

سنتز نانوهرم‌های وارونه سیلیکونی و مطالعه رفتار خود تمیزشوندگی آنها

فرناز منصوری و مهدیه مهران*

آزمایشگاه (RF MEMS and Bio-Nano Electronics (MBNE), بخش مهندسی برق،

دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۵/۲ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۸/۱۱/۱۳)

چکیده- در این پژوهش، سنتز نانوهرم‌های وارونه روی بستر سیلیکونی تک‌بلوری بررسی شد. این ساختارها طی فرایند MACE و با استفاده از فلز مس در محلول نیترات مس، هیدروژن پراکساید و هیدروفلوئوریک اسید در زمان‌های زدایش مختلف تهیه شدند. نتایج به‌دست آمده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان دادند که زمان، فاکتور مهمی در شکل‌گیری نانوساختارهای هرم وارونه بوده و با افزایش زمان سنتز، ساختارها به‌مرور از بین می‌روند. پس از سنتز، برخی از نمونه‌ها به‌مدت یک دقیقه در محلول پتاسیم هیدروکسید دو درصد و شش درصد ایزوپروپیل الکل شدند که سبب شکل‌گیری هرم‌های نانومتری در کنار نانوهرم‌های وارونه روی سطح سیلیکون شد. رفتار خود تمیزشوندگی سطح سیلیکون تحت تأثیر این ساختارهای ترکیبی قرار گرفت. برای بررسی مشخصه‌های بلوری ساختارهای سنتز شده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. به‌علاوه رفتار خود تمیزشوندگی نمونه‌ها مطالعه شد. نتایج نشان داد که نانوهرم‌های وارونه رفتار آب‌دوستی سطح سیلیکونی را تقویت می‌کنند در حالی که پس‌زدایش، رفتار آب‌گریزی سطح را بهبود می‌دهد. این ساختارها با توجه به داشتن خاصیت جذب نور و رفتار خود تمیزشوندگی مناسب، می‌توانند در بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار گیرند.

واژه‌های کلیدی: نانوهرم وارونه، MACE، نیترات مس، پس‌زدایش، خود تمیزشوندگی، زاویه تماس.

Synthesis of the Silicon Inverted Nano-Pyramids and Study of Their Self-Cleaning Behavior

F. Mansouri and M. Mehran*

RF MEMS and Bio-Nano Electronics (MBNE) Lab, Department of Electrical Eng., Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran.

Abstract: In this paper, synthesis of inverted nano-pyramids on a single crystal silicon surface through a simple and cost-effective wet chemical method is surveyed. These structures were synthesized by MACE process using Cu as the assisted metal in the solution of copper nitrate, hydrogen peroxide and hydrofluoric acid for different etching times. FE-SEM images of the samples show that time is an important factor in the formation of silicon inverted nano-pyramids and by extending synthesis time the structures gradually fade. After synthesis, some samples were etched in KOH 2% and IPA 6% for one minute which resulted in formation of nano-pyramids besides inverted nano-pyramids on the silicon surface. Formation of these combinational structures affected the self-cleaning behavior of the silicon surface. X-ray diffraction (XRD) was utilized for studying

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: m.mehran@uk.ac.ir

the crystalline characteristics of the synthesized structures. Moreover, the self-cleaning behavior of them was studied using the contact angle goniometer. The results showed that the inverted nano-pyramids improve the hydrophilic behavior of the silicon surface while post-synthesized etching improves the hydrophobic behavior of the surface. These textures improve the performance of solar cells due to their self-cleaning and light adsorption properties.

Keywords: *Inverted nano-pyramid, MACE, Copper nitrate, post synthesise etching, Self-cleaning, Contact angle.*

۱- مقدمه

است که قیمت بالای این فلزات مانع از به‌کارگیری آنها در تولید انبوه می‌شود. مس فلز به نسبت ارزان قیمت‌تری است که می‌تواند به‌عنوان کاتالیزور برای زدایش شیمیایی تر با استفاده از یون‌های فلزی استفاده شود. مطابق پژوهش‌های انجام شده، تجمع نانوذرات مس روی بستر که به غلظت یون‌های مس در محلول نیترات مس و زمان لایه‌نشانی این فلز بستگی دارد، بر زدایش بستر سیلیکونی در محلول حاوی هیدروفلوئوریک اسید تأثیر می‌گذارد [۱۱].

در این پژوهش، از بافت‌دهی بستر سیلیکونی با استفاده از نانوذرات مس که روشی ساده و کم هزینه است، استفاده شده است. در محلول‌های اسیدی با استفاده از فلزاتی همچون طلا و نقره، زدایش اغلب در راستای محور (۱۰۰) صورت می‌پذیرد. در زدایش شیمیایی سیلیکون به کمک فلز مس، به دلیل کم بودن قابلیت الکترون‌پذیری یون‌ها در دمای اتاق، تجمع یون‌های مس (Cu^{+2}) (که وابسته به جهت کریستالوگرافی است) به مقدار کمی اتفاق می‌افتد. در دمای بالاتر از ۵۰ درجه سانتی‌گراد، احتمال جذب الکترون به وسیله یون‌های مس افزایش می‌یابد که منجر به جوانه‌زنی نانوذرات مس روی سطح سیلیکون تک‌بلور می‌شود. از آنجایی که تعداد الکترون‌های آزاد روی صفحات (۱۰۰) از (۱۱۱) بیشتر است، تجمع یون‌های مس، روی صفحات (۱۰۰) بیشتر می‌شود، به علاوه به دلیل اکسید شدن سیلیکون زیر نانوذرات مس، این اکسید به‌طور هم‌زمان توسط هیدروفلوئوریک اسید داخل محلول زدوده می‌شود در نتیجه نرخ زدایش این صفحات نیز افزایش می‌یابد [۱۲]. شکل (۱)، رسوب کردن نانوذرات مس روی بستر سیلیکونی و شکل‌گیری نانو ساختارهای هرم وارونه را نشان می‌دهد. خود تمیزشوندگی خاصیتی است که با الهام از طبیعت

