گزارش دیگری که اخیراً منتشر شده است [۳۹]، نانوسیم‌های ساخته با کاتالیزور نقره دارای طول‌های بلندتری هستند. اخیراً کلاسنسکی^۲ و همکارانش [۱۳۲] به بررسی مکانیزم آهنگ سونش نانوسیم‌ها در حضور کاتالیزورهای مختلف مانند طلا، نقره و پلاتین و پالادیوم پرداختند. این گروه عنوان کردند که مشاهده رفتارهای مختلف آهنگ سونش در حضور کاتالیزورهای گوناگون مربوط به استفاده از محلول سونش HF/H₂O₂ بوده و این محلول به صورت ذاتی در طول فرآیند سونش محلولی ناپایدار است. بنابراین اینگونه عنوان شد که علت مشاهده اختلاف در آهنگ سونش نانوسیم‌های ساخته شده با طلا و نقره مربوط به نوع اکسید کننده (H₂O₂) است و استفاده از V₂O₅ به عنوان اکسید کننده تفاوت قابل ملاحظه‌ای در طول نانوسیم‌های ساخته شده در حضور طلا و نقره ایجاد نمی‌شود.

از نقطه نظر انرژی، مطابق شکل (۳-۲۳-الف) آب اکسیژنه در نقش اکسید کننده می‌تواند حفره‌ها را مستقل از نوع و میزان آرایش سیلیکون به لایه ظرفیت سیلیکون تزریق کند. پتانسیل الکتروشیمیایی آب اکسیژنه بسیار مثبت‌تر از پتانسیل الکتروشیمیایی لایه‌ی ظرفیت سیلیکون است. در شکل (۳-۲۳-ب) ترازهای الکترونی انرژی الکتروشیمیایی سیلیکون و پنج فلز مختلف در نقش کاتالیزور به صورت کیفی نشان داده شده است [۱۱۱].

نتایج این تحقیق مطابق با تحلیل زیر نشان می‌دهد که آهنگ سونش نانوسیم‌های ساخته شده با طلا با افزایش زمان سونش کوچکتر از نقره است. از یک طرف، با توجه به پتانسیل احیاء نسبتاً زیاد طلا (E_{Au+/Au}=۱/۶۸)، نانو ذرات طلا در محلول سونش محتوی آب اکسیژنه حتی با غلظت بسیار زیاد (در حدود ۸/۱) بسیار پایدار هستند [۴۱، ۴۲] و این نانوذرات در طول فرآیند سونش شکل اولیه خود را حفظ می‌کنند.

¹ Dawood

² Kolasinski



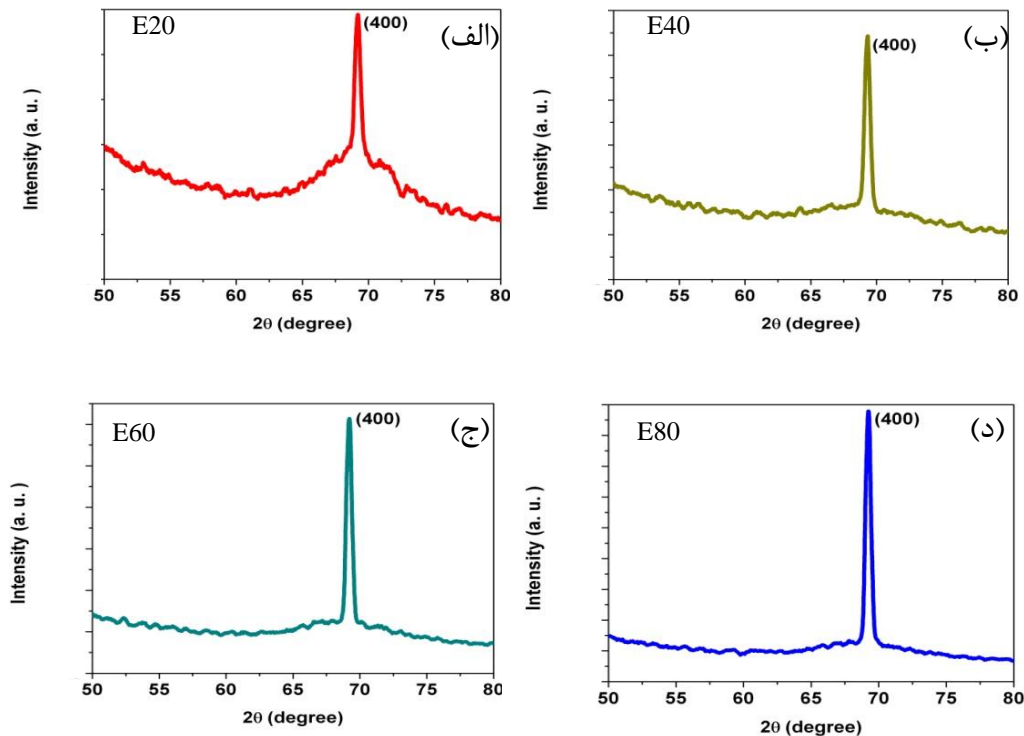
شکل (۳-۲۳): (الف) مقایسه‌ی پتانسیل شیمیایی بین سیلیکون و اکسید کننده‌های مختلف، (ب) مقایسه‌ی ترازهای الکترونی سیلیکون و پنج فلز مختلف [۲۵].

در مقابل نانو ذرات نقره با پتانسیل احیاء پایین ($E_{Ag^+/Ag} = 0.80$) در همان مراحل ابتدایی فرآیند سونش تبدیل به یون نقره می‌شوند. بنابراین در شرایط سونش یکسان آهنگ سونش طلا کمتر است که به فعالیت کمتر کاتالیزوری طلا مربوط می‌باشد [۲۵]. از طرف دیگر ارتفاع سد پتانسیل شاتکی برای اتصال فلز-سیلیکون تأثیر چشمگیری بر فرآیند انتقال بار در طول فرآیند سونش دارد [۱۳۳]. گزارش‌ها نشان می‌دهند که ارتفاع سد پتانسیل فلز-نیمرسانا با کاهش اندازه نانو ذرات فلزی افزایش می‌یابد [۴۷]. با توجه که در این تحقیق اندازه نانو ذرات نقره پوشش داده شده بر سطح سیلیکون بزرگتر از نانوذرات طلا است، بنابراین ارتفاع سد شاتکی برای اتصال نقره-سیلیکون نسبت به اتصال طلا-سیلیکون کاهش می‌یابد. در نتیجه حفره‌ها به علت کاهش ارتفاع سد پتانسیل، آسانتر از سطح سیلیکونی پوشیده شده با نقره در مقایسه با طلا به زیر لایه تزریق می‌شوند که این می‌تواند سبب افزایش آهنگ سونش در حضور نقره شود.

۳-۴-۲ خواص ساختاری

شکل (۳-۲۴) الگوی‌های پراش پرتو X برای نمونه‌های ساخته شده با طلا را نشان می‌دهد. همان طور که در این شکل‌ها دیده می‌شود جهت رشد ترجیحی نانوسیم‌ها مربوط به صفحه (۴۰۰) است که در

واقع مربوط به زیر لایه است. تحلیل این طیف‌ها نشان می‌دهد که با افزایش زمان سونش مقدار FWHM کاهش یافته است. در این نمونه‌ها با افزایش زمان، شدت طیف افزایش یافته و به دنبال آن ساختار بلوری بهتر شده است. همچنین مقدار عدم تطابق شبکه برای این نمونه‌ها را می‌توان از رابطه (۳-۴) بدست آورد. جدول (۳-۳) اطلاعات استخراج شده از این تحلیل را نشان می‌دهد. از مقایسه نتایج بدست آمده مشخص گردید که مقدار FWHM برای نمونه‌های ساخته شده با کاتالیزور طلا بیشتر از نقره است و نمونه‌های نقره ساختار بلوری بهتری دارند.



شکل (۳-۲۴): الگوهای پراش پرتو X برای نانوسیم‌های ساخته شده با طلا در زمان‌های مختلف سونش.

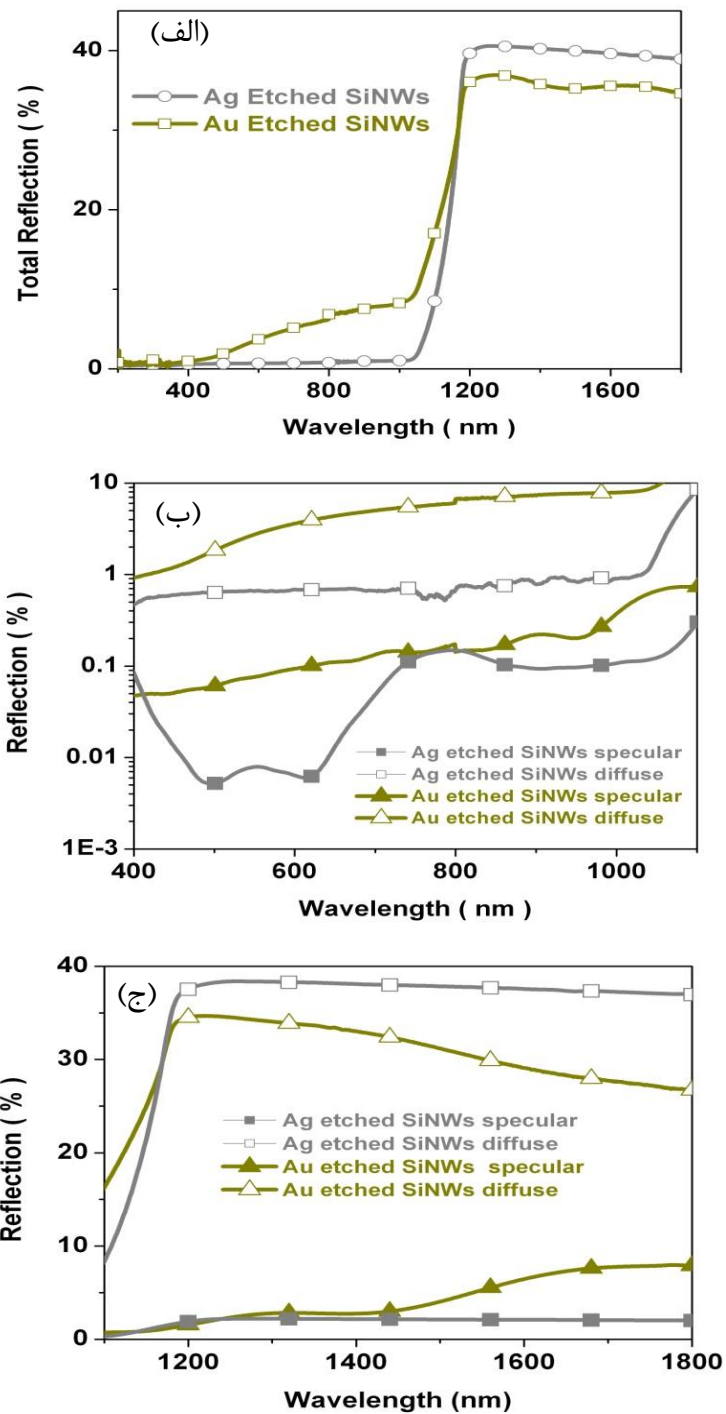
جدول (۳-۳): FWHM و مقدار عدم تطابق شبکه برای نانوسیم‌ها در زمان‌های سونش مختلف

نام نمونه	2θ	FWHM	$a_{SiNWs}(\text{Å})$	$\Delta D\%$
E20	۶۹/۱۱۰۴	۰/۳۳۷۷	۵/۴۳۲۲۸	٪۰/۰۲۵
E40	۶۹/۲۵۲۴	۰/۲۵۰۷	۵/۴۲۲۵۲	٪۰/۱۵
E60	۶۹/۱۲۶۰	۰/۲۰۳۵	۵/۴۳۱۲	٪۰/۰۰۵
E80	۶۹/۱۶۰۲	۰/۱۸۵۴	۵/۴۲۸۸۸	٪۰/۰۴

۳-۴-۳-۳ خواص اپتیکی

با توجه به اینکه در اندازه‌گیری طیف‌های بازتاب کلی برای نمونه‌های ساخته شده با طلا در زمان‌های سونش مختلف نتایج مشابه با نقره حاصل شد لذا در ادامه فقط مقایسه داده‌های مربوط به طلا و نقره در یک زمان سونش مشخص انجام شد. در شکل (۳-۲۵-الف) طیف‌های بازتاب کلی برای نمونه‌های B80 و E80 از SiNWs با طول‌های مختلف در بازه ۱۸۰۰-۲۰۰ nm نشان داده شده است. در این شکل دو منطقه طیفی مشخص شامل منطقه جذب با انرژی‌های بیشتر از گاف نواری سیلیکون و منطقه عبور با انرژی‌های کمتر از گاف نواری مشاهده می‌شود. بررسی نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که میزان بازتاب کلی در طول موج ۷۰۰ nm برای SiNWs ساخته شده در حضور طلا و نقره با طول-های ۸/۳۵ μm و ۱۲/۳ μm به ترتیب ۵٪ و ۱٪ است که این مقدار در طول موج ۱۴۰۰ nm به ۳۵٪ و ۴۰٪ می‌رسد. بنابراین با افزایش طول نانوسیم‌ها مقدار بازتاب کلی در منطقه جذب کاهش و در منطقه عبور افزایش می‌یابد. همچنین محل تلاقی این دو نمودار در طول موج ۱۱۶۹ nm (۱/۰۶ eV) اتفاق می‌افتد که در حدود گاف نواری سیلیکون است.

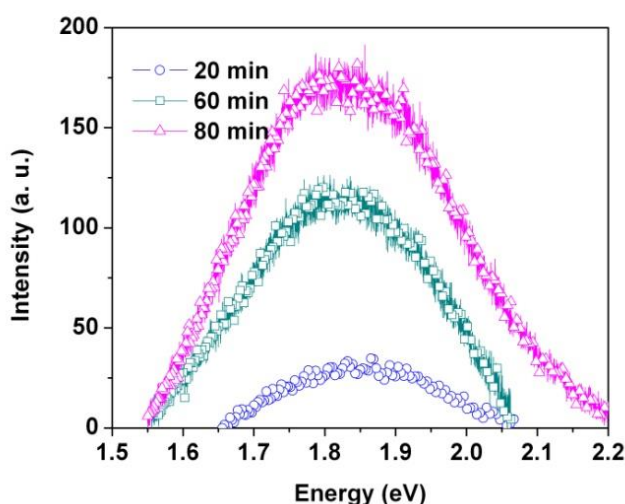
شکل (۳-۲۵-ب) مقایسه بین بازتاب پخشی و آینه‌ای برای نانوسیم‌ها در منطقه جذب را نشان می‌دهد. میزان بازتاب آینه‌ای برای هر دو گروه از نانوسیم‌ها به کمتر از ۱٪ می‌رسد که با افزایش طول نانوسیم‌ها در نمونه B80 مقدار آن کاهش می‌یابد. به علاوه، بازتاب پخشی نیز در این نمونه نسبت به نمونه E80 کاهش یافته است که مجموع این دو بازتاب منجر به کاهش بازتاب کلی برای نانوسیم‌های بلندتر در این منطقه شده است. در شکل (۳-۲۵-ج) بازتاب پخشی و آینه‌ای در منطقه عبور نشان داده شده است. میزان بازتاب آینه‌ای برای SiNWs ساخته شده با طلا و نقره ۵٪ و ۲٪ است در حالیکه افزایش قابل ملاحظه‌ای در بازتاب پخشی این نمونه‌ها مشاهده می‌شود که این افزایش برای نمونه‌های نقره بیشتر است. زبری سطح در ساختار نانوسیم‌ها و کاهش جذب فوتون‌های تابشی در منطقه عبور می‌تواند عامل افزایش مقدار بازتاب پخشی باشد.



شکل (۳-۲۵): (الف) طیف بازتاب کلی، آینه‌ای و پخش‌ی (ب) در منطقه جذب، (ج) عبور برای نمونه‌های B80 و E80.

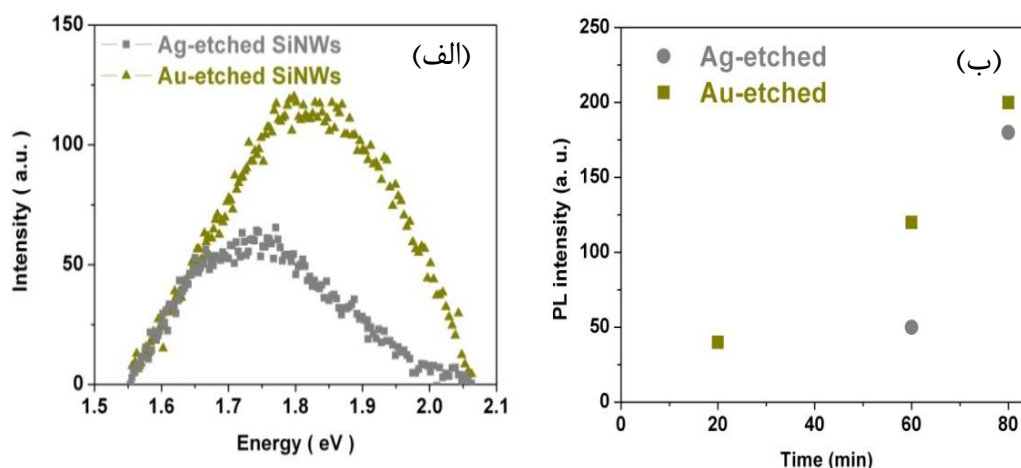
۴-۳-۴-۳ اندازه گیری فوتولومینسانس

طیف‌های فوتولومینسانس SiNWs ساخته شده با کاتالیزور طلا در شکل (۳-۲۶) نشان داده شده است. در این شکل در طیف نمونه‌های رشد داده شده در زمان‌های مختلف سونش جابجایی در انرژی مشاهده نمی‌شود. قله انرژی برای هر سه نمودار در $1/81\text{eV}$ ($\lambda=685\text{nm}$) قرار گرفته است. مقدار پهنا در نصف بیشینه (FWHM) برای نمونه‌های E20، E60 و E80 به ترتیب برابر با 95nm ، 121nm و 134nm است که نشان می‌دهد پهن شدگی طیف در زمان‌های سونش طولانی‌تر افزایش می‌یابد. همچنین شدت طیف PL نیز با افزایش زمان سونش افزایش می‌یابد.



شکل (۳-۲۶): طیف‌های فوتولومینسانس مربوط به نمونه‌های E20، E60 و E80.

در شکل (۳-۲۷-الف) طیف مربوط به نانوسیم‌های ساخته شده با نقره و طلا در زمان سونش 60 min را نشان می‌دهد. مقدار پهنا در نصف بیشینه و ماکزیمم انرژی قله برای نمونه B60 به ترتیب برابر 100 nm و $1/74\text{eV}$ ($\lambda=712\text{nm}$) و برای نمونه E60 برابر با 120 nm و $1/81\text{ eV}$ ($\lambda=685\text{nm}$) است. با توجه به اینکه میزان تغییرات اندازه قطر SiNWs ساخته شده با نقره و طلا 100 nm - 200 nm و 60 nm - 20 nm است و این اندازه بیشتر از شعاع اکسیتونی بوهر برای بلورهای سیلیکونی است، تغییرات طیف PL را نمی‌توان به اثر حبس کوانتومی بدلیل تغییر قطر نانوسیم‌ها نسبت داد [۱۳۴].

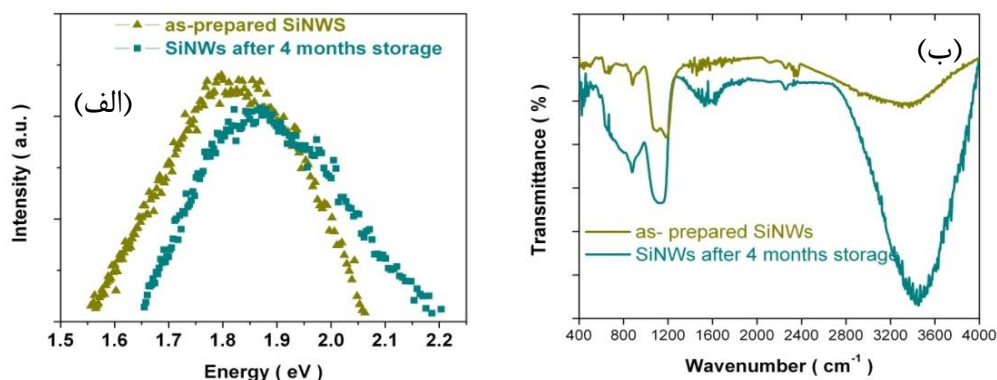


شکل (۳-۲۷): (الف) طیف‌های فوتولومینسانس نمونه‌های E60 و B60، (ب) تغییرات شدت PL بر حسب زمان.

تغییرات شدت PL بر حسب زمان در شکل (۳-۲۷-ب) نشان می‌دهد که برای همه نانوسیم‌های ساخته شده با طلا در زمان‌های سونش متفاوت گسیل PL مشاهده می‌شود در حالیکه برای نقره این پدیده فقط در نمونه‌های با زمان سونش بالا مشاهده می‌شود. نانوسیم‌های ساخته شده با نقره در زمان‌های سونش کوتاه‌تر دارای سطح هموارتری بوده و اندازه‌ی نانوبلورهای ایجاد شده بر روی بدنه نانوسیم‌ها بزرگتر از شعاع اکسیتونی بوهر است بنابراین در این نمونه‌ها گسیلی مشاهده نمی‌شود. با افزایش زمان سونش، سطح SiNWs زبرتر شده و ابعاد نانوبلورهای سیلیکون قابل مقایسه با شعاع بوهر خواهد بود و بنابراین اثر حبس کوانتومی می‌تواند علت گسیل PL باشد [۵۱]. در بدنه نانوسیم‌های ساخته شده با طلا نانوبلورهای سیلیکونی از همان زمان‌های ابتدایی سونش ایجاد می‌شوند. بطور کلی، می‌توان نتیجه گرفت که در ضمن تشکیل نانوسیم‌ها، در بدنه آنها نانوبلورهای سیلیکونی با ابعاد و اندازه‌های مختلف در راستای طول نانوسیم‌ها تشکیل می‌شود. در طیف PL ایجاد شده توسط نانوبلورها، محل قله به توزیع اندازه ذرات بلورها و ترکیبات شیمیایی سطحی وابسته است [۱۳۴]. [۱۳۵]. اندازه قطر نانوبلور را می‌توان از رابطه (۳-۸) محاسبه کرد. در این تحقیق و با توجه به طیف‌های PL اندازه گیری شده برای نمونه‌ها (شکل ۳-۲۷-الف)، میانگین انرژی نانوسیم‌ها که نزدیک لبه

جذب است برای هر دو نمونه در حدود $1/55\text{eV}$ و اندازه نانوبلور محاسبه شده در حدود $4/7\text{ nm}$ می-باشند.

در ادامه این تحقیق تشکیل لایه اکسیدی بر روی سطح نانوسیمها و تأثیر آن بر خواص اپتیکی این ساختارها بررسی شدند. برای این منظور طیف PL نمونه E60 بعد از ۴ ماه مجدداً اندازه‌گیری شد. شکل (۳-۲۸-الف) نشان می‌دهد که در محل قله طیف PL نمونه ذخیره شده جابجایی آبی به اندازه 20 nm مشاهده می‌شود. این جابجایی نشان می‌دهد که اکسیدهای سطحی با احاطه کردن نانوبلور-های سیلیکونی سبب کاهش اندازه نانوبلورها شده‌اند و گسیل فوتونی با انرژی‌های بالاتر در این طیف مشاهده می‌شود. این نوع جابجایی در انرژی بواسطه اکسیدهای سطحی قبلاً نیز گزارش شده است [۱۳۶].

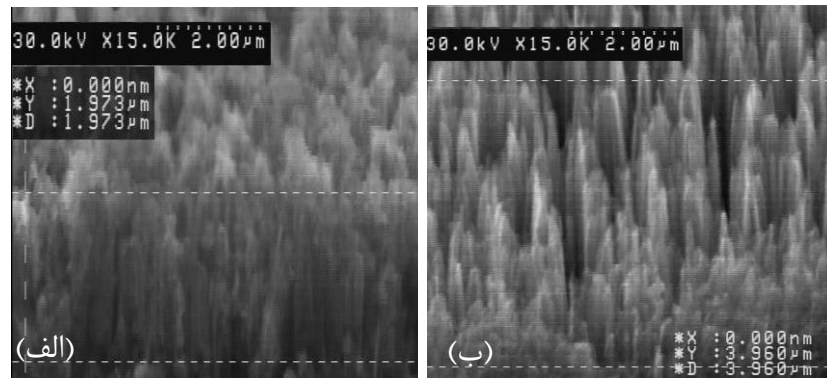


شکل (۳-۲۸): (الف) طیف PL نمونه E60 بلافاصله بعد از رشد و بعد از ۴ ماه نگهداری. (ب) طیف FTIR نمونه E60 بلافاصله بعد از رشد و بعد از ۴ ماه نگهداری.

برای مقایسه ترکیبات سطحی بر روی نمونه E60، بلافاصله بعد از رشد و بعد از ۴ ماه نگهداری آنالیز FTIR انجام شد. در شکل (۳-۲۸-ب) قله‌های مشاهده شده در فاصله بین 1300 cm^{-1} - 1000 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن پیوند Si-O است [۱۳۷]. این پیوندها در نمونه نگهداری شده نسبت به نمونه اولیه قوی‌تر است. همچنین قله پهن مشاهده شده با شدت زیاد 2600 cm^{-1} - 3750 cm^{-1} در نمونه نگهداری شده را می‌توان به ارتعاش‌های کششی پیوندهای Si-O-H و مولکول‌های آب سطحی جذب شده نسبت داد [۱۳۷، ۱۳۸].

۳-۵ بررسی تأثیر نوع آرایش ویفر بر مورفولوژی نانوسیم‌ها

در این بخش تأثیر نوع آرایش ویفر (p یا n) مربوط به گروه چهارم آزمایش‌ها در بخش (۲-۲-۴) بررسی شده است. شکل (۳-۲۹) تصاویر FESEM نانوسیم‌های ساخته شده بر روی ویفر نوع n در دو زمان سونش متفاوت را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این تصاویر دیده می‌شود توزیع نانوسیم‌ها در روی سطح ویفر چندان یکنواخت نبوده و این نایکنواختی در زمان‌های سونش کوتاه‌تر، بیشتر است. همچنین با افزایش زمان سونش همانند ویفر نوع p تعداد بیشتری از نانوسیم‌ها دسته دسته می‌شوند.



شکل (۳-۲۹) : تصاویر FESEM از نانوسیم‌های سیلیکونی بر روی ویفر نوع n (الف) ۲۰ min ، (ب) ۴۰ min.

