





دانشکده: فیزیک

گروه: فیزیک حالت جامد

حسگر گازی بر پایه سیلیکون متخلخل

نگارش:

نازلی توکلی رودی

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیر ۱۳۹۰

تقدیم به

پدرم به خاطر مهر و محبت‌ها، حمایت‌ها و دعا‌هایش، به تندیس شکوه و ایثار زندگیم، مادر مهربانم که برای سربلندیم کوشش بی حد و حصر کرد و به گل زندگیم، همسر فداکارم، که در تمام لحظات، وجود گرم امید بخشش را در کنارم احساس کردم.

تشکر و قدردانی

پروردگار بی همتا را سپاسگذارم که در لحظه لحظه زندگیم نور یاری او روشنی بخش زندگیم و دستان توانگرش در همه حال نگه دار وجودم بوده است. اکنون که در سایه الطاف بی کرانش این مرحله از تحصیل را به پایان می رسانم، بر خود وظیفه می دانم از زحمات استاد فرزانه و ارجمندم جناب آقای دکتر حسین عشقی که همواره از شخصیت والای ایشان درسها آموخته ام صمیمانه تشکر نمایم؛ که موفقیت در این عرصه را مدیون زحمات، حمایتها و پیگیریهای دلسوزانه ایشان می دانم. همچنین از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر عبداللّهی پور و جناب آقای دکتر رحمانی که زحمت داوری این پایان نامه را تقبل نموده اند صمیمانه تشکر می نمایم.

همچنین از آقایان مسکنی، بی آرام و حفیظی و خانم مهدیزاده که تجربیات مفید خود را در اختیارم قرار دادند کمال تشکر را دارم.

تعهد نامه

اینجانب نازلی توکلی رودی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد فیزیک - حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **حسگر گازی بر پایه سیلیکون متخلخل** تحت راهنمایی دکتر حسین عشقی 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 درج در پایان نامه تا کنون 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 بدست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تاثیر گذار 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 بافتهای 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 افزارها و تجهیزات ساخته شده) 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

امروزه حسگرهای گازی مبتنی بر سیلیکون متخلخل مورد توجه زیادی قرار گرفته اند. از مهمترین مزیت های این قطعات در مقایسه با حسگرهای اکسید های فلزی آن است که می توانند با بهره نسبتا بالا در دمای اتاق کار کنند.

هدف ما در این تحقیق تجربی ساخت و مشخصه یابی حسگرهای گازی بر پایه سیلیکون متخلخل می باشد که بر اساس تغییرات مشخصه الکتریکی جریان-ولتاژ در دمای اتاق کار می کند. نمونه های ما در این تحقیق به روش الکتروشیمیایی و بر روی ویفر سیلیکون بلورین (۱۰۰) نوع p ساخته شده و سازوکار جذب گازهای مختلف از جمله دی اکسید کربن و نیز گازهای آلی همچون استون، متانول و اتانول مورد بررسی قرار گرفته اند. در این مورد پارامترهای گوناگون شامل غلظت اسید (HF) در محلول، چگالی جریان اعمال شده و زمان آنودیزاسیون بر میزان تخلخل سطح نمونه ها مطالعه شده است. در این تحقیق از مشخصه یابی های وابسته به تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی (SEM) و طیف سنجی فوتولومینسانس (PL) به عنوان ابزاری برای مقایسه مورفولوژی سطح و میزان نسبی تخلخل در نمونه ها استفاده کرده ایم.

نتایج تجربی ما حاکی از آن است که میزان تخلخل سطحی نقشی کلیدی در حسگری نمونه ها داشته که بایستی با تغییر در پارامترهای رشد به شرایط بهینه دست یافت.

کلمات کلیدی: حسگر گازی، سیلیکون متخلخل، گاز دی اکسید کربن، گازهای آلی

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱. نازلی توکلی رودی، حسین عشقی، (۱۳۸۹) « تاثیر زمان آنودیازاسیون و غلظت الکترولیت بر

حسگری گاز CO_2 بوسیله سیلیکون متخلخل » دهمین کنفرانس ماده چگال / انجمن فیزیک

/ایران، دانشگاه شیراز.

فصل اول: سیلیکون متخلخل و تکنیکهای مشخصه یابی

۱-۱	مقدمه	۲
۲-۱	روشهای ساخت سیلیکون متخلخل	۳
۱-۲-۱	روش خوردگی شیمیایی	۳
۲-۲-۱	روش خوردگی الکترو شیمیایی	۴
۳-۱	سازوکار خوردگی سیلیکون و عوامل موثر در آن	۶
۱-۳-۱	اثر راستای بلوری در تخلخل	۸
۲-۳-۱	تاثیر نوع (N و یا P) و میزان آلائیدگی سیلیکون در سازوکار خوردگی	۹
۴-۱	پارامترهای موثر در میزان تخلخل	۹
۵-۱	کاربردهای سیلیکون متخلخل	۱۱
۶-۱	تکنیکهای مشخصه یابی میزان تخلخل سطحی	۱۱
۱-۶-۱	بررسی ریخت شناسی سطح با استفاده از تصاویر SEM	۱۲
۲-۶-۱	مشخصه الکتریکی جریان-ولتاژ	۱۳
۳-۶-۱	مشخصه نور گسیلی PL	۱۴

فصل دوم: حسگر گازی بر پایه سیلیکون متخلخل

۱-۲	مقدمه	۱۷
-----	-------	----

- ۲-۲ حسگرهای گازی مبتنی بر اکسیدهای فلزی..... ۲۰
- ۳-۲ حسگرهای گازی مبتنی بر سیلیکون متخلخل..... ۲۰
- ۴-۲ اساس عملکرد حسگری گازها در نمونه های سیلیکون متخلخل..... ۲۱
- ۱-۴-۲ عوامل موثر در تغییر رسانایی سیلیکون متخلخل..... ۲۲
- ۱-۱-۴-۲ میزان تخلخل نمونه های سیلیکون متخلخل..... ۲۲
- ۲-۱-۴-۲ گشتاور دو قطبی مولکولهای گاز..... ۲۴
- ۳-۱-۴-۲ خاصیت اکسید کنندگی / احیا کنندگی گاز..... ۲۵
- ۲-۴-۲ خاصیت بهگزینی گازهای آلی (نظریه جنبشی گازها)..... ۲۶
- ۳-۴-۲ مشخصه I-V حسگرهای گازی مبتنی بر سیلیکون متخلخل..... ۲۸
- ۱-۳-۴-۲ آشنایی با ساختار نواری در اتصالات نیمرسانا - عایق - فلز (MIS)..... ۲۹
- ۲-۳-۴-۲ مشخصه I-V در فصل مشترک رسانا - سیلیکون متخلخل..... ۳۱

فصل سوم: مراحل آزمایشگاهی ساخت سیلیکون متخلخل و سامانه حسگری

- ۱-۳ مقدمه..... ۳۳
- ۲-۳ معرفی دستگاههای مورد استفاده در تهیه نمونه ها و مشخصه یابی آنها..... ۳۳
- ۱-۲-۳ دستگاه تبخیر حرارتی..... ۳۳
- ۲-۲-۳ دستگاه ساخت سیلیکون متخلخل..... ۳۵
- ۳-۲-۳ دستگاه مشخصه یابی I-V نمونه ها..... ۳۶
- ۴-۲-۳ دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)..... ۳۷

- ۳-۲-۵ دستگاه فوتولومینسانس (PL) ۳۹
- ۳-۳ ایجاد اتصال در قسمت پشتی نمونه ۴۱
- ۳-۴ تمیز کاری سطح نمونه ۴۳
- ۳-۵ پارامترهای به کار گرفته شده در متخلخل سازی سطح نمونه ها به روش آنودیزاسیون ۴۳
- ۳-۶ خشک کردن ۴۴
- ۳-۷ ایجاد اتصال در قسمت رویی نمونه ۴۵
- ۳-۸ تعیین غلظت گازهای معدنی (CO_2) در محفظه ۴۵
- ۳-۹ تعیین غلظت گازهای آلی (اتانول، متانول و استون) در محفظه ۴۶

فصل چهارم: مشخصه یابی های فیزیکی و نتایج

- ۴-۱ مقدمه ۴۸
- ۴-۲ مشخصه I-V نمونه ها در معرض هوا ۴۸
- ۴-۳ مشخصه PL نمونه ها ۴۹
- ۴-۴ بررسی تاثیر زمان آنودیزاسیون بر حسگری نمونه ها ۵۰
- ۴-۴-۱ حسگری نمونه ها در یک تراکم ثابت گاز CO_2 ۵۱
- ۴-۴-۲ حسگری نمونه ها در تراکمهای مختلف گاز CO_2 ۵۴
- ۴-۴-۳ حسگری نمونه ها در حضور گازهای آلی (استون، اتانول و متانول) ۵۴
- ۴-۵ بررسی تاثیر غلظت محلول الکترولیت بر حسگری نمونه ها ۵۶
- ۴-۵-۱ حسگری نمونه ها در یک تراکم ثابت گاز CO_2 ۵۷

۵۹ ۲-۵-۴ حسگری نمونه ها در تراکمهای مختلف گاز CO_2

۶۰ ۶-۴ بررسی تاثیر جریان آنودیزاسیون بر حسگری نمونه ها

۶۱ ۱-۶-۴ حسگری نمونه ها در یک تراکم ثابت گاز CO_2

۶۲ ۲-۶-۴ حسگری نمونه ها در تراکمهای مختلف گاز CO_2

۶۳ نتیجه گیری

۶۴ مراجع

شکل	صفحه
شکل ۱-۱: سلول الکتروشیمیایی نوع اول.....	۴
شکل ۲-۱: سلول الکتروشیمیایی نوع دوم.....	۵
شکل ۳-۱: سلول الکتروشیمیایی نوع سوم.....	۶
شکل ۴-۱: پیوندهای سطحی نشان داده شده در سه راستای بلوری مختلف.....	۸
شکل ۵-۱: نمودار وابستگی تخلخل به چگالی جریان و غلظت HF.....	۱۰
شکل ۶-۱: تاثیر زمان آنودیازاسیون بر روی میزان تخلخل.....	۱۱
شکل ۷-۱: (A) سیلیکون متخلخل با تخلخل ۵۰٪ و (B) با تخلخل ۸۰٪.....	۱۳
شکل ۸-۱: مشخصه I-V نمونه های سیلیکون متخلخل.....	۱۳
شکل ۹-۱: طرح شماتیک یک چاه کوانتومی.....	۱۴
شکل ۱۰-۱: طیف نرمالیزه PL از سه نمونه سیلیکون متخلخل A. ۵۰٪ B. ۶۰٪ C. ۸۰٪.....	۱۵
شکل ۱-۲: توزیع بار در اطراف حفره ها در سیلیکون نوع P.....	۲۳
شکل ۲-۲: رابطه تغییرات جریان الکتریکی از نمونه ها با تکانه دو قطبی عناصر ذکر شده در جدول.....	۲۵
شکل ۳-۲: منحنی I-V در حسگر سیلیکونی در معرض (A) گاز CO ₂ و (B) گاز H ₂	۲۶
شکل ۴-۲: نمایش مکانیسم حسگری بخارات آلی.....	۲۸
شکل ۵-۲: تصویری شماتیک از اتصال دیودی جهت اندازه گیری مشخصه I-V قطعه.....	۲۹
AU/PS/SI/AL.....	۲۹

- شکل ۲-۶: ساختار نواری دیود MIS در شرایط اعمال ولتاژ منفی و پدید آمدن حالت انبارش ۲۹
- شکل ۲-۷: ساختار نواری دیود MIS در شرایط اعمال ولتاژ مثبت کوچک ۳۰
- شکل ۲-۸: ساختار نواری دیود MIS در شرایط اعمال ولتاژهای مثبت خیلی بزرگ و پدید آمدن حالت وارونی ۳۰
- شکل ۲-۹: دیاگرام نوار انرژی دیود MIS در ولتاژ صفر ۳۱
- شکل ۳-۱: سمت راست تصویر شماتیک از دستگاه تبخیر حرارتی در خلا و سمت چپ دستگاه مورد استفاده در آزمایشگاه ۳۴
- شکل ۳-۲: نمایی شماتیک از سلول آندیزاسیون مورد استفاده ما در آزمایشگاه ۳۶
- شکل ۳-۳: سامانه اندازه گیری جریان - ولتاژ مورد استفاده ما در آزمایشگاه ۳۷
- شکل ۳-۴: (A) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی در آزمایشگاه دانشگاه تهران (B) طرح شماتیکی از آن ۳۸
- شکل ۳-۵: طرح شماتیکی از فرایند فوتولومینسانس (PL) ۴۰
- شکل ۳-۶: (A) طرحی شماتیک از دستگاه PL، (B) تصویر دستگاه مورد استفاده در دانشگاه صنعتی شریف ۴۰
- شکل ۳-۷: مدار الکتریکی برای بررسی اهمی بودن تماس آلومینیوم با ویفر سیلیکون ۴۲
- شکل ۳-۸: نمودارهای مشخصه I-V اتصال آلومینیوم روی سیلیکون ۴۲
- شکل ۳-۹: تصویر شماتیک اتصال الکتریکی با طرح اتصال ساندویچی ۴۵
- شکل ۴-۱: مشخصه I-V سیلیکون بدون تخلخل (SI) و متخلخل (S1 الی S4). به جدول ۲-۳ مراجعه شود ۴۹

- شکل ۴-۲: نمودار نورتابی نمونه های سیلیکون متخلخل ۵۰
- شکل ۴-۳: تصاویر SEM مربوط به نمونه های: (الف) S1 و (ب) S2 ۵۱
- شکل ۴-۴: مشخصه I-V نمونه های S1 و S2 در هوا و حضور گاز CO₂ به مقدار ۱۲۰۰ PPM
تصویر ضمیمه تغییر داده های جریان-ولتاژ نمونه ها را در محدوده صفر تا ۰/۴ ولت نشان می دهد
..... ۵۲
- شکل ۴-۵: تصویر شماتیک از لایه های نواری قطعه در حضور گاز ۵۳
- شکل ۴-۶: حساسیت نمونه های S1 و S2 در حسگری گاز CO₂ ۵۳
- شکل ۴-۷: حساسیت نمونه های S1 و S2 در تراکمهای مختلف گاز CO₂ در ولتاژ ثابت ۱/۵ ولت.
..... ۵۴
- شکل ۴-۸: مشخصه I-V نمونه S1 در حضور گازهای اتانول، متانول و استون ۵۵
- شکل ۴-۹: مشخصه I-V نمونه S2 در برابر استون و اتانول و متانول. ۵۶
- شکل ۴-۱۰: تصاویر SEM، (الف). نمونه S2 و (ب). نمونه S3 ۵۷
- شکل ۴-۱۱: مشخصه I-V نمونه های S2 و S3 در معرض هوا و گاز دی اکسید کربن به میزان
۱۲۰۰ PPM تصویر ضمیمه تغییر داده های جریان-ولتاژ نمونه ها را در محدوده صفر تا ۰/۴ ولت
نشان می دهد ۵۸
- شکل ۴-۱۲: حساسیت نمونه های S2 و S3 به گاز CO₂ ۵۹
- شکل ۴-۱۳: حساسیت نمونه های S2 و S3 بر حسب تابعی از تراکمهای مختلف گاز CO₂ ۵۹
- شکل ۴-۱۴: تصاویر SEM (الف) نمونه S1 و (ب) نمونه S4 ۶۰

شکل ۴-۱۵: نمودار I-V نمونه های S1 و S4 در معرض هوا و گاز CO₂ به میزان ۱۲۰۰PPM

تصویر ضمیمه تغییر داده های جریان-ولتاژ نمونه ها را در محدوده صفر تا ۰/۴ ولت نشان می دهد

۶۱.....

شکل ۴-۱۶: نمودار حساسیت نمونه های S1 و S4.....

شکل ۴-۱۷: حساسیت نمونه های S1 و S4 در معرض غلظتهای مختلف گاز CO₂.....

فهرست جداول

صفحه	جدول
جدول ۱-۲: تغییر رسانایی الکتریکی سیلیکون متخلخل در حضور گازهای اکسید کننده و احیا کننده	۲۱
جدول ۲-۲: گشتاور دو قطبی ۱۴ ترکیب گاز آلی	۲۴
جدول ۳-۲: مشخصه های فیزیکی و شیمیایی گازهای متانول، اتانول و استون	۲۷
جدول ۱-۳: ضخامت و دمای باز پخت لایه آلومینیوم در اتصال پستی ویفر SI، به منظور دستیابی به	یک اتصال اهمی کم مقاومت
جدول ۲-۳: شرایط ساخت نمونه های سیلیکون متخلخل	۴۴

فصل اول

سیلیکون متخلخل و تکنیکهای مشخصه یابی

۱-۱ مقدمه

در این بخش به بررسی روشهای ساخت سیلیکون متخلخل^۱ و عوامل موثر در میزان تخلخل نمونه ها می پردازیم.

ساده ترین توصیفی که برای سیلیکون متخلخل می توان عنوان کرد آن است که سطح سیلیکون پس از تخلخل شامل شبکه ای از نواحی برجسته سیلیکونی با ابعاد میکرومتری و نانومتری است که اطرافش را فضای خالی احاطه کرده است. لایه سیلیکون متخلخل غالباً به روش الکتروشیمیایی روی سطح ویفر سیلیکون با الکترولیتی حاوی اسید فلوئوریک تشکیل می شود. سیلیکون متخلخل در سال ۱۹۵۶ توسط اوهرل در ضمن مطالعه روی روشهای پولیش الکتریکی سیلیکون کشف شد [۱]. به دنبال این کشف تلاش زیادی برای شناخت جنبه های مختلف این ماده از جمله رابطه بین شرایط ساخت و خواص الکترونیکی و ساختاری آغاز گردید. چند سال بعد تورنر موفق به ساخت اولین لایه سیلیکون متخلخل شد [۲]. با توجه به گزارش بران [۳]، تیونیس (۱۹۷۰) با بهره گیری از روش تصویر برداری SEM^۲ نشان داد که لایه های متخلخل متشکل از کانالهایی (حفره ها و منافذ) است که به طور موضعی و ترجیحاً در امتداد محور بلوری در زیر لایه نفوذ می کنند. بیکن (۱۹۶۵) با طیف سنجی جذب در ناحیه فرو سرخ (IR) نشان داد که بسته به شرایط تهیه نمونه ترکیبات گوناگونی از اتمهای هیدروژن و اکسیژن روی سطح سیلیکون متخلخل می تواند وجود داشته باشد. واتانابه (۱۹۷۵) با توجه به سطح زیاد سیلیکون متخلخل، از سیلیکون متخلخل اکسید شده به عنوان عایق دی الکتریک در مدارهای تجمعی استفاده کرد. پیکرینگ (۱۹۸۴) [۴] برای نخستین بار موفق به مشاهده فوتولومینسانس این ماده در دمای $4/2^{\circ} K$ شد، ولی از آنجا که این دما بسیار پائین بود چندان مورد توجه قرار نگرفت. لمان و گوسل (۱۹۹۱) با اندازه گیری عبور اپتیکی، بزرگی گاف انرژی سیلیکون

^۱ Porous silicon

^۲ Scanning electron Microscope

متخلخل را بزرگتر از $1/7 \text{ eV}$ تخمین زدند و پدیده محدودیت کوانتومی مربوط به دیواره های باریک سیلیکونی را علت بزرگی گاف انرژی در سیلیکون دانستند [۳].

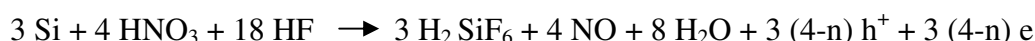
با وجود پیشرفتهای زیادی که در زمینه ساخت و کاربردهای سیلیکون متخلخل صورت گرفته است، هنوز جنبه های ناشناخته ای از این ماده وجود دارد که به ساختار نامنظم آن مربوط می شود. از جمله این موارد می توان به مستقیم یا غیر مستقیم بودن گاف نواری سیلیکون متخلخل اشاره نمود [۵ و ۶].

۱-۲ روشهای ساخت سیلیکون متخلخل

۱-۲-۱ روش خوردگی شیمیایی

یک روش ساده جهت تهیه لایه ی متخلخل بر روی ویفر سیلیکون فرو بردن آن در محلول $\text{HF:HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ می باشد. تشکیل این لایه به واسطه خوردگی Si در محلولهای $\text{NaNO}_2:\text{HF}$ و $\text{CrO}_3:\text{HF}$ نیز ساختاری مشابه با خوردگی آنودی سیلیکون را بدست می دهد [۷]. این روش به دو دلیل مورد توجه قرار گرفته است: (۱) سادگی و فراوان بودن مواد خورنده آن (اسید نیتریک رقیق و اسید فلوئوریک)؛ (۲) امکان تهیه لایه ای از سیلیکون متخلخل با ضخامت بسیار کم (در حدود $25\text{\AA}$). لازم به توجه است که در این روش بدلیل اینکه گاز هیدروژن ساطع شده در حین خوردگی و واکنش با Si در سطح ویفر باقی می ماند، تخلخل و همچنین عمق خلل و فرجهای ایجاد شده غیر یکنواخت هستند.