سیلیکون متخلخل ابتدا در سال ۱۹۵۰ به‌طور اتفاقی توسط اهلیرس کشف شد [۱] و از آن به بعد سطوح متخلخل سیلیکونی به دلیل کاربردهای فراوان از جمله افزایش سطح مؤثر، افزایش ظرفیت خازنی در ابرخازن‌ها [۲]، الکترونیک نوری، افزایش حساسیت حسگرهای شیمیایی و بیوشیمیایی [۳]، کاهش میزان بازتاب نور از سطح برای سلول‌های خورشیدی [۴]، بهبود رفتار خود تمیزشوندگی سطح (آب‌دوستی یا آب‌گریزی) [۴]، بهبود عملکرد حسگری گاز و ... در حوزه‌های متفاوت مورد توجه بسیاری قرار گرفتند [۵]. امروزه ساختارهای میکرو و نانومتری با استفاده از روش‌های مختلف زدایش خشک و تر روی بستر سیلیکونی ایجاد می‌شوند. از جمله انواع روش‌های زدایش خشک، می‌توان به استفاده از لیزر [۶]، محیط پلاسما [۷] و ... اشاره کرد.

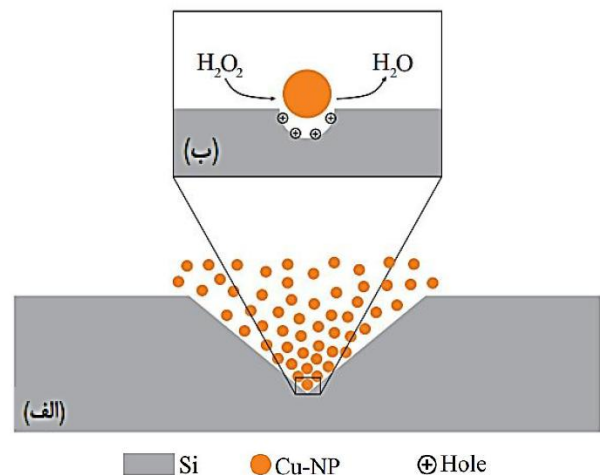
زدایش‌های تر با استفاده از محلول‌های اسیدی و بازی به‌صورت همسانگرد یا ناهمسانگرد [۸] و یا با استفاده از زدایش شیمیایی به کمک فلزات^۱ (MACE) صورت می‌پذیرند که به دلیل سادگی، کم‌هزینه بودن و قابلیت صنعتی شدن بیشتر نسبت به بقیه روش‌ها، بیشتر مورد پسند بوده و امروزه توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند [۹ و ۱۰].

در پروسه زدایش شیمیایی با کمک یون‌های فلزی، خواص نانوذرات فلزی که شامل نوع، شکل و فاصله بین آنها است، روی پارامترهای مختلف از جمله مورفولوژی ساختارهای متخلخل ایجاد شده روی بستر، خواص فیزیکی و شیمیایی سطح، خاصیت خود تمیزشوندگی، میزان بازتاب از سطح و غیره تأثیر می‌گذارد. نقره، طلا و پلاتین از جمله فلزات رایجی هستند که در این زمینه مورد استفاده قرار می‌گیرند، این درحالی

می‌شود. در سطوح آب‌دوست، آب روی سطح پخش شده، کثیفی و آلودگی‌های آن را با خود می‌برد. درحالی که در سطوح آب‌گریز، قطرات آب روی سطح سُرخورده و آلودگی‌های آن را نیز با خود حمل می‌کنند [۱۴]. در ادامه در این مقاله، پس از بیان مواد و روش‌های سنتز نمونه‌ها، به بررسی تأثیر زمان بر شکل‌گیری ساختارهای نانوهرم وارونه ایجاد شده بر بستر سیلیکونی با استفاده از زدایش با فلز مس، پرداخته می‌شود. برای بررسی مورفولوژی ساختارهای شکل گرفته از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی^۲ (FE-SEM) و برای ویژگی‌های کریستالوگرافی آنها، از آزمون پراش پرتو ایکس^۳ (XRD)، استفاده شده است. در ادامه، به مطالعه ویژگی‌های خود تمیزشوندگی ساختارهای شکل گرفته پرداخته و نتایج آزمون زاویه تماس آنها با هم مقایسه می‌شوند. در بخش آخر نیز نتایج به‌دست آمده در این مقاله به‌صورت خلاصه، جمع‌بندی شده‌اند.