طول نانوسیم‌های ساخته شده در دو زمان سونش ۲۰ min و ۴۰ min به ترتیب $1/5 \mu\text{m}$ و $3 \mu\text{m}$ است که نسبت به طول نانوسیم‌های ساخته شده بر ویفر نوع p که طول آنها در این دو زمان سونش به ترتیب $2/4 \mu\text{m}$ و $5/9 \mu\text{m}$ قبلاً گزارش شده بود کمتر است. این نتایج نشان می‌دهد که آهنگ سونش در ویفر نوع n کمتر است. در گزارش‌هایی نیز اشاره شده است که آهنگ سونش در ویفر نوع n بیشتر است ولی مکانیزم آهنگ سونش با تغییر نوع آرایش ویفر تا کنون بررسی نشده است [۲۵].

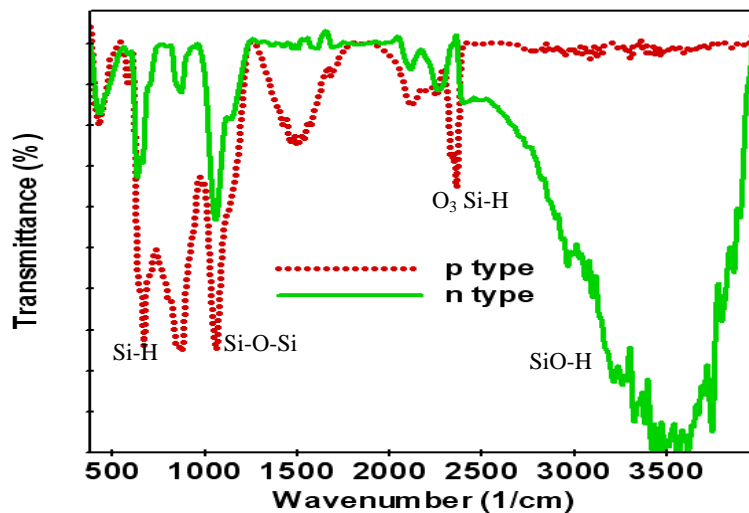
در جدول (۳-۴) نتایج آنالیز تفکیک انرژی (EDS) برای بررسی درصد اتمی و وزنی نانوسیم‌های ساخته شده بر روی هر دو نوع ویفر در زمان سونش ۴۰ min گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهند که عناصر سیلیکون، نقره و اکسیژن در ساختارهای ایجاد شده وجود دارند که البته میزان اکسیژن

برای نمونه تهیه شده روی ویفر نوع n بیشتر است. همچنین اگرچه با استفاده از حلال مناسب، نقره موجود حذف شده است ولی همچنان درصد کمی از عنصر نقره در نمونه رصد شده است.

جدول (۳-۴): عناصر و درصد اتمی و وزنی تشکیل دهنده نانوسیمها

نوع ویفر	نوع عنصر	درصد وزنی (%)	درصد اتمی (%)
p	سیلیکون	۹۳/۲۸	۹۳/۴۹
	نقره	۳/۵۴	۰/۹۲
	اکسیژن	۳/۱۸	۵/۵۹
n	سیلیکون	۸۷/۵۲	۸۰/۲۶
	نقره	۰/۲۶	۰/۰۶
	اکسیژن	۱۲/۲۲	۱۹/۶۸

در شکل (۳-۳) طیف تبدیل فوریه فرو سرخ نانوسیمهای تشکیل شده بر روی دو ویفر سیلیکونی نوع n و p در زمان سونش ۴۰ min در بازه عدد موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ نشان داده شده است. بر اساس این تحلیل می توان پیوندهای سطحی ایجاد شده را بررسی کرد.



شکل (۳-۳): طیف FTIR نانوسیمهای تشکیل شده بر روی دو ویفر n و p در زمان سونش ۴۰ min

در طیف نانوسیمهای سیلیکونی ساخته شده بر روی ویفر نوع n، پیوندهای کششی نامتقارن Si-O-Si بین 1000 cm^{-1} تا 1300 cm^{-1} مشاهده می شود. به علاوه قله پهن شدیدی در بازه عدد موج 3000 cm^{-1}

تا ۳۷۰۰ cm^{-1} بواسطه پیوندهای ارتجاعی SiO-H در ویفر نوع n مشاهده می‌شود. از طرف دیگر، در طیف (FTIR) سیم‌های تشکیل شده بر روی ویفر p اثر محسوسی از وجود اکسیدهای سطحی مشاهده نمی‌شود که این می‌تواند به علت نحوه شکل گرفتن نانو سیم‌ها بر روی این ویفر به صورت متراکم در کنار هم باشد. این بررسی نشان داد که نتایج آنالیز FTIR با آنالیز EDS همخوانی دارد.

فصل چهارم

مطالعه فوتودیود فرابنفش اکسید روی

بر پایه سیلیکون و نانوسیم‌های

سیلیکونی

همان طور که قبلاً عنوان شد اکسید روی به صورت ذاتی در یک نیمرسانای نوع n می‌باشد و از دیدگاه الکتریکی رشد نانوساختارهای اکسید روی نوع p بخاطر ترازهای عمیق پذیرنده و حلالیت بسیار پایین آرایش‌ها به آسانی امکان پذیر نیست [۱۳۹]. بنابراین ساخت پیوندگاه همگون^۱ اکسید روی همواره با محدودیت‌هایی رو بروست. به همین دلیل تحقیقات متنوعی برای توسعه‌ی پیوندگاه ناهمگون اکسید روی بر روی نیمرساناهای نوع p مانند گالیم نیتريد (GaN) [۱۴۰]، سیلیکون کاربید (SiC) [۱۴۱] و بعضی ترکیبات آلی و پلیمری [۱۴۲] صورت گرفته است. زیر لایه نقش تعیین کننده-ای بر مورفولوژی نانوساختارهای رشد یافته دارد. استفاده از نیمرساناهای نوع p مانند (GaN)، (SiC) و (Al_2O_3) هر چند که در برخی ادوات به صورت تجاری در آمده است و امکان رشد آرایه‌های کاملاً عمودی از نانومیله‌های اکسید روی بر این زیر لایه‌ها وجود دارد اما اینکار هزینه‌ی بسیار بالایی داشته و ساخت این ادوات مگر در موارد خاص توجیه اقتصادی ندارد. سیلیکون یکی از زیر لایه‌هایی است که به دلیل قیمت کم، فراوانی در طبیعت و قابلیت تطبیق در مدارهای مجتمع مورد توجه محققین قرار گرفته است. اما استفاده از سیلیکون برای ایجاد پیوندگاه ناهمگون n-ZnO/p-Si مشکلاتی نیز دارد. تفاوت ساختار بلوری و پارامترهای شبکه برای سیلیکون و اکسید روی نشان می‌دهد که این دو ماده سازگاری چندانی با هم نداشته و ادواتی که بر پایه‌ی این دو ماده ساخته می‌شوند بازدهی بالایی از خود نشان نمی‌دهند [۱۴۳]. همچنین در سال‌های اخیر به علت افزایش سطح مؤثر نانوسیم‌های سیلیکونی تحقیقات محدودی در زمینه ایجاد پیوندگاه ناهمگون اکسید روی بر پایه‌ی نانوسیم‌های سیلیکونی انجام شده و خواص ایتوالکتریکی این نوع ساختارها بررسی شده‌اند [۹۱، ۹۴، ۹۹، ۱۴۴]. هرچند که برخی از محققین از میزان افزایش پاسخ نوری فوتودیودها بر پایه نانوسیم‌های سیلیکونی گزارش می‌دهند ولی یکی از نقاط ضعف و مشکلات استفاده از این نوع فوتودیودها، تخریب شدید سطح سیلیکون و ایجاد نقص‌های بسیار در ساختار است. میزان پاسخ نوری بخاطر وجود تعداد زیاد

¹ homojunction

پیوندهای معلق^۱ در سطح بصورت چشمگیری کاهش می‌یابد. به علاوه بواسطه‌ی شکل نوک تیز نانوسیم‌ها بعضی اوقات لایه‌ی فعال یا الکتروود بالایی به آسانی در سیلیکون نفوذ کرده و هیچگونه جریانی از قطعه عبور نمی‌کند [۱۴۵].

در این تحقیق ابتدا با استفاده از روش شیمیایی مبتنی بر محلول آبی (آبی‌گرمایی) نانومیله‌های اکسید روی بر شیشه و ویفر سیلیکونی تک بلور رشد داده شدند و سپس مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی آنها بررسی شدند. همچنین با تغییر ضخامت لایه دانه‌بندی برای رشد جهت‌مند نانومیله‌ها بر ویفر سیلیکونی، ابتدا خواص ساختاری و اپتیکی نانومیله‌های رشد یافته بررسی شدند. سپس با ایجاد پیوندگاه ناهمگون n-ZnO-NRs/p-Si خواص الکتریکی فوتودیود ساخته شده نیز تحت تابش و در تاریکی بررسی شد. در ادامه اینکار با ایجاد نانوسیم‌های سیلیکونی با طول‌های مختلف ضمن بررسی مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی نانومیله‌های رشد داده شده بر نانوسیم سیلیکونی، رفتار الکتریکی فوتودیود n-ZnO-NRs/p-SiNWs در تاریکی و تحت تابش نیز بررسی شد.

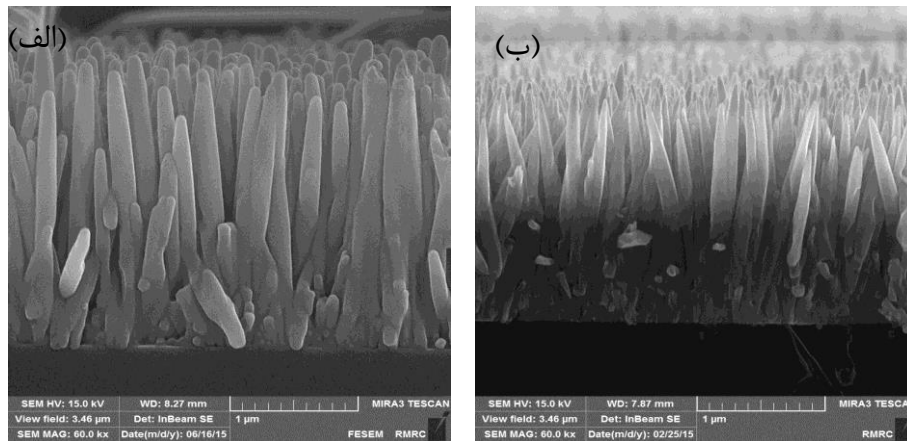
۴-۲ بررسی تأثیر نوع زیر لایه بر خواص ساختاری و اپتیکی نانومیله‌ها

در این کار برای دانه‌بندی زیر لایه مطابق با آنچه که در بخش تجربی (۲-۳-۱) گفته شد ابتدا زیر لایه‌های شیشه و سیلیکون را با استفاده از محلول زینک استات در اتانول و با روش پوشش دهی چرخشی ۲۰ مرتبه لایه نشانی شدند. سپس با استفاده از روش آبی‌گرمایی و تهیه محلول ۱۰۰mM زینک نیترات و هگزامتیلن تترامین مطابق روش بیان شده در بخش (۲-۳-۲)، نانومیله‌های اکسید روی بر زیر لایه دانه بندی شده (شیشه و سیلیکون) رشد داده شدند.

¹ Dangling bond

۴-۲-۱ مورفولوژی نانومیله‌های اکسید روی (ZnO-NRs)

شکل (۴-۱) تصویرهای ثبت شده از FESEM از سطح مقطع نانومیله‌های اکسید روی رشد یافته بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای (S0) و سیلیکونی (S2) را نشان می‌دهد. در این تصاویر مشاهده می‌شود که شکل نانومیله‌ها برای هر دو زیر لایه بصورت یکنواخت و عمود بر سطح بر روی زیر لایه رشد کرده‌اند. نانومیله‌های رشد یافته بر روی شیشه دارای طول‌های بلندتر و قطرهای بزرگتر نسبت به زیر لایه سیلیکونی می‌باشند.



شکل (۴-۱): تصاویر FESEM نانومیله‌های اکسید روی بر روی زیر لایه‌های (الف) شیشه‌ای، (ب) سیلیکونی.

طول نانومیله‌ها بر روی شیشه و سیلیکون به ترتیب در حدود $2/2\mu\text{m}$ و $1/8\mu\text{m}$ و قطر آنها به ترتیب در بازه $140\text{--}170\text{nm}$ و $80\text{--}110\text{nm}$ است. اخیراً نشان داده شده است که آهنگ رشد نانو میله‌ها به روش آبی‌گرمایی متأثر از جنس زیر لایه نیست [۱۴۶، ۱۴۷]. اما آنچه این نتایج را از نتایج گزارشات قبلی متمایز می‌کند ضخامت لایه‌ی دانه‌بندی است. در این گزارش‌ها که برای دانه‌بندی زیر لایه از روش لایه‌نشانی لایه‌ای اتمی و پوشش دهی چرخشی استفاده شده است مقدار ضخامت لایه دانه‌بندی در حدود $20\text{--}50\text{nm}$ است. درحالی‌که آنچه تصاویر SEM ثبت شده در این تحقیق نشان می‌دهند، ضخامت این لایه در حدود $180\text{--}200\text{nm}$ است. بنابراین در این پژوهش یک لایه نازک اکسید روی بر روی زیر لایه انباشت و سپس نانومیله‌ها بر روی این لایه نازک رشد کرده‌اند.

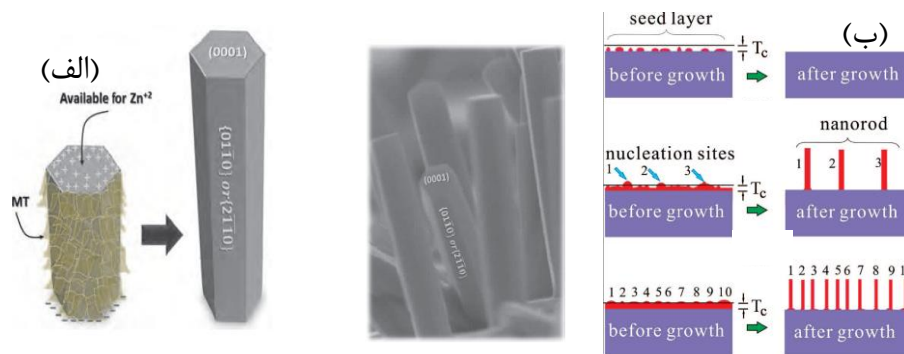
۲-۲-۴ تحلیل مکانیزم رشد نانومیله‌های اکسید روی

رشد نانومیله‌های اکسید روی به روش آبی گرمایی طبق واکنش‌های شیمیایی زیر اتفاق می‌افتد [۱۷۹].



طبق واکنش (۱-۴)، هگزامتیل تترامین ((CH₂)₆N₄) به فرمالدهید (HCHO) و آمونیاک (NH₃) تجزیه می‌شود که این دو محصول به عنوان یک بافر برای تنظیم pH عمل می‌کنند و یون‌های اضافی OH⁻ را طبق واکنش (۲-۴) فراهم می‌کنند [۱۴۸]. همچنین هگزامتیل تترامین (HMT) در تعریف شکل و مورفولوژی نانوساختارها مشارکت دارد. HMT، یک پلیمر با زنجیره‌ی بلند و یک عامل کیلیتی^۱ غیر قطبی است [۱۴۹]. این مولکول‌ها به طور ارجح، به رویه‌های غیر قطبی بلور اکسید روی متصل شده و به همین وسیله دست‌یابی یون‌های Zn²⁺ به اطراف این ساختار را قطع کرده و تنها رویه [۰۰۰۱] قطبی در معرض یون‌های Zn²⁺ را برای دانه‌بندی و رشد بیشتر باقی می‌گذارند. بنابراین HMT به عنوان یک کیلیت لیگاند غیر قطبی، بر روی سطح غیر قطبی نانوبلورهای اکسید روی بر شش صفحه جانبی منشوری بلور ورتزایت عمل کرده و رشد در جهت محور c را موجب می‌شود. به این ترتیب بزرگ شدن شعاعی میله‌ها، با استفاده از HMT متوقف می‌شود. اکسید روی (ZnO) در امتداد محور c به عنوان سطوح قطبی انرژی بالا [۰۰۰۱] ± با جایگزینی رویه‌های انتهایی Zn²⁺ و O²⁻ موجود رشد می‌کند. زمانیکه یک هسته جدید ZnO تشکیل می‌شود، مولکول‌های پیش ماده وارد شونده به طور ترجیحی به جای شش طرف منشوری اثر ناپذیر شده با انرژی پایین، بر روی سطوح قطبی جذب می‌شوند. این فرآیند در طول زمان تکرار می‌شود که منجر به یک رشد سریع در امتداد جهات [۰۰۰۱] شده و سبب رشد نانومیله‌ها می‌شوند [۱۵۰، ۱۵۱]. شکل (۲-۴) مکانیزم رشد نانومیله‌های اکسید روی و تأثیر HMT بر جلوگیری از رشد رویه‌های غیرقطبی را نشان می‌دهد.

¹ Chelating



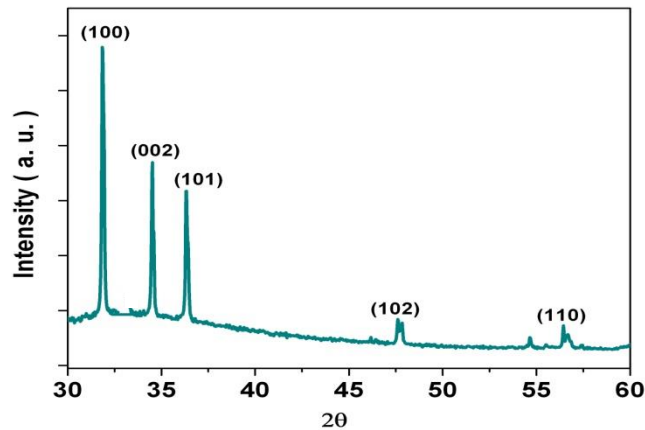
شکل (۴-۲): (الف): مکانیزم رشد نانومیله‌ها و نمایش اتصال HMT بر روی رویه‌های غیر قطبی و امکان رشد بر روی رویه قطبی [۱۵۱]، (ب) طرحواره‌ای از تأثیر لایه دانه‌بندی جهت رشد نانومیله‌ها [۷۹].

واکنش‌های (۴-۱) و (۴-۲) نشان می‌دهند که تشکیل OH^- در ایجاد واکنش (۴-۳) ضروری است که این واکنش، یک واکنش برگشت‌پذیر است. از واکنش Zn^{2+} با OH^- اکسید روی تشکیل می‌شود. از طرف دیگر با توجه به برگشت‌پذیر بودن واکنش، این احتمال وجود دارد که محصول (ZnO)، طی فرآیند سونش به پیش ماده‌ها تبدیل شود. به بیان دیگر این دو واکنش همزمان با هم اتفاق می‌افتد. با توجه به همزمانی این دو واکنش، باید حتماً ضخامت لایه دانه‌بندی از یک حد بحرانی بیشتر باشد که در واکنش (۴-۳) همواره جهت واکنش در جهت تولید محصول (ZnO) باشد [۷۹]. بنابراین با توجه به مکانیزم ذکر شده، حضور لایه دانه‌بندی بر رشد جهتمند نانومیله‌ها الزامی است. شکل (۴-۲-ب) طرحواره‌ای از تأثیر ضخامت لایه دانه‌بندی بر رشد نانومیله‌های اکسید روی را نشان می‌دهد.

۴-۲-۳ خواص ساختاری

همانطور که در بخش تجربی اشاره شد لایه دانه‌بندی شده را پس از اتمام لایه نشانی پخت می‌دهیم. شکل (۴-۳) الگوی پراش پرتو ایکس برای نانومیله‌هایی را نشان می‌دهد که لایه دانه‌بندی آنها پخت داده نشده است (S2). قله‌های موجود در این الگو با الگوی پراش استاندارد کارت JCPDS به شماره ۰۰۱-۱۱۳۶ همخوانی دارد. ساختار بلوری این نانومیله‌ها شش گوشه است. رشد در جهت صفحات بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) نشان می‌دهد که عدم پخت لایه دانه‌بندی شده سبب جهتگیری

تصادفی نانومیله‌های اکسید روی می‌شوند. با پخت این لایه، مرزبندی دانه‌ها مشخص شده و رشد نانومیله‌ها جهت‌مند می‌شود.



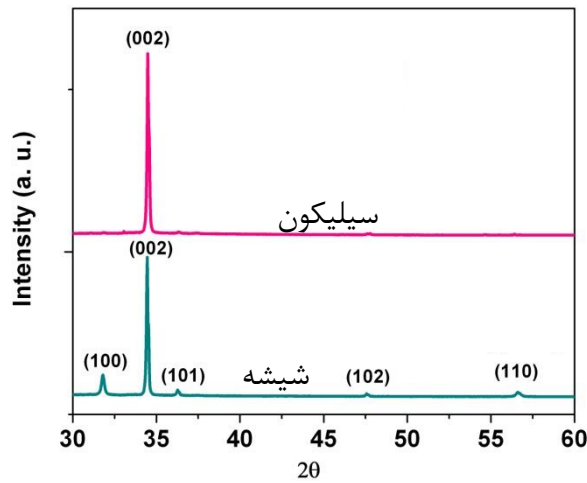
شکل (۴-۳): الگوی پراش پرتو ایکس نانومیله‌های رشد یافته بر لایه دانه‌بندی پخت داده نشده.

شکل (۴-۴) الگوی‌های پراش پرتو ایکس نانومیله‌های رشد یافته بر روی زیر لایه‌های شیشه و سیلیکون را نشان می‌دهد. ساختار بلوری نانومیله‌ها برای هر دو زیر لایه شش گوشه است. قله‌ی تیز در $2\theta = 34/44^\circ$ در هر دو زیر لایه بیانگر رشد جهت یافته ترجیحی در راستای بلوری (۰۰۲) است. این جهت رشد در امتداد محور میله‌ها (محور c) است. سایر قله‌های موجود در الگوهای پراش مربوط به زیر لایه شیشه که صفحه‌های متناظر آنها در شکل مشخص شده‌اند، با الگوی پراش استاندارد کارت JCPDS به شماره ۰۱-۰۷۹-۰۲۰۶ برای پودر ZnO همخوانی دارند.

اندازه تقریبی بلورک‌ها را می‌توان از رابطه دبای-شرر محاسبه کرد [۱۵۲].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (۴-۴)$$

در این رابطه D اندازه متوسط بلورک‌ها، λ طول موج پرتو ایکس، θ زاویه پراش و β برحسب رادیان برابر با پهنای قله پراش است.



شکل (۴-۴): الگوی های پراش پرتو ایکس نانومیله های اکسید روی رشد یافته بر زیر لایه های شیشه و سیلیکون.

ثابت های شبکه ساختار بلوری شش گوشه a و c از رابطه ی زیر محاسبه می شوند [۱۵۲].

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+hk+k^2)+\left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}} \quad (۵-۴)$$

در این رابطه h ، k و l اندیسهای میلر صفحات بلوری و d_{hkl} فاصله صفحات بلوری هم خانواده هستند. نسبت ثابت های شبکه (c/a) برای نمونه $S0$ و $S2$ محاسبه که به ترتیب برابر با $۱/۵۹۹$ و $۱/۶۰۳$ بدست آمد. مقدار نسبت مذکور در توافق با کارت استاندارد برابر با $۱/۶۰۲$ است. این نسبت برای نمونه رشد یافته بر سیلیکون تطابق بیشتری با کارت استاندارد دارد. چگالی نواقص و اتم های ناخالصی و تنش های خارجی نظیر تنش القا شده توسط زیر لایه و دما عواملی هستند که معمولاً بر پارامترهای شبکه مواد نیم رسانا اثر می گذارند [۱۵۳]. جدول (۴-۱) اطلاعات استخراج شده از الگوهای پراش برای نانومیله های رشد یافته بر هر دو زیر لایه را نشان می دهد.

جدول (۴-۱): آنالیز داده‌های الگوی پراش برای نمونه S0 و S2

نام نمونه	پهنای قله پراش (درجه)	اندازه بلورک (nm)	ثابت شبکه (Å)
S0	۰/۰۷۹۰	۱۰۵	a ۳/۲۵۳۹ c ۵/۲۰۴
S2	۰/۰۸۴۸	۹۸/۵	a ۳/۲۴۶۱ c ۵/۲۰۳۹

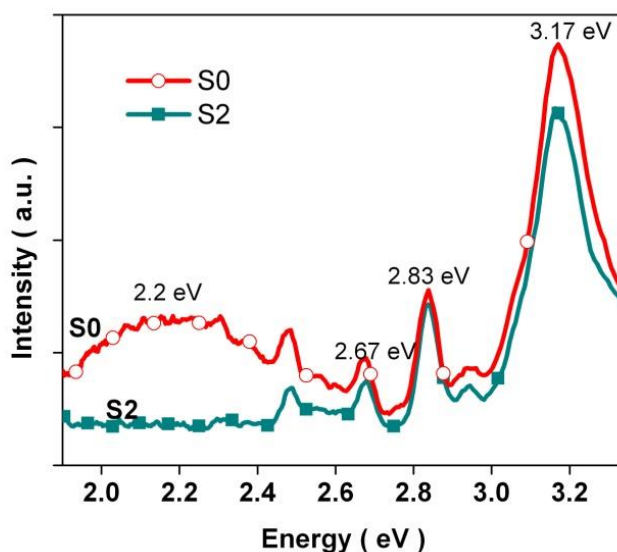
تفاوت ساختار بلوری و عدم تطابق شبکه ماده لایه و زیر لایه عوامل اصلی ایجاد تنش در فصل مشترک میان مواد است [۱۵۴]. به عنوان مثال، ساختار بلوری الماسی سیلیکون (با ثابت شبکه 357 \AA) می‌تواند عامل پیدایش تنش میان لایه اکسید روی و سیلیکون باشند. مقدار عدم تطابق شبکه لایه اکسید روی (B) و زیر لایه (A) بر حسب مقدار ثابت شبکه (a) که از رابطه (۴-۶) محاسبه می‌شود، $0/4$ بدست آمد که مقدار بزرگی است و ادواتی که بر پایه این دو ماده ساخته می‌شوند با توجه به این مقدار معمولاً بازدهی بالایی از خود نشان نمی‌دهند [۱۵۴].

$$\varepsilon = \frac{|a_A - a_B|}{a_A} \quad (۴-۶)$$

۴-۲-۴ خواص اپتیکی

طیف فوتولومینسانس نمونه S0 و S2 در شکل (۴-۵) نشان داده شده است. طیف‌های PL با طول موج تحریک 340 nm و در دمای اتاق و توان تحریک یکسان برای همه نمونه‌ها اندازه‌گیری شدند. برای هر دو نمونه، گسیل نسبتاً تیزی در انرژی $3/17 \text{ eV}$ و گسیل‌های ضعیفتری در انرژی‌های $2/67 \text{ eV}$ و $2/83 \text{ eV}$ مشاهده می‌شود. علاوه بر آن گسیل پهنی نیز در انرژی $2/2 \text{ eV}$ برای نانومیله‌های رشد یافته بر روی شیشه S0 نیز مشاهده می‌شود. قله ظاهر شده در انرژی $3/17 \text{ eV}$ مربوط به گسیل اکسیتونی در محدوده نور فرابنفش و علت آن بازترکیب الکترون-حفره در نزدیک لبه نواری اکسید روی است. وجود حالت‌های سطحی در گاف نواری سبب می‌شود که انرژی فوتون‌های گسیل شده از

نانومیله‌ها، کمتر از گاف انرژی ماده باشد [۱۵۵]. قله نسبتاً تیز گسیل اکسیتونی می‌تواند بیانگر یکنواختی اندازه نانومیله‌ها باشد که در تصویر SEM مشاهده می‌شود [۱۵۶]. همانگونه که قبلاً اشاره شد نواقص موجود در اکسید روی عموماً مربوط به اتم‌های میان شبکه‌ای و تهی جاها هستند که گسیل در ناحیه طیف مرئی نیز به بازترکیب تابشی این نواقص نسبت داده می‌شود. در میان این نواقص تهی جای اکسیژن (V_O) و اتم روی میان شبکه‌ای (Zn_i) دهنده و تهی جای روی (V_{Zn})، اکسیژن میان شبکه‌ای (O_i) از نوع پذیرنده‌اند. قله موجود در انرژی $2/۸۳\text{eV}$ در هر دو نمونه به وجود ترازهای Zn_i در گاف نواری و گسیل مرئی در بازه انرژی ۲ تا $۲/۵\text{eV}$ به تهی جای اکسیژن نسبت داده می‌شوند.