واکنش شیمیایی پیشنهادی برای حل سیلیکون در روش خوردگی شیمیایی به شکل زیر نشان داده می شود [۸]:

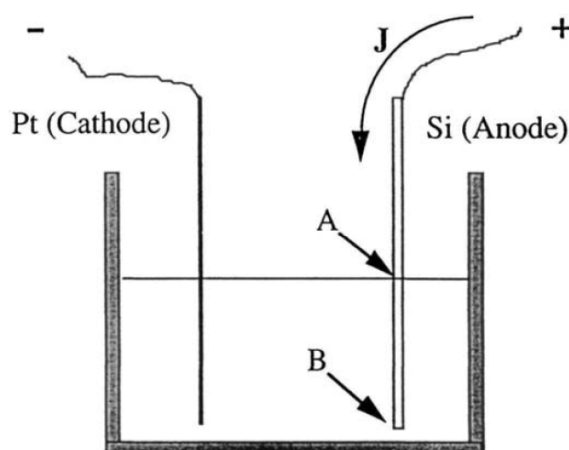


۲-۲-۱ روش خوردگی الکتروشیمیایی

با استفاده از روش الکتروشیمیایی به کمک محلول الکتrolیتی حاوی اسید فلوئوریک می توان تحت شرایط خاص شبکه ای از حفره ها (منافذ) را روی سطح ویفر سیلیکون پدید آورد. مزیت این روش نسبت به روش شیمیایی آن است که می توان با کنترل عواملی چون چگالی جریان آنودی نمونه هایی با خصوصیات تخلخلی دلخواه بدست آورد. در به کارگیری این روش می توان از سلولهای متفاوتی استفاده کرد. این سلولها را به سلولهای نوع ۱ و ۲ و ۳ تقسیم بندی می کنند [۹]، [۱۰]:

(الف) سلولهای الکتروشیمیایی نوع اول:

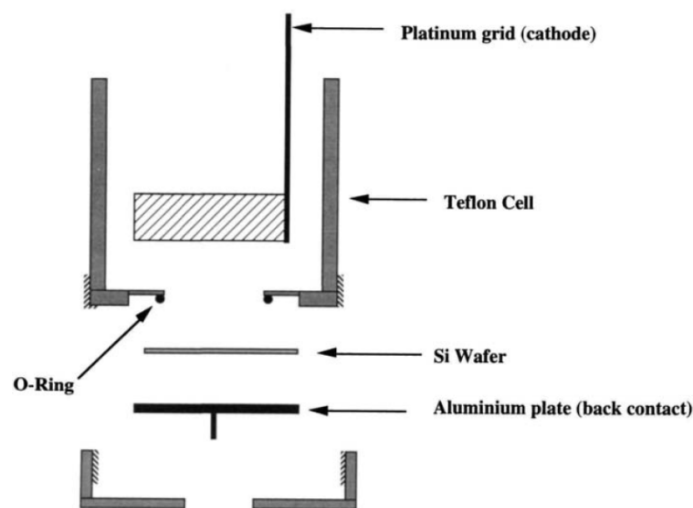
در این نوع سلولها (شکل (۱-۱))، ویفر سیلیکونی به عنوان قطب مثبت (آند) و صفحه پلاتینی (یا هر فلز مقاوم در برابر HF) به عنوان قطب منفی (کاتد) مورد استفاده قرار می گیرد. بدنه محفظه سلول غالباً از جنس پلیمرهای مقاوم در برابر HF، مانند تفلون انتخاب می شود. مهمترین مزیت این سلولها سادگی آنهاست، اما اشکال این روش عدم دسترسی به لایه ای با تخلخل یکنواخت است. این ناهمگنی عمدتاً به افت پتانسیل عرضی در قطبین بر می گردد. رفتار پتانسیل در عرض ویفر چگالی جریانهای موضعی متفاوتی را ایجاد کرده و این موضوع سبب ضخامت ها و تخلخل های متفاوتی در سطح می شود.



شکل ۱-۱. سلول الکتروشیمیایی نوع اول [۱۰]

(ب) سلولهای الکتروشیمیایی نوع دوم:

با توجه به شکل (۲-۱)، در این نوع سلول ها از یک اتصال فلزی در قسمت پشت ویفر سیلیکون برای دستیابی به یک سطح هم پتانسیل استفاده می شود. انجام این عمل برای ویفرهای سیلیکونی با مقاومت پایین (نوعاً کمتر از چند $m\Omega \cdot cm$) چندان مفید نبوده لکن در ویفرهای سیلیکونی با مقاومت بالا (در محدوده چند $\Omega \cdot cm$) می تواند کاربرد داشته باشد. درباره نحوه قراردعی این اتصال فلزی که مورد استفاده ما نیز قرار گرفته است در فصل سوم به طور مفصل تر توضیح داده شده است. از مزایای این سلول ها، یکنواختی تخلخل در سطح ویفر Si است.



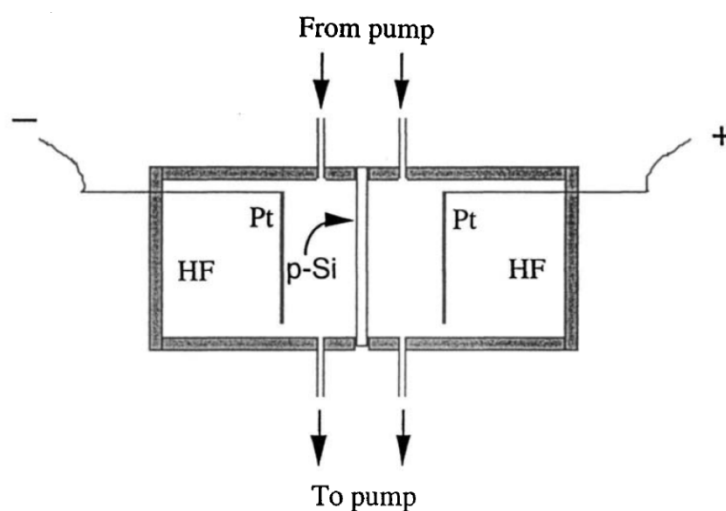
شکل ۲-۱. سلول الکتروشیمیایی نوع دوم، اجزا سلول برای وضوح مناسبتر با فاصله نمایش داده شده است [۱۰].

(ج) سلول های الکتروشیمیایی نوع سوم:

در این نوع سلول ها موسوم به سلول سری دو مخزنی، اتصال پشتی از طریق یک محلول الکترولیت بر قرار می شود. شکل (۳-۱) طرح ساده ای از این سلول را نشان می دهد. در هر کدام از مخزنها الکترودهای پلاتینی در محلول غوطه ور بوده و ویفر Si دو محفظه را از هم جدا می کند. در این روش، محلول الکترولیت توسط یک پمپ همواره در حال گردش است. این عمل سبب حذف

حبابهای تولید شده در هنگام واکنش آندی و جلوگیری از تمرکز موضعی مولکولهای فعال خوردگی، همچون HF، می شود.

در این سلولها یکنواختی لایه ها به تقارن و بزرگی صفحات پلاتینی به عنوان کاتد و آند بستگی داشته و شارش جریان از یک نیم سلول به دیگری از طریق ویفر سیلیکون صورت می گیرد. طرف پشتی ویفر (سمت راست در شکل) نقش کاتد ثانویه و طرف رویی (که PS روی آن تشکیل می شود) نقش آند ثانویه را بازی می کند.

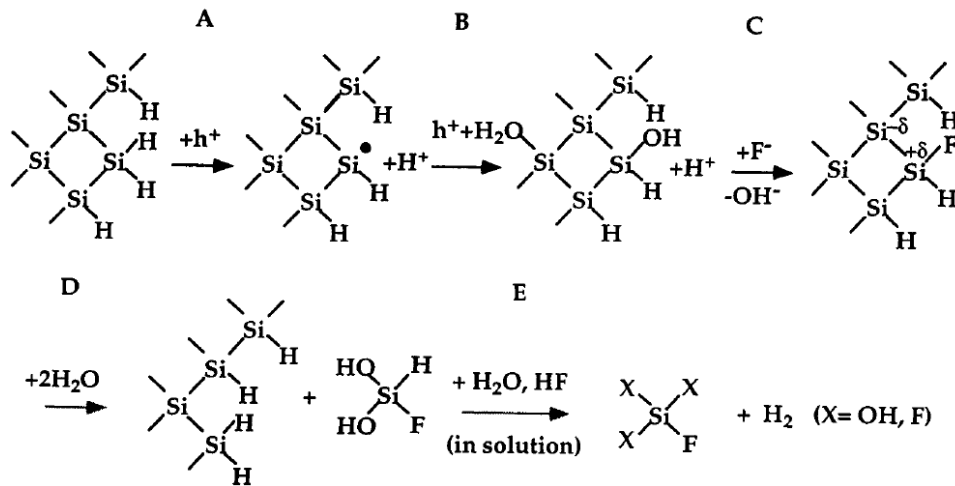


شکل ۱-۳. سلول الکتروشیمیایی نوع سوم [۱۰]

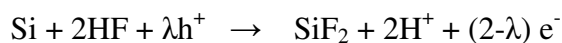
۱-۳ ساز و کار خوردگی سیلیکون و عوامل موثر در آن

مکانیزم دقیق خوردگی به روش الکتروشیمیایی هنوز واضح نیست و فرآیندهای مختلفی در این مورد مطرح شده است. سیلیکون در حالت کپه ای دارای ساختار شبکه ای الماس گونه است و از آنجا که سیلیکون یک عنصر چهار ظرفیتی است، اتمها روی سطح سیلیکون بسته به نوع برش بلوری سطح می توانند دارای یک یا دو پیوند کووالانسی جفت نشده باشند. سیلیکون به تنهایی با اسید HF واکنشی که منجر به خوردگی آن گردد، انجام نمی دهد. برای انجام واکنش نیاز به حفره های الکتریکی است که برای ایجاد آنها یا از جریان الکتریکی استفاده می نمایند یا در محلول از یک ماده

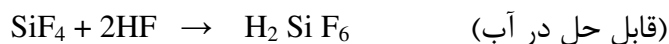
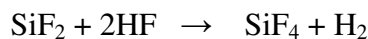
اکسید کننده مانند HNO_3 استفاده می کنند که در روش خوردگی شیمیایی (بخش ۱-۳-۱) به آن اشاره شد. مدل واکنش سیلیکون با محلول الکترولیت را می توان به صورت زیر نمایش داد [۱۰]:



روابط شیمیایی مربوط به واکنشهای شیمیایی فوق را می توان به صورت زیر بیان کرد [۱۱]:



در این واکنش e^- و h^+ الکترون و حفره تبدلی هستند و λ تعداد بارهای تبدلی در واکنش اول است.



از واکنشهای بالا می توان به دو نکته زیر پی برد:

الف) برای خوردگی سیلیکون به اسید HF و حفره نیاز است.

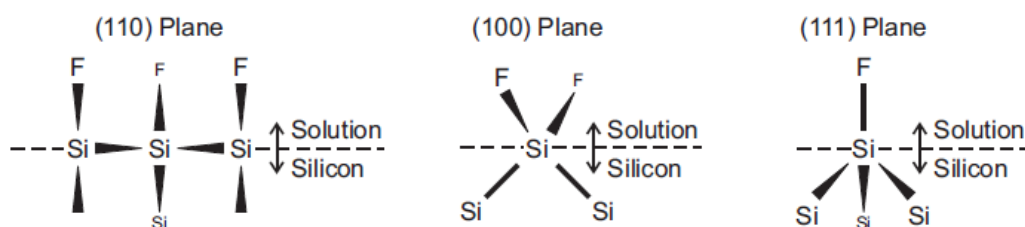
ب) در هنگام این انحلال شیمیایی هیدروژن آزاد می شود.

اگر تنها HF به عنوان الکترولیت جهت تشکیل PS به کار رود چسبندگی حبابهای هیدروژن به سطح، ناهمگنی عرضی و عمقی ایجاد می کند. با اضافه نمودن اتانول به محلول HF ، می توان بر این مشکل غلبه نمود. برای حذف موثر حبابها، غلظت اتانول نبایستی از ۱۵ در صد کمتر باشد. از اتانول به عنوان تر کننده یکنواخت سطحی نیز نام برده می شود [۹]. از طرفی محلول HF شامل اتانول به واسطه قابلیت تر سازی و پدیده موئینگی کاملاً درون کانالها (حفره ها) نفوذ می کند و فصل مشترک همواری بین Si و PS ایجاد می کند و ضخامت یکنواختی از PS را نتیجه می دهد. این در حالی است

که در نمونه هایی که تنها با محلول HF ساخته می شوند این فصل مشترک زیر و ناهموار است. این مسئله را با آزمایش ساده ای می توان تجربه نمود، هر گاه قطره ای اتانول روی سطح لایه PS بریزیم قطره ها به درون حفره ها تراوش کرده و از لایه عبور می کنند، در حالیکه یک قطره آب (یا هر محلول آبی خالص) حتی تا مدت زمان طولانی همچنان روی سطح باقی می ماند.

۱-۳-۱ اثر راستای بلوری در تخلخل

علم فیزیک مواد نیمرسانا حاکی از آن است که برخی خصوصیات مواد نیمرسانا تابع جهت گیری بلوری آن ماده است. یکی از این موارد تعداد پیوندهای شیمیایی سطحی است. در داخل یک بلور کامل تمامی پیوندهای اتمی کامل بوده، لکن اتمهای واقع در سطح نمونه دارای تعدادی پیوند انجام نشده هستند. تعداد این پیوندها در واحد سطح در راستاهای بلوری مختلف با یکدیگر متفاوت است (شکل ۱-۴). همین امر می تواند منشا اختلاف در سرعت خوردگی در راستاهای مختلف ویفر سیلیکون بلورین باشد. در یک ویفر سیلیکونی از تمامی صفحات بلوری ممکن تنها صفحه (۱۰۰) شامل دو پیوند متقارن سیلیکونی است که با اتمها (مولکولهای) محلول الکترولیت در تماس بوده و در نتیجه سرعت خوردگی در این راستای بلوری بسیار بیشتر از سایر راستاها می باشد [۱۲]. لمان و همکاران [۱۳] با کمک تصاویر TEM و پراش الکترونی نشان داده اند که در جهت (۱۰۰) خوردگی محتملتر از سایر جهات بلوری در نمونه های سیلیکون نوع n و p می باشد. همچنین آنها پیشنهاد دادند که سطح سیلیکون بطور پیوسته دچار تغییر در پوشیدگی هیدروژنی و فلوئوریدی می شود.



شکل ۱-۴. پیوندهای سطحی نشان داده شده در سه راستای بلوری مختلف [۱۲]

۱-۳-۲ تاثیر نوع (n یا p) و میزان آلایندگی سیلیکون در سازوکار خوردگی

همان طور که گفته شد شرط پیوند یونهای F^- با سطح سیلیکون حضور حفره های الکتریکی در سطح نمونه است. از طرفی می دانیم در سطح مشترک نیمرساناها با فلزات و یا به طور کلی یک نیمرسانا با هر محیطی که حاوی حامل بار آزاد باشد (همچون الکترولیت ها که یونهای موجود در آن نقش حامل های بار را دارند) یک سد شاتکی ایجاد می شود. هر قدر میزان آلایندگی سیلیکون بیشتر باشد (مثلاً در حالت n^+ یا p^+) پهنای ناحیه تهی کمتر بوده و احتمال تونل زنی حاملها از دو طرف سد بیشتر می شود.

در روش خوردگی الکتروشیمیایی در صورتی که در اتصال بین نیمرسانای نوع n و یا p با الکترولیت، نیمرسانا به آند وصل شود، در ناحیه سطح مشترک نیمرسانا با الکترولیت خمش نوار انرژی باعث انباشت حفره های الکتریکی می شود و لذا امکان انجام واکنش خوردگی توسط HF افزایش می یابد. حفره های الکتریکی مورد نظر در سیلیکون نوع p با آلایندگی متوسط تقریباً به اندازه ای هستند که ایجاد تخلخل را به راحتی ممکن می سازند. اما در سیلیکون نوع n می بایستی به روشهای دیگر کمبود حفره های الکتریکی را جبران کرد. این عمل یا از طریق نور دهی سطح نمونه و یا با افزایش میدان الکتریکی تا بالاتر از حد شکست امکان پذیر است. در روش اول انرژی فوتونهای نور منجر به تولید زوج الکترون- حفره شده و در نتیجه تعداد حاملهای اقلیت را افزایش می دهد و در روش دوم، امکان تونل زنی حاملهای اقلیت به ناحیه سطح مشترک فراهم می شود.

۱-۴ پارامترهای موثر در میزان تخلخل

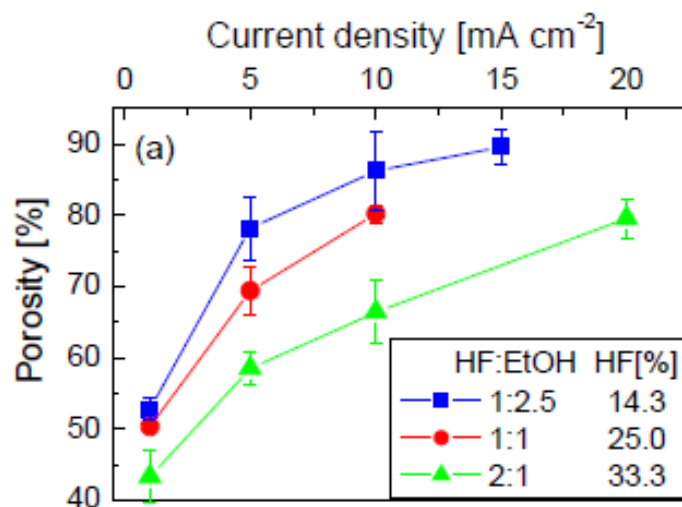
قبل از بررسی تاثیر پارامترهای آنودیزاسیون در شکل گیری سیلیکون متخلخل، به معرفی کمیت تخلخل می پردازیم. تخلخل به صورت جزئی از فضای خالی در سیلیکون متخلخل تعریف می شود که می توان آن را با اندازه گیری جرمی توسط رابطه (۱-۱) محاسبه کرد:

$$p = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_3)} \quad (1-1)$$

در این رابطه m_1 جرم نمونه قبل از آنودیزاسیون، m_2 جرم پس از آنودیزاسیون و m_3 جرم نمونه باقیمانده پس از حل لایه متخلخل با محلول 0.3M KOH می باشد [۱۴].

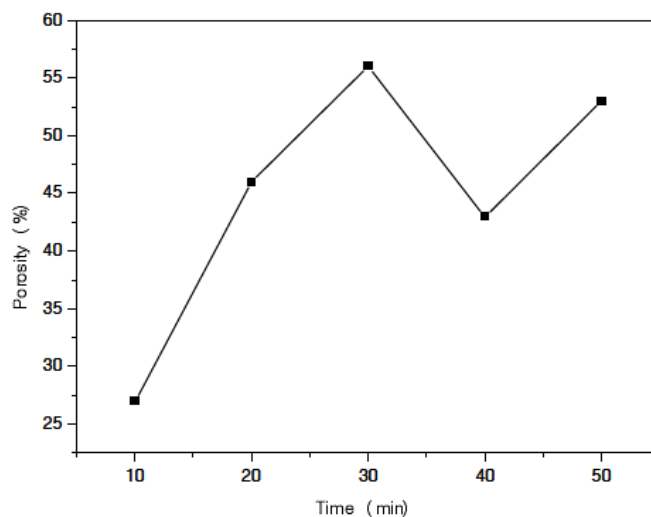
تمام ویژگیهای سیلیکون متخلخل از قبیل تخلخل، عمق و قطر حفره ها و ریز ساختارها به شرایط آنودیزاسیون بستگی دارد. برخی از این شرایط شامل چگالی جریان، زمان آنودیزاسیون و غلظت HF می باشد.

در شکل ۵-۱ تاثیر پارامتر چگالی جریان و غلظت HF برای سیلیکون نوع p در یک نمودار نشان داده شده است. مشاهده می شود که در یک چگالی جریان ثابت هرچه غلظت HF کمتر باشد، تخلخل نمونه بالاتر است. همچنین در یک غلظت ثابت HF هر چه چگالی جریان بیشتر می شود میزان تخلخل بالاتر می رود. [۱۵]



شکل ۵-۱. نمودار وابستگی تخلخل به چگالی جریان و غلظت HF. [۱۵]

شکل ۶-۱ رابطه بین زمان آنودیزاسیون و میزان تخلخل بر روی یک ویفر سیلیکون نوع n را که توسط میلانی و همکاران [۱۶] گزارش شده است، نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود به جز یک استثنا افزایش زمان آنودیزاسیون باعث افزایش میزان تخلخل شده است.



شکل ۱-۶. تاثیر زمان آنودیزاسیون بر روی میزان تخلخل [۱۶]

۵-۱ کاربردهای سیلیکون متخلخل

یکی از مهمترین خواصی که سیلیکون متخلخل را از سیلیکون کپه ای جدا می کند و باعث کاربردهای بیشتر آن می شود سطح موثر بسیار زیاد آن و در نتیجه فعالیت سطحی بیشتر آن از نظر شیمیایی است. از جمله کاربردهای سیلیکون متخلخل می توان به استفاده از این ماده در میکروالکترونیک، اپتیک، اپتوالکترونیک، حسگرها، دارو زیستی، میکروماشینها، سلولهای خورشیدی و خازن اشاره نمود [۱۰].

۶-۱ تکنیکهای مشخصه یابی میزان تخلخل سطحی

نمونه های سیلیکون متخلخل با میزان تخلخل متفاوت (ناشی از شرایط ساخت متفاوت) دارای خصوصیات فیزیکی متفاوتی هستند. برای تمیز دادن میزان تخلخل در نمونه ها روش های مشخصه یابی مختلفی وجود دارد که از آن جمله می توان به تصویر برداری میکروسکوپ روبشی الکترونی^۱

^۱Scanning Electron Microscope (SEM)

(SEM)، مشخصه الکتریکی I-V و مشخصه نورگسیلی موسوم به فوتولومینسانس (PL)^۱ اشاره نمود. در ادامه به مختصار به معرفی هر کدام از این روشها می پردازیم.

