مجلة جامعة تشرين للدراسات و البحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (20) العدد (7)1998
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol (20) No (7) 1998

السيليكون المسامي

الدكتور ضيف الله نصور*

(قبل للنشر في 1997/9/27)

□ الملخّص □

تم تحضير السيليكون المسامي على رقائق سيليكونية نوع (p) وحيدة البلورة منماة وفق الاتجاه (100) وعلى رقائق نوع (n) وحيد البلورة منماة وفق الاتجاه (111).

أخذت العينات المحضرة وفحصت تحت المجهر الإلكتروني الماسح فتبين أن توزع المسامات في السيليكون المسامي المحضر على الرقائق السيليكونية نوع (p) يأخذ شكل شبكة كثيفة متجانسة من المسامات العشوائية شبيه بالإسفنج (نقاط كوانتية)، القطر الوسطي للحبيبات السيليكونية البلورية النانومترية هو بحدود 3nm. كما تبين بأن توزع المسامات في الرقائق السيليكونية نوع (n) يأخذ شكلاً خطياً تقريباً (أسلاك كوانتية). تمت دراسة وقياس الاصدار الضوئي من السيليكون المسامي المحرَّض نتيجة لتعريض العينات لحزمة من أشعة الليزر قادمة من جهاز CW-mode-locked Ti: Al_2O_3 الذي يعمل على المدروج الرابع، وقد تبين أن طيف الإصدار يبدي خطاً أحمر اللون توافق قمته الطول الموجي 670nm، كما تبين أنه بزيادة شدة حزمة الليزر الساقطة على العينة تنحرف قمة هذا الطيف الأحمر نحو اللون الأزرق المخضر وتعود إلى اللون الأحمر بتخفيضها ثم تعود إلى اللون الأزرق المخضر بزيادتها من جديد وهكذا...

درسنا بعدها تغيّر شدة الإصدار الضوئي للونين الأحمر والأزرق بتابعية شدة حزمة الليزر المحرضة وذلك باستخدام ليزر نبضي طول موجته 240nm ومدة النبضة 500fs، فتبين أن السيليكون المسامي يعطي اللون الأحمر عندما تكون شدة حزمة الليزر أقل من $100mw/cm^2$، وبازدياد شدة الحزمة الليزرية تزداد شدة اللون الأحمر بشكل خطي تقريباً إلى أن يصل إلى مرحلة الإشباع التي تقع في جوار $500\ mw/cm^2$. هذا من جهة اللون الأحمر، أما من جهة اللون الأزرق فكانت شدته تزداد بشكل خطي تقريباً بازدياد شدة الحزمة الليزرية المحرّضة.

إن هذا السلوك اللاخطي يمكن أن يستخدم لإنتاج عناصر جديدة للإلكترونيات الضوئية ذات حجم نانومتري.

*أستاذ في كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية .

مجلة جامعة تشرين للدراسات و البحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (20) العدد (7)1998
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol (20) No (7) 1998

The porous Silicon

Dr.Daifallah Nasour*

(Accepted 27/9/1997)

□ ABSTRACT □

Porous silicon (P.S) layers were prepared on P-type and n-type of Si single crystals oriented in (100) direction and (111) direction respectively.

The P.S layers obtained were examined under scanning electron microscope (S.E.M).

A P-type silicon substrate forms an uniform and highly interconnected network of random pores, resulting in a spongy structure (quantum dots). The average diameter of nanometer-size Si crystallites was about /3/ nm.

In n-type silicon substrate the pores were relatively linear (quantum wires).

The photoluminescence (P.L) of porous silicon was studied and measured using the fourth harmonics of a CW-mode-locked Ti: Al_2O_3 laser. The luminescence spectra of porous Si shows a red line with 670nm peak wave length. The peak of the red P.L shifted to the blue – green with increasing excitation laser energy. With a decrease of the excitation intensity, the P.L spectrum becomes red. When the laser intensity increases again, the P.L returns to the blue – green.

The luminescence intensities of red and blue spectrum as a function of 240nm 500fs laser – excitation intensity has been studied. The red P.L is observed at less than 100 mw/cm^2 excitation intensity and increase sublinearly with increasing laser intensity, then the red luminescence shows a saturation at around 500 mw/cm^2 . On the other hand, the intensity of the blue luminescence increase linearly with increasing excitation intensity. These nonlinear behaviors can be used to produce a new nanometer – size optoelectronics devices.