شکل (۴-۵): طیف PL برای نمونه S0 و S2.

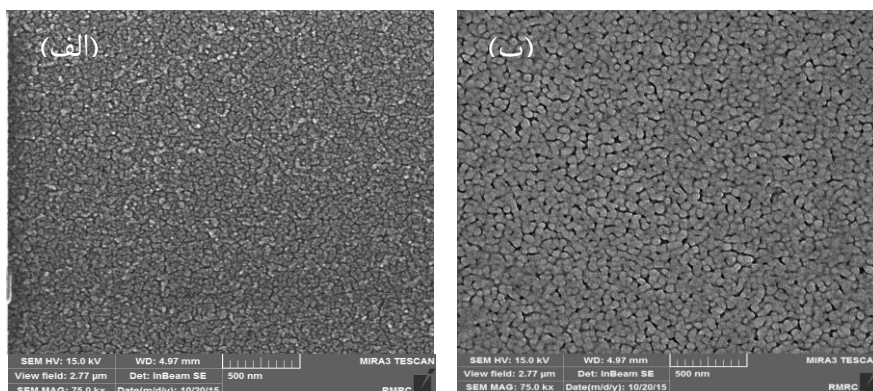
در نمونه S2 گسیل در منطقه مرئی مشاهده نمی‌شود که دلیل آن کاهش نواقص ساختاری است. معمولاً می‌توان کیفیت بلوری نمونه‌ها با مقایسه شدت گسیل نور فرابنفش و میزان نواقص ساختاری نیز از مقایسه شدت تابش در ناحیه مرئی تعیین کرد. بنابراین نسبت I_{UV}/I_{VIS} معیاری برای مطالعه کیفیت بلوری نانومیله‌های ساخته شده است که این نسبت برای نمونه S2 از S0 بیشتر است. به این ترتیب نمونه رشد یافته بر روی سیلیکون کیفیت بلوری بهتری نسبت به شیشه دارد.

۳-۴ بررسی تأثیر ضخامت لایه دانه‌بندی شده

در این کار مطابق روش تجربی بیان شده در بخش (۲-۳-۱) دو زیر لایه سیلیکونی با ابعاد cm $1/5 \times 1/5$ را با استفاده از محلول زینک استات در اتانول و با روش پوشش دهی چرخشی با ۱۰ و ۲۰ مرتبه تکرار لایه نشانی گردید. این نمونه‌ها به ترتیب S1 و S2 نامگذاری شدند. سپس نانومیله‌ها بر اساس روش ذکر شده در بخش (۲-۳-۲) بر روی این دو نمونه رشد داده شدند. خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نانومیله‌های اکسید روی با تغییر ضخامت لایه دانه‌بندی (جدول ۲-۴) بررسی شدند. همچنین، آشکارسازی نوری پیوندگاه ناهمگون n-ZnO-NRs/p-Si را برای دو نمونه مذکور نیز بررسی شدند. در ادامه نتایج مربوط به این کار ارائه شده است.

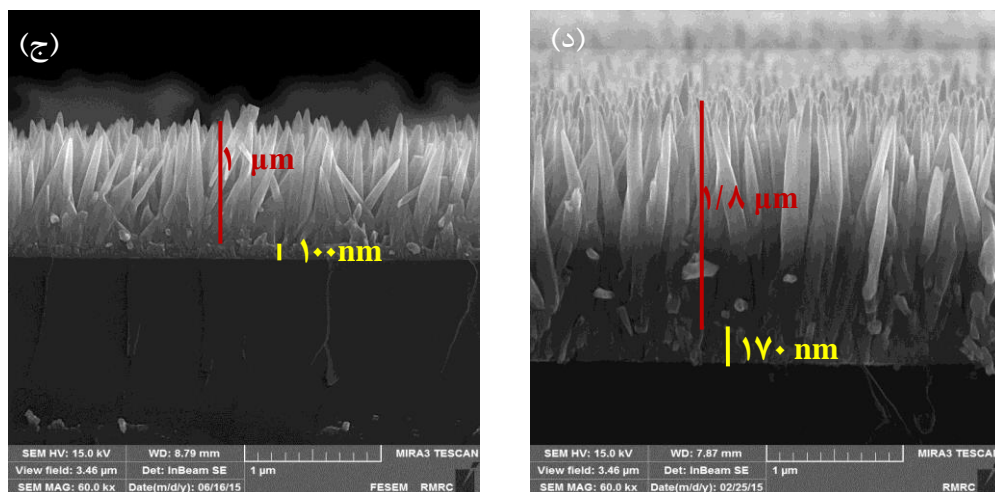
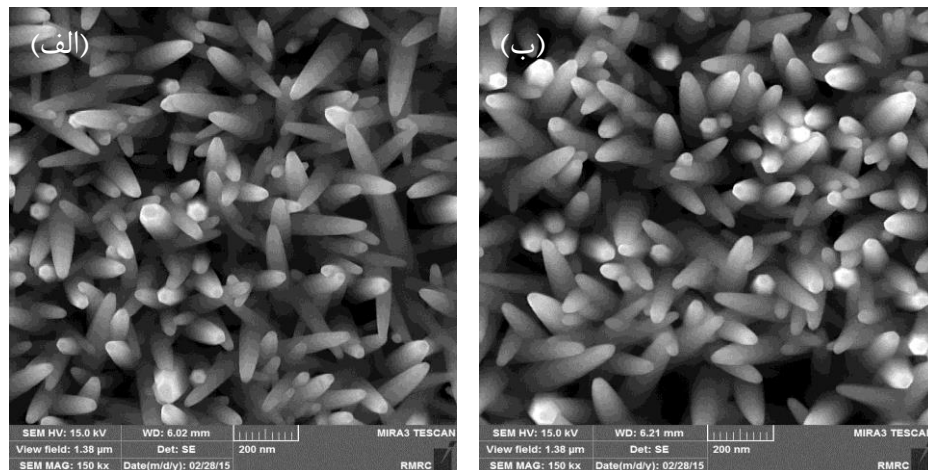
۳-۴-۱ مورفولوژی نانومیله‌های اکسید روی

شکل (۴-۶) تصاویر FESEM ثبت شده از سطح لایه دانه‌بندی شده بر زیر لایه سیلیکونی برای نمونه‌های S1 و S2 را نشان می‌دهد. در هر دو نمونه لایه یکنواختی از اکسید روی با مرزدانه‌های مشخص، بر روی زیر لایه ایجاد شده است. اندازه ذرات برای نمونه S1 در حدود ۵۰-۷۰ nm و برای نمونه S2 در حدود ۷۰-۹۰ nm است.



شکل (۴-۶): تصاویر SEM از لایه دانه‌بندی اکسید روی بر ویفر سیلیکونی (الف) S1، (ب) S2.

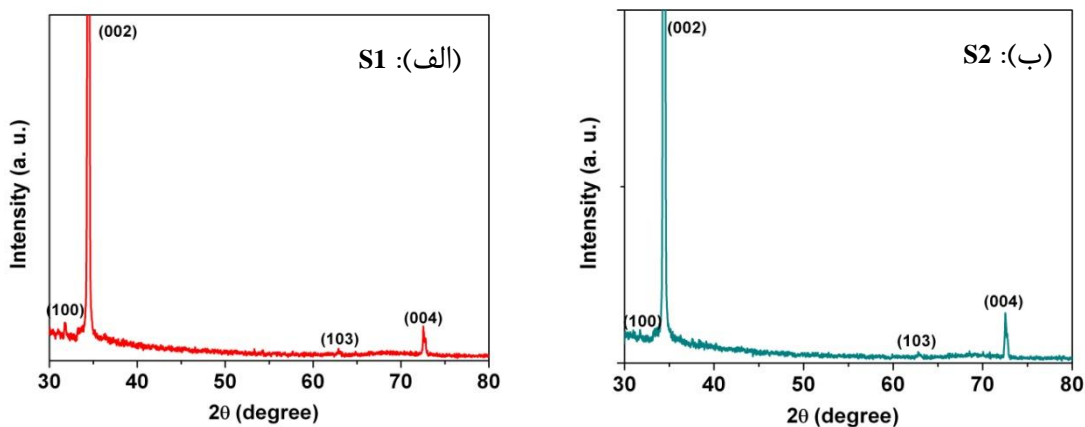
اثر تغییر ضخامت دانه‌بندی اکسید روی به روش کندوپاش نشان می‌دهد که ضخامت نقش مهمی بر مورفولوژی نانومیله‌های رشد یافته دارد [۷۸, ۷۹, ۱۰۴]. شکل (۴-۷) مورفولوژی نانومیله‌های رشد یافته بر روی سیلیکون با تعداد مرتبه‌های متفاوت لایه نشانی را نشان می‌دهد. در این شکل ضخامت لایه دانه‌بندی برای نمونه‌های S1 و S2 به ترتیب در حدود ۱۰۰ و ۱۸۰ نانومتر است. بررسی این تصاویر نشان می‌دهد که طول و قطر نانومیله‌ها برای نمونه S1 به ترتیب $1\ \mu\text{m}$ و $70\text{--}90\ \text{nm}$ است و برای نمونه S2، طول $1/8\ \mu\text{m}$ و قطر $80\text{--}110\ \text{nm}$ است. همچنین با افزایش ضخامت لایه دانه‌بندی شده، طول و قطر نانومیله‌ها افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهند که قطر نانومیله به صورت مستقیم وابسته به اندازه دانه است و در واقع لایه دانه‌بندی شده، نقش قالب برای رشد نانومیله‌ها را بازی می‌کند. با افزایش ضخامت، قطر دانه‌ها افزایش یافته و به دنبال آن قطر نانومیله‌ها نیز افزایش می‌یابد.



شکل (۴-۷): تصاویر SEM از سطح و سطح مقطع نانومیله‌ها (الف و ج) S1، (ب و د) S2.

۴-۳-۲ خواص ساختاری

مطالعه ساختار بلوری نانومیله‌های رشد یافته و تأثیر ضخامت دانه‌بندی با اندازه‌گیری پراش پرتو ایکس انجام شد. شکل (۴-۸) الگوهای XRD این دو نمونه را نشان می‌دهد. الگوهای پراش نشان می‌دهد که ساختارهای بلوری نمونه‌ها شش‌گوشی است و رشد ترجیحی در راستای بلوری (۰۰۲) است. این جهت رشد در امتداد محور میله‌ها (محور c) است و شدت قله در این جهت رشد با افزایش ضخامت دانه‌بندی افزایش می‌یابد. قله‌های این نمودارها همخوانی خوبی با قله‌های موجود در الگوی استاندارد پراش پودر ZnO (کارت JCPDS به شماره ۰۲۰۶-۰۷۹-۰۱) دارند. نتایج تحلیل این الگوها نشان می‌دهد که FWHM برای قله مربوط به صفحه (۰۰۲) در S2 با افزایش ضخامت کاهش یافته و مطابق با رابطه دبای-شرر (۴-۴) منجر به افزایش اندازه بلورک می‌شود. ثابت‌های شبکه ساختار بلوری برای این دو نمونه از رابطه (۴-۵) محاسبه شد که تطابق خوبی با مقدار استاندارد دارد. نسبت ثابت-های شبکه (c/a) برای نمونه‌های S1 و S2 به ترتیب برابر با ۱/۶۰۰ و ۱/۶۰۳ بدست آمد که مقدار مذکور منطبق با مقادیر کارت استاندارد (۱/۶۰۲) است. اطلاعات استخراج شده از تحلیل XRD در جدول (۴-۲) نشان داده شده است.



شکل (۴-۸): الگوهای پراش پرتو برای نانومیله‌ها با ضخامت لایه دانه‌بندی متفاوت.

کمیت ضریب بافت^۱ TC(۰۰۲) جهت گیری ترجیحی صفحه خاص (۰۰۲) را مشخص می کند. ضریب بافت صفحه خاص (hkl) از رابطه زیر محاسبه می شود [۱۵۷].

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (۷-۴)$$

در این رابطه $I(hkl)$ شدت نسبی اندازه گیری شده برای صفحه (hkl) ، $I_0(hkl)$ شدت استاندارد صفحه فوق طبق اطلاعات ارائه شده در کارت JCPDS و N تعداد کل قله های پراش است. هنگامیکه جهت گیری صفحات بلوری تصادفی و بی نظم است مقدار $TC(hkl)$ برابر یک است. مقادیر بزرگتر از واحد این کمیت برای صفحه (hkl) به این معنی است که بیشتر بلورها در راستای (hkl) جهت یافته اند. کمیت ضریب بافت برای نمونه های S1 و S2 به ترتیب برابر ۳/۵۲ و ۳/۸۳ بدست آمد. افزایش ضریب بافت بیانگر بهبود کیفیت بلوری و جهت گیری میله ها در راستای (۰۰۲) است. اطلاعات مربوط به تحلیل الگوی پرتو ایکس در جدول (۲-۴) نشان می دهد که تغییر ضخامت دانه بندی تفاوت چشمگیری در خواص ساختاری نانومیله ها ایجاد نمی کند.

جدول (۲-۴): خواص ساختاری نانومیله های اکسید روی با ضخامت متفاوت دانه

نام نمونه	پهنای کامل در نیم شدت	اندازه دانه (nm)	ثابت شبکه (Å)	ضریب بافت TC
S1	۰/۰۹۱۰	۹۱/۵	a ۳/۲۵۳۵ c ۵/۲۰۶۵	۳/۵۲
S2	۰/۰۸۴۸	۹۸/۵	a ۳/۲۴۶۱ c ۵/۲۰۳۹	۳/۸۳

۳-۳-۴ خواص اپتیکی

طیف های بازتاب پخشی نمونه های S1 و S2 در شکل (۴-۹-الف) نشان داده شده است. کاهش بازتاب در طول موج ۱۱۰۰ nm مربوط به سیلیکون است که نشان می دهد برای طول موج های کمتر از nm

¹ Texture coefficient

۱۱۰۰، فوتون‌های فرودی از زیر لایه عبور می‌کنند و برای طول موج‌های بیشتر از ۱۱۰۰nm این فوتون‌ها جذب زیر لایه می‌شوند. کاهش قابل توجه در بازتاب در طول موج ۳۹۷nm برای هر دو نمونه مربوط به نانومیله‌های اکسید روی است. همچنین میزان بازتاب برای نمونه S1 از نمونه S2 بیشتر است. پراکندگی متعدد نور فرودی در نانومیله‌های با طول بلندتر سبب می‌شود که میزان بازتاب برای آنها کمتر باشد.

برای محاسبه گاف انرژی ماده با استفاده از طیف بازتاب پخشی از تئوری کوبلکا-مانک^۱ طبق رابطه (۸-۴) استفاده می‌شود [۱۵۸].

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \equiv F(R) \quad (۸-۴)$$

در این رابطه K و S به ترتیب ضریب جذب و پراکندگی کوبلکا-مانک هستند. این دو کمیت بخشی از نور را که در واحد عمودی طول جذب و پراکنده می‌شوند، نشان می‌دهند. در این رابطه R مقدار بازتاب و $F(R)$ تابع کوبلکا-مانک تعریف می‌شود. در ساختار نواری سهموی، گاف انرژی (E_g) و ضریب جذب ماده (α) با رابطه (۹-۴) بهم مرتبط می‌شوند [۱۵۹].

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (۹-۴)$$

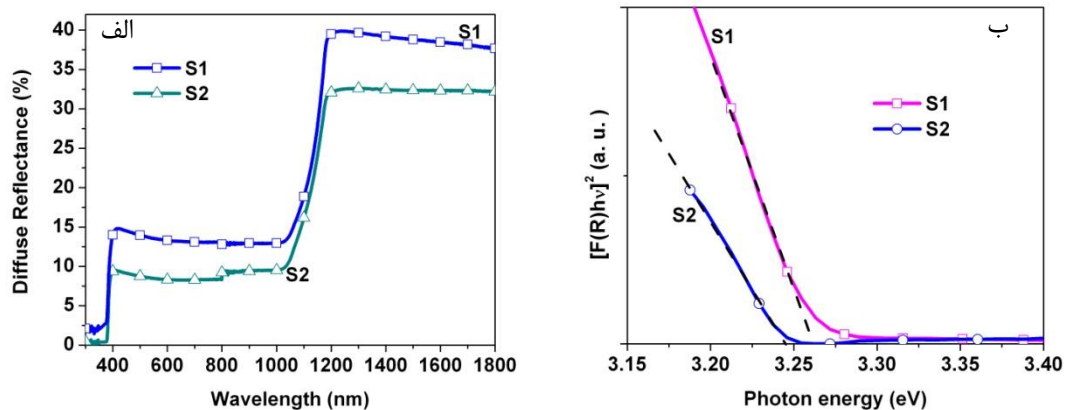
در این رابطه $h\nu$ انرژی فوتون فرودی و C_1 مقدار ثابت است. در حالت بازتاب پخشی، ضریب جذب کوبلکا-مانک (K) در رابطه (۸-۴) برابر با 2α ($K=2\alpha$) است. با ثابت فرض کردن ضریب پراکندگی (S) و جایگزینی تابع کوبلکا-مانک در رابطه (۹-۴)، رابطه (۱۰-۴) بدست می‌آید.

$$[F(R)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g) \quad (۱۰-۴)$$

با محاسبه $F(R)$ از رابطه (۸-۴) و رسم نمودار $(F(R)h\nu)^2$ بر حسب انرژی مطابق شکل (۹-۴-ب) می‌توان گاف انرژی این نمونه‌ها را محاسبه کرد. از برون یابی قسمت خطی نمودار با محور انرژی

¹ Kubelka-Munk

در ($F=0$) می‌توان گاف انرژی را برآورد کرد. با استفاده از این رابطه مقدار گاف انرژی برای نمونه S1 و S2 به ترتیب برابر با 3.27eV و 3.25eV برآورد شد.



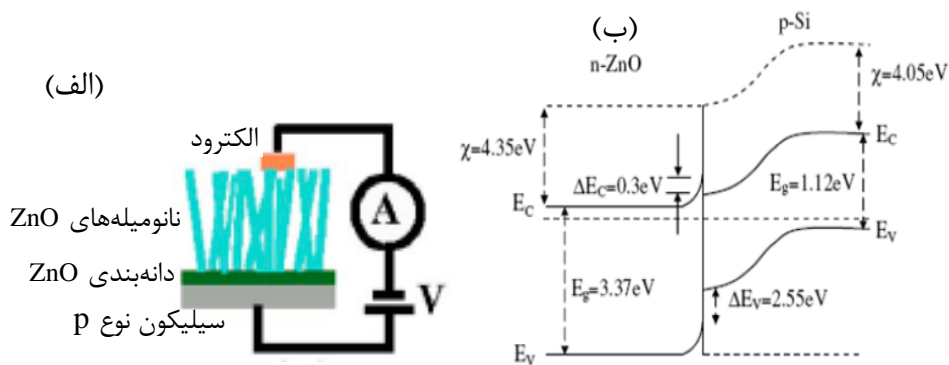
شکل (۴-۹): (الف) طیف‌های بازتاب، (ب) نمودارهای کوبلکا-مانک جهت برآورد گاف انرژی نمونه‌های S1 و S2.

مقادیر محاسبه شده برای گاف انرژی با مقادیر گزارش شده برای نانومیله‌های ساخته شده به روش آبی‌گرمایی بر روی ویفر سیلیکون قابل مقایسه است [۸۲].

همچنین اندازه‌گیری‌های فوتولومینسانس برای دو نمونه S1 و S2 انجام شد که تغییرات قابل ملاحظه‌ای از مقایسه طیف این دو نمونه مشاهده نگردید. نتایج مربوط به آنالیز طیف PL نمونه S2 در بخش (۴-۲-۴) توضیح داده شد.

۴-۳-۴ مشخصه‌یابی الکتریکی در تاریکی پیوندگاه ناهمگون نانومیله‌های اکسید روی و سیلیکون

در این بخش با ایجاد اتصالات اهمی بر روی نمونه‌ها مطابق با آنچه که در بخش (۳-۳-۲) گفته شد، به بررسی خواص الکتریکی می‌پردازیم. طرحواره‌ای از پیوندگاه ناهمگون (n-ZnO-NRs/p-Si) ایجاد شده در شکل (۴-۱۰-الف) نشان داده شده است.



شکل (۴-۱۰): (الف) طرحواره پیوندگاه n-ZnO-NRs/p-Si، (ب) ساختار نواری این پیوندگاه

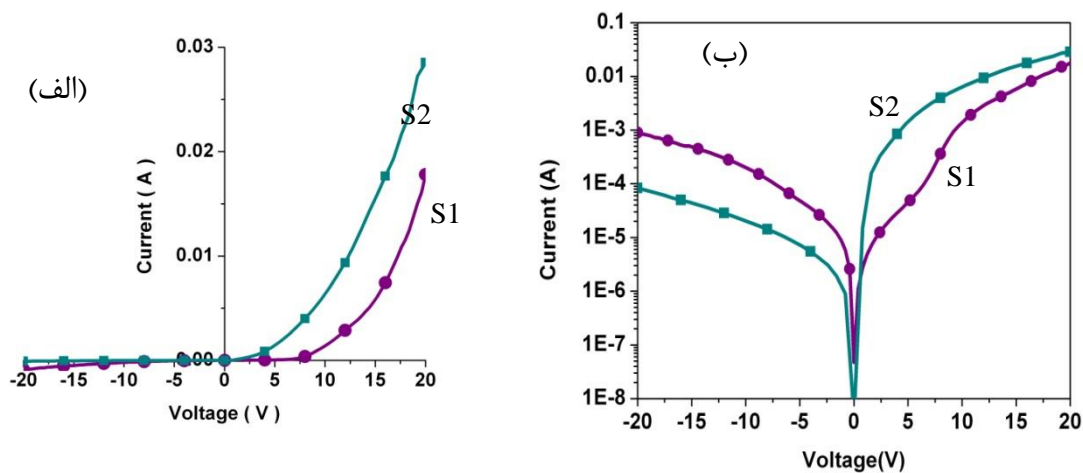
هنگامیکه اتصال ناهمگون میان دو نیم‌رسانا نوع n و p مانند Si ($E_g = 1.12 \text{ eV}$ ، در دمای اتاق) و ZnO ($E_g = 3.37 \text{ eV}$ ، در دمای اتاق) ایجاد می‌شود، با توجه به اینکه اختلاف زیادی میان مقدارهای گاف انرژی وجود دارد، انحنای لبه نوار ظرفیت ($\Delta E_v = 2.55 \text{ eV}$) بسیار بیشتر از انحنای لبه نوار رسانش ($\Delta E_c = 0.3 \text{ eV}$) خواهد بود که در شکل (۴-۱۰) نشان داده شده است. جا به جایی حفره بخاطر وجود سد بلندتر در لبه نوار ظرفیت دشوارتر است. به همین دلیل خواص رسانندگی در پیوندگاه ناهمگون n-ZnO/p-Si عمدتاً توسط الکترون‌ها در نوار رسانش انجام می‌شود.

شکل (۴-۱۱) منحنی‌های تغییرات جریان-ولتاژ تاریک پیوندگاه را در حالت خطی و نیمه‌لگاریتمی در بازه‌ی $+20 \text{ V}$ تا -20 V را برای دو نمونه S1 و S2 نشان می‌دهد. در هر دو حالت پیوندگاه دارای خاصیت یکسوسازی است. نسبت یکسوسازی (نسبت جریان مستقیم به جریان معکوس در ولتاژ معین) برای نمونه‌های S1 و S2 در ولتاژ 10 V به ترتیب ۶۷ و ۲۹۰ می‌باشد. نسبت یکسوسازی برای قطعه ساخته شده توسط قوش^۱ و همکارانش [۹۶] با ضخامت دانه‌بندی 10 nm در 5 V ، ۱۲ و برای قطعه هاردان^۲ و همکارانش [۸۳] با دانه بندی 200 nm در 10 V ، 370 گزارش شده است که قابل مقایسه با این قطعه می‌باشند. این دو گروه نیز برای رشد نانومیله‌ها از روش آبی‌گرمایی استفاده کردند. بیشینه جریان برای نمونه‌های S1 و S2 در 20 V برابر با 0.17 A و 0.3 A است. علت

¹ Ghosh

² Hardan

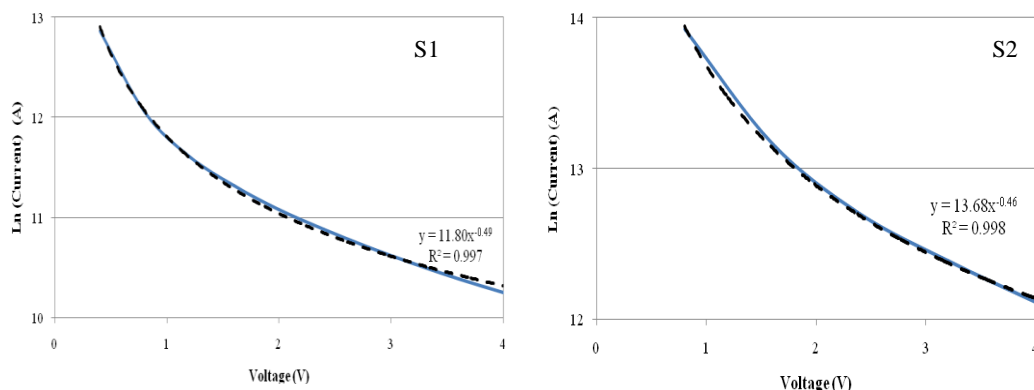
مشاهده رفتار متفاوت در منحنی جریان-ولتاژ بواسطه لایه دانه‌بندی با ضخامت‌های مختلف است که سبب تشکیل نانومیله‌هایی با طول‌های مختلف شده است.