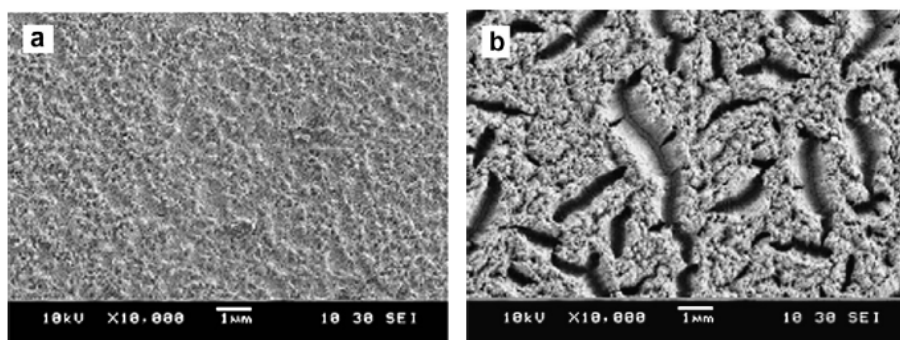
۱-۶-۱ بررسی ریخت شناسی^۲ سطح با استفاده از تصاویر SEM

شناخت سطح لایه ها از جمله اهداف تصویر برداری به روش SEM است. در این روش به منظور جلوگیری از باردار شدن نمونه های عایق در اثر برخورد باریکه الکترونی معمولاً از یک لایه نازک طلا (در حدود ۱۰۰ آنگستروم) به منظور هدایت بارهای الکتریکی جمع شده بر روی سطح استفاده می شود. بدیهی است در صورت تجمع بارهای الکتریکی بر اثر دافعه الکترواستاتیکی باریکه الکترونی منحرف شده و قدرت تفکیک را به میزان زیادی کاهش می دهد [۱۷].

وابستگی میزان تخلخل سطح به زمان خوردگی در الکترولیت، مشابه وابستگی آن به چگالی جریان می باشد، بطوریکه نهایتاً بار کل انتقال یافته (زمان خوردگی $\times$ چگالی جریان) بایستی به حد کافی بزرگ باشد تا ساختارهای جزیره ای شکل گیرد. لازم به ذکر است که به علت تشکیل منافذ، ساختار شبه اسفنجی سیلیکون باقیمانده، تحت تنش خیلی زیادی قرار دارد. در صورتیکه تنش ایجاد شده از یک حد بحرانی بزرگتر باشد، ساختار اسفنجی به منظور کاهش انرژی تنش سطح، منقبض شده و ترک بر می دارد [۱۷]. چنانچه انتظار می رود با ازدیاد چگالی بار کل عبوری از سطح، تخلخل افزایش یافته و جزیره ها ظاهر می شوند. نتایج حاکی از آن است که وقتی چگالی جریان کوچک باشد، اندازه منافذ کوچک و یکنواخت است، در این حالت ساختار ستونی چندان آشکار نخواهد بود. با بررسی تصاویر در شکل ۱-۷ متوجه می شویم که نمونه های با تخلخل بالاتر دارای ابعاد بلوری کوچکتر و منافذ بزرگتر می باشند و بالعکس.

^۱Photoluminescence (PL)

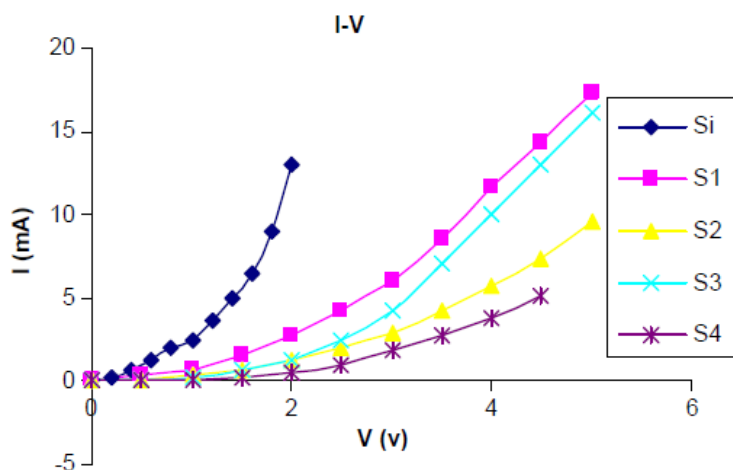
^۲Morphology



شکل ۱-۷. (a) سیلیکون متخلخل با تخلخل ۵۰٪ و (b) با تخلخل ۸۰٪ [۱۸].

۱-۶-۲ مشخصه الکتریکی جریان - ولتاژ

شکل ۱-۸ نمودار جریان - ولتاژ یک ویفر سیلیکون بدون تخلخل و چند نمونه سیلیکون متخلخل با تخلخلهای متفاوت S1 ۵۰٪، S3 ۵۵٪، S2 ۶۵٪ و S4 ۷۵٪ را نشان می دهد. چنانچه پیداست نمونه های متخلخل نسبت به نمونه بدون تخلخل از میزان عبور کمتری برخوردار بوده و با افزایش میزان تخلخل این کاهش بیشتر می شود. علت این امر را می توان به ساختار اسفنجی سیلیکون متخلخل و در نتیجه افزایش مقاومت سطحی نسبت داد [۱۹].



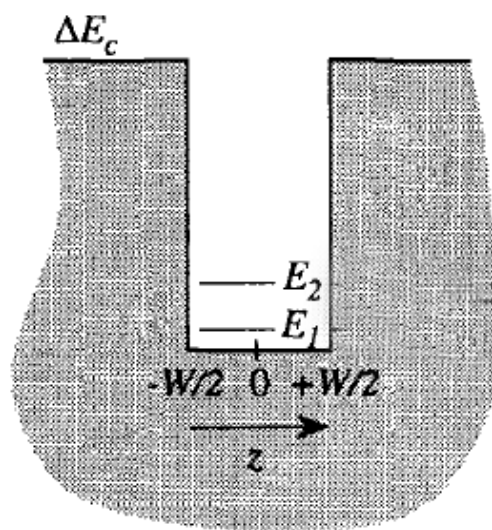
شکل ۱-۸. مشخصه I-V نمونه های سیلیکون متخلخل [۱۹]

۱-۶-۳ مشخصه نور گسیلی (PL)

سیلیکون متخلخل با ساختارهای نانو مقیاس می تواند از خود رفتار محدودیت کوانتومی نشان دهد [۲۰ و ۲۱]. فرمول (۲-۱) رابطه بین ترازهای انرژی کوانتیده حاملها (الکترونها و حفره ها) و عرض یک چاه کوانتومی (W) را در حالت کلی ارائه می دهد؛ در این معادله m^* جرم موثر حامل مورد نظر می باشد. با توجه به این رابطه انتظار می رود با کاهش ابعاد ساختارهای نانومتری در سیلیکون متخلخل افزایش انرژی فوتونها حاصل از بازترکیبهای $e-h$ و در نتیجه افزایش گاف نواری موثر آن باشیم.

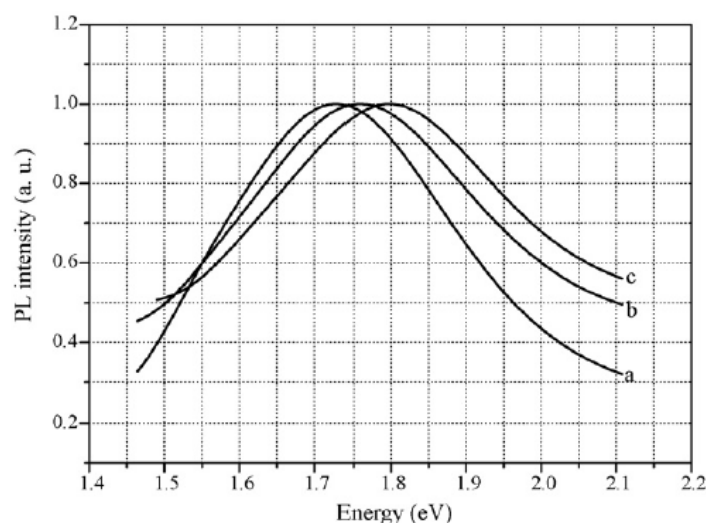
$$E_n = \frac{(\pi^2 \hbar^2 n^2)}{(2m^* W^2)} \quad (2-1)$$

شکل ۱-۹ موقعیت ترازهای انرژی را در نوار رسانش یک چاه کوانتومی نشان می دهد، که متناظر آن در نوار ظرفیت نیز بروز می کند.



شکل ۱-۹ طرح شماتیک یک چاه کوانتومی [۲۲]

شکل ۱-۱۰ نمونه ای از نتایج مربوط به بو آی چا و همکاران [۲۳] را نشان می دهد. این شکل حاصل اندازه گیری طیف PL برای سه نمونه سیلیکون متخلخل با میزان تخلخل های متفاوت (۵۰٪، ۶۰٪ و ۸۰٪) است. چنانچه پیداست با افزایش میزان تخلخل قله طیف مزبور انتقال به سوی آبی را نشان می دهد که موید اثر محدودیت کوانتومی در این نمونه هاست.



شکل ۱-۱۰. طیف نرمالیزه PL از سه نمونه سیلیکون متخلخل a. ۵۰٪، b. ۶۰٪، c. ۸۰٪ [۲۳]

فصل دوم

حسگر گازی بر پایه سیلیکون متخلخل

۲-۱ مقدمه

فن آوری های پیشرفته علاوه بر کالاها و خدمات متعددی که تا کنون به جوامع صنعتی ارزانی داشته اند، مسائل و مشکلات ناشی از پیشرفتهای صنعتی را نیز به بشر تحمیل نموده اند. یکی از این مشکلات، حضور گازهای سمی و خطرناک و همچنین گازهای قابل اشتعال و انفجار در محیطهایی همچون کارخانجات، بیمارستانها و حتی اتمسفر شهرهای صنعتی می باشد. علاوه بر این در بسیاری از محصولات مصرفی مانند اتومبیلها، تجهیزات پزشکی، هواپیما ها و همچنین در آزمایشگاهها برای کنترل و یا تجزیه و تحلیل فرآیندها نیاز به یک حسگر گاز می باشد.

حسگر به قطعه ای اطلاق می شود که تحت تاثیر یک تحریک کننده خارجی (فیزیکی یا شیمیایی) پاسخ قابل سنجش ارائه کند. یکی از روشهای مرسوم در حسگری گاز، تغییر مقاومت الکتریکی حسگر با ورود گاز می باشد. اکسیدهای فلزی و سیلیکون متخلخل از جمله موادی هستند که به عنوان حسگر گازی مورد استفاده قرار می گیرند.

از مهمترین ویژگیهای یک حسگر گازی میتوان به موارد زیر اشاره نمود:

(۱) حساسیت بالا، به گونه ای که به عنوان نشت یاب یک گاز حتی مقادیر جزئی حضور گاز را در محیط تشخیص دهد.

(۲) قدرت گزینش، به صورتی که گاز مورد نظر را در هر مخلوطی از گازها حس کند.

(۳) قابلیت برگشت پذیری، به طوری که پس از حذف گاز از محیط قطعه مجدداً به حالت اولیه برگردد.

(۴) پاسخ دهی سریع

(۵) پایداری بر اثر گذشت زمان

(۶) عملکرد ساده

(۷) قابلیت حمل و نقل

(۸) حساس نبودن به تغییرات دما و فشار محیط

۹) نوفه ی^۱ کم

۱۰) قیمت پائین

پر مصرف ترین حسگرهای گاز را بسته به تکنیکی که بر آن اساس کار می کنند، می توان در سه دسته بزرگ جای داد: (الف) طیف سنجها^۲، (ب) حسگرهای گاز نوری^۳ و (ج) حسگرهای گاز حالت جامد^۴ [۲۴-۲۶].

(الف) طیف سنجها، به طور مستقیم و بر اساس طیف ارتعاشی و یا جرم مولکولهای گاز، آن را تشخیص می دهند. این سیستمها قادرند در هر ترکیبی از گازها اجزای آن را با دقت فراوان مشخص کنند. اما دارای هزینه های بسیار بالا، اندازه های بزرگ و زمان پاسخ دهی بسیار طولانی می باشند. علاوه بر این استفاده کنندگان از این سیستمها می بایستی دارای مهارت و دانش خاصی باشند. از این رو استفاده از آنها به کاربردهای آزمایشگاهی و برخی فرایندهای صنعتی خاص محدود می باشد.

(ب) حسگرهای گاز نوری، در این سیستمها پس از تحریک کردن نمونه ی گازی توسط نور، طیف جذبی آن اندازه گیری می شود. این حسگرها شامل بخشهای پیچیده ای از جمله منبع تولید نور تکفام و یک حسگر نور برای تجزیه و تحلیل نور می باشد. بنابر این این گروه از حسگرها به علت عملکرد نسبتاً پیچیده و به دلیل نیاز به دستگاههای الکترونیکی در سیستم حسگر، از قیمت بالایی برخوردارند. این حسگرها عمدتاً در فرایندهای صنعتی و برای کنترل محیط به کار می روند.

(ج) حسگرهای گازی حالت جامد، به دلیل برخورداری از سرعت زیاد در پاسخ گویی، سادگی عملکرد، قیمت پائین و ابعاد کوچک مورد توجه زیادی قرار گرفته اند. این دسته از حسگرها بر اساس تغییر در یکی از خواص فیزیکی و یا شیمیایی ماده حساس، ناشی از حضور گاز کار می کنند و دسته ی بسیار بزرگی از حسگرهای گاز را تشکیل می دهند. یک مشکل عمده این حسگرها آن است که به دلیل تشخیص غیر مستقیم گاز از قدرت گزینش بالایی بر خوردار نیستند و به مجموعه ای از گازها

¹ Noise

² Spectrometer

³ Optical gas sensor

⁴ Solid State gas sensor

پاسخ می دهند. به عنوان مثال یک حسگر خانگی دود، نمی تواند دود ناشی از سوختن لوازم خانگی را از دود ناشی از پخت و پز غذا تشخیص دهد. یکی دیگر از معایب اکثر این حسگرها دمای کار بالای آنهاست. این موضوع سبب می شود تا مشکلاتی از قبیل عدم پایداری قطعه، نفوذ مواد در یکدیگر و غیره در ساختار حسگر بوجود آید. علاوه بر این، توان مصرفی حسگر افزایش یافته و پایداری اولیه برای رسیدن به شرایط تعادل طولانی (در حد چند ساعت) می گردد. از دیگر مشکلات حسگرهای گازی حالت جامد می توان به پایداری کوتاه مدت آنها (حدود چند ماه) و همچنین وابستگی پاسخ آنها به شرایط محیطی مانند دما، فشار و رطوبت اشاره کرد. مشکلات یاد شده در استفاده از حسگرهای گازی حالت جامد سبب شده تا تحقیقات وسیعی برای از بین بردن این مشکلات به همراه بهینه سازی خصوصیات حسگرها به صورت استفاده از ساختارهای جدید و یا رفع نواقص ساختارهای قبلی در حال انجام باشد.

برای افزایش قدرت گزینش، استفاده از آرایه ای از حسگرهای گاز به طور وسیعی در حال بررسی است که استفاده از این آرایه ها و پردازش داده های آن برای ساخت بینی های الکترونیکی نیز مورد توجه قرار گرفته است. در برخی از موارد محدود نیز می توان از صافی هایی برای جلوگیری از رسیدن گازهای مزاحم به سطح حسگر استفاده نمود و یا با کنترل دما (مانند مورد حسگرهای نیم رسانا) اثر برخی از واکنشها را بین سطح و گازهای مزاحم دیگر کم کرد. در بهینه کردن خواص حسگرهای گاز، استفاده از فن آوری نانو و میکرو فن آوری، مورد توجه فراوان قرار گرفته است. فن آوری نانو با تولید ساختارهای متخلخل نانومتری می تواند از طرفی سطح موثر بر همکنش بین مولکولهای گاز با سطح را بالا ببرد و از سوی دیگر درصد حجم اثرپذیر ماده را در برابر گاز افزایش دهد و بدین ترتیب بر حساسیت حسگر به نحو چشمگیری افزوده گردد.

۲-۲ حسگرهای گازی مبتنی بر اکسیدهای فلزی

از سالها پیش محققان دریافته اند که رسانایی الکتریکی بسیاری از اکسیدهای فلزی در حضور برخی از گازها بسته به نوع ماده و گاز تغییر می کند. ساده ترین نظریه پذیرفته شده برای حسگرهای نیمرسانا این است که اتمها و مولکولهای گاز روی سطح نیمرسانا نشسته و بر رسانایی سطحی تاثیر می گذارند. رسانایی سطحی در اثر تغییر تراکم الکترون های آزاد که در نتیجه تبادل جذب سطحی بین گاز و سطح نیمرسانا رخ می دهد می تواند سبب تغییر رسانایی در سطح یا در حجم نمونه شود. به عنوان مثال لایه های اکسید قلع (SnO_2) در حضور گازها غالباً به تغییر در رسانایی سطح آن منجر شده و اکسید تیتانیوم (TiO_2) تغییر در رسانایی حجمی آن رخ می دهد [۳]، این موضوع سبب شده است تا در تهیه ی نمونه های اکسید قلع از تکنیک رشد لایه ی نازک استفاده شود. علاوه بر این امروزه با ساخت لایه ای مواد و با ایجاد تخلخل های سطحی سعی می شود تا بازدهی حسگری قطعات را افزایش دهند.

پاسخ لایه های اکسیدهای فلزی به گازها معمولاً در دماهای بالاتر از دمای اتاق قابل مشاهده است و در دماهای مختلف، بزرگی پاسخها متفاوت می باشد [۲۷]. رابطه ی بین پاسخ این مواد به گازها و دما معمولاً به صورت یک منحنی است که با افزایش دما افزایش می یابد و پس از رسیدن به یک بیشینه از مقدار آن کاسته می شود [۲۷]. دمای کار این دسته از حسگرها بسته به نوع ماده و گاز مورد نظر متفاوت می باشد و می تواند بین ۲۰۰ تا ۸۰۰ درجه ی سانتیگراد تغییر کند. به همین خاطر معمولاً در ساخت این حسگرها از یک گرمکن استفاده می شود.

۳-۲ حسگرهای گازی مبتنی بر سیلیکون متخلخل

حسگرهای گازی که بر پایه سیلیکون متخلخل تهیه می شوند از برخی از نیازهای مربوط به حسگرهایی که بر پایه اکسیدهای فلزی ساخته می شوند به دورند. از جمله این موارد می توان به

دمای کار این قطعات اشاره نمود که در این حسگرها معمولاً دمای اتاق مناسبترین دما برای حسگری است. این ویژگی از محسنات ارزشمند حسگرهای گازی مبتنی بر سیلیکون متخلخل می باشد. در ادامه توضیحات بیشتری در زمینه این نوع حسگرها که موضوع مورد توجه ما در این رساله می باشد، ارائه می دهیم.

۲-۴ اساس عملکرد حسگری گازها در نمونه های سیلیکون متخلخل

بررسی های انجام شده بر روی مشخصه الکتریکی حسگرهای گازی ساخته شده از سیلیکون متخلخل نشانگر آن است که بسته به نوع ماده نیمرسانا (n یا p) و گاز تحت مطالعه، رسانایی افزایش و یا کاهش می یابد (جدول ۲-۱). درک کامل از سازوکار تغییرات رسانایی در ماده به ما درباره خواص انتقال جریان الکتریکی در PS و واکنش انتقال بار که در طی جذب سطحی بر روی سطح سیلیکون اتفاق می افتد، کمک می کند.

جدول ۲-۱. تغییر رسانایی الکتریکی مواد نیمرسانا در حضور گازهای اکسید کننده و احیا کننده [۲۶].

نوع ماده نیمرسانا	گاز اکسید کننده (CO ₂ , NO ₂)	گاز احیا کننده (H ₂)
نوع n	کاهش رسانایی الکتریکی	افزایش رسانایی الکتریکی
نوع p	افزایش رسانایی الکتریکی	کاهش رسانایی الکتریکی

۲-۴-۱ عوامل موثر در تغییر رسانایی سیلیکون متخلخل

عوامل متعددی می تواند سبب تغییر رسانایی سیلیکون متخلخل در حضور گازهای مختلف شوند که از آنجمله می توان به مواردی همچون میزان تخلخل لایه متخلخل، قطبی بودن مولکولهای گاز، خاصیت اکسید کنندگی / احیا کنندگی گاز اشاره نمود.

در مورد بر هم کنش گازهای آلی با سطح سیلیکون متخلخل می توان گفت که پیوند هیدروژن از مولکول گاز آلی شکسته شده و یون کربندار گازی روی سطح جذب فیزیکی می شود. سطوح پر از هیدروژن به بخار مواد آلی حساسیت بیشتری دارد و اگر هیدروژن روی سطح از بین برود این حساسیت کاهش می یابد [۲۸].

در ادامه به بررسی بیشتر این عوامل به طور جداگانه می پردازیم.