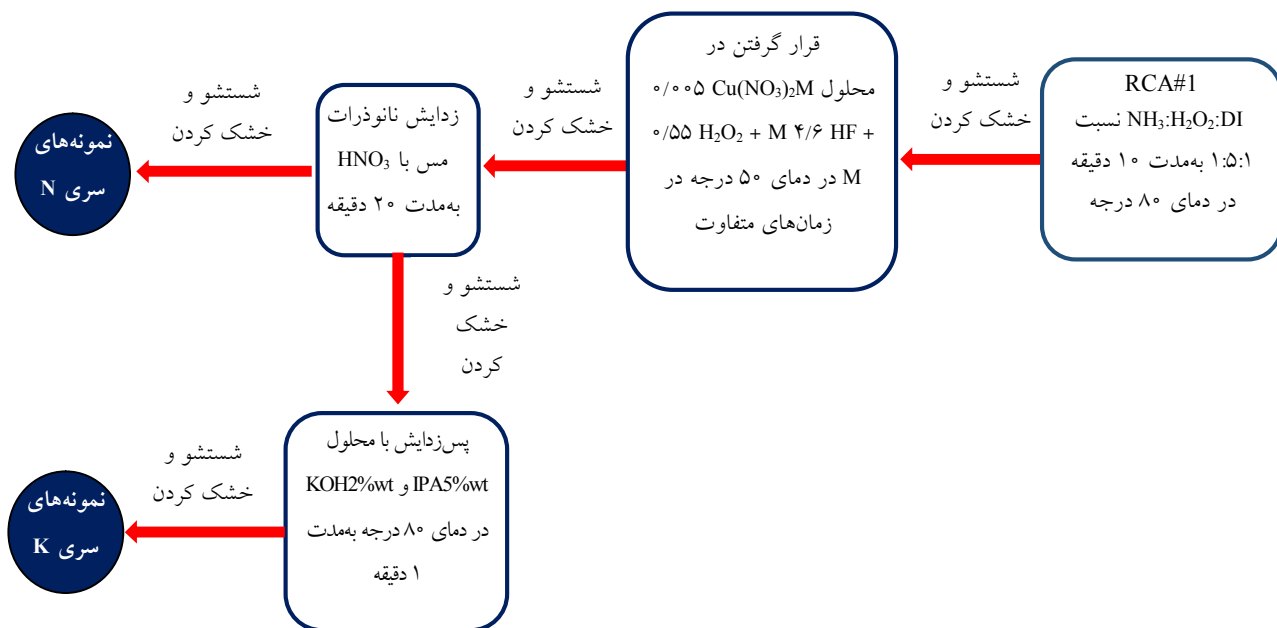
۲- مواد و روش تحقیق

ساختارهای نانوهرم وارونه، با زدایش ناهمسان گرد تر، توسط یون‌های مس ایجاد شده‌اند. پارامترهای مختلفی بر مورفولوژی ساختارهای شکل گرفته روی سطح تأثیرگذار هستند، در ادامه به بررسی تأثیر زمان بر شکل‌گیری ساختارها پرداخته شده و نتایج آنها با هم مقایسه شده‌اند. در این مقاله از ویفر سیلیکونی نوع P با جهت کریستالوگرافی (۱۰۰)، با ضخامت ۵۵۰ میکرومتر استفاده شد. قبل از سنتز نانو ساختارهای موردنظر، ابتدا بستر سیلیکونی در سه مرحله در حمام استون، اتانول و آب دیونیزه شستشو داده شد تا آلودگی و ذرات اضافی روی سطح تمیز شوند، سپس با استفاده از هوای فشرده خشک شد. در ادامه این بسترها در محلول RCA#1 حاوی آمونیاک، آب اکسیژنه و آب دیونیزه به نسبت ۵:۱:۱، به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، شستشو داده شد و با استفاده از هوای فشرده، به آرامی خشک شدند. برای شکل‌گیری هرم‌های وارونه، بسترهای سیلیکونی در محلول حاوی نیترات مس



شکل ۱- الف) رسوب نانوذرات مس روی بستر سیلیکونی و شکل‌گیری ساختارهای نانوهرم وارونه و ب) فرایند کاهش هیدروژن پراکساید و شکل‌گیری گودال روی بستر سیلیکونی

به‌منظور کاستن از هزینه‌های نگهداری و تمیز کردن سطوح ایجاد می‌شود. دانشمندان طی پژوهش‌های فراوان، به این نتیجه رسیدند که منشأ خاصیت خود تمیزشوندگی برگ گیاهانی مانند نیلوفر آبی، وجود ساختارهای نانومتری روی سطح برگ این گیاهان است. این ساختارها به‌صورت سلسله مراتبی و یا خطوطی موازی و منظم در کنار هم وجود دارند [۱۳]. به‌دلیل بازه گسترده کاربردهای این سطوح در حوزه‌های مختلف از جمله پنل‌های خورشیدی خود تمیزشونده، سیمان و صنعت نساجی (لباس‌های خود تمیزشونده)، صنعت اتومبیل‌سازی (شیشه‌ها، بدنه و آینه‌های خود تمیزشونده)، صنعت نوری (دوربین‌ها، حسگرها، لنزها و تلسکوپ‌ها)، هوافضا (سطوح غیرچسبنده)، زیردریایی (جلوگیری از پوسیدگی بدنه) و ... این موضوع از اهمیت فراوانی برخوردار است و امروزه طیف وسیعی از محققان به‌دنبال پیدا کردن سطوح خود تمیزشونده هستند. از جمله مزیت‌های این سطوح می‌توان به کاهش هزینه تعمیرات و نگهداری، حذف هزینه نیروی انسانی و کاهش زمان صرف شده برای تمیز کردن، اشاره کرد [۱۴]. به‌طور کلی سطوح خود تمیزشونده به دو دسته آب‌گریز و آب‌دوست تقسیم می‌شوند. در هر دو دسته، سطح به‌وسیله آب تمیز



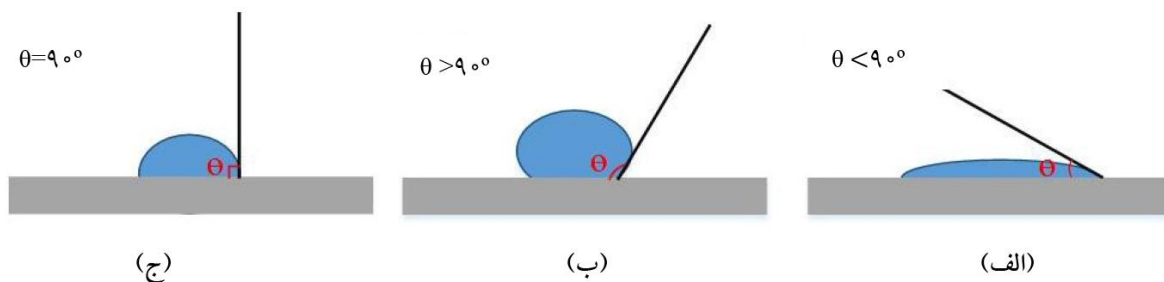
شکل ۲- روند نمای مراحل انجام فرایند زدایش در پروسه MACE با استفاده از محلول نیترات مس برای تولید نمونه‌های سری N و K