شکل (۴-۱۱): منحنی‌های تغییرات جریان بر حسب ولتاژ در حالت (الف) خطی، (ب) نیمه لگاریتمی.

در بایاس مستقیم (اعمال ولتاژ مثبت به ناحیه p) با افزایش ولتاژ، سد پتانسیل کاهش یافته و ناحیه تهی باریکتر می‌شود. کاهش پهنا، سبب تونل زنی الکترون از سد پتانسیل به حالت‌های خالی فصل مشترک و انتقال به نوار ظرفیت سیلیکون شده و جریان تونلی را ایجاد می‌کند. در بایاس وارون، این حالت‌های سطحی حرکت حفره‌ها را از سیلیکون به سمت لایه n مشکل می‌سازد و به همین دلیل ولتاژ شکست برای این ساختارها بزرگ است [۱۶۰].

درک مکانیزم انتقال در پیوندگاه ناهمگون n-ZnO-NRs/p-Si با برون یابی اطلاعات تجربی منحنی جریان-ولتاژ امکان‌پذیر است [۱۶۱، ۱۶۲]. نمودار برون یابی شده با داده‌های تجربی بدست آمده در شکل (۴-۱۲) در بایاس وارون برای هر دو نمونه نشان داده شده است. طبق برون یابی انجام شده در بایاس وارون میان جریان وارون و ولتاژ اعمال شده رابطه $\ln(I) = V^{-1/2}$ برقرار است. در این شکل نمودار خط چین تابع برازش شده بر داده‌های تجربی را نشان می‌دهد.



شکل (۴-۱۲): نمودار جریان ولتاژ و نمودار برازش شده بر آنها در بایاس وارون برای نمونه‌های S1 و S2.

در هر دو نمونه در بایاس مستقیم و قتیکه مقدار ولتاژ بسیار کم است ($0 < V < 0.4$)، یک رابطه خطی میان ولتاژهای مثبت و جریان عبوری از پیوندگاه وجود دارد. در این حالت رفتار پیوندگاه مانند اتصال‌های اهمی است و منحنی جریان-ولتاژ از قانون اهم تبعیت می‌کند [۹۶]. در بایاس مستقیم و در بازه $V > 0.4$ رابطه نمایی $I \sim \exp(\alpha V)$ میان جریان عبوری از قطعه و ولتاژ اعمال شده وجود دارد. چنانچه این رفتارها در بایاس وارون و مستقیم در پیوندهای ناهمگون pn مشاهده شود به مکانیزم تونل زنی- باز ترکیب^۱ نسبت داده می‌شود که اساس آن جفت شدگی فرآیندهای تونل زنی نوار به نوار و باز ترکیب است [۱۸]. در این مکانیزم علاوه بر الکترون‌ها که در نوار رسانش نیمرسانای نوع n با گاف انرژی پهن به حالت‌های میان نوری خالی در نیمرسانای نوع p با گاف انرژی باریک تونل می‌زنند و پس از آن با حفره باز ترکیب می‌شوند، حفره نیز می‌تواند از ماده نوع p به حالت‌های اشغال شده در ماده نوع n تونل زده و با الکترون‌ها باز ترکیب شود. اگر تونل زنی در پایین نوار رسانش و یا بالای نوار ظرفیت رخ دهد این فرآیند منجر به جریان مستقیم و جریان معکوس مطابق روابط (۴-۱۱) و (۴-۱۲) می‌شود [۱۶۱].

$$I_{forward} = B \exp(-\alpha(V_D - V)) \quad (4-11)$$

¹ Tunneling-recombination model

$$I_{reverse} = C \exp(-A(V_D - V)^{-1/2}) \quad (12-4)$$

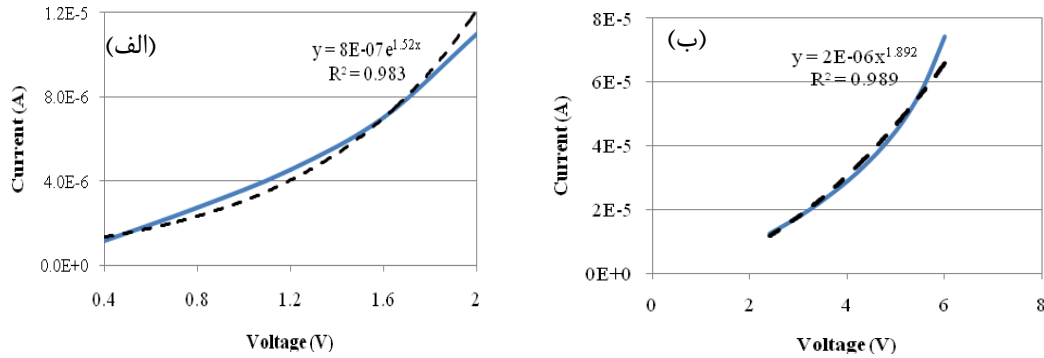
در رابطه (4-11)، B تابع ضعیفی از ولتاژ و دماست. V_D ولتاژ پخش و V ولتاژ اعمال شده است. α به جرم مؤثر الکترون، ضریب دی‌الکتریک، چگالی تعادلی حامل و شکل دقیق سد پتانسیل بستگی دارد [162]. در رابطه (4-12)، A و C مقادیر ثابت هستند. مقدار ثابت α در رابطه (4-11) با برون‌یابی انجام شده برای S1 در بازه ولتاژ $0.4 < V < 2$ و $1/5 V^{-1}$ و برای S2 در بازه ولتاژ $0.4 < V < 4$ و $1/16 V^{-1}$ بدست آمد که در بازه $0.45 - 1/5 V^{-1}$ که توسط فدیسون¹ و همکارانش بیان شده قرار می‌گیرد [161]. همان طور که اشاره شد افزایش نمایی جریان بخاطر مکانیزم تونل زنی-باز ترکیب است و مقدار ولتاژ ماکزیمم برای S1 و S2 متفاوت است. شکل (4-13 الف) نمودار برون‌یابی شده با داده‌های تجربی در بازه ولتاژ $0.4 < V < 2$ و تغییرات نمایی جریان بر حسب ولتاژ را برای S1 نشان می‌دهد. با افزایش ولتاژ رفتار منحنی جریان-ولتاژ تغییر کرده و رابطه توانی بین جریان و ولتاژ مشاهده می‌شود که علت این رفتار معمولاً به جریان محدود شده بار فضایی² (SCLC) نسبت داده می‌شود [18]. این مکانیزم معمولاً در نیم‌رساناهای با گاف انرژی بزرگ و بخاطر تزریق حامل‌های یگانه³ اتفاق می‌افتد. همانطور که قبلاً گفته شد در پیوندگاه n-ZnO/p-Si انحنا لبه نوار ظرفیت بسیار بیشتر از انحنا نوار رسانش است بنابراین فقط الکترون‌ها می‌توانند از پتانسیل‌های کمتر از 2 و 4 برای نمونه‌های S1 و S2 از ناحیه تهی عبور کنند. تزریق حامل‌های یگانه (الکترون) سبب می‌شود که عرض ناحیه‌ی تهی از سمت n-ZnO پهنتر شده و به دنبال آن جریان در حالت بایاس مستقیم اشباع شود. اما این رفتار با افزایش ولتاژ از بین می‌رود به گونه‌ای که با افزایش ولتاژ تزریق حفره نیز آغاز می‌شود و این جریان بواسطه تحرک - پذیری و تراکم بیشتر حامل‌های اکثریت در سیلیکون (حفره‌ها) نسبت به جریان الکترونی در ZnO غالب می‌شود [162]. برای نمونه S1 برای ولتاژهای بزرگتر از 2V رابطه $I \sim V^{1.8}$ و برای نمونه S2 برای

¹ Fedison

² Space-charge-limited current

³ Single-carrier injection

ولتاژهای بزرگتر از ۴V رابطه $I \sim V^{2.1}$ برقرار است. همچنین در شکل (۴-۱۳-ب) رابطه توانی بین جریان و ولتاژ در بایاس مستقیم با برون یابی داده‌های تجربی برای نمونه S1 مشاهده می‌شود.



شکل (۴-۱۳): نمودارهای جریان ولتاژ و نمودارهای برازش شده بر آنها برای S1 (الف) ولتاژهای کمتر از ۲V، (ب) بیشتر از ۲V

جریان پیوندگاه pn به صورت تابعی از ولتاژ دیود از رابطه (۴-۱۳) بدست می‌آید [۱۶۳].

$$I = I_0(\exp(qV/nkT) - 1) \quad (4-13)$$

به طوریکه I_0 ، n و V به ترتیب جریان اشباع، ضریب ایده‌آلی دیود و ولتاژ اعمالی را نشان می‌دهند. چنانچه در نانوساختارها حالت‌های سطحی وجود داشته باشد یا بین لایه ZnO و Si لایه‌ای از اکسید سیلیکون ایجاد شده باشد مقدار این ضریب بیشتر از ۲ بدست می‌آید [۱۶۴]. رابطه بین ضریب ایده‌آل سازی و جریان اشباع به صورت زیر می‌باشد [۹۱].

$$n = \frac{q}{kT} \frac{\partial V}{\partial \ln(I/I_0)} \quad (4-14)$$

ضریب ایده‌آل سازی و جریان اشباع را می‌توان با رسم منحنی $\ln(I)$ بر حسب V در دمای اتاق و در ولتاژهای پایین بدست آورد. شیب این منحنی ضریب ایده‌آل سازی را مشخص می‌کند و محل برخورد نمودار $\ln(I)$ با محور جریان در $V=0$ ، مقدار جریان اشباع را تعیین می‌کند [۱۶۳]. با رسم این نمودارها، ضریب‌های ایده‌آل سازی برای نمونه‌های S1 و S2 به ترتیب ۵/۱ و ۳/۹ و مقدار جریان‌های اشباع برای

این دو نمونه به ترتیب ۸-۵e۰ و ۷-۴e۴ آمپر اندازه‌گیری شدند. پس از مشخص شدن مقدار جریان اشباع، از رابطه زیر می‌توان ارتفاع سد^۱ را که نقش مهمی در میزان بازدهی دیود دارد، محاسبه کرد.

$$I_0(T) = AA^*T^2 \exp(-q\phi_{bh}/kT) \quad (۱۵-۴)$$

در این رابطه A سطح تماس و A* ثابت ریچاردسون^۲ است که مقدار آن برای سیلیکون نوع p برابر با ۳۲A/cm²K² است [۹۲]. همچنین q بار الکتریکی، K ثابت بولتزمن، ϕ_{bh} ارتفاع سد و T دمای مطلق است. ارتفاع سد برای نمونه‌های S1 و S2 به ترتیب ۰/۷۹eV و ۰/۷۳۷eV محاسبه شدند.

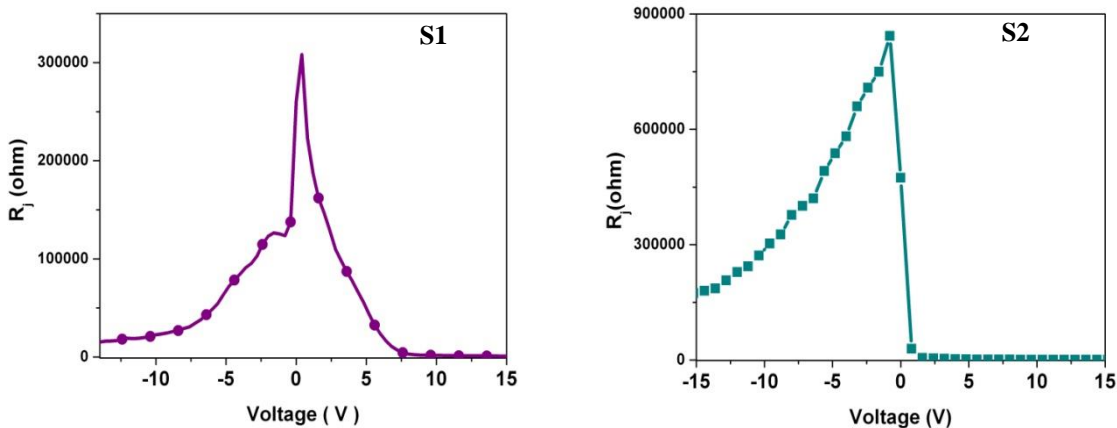
معمولاً دو نوع مقاومت شامل مقاومت سری (R_s) و مقاومت موازی (R_{sh}) بر منحنی جریان-ولتاژ تأثیر می‌گذارند. مقاومت سری مربوط به فصل مشترک دو نیم‌رسانا می‌شود و مقاومت موازی را اتصال الکترودها با نیم‌رسانا ایجاد می‌کنند [۱۶۵]. در یک دیود ایده‌آل، مقدار مقاومت سری باید حتی‌الامکان پایین و مقدار مقاومت موازی زیاد و از مرتبه مگا اهم باشد تا اتلاف جریان را در محل اتصالات کمینه کند [۹۲]. برای محاسبه این دو مقاومت، بایستی مقاومت پیوندگاه دیود (R_j) را از رابطه زیر محاسبه کرد.

$$R_j = \frac{\partial V}{\partial I} \quad (۱۶-۴)$$

مقاومت سری و موازی را می‌توان با رسم نمودار مقاومت پیوندگاه بر حسب ولتاژ مطابق شکل (۴-۱۴) بدست آورد. به این ترتیب که در این نمودار در ولتاژهای بزرگ بایاس مستقیم، مقاومت پیوندگاه معادل مقاومت سری و در ولتاژهای بزرگ بایاس وارون این مقاومت معادل مقاومت موازی است. بر این اساس در نمونه S1 مقاومت سری و موازی به ترتیب ۲kΩ و ۳۰kΩ هستند در حالیکه در نمونه S2 مقاومت سری در حدود ۰/۶ kΩ و مقاومت موازی ۲۰۰kΩ می‌باشند. با توجه به داده‌ها مقدار مقاومت‌های سری و موازی برای نمونه S2 به دیود ایده‌آل نزدیکتر می‌باشد.

¹ Barrier height

² Richardson constant



شکل (۴-۱۴): نمودارهای تغییرات مقاومت پیوندگاه بر حسب ولتاژ برای نمونه‌های S1 و S2.

پارامترهای اندازه‌گیری شده مربوط به نمونه‌های S1 و S2 نظیر ضریب ایده‌آلی، جریان اشباع، ارتفاع سد و مقاومت‌های سری و موازی در جدول (۴-۳) گزارش شده است.

جدول (۴-۳): پارامترهای الکتریکی محاسبه شده برای نمونه‌های S1 و S2

نمونه	ضریب ایده‌آل سازی	جریان اشباع (A)	ارتفاع سد (eV)		مقاومت سری (kΩ)		مقاومت موازی (kΩ)
			I-V	Norde	$\partial V / \partial I$	Norde	
S1	۵/۱	$0.5e-8$	۰/۷۹	۰/۸۴۱	۲	۸	۳۰
S2	۳/۱۷	$4.4e-7$	۰/۷۳۷	۰/۷۷۵	۰/۶	۱/۳	۲۰۰

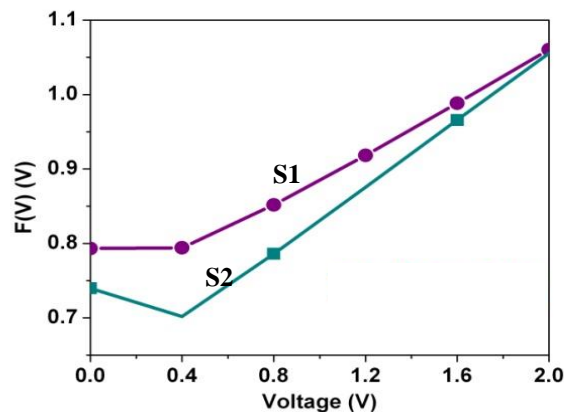
برای محاسبه ارتفاع سد و مقاومت سری نیز می‌توان از مدل نرده^۱ مطابق با روابط زیر استفاده کرد [۱۶۶].

$$F(V) = \frac{V}{\gamma} - \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{I(V)}{AA^*T^2} \right) \quad (۴-۱۷)$$

$$\varphi_{bh} = F(V_0) + \frac{V_0}{\gamma} - \frac{KT}{q}; R_s = \frac{KT(\gamma-n)}{qI} \quad (۴-۱۸)$$

^۱ Norde

در این روابط γ اولین عدد صحیح بزرگتر از ضریب ایده‌آل سازی و $F(V_0)$ کمترین مقدار $F(V)$ بر حسب V است. شکل (۴-۱۵) نمودارهای تغییرات $F(V)$ بر حسب V را برای هر دو نمونه نشان می‌دهد.



شکل (۴-۱۵): نمودارهای تغییرات $F(V)$ بر حسب V برای پیوندگاه ناهمگون (n-ZnO-NRs/p-Si).

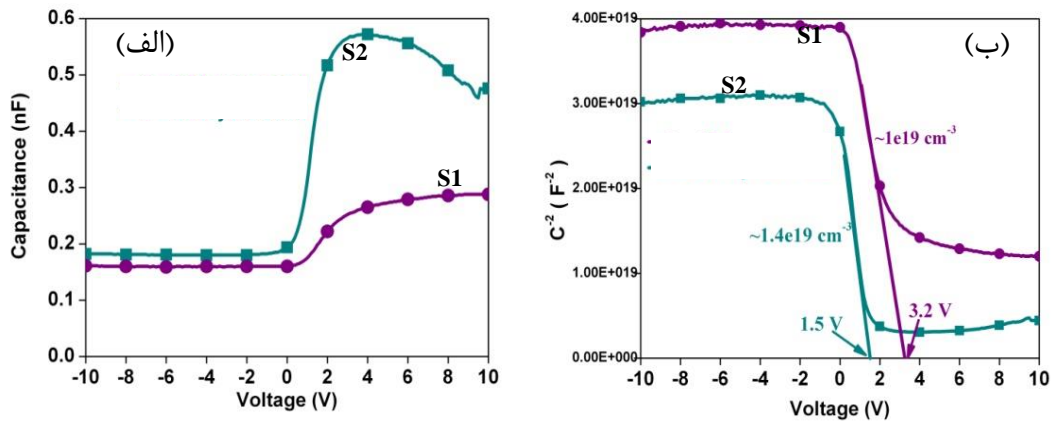
مقادیر محاسبه شده از این روش در جدول (۴-۳) نشان داده شده است. مشاهده اختلاف بین ارتفاع سد محاسبه شده از طریق نمودار I-V و روش نرده به این علت است که در روش نرده تمامی داده‌ها در منطقه بایاس مستقیم لحاظ می‌شود، درحالی‌که در روش نمودار I-V فقط داده‌ها در منطقه خطی ولتاژ مستقیم در نظر گرفته می‌شود [۱۶۷].

شکل (۴-۱۶-الف) تغییرات ظرفیت بر حسب ولتاژ (C-V) برای پیوندگاه (n-ZnO-NRs/p-Si) را در فرکانس 50.0 kHz در حالت تاریکی و در دمای اتاق را نشان می‌دهد. ظرفیت تهی در واحد مساحت به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۸].

$$C_j = \frac{dQ}{dV} \quad (4-19)$$

که در این رابطه dQ تغییر نمو در بار لایه تهی بر واحد مساحت به ازای تغییر نمو dV در ولتاژ اعمال شده است. رابطه (۴-۱۹) مانند عبارت استاندارد برای خازن مسطح با صفحات موازی است که فاصله بین دو صفحه پهنای لایه تهی را نشان می‌دهد. افزایش ظرفیت برای نمونه S2 در شکل (۴-۱۶-الف)

نشان می‌دهد که عرض لایه تهی و ارتفاع سد برای این نمونه کاهش یافته است. نتایج این تحلیل با نتایج بدست آمده از نمودار I-V همخوانی دارد.



شکل (۴-۱۶): نمودارهای ظرفیت بر حسب ولتاژ برای دو نمونه S1 و S2، (ب) نمودارهای C^{-2} بر حسب ولتاژ.

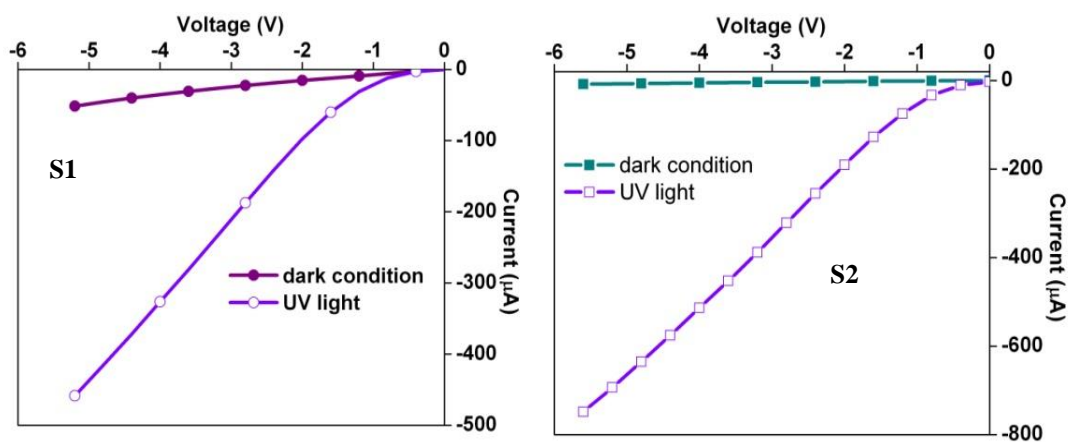
ظرفیت لایه تهی از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۹۲].

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{bi}+V)}{q\epsilon_s A^2 N_d} \quad (۴-۲۰)$$

در این رابطه $\epsilon_s = 8/5$ ثابت دی الکتریک اکسید روی، V_{bi} پتانسیل ایجاد شده و N_d تراکم حامل‌ها هستند. شکل (۴-۱۶-ب) نمودار C^{-2} بر حسب ولتاژ را نشان می‌دهد. مطابق شکل، محل برخورد این نمودار با محور ولتاژ برابر با مقدار پتانسیل ایجاد شده و شیب این نمودار برابر با تراکم حامل‌ها است. مقدار برآورد شده برای نمونه‌های S1 و S2 به ترتیب $3/2V$ و $1/5V$ است. برای پتانسیل ایجاد شده پیوندگاه (n-ZnO-NRs/p-Si) در گزارش‌ها مقادیر مختلفی گزارش شده است و علت این موضوع ایجاد لایه اکسید سیلیکون بین دو ماده سیلیکون و اکسید روی است [۸۳، ۹۲، ۹۳]. همچنین تراکم حامل‌ها برای نمونه S2 از نمونه S1 بیشتر است.

۴-۳-۵ مشخصه یابی الکتریکی پیوندگاه n-ZnO-NRs/p-Si تحت تابش نور فرابنفش

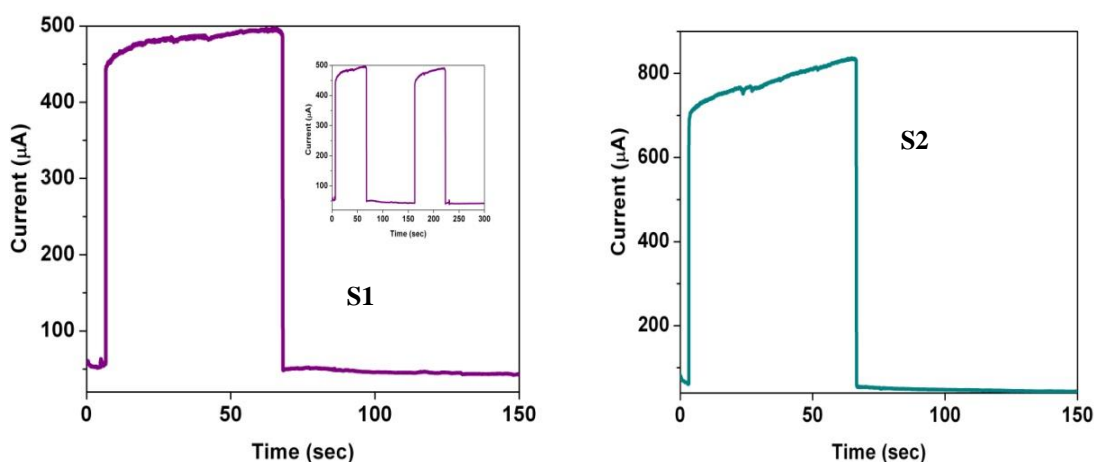
برای بررسی مشخصه الکتریکی نمونه‌های ساخته شده تحت تابش نور فرابنفش، از یک دیود نورگسیل (LED) با طول موج تحریک ۳۶۰ نانومتر و توان اپتیکی ۱۰ mW استفاده شد. منحنی جریان-ولتاژ دو نمونه آماده شده در حالت تاریکی و تحت تابش در بازه ولتاژ ۵ V- تا ۰ V در شکل (۴-۱۷) نشان داده شده است. در این اندازه‌گیری هر نمونه به مدت ۶۰ ثانیه تحت تابش قرار گرفته و سپس داده‌های الکتریکی ثبت شدند. تحت تابش نور فرابنفش، فوتون‌های با انرژی بیشتر از گاف نواری اکسید روی توسط نانومیله‌ها جذب می‌شوند و زوج الکترون-حفره ایجاد می‌کنند. همانگونه که قبلاً گفته شد در بایاس مستقیم بخاطر پایین بودن مقدار انحناء لبه نوار رسانش، الکترون‌ها از این سد عبور کرده و به سمت سیلیکون می‌روند. بنابراین جریان نوری ایجاد شده جمع جریان ناشی از حرکت الکترون‌ها به سمت سیلیکون و جریان حفره جمع‌آوری شده توسط الکتروود منفی است. تحت بایاس وارون، الکترون‌ها در ناحیه n توسط الکتروود مثبت جمع‌آوری می‌شوند در حالیکه حفره‌هایی که بواسطه تابش نور فرابنفش ایجاد شده‌اند باید از ارتفاع زیاد سد پتانسیل ($\Delta E_v = 2/25 \text{ eV}$) عبور کنند. اما به علت ارتفاع زیاد سد پتانسیل، حفره‌ها عمدتاً در لایه اکسید روی گرفتار می‌شوند. بنابراین در بایاس وارون جریان نوری معمولاً از حرکت الکترون‌هایی که بواسطه تابش ایجاد شده‌اند بوجود می‌آیند.



شکل (۴-۱۷): نمودارهای تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای پیوندگاه n-ZnO-NRs/p-Si در تاریکی و با تابش نور.