۲-۴-۱-۱ میزان تخلخل نمونه های سیلیکون متخلخل

گزارشات حاکی از آن است که در هنگام آنودیزاسیون در یک نمونه سیلیکون نوع p، آلایده با اتمهای پذیرنده B، امکان شکستن پیوندهای Si-Si نسبت به پیوندهای Si-B بیشتر است [۲۹]. این خصوصیت سبب می شود تا در اطراف آلایده های اتمهای پذیرنده B پیشرفت خوردگی بیشتر بوده و در نتیجه امکان حضور اتمهای B بر سطح سیلیکون باقیمانده بیشتر خواهد بود. از طرفی به علت حضور پیوندهای آویزان^۱ Si در سطح، نقایص بلوری زیادی وجود خواهد داشت. این نقایص با ماهیت الکتروندهی سبب پیوند با حفره های الکتریکی وابسته به اتمهای ناخالصی B و در نتیجه غیر فعالسازی اتم های ناخالصی مزبور خواهد شد. بدین ترتیب بزرگی جریان الکتریکی که با تراکم حفره های الکتریکی ارتباط مستقیم دارد در ستونهای PS کاهش قابل توجهی می یابد. بر اثر حضور گاز اکسید کننده ای مانند CO₂ افزایش تراکم حفره های الکتریکی را داریم، که نشان از دوباره فعال شدن اتمهای B می باشد [۳۰]. این نتایج نشان می دهند که رسانش الکتریکی در PS بوسیله غلظت

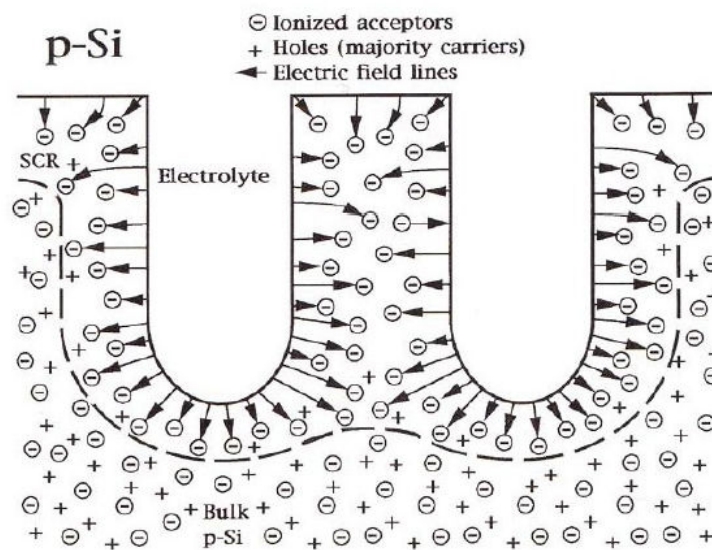
¹ Dangling bonds

بالای حالت‌های سطحی (نقایص بلوری و اتم‌های ناخالصی) کنترل می‌شود. بنابراین اثر حضور این گاز سبب پیوند با پیوندهای آویزان Si شده و در نتیجه اتم‌های ناخالصی B خاصیت پذیرندگی خود را مجدداً بدست آورده و سبب افزایش غلظت حفره‌های الکتریکی در ستون‌های PS و به تبع آن افزایش رسانندگی آن می‌شود.

اگر میزان تراکم ناخالصی در سیلیکون N_a باشد، با انتگرال‌گیری معادله پواسون می‌توان به رابطه‌ی ساده‌ای بین عرض ناحیه تهی (W) و چگالی حالت‌های وابسته به فصل مشترک ($\sigma \text{ (cm}^{-2}\text{)}$) دست یافت [۳۱]:

$$W = \sigma / N_a \quad (۱-۲)$$

در شکل ۱-۲ مرز ناحیه تهی که همان مرز سیلیکون متخلخل می‌باشد، به خوبی قابل مشاهده است.



شکل ۱-۲. توزیع بار در اطراف حفره‌ها در سیلیکون نوع p [۳۲]

تأثیر افزایش میزان تخلخل در افزایش رسانایی ستون‌های PS در حضور گاز را می‌توان بر اساس مقدار مقاومت داخلی در طول دیواره منافذ توصیف نمود. دیواره‌های منافذ نازک‌تر (در نتیجه تخلخل بالاتر) نسبت به گاز حساس‌تر هستند، زیرا همانطور که گفته شد آلاینده‌های B تمایل دارند در سطح باشند. وقتی گاز آلاینده اتم‌های B را دوباره فعال می‌کند، مسیرهای مقاومت بالا تبدیل به

مسیرهای مقاومت پائین می شوند. این مسئله توجیه مناسبی برای بیشتر بودن مقاومت نمونه در غیاب گاز و کاهش مقاومت در حضور گاز می باشد [۳۰].

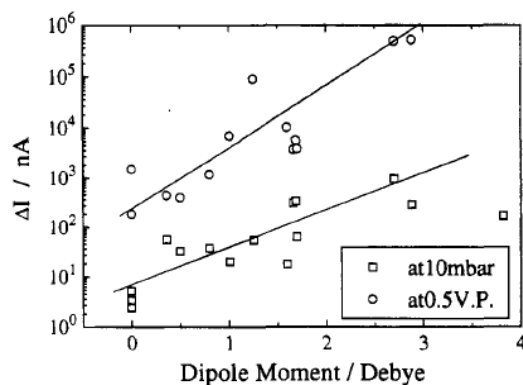
۲-۱-۴-۲ گشتاور دو قطبی مولکولهای گاز

بن کورین و همکاران [۳۳]، تاثیرات ۱۴ ترکیب گاز قطبی، که در جدول ۲-۲ لیست شده است، را روی سیلیکون متخلخل اندازه گیری کرده اند. رابطه تغییرات جریان با گشتاور دو قطبی گازها در فشارهای مختلف در مقیاس نیم-لگاریتمی در شکل ۲-۲ نشان داده شده است. این نتایج حاکی از آن است که با افزایش تکانه دو قطبی مولکولهای گاز جذب سطحی شده تغییرات جریان عبوری از نمونه افزایش یافته است. در شکل ۲-۲ داده های مربعی مربوط به اندازه گیری در فشار ۱۰ mbar و داده های دایره ای مربوط به اندازه گیری در دمای اتاق و فشار محیط می باشد.

جدول ۲-۲. گشتاور دو قطبی ۱۴ ترکیب گاز آلی [۳۳].

compound	dipole moment/D
benzene	0
cyclohexane	0
fluorobenzene	1.6
toluene	0.36
trichloroethylene	0.8
chloroform	1.01
diethyl ether	1.25
2-propanol	1.66
methanol	1.7
ethanol	1.69
<i>n</i> -propanol	1.68
acetone	2.88
methyl ethyl ketone	2.7
<i>N,N</i> -dimethylformamide	3.82

$$1 \text{ Debye} = 1 \text{ D} \approx 3.3 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

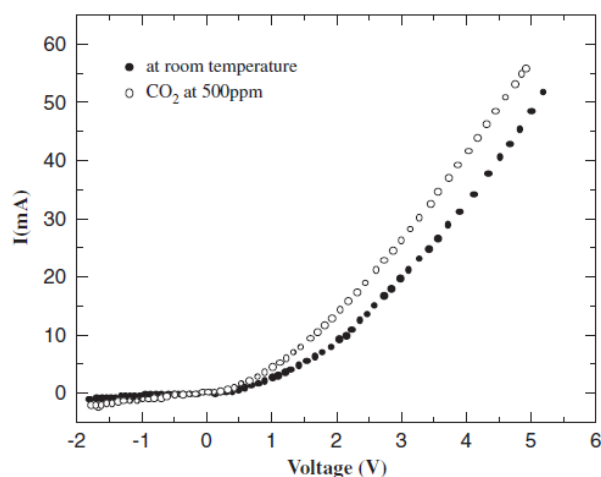


شکل ۲-۲. رابطه تغییرات جریان الکتریکی از نمونه ها با تکانه دو قطبی عناصر ذکر شده در جدول ۲-۲ [۳۳].

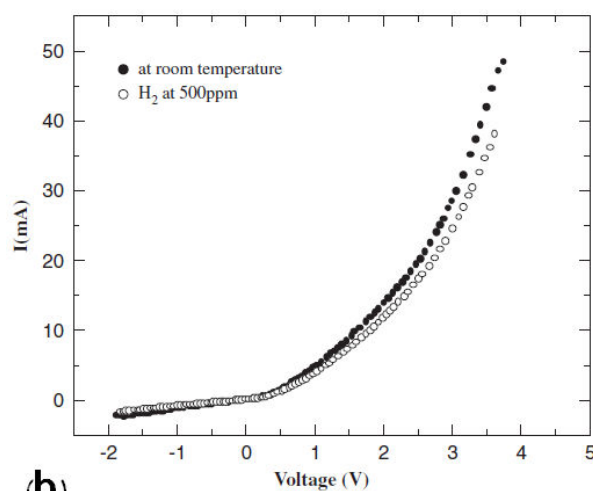
۲-۴-۱-۳ خاصیت اکسید کنندگی / احیا کنندگی گاز

چنانچه در بخش ۲-۴ گفته شد، حضور گاز احیا کننده بر روی نیمرسانای سیلیکون نوع p باعث کاهش عبور جریان الکتریکی در نمونه می شود. بنابراین هدایت الکتریکی در دیود ساندویچی Al/Si/PS/Au با حضور گاز هیدروژن کاهش می یابد. علت این امر به جذب گاز توسط PS و تبادل الکترون با سیلیکون نسبت داده شده است که این فرآیند به افزایش پهنای ناحیه تهی در ستونهای سیلیکونی و در نتیجه به کاهش جریان منجر می شود.

اما در مقابل گاز CO_2 که یک گاز اکسید کننده است، رفتاری خلاف این قضیه را نشان میدهد (شکل ۲-۳). همانطور که از شکل دیده می شود، در شرایط مشابه $I-I_0$ در بایاس مثبت برای هیدروژن منفی و برای دی اکسید کربن مثبت است که این مسئله کاملاً به طبیعت گازها مربوط می شود [۳۴].



(a)



(b)

شکل ۳-۲. منحنی I-V در حسگر سیلیکونی در معرض گاز CO₂ (a) و گاز H₂ [۳۴].

۲-۴-۲ خاصیت بهگزینی گازهای آلی (نظریه جنبشی گازها)

برای توجیه بهگزینی گازهای آلی در نمونه های PS از نظریه مولکولهای جنبشی گازها استفاده می شود که نگرشی جدید در این مورد است. در بسیاری از مقالات حساسیت بالای لایه های PS نسبت به گازهای آلی را به تکانه دو قطبی نسبت داده اند. البته تا امروز توضیح واحد و یکسانی درباره سازوکار حسگری گازهای آلی توسط PS در دسترس نیست. در اینجا افزایش رسانش به میزان حضور مولکولهای گازها که مورفولوژی منافذ و طبیعت منفعل سطح متخلخل روی آن تاثیر گذار است، مربوط می شود.

گازهای آلی به دو گروه قطبی و غیر قطبی تقسیم می شوند، بنابر این تکانه دو قطبی مولکولی، قطبش و همچنین خواص جنبشی مولکولی همه با هم برای مشاهده تاثیر این پارامترها روی حسگری باید مورد مطالعه قرار گیرند (جدول ۲-۳).

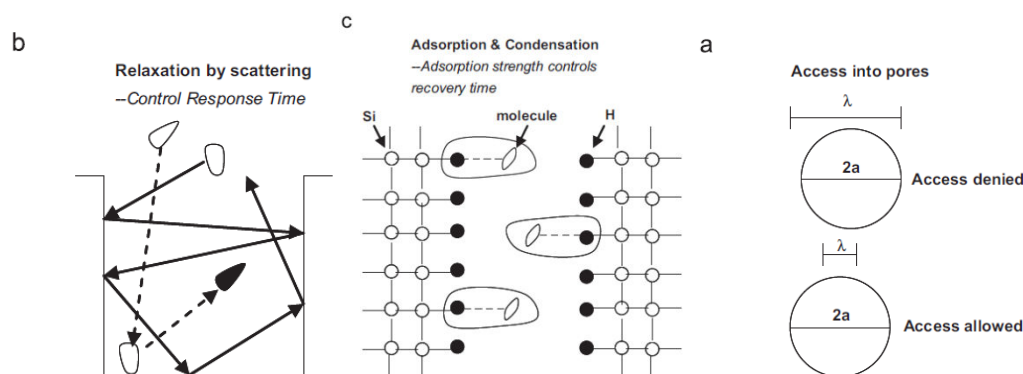
متانول و اتانول متعلق به گروه الکلی و استون متعلق به گروه کتونها می باشد. در مرجع [۳۵] اشاره شده است که کتونها نسبت به الکها دارای قطبیت کمتری هستند، بنابراین حسگرها به استون واکنش کمتری نشان می دهند و افزایش جریان کمتری دارند.

جدول ۲-۳. مشخصه های فیزیکی و شیمیایی گازهای متانول، اتانول و استون [۴۰].

بخار آلی	ثابت دی الکتریک	تکانه دو قطبی	مرتبه قطبش	مسیر آزاد میانگین مولکولی λ (در دما و فشار نرمال) [۳۷]
متانول	۳۳	۱/۷	۵	۳۱ ~ نانو متر
اتانول	۲۴/۳	۱/۶۹	۴	۶۰ ~ نانو متر
استون	۲۰/۷	۲/۸۵	۲	۰/۱۲ ~ نانومتر

در شکل ۲-۴ چگونگی حسگری براساس میزان مولکولهای جنبشی برای گازهای آلی در سیلیکون متخلخل در سه مرحله متوالی دستیابی مولکولهای بخار به داخل منافذ نشان داده شده است. ورود مولکولهای بخار به داخل منافذ به طبیعت فیزیکی مولکول (مسیر آزاد میانگین مولکولی λ) و ابعاد منافذ بستگی دارد از آنجا که در فشار و دمای معمولی مولکولها دارای حرکت براونی بوده و بزرگی λ با افزایش میزان بخار کاهش پیدا می کند، بنابر این برای اینکه جذب سطحی گاز بر روی ستونهای سیلیکون اتفاق بیفتد بایستی اندازه منافذ همواره قابل مقایسه و یا بزرگتر از λ مولکولها باشد. هنگامی که یک مولکول داخل منفذ می شود حرکت براونی به دو صورت محدود خواهد شد: (۱)

پراکندگی غیر کشسان با دیواره های منفذ و دیگر مولکولها، و (۲) تاثیر متقابل دو قطبی - دو قطبی بین باندهای فعال H روی سطح منفذ و مولکول قطبی (شکل (b) ۴-۲). تعداد مولکولهای جذب سطحی شده به مقدار پیوندهای H روی سطح و قطبش مولکولهای بخار بستگی دارد (شکل (c) ۴-۲) [۴۰]. بنابراین اگر چه که مشاهده می شود مسیر آزاد میانگین مولکولی (λ) استون بسیار کوچک است و می تواند به راحتی به داخل منافذ راه پیدا کند، اما به خاطر تاثیر متقابل بسیار ضعیف، جذب سطحی خیلی کم می باشد [۴۰].



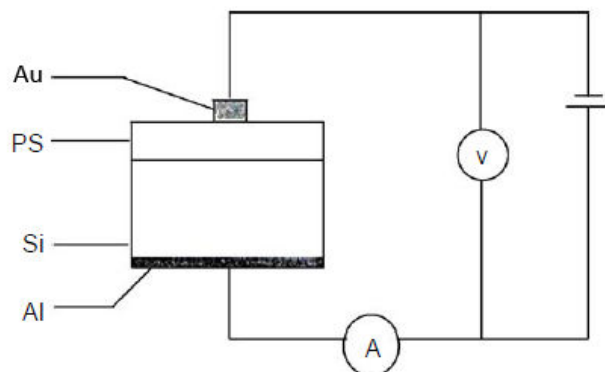
شکل ۴-۲. نمایش مکانیسم حسگری بخارات آلی [۴۰].

۳-۴-۲ مشخصه I-V حسگرهای گازی مبتنی بر سیلیکون متخلخل

قطعات ساخته شده جهت حسگری گازها به صورت دیود ساندویچی Au/PS/p-Si/Al است که در آن Al در پشت ویفر سیلیکون اتصالی اهمی و روی آن در ناحیه ای کوچک (به صورت نقطه ای) با لایه بسیار نازکی از طلا پوشیده شده است (شکل ۵-۲). بنا به گزارش میزسی و همکاران [۴۱] در اتصالات مربوط به سیلیکون متخلخل، روی سطح سیلیکون کپه ای لایه سیلیکون متخلخل در نقش لایه ای نیم عایق^۱ رفتار می کند. بنابراین می توان اتصال فلز / سیلیکون متخلخل / سیلیکون را به

^۱ Semi-insulating

صورت یک دیود MIS^۱ در نظر گرفت. مشخصه جریان - ولتاژ این نوع اتصالات را می توان با استفاده از نظریه دیود های نیمرسانا که در ادامه به آن پرداخته ایم، توصیف کرد.



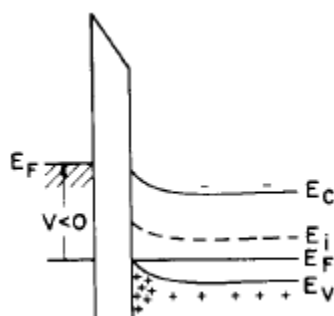
شکل ۲-۵. تصویری شماتیک از اتصال دیودی جهت اندازه گیری مشخصه I-V قطعه Au/PS/Si/Al

۲-۴-۳-۱ آشنایی با ساختار نواری در اتصالات نیمرسانا - عایق - فلز (MIS)

دیود فلز - عایق - نیمرسانا (نوع p) یا دیود MIS می تواند با ولتاژهای مثبت یا منفی بایاس شود. بسته به نوع قطبش و بزرگی آن می توان سه حالت زیر را از یکدیگر تشخیص داد:

۱- اعمال ولتاژ منفی ($V < 0$) به صفحه فلزی. در این صورت نوارهای انرژی نیمرسانا در محل فصل مشترک آن با لایه عایق به طرف بالا خم شده و به تجمعی از حفره ها منجر می شود (شکل ۲-۶).

۶. این حالت به انباشش^۲ بار موسوم است.

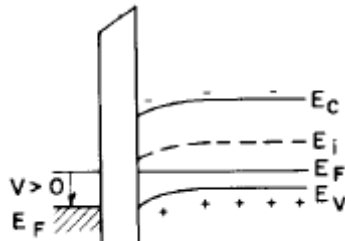


شکل ۲-۶. ساختار نواری دیود MIS در شرایط اعمال ولتاژ منفی و پدید آمدن حالت انباشش [۴۲]

^۱ Metal - Insulator - Semiconductor (MIS)

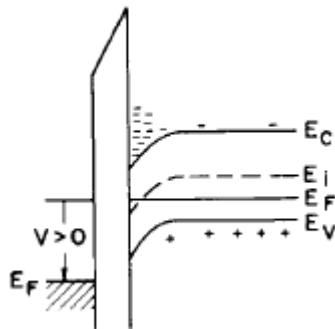
^۲ accumulation

۲- اعمال ولتاژ مثبت کوچک ($V > 0$) به فلز. در این شرایط نوارهای انرژی به طرف پائین خم شده و در نزدیکی فصل مشترک عایق/ نیمرسانا حاملهای اکثریت در این حالت تخلیه می شوند. این وضعیت به حالت تهی^۱ موسوم است.



شکل ۲-۷. ساختار نواری دیود MIS در شرایط اعمال ولتاژ مثبت کوچک [۴۲]

۳- اعمال ولتاژ مثبت بزرگ ($V \gg 0$) به فلز. در این صورت نوارها باز هم بیشتر به طرف پائین خم شده به طوری که چنانچه در شکل ۲-۸ نشان داده شده است تراز فرمی ذاتی E_i ، تراز فرمی ماده نیمرسانا را قطع کرده و در این صورت تراکم الکترونها (حاملهای اقلیت) در نزدیکی فصل مشترک بزرگتر از تعداد حفره (حاملهای اکثریت) خواهد شد. این وضعیت را حالت وارونی^۲ می نامند.



شکل ۲-۸. ساختار نواری دیود MIS در شرایط اعمال ولتاژهای مثبت خیلی بزرگ و پدید آمدن حالت وارونی [۴۲]

^۱ depleted

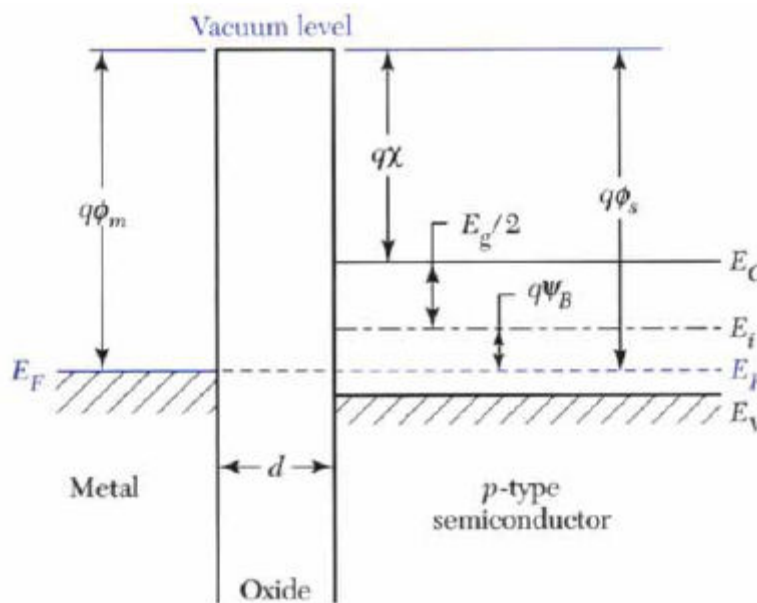
^۲ Inversion

۲-۳-۴-۲ مشخصه I-V در فصل مشترک رسانا - سیلیکون متخلخل

بنا به گزارش لایهو و همکاران [۴۳] در صورتیکه ضخامت لایه عایق به اندازه کافی باریک باشد، پدیده غالب در عبور جریان از قطعه جریان تونلی از فلز به نیمرسانا به صورت:

$$I = \theta A^* T^2 \exp\left(-q\phi_{ms}/k_B T\right) \left(\exp\left(qV/k_B T\right) - 1\right) A \quad (2-2)$$

خواهد بود، که در آن θ فاکتور تونل زنی، A^* ثابت ریچاردسون، ϕ_{ms} اختلاف تابع کار فلز و نیمرسانا، T دمای اتاق، k_B ثابت بولتزمن و A مساحت قطعه می باشد. شکل ۲-۹ دیاگرام نوار انرژی این قطعات در ولتاژ صفر را نشان میدهد.