است. زاویه تماس معیاری برای بیان میزان آب دوستی و آب‌گریزی سطح جامدات است. برای اندازه‌گیری زاویه تماس، پس از قرار گرفتن یک قطره آب روی سطح جامد و برقراری تعادل بین سه فاز مایع، جامد و گاز، زاویه بین سطح جامد با خط مماس بر سطح آب اندازه‌گیری می‌شود که به آن زاویه تماس می‌گویند. بر این اساس، اگر زاویه تماس از ۹۰ درجه کمتر باشد، سطح را آب‌دوست می‌نامند (شکل ۳-الف)، در صورتی که این زاویه از ۹۰ درجه بیشتر باشد، به آن آب‌گریز گفته می‌شود (شکل ۳-ب). زاویه ۹۰ درجه، مرز بین آب‌دوستی و آب‌گریزی است (شکل ۳-ج). سطوح ابر آب‌دوست، زاویه تماسی نزدیک به صفر درجه و سطوح ابر آب‌گریز زاویه تماسی بیش از ۱۶۰ درجه دارند [۱۴]. در این پژوهش، پس از تثبیت قطره آب روی سطح، با میانگین‌گیری از زاویه‌های تماس سمت چپ و راست قطره، زاویه تماس به‌دست آمده است. خاصیت رطوبت‌پذیری سطح به‌طور مستقیم با انرژی سطح در ارتباط است، مواد با انرژی سطحی کم دارای زاویه تماس بالاتر و در نتیجه خاصیت آب‌گریزی بیشتری هستند.

۰/۰۰۵ مولار، هیدروژن پراکساید ۰/۵۵ مولار و هیدروفلوئوریک اسید ۴/۶ مولار در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰، ۲۰ و ۳۰ ثانیه و همچنین یک تا پنج دقیقه قرار گرفتند [۱۵].

در این مرحله یون‌های مس روی سطح بستر بارگذاری شدند. در ادامه برای پاک شدن یون‌های مس، نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه در محلول اسید نیتریک ۶۵ درصد قرار گرفتند (نمونه‌های سری N). در مرحله بعد (پس‌زدایش)، برخی از نمونه‌ها به مدت یک دقیقه در محلول دو درصد پتاسیم هیدروکسید (KOH) و شش درصد ایزوپروپیل الکل (IPA) قرار گرفتند، سپس با آب دیونیزه شستشو داده شد و به کمک هوای فشرده خشک شدند (نمونه‌های سری K). روند نمای مراحل انجام این فرایندها در شکل (۲) نشان داده شده است. برای بررسی ساختارهای ایجاد شده روی بسترهای سیلیکونی، از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی و آزمون پراش پرتو ایکس استفاده شد.

همان‌طور که در مقدمه گفته شد، پدیده خود تمیزشوندگی به زاویه تماس قطرات آب با سطح وابسته



شکل ۳- رفتار قطره آب در آزمون زاویه تماس: (الف) سطح آب دوست، (ب) سطح آب گریز و (ج) مرز بین آب دوست و آب گریزی

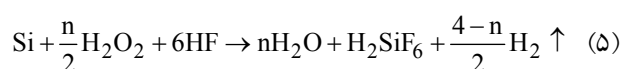
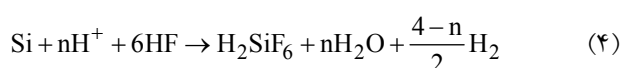
می دهند. واکنش های (۲) و (۳)، واکنش های کاهش و اکسایش (۴) اکسایشی هستند که در ادامه توضیح داده می شوند. در ابتدا یون های مس برای جذب الکترون روی بستر سیلیکونی اجتماع کرده و به شکل ذرات مس روی بستر سیلیکون پراکنده می شوند (واکنش شماره ۱). به دلیل خاصیت الکترون گاتیوی بیشتر یون های مس نسبت به سطح سیلیکون، الکترون های بیشتری را از سطح سیلیکون جذب کرده و به صورت منفی شارژ می شوند. در طول این فرایند، مادامی که بستر سیلیکونی در محلول اسیدی قرار گرفته است، سیلیکون زیر نانو ذرات مس اکسید شده و به طور همزمان توسط HF زدوده می شوند (واکنش شماره ۴) [۱۷ و ۱۸]. همزمان با این واکنش، کاهش آب اکسیژنه نیز الزامی است. در واکنش کاتدی شماره (۲)، H_2O_2 کاهش یافته و حفره های مورد نیاز (H^+) ، در فرایند زدایش با HF را تأمین می کند. بدین ترتیب تزریق حفره به سیلیکون از طریق فلز به صورت همزمان ادامه پیدا می کند. در واکنش شماره (۵) روند کلی فرایند زدایش نشان داده شده است [۱۱ و ۱۸].



واکنش کاتدی:



واکنش آندی:



در شکل (۴)، حباب های هیدروژن تولید شده در حین فرایند

در ادامه به بررسی تأثیر فرایندهای زدایش شرح داده شده و پروسه پس زدایش، بر رفتار آب دوستی و آب گریزی نمونه ها پرداخته و تفاوت ساختارهای شکل گرفته بر بستر سیلیکونی و نتایج آزمون زاویه تماس آنها، ارائه می شوند.