مقدار جریانی عبوری از قطعه در ولتاژ $-5V$ برای نمونه S1 از $45\mu A$ به $437\mu A$ می‌رسد در حالیکه این مقدار افزایش برای همین ولتاژ برای نمونه S2 از $10\mu A$ به $666\mu A$ است. بنابراین مقدار جریان نوری، که برابر با اختلاف جریان تحت تابش و در حالت تاریکی است، برای نمونه S1 برابر با $392\mu A$ و برای نمونه S2 برابر با $656\mu A$ است. مطابق رابطه (۱-۱۹) پاسخ نوری قطعه که نسبت جریان نوری به توان تابشی لامپ فرابنفش است، برای نمونه‌های S1 و S2 به ترتیب برابر $0.04 A/W$ و A/W 0.066 بدست آمد. مقدار پاسخ نوری پیوندگاه ناهمگون n-ZnO-NRs/p-Si در $-5V$ گزارش شده توسط رجیبی و همکارانش، که از روش بخار-مایع-جامد برای سنتز نانومیله‌های اکسید روی استفاده کرده‌اند برابر با $0.008 A/W$ است [۸۵] که از قطعه ساخته شده در این تحقیق کمتر است. همچنین مقدار پاسخ نوری نمونه S2 در $-5V$ با دیود نوری ساخته شده توسط لئو و همکارانش تحت تابش نور فرابنفش در 207 - قابل مقایسه است [۹۷]. میزان پاسخ نوری دیود ساخته شده توسط هاردان و همکارانش n-ZnO-NRs/p-Si تحت تابش نور فرابنفش در 47 - بیشتر از مقدار گزارش شده در این تحقیق است [۸۳]. این گروه نانومیله‌هایی از اکسید روی را با روش آبی‌گرمایی بر روی ویفر سیلیکونی با طول $3\mu m$ سنتز کرده‌اند.

همچنین سرعت آشکارسازی نوری به قطع و وصل تابش، پارامتر مهمی در عملکرد قطعه است. شکل (۴-۱۸) منحنی تغییر جریان نوری با زمان در پی اعمال و قطع تابش در بایاس وارون $-5V$ را نشان می‌دهد. در این اندازه‌گیری نمونه به مدت 60 ثانیه تحت تابش و به مدت 120 ثانیه در حالت تاریکی قرار گرفته است. بر اساس این شکل هر دو قطعه خروجی پایدار و تکرار پذیری را دارند و رفتار یکسانی در منحنی هر دو نمونه مشاهده می‌شود. جریان نوری برای هر دو نمونه تحت 60 ثانیه تابش، به سرعت افزایش می‌یابد و سپس به آرامی افزایش می‌یابد تا اینکه به آستانه اشباع می‌رسد. با خاموش شدن لامپ نیز ابتدا کاهش شدید جریان مشاهده می‌شود تا اینکه نهایتاً جریان به مقدار ثابتی می‌رسد.



شکل (۴-۱۸): نمودار تغییرات جریان بر حسب زمان تحت تابش نور فرابنفش در بیاس $-5V$

تغییرات جریان بر حسب زمان با تابع نمایی دوتایی و با رابطه زیر تطابق دارد [۱۶۸].

$$I_{ph}(t) = I_0 + A_1(1 - e^{-t/\tau_1}) - A_2e^{-t/\tau_2} \quad (۴-۲۱)$$

در این رابطه I_0 جریان در حالت تاریکی، A_1 و A_2 اعداد ثابت هستند. از تطابق نمودارهای شکل (۴-۱۸) با تابع نمایی فوق می‌توان ثابت‌های زمانی افزایشی τ_1 و τ_2 را محاسبه کرد. مقدارهای τ_1 برای S1 و S2 برابر با $0/66$ و $0/6$ ثانیه و مقدارهای τ_2 برای S1 و S2 به ترتیب $10/5$ و $9/5$ ثانیه است. نتایج نشان می‌دهد که مقدار ثابت زمانی افزایشی برای S2 کمتر است. مقادیر ثابت زمانی متأثر از حضور ترازهای سطحی در نانومیله‌های اکسید روی است. این ترازها با به دام انداختن حامل‌ها باعث کاهش تحرک آنها می‌شوند. همچنین پدیده جذب و دفع فوتونی توسط مولکول‌های اکسیژن سبب تغییر ثابت زمانی می‌شود [۱۶۸]. مقدار ثابت زمانی محاسبه شده در این تحقیق از سایر گزارش‌ها کمتر است [۸۵، ۹۶، ۱۶۹]. مقدار ثابت زمانی افزایشی گزارش شده برای رشد نانومیله‌های اکسید روی بر سیلیکون توسط هاردان و همکارانش ۱۴ ثانیه است [۸۳].

هنگامیکه لامپ خاموش می‌شود، ثابت زمانی کاهش جریان از رابطه زیر بدست می‌آید [۸۵].

$$I_{ph}(t) = I_0e^{-t/\tau_d} \quad (۴-۲۲)$$

در این رابطه τ_d ثابت زمانی کاهش جریان و I_0 جریان اشباع در حالت تاریکی است. جریان در مدت ۱ ثانیه به ۹۰٪ مقدار اشباع در حالت تاریکی می‌رسد.

نمودار تغییرات جریان بر حسب زمان پیوندگاه n-ZnO-NRs/p-Si برای هر دو نمونه از دو قسمت تشکیل شده است. قسمت نخست، پاسخ سریع ناشی از فرآیندهای تولید زوج الکترون-حفره و بازترکیب آنها را نشان می‌دهد [۱۶۸]. این پاسخ سریع ناشی از فرآیندهای برگشت‌پذیر حالت جامد مانند گذار نواری ذاتی است که به شکل افزایش و کاهش سریع جریان نوری در منحنی مشاهده می‌شود و معمولاً در آشکارسازهای نوری ذاتی مشاهده می‌شود. در این نوع آشکارسازها، معمولاً طول موج‌هایی که تقریباً برابر با گاف انرژی ماده نیم‌رسانا است را آشکار می‌کنند. قسمت دوم که پاسخ نوری کند را در شکل نشان می‌دهد مربوط به فرآیندهای بازترکیب مرتبط به نواقص و جذب و دفع فوتونی^۱ اکسیژن می‌باشد. فرآیند جذب و دفع فوتونی می‌تواند یک فرآیند سطحی یا حجمی باشد. مکانیزم جذب و دفع فوتونی بدین گونه است که در تاریکی اکسیژن به آسانی می‌تواند توسط حالت-های سطحی اکسید روی جذب شود و با به دام اندازی یک الکترون آزاد از نیم‌رسانای نوع n، یون اکسیژن با بار منفی را طبق واکنش زیر ایجاد کرده و لایه‌ای تهی با رسانندگی پایین در نزدیکی سطح ایجاد کند که چنانچه اکسید روی به صورت یک لایه نازک باشد این ناحیه تهی می‌تواند در کل ضخامت لایه گسترده شود.

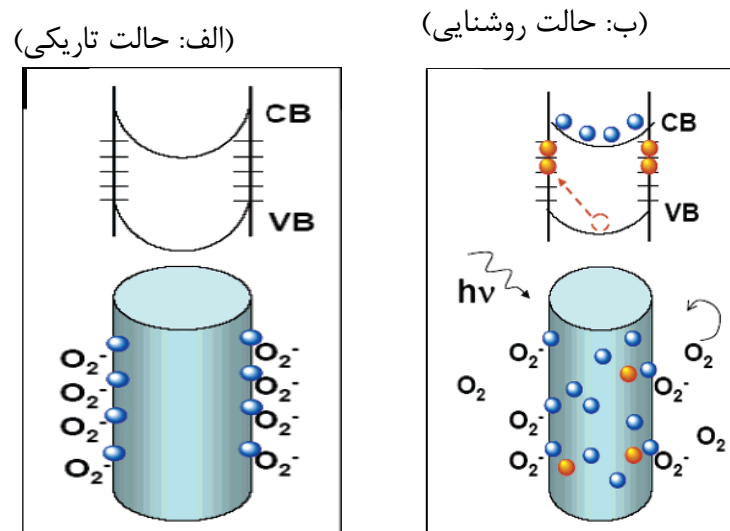


بر اثر تابش فرابنفش که زوج‌های الکترون-حفره تولید می‌شوند، حفره‌های نوری تولید شده در نزدیکی سطح طبق واکنش زیر توسط یون‌های اکسیژن باردار منفی خنثی می‌شوند و اکسیژن از حالت‌های سطحی جدا می‌شود و بطور هم‌زمان الکترون‌های نوری تولید شده، سبب افزایش میزان جریان نوری می‌شوند [۱۷۰].

¹ Photodesorption



در مورد نانومیله‌ها فرآیند جذب و دفع فوتونی، فرآیندی حجمی است. در فرآیند حجمی اکسیژنی که جذب مرزدانه‌ها شده‌اند، مانند اکسیژن‌های سطحی رفتار می‌کنند. این فرآیند سدی در مرزدانه‌ها ایجاد می‌کند که در هنگام تابش و با در دام افتادن حفره‌ها، ارتفاع آن کاهش یافته و رسانندگی را افزایش می‌دهد [۱۷۱] و از آنجایی که این فرآیند در حجم ماده رخ می‌دهد پاسخ حجمی سریعتر از پاسخ سطحی است [۱۷۲]. با توجه به پاسخ نوری نسبتاً سریع منحنی جریان-زمان در قسمت دوم در شکل (۴-۱۸) می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب و دفع فوتونی حجمی رخ داده است. همچنین با توجه به مطالبی که بیان شد ارتفاع سد برای نمونه ۱ و ۲ تحت تابش به ترتیب ۰/۷۴ و ۰/۶۸ است که از مقادیر گزارش شده در جدول (۴-۳) مربوط به حالت تاریکی کمتر است. طرحواره‌ی فرآیند جذب و دفع فوتونی اکسیژن در شکل (۴-۱۹) نشان داده شده است.



شکل (۴-۱۹): طرحواره فرآیند جذب و دفع فوتونی اکسیژن.

در این بخش با دو ضخامت متفاوت از لایه دانه‌بندی، نانومیله‌های اکسید روی بر سیلیکون به روش آبی‌گرمایی ساخته شدند. نتایج تغییر ضخامت نشان داد که در ضخامت‌های بیشتر نانومیله‌ها دارای

طول‌های بلندتر و ساختار بلوری بهتری هستند. مشخصه‌یابی الکتریکی پیوندگاه n-ZnO-NRs/p-Si نشان داد که در ضخامت بیشتر لایه دانه‌بندی، مقدار افزایش جریان بر حسب ولتاژ در حالت تاریکی و روشنایی بیشتر است. بنابراین نظر به اینکه نمونه S2 از نظر خواص ساختاری و الکتریکی نمونه ایده‌آل تری است، در ادامه اینکار از این ضخامت برای لایه دانه‌بندی استفاده گردید.

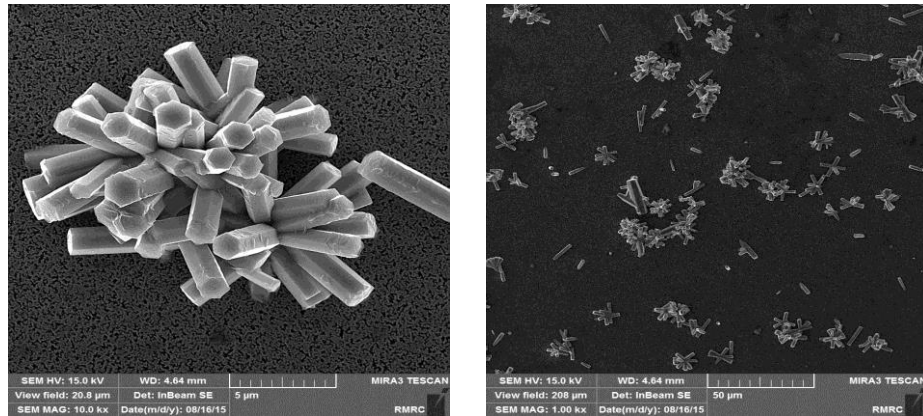
۴-۴ پیوندگاه ناهمگون نانومیله‌های اکسید روی بر نانوسیم‌های سیلیکونی

در این قسمت، سه قطعه ویفر با ابعاد $1/5 \times 1/5$ cm تهیه و مطابق با آنچه که در بخش تجربی (۲-۲) اشاره شد در دو زمان سونش 5min و 20min نانوسیم‌های سیلیکونی بر روی آنها ایجاد گردید. سپس روی سطح دو نمونه که S4 و S5 نامیده شدند، با استفاده از محلول زینک استات در اتانول و با روش پوشش دهی چرخشی مطابق بخش (۲-۳-۱) ۲۰ مرتبه لایه نشانی انجام شد. نمونه دیگر که S3 نامیده شد بدون دانه‌بندی باقی ماند. در نهایت با استفاده از محلول 100mM زینک نیترات و هگزامتیلن تترامین مطابق با روش ذکر شده در بخش (۲-۳-۲) نانومیله‌های اکسید روی بر این سه نمونه رشد داده شدند. خواص ساختاری و اپتیکی و الکتریکی این نمونه‌ها در حالت تاریکی و تحت تابش نیز مورد بررسی قرار گرفتند.

۴-۴-۱ مورفولوژی نانومیله‌های اکسید روی رشد یافته بر نانوسیم‌های سیلیکونی

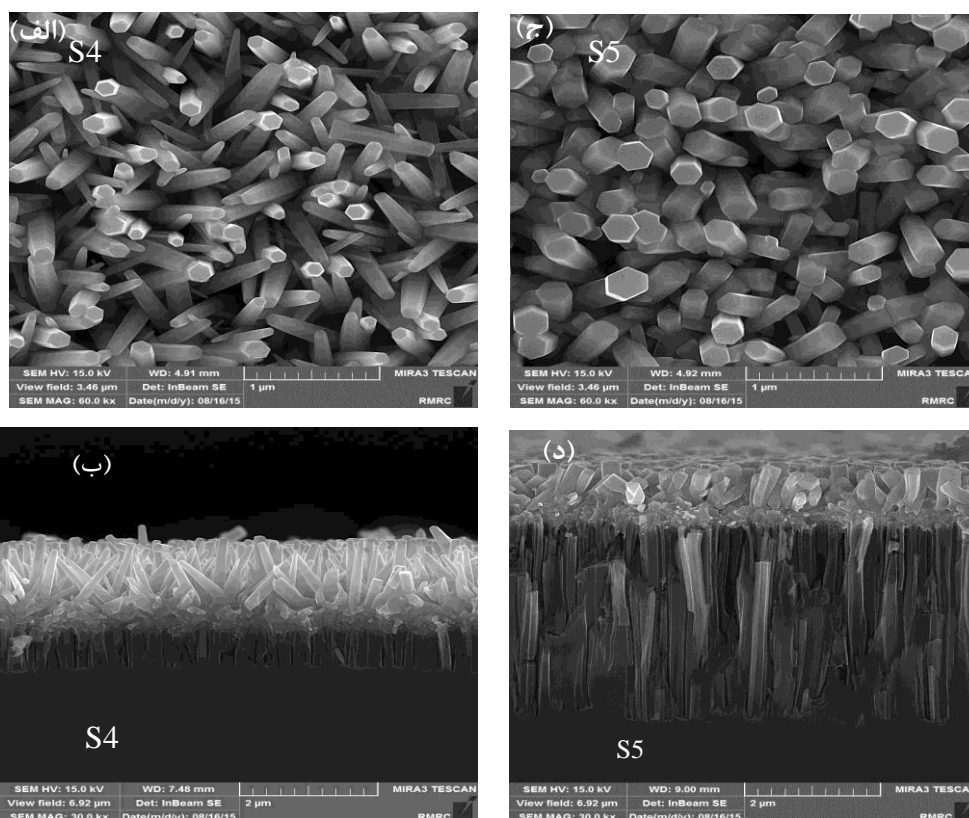
شکل (۴-۲۰) تصاویر FESEM از سطح نانومیله‌های اکسید روی (ZnO-NRs) رشد داده شده بر نانوسیم‌های سیلیکونی (SiNWs) بدون دانه‌بندی زیر لایه (S3) را نشان می‌دهد. همان طور که در این شکل مشخص است وقتی که زیر لایه را دانه‌بندی نکنیم، نانو ساختارهای اکسید روی به صورت گل مانند و با جهت‌های رشد تصادفی و چگالی بسیار کم بر روی زیر لایه (نانوسیم‌های سیلیکونی) رشد می‌کنند در حالیکه دانه‌بندی زیر لایه سبب رشد ترجیحی نانومیله‌ها می‌شود. هسته گذاری و

رشد نانومیله‌های اکسید روی بر زیر لایه دانه‌بندی شده نیاز به انرژی فعالسازی کمتری نسبت به زیر لایه دانه‌بندی نشده دارد [۷۰].



شکل (۴-۲۰): تصویر SEM نانومیله اکسید روی رشد یافته بر نانوسیم سیلیکونی بدون دانه بندی (S3)

در نمونه‌های S4 و S5 ابتدا سطح نانوسیم‌های سیلیکونی را مانند نمونه S2 دانه‌بندی کرده و سپس ZnONRs بر روی آنها رشد داده می‌شوند. مقایسه تصاویر تفاوت قابل توجهی در مورفولوژی ZnONRs با دانه‌بندی سطح را نشان می‌دهد. تصاویر SEM نانومیله‌های اکسید روی رشد داده شده بر روی نانوسیم‌های سیلیکونی مربوط به نمونه S4 و S5 در شکل (۴-۲۱) نشان داده شده است. طول SiNWs ساخته شده در زمان سونش ۵min و ۲۰min به ترتیب برابر با $0.7 \mu\text{m}$ و $3.7 \mu\text{m}$ است. تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه‌ها نشان می‌دهد که با بلندتر شدن طول SiNWs، قطر ZnONRs افزایش می‌یابد. تصویر از سطح مقطع این دو نمونه نشان می‌دهد که با افزایش زمان سونش در ساخت SiNWs و افزایش طول آنها، طول نانومیله‌های اکسید روی کاهش می‌یابد. همچنین برای هر دو نمونه، نانومیله‌ها بصورت یکنواخت و عمود بر سطح بر زیر لایه سونش یافته سیلیکونی رشد کرده‌اند.



شکل (۴-۲۱): تصاویر SEM از سطح و سطح مقطع ZnONRs رشد یافته بر زیر لایه دانه‌بندی شده SiNWs (الف و ب) با زمان سونش ۵ min (S4)، (ج و د) با زمان سونش ۲۰ min (S5).

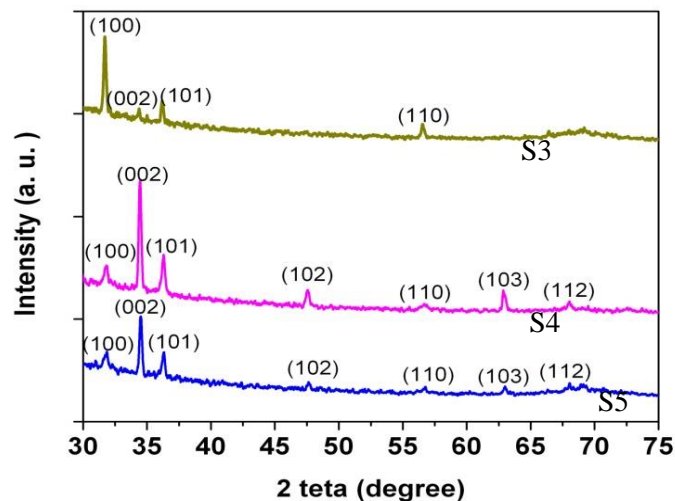
جدول (۴-۴) تغییرات مشخصات هندسی نمونه S4 و S5 و مقایسه آنها با زیر لایه سونش نیافته سیلیکون (S2) را نشان می‌دهد. نانومیله‌های اکسید روی رشد کرده بر روی ویفر سیلیکونی دارای طول‌هایی بلندتر و قطرهایی کوچکتر نسبت به نانومیله‌هایی که بر نانوسیم‌های سیلیکونی رشد کرده‌اند، می‌باشند.

جدول (۴-۴): مشخصات هندسی نانومیله‌های اکسید روی رشد یافته بر سیلیکون و نانوسیم سیلیکونی

نمونه	طول نانوسیم‌های سیلیکونی (μm)	طول نانومیله‌های اکسید روی (μm)	قطر نانومیله‌های اکسید روی (nm)
S2	-	۱/۸	۸۰-۱۱۰
S4	۰/۷	۱/۳	۱۲۰-۱۵۰
S5	۳/۷	۰/۹	۱۵۰-۱۸۰

۲-۴-۴ خواص ساختاری

مطالعه ساختار بلوری نانومیله‌های رشد یافته بر نانوسیم‌ها با اندازه‌گیری پراش پرتو ایکس انجام شد که در شکل (۲۲-۴) نشان داده شده است. در این شکل رفتار متفاوتی از پراش پرتو ایکس برای S3 نسبت به دو نمونه دیگر مشاهده می‌شود.



شکل (۲۲-۴): الگوهای XRD نانومیله‌های رشد یافته بر نانوسیم‌های سیلیکونی برای نمونه S3، S4 و S5.

در نمونه S3 (زیر لایه دانه‌بندی نشده)، جهت رشد ترجیحی نانومیله‌ها در راستای (۱۰۰) و محل قله در $2\theta = 31/69^\circ$ مشاهده می‌شود. الگوهای XRD دو نمونه S4 و S5 ساختار بلوری شش گوشه اکسید روی با جهت رشد ترجیحی مشخص را نشان می‌دهند. همانند الگوی نانومیله‌های رشد یافته بر سیلیکون، رشد ترجیحی در راستای (۰۰۲) بر نانوسیم‌ها در $2\theta = 34/39^\circ$ برای S4 و $2\theta = 34/48^\circ$ برای S5 نیز مشاهده می‌شود با این تفاوت که جهت‌های رشد بلوری دیگری نیز در این الگو مشاهده می‌شود. برای تحقیق این مورد مقدار کمیت ضریب بافت راستاهای بلوری مختلف را در جدول (۴-۵) محاسبه کردیم. برای S3، TC(۰۰۲) مقدار بسیار ناچیزی است که بیانگر عدم رشد نانومیله‌ها در این راستای بلوری (۰۰۲) است. بر اساس مقادیر محاسبه شده TC(۱۰۲)، TC(۱۰۳) برای ساختارهای رشد یافته بر نانوسیم‌ها، رشد نانومیله‌ها برای S4 در راستای (۱۰۲) و (۱۰۳) نیز مشاهده می‌شود.

جدول (۴-۵): مقادیر ضریب بافت محاسبه شده برای راستاهای بلوری مختلف نانومیله‌های اکسید روی بر نانوسیم‌ها

نمونه	(۱۰۰)	(۰۰۲)	(۱۰۱)	(۱۰۲)	(۱۱۰)	(۱۰۳)
نمونه ۳	۱/۹۵	۰/۰۸	۰/۳۲	-	۰/۶۱	-
نمونه ۴	۰/۳۵	۳/۷	۰/۴۲	۱/۰۵	۰/۱	۱/۱۴
نمونه ۵	۰/۵	۳/۵	۰/۵۷	۰/۵۷	۰/۱۹	۰/۵۵

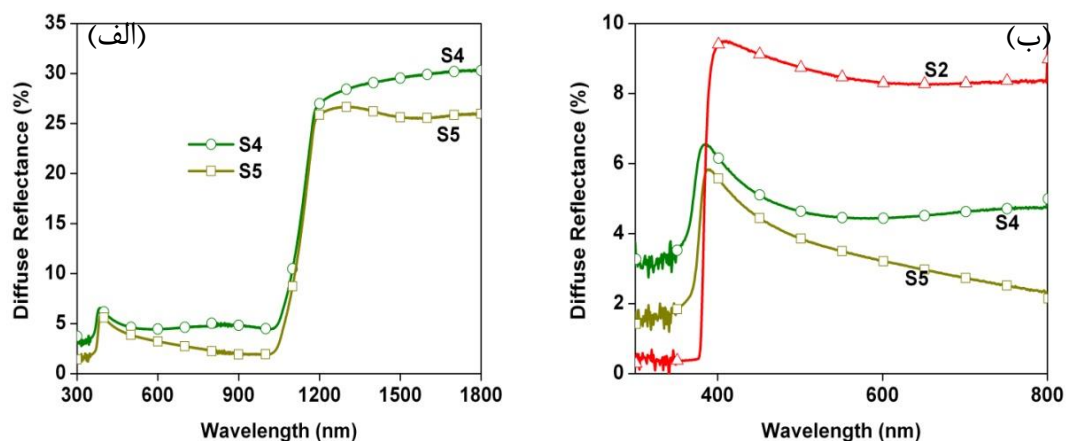
جدول (۴-۶) اطلاعات استخراج شده از الگوی پراش پرتو ایکس برای نانومیله‌های رشد یافته بر سیلیکون نمونه S2 و نانومیله‌های رشد یافته بر نانوسیم‌های سیلیکونی (S4 و S5) را نشان می‌دهد. مقایسه ثابت‌های شبکه محاسبه شده با مقادیر استاندارد نشان می‌دهد که شبکه بلوری ساختارهای رشد یافته بر سیلیکون بیشترین همخوانی را با مقادیر کارت‌های استاندارد دارد. همچنین با توجه به اندازه‌های محاسبه شده برای ضریب بافت، بهبود جهتگیری نانومیله‌ها در راستای (۰۰۲) برای نانومیله‌های رشد یافته بر زیر لایه سیلیکون مشاهده می‌شود. با افزایش زمان سونش جهتگیری در راستای (۰۰۲) کاهش می‌یابد.