۲-۹. دیاگرام نوار انرژی دیود MIS در ولتاژ صفر

در مورد حسگرهای گازی مبتنی بر سیلیکون متخلخل همانطور که در ابتدای همین بخش به آن اشاره شد لایه سیلیکون به صورت عایق می باشد، بنا به گزارش خوشنویس و همکاران [۴۴] قطر ستونهای سیلیکون متخلخل از مرتبه کوچکی از چند نانومتر می باشد. بنابراین رابطه (۲-۲) برای توصیف جریان در این نوع حسگرها قابل استفاده می باشد.

فصل سوم

مراحل آزمایشگاهی ساخت سیلیکون

متخلخل و سامانه حسگری

۳-۱ مقدمه

در این فصل به جزئیات کارهای آزمایشگاهی که نهایتاً به ساخت حسگر گازی مبتنی بر سیلیکون متخلخل انجامید، می پردازیم. برای تهیه نمونه مناسب جهت حسگری لازم است مراحل ذیل بر روی ویفر سیلیکون، انجام گیرد:

۱. ایجاد اتصال اهمی در قسمت پشتی ویفر سیلیکون

۲. تمیز کاری سطح نمونه

۳. متخلخل سازی سطح سیلیکون به روش آنودیزاسیون

۴. خشک کردن

۵. قرار دادن نمونه در سامانه حسگری

۳-۲ معرفی دستگاههای مورد استفاده در تهیه نمونه ها و مشخصه یابی آنها

۳-۲-۱ دستگاه تبخیر حرارتی

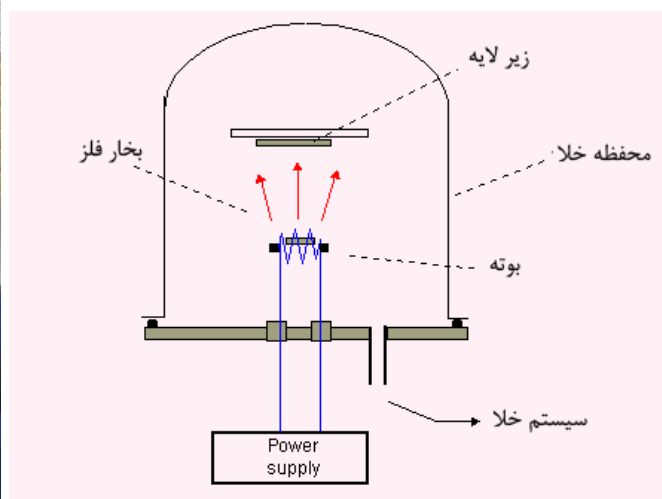
دستگاه تبخیر حرارتی برای لایه نشانی لایه های نازک بر روی زیر لایه های مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. این دستگاه شامل بخشهای ذیل می باشد: محفظه لایه نشانی (که شامل محل قرار گرفتن بوتله و زیر لایه و ضخامت سنج و اتصالات الکتریکی می باشد)، پمپ خلاء مکانیکی (ایجاد خلاء تا 10^{-3} mbar)، پمپ جت بخار (10^{-6} mbar)، خلاسنج پیرانی که تا محدوده 10^{-3} mbar مقدار خلاء ایجاد شده توسط پمپ مکانیکی را نشان می دهد، خلاسنج پنینگ که خلاء تولید شده توسط پمپ جت بخار را نمایش می دهد، اتصالات الکتریکی مناسب و سرانجام سیستم سردکننده پمپ جت بخار.

لایه نشانی در سیستم به طور فیزیکی صورت می گیرد، بدین ترتیب که ماده مورد نظر درون بوتله ای مناسب قرار گرفته و زیرلایه در فاصله حدود ۱۵ سانتی متر بالای بوتله قرار می گیرد. خلاء سازی محفظه موجب حذف مولکول های هوا شده و سبب می شود ماده با عبور جریان الکتریکی در دمای

پایین‌تری تبخیر شود. در صورتی که فاصله بوته و زیرلایه مساوی یا بیشتر از میانگین پوش آزاد ذرات باشد، مولکول‌های ماده بدون برخورد با مولکول‌های هوا به طرف زیرلایه حرکت کرده و روی زیرلایه می‌نشینند.

پارامترهای مهمی که در روش لایه‌نشانی تبخیر حرارتی به آن باید توجه داشت عبارتند از: انتخاب نوع و جنس بوته و زیرلایه.

موادی را که می‌خواهیم تبخیر شود، درون بوته مناسب قرار می‌دهیم. بوته‌ها معمولاً از جنس تنگستن، مولیبدن و یا گرافیت می‌باشند که برای انتخاب بوته باید به دمای تبخیر ماده و تمایل ماده تبخیر شونده برای واکنش با ماده ای که بوته تبخیر از آن ساخته شده است، توجه داشت. تصویر شماتیک دستگاه تبخیر حرارتی در خلا در شکل ۳-۱ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱. سمت راست تصویر شماتیک از دستگاه تبخیر حرارتی در خلا و سمت چپ دستگاه مورد استفاده در آزمایشگاه

پارامترهای مهم در رشد لایه

عوامل متعددی در رشد لایه نازک موثر می‌باشند که یکی از آنها فاصله بوته تا زیر لایه است. این فاصله نباید از مسافت آزاد میانگین بیشتر باشد، در غیر این صورت ذرات تبخیر شده با هم برخورد کرده و باعث می‌شود:

✓ بعضی از ذرات تغییر جهت داده و اصلاً به سطح زیر لایه نرسند.

✓ بعضی از ذرات با سرعت بیشتری به سطح زیر لایه برخورد کرده و امکان نظم‌پذیری لایه را کاهش داده و باعث رشد جزیره‌ای شوند.

✓ بعضی از ذرات به هم چسبیده و تشکیل ذرات بزرگتر را داده و در رشد منظم لایه‌ها اختلال ایجاد کنند.

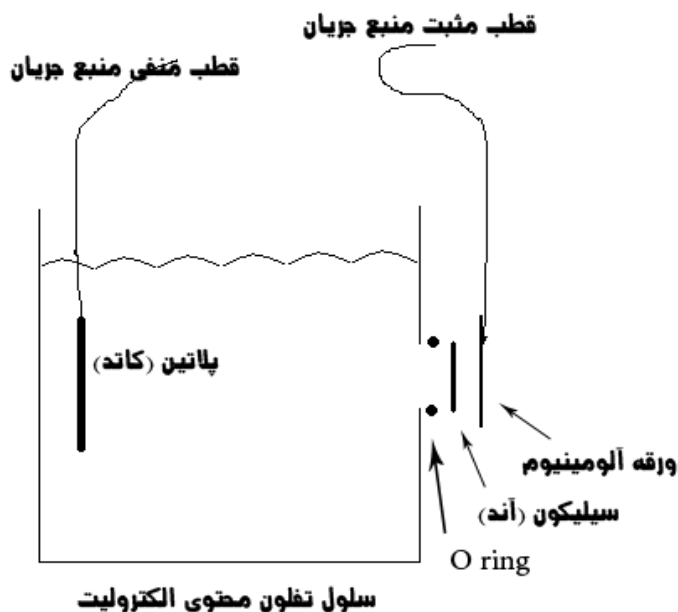
علاوه بر موارد فوق عوامل زیر نیز در رشد لایه موثر می‌باشند:

دمای منبع، کیفیت سطح زیرلایه، فشار بخار اشباع ماده، دمای ذوب ماده مورد نظر، نرخ لایه نشانی، نوع، شکل، و جنس بوته، زاویه تابش و در نهایت جریان عبوری از بوته.

۲-۲-۳ دستگاه ساخت سیلیکون متخلخل

برای ساخت نمونه های متخلخل باید از سلول الکترو شیمیایی استفاده کنیم. انواع این نوع سلولها در فصل اول مورد بررسی قرار گرفتند. سلولی که در این تحقیق برای تخلخل سازی نمونه ها از آن استفاده شده از نوع تک مخزنی بوده و تمامی اجزا آن توسط نگارنده ساخته شده است. نکته مهم در ساخت این سلول آن است که محل اتصال ویفر سیلیکون و الکترولیت باید به گونه ای باشد که هیچ گونه نشت مایع الکترولیت وجود نداشته و نیز نمونه در خارج از محفظه قرار گیرد تا از مجاورت اسید و اتصال پستی آن جلوگیری به عمل آید. این کار با قرار گرفتن نمونه سیلیکونی بین واشر حلقه ای و ظرف تفلونی و نیز یک ورقه آلومینیومی که توسط اتصالات مخصوص به دیواره دستگاه الکترولیز محکم شده امکان پذیر است. به منظور اعمال جریان الکتریکی از یک منبع جریان و

در مسیر مدار از یک آمپر سنج جهت اندازه گیری بزرگی جریان استفاده شده است. در این سلول که در شکل ۲-۳ نشان داده شده است، سیلیکون نقش آند داشته و پلاتین نقش کاتد را ایفا می کند. آنودیازسیون در دمای اتاق انجام می گیرد.



شکل ۲-۳. نمایی شماتیک از سلول آنودیازسیون مورد استفاده ما در آزمایشگاه

۳-۲-۳ دستگاه مشخصه یابی I-V نمونه ها

برای اندازه گیری مشخصه جریان-ولتاژ نمونه ها جهت بررسی میزان حسگری آنها در برابر گازهای مختلف از سامانه دستگاهی آنالیز کننده الکترو شیمیایی استفاده کرده ایم. استفاده از این دستگاه می تواند به کاهش خطاهای احتمالی در قرائت مقادیر جریان و ولتاژ مدار منجر شود. پیش از شروع به کار این دستگاه لازم است دو پایانه خروجی reference و counter آن را به هم متصل نموده، به عنوان قطب منفی منبع و خروجی پایانه working را نیز به عنوان قطب مثبت منبع در نظر بگیریم. آنگاه این دو پایانه به نمونه حسگری متصل شده و دستگاه را در حالت cv قرار میدهیم. سپس

بایستی محدوده ولتاژ مورد نظر، ارتفاع پله افزایش پتانسیل (دکمه H_{stp}) و زمان پله (T_1) تنظیم شوند. با فشردن دکمه Run اندازه گیری انجام می شود و اطلاعات به کامپیوتر متصل به دستگاه منتقل می گردد. از معایب اندازه گیری این دستگاه محدودیت در میزان جریان قابل اندازه گیری است که در حدود ۱۵ میلی آمپر می باشد. شکل ۳-۴ این دستگاه را در بین صفحه نمایشگر کامپیوتر و محفظه نگهداری نمونه حسگری نشان می دهد.



شکل ۳-۳. سامانه اندازه گیری جریان - ولتاژ مورد استفاده ما در آزمایشگاه

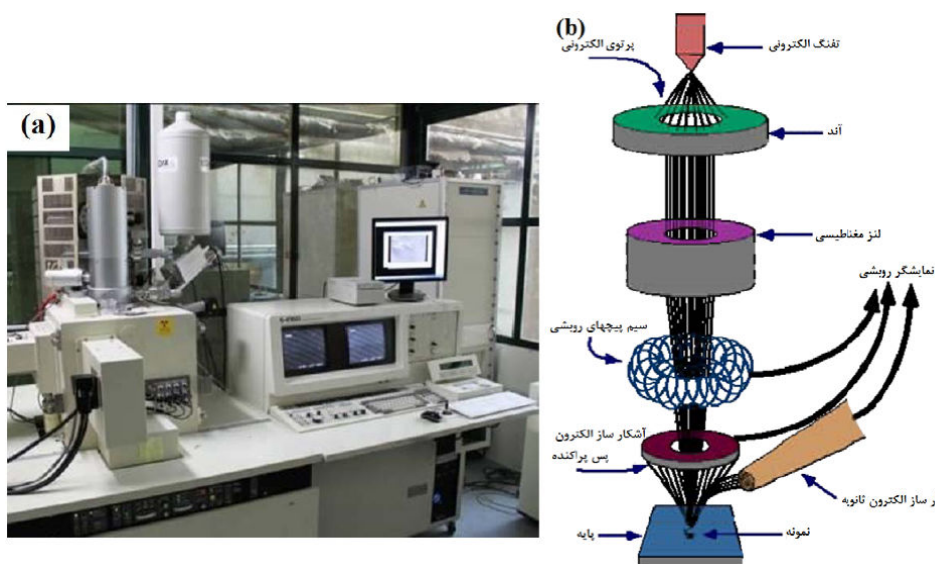
۳-۲-۴ دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ (FESEM)

بر خلاف میکروسکوپهای الکترونی روبشی که منبع الکترونی (تفنگ الکترونی) از نوع گسیل گرمایونی رشته تنگستنی است، در میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، از منابع گسیل میدان برای قدرت تفکیک بالاتر استفاده می شود. برای تولید پرتو الکترونی در روش گسیل میدانی از پدیده تونل زنی استفاده می شود. در این حالت با اعمال یک میدان بالا در سطح فلز و در نتیجه کاهش سد پتانسیل، الکترون می تواند تونل زده و از سطح فلز خارج شود. برای بدست آوردن بهره بالا برای

¹ Field Emission Scanning Electron Microscope

تولید جریان باید از فلزی با نوک بسیار تیز و برای جلوگیری از اکسید شدن از خلاء بسیار بالا استفاده کرد. در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده مورد نظر علاوه بر الکترون های ثانویه بخشی از الکترون ها به صورت پس پراکنده شده نیز تولید می شوند. در تصویربرداری الکترونی روبشی از این الکترون های پراکنده شده استفاده می شود. تصویر سطح نمونه با اندازه گیری شدت مجموعه این الکترون های ثانویه به صورت تابعی از موقعیت ستون الکترون اولیه تشکیل می شود.

به هنگام برخورد پرتو الکترونی به سطح ماده معمولاً باریکه ای از پرتو های ایکس نیز ظاهر می شود. با آشکارسازی و آنالیز این پرتو ها موسوم به 'EDAX، ماهیت اتم های موجود در نمونه قابل شناسایی است. در این روش مواد نارسانا معمولاً با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می شوند تا بین نمونه و پایه اتصال الکتریکی برقرار شود. نمونه ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول های پاک کننده آلی و مواد روغنی باقی مانده باشند. شکل ۳-۴ نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM ; Hitachi S- 4160) به همراه طرح شماتیک آن را نشان می دهد.



شکل ۳-۴. (a) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی در آزمایشگاه دانشگاه تهران (b) طرح شماتیکی از آن.

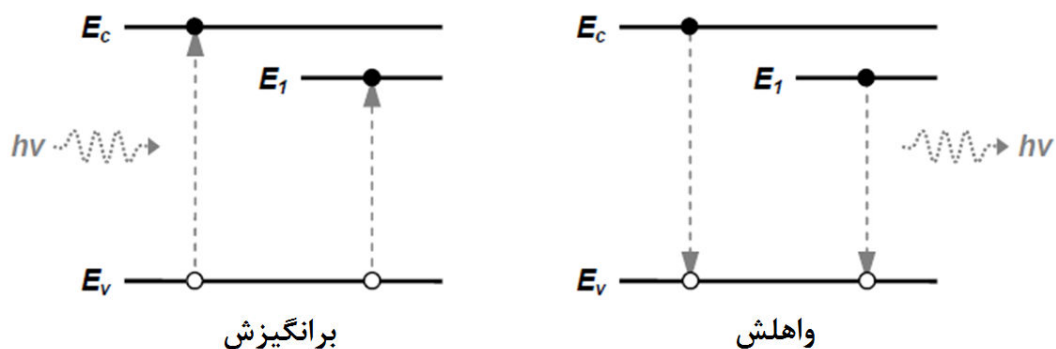
¹ Energy dispersive X ray

۳-۲-۵ دستگاه فوتولومینسانس (PL)

فوتولومینسانس به فرایند گسیل خود به خودی نور از مواد تحت برانگیختگی اپتیکی اطلاق می شود. این فرآیند در مواد نیمرسانا همچنین می تواند حاصل گذار یک الکترون در یک تراز بالایی به یک تراز انرژی پائین تر باشد. نور حاصل از این تابش اطلاعات مفیدی را در مورد ساختار نواری ماده به ما ارائه می دهد. در مواد بلوری خالص در حالت کپه ای ساختار نواری شامل دو نوار ظرفیت و رسانش می شود؛ لکن وجود ناخالصی ها و ناکاملی ها تغییراتی را در ساختار نواری به وجود آورده و سبب ایجاد ترازهای گسسته ای از انرژی در داخل گاف انرژی ماده می گردند. ترازهای به وجود آمده به دو دسته ی عمیق و کم عمق تقسیم می شوند، به طوری که ترازهای کم عمق نزدیک به لبه نوار رسانش یا لبه نوار ظرفیت و ترازهای عمیق معمولاً در حوالی وسط گاف نواری قرار می گیرند. از آنجایی که ترازهای عمیق معمولاً باز ترکیب های غیرنوری و ترازهای کم عمق باز ترکیب های نوری را شامل می شوند، با استفاده از طیف فوتولومینسانس می توان موقعیت ترازهای مختلف انرژی را به صورت بروز قله هایی در آن شناسایی نمود. شدت نسبی طیف فوتولومینسانس می تواند نشانگر میزان باز ترکیب های محتمل نوری در بین ترازهای انرژی باشد (شکل ۳-۵).

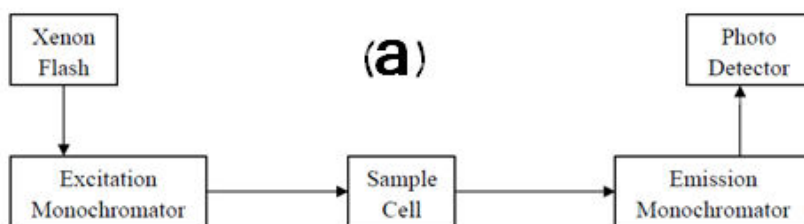
از طیف فوتولومینسانس می توان اطلاعات گوناگونی از جمله گاف انرژی، ترازهای ایجاد شده توسط ناخالصی ها و ناکاملی ها، سازوکار باز ترکیب و کیفیت بلوری ماده را بدست آورد. از مزایای طیف نگاری فوتولومینسانس می توان به غیر مخرب بودن آن اشاره نمود. علاوه بر این در این روش در مقایسه با سایر روش های آنالیز نوری حساسیت کمتری نسبت به مستقیم بودن تابش و یا صاف بودن سطح نمونه وجود دارد.

ضعف اساسی این روش اتکا بر فرآیندهای تابش نوری می باشد. موادی با خاصیت تابش نوری ضعیف مانند نیمرساناهای با گاف انرژی غیر مستقیم که در آنها بیشتر فرآیندهای باز ترکیبی غیر نوری هستند به راحتی با این روش نمی توانند مورد مطالعه قرار گیرند.



شکل ۳-۵: طرح شماتیکی از فرایند فوتولومینسانس (PL).

ما در طیف سنجی PL نمونه های مورد بررسی، در دمای اتاق از دستگاه اسپکتروفوتومتر فلوئورسانس مدل (Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer) استفاده کرده ایم. در این دستگاه از فلش زنون (با طول موج ۳۵۵ nm) به عنوان منبع استفاده شده است (شکل ۳-۶).



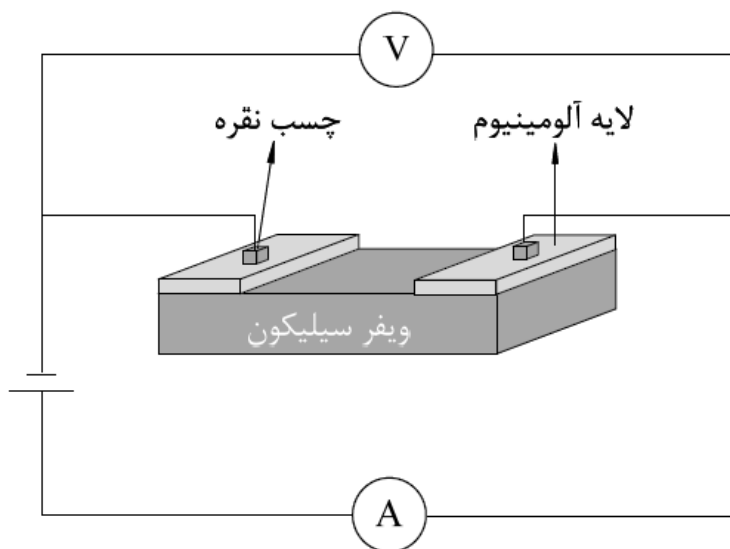
شکل ۳-۶: (a) طرحی شماتیک از دستگاه PL، (b) تصویر دستگاه مورد استفاده در دانشگاه صنعتی شریف.

۳-۳ ایجاد اتصال در قسمت پشتی نمونه

ویفر سیلیکون استفاده شده جهت انجام عملیات آنودیزاسیون از نوع p با آلایش اتمهای بور (B) و مقاومت ویژه $10-1 \Omega \cdot \text{cm}$ می باشد. همانطور که در بخش قبل به آن اشاره شد، پیش از انجام عملیات تخلخل سازی سطح ویفر Si به روش آنودیزاسیون لازم است پشت نمونه های مورد بررسی از یک اتصال اهمی برخوردار باشد. برای انجام این کار از دستگاه تبخیر حرارتی در شرایط خلا در فشار $5 \times 10^{-5} \text{ torr}$ استفاده کردیم. به منظور دستیابی به یک اتصال اهمی با مقاومت هر چه کوچکتر دو کمیت را مورد توجه قرار دادیم: ضخامت لایه آلومینیوم و انجام عملیات باز پخت پس از لایه نشانی. لازم به ذکر است که انجام عمل بازپخت می تواند به پخش هر چه بیشتر اتمهای Al به عنوان یک عنصر سه ظرفیتی در سیلیکون منجر شده و در نزدیکی سطح شرایط آلایش سنگین (p^+) فراهم شود. در این مورد از یک لایه آلومینیوم با دو ضخامت ۲۰ و ۲۰۰ نانومتر در پشت نمونه ها استفاده کرده و سپس به مدت ۳۰ دقیقه در داخل کوره با شرایط مختلف قرار دادیم. جدول ۳-۱ شرایط آماده سازی نمونه ها و شکل ۳-۷ نحوه اتصال گذاری بر روی نمونه سیلیکونی را نشان می دهند.