***prof at faculty of sciences – tishreen university – Lattakia-Syria.**

مقدمة Introduction:

كان ينظر إلى السيليكون كمادة غير ملائمة للتطبيقات الضوئية نظراً لأن للسيليكون عصابة ممنوعة غير مباشرة (Indirect band gap) صغيرة نسبياً 1.12eV التي تقضي بإصداره للأشعة تحت الحمراء بمردود لا يذكر، ولكن الحاجة لصناعة عناصر للإلكترونيات الضوئية (Optoelectronic) رخيصة الثمن جعل العلماء يفكرون من جديد باستخدام السيليكون المادة المعروفة والمشبعة دراسة وفهماً، فتمكنوا أخيراً من الحصول على حبيبات بلورية نانومترية (Nanonstruture) عُرفت بالسيليكون المسامي[1] Porous silicon (P.S) الذي يبدي خصائص ضوئية وإلكترونية فريدة في درجة حرارة الغرفة. فالسيليكون المسامي يتمتع بخاصة التأليق الضوئي[9] Photoluminescence (P.L) أي أنه يصدر الضوء المرئي عندما يتعرض للضوء،

كما أن له خاصة التألق الكهربائي[10] Electroluminescence (E.L) فهو يصدر كامل الطيف المرئي عندما يطبق عليه حقل كهربائي خارجي ولكن بشدة ضعيفة نسبيا.

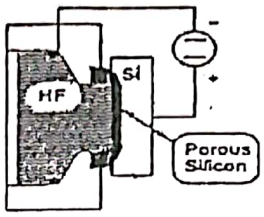
جذب هذا الاكتشاف اهتمام الباحثين والصناعيين لما يقدمه من آمال في صناعة عناصر للإلكترونيات والإلكترونية الضوئية أبعادها لا تتجاوز بضع ميكرونات وبكفاءة عالية، دون تغيير في مصانع الإلكترونيات الحالية. لذا أصبح السيليكون المسامي المادة الإلكترونية الأساسية الجديدة التي يرشحها العلماء للقرن القادم.

ولكن على الرغم من الأبحاث التجريبية العديدة الناجحة إلا أن لغز تشكل هذه المسامات ولغز إصدارها للضوء لا يزال مستعصيا على العلماء.

تحضير السيليكون المسامي Porous silicon formation:

لقد اتبعنا في تحضير السيليكون المسامي طريقة الحفر الكهروكيميائي Electrochemically etched porous Si، فأخذنا رقائق من السيليكون نوع p وحيدة البلورة منماة وفق الاتجاه (100) سماكتها 3mm ومقاومتها النوعية 2Ω.cm وأخرى نوع n وحيدة البلورة منماة وفق الاتجاه (111) ومقاومتها النوعية 250Ω.cm ولها السماكة نفسها، ونظفناها جيدا بالكحول ثم بخرنا على أحد وجهيها طبقة من الألمنيوم سماكتها بضعة مكرونات باستخدام جهاز لتلبيس المعادن (Coating unit). قمنا بعدها بتقطيع هذه الرقائق إلى عينات صغيرة الحجم وألصقنا على الوجه المغطى بالألمنيوم سلك نحاسي رفيع باستخدام لاصق ناقل للتيار الكهربائي Silver conductive paint ووضعناها في فرن درجة حرارته 400°C لكي نجعل الناقلية الكهربائية تحقق قانون أوم Ohmic contact أما المحلول المستخدم فهو مزيج من حمض فلور الماء (HF) Hydrofluoric acid والماء المقطر والكحول الايتيلي C_2H_5OH ethanol بنسب مختلفة.

لتشكيل السيليكون المسامي لابد من مرور تيار كهربائي مستمر فيه، توضع العينة بحيث يلامس وجهها المحلول شكل (1).



شكل (1)

وتوصل بالقطب الموجب للمولد إذا كانت من النوع p، كما توصل بالقطب السالب للمولد إذا كـــانت من النوع n، أما القطب الآخر فيوصل إلى وريقة من البلاتين مغطسة في المحلول.

النتائج والمناقشة Results and Discussion:

يتعلق تشكل المسامات على سطح العينة بعدة عوامل هي:

1-شدة التيار المار في العينة.

2-زمن مرور التيار في العينة.