جدول (۴-۶): ثابت‌های شبکه و ضریب بافت نانومیله‌های رشد یافته بر سیلیکون و نانوسیم سیلیکونی

نمونه	a (Å)	c (Å)	c/a	TC (۰۰۲)
مقادیر استاندارد پودر (JCPDS ۰۱-۰۷۹-۰۲۰۶)	۳/۲۴۹۹	۵/۲۰۶۶	۱/۶۰۲	-
S2	۳/۲۴۶۱	۵/۲۰۳۹	۱/۶۰۳	۳/۸۳
S4	۳/۲۵۳۸	۵/۲۰۷۶	۱/۶۰۰	۳/۷۱
S5	۳/۲۵۵۶	۵/۱۹۶۸	۱/۵۹۶۲	۳/۵

۳-۴-۴ خواص اپتیکی

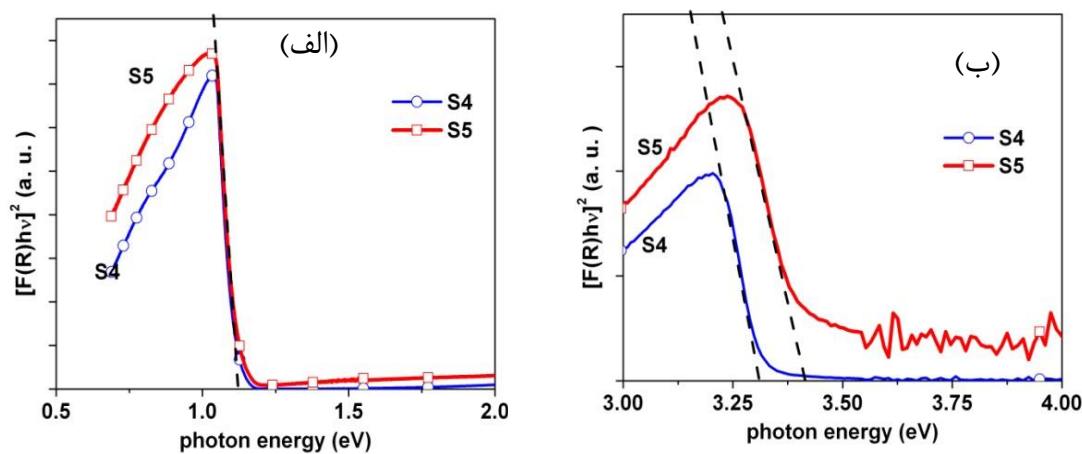
در شکل (۴-۲۳-الف) طیف‌های بازتاب پخشی نمونه S4 و S5 در بازه طول موجی ۳۰۰-۱۸۰۰nm نشان داده شده است. در این طیف مقدار بازتاب در دو منطقه کاهش چشمگیری دارد. کاهش شدید بازتاب در طول موج ۱۱۸۴nm به علت گذار از منطقه عبور به جذب سیلیکون است. علت کاهش بازتاب در طول موج ۳۸۵nm رشد نانومیله‌های اکسید روی است که با افزایش طول نانوسیم‌های سیلیکونی میزان بازتاب کاهش یافته است. شکل (۴-۲۳-ب) طیف بازتاب نمونه‌های S2 و S4 و S5 در بازه طول موج ۳۰۰-۸۰۰nm را نشان می‌دهد.



شکل (۴-۲۳): طیف‌های بازتاب (الف) نمونه S4 و S5 در بازه ۳۰۰-۱۸۰۰nm (ب) S2، S4 و S5 در بازه ۳۰۰-۸۰۰nm.

برای نمونه S2 مقدار بازتاب در طول موج ۳۹۷ از ۰.۹٪ به ۰.۴٪ می‌رسد در حالیکه کاهش بازتاب برای S4 در ۳۸۱nm از ۰.۶/۵٪ به ۰.۳/۵٪ و برای نمونه S5 در ۳۹۰nm از ۰.۶٪ به ۰.۲٪ مشاهده می‌شود. علت اختلاف چشمگیر در میزان بازتاب نمونه S2 با دو نمونه دیگر، حضور نانوسیم‌های سیلیکونی در نمونه S4 و S5 است. با استفاده از طیف بازتاب و رابطه کوبلکا-مانک می‌توان گاف انرژی نمونه‌های S4 و S5 را برآورد کرد. از تغییرات تابع کوبلکا-مانک بر حسب انرژی طبق رابطه (۴-۱۰) می‌توان مقدار گاف انرژی برای نانومیله‌های اکسید روی و سیلیکون را بدست آورد. در بازه انرژی ۰/۵-۲ eV (شکل ۴-۴)

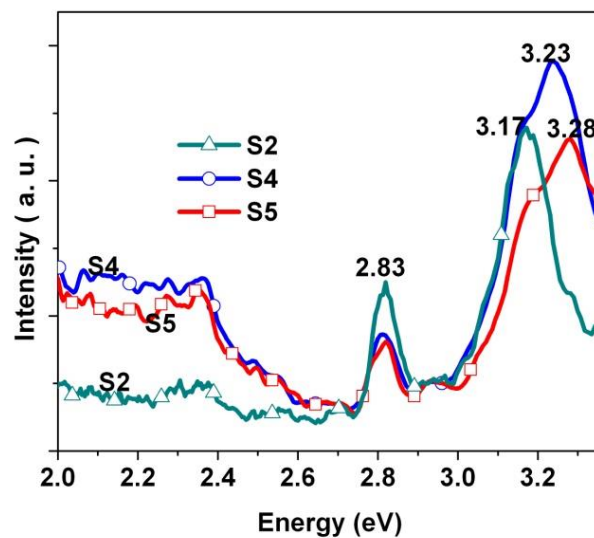
۲۴-الف) مقدار گاف انرژی بدست آمده مربوط به زیر لایه سیلیکونی است و مقدار آن برای هر دو نمونه یکسان و برابر با $1/12\text{eV}$ است. مقدار گاف انرژی مطابق با شکل (۴-۲۴-ب) برای نمونه‌های S4 و S5 در بازه انرژی $3\text{-}4\text{eV}$ به ترتیب $3/31\text{eV}$ و $3/39\text{eV}$ بدست آمد. گاف انرژی نانومیله‌های اکسید روی رشد یافته بر نانوسیم‌ها نسبت به نمونه S2 افزایش یافته است و با افزایش طول نانوسیم‌های سیلیکونی، گاف انرژی بیشتر شده است.



شکل (۴-۲۴): نمودار تغییرات تابع کوبلکا-مانک بر حسب انرژی و برآورد میزان گاف انرژی (الف) سیلیکون، (ب) اکسید روی.

شکل (۴-۲۵) طیف فوتولومینسانس ZnO-NRs رشد یافته بر نانوسیم‌های سیلیکونی را نشان می‌دهد. در این شکل قله‌های مشاهده شده در انرژی‌های $3/23\text{eV}$ و $3/28\text{eV}$ برای نمونه‌های S4 و S5 مربوط به بازترکیب الکترون-حفره در نزدیک لبه نواری ترازهای انرژی ZnO-NRs است که با افزایش طول نانوسیم‌ها جا به جایی به سمت انرژی‌های بالاتر نیز مشاهده می‌شود. محل قله مشاهده شده در نمونه S2 نسبت به دو نمونه دیگر در انرژی کمتری قرار گرفته است. برای هر سه نمونه قله‌ای در انرژی $2/83\text{eV}$ مشاهده می‌شود که به وجود ترازهای Zn_i در گاف نواری نسبت داده می‌شود. همچنین در نانومیله‌های رشد یافته بر روی نانوسیم‌های سیلیکونی طیف پهنی در انرژی‌های کمتر از $2/6\text{eV}$ (طول موج‌های بیشتر از 470nm) مشاهده می‌شود که تقریباً قسمت زیادی از بازه نور مرئی را پوشش

می‌دهد. منشأ این طیف پهن بیشتر بواسطه تپه‌های اکسیژن است. همچنین به علت کیفیت پایین سطح در فصل مشترک بین نانوسیم‌ها و نانومیله‌ها مراکز تله در این ساختارها ایجاد می‌شود که عامل دیگر مشاهده این طیف در بازه نور مرئی است [۹۹]. برای نانومیله‌های رشد یافته بر روی سیلیکون (S2) این طیف پهن در بازه نور مرئی مشاهده نمی‌شود.

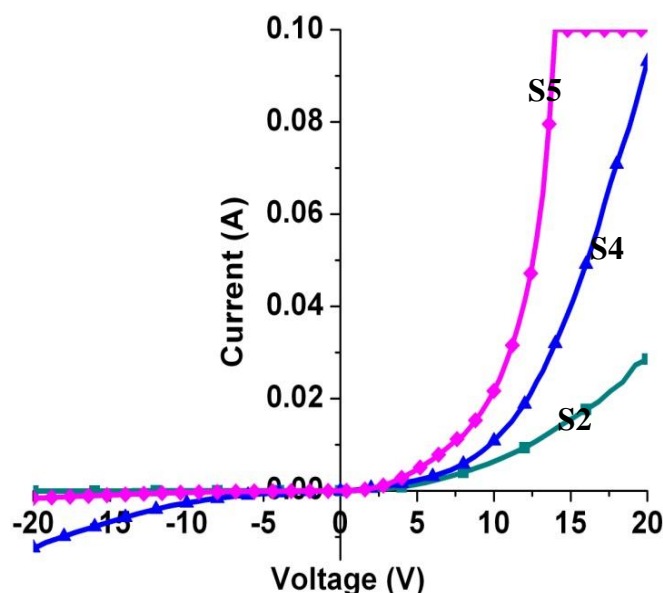


شکل (۴-۲۵): طیف‌های فوتولومینسانس ZnO-NRs رشد یافته روی نانوسیم‌های سیلیکونی S4 و S5 و سیلیکون S2.

۴-۴-۴ مشخصه‌یابی الکتریکی در تاریکی پیوندگاه ناهمگون نانومیله‌های اکسید روی و نانوسیم‌های سیلیکونی

در این بخش با ایجاد اتصالات اهمی بر روی نمونه‌های S4 و S5 مطابق با آنچه که در بخش (۲-۳-۳) گفته شد، به بررسی خواص الکتریکی می‌پردازیم و در نهایت به مقایسه این نتایج با مشخصه‌یابی الکتریکی نمونه S2 خواهیم پرداخت. شکل (۴-۲۶) منحنی جریان-ولتاژ تاریک پیوندگاه را در بازه‌ی $+20V$ تا $-20V$ را برای نمونه S2 و S4 و S5 نشان می‌دهد. برای هر دو نمونه S4 و S5 خاصیت یکسو سازی مشاهده می‌شود. نسبت یکسوسازی برای S4 و S5 در $10V$ به ترتیب $5/5$ و 50 است. دلیل کاهش نسبت یکسوسازی نسبت به S2 (زیر لایه سیلیکونی) افزایش قابل توجه در مقدار جریان معکوس است. در این شکل جریان اندازه‌گیری شده تحت بایاس مستقیم برای S4 و S5 نسبت به S2

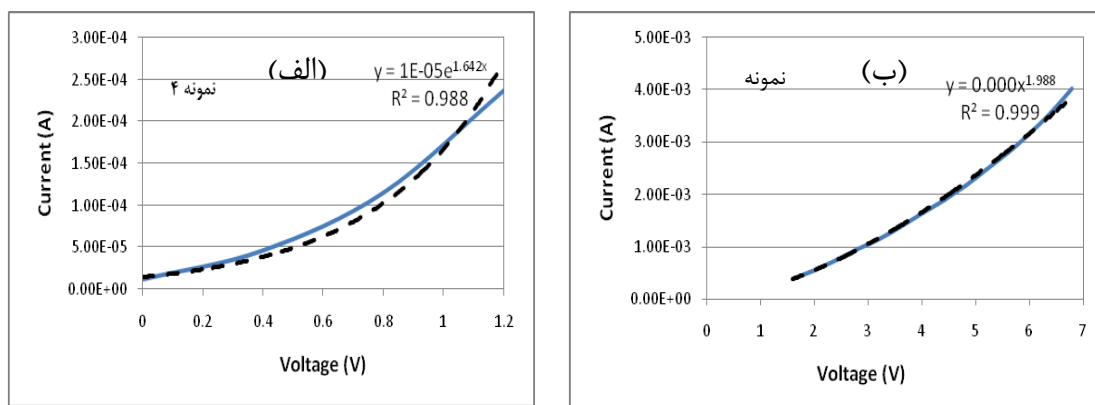
بواسطه افزایش سطح پیوندگاه، بیشتر است. مقدار جریان خروجی از S5 در ولتاژ ۱۴V برابر با ۰/۱A در حالیکه مقدار جریان در همین ولتاژ برای S4 برابر با ۰/۰۱A است. با افزایش نسبت سطح به حجم، تعداد زیادی مراکز بازترکیب حامل‌ها وجود دارد که سبب بازترکیب حامل‌ها و به دنبال آن کاهش چشمگیر طول عمر حامل‌ها می‌شوند. همین امر سبب افزایش چگالی جریان در پیوندگاه n-ZnO-NRs/p-SiNWs می‌شود [۹۹]. مکانیزم انتقال در پیوندگاه n-ZnO-NRs/p-SiNWs با برون‌یابی اطلاعات تجربی منحنی جریان-ولتاژ می‌توان بدست آورد.



شکل (۴-۲۶): تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای پیوندگاه n-ZnO-NRs/p-Si (S2) و پیوندگاه n-ZnO-NRs/p-SiNWs (S4 و S5).

در ولتاژهای بسیار پایین ($0 < V < 1$)، رابطه نمایی $I \sim \exp(\alpha V)$ میان جریان عبوری از قطعه و ولتاژ اعمال شده وجود دارد. شکل (۴-۲۷ الف) و (۴-۲۸ الف) منحنی‌های جریان-ولتاژ برای نمونه S4 و S5 در بازه ۰-۱V و میزان همخوانی این منحنی با تابع برازش شده را نشان می‌دهد. در این شکل R^2 بیانگر مقدار خطای برازش است. بر اساس داده‌های منحنی حاصل از برازش بر داده‌های تجربی مقدار

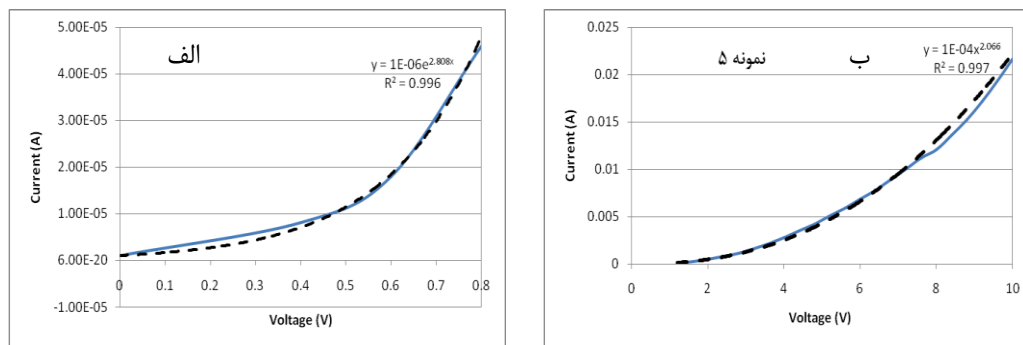
α برای S4 برابر با $1/62V^{-1}$ و برای S5 برابر با $2/8V^{-1}$ است. مشاهده این نوع رفتار همان طور که قبلاً توضیح داده شد به مکانیزم تونل زنی-باز ترکیب نسبت داده می‌شود. چی و همکارانش نیز در بازه ولتاژهای کمتر از 3V تغییرات نمایی جریان بر حسب ولتاژ را در پیوندگاه ناهمگونی که از لایه‌نشانی 500nm اکسید روی بر نانوسیم‌های سیلیکونی ایجاد شده بود، گزارش کردند [94]. همچنین برای S4 در ولتاژهای بزرگتر از 1/6V و برای S5 در ولتاژهای بزرگتر از 1V تغییرات جریان با توان دوم ولتاژ متناسب می‌باشد که این تغییرات بیانگر مکانیزم جریان محدود شده بار فضایی (SCLC) است. این تطابق برای هر دو نمونه در شکل (4-27) و (4-28) ترسیم شده است.



شکل (4-27): نمودارهای جریان ولتاژ و نمودارهای برازش شده بر آنها برای

S4 (الف) ولتاژهای کمتر از 1/5V، (ب) بیشتر از 1/5V

با مقایسه این داده‌ها با داده‌های مربوط به پیوندگاه n-ZnO-NRs/p-Si در می‌یابیم که برای نانوسیم-ها منطقه مربوط به جریان محدود شده بار فضایی از ولتاژهای پایین‌تری نسبت به سیلیکون شروع می‌شود. جریان محدود شده بار فضایی به صورت چشمگیری متأثر از نانوسیم‌ها می‌باشد و با حضور آنها افزایش می‌یابد. در ساختارهای با نسبت طول به قطر زیاد بخاطر حضور ترازهای سطحی، عرض ناحیه تهی افزایش می‌یابد و مراکز یکپارچه شده تله‌ی بار در هنگام رشد نانو ساختارها قدرتمند می‌شوند [95].

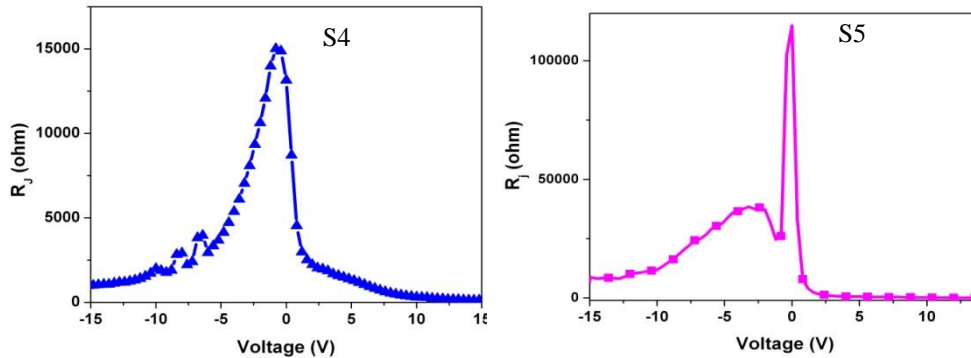


شکل (۴-۲۸): نمودار جریان ولتاژ و نمودار برازش شده برآنها برای S5 (الف) ولتاژهای کمتر از ۱V، (ب) بیشتر از ۱V

با رسم منحنی $\ln(I)$ بر حسب V در دمای اتاق و در ولتاژهای پایین، ضریب ایده‌آل سازی دیود که از شیب این نمودار بدست می‌آید برای S4 و S5 به ترتیب ۱۲/۴ و ۹/۶ است. کاتالینگام^۱ و همکارانش با رشد نانوسیم‌های اکسید روی بر سیلیکون مقدار این ضریب را در دمای اتاق ۸ گزارش کردند [۱۶۴] درحالیکه با لایه نشانی اکسید روی بر نانوسیم‌های سیلیکونی مقدار این ضریب ۴/۴ گزارش شده است [۹۱]. از آنجاییکه که دو نوع ساختار یک بعدی (نانومیله‌های اکسید روی بر نانوسیم‌های سیلیکونی) پیوندگاه را ایجاد کرده‌اند، در این ساختارها ترازهای سطحی زیادی ایجاد شده است. افزایش ترازهای سطحی یکی از دلایل مقادیر بالای ضریب ایده‌آلی در این پیوندگاه می‌باشد. بر اساس رابطه (۴-۱۳) می‌توان ارتفاع سد پتانسیل S4 و S5 نیز محاسبه کرد. شکل (۴-۲۹) تغییرات مقاومت بر حسب ولتاژ برای نانومیله‌های اکسید روی رشد یافته بر نانوسیم‌های سیلیکونی را نشان می‌دهد. در این شکل مقدار مقاومت سری که مربوط به فصل مشترک دو نیم‌رسانا است برای هر دو نمونه S4 و S5 کمتر از یک کیلو اهم است. مقدار مقاومت موازی که از اتصال الکترودها با نیم‌رسانا ایجاد می‌شود برای هر دو نمونه مقادیر نسبتاً پایینی را نشان می‌دهد که بیانگر اتلاف قابل توجهی از جریان در محل اتصالات است. در بین نمونه‌های مختلف S2 ایده‌آل‌ترین مقدار برای مقاومت موازی را نشان می‌دهد. پارامترهای اندازه‌گیری شده مربوط به S4 و S5 نظیر ضریب ایده‌آلی، جریان اشباع، ارتفاع سد و مقاومت‌های سری و موازی در جدول (۴-۷) نشان داده شده است.

¹ Kathalingam

بطور کل می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش طول نانوسیم‌ها در حالت بایاس مستقیم چگالی جریان خروجی و مقدار جریان اشباع به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. این نتایج با نتایجی که اخیراً به بررسی اثر زیرلایه بر خواص الکتریکی پیوندگاه ناهمگون اکسید روی و سیلیکون پرداخته است همخوانی دارد [۹۹].



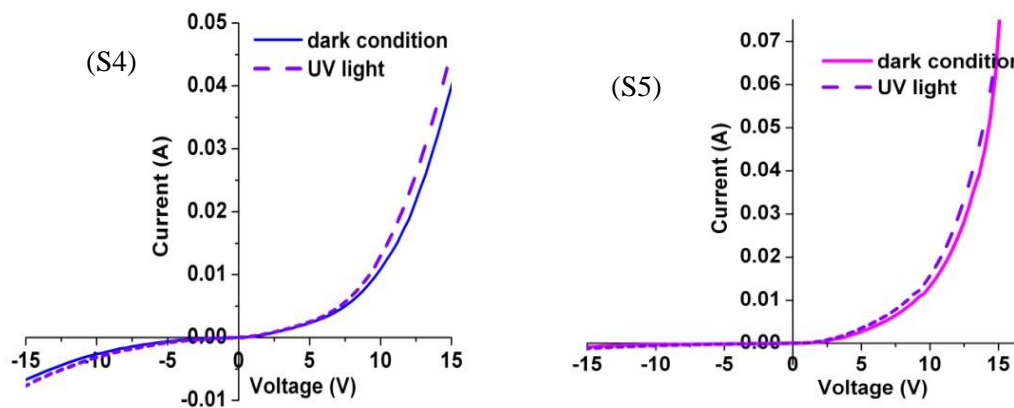
شکل (۴-۲۹): نمودار تغییرات مقاومت بر حسب ولتاژ برای S4 و S5

جدول (۴-۷): پارامترهای الکتریکی محاسبه شده برای S4 و S5

نمونه	ضریب ایده‌آل سازی	جریان اشباع (A)	ارتفاع سد (eV)	مقاومت سری (kΩ)	مقاومت موازی (kΩ)
S4	۱۲/۴	۱e-۶	۰/۷۱	۰/۵	۱/۵
S5	۹/۶	۱/۱۳e-۵	۰/۶۵	۰/۸	۱۲

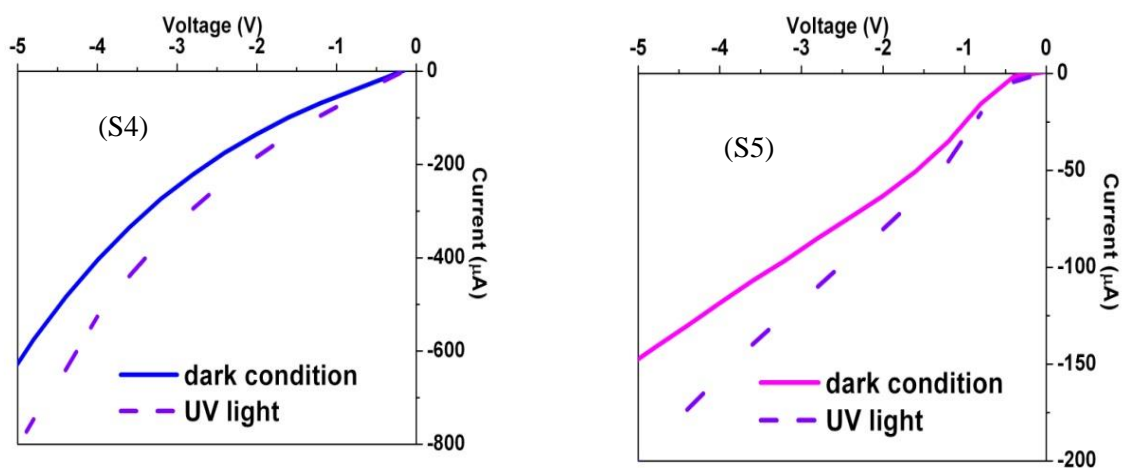
۴-۴-۵ مشخصه یابی الکتریکی پیوندگاه n-ZnO-NRs/p-SiNWs تحت تابش نور فرابنفش منحنی جریان-ولتاژ S4 و S5 در حالت تاریکی و تحت تابش در بازه ولتاژ ۱۵V- تا ۱۵ V در شکل (۴-۳۰) نشان داده شده است. از یک دیود نور گسیل (LED) با طول موج تحریک ۳۶۰ نانومتر و توان اپتیکی ۱۰mW جهت تابش نور فرابنفش استفاده شده است. برای نانومیله‌های اکسید روی رشد یافته بر نانوسیم‌های سیلیکونی افزایش ناچیزی در مقدار جریان در منحنی جریان ولتاژ در حالت تاریکی و

تحت تابش مشاهده می‌شود. همانطور که قبلاً ذکر شد از آنجاییکه در بایاس وارون جریان نوری معمولاً از حرکت الکترون‌هایی که بواسطه تابش ایجاد شده‌اند بوجود می‌آید، میزان پاسخ نوری آشکارساز را معمولاً در بایاس وارون بررسی می‌کنند.



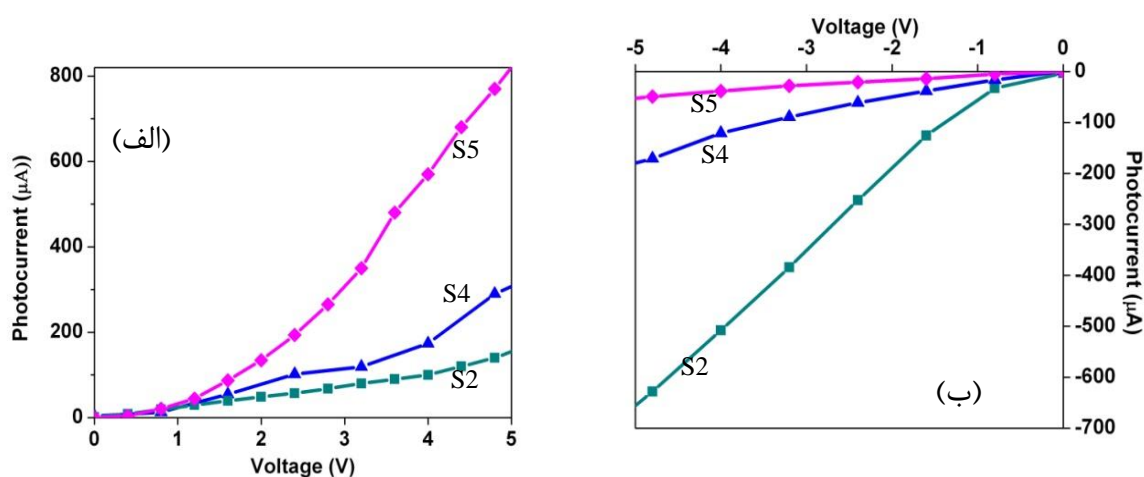
شکل (۴-۳۰): تغییرات جریان بر حسب ولتاژ نمونه‌های S4 و S5 تحت تابش و در تاریکی.

در شکل (۴-۳۱) تغییرات جریان بر حسب ولتاژ در بازه $-5V$ تا $0V$ در هر دو حالت تاریکی و تحت تابش نشان داده شده است.