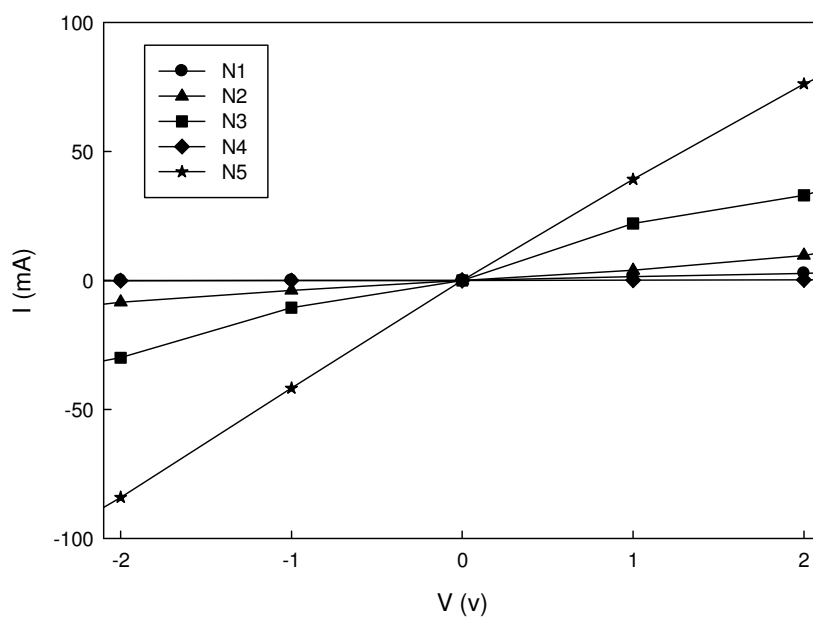
جدول ۳-۱. ضخامت و دمای باز پخت لایه آلومینیوم در اتصال پشتی ویفر Si، به منظور دستیابی به یک اتصال اهمی کم مقاومت.

نمونه	دمای باز پخت ($^{\circ}\text{C}$)	شرایط باز پخت	ضخامت لایه (nm)
N1	-	-	۲۰
N2	۱۹۰	باز پخت در خلا	۲۰
N3	۴۵۰	باز پخت در هوا	۲۰
N4	-	-	۲۰۰
N5	۴۵۰	بازپخت در هوا	۲۰۰



شکل ۳-۷. مدار الکتریکی برای بررسی اهمی بودن تماس آلومینیوم با ویفر سیلیکون

مشخصه جریان-ولتاژ این نمونه ها (N1 تا N5) در شکل ۳-۸ نشان داده شده است. این نتایج حاکی از آن است که کلیه نمونه ها دارای مشخصه الکتریکی اهمی بوده و نمونه N5 از کمترین مقاومت الکتریکی به مقدار 0.038Ω اهم برخوردار می باشد.



اتصال آلومینیوم روی سیلیکون I-V شکل ۳-۸. نمودارهای مشخصه

ما با توجه به این اطلاعات اتصال پستی نمونه های مورد مطالعه خود را با توجه به شرایط رشد نمونه N₅ تهیه کردیم.

۳-۴ تمیز کاری سطح نمونه

پس از انجام اتصال اهمی در پشت نمونه های به ابعاد ۱/۲×۱/۲ سانتی متر با انجام مراحل زیر سعی در زدودن آلاینده های سطحی آنها نمودیم. ابتدا هر نمونه را به مدت ۵ دقیقه در اتانول ۹۶ درصد گرم کرده، سپس با آب مقطر شستشو دادیم. آنگاه به مدت ۵ دقیقه در دمای اتاق در محلول cp-4 متشکل از HF:HNO₃: CH₃COOH: H₂O با در صد ترکیبی 33 : 3 : 5 : 3 قرار دادیم. از آنجا که در صورت تماس محلول cp-4 با پشت نمونه امکان زدودن اتصال آلومینیومی می رود، لازم است این مراحل در سلول الکترولیز تک مخزنی که در بخش ۳-۲-۲ به معرفی آن پرداخته ایم، انجام گیرد.

۳-۵ پارامترهای به کار گرفته شده در متخلخل سازی سطح نمونه ها به روش

آنودیزاسیون

به منظور تحقیق بر روی پارامتر های مختلف متخلخل سازی و تاثیر هر کدام در حسگری گازها از تغییر عوامل مختلف همچون: زمان آنودیزاسیون، چگالی جریان و غلظت الکترولیت (اسید HF، اتانول و آب) استفاده کردیم. جدول ۳-۲ مقادیر مربوط به هر کدام از این پارامترها را ارائه می دهد. چنانچه پیداست نمونه های ۱ و ۲ در شرایط وابسته به چگالی جریان و غلظت الکترولیت یکسان، لکن در مدت زمان آنودیزاسیون متفاوت اند. به همین ترتیب نمونه های ۲ و ۳ دارای شرایط یکسان زمان و چگالی جریان الکتریکی بوده و در غلظت الکترولیت با هم اختلاف دارند. سرانجام نمونه های ۱ و ۴ از زمان و غلظت محلولی یکسان، لکن چگالی جریان متفاوت برخوردارند.

جدول ۳-۲. شرایط ساخت نمونه های سیلیکون متخلخل

غلظت الکترولیت (HF:Eth:H ₂ O ₂)	چگالی جریان (mA/cm ²)	زمان آنودیزاسیون (دقیقه)	نمونه
(۱:۱:۱)	۱۲/۵	۵	S1
(۱:۱:۱)	۱۲/۵	۱۲	S2
(۱:۲:۲)	۱۲/۵	۱۲	S3
(۱:۱:۱)	۲۰	۵	S4

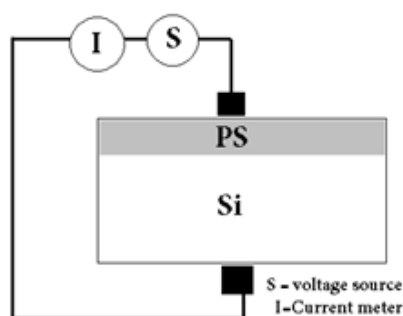
۳-۶ خشک کردن

خشک کردن لایه های سیلیکون متخلخل پس از انجام عملیات آنودیزاسیون خصوصاً نمونه هایی که دارای تخلخل بالایی هستند مرحله ای بحرانی در فرآیند ساخت سیلیکون متخلخل می باشد. نتایج حاکی از آن است که در نمونه های سیلیکون متخلخل ساخته شده، به هنگام تبخیر آب از منافذ ترکهایی در لایه ایجاد می شوند [۵]. این ترکها ناشی از فشارهای مویرگی در منافذ با ابعاد نانومتری است. بزرگی ترکها با شستن توسط مایعی که تنش سطحی کمتر از آب دارد می تواند تقلیل یابد. محلول پنتان با توجه به تنش سطحی پائین (14 mJ m^{-2} در مقایسه با آب با مقدار 72 mJ m^{-2}) و عدم واکنش شیمیایی با سطوح متخلخل سیلیکونی کاندید مناسبی در این مورد است [۵]. با توجه به این نکات ما در مرحله خشک کردن نمونه های خود پس از اتمام فرآیند تخلخل در سلول الکترولیز ابتدا محلول الکترولیت را از سلول خارج کرده و نمونه را با پنتان شستشو دادیم و با قرار دادن آنها در شرایط دمایی آزمایشگاه خشک کردیم.

۷-۳ ایجاد اتصال در قسمت رویی نمونه

به منظور بررسی رفتار الکتریکی نمونه در برابر گاز از طرح ساندویچی (شکل ۹-۳) استفاده

کردیم.



شکل ۹-۳. تصویر شماتیک اتصال الکتریکی با طرح اتصال ساندویچی

در این مرحله از یک پوشش نازک، تقریباً ۱۰ nm، به قطر ۵ میلی متر از طلا توسط دستگاه تبخیر حرارتی استفاده کرده ایم. پس از انجام این لایه نشانی پایانه های خروجی به کمک چسب نقره در قسمتهای پشتی و رویی قرار داده شدند تا ترکیب ساندویچی Au/Ps/p-Si/Al حاصل شود.

۸-۳ تعیین تراکم گازهای معدنی (CO₂) در محفظه

برای تعیین میزان تراکم گاز در هوای داخل محفظه می توان از رابطه:

$$ppm = \frac{V_g}{V_{air}} \times 10^6 \quad (۳-۱)$$

استفاده کرد، که در آن V_g و V_{air} به ترتیب حجم محفظه (در اینجا برابر ۵ لیتر) و حجم گاز تزریق شده توسط سرنگ از کیسول CO₂ در آن می باشد. این رابطه به ما نسبت مقدار گاز تزریقی را در یک میلیون قسمت می دهد.

۳-۹ تعیین غلظت گازهای آلی (اتانول، متانول و استون) در محفظه

برای مطالعه اثر حسگری نمونه ها بر گازهای آلی اتانول، متانول و استون، مقداری از آنها را به صورت قطره استفاده کرده ایم. برای تعیین تراکم گاز این مایعات پس از تبخیر از رابطه گازهای ایده آل استفاده کرده ایم:

$$PV = nRT \quad (2.3)$$

که در آن $n = m/M$ مقدار مول موجود در قطره است، به طوری که m جرم قطره و M جرم مولکولی محلول مورد نظر ($M_{\text{ethanol}} = 46$, $M_{\text{methanol}} = 32$, $M_{\text{acetone}} = 58$ گرم بر مول) است، R ثابت عمومی گازها ($= 8.314 \text{ J/mol.K}$)، T دمای محفظه (300 K) و P فشار در داخل محفظه (10^{-5} Pa) است. با انجام محاسبات می توان حجم متناظر با اشغال آن (V_g) در شرایط متعارفی را یافت. میزان تراکم گاز در محفظه حسگری به سادگی از رابطه ۳-۱ قابل محاسبه است. برای مثال در مورد گاز استون (به مقدار 10000 ppm) محاسبات به صورت زیر انجام گرفته است:

$$V_g = 10000 \times 5 \times 10^{-6} = 5 \times 10^{-2} \text{ lit}$$

زمانی که حجم گاز را در فرمول بعد جایگذاری می نماییم کمیت آن را به متر مکعب تبدیل می کنیم.

$$n = 10^5 \times 5 \times 10^{-5} / 8 \times 300 = 0.002 \text{ mol}$$

$$m = 0.1 \text{ gr}$$

به همین ترتیب برای متانول مقدار جرمی 0.0692 گرم و برای اتانول مقدار جرمی 0.092 بدست می آید.

فصل چهارم

مشخصه یابی های فیزیکی و نتایج

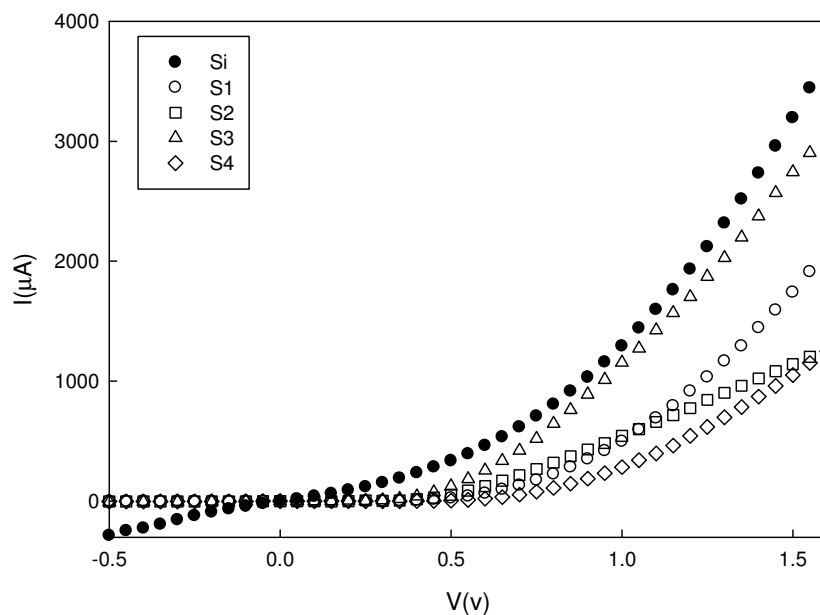
۱-۴ مقدمه

در این فصل به بررسی حسگری نمونه های سیلیکون متخلخل که در شرایط متفاوتی به روش آنودیزاسیون ساخته شده اند، می پردازیم. پارامترهایی که در این پژوهش مورد بررسی قرار داده ایم، چنانچه در بخش ۳-۶ بدانها اشاره شد، عبارتند از: زمان خوردگی، غلظت محلول اسیدی در محلول الکتrolیت و چگالی جریان آنودی به هنگام ایجاد تخلخل بر سطح نمونه های سیلیکونی.

به منظور اطلاع از شکل تخلخل در سطح نمونه ها از تصاویر SEM آنها در بررسی تاثیر پارامترهای مختلف آنودیزاسیون استفاده کرده ایم. در مطالعه حسگری نمونه های تازه رشد یافته در مجاورت گازهای مختلف CO_2 ، اتانول، متانول و استون از مشخصه الکتریکی I-V آنها سود جسته ایم.

۲-۴ مشخصه I-V نمونه ها در معرض هوا

با توجه به مطالب بخش ۳-۸ مشخصه جریان - ولتاژ نمونه های تهیه شده با ساختار ساندویچی Au/PS/Si/Al را مورد بررسی قرار دادیم. شکل ۴-۱ رفتار جریان - ولتاژ قطعات تهیه شده (شامل نمونه بدون تخلخل و نمونه های متخلخل S1 الی S4) در حضور هوا در دمای اتاق و فشار محیط را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود، این قطعات رفتاری یکسو شده از خود نشان می دهند، به طوری که در شرایط بایاس مستقیم عبور جریان بسیار بزرگتر از شرایط بایاس معکوس است. از آنجا که این موضوع در تمامی نمونه ها مشاهده می شود، در ادامه تنها به رفتار الکتریکی نمونه ها در شرایط بایاس مستقیم خواهیم پرداخت. در توصیف رفتار این قطعات لازم است از کمیت های تاثیر گذار همچون میزان تخلخل و نیز مورفولوژی سطح نمونه ها مطلع باشیم، که در ادامه به آن پرداخته ایم.

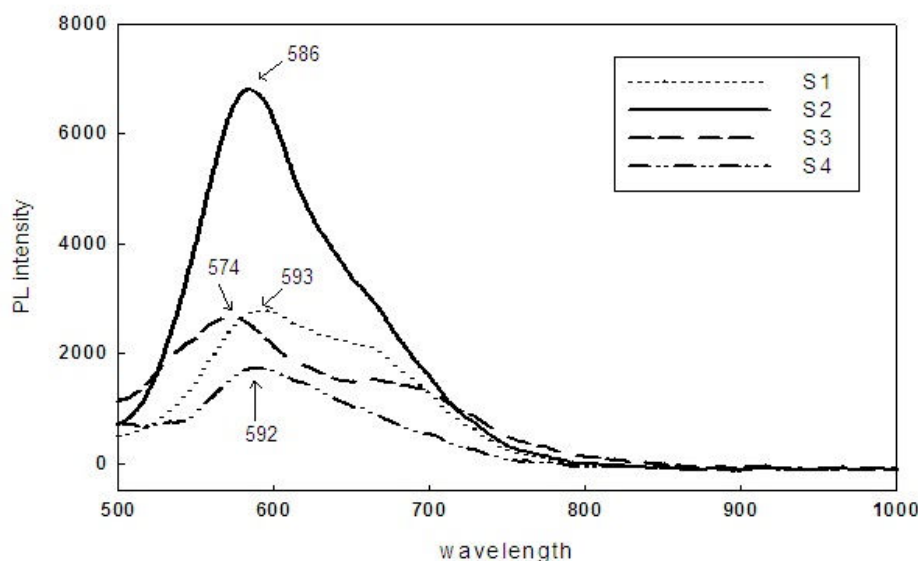


شکل ۳-۴. مشخصه I-V سیلیکون بدون تخلخل (Si) و متخلخل (S1 الی S4). به جدول ۲-۳ مراجعه شود.

۳-۴ مشخصه PL نمونه ها

همانگونه که در بخش ۳-۷-۱ گفته شد طیف فوتولومینسانس یک ماده میتواند در بر دارنده اطلاعاتی از ترازهای انرژی در ساختار نواری ماده مورد مطالعه باشد. در ساختارهای کپه ای این ترازها عموماً به ترازهای وابسته به لبه های نواری و نیز ناخالصی در بلور و در ساختارهای با ابعاد پائین (نانومتری) می تواند به پدیده محدودیت کوانتومی^۱ و ایجاد ترازهای کوانتیده در سیستم مربوطه نیز ارتباط داشته باشد. شکل ۲-۴ نتایج مربوط به اندازه گیری PL نمونه های مورد مطالعه را در بازه طول موجی ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر نشان می دهد. با توجه به مطالب بخش ۳-۶-۱ انتظار می رود هر چه طول موج باز ترکیبی کوچکتر باشد نمونه از ریز ساختارهای بیشتری بر خوردار باشد. بنابراین نتایج، میزان تخلخل سطحی نمونه ها از S3 به S2 به S4 و سرانجام به S1 کاهش می یابد.

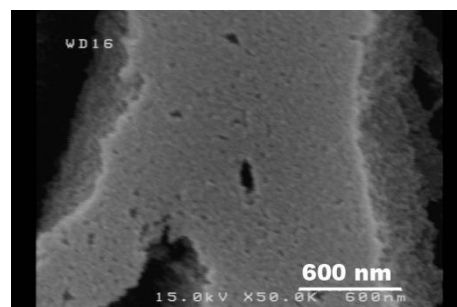
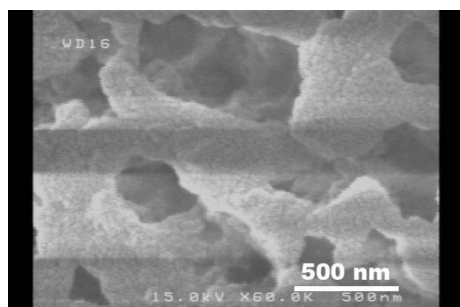
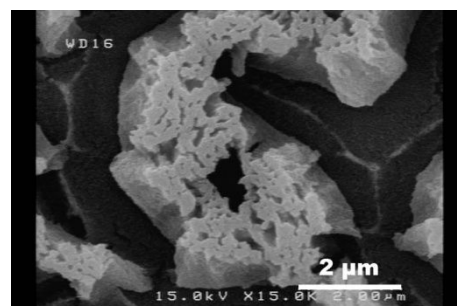
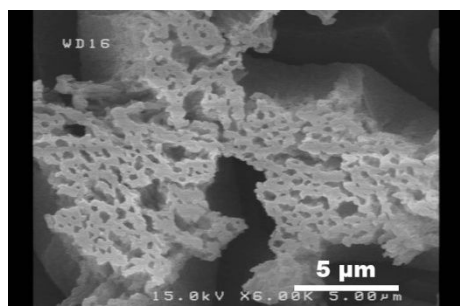
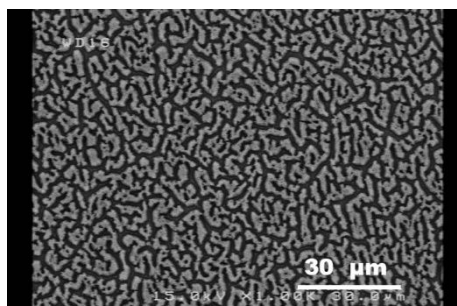
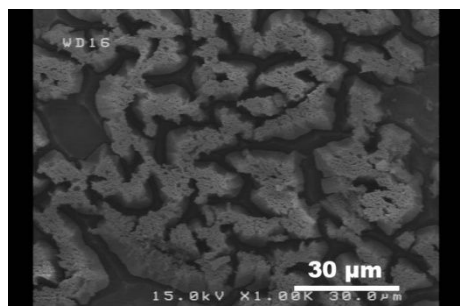
^۱ Quantum confinement



شکل ۴-۲. نمودار نورتایی نمونه های سیلیکون متخلخل

۴-۴ بررسی تاثیر زمان آنودیزاسیون بر حسگری نمونه ها

در این بخش به بررسی نمونه های S1 و S2 که در شرایط یکسان به لحاظ غلظت محلول الکترولیت (HF:Eth:H₂O) با نسبت ترکیبی (۱:۱:۱) و چگالی جریان ۱۲/۵ mA/cm²، لکن تفاوت به لحاظ زمان خوردگی (به ترتیب با دو زمان ۵ و ۱۲ دقیقه) ساخته شده اند، می پردازیم. شکل ۴-۳ تصاویر SEM مربوط به سطح نمونه ها را پس از عملیات آنودیزاسیون نشان می دهد. این تصاویر بخوبی گویای شکل گیری پستی و بلندیهایی هستند که خود از خلل و فرجهایی تشکیل شده اند. هم این تصاویر و هم نتایج مربوط به طیف PL نمونه ها حاکی از وجود ساختار اسفنجی مشتمل بر ریز ساختارهای بیشتر در نمونه S2 در مقایسه با نمونه S1 می باشند.