3-شدة الإضاءة الساقطة على العينة وهي في المحلول وزمن هذه الإضاءة.

إذ أن إضاءة العينة بمصباح عادي من التنغستين (100w) تسرع نمو المســـامات فـــي السيليكون نوع p ولا تتشكل المسامات في السيليكون نوع n إلا بوجود الإضاءة إضافة لمرور التيار. نتيجة للتجارب العديدة التي قمنا بها تبين أن هناك شروطا مثلى للحصول على السيليكون المســـامي، هذه الشروط هي:

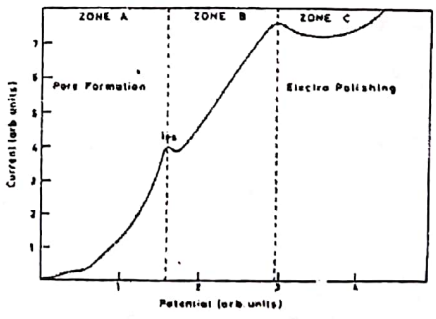
a-يجب أن يتكون المحلول من HF 50% تركيزه 49% ومن 50% كحول ايتيلي تركيزه 90%.

b-كثافة التيار تتراوح ما بين $5\,mA/Cm^2 \rightarrow 30\,\frac{mA}{Cm^2}$

c-زمن مرور التيار يتراوح ما بين 30 min →15 min.

أما إذا زادت شدة التيار عن ذلك أو زاد زمن مروره فإنه يحدث صقل لسطح العينة.

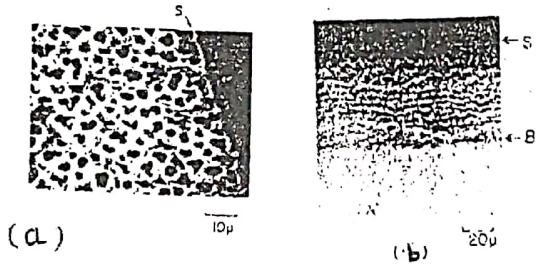
للتعبير عن هذه النتائج قمنا برسم المنحني المميز characteristic (I-V) الذي يربط بيـــن الجهد المطبق على العينة وشدة التيار المار فيها شكل (2): نلاحظ أن المسامات تتشكل فقـــط فـــي المنطقة A أي عندما تكون شدة التيار أقل من قيمة حرجة، وعندما تزداد شدة التيار عن ذلـــك فإنـــه يحدث تغير في السطح [المنطقة B] وعند قيمة حرجة أخرى يحدث صقل لســـطح العينـــة وتصبـــح كالمرآة [المنطقة C]. وإذا زاد التيار أكثر من ذلك يحدث انهيار في التركيب البلوري للعينة.



شكل (2)

تجدر الإشارة إلى أن شكل هذا المنحني لا يتغير مهما اختلفت شروط التجربة. أي أنه يوجـد دائما قيمة حرجة لشدة التيار يجب ألا نتخطاها كي يتشكل السيليكون المســـامي. يبيـــن الشـــكل (3) الصور الفوتوغرافية المأخوذة بالمجهر الإلكتروني الماسح (Scanning Electron microscope)

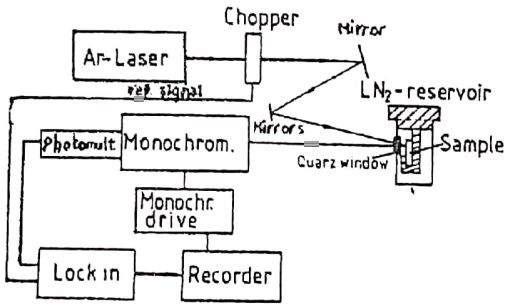
للسيليكون المسامي في كلا نوعي السيليكون. ونلاحظ أن المسامات المتشكلة في السيليكون نوع p{الشكل (3-a)} عبارة عن بلورات نانومترية عشوائية التوزيع شكلها قريب من الشكل الكروي لذلك تدعى نقاط كوانتية[2] (Quantum Dots). أما المسامات المتشكلة في السيليكون نوع n فهي عبارة عن تجمع سلكي لهذه الحبيبات النانومترية {شكل (3-b)} وتدعى أسلاك كوانتية Quantum wires. وهذا ما توصل إليه العديد من الباحثين[4،5].



شكل (3)

التألق الضوئي Photoluminescence:

لقياس الإصدار الضوئي للسيليكون المسامي قمنا بتجهيز المنظومة الموضحة بالشكل (4).