۳- نتایج و بحث

در این بخش، ابتدا به شرح واکنش الکتروشیمیایی بین سیلیکون و نانو ذرات Cu^{2+}/Cu پرداخته شد و در ادامه تأثیر مرحله پس زدایش و تأثیرات دما بر شکل گیری ساختارها مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۱- ساختار هرم های وارونه سنتز شده بر بستر سیلیکونی

یکی از عوامل مهم در زدایش ناهمسانگرد با نانو ذرات مس، برای کریستالوگرافی بستر است. در بستر سیلیکونی اجتماع الکترون ها در صفحات مختلف، متفاوت است. صفحات (۱۰۰) تجمع الکترون بیشتری نسبت به بقیه صفحات دارند. در این فرایند با توجه به اینکه نانو ذرات مس خاصیت الکترون گاتیوی بیشتری نسبت به سیلیکون دارند، در قسمت هایی که اجتماع الکترون بیشتر است جذب می شوند، در نتیجه این نانو ذرات روی صفحه (۱۰۰) اجتماع کرده و خوردگی در این صفحات بیشتر اتفاق می افتد. در نهایت نانو ذرات مس در امتداد صفحات (۱۱۱) شروع به نفوذ در عمق بستر سیلیکون کرده و ساختارهای نانو هرم وارونه ای شکل را ایجاد می کنند [۱۶].

واکنش های (۱) تا (۴) چگونگی زدایش سیلیکون در محلول حاوی یون های مس و هیدروفلوئوریک اسید را نشان

هستند اما زنجیره کربنی آنها قطبی نیست و آنها را آب‌گریز می‌کند. با افزایش این زنجیره کربنی، مولکول غیرقطبی می‌شود [۲۱]. با افزایش غلظت الکل در محلول زداینده پتاسیم هیدروکسید، نرخ زدایش در صفحات (۱۰۰) و (۱۱۰) افزایش یافته تا جایی که میزان الکل به یک حد اشباع برسد به این دلیل که مولکول‌های الکل شروع به تجمع روی بستر سیلیکونی کرده و با شکل‌گیری یک لایه الکل در مجاورت سطح، دسترسی گروه‌های واکنش‌دهنده H_2O و OH^- به سطح سیلیکون کاهش می‌یابد، در نتیجه نرخ زدایش به کمترین مقدار خود می‌رسد (شکل ۵-ب). با افزایش بیشتر غلظت الکل باند هیدروژنی تشکیل شده در اطراف مولکول‌های الکل از بین رفته و لایه الکلی شروع به ناپدید شدن کرده در نتیجه نرخ زدایش، افزایش می‌یابد (شکل ۵-ج) و این روند تا زمانی که دوباره محلول با افزایش غلظت الکل به اشباع برسد، ادامه می‌یابد [۱۷]. در نتیجه ایزوپروپیل الکل می‌تواند کیفیت تخلخل سطح را در راستای ۱۰۰ بهبود بخشد و از زیرخوردگی‌های محدب جلوگیری کند؛ به همین ترتیب نرخ زدایش را نیز کاهش می‌دهد. در محلول استفاده شده در این تحقیق، میزان ایزوپروپیل الکل نسبت به پتاسیم هیدروکسید بسیار بیشتر بوده و در نتیجه در راستای (۱۰۰) نرخ زدایش کاهش یافته است.

شکل (۶)، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه‌های زدایش شده در محلول نیترات مس، هیدروفلوئوریک اسید و آب اکسیژنه را نشان می‌دهد، به این نمونه‌ها پروسه پس‌زدایش اعمال نشده است. نمونه‌های N_1 ، N_2 ، N_3 ، N_4 ، N_5 ، N_6 ، N_7 و N_8 به ترتیب به مدت ۱۰ ثانیه، ۲۰ ثانیه، ۳۰ ثانیه، ۱ دقیقه، ۲ دقیقه، ۳ دقیقه، ۴ دقیقه و ۵ دقیقه در دمای ۵۰ درجه در محلول نیترات مس ۰/۰۰۵ مولار، هیدروفلوئوریک اسید ۴/۶ مولار و آب اکسیژنه ۰/۵۵ مولار قرار گرفتند.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، زمان تأثیر بسزایی بر شکل‌گیری ساختارهای روی بستر دارد. در شکل (۶-الف)، بارگذاری یون‌های مس به مدت زمان ۱۰ ثانیه روی بستر، باعث



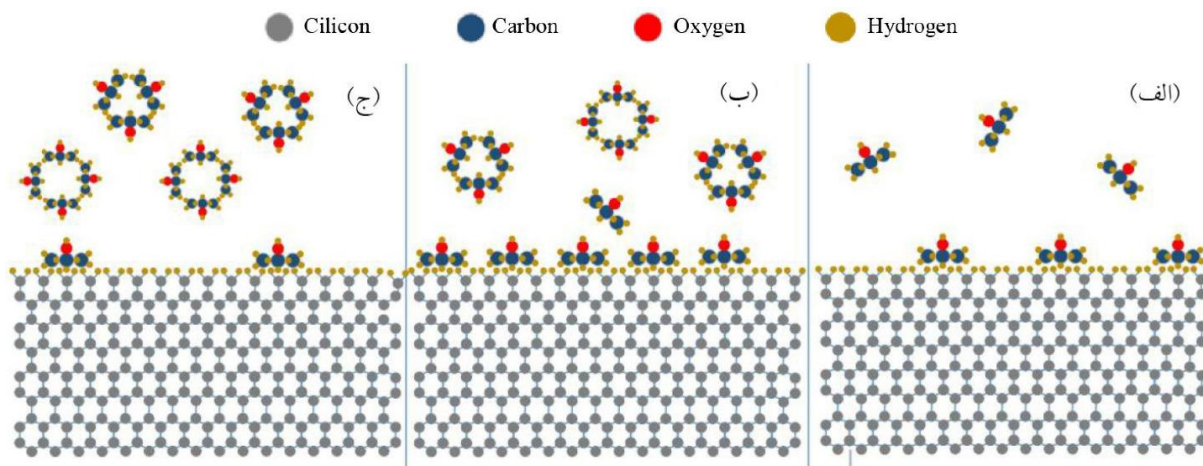
شکل ۴- حباب‌های هیدروژن تولید شده در حین فرایند زدایش سیلیکون در محلول نیترات مس، هیدروفلوئوریک اسید و آب اکسیژنه (رنگی در نسخه الکترونیکی)

زدایش نشان داده شده‌اند. مولکول‌های هیدروژن در مجاورت بستر زدایش شده قرار گرفته و مانند یک ماسک طبیعی عمل می‌کنند که در ادامه مانع از انجام واکنش شیمیایی بین زداینده و اتم‌های سیلیکون می‌شوند، در نتیجه نرخ زدایش کاهش می‌یابد [۱۹].