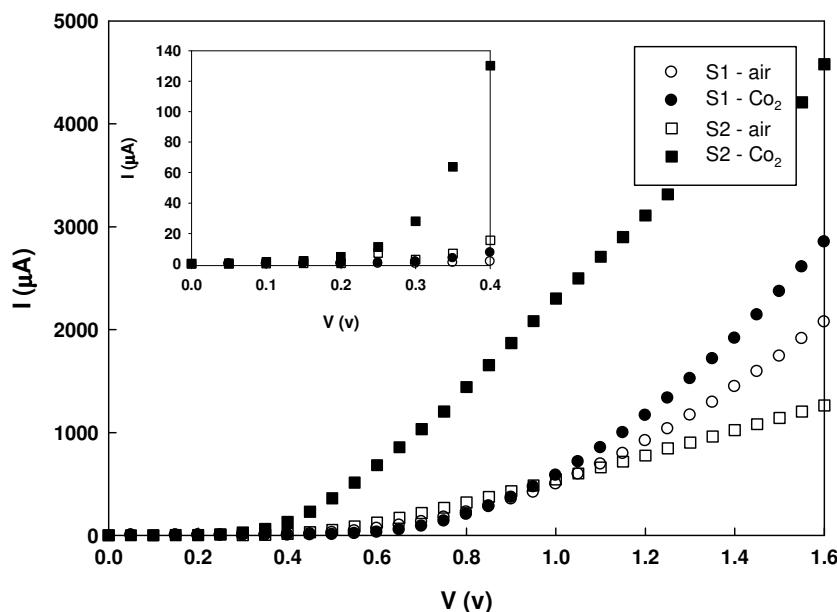
(ب)

(الف)

شکل ۴-۳. تصاویر SEM مربوط به نمونه های: (الف) S1 و (ب) S2.

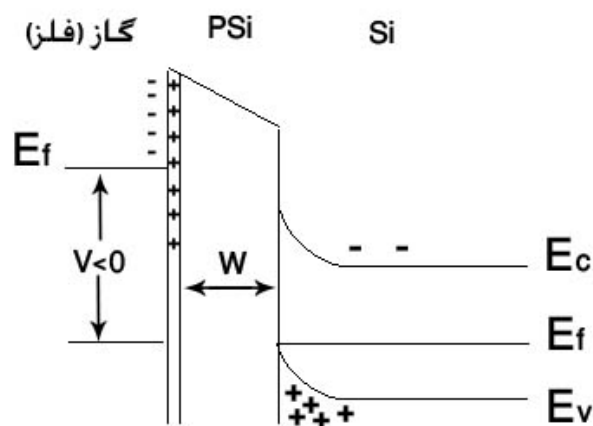
۴-۴-۱ حسگری نمونه ها در یک تراکم ثابت گاز CO₂

شکل ۴-۴ مشخصه جریان – ولتاژ این نمونه ها را در شرایط هوای آزمایشگاه و نیز در معرض گاز دی اکسید کربن به مقدار ۱۲۰۰ ppm نشان می دهد. با توجه به این داده ها می توان دریافت هر دو نمونه بر اثر جذب مولکولهای CO₂ از خود واکنش نشان داده، جریان عبوری به ازای یک ولتاژ اعمال شده افزایش پیدا کرده است.



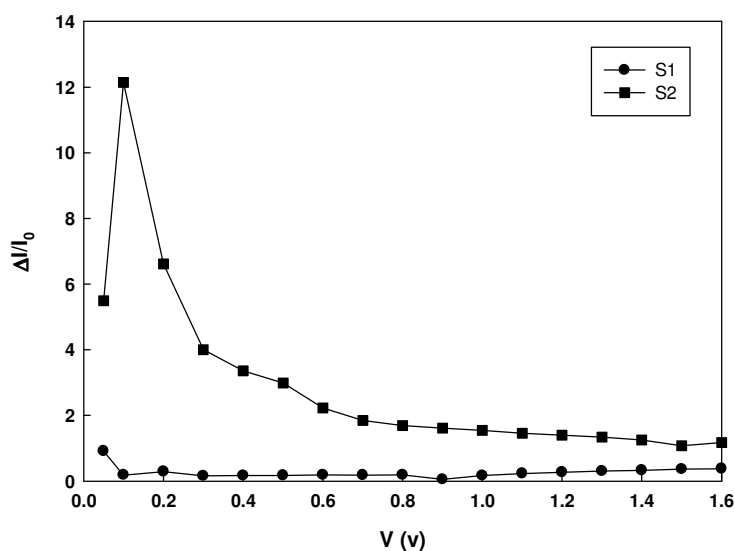
شکل ۴-۴. مشخصه I_V نمونه های S1 و S2 در هوا و حضور گاز CO₂ به مقدار ۱۲۰۰ ppm. تصویر ضمیمه تغییر داده های جریان - ولتاژ نمونه ها را در محدوده صفر تا ۰/۴ ولت نشان می دهد.

چنانچه پیداست این تغییرات در نمونه S2 به مراتب بیشتر از نمونه S1 است. علت این امر با توجه به میزان ریز ساختارهای موجود در نمونه S2 و وسعت سطح مشترک گاز / PS امری منطقی است، چرا که با جذب سطحی گاز CO₂ تمایل به گرفتن الکترون از زیرلایه داشته و لایه ای غنی از الکترون بوجود می آید که همانند یک لایه رسانا عمل می کند. در این شرایط ساختار حاصل (شکل ۴-۵) مشابه یک اتصال رسانا - عایق - نیمرسانا عمل می کند. که در بخش ۲-۳-۴ به آن پرداختیم. بر این اساس انتظار می رود هر چه تراکم گاز جذب شده بر روی سطح PS بیشتر باشد، سطح موثر تماس (A) جهت عبور جریان تونلی الکترونی و در نتیجه جریان عبوری از قطعه بیشتر شود.



شکل ۴-۵. تصویر شماتیک از لایه های نواری قطعه در حضور گاز

به منظور شناخت دقیقتر از میزان حساسیت نمونه ها می توان از تغییرات $\Delta I/I_0$ بر حسب ولتاژ اعمالی به نمونه استفاده کرده، به طوری که $\Delta I = I - I_0$ در این عبارت I جریان عبوری از مدار در حضور گاز و I_0 جریان عبوری از نمونه در هواست. شکل ۴-۶ نتیجه این محاسبات را نشان می دهد.



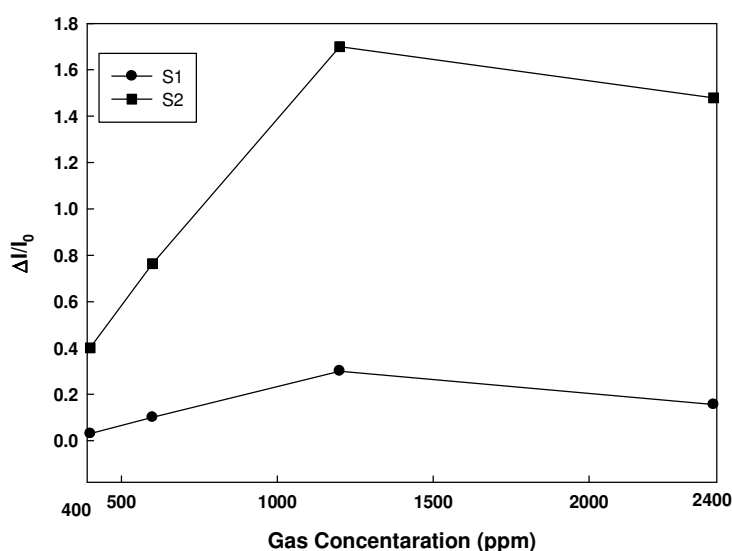
شکل ۴-۶. حساسیت نمونه های S1 و S2 در حسگری گاز CO_2 .

چنانچه پیداست اگر چه در نمونه S1 تغییر قابل توجهی ملاحظه نمی شود، لکن در نمونه S2 شاهد یک قله تغییرات جریان نسبی در ولتاژ حدود ۰/۱ V هستیم. اگر چه تغییراتی متناظر در نمونه

گابوز و همکاران [۳۲] نیز گزارش شده است لکن علتی در این خصوص ذکر نگردیده است و علت یابی این پدیده نیازمند مطالعات بیشتر است.

۴-۴-۲ حسگری نمونه ها در تراکمهای مختلف گاز CO₂

شکل ۴-۷ میزان حساسیت نمونه ها را در تراکمهای مختلف (۴۰۰ تا ۲۴۰۰ ppm) گاز CO₂ در ولتاژ ۱/۵ ولت نشان می دهد. مشاهده می شود که در مقدار ۱۲۰۰ ppm بیشترین حساسیت را داریم، بنابراین تمام اندازه گیریهای ما در این مقدار از گاز می باشد.



شکل ۴-۷. حساسیت نمونه های S1 و S2 در تراکمهای مختلف گاز CO₂ در ولتاژ ثابت ۱/۵ ولت.

۴-۴-۳ حسگری نمونه ها در حضور گازهای آلی (استون^۱ و اتانول^۲ و متانول^۳)

شکلهای ۴-۸ و ۴-۹ نمودار جریان-ولتاژ را در حضور گازهای آلی (۱۰۰۰۰ ppm) برای نمونه های S1 و S2 نشان می دهند. چنانچه پیداست در هر دو مورد با ورود گازهای آلی عبور جریان از

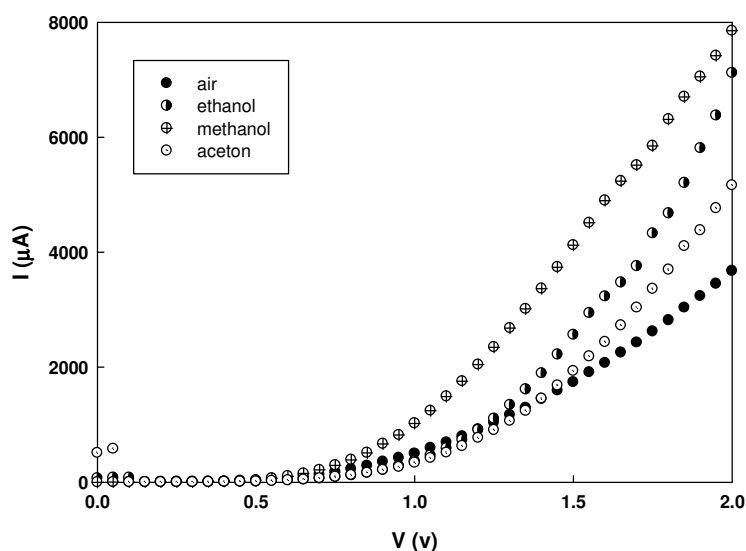
^۱Acetone (CH₃(CO)CH₃)

^۲Ethanol (CH₃CH₂OH)

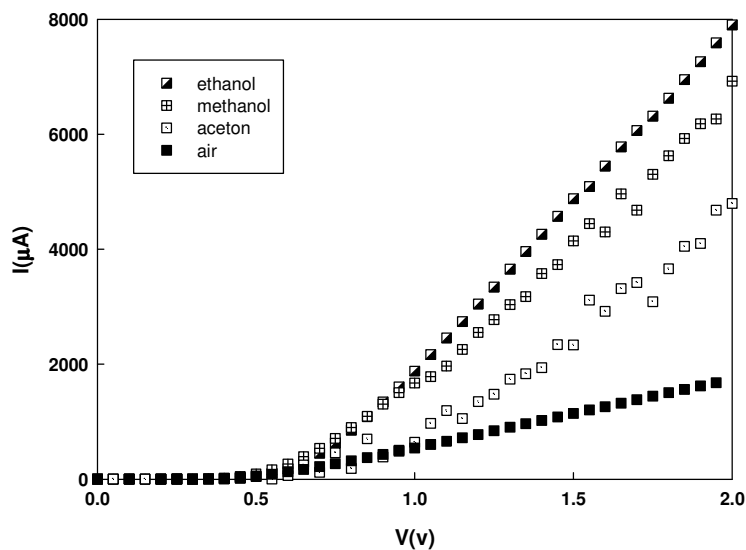
^۳Methanol (CH₃OH)

قطعه افزایش یافته است که خود نشانه تاثیر گذاري جذب سطحي مولكولهاي گاز بر روي نمونه هاست.

چنانچه در شكل ۴-۸ (متناظر با نمونه S1) ملاحظه مي شود، گاز متانول از بيشترين و گاز استون از كمترين اثر جذب سطحي بر روي نواحي تخلخلي قطعه را دارا مي باشند. اين در حالي است كه در نمونه S2 (شكل ۴-۹) سطح نمونه بيشترين فعاليت واكنش پذيري را با مولكولهاي گاز اتانول داشته است. با توجه به بحث مطرح شده در بخش ۲-۴-۲ مشاهده مي شود كه مسير آزاد ميانگين (λ) براي گاز متانول حدود ۳۱ نانومتر است ولي براي اتانول حدود ۶۰ نانومتر است، در نتيجه امكان حضور متانول در منافذ نمونه S1 كه از اندازه متوسط ۳۰ نانومتری برخوردار است بيشتر مي باشد. در حاليكه احتمال جذب اتانول با مسير آزاد ميانگين (λ) ۶۰ نانومتر كه قابل مقايسه با منافذ ۱۰۰ نانومتری در نمونه S2 مي باشد، بيشتر است.



شكل ۴-۸. مشخصه I-V نمونه S1 در حضور گازهای اتانول، متانول و استون

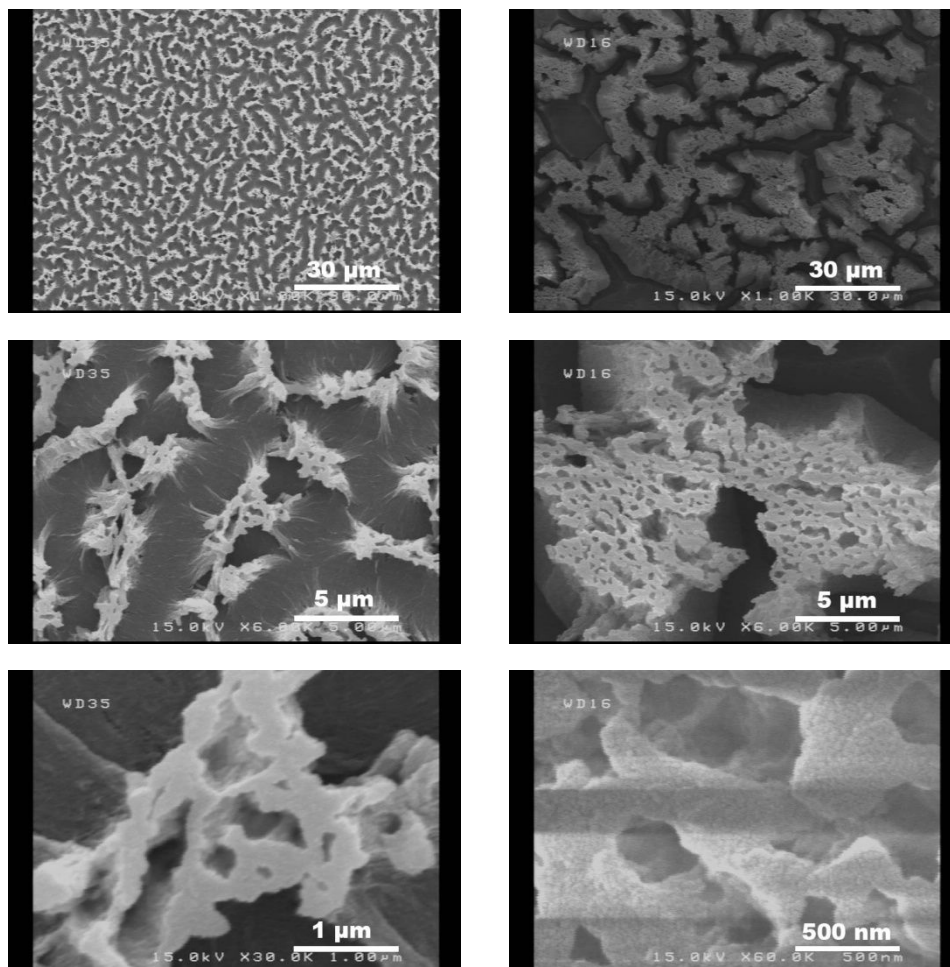


شکل ۴-۹. مشخصه I-V نمونه S2 در برابر استون و اتانول و متانول.

۵-۴ بررسی تاثیر غلظت محلول الکترولیت بر حسگری نمونه ها

در این بخش به بررسی تاثیر غلظت محلول الکترولیت بر خوردگی سطح نمونه های سیلیکونی و تاثیر محصول بدست آمده از نمونه های S2 و S3 در جدول (۳-۲) در حسگری گازها می پردازیم. شکل ۴-۱۰ تصاویر SEM این دو نمونه را نشان می دهد.

از مقایسه این تصاویر می توان دریافت که اگر غلظت اسید HF کم شود آهنگ خوردگی و اندازه منافذ یکنواخت نمی باشد، همچنین تخلخل نمونه S3 با کاهش غلظت اسید در الکترولیت افزایش می یابد.



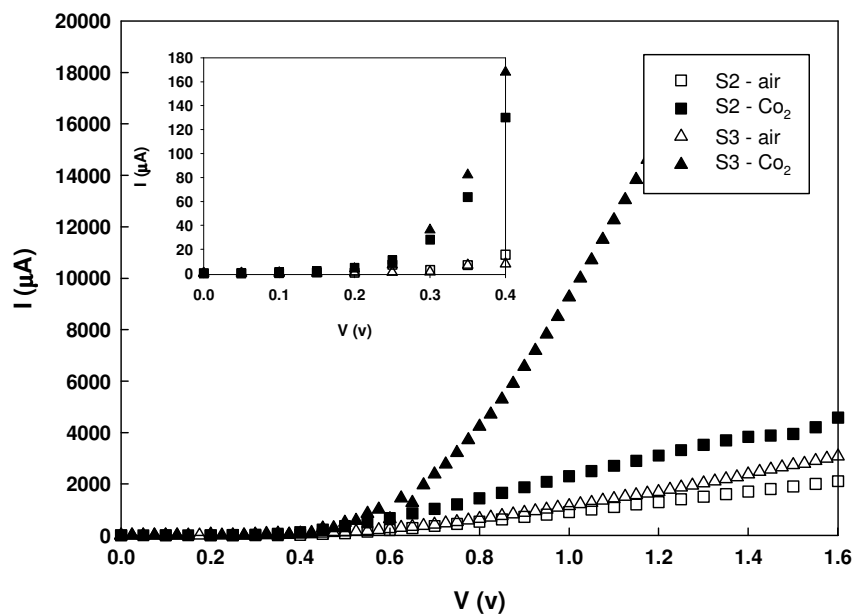
(ب)

(الف)

شکل ۴-۱۰. تصاویر SEM، (الف). نمونه S2 و (ب). نمونه S3.

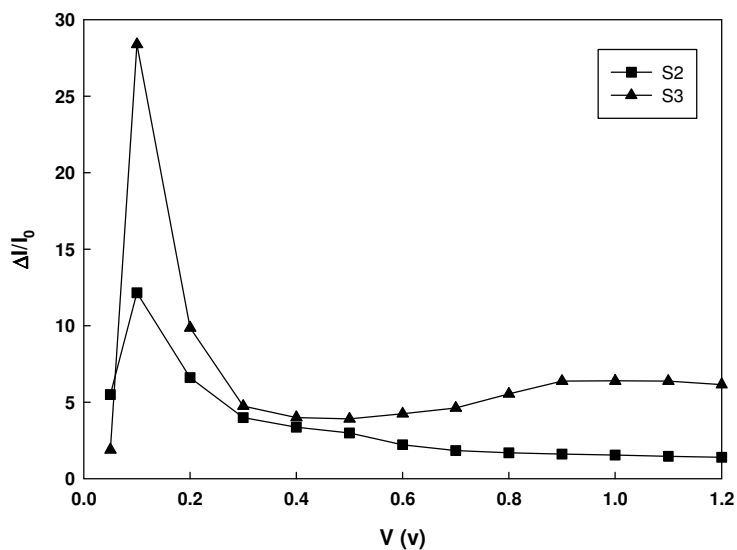
۴-۵-۱ حسگری نمونه ها در یک تراکم ثابت گاز CO₂

شکل ۴-۱۱ مشخصه جریان - ولتاژ واکنش این نمونه ها را در شرایط هوای محیط و نیز در حضور گاز CO₂ به ازای تراکم ۱۲۰۰ ppm نشان می دهد. با توجه به این داده ها ملاحظه می شود که افزایش جریان برای نمونه S3 به مراتب بیشتر از نمونه S2 است. این تغییرات می تواند ناشی از میزان تخلخل بیشتر در نمونه S3 در مقایسه با نمونه S2 باشد. این افزایش تخلخل در سطح نمونه با افزایش مساحت موثر نمونه رابطه مستقیم داشته و با توجه به فرمول (۲-۲) عبور جریان در نمونه با تخلخل بالاتر بیشتر خواهد بود.



شکل ۴-۱۱. مشخصه I-V نمونه های S2 و S3 در معرض هوا و گاز دی اکسید کربن به مقدار ۱۲۰۰ ppm. تصویر ضمیمه تغییر داده های جریان - ولتاژ نمونه ها را در محدوده صفر تا ۰/۴ ولت نشان می دهد.