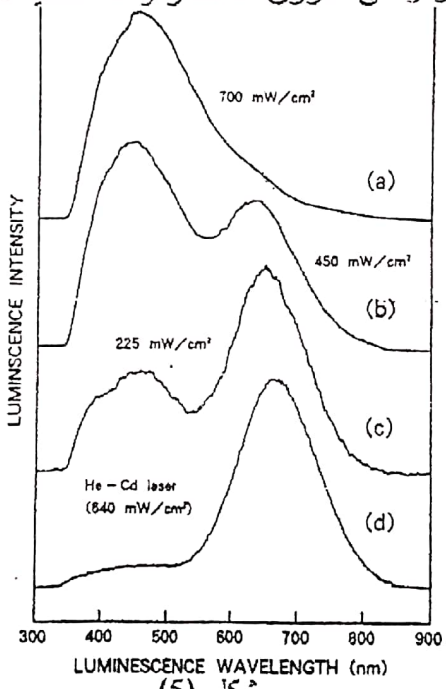


شكل (4)

يقوم ليزر الأرغون ذي طول الوجه (488nm) والاستطاعة المتغيرة من 5 وحتى 15 واط بتحريض العينة على الإصدار في درجة حرارة الغرفة. بعد أن يكون قد مر على مقطع للضوء (Chopper) ليصبح على شكل نبضات. يؤخذ بعدها على منقي لوني Monochromator لتخرج منه إلى مضاعف ضوئي photo multiplier ثم إلى مضخم Lock-in لتسجل بعدها باستخدام أو طاولة راسمة Plotter y–x . يؤخذ جزء من الضوء المتقطع مباشرة إلى المضخم

(Lock-in) لمقارنة الطور ورسم الخطين الطيفيين الناتجين ثم قياس شدة الإصدار الضوئي وتحديد طول موجته بدقة متناهية.

لقد استخدمنا عينة من النوع p وعرضناها لحزمة ليزر يعطي أشعة فوق بنفسجية طول موجتها 325nm (Ti: Al_2O_3 Laser CW-mode-locked) يعمل على المدروج الرابع ويعطي نبضات ترددها 81MHz ومدة حياة النبضة (زمنها) 500fs فتبين لنا أنه إذا كانت طاقة الليزر $640\frac{mw}{cm^2}$ فإن العينة تصدر الضوء الأحمر الذي تتركز قمته عند 670nm وعند زيادة شدة حزمة الليزر لوحظ أن طاقة الضوء الصادر من السيليكون المسامي تنحرف نحو الطاقات العالية فإذا عمل ليزر الـYAG على المدروج الثالث 240nm وجعلت مدة حياة النبضات 10ns فإننا نلاحظ أن العينة تصدر الضوء الأزرق. أي أنه بزيادة شدة حزمة الليزر الساقط على العينة يتغير لون الضوء الصادر منها من اللون الأحمر وحتى الأزرق المخضر وهذه العملية كانت تتكرر في كل مرة.



شكل (5)

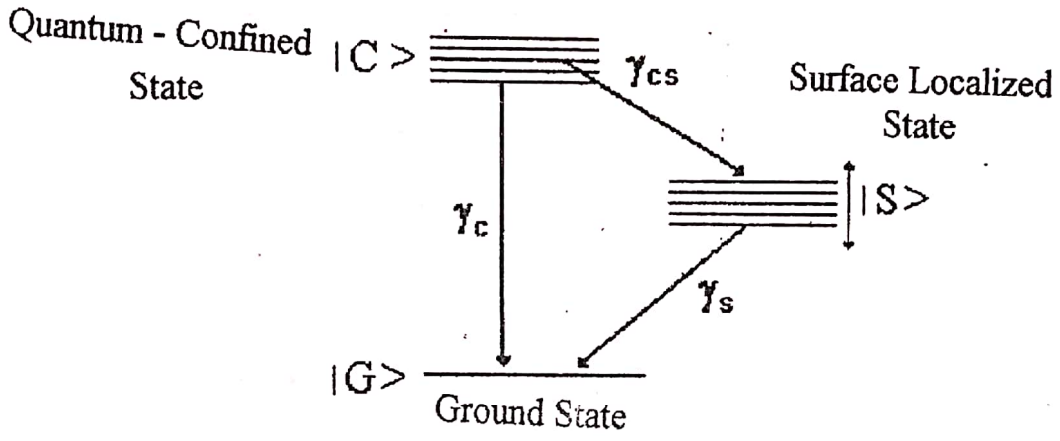
يمثل الشكل (5) هذه النتيجة فقد تم الحصول على الطيوف (a),(b),(c) باستخدام ليزر طول موجته 240nm ومدة حياة النبضة 500fs أما الطيف (d) فقد تم الحصول عليه باستخدام ليزر مستمر طول موجته 325nm.