پس از زدایش سیلیکون در پروسه MACE با استفاده از فلز مس، بسترهای نانوساختار شده، به مدت ۲۰ دقیقه در محلول اسید نیتریک قرار داده شدند تا ذرات اضافی مس از روی سطح بستر زدوده شوند.

در ادامه، مرحله دیگری به عنوان پس‌زدایش به نمونه‌ها اعمال شد. پس از زدایش سیلیکون با پروسه MACE و برداشتن مس از روی سطح، نمونه‌ها با استفاده از محلول بازی پتاسیم هیدروکسید به همراه ایزوپروپیل الکل، پس‌زدایش شدند. همان‌طور که پیش از این شرح داده شد، به دلیل تفاوت در نرخ زدایش صفحات کریستالوگرافی مختلف سطح سیلیکون در اثر زدایش در محلول‌های بازی به صورت ناهمسانگرد زدوده و در نتیجه ساختارهای هرمی شکلی ایجاد می‌شوند [۲۰].

اگر به این محلول بازی، ایزوپروپیل الکل اضافه شود، به شکل‌گیری ساختارهای هرمی شکل کمک کرده و این ساختارها را با یکنواختی بیشتری ایجاد می‌کند. خانواده‌های الکل مانند ایزوپروپیل، می‌توانند روی سطوح آب‌دوست انتشار یافته و باعث جداسازی حباب‌های هیدروژن تولید شده از سطح زدایش شده شوند (شکل ۵-الف). گروه‌های هیدروکسیلی که در خانواده الکل‌ها وجود دارند قطبی بوده و در نتیجه آب‌دوست

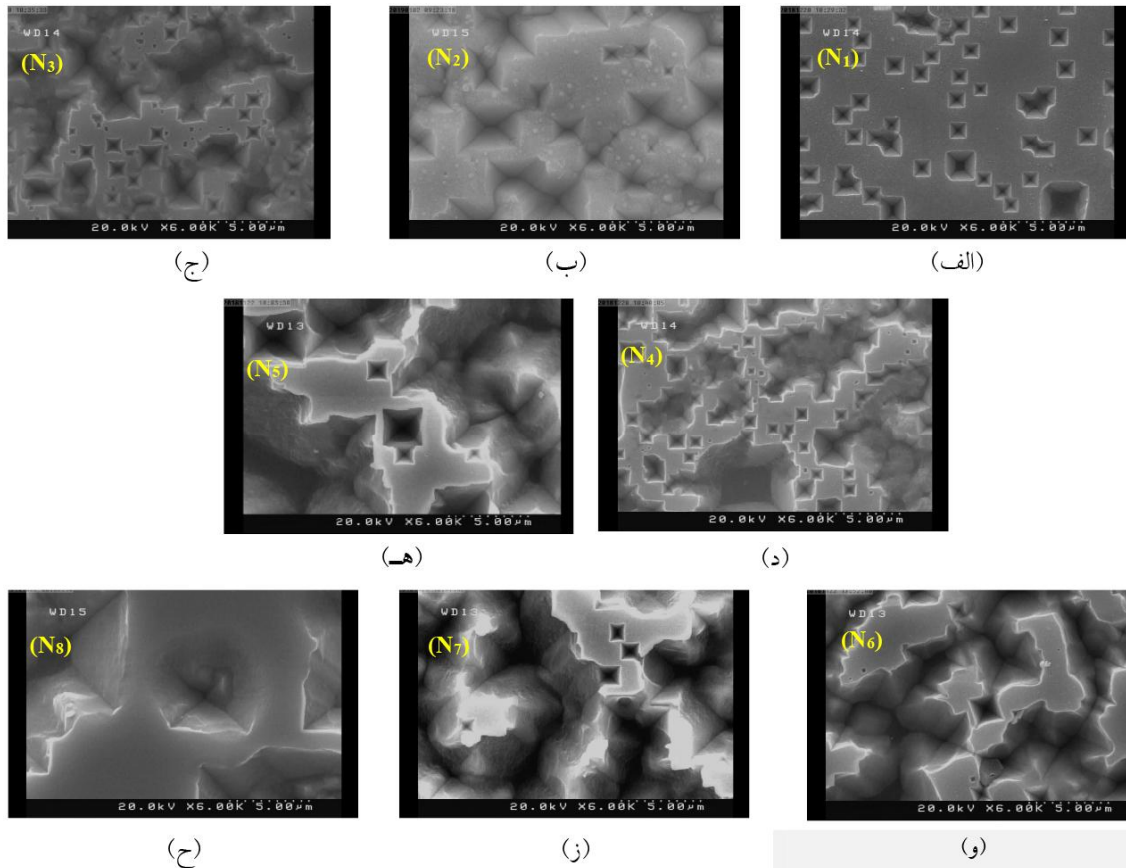


شکل ۵- مدل ساده شده تأثیر غلظت ایزوپروپیل الکل، بر رفتار مولکول‌های آن در زدایش سیلیکون با استفاده از محلول بازی پتاسیم هیدروکسید در راستای (۱۰۰): الف) جذب مولکول‌های تکی ایزوپروپیل الکل در غلظت‌های کم این الکل، ب) تجمع زیاد مولکول‌های ایزوپروپیل الکل در غلظت‌های بالای این الکل روی بستر سیلیکون و تشکیل لایه الکلی روی سطح و ج) غلظت اشباع شده ایزوپروپیل الکل، آزاد شدن باند هیدروژنی در اثر تجمع مولکول‌ها و در نتیجه از بین رفتن لایه الکلی [۲۲]