شکل (۴-۳۱): تغییرات جریان بر حسب ولتاژ نمونه‌های S4 و S5 تحت تابش و در تاریکی در بازه ولتاژ محدود شده

مقدار جریانی عبوری از قطعه در ولتاژ $-5V$ برای S4 از $624\mu A$ به $800\mu A$ می‌رسد در حالیکه این مقدار افزایش در همین ولتاژ برای S5 از $147\mu A$ به $200\mu A$ است. بنابراین مقدار جریان نوری، که برابر با اختلاف جریان تحت تابش و در حالت تاریکی است، برای S4 برابر با $176\mu A$ و برای S5 برابر با $53\mu A$ است. مقدار جریان نوری با افزایش طول نانوسیم‌ها در بایاس وارون کاهش یافته است. پاسخ نوری قطعه که نسبت جریان نوری به توان تابشی لامپ فرابنفش است برای S4 و S5 به ترتیب برابر $0.17A/W$ و $0.053A/W$ محاسبه گردید در حالیکه پاسخ نوری برای S2، $0.066A/W$ بدست آمد. نتایج نشان می‌دهند که پاسخ نوری قطعه در $-5V$ برای پیوندگاه (n-ZnO-NRs/p-SiNWs) نسبت به پیوندگاه (n-ZnO-NRs/p-Si) به صورت چشمگیری کاهش یافته است. شکل (۴-۳۲-الف، ب) تغییرات جریان نوری بر حسب ولتاژ در دو حالت بایاس مستقیم و وارون را برای نمونه نانومیله‌های اکسید روی رشد یافته بر زیر لایه سیلیکونی و نانوسیم‌های سیلیکونی ساخته شده در دو زمان سونش متفاوت را نشان می‌دهد.



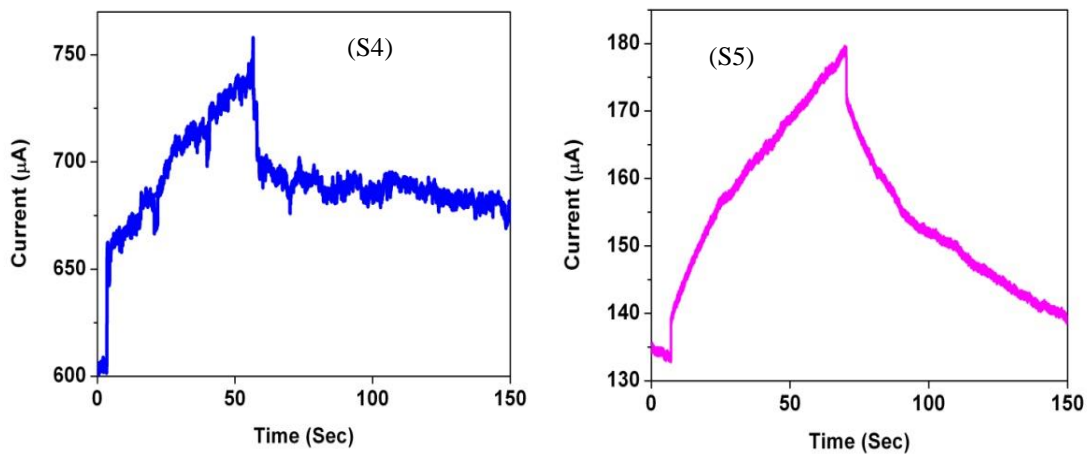
شکل (۴-۳۲): تغییرات جریان نوری بر حسب ولتاژ برای ZnO-NRs رشد یافته بر سیلیکون و نانوسیم سیلیکونی

(الف): در حالت بایاس مستقیم، (ب) در حالت بایاس وارون

در حالت بایاس مستقیم (شکل ۴-۳۲-الف) بیشترین مقدار جریان نوری مربوط به S5 است که نانوسیم‌هایی با طول بلندتر را دارد. در نانوسیم‌های سیلیکونی با افزایش نسبت سطح به حجم و افزایش چگالی ترازهای سطحی، مراکز تله حفره‌ها در سطح نانوسیم‌ها افزایش می‌یابد. ترازهای تله در حالیکه طول عمر حامل‌های نوری را طولانی‌تر می‌کنند، با به دام‌اندازی حفره‌ها از بازترکیب حامل‌ها نیز جلوگیری می‌کنند. حفره‌های نوری با جذب یون‌های منفی اکسیژن در دام افتاده و مولکول اکسیژن آزاد می‌شود و الکترون‌ها در سطح الکتروود جمع می‌شوند و سبب افزایش جریان نوری می‌شوند [۱۷۳]. همچنین در بایاس مستقیم حضور لایه تهی سطحی برای انتقال الکترون‌های نوری از اکسید روی به سیلیکون سودمند است [۹۵]. در حالت بایاس وارون (شکل ۴-۳۲-ب) لایه تهی سطحی اکسید روی مانند سدی برای جریان پخش الکترون‌های نوری عمل کرده و از جمع شدن آنها بر روی الکتروود بالایی ممانعت می‌کند. همین امر احتمال بازترکیب الکترون‌ها را افزایش داده و باعث کاهش پاسخ نوری نسبت به نور فرابنفش می‌شود [۹۵]. وقتی که نانومیله‌های اکسید روی بر روی نانوسیم سیلیکونی قرار می‌گیرند، نسبت سطح به حجم افزایش می‌یابد، عرض لایه تهی سطحی بیشتر شده و در بایاس وارون الکترون‌های نوری با سد بلندتری روبرو شده و احتمال بازترکیب برای نمونه‌های رشد یافته بر نانوسیم‌های سیلیکونی افزایش می‌یابد. همین امر سبب کاهش پاسخ نوری در بایاس وارون برای پیوندگاه (n-ZnO-NRs/p-SiNWs) شده و با افزایش طول نانوسیم‌ها پاسخ نوری به نور فرابنفش کاهش می‌یابد.

شکل (۴-۳۳) منحنی تغییر جریان نوری با زمان در پی اعمال و قطع تابش نور فرابنفش در بایاس وارون ۵V- را برای S4 و S5 نشان می‌دهد. طبق رابطه (۴-۲۱)، ثابت زمانی افزایش جریان τ_1 برای S4 و S5 به ترتیب ۱/۲ و ۲/۲۳ ثانیه و مقدار τ_2 برای S4 و S5 برابر با ۱۳/۳ و ۱۷/۷ ثانیه است. همچنین ثابت زمانی کاهش جریان برای S4 و S5 به ترتیب برابر با ۲۵ و ۳۸ ثانیه است که در مقایسه با نمونه S2 تفاوت قابل ملاحظه‌ای در این پارامتر مشاهده می‌شود. چگالی زیاد ترازهای تله (حالت-های سطحی) سبب افزایش زمان واهلش می‌شود [۱۷۴]. تغییرات جریان بر حسب زمان برای S4 و

S5 نیز همانند S2 از دو بخش تشکیل شده است. بخش اول افزایش آنی جریان و پاسخ سریع نوری است که مربوط به تولید و بازترکیب زوج‌های الکترون-حفره می‌باشد و بخش دوم افزایش کند جریان که مربوط به فرآیند جذب و دفع فوتونی اکسیژن است. نسبت سطح به حجم زیاد نانوسیم‌های سیلیکونی و سرعت پاسخ کند زمانی در این تحقیق بیانگر تغییرات جریان بر حسب زمان برای نانوسیم‌های سیلیکونی پدیده‌ای سطحی است در حالیکه برای زیر لایه سیلیکون پاسخ نسبتاً سریع زمانی پدیده‌ای حجمی است [۱۷۲].



شکل (۴-۳۳): منحنی تغییرات جریان بر حسب زمان برای نمونه‌های S4 و S5 در بایاس وارون ۵V-

جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانوسیم‌های سیلیکونی با قابلیت ساخت بر روی سطوح بزرگ، با روش دو مرحله‌ای سونش شیمیایی به کمک فلزات ساخته شدند. نظر به اینکه مورفولوژی و خواص ساختاری و اپتیکی نانوسیم‌ها متأثر از تغییر پارامترهای ساخت است، در این پروژه نوع و ضخامت لایه فلزی و همچنین زمان سونش به عنوان پارامترهای متغیر استفاده شدند. برای ساخت نانوسیم‌ها، از طلا و نقره به عنوان کاتالیزور فلزی با ضخامت‌های کمتر از ۱۵ نانومتر استفاده شد. نتایج تحقیق نشان داد که برای ساخت نانوسیم‌ها ضخامت بهینه‌ای برای لایه فلزی لازم است که این ضخامت بر حسب نوع فلز تغییر می‌کند. ضخامت بهینه برای لایه فلزی طلا و نقره به ترتیب ۶ و ۱۰ نانومتر بدست آمد. همچنین با تغییر زمان سونش نانوسیم‌های با طول متفاوت ساخته شدند که آهنگ سونش برای نانوسیم‌های ساخته شده با طلا نسبت به نقره در زمان‌های سونش طولانی‌تر کمتر بود. همچنین رفتار اپتیکی متفاوتی از نانوسیم‌های ساخته شده با طلا و نقره مشاهده شد. با افزایش طول نانوسیم‌ها میزان بازتاب کلی کاهش یافت. نتایج آنالیز فوتولومینسانس نشان داد که شدت گسیل PL متأثر از مورفولوژی سطح نانوسیم‌های ساخته شده است به گونه‌ای که برای نانوسیم‌های ساخته شده با نقره در زمان‌های سونش کوتاه‌تر گسیل PL مشاهده نشد. مشاهده قله پهن در گسیل PL در نانوسیم‌های ساخته شده با طلا به حضور نانوبلورهای سیلیکون در بدنه نانوسیم‌ها نسبت داده شد. بطور کل، نتایج نشان دادند که نانوسیم‌های بلندتر و ساخته شده با فلز طلا گزینه مناسبتری به جهت کاربرد در ادوات اپتیکی هستند هر چند که تحقیقات بیشتری برای بررسی این موضوع که آیا نانوسیم‌های مذکور در حوزه الکتریکی نیز فعال‌ترند، لازم است. این بخش از تحقیق که به بررسی مورفولوژی، خواص اپتیکی و الکتریکی نانوسیم‌های ساخته شده با تغییر نوع کاتالیزور و زمان سونش پرداخته است برای مهندسی ساخت ادوات اپتوالکترونیک بر پایه نانوسیم‌های سیلیکونی مفید خواهد بود.

نانومیله‌های اکسید روی با روش آبی‌گرمایی بر روی ویفر سیلیکونی و نانوسیم‌های سیلیکونی با طول‌های مختلف رشد داده شدند. بررسی مورفولوژی و خواص ساختاری نانومیله‌های رشد یافته بر

سیلیکون با تغییر ضخامت لایه دانه‌بندی نشان داد که با افزایش ضخامت طول نانومیل‌ها افزایش می‌یابد. در مشخصه‌یابی الکتریکی پیوندگاه ناهمگون (n-ZnO-NRs/p-Si) رفتار یکسوکنندگی با نسبت یکسوکنندگی بیشتر برای نانومیل‌های بلندتر مشاهده شد. همچنین روند افزایشی برای میزان پاسخ نوری قطعه ساخته شده تحت تابش نور فرابنفش برای نانومیل‌های بلندتر مشاهده شد. همچنین مقایسه خواص ساختاری و اپتیکی نانومیل‌های رشد یافته بر سیلیکون و نانوسیم‌های سیلیکونی با طول‌های متفاوت نشان داد علاوه بر کاهش کیفیت بلوری بر نانومیل‌های رشد یافته بر نانوسیم‌های سیلیکونی، در آنها گسیل PL پهنی در انرژی‌های کمتر از $2/6\text{eV}$ که تقریباً قسمت زیادی از بازه نور مرئی را پوشش می‌دهد، نیز مشاهده می‌شود. در مشخصه‌یابی الکتریکی برای این نمونه‌ها علاوه بر مشاهده رفتار یکسوکنندگی در نمونه‌ها، مشخص شد که میزان جریان خروجی از پیوندگاه

(n-ZnO-NRs/p-SiNWs) در ولتاژ مشخص با افزایش طول نانوسیم‌های سیلیکونی افزایش یافته است. همچنین میزان افزایش جریان خروجی این نمونه‌ها نسبت به پیوندگاه (n-ZnO-NRs/p-Si) چشمگیر است. نتایج مشخصه‌یابی الکتریکی نانومیل‌های رشد یافته بر سیلیکون و نانوسیم‌های سیلیکونی با طول‌های متفاوت تحت تابش نشان داد که پاسخ نوری پیوندگاه (n-ZnO-NRs/p-Si) در بایاس وارون از پیوندگاه (n-ZnO-NRs/p-SiNWs) بیشتر است و افزایش طول نانوسیم‌های سیلیکونی سبب کاهش پهنی پاسخ نوری قطعه می‌شود. آنچه تا کنون ذکر شد نتایج اولیه این تحقیق است و برای بهینه کردن این نتایج پیشنهادات زیر در زمینه ادامه این پروژه ارائه می‌گردد.

۱- مکانیزم تغییر طول نانوسیم‌های سیلیکونی و نانومیل‌های اکسید روی بر میزان پاسخ نوری قطعه بررسی گردد. بهتر است ابتدا نانومیل‌های اکسید روی با طول‌های مختلف بر روی نانوسیم‌های سیلیکونی با طول یکسان رشد داده شوند و ابتدا تأثیر تغییر طول نانومیل‌های اکسید روی بررسی گردد. در این تحقیق نظر به اینکه با تغییر طول نانوسیم‌های سیلیکونی، طول نانومیل‌های اکسید روی نیز تغییر کرد، تغییر پاسخ نوری قطعه را نمی‌توان به یقین به تغییر طول نانوسیم‌های سیلیکونی یا نانومیل‌های اکسید روی نسبت داد.

۲- وارد کردن آرایش مانند آلومینیوم در ساختار نانومیله‌های اکسید روی و یا در لایه دانه‌بندی

جهت رشد نانومیله‌ها و مشخصه‌یابی اپتیکی و الکتریکی پیوندگاه ناهمگون (n-ZnO-NRs/p-

Si) و (n-ZnO-NRs/p-SiNWs) در حالت تاریکی و تحت تابش بررسی گردد.

۳- الکتروود بالایی که اتصال اهمی بین فلز و اکسید روی ایجاد می‌کند، بهینه گردد. به عنوان

مثال نتایج مربوط به الکتروود گذاری شانه‌ای بر میزان پاسخ نوری قطعه تحت تابش بررسی

گردد.

۴- با تغییر نوع کاتالیزور فلزی (طلا و نقره) در ساخت نانوسیم‌های سیلیکونی، مشخصه‌یابی

الکتریکی پیوندگاه ناهمگون (n-ZnO-NRs/p-SiNWs) در تاریکی و تحت تابش بررسی

گردد.

مراجع:

- [۱] Ch. P. Poole, F. J. Owens (2003), "**Introduction to nanotechnology**", John Wiley & Sons, INC.
- [۲] J. Singh (2003), "**Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures**", Cambridge university press.
- [۳] G. Schmid (2004), "**Nanoparticles, from theory to application**", Wiley -VCH Verlag.
- [۴] J. D. Meindl, (2001), "Limits on silicon nanoelectronics for terascale integration", **Science**, 293, PP 2044.
- [۵] A. P. Levitt (1970), "**Whisker technology**". John Wiley & Sons, New York.
- [۶] R. S. Wagner, W. C. Ellis, (1964), "Vapour-liquid-solid mechanism of single crystal growth", **Appl. Phys. Lett.**, 4, PP 89.
- [۷] J. Westwater, D. P. Goasain, K. Yamauchi, S. Usui, (1995), "Nanoscale silicon whiskers formed by silane/gold reaction at 335C", **Mater. Lett.**, 24 ,PP 109.
- [۸] N. Ozaki, Y. Ohno, S. Takeda, (1998), "Silicon nanowhiskers grown on a hydrogen-terminated silicon {111} surface", **Appl. Phys. Lett.**, 73, PP 3700.
- [۹] J. Goldberger, A. I. Hochbaum, R. Fan, P. Yang, (2006), "Silicon vertically integrated nanowire field effect transistors", **Nano. Lett.**, 6, PP 973.
- [۱۰] V. Schmidt, H. Riel, S. Senz, S. Karg, W. Riess, U. Gösele, (2005), "Realization of a Silicon Nanowire Vertical Surround-Gate Field-Effect Transistor", **Small**, 2, PP 85.
- [۱۱] O. Hayden, (2006), "(Nanoscale avalanche photodiodes for highly sensitive and spatially resolved photon detection", **Nat. Mater.**, 5, PP 352.
- [۱۲] K. Fischer, (2009), "Biomimetic nanowire coatings for next generation adhesive drug delivery systems", **Nano. Lett.**, 9, PP 716.
- [۱۳] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, (2001), "Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species", **Science**, 293, PP 1289.
- [۱۴] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, J. Huang, C. M. Lieber, (2007), " Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources," **Nature**, 449, PP 885.
- [۱۵] K. Peng, Y. Xu, Y. Wu, Y. Yan, Sh. Lee, J. Zhu, (2005), " Aligned single-crystalline si nanowire arrays for photovoltaics application", **Small**, 1 ,PP 1062-1067.
- [۱۶] C. Soci, A. Zhang, X-Y. Bao, H. Kim, Y. Lo, D. Wang, (2010), "Nanowire photodetectors", **J. Nanosci. Nanotechnol.**, 10, PP 1.
- [۱۷] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, (2008), "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires", **Nat. Nanotechnol.**, 3, PP 31.
- [۱۸] S. M. Sze (2006), "**Physics of Semiconductor Devices**", third. ed., Wiley, New York.
- [۱۹] م. مروج فرشی (۱۳۷۶)، "دیود پیوندی". مؤسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف.
- [۲۰] R. H. Bube (1992), "**Photoelectric properties of semiconductors**", Cambridge university press.
- [۲۱] P. Bhattacharya (2006), "**Semiconductor optoelectronic devices**", 2th ed., Prentice Hall of India.
- [۲۲] E. Monroy, F. Calle, J. L. Pau, F. J. Sanchez, E. Munoz ,(2000) ,**J. Appl. Phys.**, 88, PP 2081.

- [٢٣] S. Kasap, P. Capper (2006), "**Springer handbook of electronic and photonic materials**", Springer.
- [٢٤] Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudixsen, J. Wang, C. M. Lieber, (2001), "Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires", **Appl. Phys. Lett.**, 78, PP 2214.
- [٢٥] Zh. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. Boor, U. Gösele, (2011), "Metal-assisted chemical etching of silicon: A Review", **Adv. Mater.**, 23, PP 285.
- [٢٦] S. Walavalkar, (2010), "Tunable visible and near-IR emission from sub-10 nm etched single-crystal Si nanopillars", **Nano. Lett.**, 10, PP 4423.
- [٢٧] B. M. Kayes, M. A. Filler, M. C. Putnam, M. D. Kelzenberg, N. S. Lewis, (2007), "Growth of vertically aligned Si wire arrays over large areas (>1cm²) with Au and Cu catalysts", **Appl. Phys. Lett.**, 91, PP 103110.
- [٢٨] Y. Wang, V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele, (2006), **Nat. Nanotechnol.**, 1, PP 186.
- [٢٩] A. M. Morales, C. M. Lieber, (1998), "A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires", **Science**, 279, PP 208.
- [٣٠] L. Schubert, P. Werner, N. D. Zakharov, G. Gerth, F. M. Kolb, L. Long, U. Gösele, T. Y. Tan, (2004), **Appl. Phys. Lett.**, 84, PP 4968.
- [٣١] Z. W. Pan, Z. R. J. Dai, (2001), "Temperature-controlled growth of silicon-based nano structures by thermal evaporation of SiO₂ powders", **Phys. Chem. B**, 105, PP 2507.
- [٣٢] P. Alet *Hybrid thin-film solar cells based on nano-structured silicon and semiconducting polymer*, in *Laboratoire de physique 2008*, Ecole Polytechnique.
- [٣٣] V. Schmidt, J. V. Wittemann, U. Gösele, (2010), "Growth, thermodynamics and electrical properties of silicon nanowires", **Chem. Rev.**, 110, PP 361.
- [٣٤] W. Lu, C. M. Lieber, (2006), "Semiconductor nanowires", **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 39, PP R387.
- [٣٥] Y. H. Tang, Y. F. Zhang, N. Wang, C. S. Lee, X. D. Han, I. Bello, S. T. Lee, (1999), "Morphology of Si nanowires synthesized by high temperature laser ablation", **J. Appl. Phys.**, 85, PP 7981.
- [٣٦] X. Li, P. W. Bohn, (2000), "Metal-assisted chemical etching in HF/H₂O₂ produces porous silicon", **Appl. Phys. Lett.**, 77, PP 2572.
- [٣٧] K. Q. Peng, J. Zhu, (2003), "Simultaneous gold deposition and formation of silicon nanowire arrays", **J. Electroanal. Chem.**, 558, PP 35.
- [٣٨] K. Q. Peng, H. Fang, J. J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Y. J. Yan, S. Lee, (2006), "Metal-particle-induced, highly localized site-specific etching of Si and formation of single-crystalline Si nanowires in aqueous fluoride solution", **Chem. Eur. J.**, 12, PP 7942.
- [٣٩] M. A. Lachiheb, N. Nafie, M. B. Rabha, M. Bouaicha, (2014), "Metals' roles during Ag and Au assisted etching in HF aqueous solution", **phys. Status. Solidi C**, 11, PP 337.
- [٤٠] V. Sivakov, G. Bronstrup, B. Pecz, A. Berger, C. Radnoczi, S. Christiansen, (2010), "Realization of Vertical and Zigzag Single Crystalline Silicon Nanowire Architectures", **J. Phys. Chem. C.**, 114, PP 3798.

- [٤١] K. Tsujino, M. Matsumura (2005), "Helical nanoholes bored in silicon by wet chemical etching using platinum nanoparticle as catalyst", **Electrochem. Solid St. Lett.**, 8, PP C193.
- [٤٢] C. L. Lee , K. Tsujino , Y. Kanda , S. Ikeda , M. Matsumura, (2008), "Pore formation in silicon by wet etching using micrometer-sized metal particles as catalysts", **J. Mater .Chem.**, 18, PP 1015.
- [٤٣] C. Chartier, S. Bastide, C. Levy-Clement, (2008), "Metal-assisted chemical etching of silicon in HF–H₂O₂", **Electrochim. Acta.**, 53, PP 5509.
- [٤٤] S. L. Cheng, C. H. Chung, H. C. Lee, (2008), "A study of the synthesis, characterization and kinetics of vertical silicon nanowire arrays on (001) Si substrate", **J. Electrochem. Soc.**, 155, PP D711.
- [٤٥] M. L. Zhang, K. Peng, X. Fan, J. S. Jie, R. Q. Zhang, S. T. Lee, N. B. Wong, (2008), "Preparation of Large-Area Uniform Silicon Nanowires Arrays through Metal Assisted Chemical Etching", **J. Phys. Chem. C.**, 112, PP 4444.
- [٤٦] Z. P. Huang, H. Fang, J. Zhu, (2007), "Fabrication of silicon nanowire arrays with controlled diameter, length, and density", **Adv. Mater.**, 19, PP 744.
- [٤٧] Zh. Huang ,X. Zhang, M. Reiche, L. Liu, W. Lee, T. Shimizu, S. Senz, U. Gosele, (2008), "Extended arrays of vertically aligned sub-10 nm diameter [100] si nanowires by metal-assisted chemical etching", **Nano. Lett.**, 8, PP 3046.
- [٤٨] V. Sivakov, G.Andr, A. Gawlik, A .Berger, J. Plentz, F. Falk, S. H. Christiansen, (2009), "Silicon Nanowire-Based Solar Cells on Glass: synthesis,optical properties and cell parameters," **Nano. Lett.**, 9, PP 1549.
- [٤٩] Ch. I. Yeo, J. B. Kim, Y. M. Song, Y. T. Lee, (2013), "Antireflective silicon nanostructures with hydrophobicity by metal-assisted chemical etching for solar cell applications", **Nanoscale. Res. Lett.**, 8, PP 159.
- [٥٠] V. Sivakov, F. Voigt, A. Berger, G. Bauer, S. Christiansen, (2010), "Roughness of silicon nanowire sidewalls and room temperature photoluminescence", **Phys. Rev. B.**, 82, PP 125446.
- [٥١] R. Ghosh, P. Giri, K. Imakita, M. Fujii, (2014), "Origin of Visible and near infrared photoluminescence from chemically etched Si nanowires decorated with arbitrarily shaped Si nanocrystals", **Nanotechnology**, 25, PP 045703.
- [٥٢] A. Irrera, P. Artoni, F. Iacona, E. Pecora, G. Franzo, M. Galli, B. Fazio, S. Boninelli, F. Priolo, (2012), "Quantum confinement and electroluminescence in ultrathin silicon nanowires fabricated by a maskless etching technique", **Nanotechnology**, 23, PP 075204.
- [٥٣] M. K. Dawood, S. Tripathy, S. B. Dolmanan, T. H. Ng, H. Tan, J. Lam, (2012), "Influence of catalytic gold and silver metal nanoparticles on structural, optical, and vibrational properties of silicon nanowires synthesized by metal-assisted chemical etching", **J. Appl. Phys.**, 112, PP 073509.
- [٥٤] T. Song, Sh-T. Lee, B. Sun, (2012), "Silicon nanowires for photovoltaic application: The progress and challenge", **Nano Energy.**, 1, PP 654.
- [٥٥] P. Yang, R .Yan, M. Fardy, (2010), "Semiconductor nanowire", **Nano. Lett.**, 10, PP 1529.

- [٥٦] K. P. Musselman, L. Schmidt-Mende, (2011), "Nanostructured Inorganic Solar Cells", **Green**, 1, PP 7.
- [٥٧] G. Jia, M. Steglich, I. Sill, F. Falk, (2012), "Core-shell heterojunction solar cells on silicon nanowire arrays", **Sol. Energ. Mat. Sol. C.**, 96, PP 226.
- [٥٨] E. C. Garnett, P. Yang, (2008), "Silicon nanowire radial p-n-junction solar cells," **J. Am. Chem. Soc.**, 130, PP 9224.
- [٥٩] J. Bae, H. Kim, X-M. Zhang, C. H. Dang, Y. Zhang, Y. J. Choi, A. Nurmikko, Zh. L. Wang, (2010), "Si nanowire metal-insulator-semiconductor photodetectors as efficient light harvesters", **Nanotechnology**, 21, PP 095502.
- [٦٠] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin ,S. J. Cho, H. Morkoc, (2005), "A comprehensive review of ZnO materials and devices", **J. Appl. Phys.**, 98, PP 041301.
- [٦١] C. Jagadish, S. Pearton (2006),"**Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures**", Elsevier.
- [٦٢] T. Steiner (2004),"**Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications**", London, Artech House, Inc.
- [٦٣] A.B.Djurisic, A.M.C.Ng, X.Y.Chen, (2010), "ZnO nanostructures for optoelectronics: Material Properties and device applications", **Prog. Quant. Electron**, 34, PP 191.
- [٦٤] T. F. Chung, J. A. Zapien, S. T. Lee, T. F. Chung, (2008), "Luminescent properties of ZnO nanorod arrays grown on Al:ZnO buffer layer", **J. Phys. Chem. C**, 112, PP 820.
- [٦٥] Y. Zhou, P. J. Kelly, (2004), "The properties of tin-doped indium oxide films prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets", **Thin Solid Films**, 18, PP 469.
- [٦٦] T. Minami, T. Miyata, K. Ihara, Y. Minamino, S. Tsukada (2006), "Effect of ZnO film deposition methods on the photovoltaic properties of ZnO-Cu₂O heterojunction devices", **Thin Solid Films**, 494, PP 47.
- [٦٧] A. El-Shaer, A. C. Mofor, A. Bakin, M. Kreye, A. Waag, (2005), "High-quality ZnO layers grown by MBE on sapphire," **Superlattice. Microst.**, 38, PP 265.
- [٦٨] C. W. Litton, T. C. Collins, D. C. Reynolds, P. Capper, S. Kasap, A. Willoughby (2011),"**Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications**", John Wiley & Sons.
- [٦٩] L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, P. Yang, (2005), "General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seed", **Nano. Lett.**, 5, PP 1231.
- [٧٠] J. J. Dong, Ch. Y. Zhen, H. Y. Hao, J. Xing., Z. L. Zhang, Zh. Y. Zheng , X. W. Zhang, (2013), "Controllable synthesis of ZnO nanostructures on the Si substrate by a hydrothermal route", **Nanoscale. Res. Lett**, 8, PP 378.
- [٧١] H. E. Unalan, P. Hiralal, N. Rupesinghe, Sh. Dalal, W. I. Milne, A. J. Amaratunga, (2008), "Rapid synthesis of aligned zinc oxide nanowires", **Nanotechnology**, 19, PP 255608.
- [٧٢] D. Polsongkram, P. Chamminok, S .Pukird, L. Chow, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, S. Park, A. Schulte, (2008), "Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method", **Physica. B**, 403, PP 3713.