تفسير التألق الضوئي:

يعزى إصدار الضوء المرئي من السيليكون المسامي في درجة حرارة الغرفة لزيادة عوض العصابة الممنوعة بسبب الحصر الكوانتي للطاقة[3] Quantum confinement ولكون سطح السيليكون المسامي يصبح خاملا عن طريق تفاعل الهيدروجين مع ذرات السيليكون السطحية التي

تكون روابطها مع بقية الذرات في السيليكون الأم (Bulk Silicon) غير تامة مما يقلل من الانتقالات غير المشعة على السطح ويزيد من حدوث الانتقالات المشعة. لتفسير حدوث الانتقالات المشعة ساد الاعتقاد[4،5] بوجود سويات طاقة غير مستمرة، بحيث تمثل السوية العليا الطاقة العائدة إلى الحصر الكوانتي ويرمز لها بـ $|C\succ$ أما سوية الطاقة المنخفضة فتوافق السويات السطحية الموضعية ويرمز لها بـ $|S\succ$ إضافة لوجود السوية الأساسية أو السوية الأرضية $|G\succ$ التي تعود إلى السيليكون الأم.

يمثل الشكل (6) هذه السويات ويبين الانتقالات المشعة وغير المشعة،



الشكل (6)

وتعرف العوامل $\gamma_s, \gamma_c, \gamma_{cs}$ كما يلي:[6]

γ_{cs}: معدل التناقص الموافق للانتقالات غير المشعة من السوية $|C\succ$ إلى السوية $|S\succ$.

γc: معدل التناقص الكلي الذي يوافق الانتقالات المشعة من السوية $|C\succ$ إلى السوية $|G\succ$ وهو يوافق الطيف ذي اللون الأزرق.

γs: معدل التناقص الكلي الذي يوافق الانتقالات المشعة من السوية $|S\succ$ إلى السوية $|G\succ$ وهو يوافق الطيف ذي اللون الأحمر.

يمكن التعبير عن معدل تواجد الشحنات في هذا النموذج كما يلي:

$$\frac{\partial Nc}{\partial t} = \phi - (\gamma_s + \gamma_{cs})N_c$$

$$\frac{\partial Ns}{\partial t} = \gamma_{cs}N_c - \gamma_c N_s$$

حيث تمثل ϕ معدل ضخ حاملات الشحنة من السوية $|G\succ$ إلى السوية $|C\succ$.

أما N_s, N_c فيمثلان عدد حاملات الشحنة المستوطنة في كل من السوية $|C\succ$ و $|S\succ$ على الترتيب. تلعب السوية $|S\succ$ دور مركز اتحاد تحت شروط تحريض ضعيفة وإذا زادت شدة حزمة الليزر المحرضة فإن عدد حاملات الشحنة التي تستوطن هذه السوية يصبح قليلاً لذا يعبر عن معدل تناقص الاتحادات غير المشعة γ_{cs} بالعلاقة:

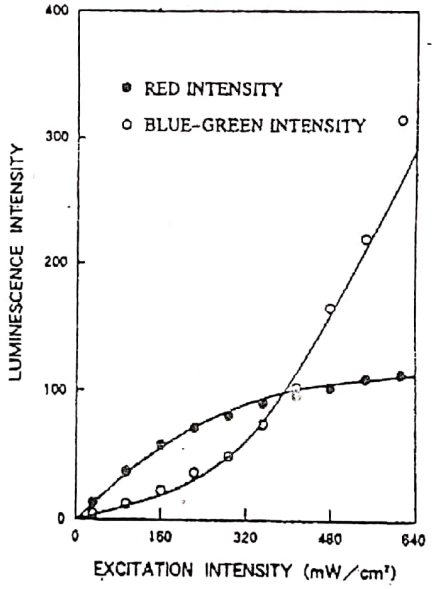
$$\gamma_{cs} = K(N_o - N_s)$$

حيث $N_o\left(cm^{-3}\right)$ تمثل عدد المراكز غير المشعة في السوية $|S\succ$ قبل تحريض العينة.