به مدت ۱۰ ثانیه، ۲۰ ثانیه، ۳۰ ثانیه، ۱ دقیقه، ۲ دقیقه، ۳ دقیقه، ۴ دقیقه و ۵ دقیقه در محلول ذکر شده قرار گرفته و در ادامه در مرحله پس‌زدایش، به مدت زمان‌های مختلف در محلول دودرصد پتاسیم هیدروکسید و شش درصد ایزوپروپیل الکل قرار گرفتند. همان‌طور که مشاهده می‌شود زمان تأثیر بسزایی در شکل‌گیری ساختارهای ایجاد شده روی بستر دارد. در نمونه K₁، با مدت زمان ۱۰ ثانیه (شکل ۷-الف)، مشاهده می‌شود که به دلیل کوتاه بودن مدت زمان بارگذاری یون‌های مس و انجام واکنش روی سطح، تراکم هرم‌های وارونه کمتر بوده و در ادامه بعد از مرحله پس‌زدایش، هرم‌های کوچکی نیز روی سطح ایجاد شده‌اند. با افزایش مدت زمان زدایش به مدت ۲۰ ثانیه در نمونه K₂ (شکل ۷-ب)، هرم‌های وارونه شکل گرفته، از تراکم بهتری برخوردارند و پس‌زدایش، هرم‌های کوچک کمتری روی سطح ایجاد کرده است. در نمونه‌های K₃ و K₄ با مدت زمان‌های ۳۰ ثانیه و ۱ دقیقه (شکل‌های ۷-ج و ۷-د)، تنها هرم‌های وارونه مشاهده می‌شوند و اثری از هرم‌های کوچک وجود ندارد. در ادامه با افزایش زمان زدایش به ۲ و ۳ دقیقه، تراکم هرم‌های وارونه در کنار هم بیشتر می‌شود، اما بعد از

شکل‌گیری پراکنده هرم‌های وارونه شده است. با افزایش زمان زدایش به ۲۰ ثانیه (شکل ۶-ب)، مشاهده می‌شود که به دلیل تراکم بیشتر یون‌های مس روی سطح سیلیکون، ساختارهای نانوهرم وارونه‌ای با دهانه‌های بازتر ایجاد شده‌اند. در ۳۰ ثانیه (شکل ۶-ج)، با افزایش تراکم یون‌های مس روی سیلیکون، هرم‌های وارونه نسبت به زمان‌های قبل کمی نظم خود را از دست داده‌اند. در ادامه در زمان‌های ۱ و ۲ دقیقه (شکل‌های ۶-د و ۶-ه)، روند شکل‌گیری هرم‌های وارونه کاهش یافته و مشاهده می‌شود که با گذشت بیشتر زمان و افزایش بارگذاری مس روی سطح، شکل‌گیری منظم ساختارها دچار اشکال می‌شود که از بزرگ‌تر شدن دهانه هرم‌های وارونه نیز مشخص است. از ۳ دقیقه به بعد (شکل ۶-و)، ساختارها کم‌کم شروع به خراب شدن کرده و هرم‌های وارونه شکل خود را از دست داده‌اند.

شکل (۷)، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه‌های زدایش شده در محلول نترات مس ۰/۰۰۵ مولار، هیدروفلوئوریک اسید ۴/۶ مولار و آب اکسیژنه ۰/۵۵ مولار را نشان می‌دهد که مرحله پس‌زدایش به آنها اعمال شده است. این نمونه‌ها با نام‌های K₁، K₂، K₃، K₄، K₅، K₆، K₇ و K₈ به ترتیب



شکل ۶- ساختارهای شکل گرفته بر بستر سیلیکونی در محلول نیترات مس ۰/۰۰۵ مولار و هیدروفلوئوریک اسید ۴/۶ مولار در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و بدون پس زدایش در زمان‌های: الف) ۱۰ ثانیه، ب) ۲۰ ثانیه، ج) ۳۰ ثانیه، د) ۱ دقیقه، ه) ۲ دقیقه، و) ۳ دقیقه، ز) ۴ دقیقه و ح) ۵ دقیقه

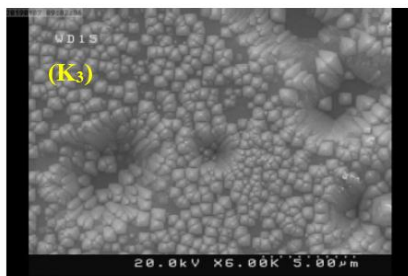
می‌رود، اما در زمان‌های طولانی‌تر که تخلخل‌های متراکم‌تری ایجاد شده‌اند، پروسه پس‌زدایش تأثیر کمتری بر یکنواختی ساختارها دارد.

۳-۲- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) هرم‌های وارونه سنتز شده

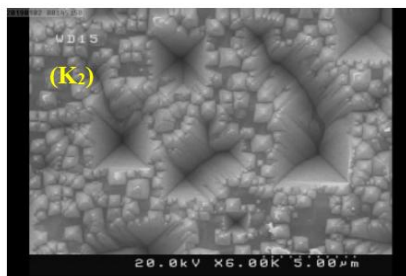
طیف‌نگاری پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های نانوهرم وارونه سنتز شده بدون پس‌زدایش و با پس‌زدایش، به ترتیب در شکل‌های (الف-۸) و (ب-۸)، نشان داده شده‌اند. برای تحلیل نتایج از نرم‌افزار X Pert high scoreplus استفاده شده است. در نمونه پس‌زدایش نشده (شکل ۸-الف) قله اصلی در زاویه 2θ ۶۹/۳۵۸۴ درجه (۲۰) و در نمونه پس‌زدایش شده (ب-۸) در

مرحله پس‌زدایش، شکل ساختارها به تدریج از بین می‌رود، به صورتی که در ۴ و ۵ دقیقه ساختارهای نانوهرم وارونه روی بستر دیده نشده و تنها ناهمواری‌هایی روی سطح مشاهده می‌شوند.