- [^{٧٣}] L. L. Yang, Q. X. Zhao, M. Willander, J. H. Yang, (2009) "Effective way to control the size of well-aligned ZnO nanorod arrays with two-step chemical bath deposition", **J. Cryst. Growth**, 311, PP 1046.
- [^{٧٤}] L. E. Greene, B. D. Yuhas, M. Law, D. Zitoun, P. Yang, (2006), "Solution-Grown Zinc Oxide Nanowires", **Inorg. Chem.**, 45, PP 7535.
- [^{٧٥}] L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally, P. Yang, (2003), "Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays", **Angew. Chem. Int. Ed.**, 42, PP 3031.
- [^{٧٦}] N. S. Ridhuan, Kh. Abdul Razak, Z. Lockman, A. Abdul Aziz, (2012), "Structural and morphology of ZnO nanorods synthesized using ZnO seeded growth hydrothermal method and its properties as UV sensing", **Plos. One**, 7, PP e50405.
- [^{٧٧}] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, (2002), "Self-assembly of ZnO: from nanodots to nanorods", **Angew. Chem. Int. Ed.**, 41, PP 1188.
- [^{٧٨}] H. Ghayour, H. R. Rezaie, Sh. Mirdamadi, A. A. Nourbakhsh (2011), "The effect of seed layer thickness on alignment and morphology of ZnO nanorods", **Vacuum**, 86, PP 101.
- [^{٧٩}] J. Liu, J. She, Sh. Deng, J. Chen, N. Xu, (2008), "Ultrathin Seed-Layer for Tuning Density of ZnO Nanowire Arrays and Their Field Emission Characteristics", **J. Phys. Chem. C**, 112, PP 11685.
- [^{٨٠}] A. B. Djuriscaroni, Y. H. Leung, (2006), "Optical properties of ZnO nanostructures", **Small**, 2, PP 944.
- [^{٨١}] A. Echresh , M. Z. Shoushtari, M. Farbod, (2013), "Effect of growth angle and post-growth annealing on the structural and optical properties of ZnO nanorods grown hydrothermally on p-Si substrate", **Mater. Lett.**, 110, PP 164.
- [^{٨٢}] K. L. Foo, U. Hashim, K. Muhammad, Ch. H. Voon, (2014), "Sol-gel synthesized zinc oxide nanorods and their structural and optical investigation for optoelectronic application", **Nanoscale. Res. Lett**, 9, PP 429.
- [^{٨٣}] N. H. Al-Hardan, A. Jalar, M. A. Abdul Hamid, L. K. Keng, N.M. Ahmed, R. Shamsudin, (2014), "A wide-band UV photodiode based on n-ZnO/p-Si heterojunctions", **Sensor. Actuat. A: phys.**, 207, PP 61-66.
- [^{٨٤}] F. A. Kroger (1974) "**The chemistry of imperfect crystals**", Third. ed. North Holland.
- [^{٨٥}] M. Rajabi, R. S. Dariani, A. Irajizad, F. Zahedi, (2013), "Optoelectronic properties of cauliflower like ZnO-ZnO nanorod/p-Si heterostructure", **Solid. State. Electron.**, 80, PP 33.
- [^{٨٦}] S. K. Mishra, R. K. Srivastava, S. G. Prakash, (2012), "ZnO nanoparticles: structural, optical and photoconductivity characteristics", **J. Alloy. Compd.**, 539, PP 1.
- [^{٨٧}] J. Ahn, H. Park, M. A. Mastro, J. K. Hite, Ch. R. Eddy, Jr. Kim, J. Kim, (2011)" ,Nanostructured n-ZnO / thin film p-silicon heterojunction light-emitting diodes", **Opt. Express.**, 19, PP 26006.
- [^{٨٨}] Y. S. Choi, J. W. Kang, D. K. Hwang, S. J. Park, (2010), "Recent advances in ZnO-based light emitting diodes", **IEEE. T. Electron. Dev**, 57, PP 26.
- [^{٨٩}] E. S. P. Leong, S. F. Yu, S. P. Lau, (2006), "Directional edge-emitting UV random laser diodes", **Appl. Phys. Lett.**, 89, PP 221109.

- [۹۰] F. Monroy, F. Omnès, F. Calle, (2003), "Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors", **Semicond. Sci. Tech.**, 18, PP 33.
- [۹۱] P. Hazra, S. Jit, (2014), "A p-silicon nanowire/n-ZnO thin film heterojunction diode prepared by thermal evaporation", **J. Semiconductors**, 35, PP 014001.
- [۹۲] Sh. A. Mansour, F. Yakuphanoglu, (2012), "Electrical-optical properties of nanofiber ZnO film grown by sol gel method and fabrication of ZnO/p-Si heterojunction", **Solid. State. Sci.**, 14, PP 121.
- [۹۳] Y. S. Ocak, (2012), "Electrical characterization of DC sputtered ZnO/p-Si heterojunction", **J. Alloys. Compd.**, 513, PP 130.
- [۹۴] J. Choi, S. N. Das, K. Moon, J. P. Kar, J. Myoung, (2010), "Fabrication and characterization of p-Si nanowires / ZnO film heterojunction diode", **Solid. State. Electron.**, 54, PP 1582.
- [۹۵] H. D. Um, S. A. Moiz, K. T. Park, J. Y. Jung, S. W. Jee, Ch. H. Ahn, D. Ch. Kim, H. K. Cho, D. W. Kim, J. H. Lee, (2011), "Highly selective spectral response with enhanced responsivity of n-ZnO / p-Si radial heterojunction nanowire photodiodes", **Appl. Phys. Lett.**, 98, PP 033102.
- [۹۶] R. Ghosh, D. Basak, (2007), "Electrical and ultraviolet photoresponse properties of quasialigned ZnO nanowires/p-Si heterojunction", **Appl. Phys. Lett.**, 90, PP 243106.
- [۹۷] L. Luo, Y. Zhang, S.S. Mao, L. Lin, (2006), "Fabrication and characterization of ZnO nanowires based UV photodiodes", **Sensor. Actuat. A: Phys.**, 127, PP 201.
- [۹۸] I. S. Jeong, J. H. Kim, H. H. Park, S. Im, (2004), **Thin Solid Films**, 447, PP 111.
- [۹۹] P. Hazra, S. K. Singh, (2015), "Impact of surface morphology of Si substrate on performance of Si/ZnO heterojunction devices by atomic layer deposition technique", **J. Vac. Sci. Technol. A**, 33, PP 01A114.
- [۱۰۰] H. Fang, X. D. Li, S. Song, Y. Xu, J. Zhu, (2008), "Fabrication of slantingly-aligned silicon nanowire arrays for solar cell application", **Nanotechnology**, 19, PP 255703.
- [۱۰۱] L. Lin, S. Guo, X. Sun, J. Feng, Y. Wang, (2010), "Synthesis and photoluminescence properties of porous silicon nanowire arrays", **Nanoscale. Res. Lett.**, 5, PP 1822-1828.
- [۱۰۲] X. Zhong, Y. Qu, Y. Lin, L. Liao, X. Duan, (2011), "Unveiling the formation pathway of single crystalline porous silicon nanowires", **Appl. Mater. Inter.**, 3, PP 261.
- [۱۰۳] C. Zhang, (2010), "High-quality oriented ZnO films grown by sol-gel process assisted with ZnO seed layer", **J. Phys. Chem. Solids**, 71, PP 364.
- [۱۰۴] L. W. Ji, Sh. M. Peng, J. Sh. Wu, W. Sh. Shih, Ch. Zh. Wu, I. T. Tang, (2009), "Effect of seed layer on the growth of well-aligned ZnO nanowires", **J. Phys. Chem. Solids**, 70, PP 1359.
- [۱۰۵] T. Ma, M. Guo, M. Zhang, Y. Zhang, X. Wang, (2007), "Density-controlled hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays", **Nanotechnology**, 18, PP 035605.

[۱۰۶] ه. سوالونی، (۱۳۸۳)، "مبانی علم سطح در نانوفناوری: فیزیک سطح، فصل مشترک و لایه های نازک"، انتشارات دانشگاه تهران.

[۱۰۷] ه. سوالونی، هادی (۱۳۸۴)، "مبانی علم سطح در نانوفناوری: روشهای جدید آنالیز سطح، فصل مشترک و لایه های نازک"، انتشارات دانشگاه تهران.

[۱۰۸] ن. تقوی نیا (۱۳۸۷)، "مقدمه ای بر نانوفناوری"، انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف.

- [109] G. Garcia Sole, L. E. Bausa, D. Jaque (2005), "**An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids**", John Wiley & Sons Ltd.
- [110] E. Smith, G. Dent (2005), "**Modern raman spectroscopy-A practical approach**", John Wiley & Sons Ltd.
- [111] K. Q. Peng, J. J. Hu, Y. J. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S. T. Lee, j. Zhu, (2006), "Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles", **Adv. Funct. Mater.**, 16, PP 387.
- [112] H. Chiou, Ch. Chien, K. Su, F. Lin, Y. Hsu (2013), "The effect of differently sized Ag catalysts on the fabrication of a silicon nanowire array using Ag-assisted electroless etching", **Curr. Appl. phys.**, 13, PP 717.
- [113] S. Cruz, A. Hönig-d'Orville, J. Müller, (2005), "Fabrication and optimization of porous silicon substrates for diffusion membrane applications", **J. Electrochem. Soc.**, 152, PP C418.
- [114] L. A. Osminkina, K. A. Gonchar, V. S. Marshov, K. V. Bunkov ,D. V. Petrov, L. A. Golovan, F. Talkenberg, V. A. Sivakov, (2012), "Optical properties of silicon nanowire arrays formed by metal-assisted chemical etching: evidences for light localization effect", **Nanoscale. Res. Lett.**, 7, PP 524.
- [115] V. Lehmann (2002), "**Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Application**", Wiley-VCH.
- [116] N. Geyer, B. Fuhrmann, Z. Huang, J. de Boor, H. S. Leipner, P. Werner, (2012), "Model for the mass transport during metal assisted chemical etching with contiguous metal film as catalysts", **J. Phys. Chem. C**, 116, PP 13446.
- [117] N. Geyer, B. Fuhrmann, H. S. Leipner, P. Werner, (2013), "Ag-mediated charge transport during metal-assisted chemical etching of silicon nanowires", **Appl. Mater. Inter.**, 5, PP 4302.
- [118] H. Chang, K. Y. Lai, Y. A. Dai, H. H. Wang, Ch. A. Lin, J. He, (2011), "Nanowire arrays with controlled structure profiles for maximizing optical collection efficiency", **Energy. Environ. Sci.**, 4, PP 2863.
- [119] J. Y. Jung , H. D. Umb, S. W. Jee , K. T. Park , J. Bang , J. H. Lee, (2013), "Optimal design for antireflective Sinanowire solar cells", **Sol. Energ. Mat. Sol. C.**, 112, PP 84.
- [120] Kh. A. Salman, Kh. Omar, Z. Hassan, (2011), "The effect of etching time of porouse silicon on solar cell performance", **Superlattic. Microst.**, 50, PP 647.
- [121] Kh. Omar, Y. Al-Douri, A. Ramizy, Z. Hassan, (2011), "Stiffness properties of porous silicon nanowires fabricated by electrochemical and laser-induced etching", **Superlattic. Microst.**, 50, PP 119.
- [122] Y-J Hung, S-L Lee, K-Ch Wu, Y Tai, Y-T Pan, (2011), "Antireflective silicon surface with verticalaligned silicon nanowires realized by simple wet chemical etching processes", **Opt. Express.**, 19, PP 15792.
- [123] J. Y. Jung, K. Zhou, H. D. Umb, Zh. Guo,S. W. Jee, K. T. Park, J. H. Lee, (2011), "Effective method to extract optical bandgaps in Si nanowire arrays", **Opt. Lett.**, 36, PP 2677.
- [124] D. E. Aspnes, (1982), "Optical properties of thin films", **Thin Solid Films**, 89, PP 249.

- [١٢٥] C. M. Hessel, J. Wei, D. Reid, H. Fujii, M. C. Downer, B.A. Korgel, (2013), "Raman Spectroscopy of Oxide-Embedded and Ligand-Stabilized Silicon Nanocrystals", **J. Phys. Chem. Lett.**, 3, PP 1089-1093.
- [١٢٦] C. Glynn, O. Lotty, W. McSweeney, J. D. Holmes, C. O'Dwyer, (2011), "Raman Scattering Spectroscopy of Metal-assisted Chemically Etched Rough Si Nanowires", **ECS. Transactions.**, 35, PP 73.
- [١٢٧] S. Piscanec, M. Cantoro, A.C. Ferrari, J.A. Zapien, Y. Lifshitz, S .T. Lee, S. Hofmann, J. Robertson, (2003), "Raman Spectroscopy of Silicon nanowires", **Phys. Rev. B.**, 68, PP 241312.
- [١٢٨] V. Paillard, P. Puech, M. A. Laguna, R. Carles, B. Kohn, F. Huisken, (1999), "Improved One-Phonon Confinement Model for an Accurate Size Determination of Silicon Nanocrystals", **J. Appl. Phys.**, 86, PP 1921.
- [١٢٩] L. Canham, (1990), "Silicon quantum wire array fabricated by electrochemical and chemical dissolution of wafers", **Appl. Phys. Lett.**, 57, PP 1046.
- [١٣٠] A. Najar, A. B. Slimane, M. N. Hedhili, D. Anjum, R. Sougrat, (2012), "Effect of hydrofluoric acid concentration on the evolution of photoluminescence characteristics in porous silicon nanowires prepared by Ag-assisted electroless etching method", **J. Appl. Phys.**, 112, PP 33502.
- [١٣١] G. Ledoux , G. Gong, F. Huisken, O. Guillois, C. Reynaud, (2002), "Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: confirmation of quantum confinement", **Appl. Phys. Lett.**, 80, PP 4834.
- [١٣٢] K. W. Kolasinski, W. Barclay, Y. Sun, M. Aindow, (2015), "The stoichiometry of metal assisted etching of Si in V2O5+HF and HOOH+HF solutions", **Electrochem. Acta.**, 158, PP 219.
- [١٣٣] X. Li, Y. Xiao, Ch. Yan, K. Zhou, S. L. Schweizer, A. Sprafke, J. H. Lee, R. B. Wehrspohn, (2013), "Influence of the mobility of Pt nanoparticles on the anisotropic etching properties of silicon", **ECS. Solid. State. Lett.**, 2, PP P22.
- [١٣٤] L. Canham, (1990), "Silicon quantum wire array fabricated by electrochemical and chemical dissolution of wafers", **Appl. Phys. Lett.**, 57, PP 1046.
- [١٣٥] A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott, (1997), "The structural and luminescence properties of porous silicon", **J. Appl. Phys.**, 82, PP 909.
- [١٣٦] P. Kumar, (2011), "Effect of silicon crystal size on photoluminescence appearance in porous silicon", **ISRN. Nanotechnology**, 2011, PP 16168.
- [١٣٧] H. Tomioko, S. Adachi, (2013), "Optical absorption, photoluminescence, and raman scattering studies on Si nanowire Arrays formed in Ag₂SO₄-HF-H₂O solution", **ECS. solid. state. sci. technol.**, 2, PP 253.
- [١٣٨] I. Leontis, A. Othonos, A. G. Nassiopoulou, (2013), "Structure, morphology and photoluminescence of porous Si nanowires: effect of different chemical treatments", **Nanoscale. Res. Lett.**, 8, PP 383.
- [١٣٩] C. H. Park, S. B. Zhang, S. H. Wei, (2002), "Origin of P type doping difficulty in ZnO: the impurity perspective", **Phys. Rev. B**, 66, PP 073202.

- [140] C. B. Soh, C. B. Tay, S. J. Chua, H. Q. Le, N. S. Ang, J. H. Teng, (2010), "Optimization of hydrothermal growth ZnO nanorods for enhancement of light extraction from GaN blue LEDs", **J. Cryst. Growth**, 312, PP 1848.
- [141] A.C. Mofor, A. Bakin, U. Chejarla, E. Schlenker, A. Elshaer, G. Wagner, (2007), "Fabrication of ZnO nanorod-based p–n heterojunction on SiC substrate ", **Superlattice. microst.**, 42, PP 415.
- [142] A. Wadeasa, S.L. Beegum, S. Raja, O. Nur, M. Willander, (2009), "The demonstration of hybrid n-ZnO nanorod/p-polymer heterojunction light emitting diodes on glass substrates", **Appl. Phys. A.**, 95, PP 807.
- [143] H. L. Lu, Y. Zh. Gu, Y. Zhang, X. Y. Liu, P. F. Wang, Q. Q. Sun, Sh. J. Ding, D. W. Zhang, (2014), "Improved photoelectrical properties of n-ZnO/p-Si heterojunction by inserting an optimized thin Al₂O₃ buffer layer", **Opt. Express.**, 22, PP 22184.
- [144] H. Zhou, G. Fang, L. Yuan, Ch. Wang, X. Yang, H. Huang, C. Zhou, X. Zhao, (2009), "Deep ultraviolet and near infrared photodiode based on n-ZnO / p-silicon nanowire heterojunction fabricated at low temperature", **Appl. Phys. Lett.**, 94, PP 013503.
- [145] Ch. Huang, Y. Yang, J. Chen, Ch. Wang, Y. Chen, L. Hong, Ch. Liu, Ch. Wu, (2010), "p-Si nanowires/SiO₂/n-ZnO heterojunction photodiodes", **Appl. Phys. Lett.**, 97, PP 013503.
- [146] K. H. Kim, K. Utashiro, Y. Abe, M. Kawamura, (2014), "Growth of zinc oxide nanorods using various seed layer annealing temperatures and substrate materials", **International J. electrochem. sci**, 9, PP 2080.
- [147] N. K. Reddy, Q. Ahsanulhaq, J. H. Kim, Y. B. Hahn, (2008), "Well-aligned ZnO nanorods for device applications: Synthesis and characterisation of ZnO nanorods and n-ZnO/p Si heterojunction diodes", **EPL**, 81, PP 38001.
- [148] M. Wang, C. H. Ye, Y. Zhang, G. M. Hua, H. X. Wang, M. G. Kong, L. D. Zhang, (2006), "Synthesis of well-aligned ZnO nanorod arrays with high optical property via a low-temperature solution method", **J. Cryst. Growth**, 291, PP 334.
- [149] Q. Yu, L. Li, H. Li, S. Gao, D. Sang, J. Yuan, P. Zhu, (2011), "Synthesis and properties of boron doped ZnO nanorods on silicon substrate by low-temperature hydrothermal reaction", **Appl. Surf. Sci.**, 257, PP 5984.
- [150] W. K. Tan, K. A. Razak, K. Ibrahim, Z. Lockman, (2011), "Formation of ZnO nanorod arrays on polytetrafluoroethylene (PTFE) via a seeded growth low temperature hydrothermal reaction", **J. Alloys. Compd.**, 509, PP 820.
- [151] S. Xu, Z. Wang, (2011), "One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties", **Nano. Res.**, 4, PP 1013.
- [152] B. D. Cullity, S. R. Stock (2001), "**Elements of X-Ray Diffraction**", third. ed. Prentice Hall.
- [153] U. Ozgur, Ya I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, (2005), **J. Appl. Phys.**, 98, PP 041301.
- [154] K. W. Kolasinski (2002), "**Surface Science Foundations of Catalysis and Nanoscience**", John Wiley & Sons Ltd.
- [155] Md. N. Islam, S. Kumar, (2003), "Influence of surface states on the photoluminescence from silicon nanostructure", **J. Appl. Phys.**, 93, PP 1753.

- [١٥٢] A. V. Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelberg, A. Meijerink, (2000), "The kinetics of the radiative and nonradiative nanocrystalline ZnO particles upon photoexcitation", **J. phys. Chem. B**, 104, PP 1715.
- [١٥٣] D. D. Vvedensky, A. Zangwill, C. N. Luse, M. R. Wilby ,(1993), " Stochastic equations of motion for epitaxial growth, **Phys. Rev. E**, 48, PP 852.
- [١٥٤] A. Escobedo Morales, E. Sanchez Mora, U. Pal, (2007), "Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures", **Revista Mexicana de Fisica**, 53, PP 18-22.
- [١٥٥] R. A. Smith (1978), "**Semiconductors**", second.ed. Cambridge university press.
- [١٥٦] Y. Zhang, J. Xu, B. Lin, Zh. Fu, Sh Zhong, C. Liu, Z. Zhang, (2006), "Fabrication and electrical characterization of nanocrystalline ZnO/Si heterojunctions", **Appl. Surf. Sci.**, 252 ,PP 3449.
- [١٥٧] J. B. Fedison, T. P. Chow, H. Lu, I. B. Bhat, (1998), "Electrical characteristics of magnesium-doped gallium nitride junction diodes", **Appl. Phys. Lett.**, 72, PP 2841.
- [١٥٨] J. D. Ye, S. L. Gu, S. M. Zhu, W. Liu, S. M. Liu, R. Zhang, Y .Shi, Y. D. Zheng, (2006), "Electroluminescent and transport mechanisms of n-ZnO/p-Si heterojunctions", **Appl. Phys. Lett.**, 88, PP 182112.
- [١٥٩] D. K. Schroder (2006), "**semiconductor material and device characterization** ", Third. ed. John Wiley & Sons.
- [١٦٠] A. Kathalingam, J. K. Rhee, (2012), "Fabrication and characterization of solution processed n-ZnO-nanowire/p-Si heterojunction device", **J. Nanosci. Nanotechno.**, 12, PP 6948.
- [١٦١] F. Z. Bedia, A. Bedia, B. Benyoucef, S.Hamzaoui, (2014), "Electrical characterization of n-ZnO/p-Si heterojunction prepared by spray pyrolysis technique", **Phys. Procedia**, 55, PP 61.
- [١٦٢] H. Norde, (1979), **J. Appl. Phys.**, 50, PP 5052.
- [١٦٣] I. Tasçioğlu, W. A. Farooq, R. Turan, S. Altındal, F. Yakuphanoglu (2014), "Charge transport mechanisms and density of interface traps in MnZnO/p-Si diodes", **J. Alloys Compd.**, 590, PP 157-161.
- [١٦٤] S. Dhara, PK. Giri, (2011), "Enhanced UV photosensitivity from rapid thermal annealed vertically aligned ZnO nanowires", **Nanoscale. Res. Lett.**, 6, PP 504.
- [١٦٥] H. I. Abdulgafour, Z. Hassan, N. M. Ahmed, F. K. Yam, (2012), "Comparative study of ultraviolet detectors based on ZnO nanostructures grown on different substrates", **J. Appl. Phys.**, 112, PP 074510.
- [١٦٦] A. Vasudevan, S. Jung, T. Ji, (2012), "On the responsivity of UV detectors based on selectively grown ZnO nanorods", **IEEE. Sens. J.**, 12, PP 1317.
- [١٦٧] Y. W. Heo, D. P. Norton, L. C. Tien, Y. Kwon, B. S. Kang, F. Ren, S. J. Pearton, (2004), **Mater. Sci. Eng.**, R47, PP 1.
- [١٦٨] P. Sharma, K. Sreenivas, K. V. Rao, (2003), "Analysis of ultraviolet photoconductivity in ZnO films prepared by unbalanced magnetron sputtering", **J. Appl. Phys.**, 93, PP 3963.
- [١٦٩] C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh ,D. P. R. Aplin, J. Park, X. Y. Bao, Y. H. Lo, D. Wang, (2007), "ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain", **Nano. Lett.**, 7, PP 1003.

- [174] S. A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, (1998), "Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zincnitrate solution", **J. Appl. Phys.**, 83, PP 2104.

Abstract:

In this thesis, one dimensional silicon and zinc oxide nanostructures were firstly synthesized and characterized. Then, the photoresponsivity of the fabricated heterojunction ultraviolet photodiode was investigated. In the first section, silicon nanowires (SiNWs) were fabricated by the cost effective metal assisted chemical etching method and the effects of metal type and its thickness (gold and silver) and the etching time on the structural and optical properties were studied. The results showed that silicon nanowires fabricated by gold are optically better candidate for optoelectronic applications. In the second section, zinc oxide nanorods (ZnO-NRs) on the glass and silicon substrates were synthesized through hydrothermal method. The effect of seed layer thickness on the structural and optical properties of the synthesized zinc oxide nanorods on the silicon was investigated. Seed layer thickness enhancement caused increase in nanorods length and improvement in crystal structures. Also by creating suitable ohmic contacts, the effect of seed layer thickness on the electrical properties of nanorods under dark condition and photoresponsivity of the fabricated device under UV illumination was investigated. Electrical characterization showed photoresponsivity enhancement as the seed layer thickness increased. In the third section, zinc oxide nanorods were synthesized on the silicon nanowires with different length and heterojunction photodiode (n-ZnO-NRs/p-SiNWs) was fabricated. Electrical characterization under dark condition showed that output current was increased by the Silicon nanowires length increment. Finally, the photoresponsivity of the fabricated heterojunction photodiode with different length under UV illumination was evaluated. The results showed that silicon nanowires length increment caused the photoresponsivity of the samples to be decreased in the reverse bias.

Keywords: Silicon nanowire, Zinc oxide nanorods, Structural and optical characterization, Electrical characterization in dark and under dark UV illumination



Shahrood University of Technology
Faculty of Physics

**Experimental investigation on the semiconductor
micro/nanowire structures (Si, ZnO) for optoelectronic
application**

Maryam alsadat Lajvardi

Supervisors:

Dr. Hosein Eshghi

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

Advisors:

Dr. Morteza Izadifard

Dr. Iraj Hadi

Feb. 2016