$K\left(s^{-1}cm^3\right)$ يمثل احتمال الانتقال من السوية $|C\succ$ إلى السوية $|S\succ$.

إن حل هذه المعادلات باستخدام القيم العددية التالية المستمدة من التجربة:[7،8]

$$\gamma_s = 10^8\left(s^{-1}\right), \gamma_c = 10^{10}\left(s^{-1}\right), k = 3.3x10^{-4}\left(s^{-1}cm^3\right), No = 3.0x10^{-14}\left(cm^3\right)$$



شكل (7)

قاد إلى المنحنيات الموضحة بالشكل (7) (الخطوط المستمرة) التي تبدي سلوك ضوئي لا خطي Nonlinear سيكون له تطبيقات هامة في صناعة عناصر الإلكترونية الضوئية المكروية التي تعمل في الفتح والغلق[9] (Optical switching) ويلعب الآن دوراً كبيراً في تحسين تحضير السيليكون المسامي الأمثل لصناعة هذه العناصر. لقد قمنا برسم شدة الضوء الصادر من السيليكون المسامي بتابعية شدة حزمة الليزر الساقطة على العينة ومثلناها على الشكل (7) نفسه ولاحظنا وجود تطابق كبير بين النموذج النظري المقترح والتجربة. كما لاحظنا أن السيليكون المسامي يصدر الضوء الأحمر عندما تكون طاقة الليزر المحرّض أقل من $100\frac{mw}{cm^2}$، وبزيادة شدة النبضات الليزرية تزداد شدة الضوء الأحمر الصادر عن العينة بشكل خطي في البدء ثم تصل بعده إلى قيمة ثابتة تدعى بحد الإشباع[10] من أجل $500\frac{mw}{cm^2}$.

أما شدة الضوء الأزرق الصادر من العينة فتزداد خطياً بازدياد شدة النبضات الليزرية ولم نلاحظ حالة إشباع هنا، هذا وأن الليزر المستخدم هو ليزر YAG نبضي طول موجته 240nm وزمن النبضة 500fs.

الخلاصة Conclusion:

قمنا بتحضير السيليكون المسامي على عينات من السيليكون نوع p ونوع n ودرسنا توزع الحبيبات النانومترية باستخدام المجهر الإلكتروني ثم قمنا بدراسة التألق الضوئي للسيليكون المسامي ورسمنا تغير لون الضوء الصادر بتغير طاقة الإشعاع الليزري الساقط عليه. درسنا بعدها السلوك اللاخطي لهذا الإصدار وبينا أنه من الممكن استخدامه لإنتاج عناصر إلكترونية جديدة تفتح وتغلق باستخدام الضوء وهذا يعطي أملا كبيرا في صناعة عناصر للإلكترونيات الضوئية أبعادها لا تتجاوز بضع ميكرونات.

كلمة شكر:

أتقدم بالشكر للسيد الأستاذ الدكتور محمد صلاح السوقي من جامعة القاهرة – كلية العلوم – قسم الفيزياء لأنه وفر لي مكانا لإجراء هذا البحث ولمساهمته في إنجازه.

كما أتوجه بالشكر إلى السيد الأستاذ الدكتور محمد عبد الله السمري للمناقشات العديدة والأفكار المضيئة التي قدمها لإنجاح هذا العمل.

المراجع:

1. L. T. Canham Appl. Phys. Lett. 57. 1046 (1990).
2. L. Brus J. phys. Chem. 98. 3575 (1994).
3. M. Voos et al Appl. Phys. Lett. 61. 1213 (1992).
4. R. J. Need et al Phys. Rev. B. 50. 14223 (1994).
5. C. Deleure et al J. Lumin. 57. 249 (1993).
6. A. Roy and A. K. Sood. Solid State. Commun. 93. 995 (1995).
7. S. M.porker and O. J. Gelemboclci. Phys. Rev. B. 51. 11183 (1995).
8. S. Banerjee. Phys. Rev. B. Sl. 11180 (1995).
9. G. Qin and R. Lin Solid State Commun. 93 589 (1995).
10. C. Deleure and G. Allan. Phys. Rev. Lett. 74 3415 (1995).