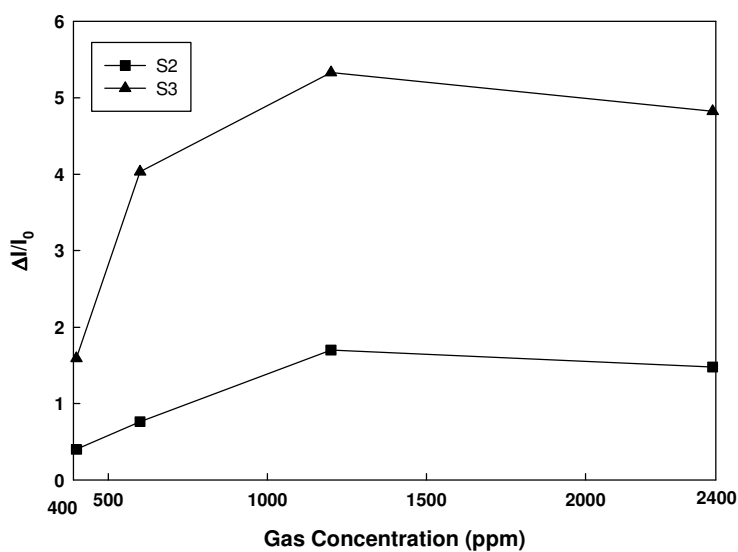
شکل ۴-۱۲ نمودار حساسیت نمونه های مورد بررسی را بر حسب ولتاژ اعمالی نشان می دهد. چنانچه پیداست این نمونه ها نیز همانند نمونه های بخش ۴-۴ از حساسیت بالایی در ولتاژهای پایین (زیر ۰/۵ ولت) برخوردارند. با توجه به بزرگی مربوط به حساسیت این نمونه ها ملاحظه می شود که قله حساسیت نمونه S3 تقریباً ۲/۵ برابر بزرگتر از قله حساسیت وابسته به نمونه S2 است، که با توجه به مطالب مرتبط با میزان تخلخل S3 در مقایسه با S2 امری قابل انتظار است.



شکل ۴-۱۲. حساسیت نمونه های S2 و S3 به گاز CO₂.

۴-۵-۲ حسگری نمونه ها در تراکمهای مختلف گاز CO₂

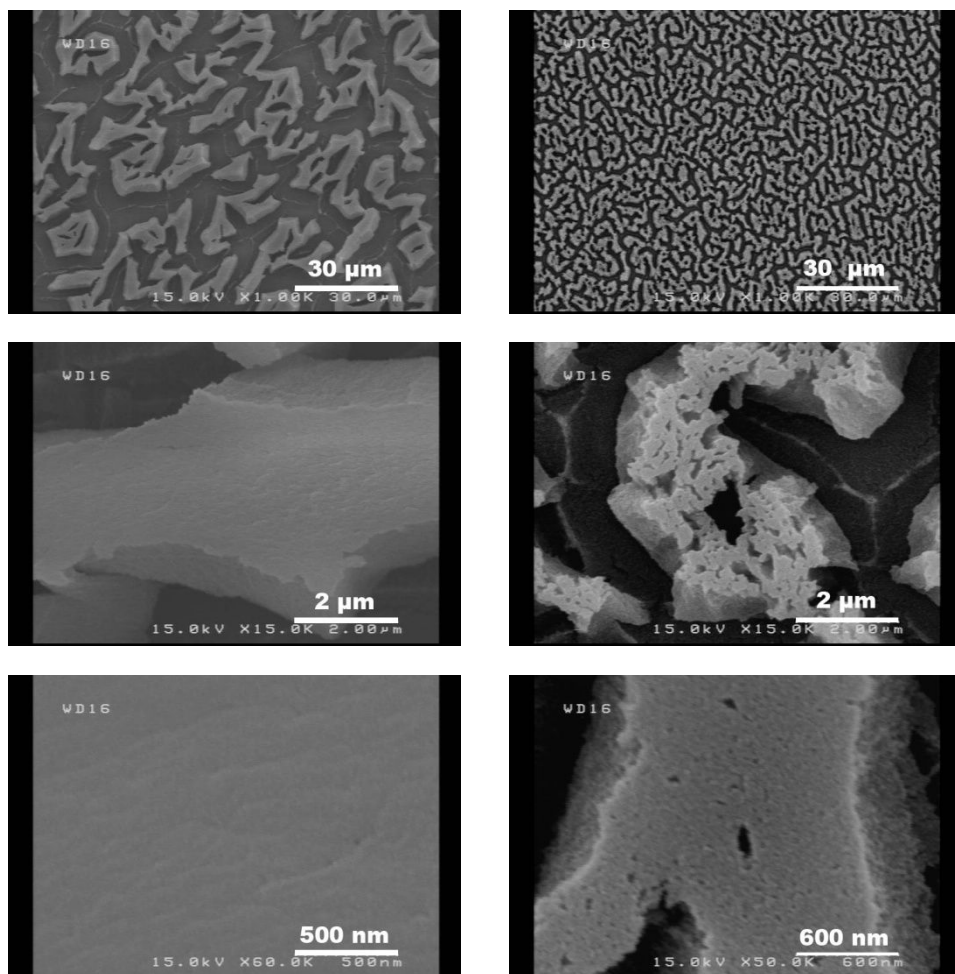
شکل ۴-۱۳ نیز میزان حساسیت نمونه های S2 و S3 را در برابر غلظتهای مختلف گاز CO₂ در ولتاژ $V = 1/5$ نشان می دهد. کاهش شیب نمودار حساسیت برای نمونه S3 به خوبی در این شکل دیده می شود.



شکل ۴-۱۳. حساسیت نمونه های S2 و S3 بر حسب تابعی از تراکمهای مختلف گاز CO₂.

۶-۴ بررسی تاثیر جریان آنودیزاسیون بر حسگری نمونه ها

در این بخش به بررسی تاثیر اختلاف میزان جریان آنودیزاسیون بر روی میزان حسگری نمونه های سیلیکون متخلخل می پردازیم. به همین منظور دو نمونه S1 و S4 با شرایط ذکر شده در جدول ۲-۳ را در نظر می گیریم. شکل ۴-۱۴ تصاویر SEM این دو نمونه را نشان می دهد.



(ب)

(الف)

شکل ۴-۱۴. تصاویر SEM (الف) نمونه S1 و (ب) نمونه S4.

تصاویر نشان می دهد که در نمونه S4 سطح بیشتری خورده شده است اما روی سطح جزیره ها یکنواخت به نظر می رسد.

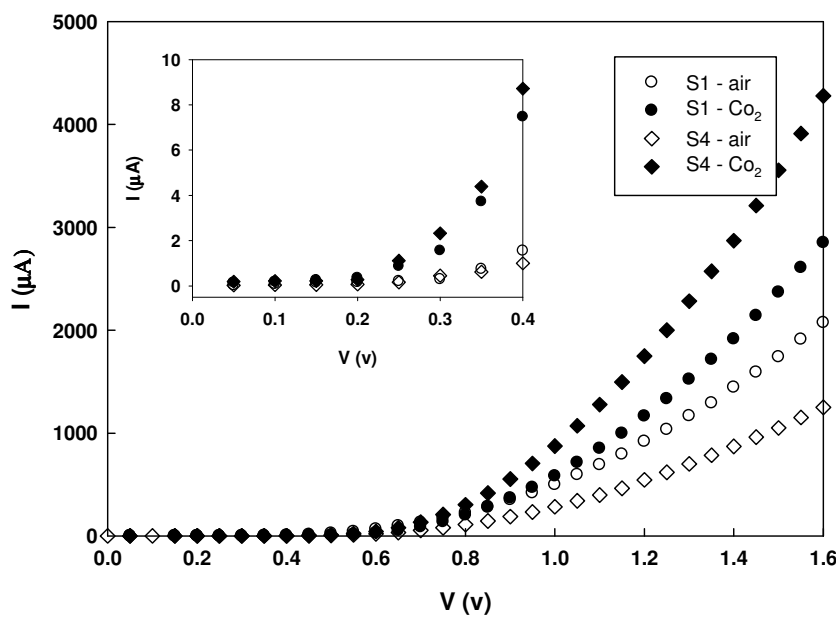
۴-۶-۱ حسگری نمونه ها در یک تراکم ثابت گاز CO₂

نمونه ها را طبق روال قبل در برابر هوای محیط و مقدار ۱۲۰۰ ppm گاز دی اکسید کربن قرار

می دهیم. نتیجه در شکل ۴-۱۵ دیده می شود.

از نمودارها به خوبی مشخص است که نمونه S4 دارای تخلخل بالاتری می باشد و با توجه به

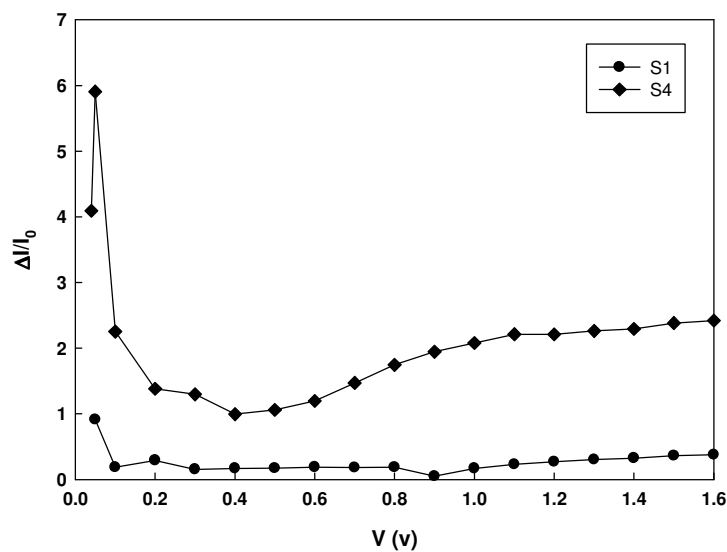
بحث مطرح شده در بخش ۱-۲-۱ قابل توجیه می باشد.



شکل ۴-۱۵. نمودار I-V نمونه های S1 و S4 در معرض هوا و گاز CO₂ به مقدار ۱۲۰۰ ppm. تصویر ضمیمه تغییر داده های جریان - ولتاژ نمونه ها را در محدوده صفر تا ۰/۴ ولت نشان می دهد.

شکل ۴-۱۶ نشاندهنده حساسیت نمونه ها در برابر گاز CO₂ می باشد. چنانچه مشاهده می شود

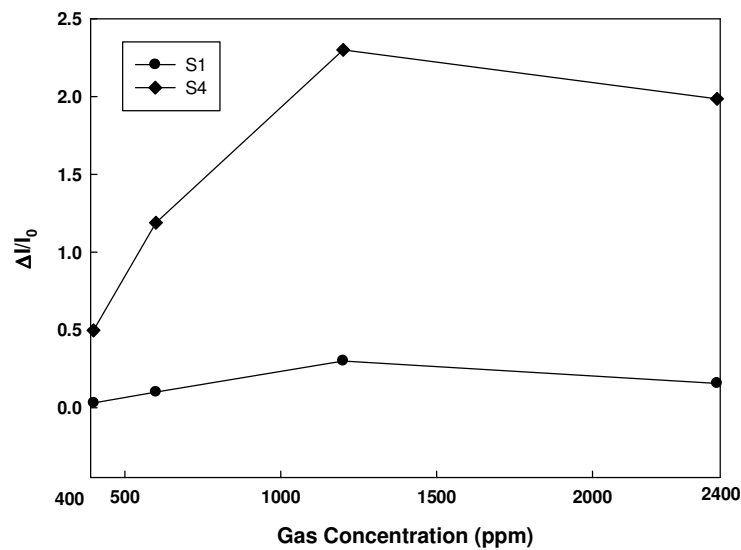
برای نمونه S4 نیز مانند دیگر نمونه ها در ولتاژ پائین بیشترین حساسیت دیده می شود.



شکل ۴-۱۶. نمودار حساسیت نمونه های S1 و S4.

۴-۶-۲ حسگری نمونه ها در تراکمها مختلف گاز CO₂

شکل ۴-۱۷ حساسیت نمونه های S1 و S4 در برابر غلظتهای مختلف گاز CO₂ را نشان می دهد.



شکل ۴-۱۷. حساسیت نمونه های S1 و S4 در معرض غلظتهای مختلف گاز CO₂

نتیجه گیری

در این رساله به مطالعه خواص حسگری نمونه های سیلیکون متخلخل پرداخته ایم که به روش آنودیزاسیون تهیه شده اند. در این تحقیق پارامترهای زمان آنودیزاسیون، چگالی جریان آنودیزاسیون و غلظت HF در محلول الکترولیت را به عنوان کمیت‌های متغیر در ساخت نمونه های سیلیکون متخلخل به کار گرفته و تاثیر آنها را در حسگری گاز CO₂ و گازهای آلی (اتانول، متانول و استون) بررسی کردیم. دریافتیم:

(۱) افزایش مدت زمان آنودیزاسیون در بازه های ۵ و ۱۲ دقیقه باعث افزایش خوردگی سطح و در نتیجه افزایش تخلخل و بزرگی سطح موثر تماس گاز با سطح نمونه می گردد. حاصل این پدیده افزایش بیشتر جریان و نیز حساسیت در حضور گاز CO₂ می شود. در بررسی گازهای آلی در این نمونه ها دریافتیم که: الف) در نمونه با زمان آنودیزاسیون ۵ دقیقه ای، با اندازه منافذ در حدود ۳۰ nm عبور جریان بیشتری در حضور متانول نسبت به اتانول مشاهده می شود. ب) در نمونه با زمان آنودیزاسیون ۱۲ دقیقه ای، با اندازه منافذ حدود ۱۰۰ nm، عبور جریان بزرگتر در حضور اتانول نسبت به متانول مشاهده می شود. ج) در تمامی نمونه ها حسگری گاز استون از کمترین مقدار بهره مند است.

(۲) با تغییر کاهشی غلظت اسید در محلول آب : اتانول : HF به ازای (۱:۱:۱) و (۱:۲:۲)، افزایش خوردگی سطح و در نتیجه افزایش تخلخل و بزرگی سطح موثر تماس گاز با سطح نمونه مشاهده می گردد. حاصل این پدیده افزایش بیشتر جریان و نیز حساسیت در حضور گاز CO₂ می شود.

(۳) افزایش چگالی جریان از ۱۲/۵ به ۲۰ mA/m² باعث افزایش خوردگی سطح و در نتیجه افزایش تخلخل و بزرگی سطح موثر تماس گاز با سطح نمونه می گردد. حاصل این پدیده افزایش بیشتر جریان و نیز حساسیت در حضور گاز CO₂ می شود.

- [1] A.Uhlir, *The Bell System Technical Journal* – **35** (1956) 333.
- [2] D. S. Turner, *J. Electrochem. Soc*, **105(1)** (1958) 402.
- [3] R. D. Braun, " *Introduction to instrumental Analysis*" , 1987
- [4] C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Pearson, R. Greef, *J. phys. C(UK)* – **17** (1984) 6536.
- [5] L. T. Canham, D. Malvern, 1997 – *Properties of porous silicon*, INSPEC (UK).
- [6] N. Sankara Subramaniam, R. Vivek Sabaapathly, R. Sriram, B. Santhi, *International conference of smart materials structures&systems*, Proceeding of ISSS, Bangalore, India, 2005.
- [7] M.I.J.Beak, J.D.Benjamin, M. J. Uren, N, G. Chew and A.G. S. Ghandi, *VLSI Fabrication Principles* (Wilkey, newyork, 1983), p.478-782.
- [8] A. Splinter, J. Sturmman, W. benecke, *Sensors and Actuators A* **92**, (2001) 394-399.
- [9] J. Nc. Vial, J. Derrien, "*Porous silicon science and Technology*", 1994.
- [10] Leigh. Canham "*properties of porous silicon*" 1997.
- [11] V. Lehman, U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).
- [12] R. L. Smith, S. D. Collins, *J. Appl. Phys.* **71(8)**. 51 April 1992.
- [13] V. Lehman & H. Foll, *J. Electrochem.soc* **140**(1993) 2836.
- [14] G. G. Salgoda, T. Diaz Becerril, H. Juarez Santiesteban, E. Rosendo Andres, *Optical Materials* **29** (2006) 51-55.
- [15] J. Dian, A. Macek, D. Niznansky, I. Nemec, V. Vrkoslav, *Applied Surface Science* **238** (2004) 169–174
- [16] Sh. D. Milani, R. S. Driani, A. Mortezaali, V. Daadmehr, K. Robbie. *Journal of optoelectronics and advanced materials* Vol. 8, No. 3, June 2006, p. 1216 – 1220.

[۱۷] چراغچی. ح. ۱۳۶۲، پایان نامه کارشناسی ارشد، «سیلیکون متخلخل»، دانشکده فیزیک، دانشگاه فردوسی مشهد.

[18] N. K. Ali, M. R. Hashim, A. Abdul Aziz, / *Solid-State Electronics* **52** (2008) 1071-1074.

[19] I. Bazrafkan, R.S. Dariani / *Physica B* **404** (2009) 1638–1642

[20] A.G. Cullis, L.T. Canham, O.D. Dosser, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **256** (1992) 7.

[21] M.S. Brandt, H.D. Fuchs, M. Stutzmann, M. Cardona, *Solid State Commun.* **81** (1992) 307.

[22] Jasprit. Singh "Semiconductor Optoelectronics physics and technology" 1995.

[23] M. Bouaïcha et al. / *Materials Science and Engineering B* **147** (2008) 235–238

[24] A. Cirera, *New technologies and their characterization for nanostructured SnO₂ gas sensor devices*, PhD. Thesis, Universitat de Barcelona, Barcelona (2000).

[25] J. Arbiol i Cobos, *Metal Additive Distribution in TiO₂ and SnO₂ Semiconductor Gas Sensor Nanostructured Materials*, PhD. Thesis, Universitat de Barcelona, Barcelona (2001).

[26] P.T. Moseley, *Solid state gas sensors*, Meas. Sci. Technol. **8** (1997) 223–237.

[۲۷] مهدیزاده رخی. م. ۱۳۸۹، پایان نامه کارشناسی ارشد «حسگرهای گازی مبتنی بر اکسیدهای فلزی»، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[۲۸] معتمدی فر. م. ۱۳۸۵، پایان نامه کارشناسی ارشد، «بررسی مکانیزم واکنش گازهای آلی با سطح سیلیکون متخلخل با ساختارهای میکرو و نانومتری با تاکید بر اسپکتروسکوپی سطح به روش STS»، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف.

- [29] V. Y. Timoshenko, T. Dittrich, V. Lysenko, M. G. Lisachenko, and F. Koch, *phys. Rev. B* **64**, 085314 (2001).
- [30] Z. Gaburro et al. *Phys. Stat. sol. (a)* **202**, No. 8, 1467-1471 (2005).
- [31] D. Stevenard and D. Deresmes, *Appl. Phys. Lett.* **67**, (11), 1995.
- [32] V. Lehmann, *Electrochemistry of silicon*, ©WILEY-VCH, Weinheim, 2002.
- [33] M. Ben-Chorin and A. Kux, *Anal. Chem.* **67**, (1995).
- [34] N. Gabouze, S. Belhousse, H. Cheraga, N. Ghellai, Y. Ouadah, Y. Belkacem, A. Keffous, / *Vacuum* **80** (2006) 986-989.
- [35] www.Elmhurst.edu/~chm/vchembook/213organicfcgp.html
- [36] www.Elmhurst.edu/~chm/vchembook/213organicchain.html
- [37] G. Banerje, G. k. Sengupta, *Sens. Actuators B* **86** (2002) 34.
- [38] J. Dian, T. Chvoika, V. Vrkosalav, I. Jelinek, *Phys. Status Solidi (c)* **2** (2005) 3481.
- [39] M. Archer, M. Christophersen, P. M. Fauchet, *Sens. Actuators B* **106** (2005) 347.
- [40] S. Dhanekar, S. S. Islam, T. Islam, A. K. Shukla, Harsh / *Physica E* **42** (2010) 1648 – 1652
- [41] J. Mizsei, J. A. Shrair, I. Zolomy / *Applied Surface Science* **235** (2004) 376–388
- [۴۲] اس. ام. زی، ۱۹۸۵. «فیزیک و تکنولوژی قطعات نیمرسانا». ترجمه غلامحسین سدید عابدی، چاپ دوم، انتشارات دانشگاه امام رضا (ع)، مشهد.
- [43] R. Lahio, A. Pavlov / *Thin Solid Films* **225** (1995) 276-278
- [44] S. Khoshnevis, R. S. Dariani, M. E. Azim-Araghi, Z. Bayindir, K. Robbie / *Thin Solid Films* **515** (2006) 2650-2654

Abstract

The last few years has witnessed a great and growing interest in porous silicon gas sensors. Low power consumption and room temperature operation of these sensors are the two main features that make porous silicon gas sensors superior to metal-oxide gas sensors.

The objective of this experimental research was to build and operate a number of porous silicon gas sensors and study their current-voltage characteristics at room temperature. The samples were made by electrochemical procedure using p-type crystalline Si (100) wafer. The effects of various parameters on CO₂, methanol, ethanol and acetone gas sensing were studied. These parameters include: the electrolyte HF acid concentration, the magnitude of the applied current density and the preparation times. In the course of study, we used Scanning Electron Microscopy (SEM) and Photoluminescence (PL) apparatus to find out the surface morphology and the relative porosity of the grown samples.

Our experimental results showed that the magnitude of porosity is the principal factor that affects gas sensing and the optimum condition could be achieved by varying different growth parameters.

Key words: gas sensor, porous silicon, CO₂ gas, organic gas.



Shahrood University of Technology
Faculty of physics

Master of Science Thesis

Porous Silicon Gas Sensor

By:
Nazli Tavakoli Roudi

Supervision:
Dr. Hosein Eshghi

**July
2011**