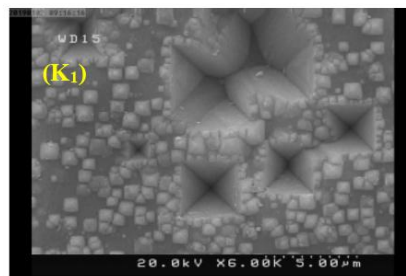
همان‌طور که گفته شد، میزان ایزوپروپیل الکل در این تحقیق نسبت به پتاسیم هیدروکسید بسیار بیشتر بوده، در نتیجه در راستای (۱۰۰) نرخ زدایش کاهش یافته است. اما با توجه به تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی به دست آمده از نمونه‌هایی که پس‌زدایش نشده‌اند (شکل ۶) و نمونه‌هایی که پس‌زدایش شده‌اند (شکل ۷)، مشاهده می‌شود در جاهایی که، تجمع ساختارهای هرم‌های وارونه ایجاد شده کمتر هستند، انجام پروسه پس‌زدایش، منجر به شکل‌گیری هرم‌های نانومتری روی سطوح افقی شده و یکنواختی سطح از بین



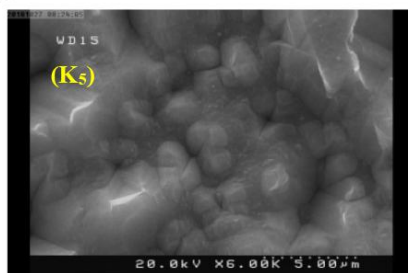
(ج)



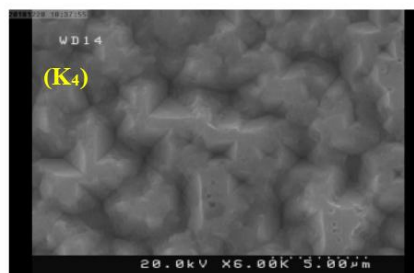
(ب)



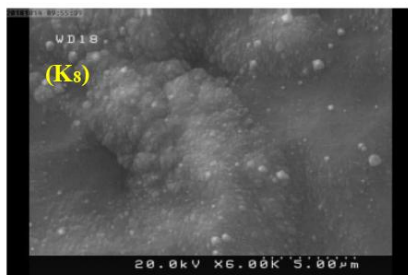
(الف)



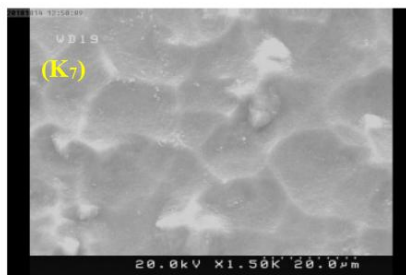
(هـ)



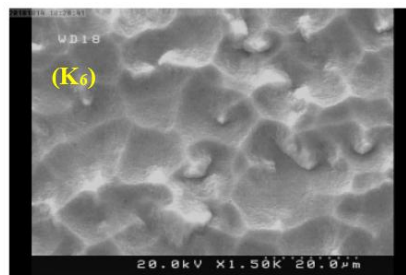
(د)



(ح)



(ز)



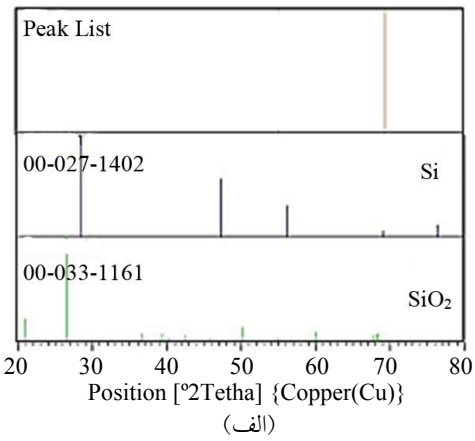
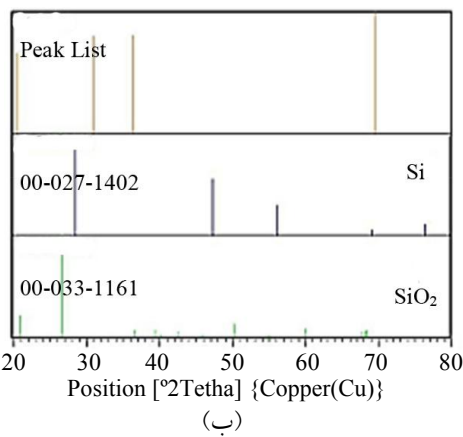
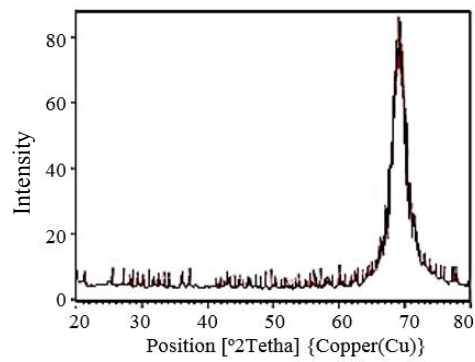
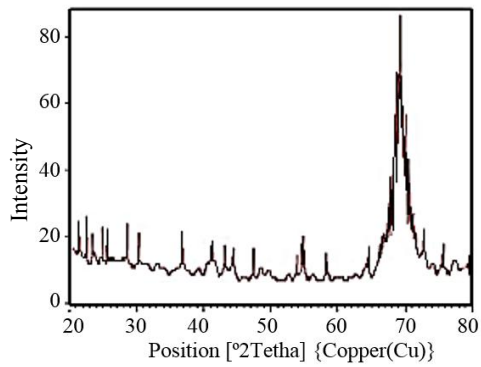
(و)

شکل ۷- ساختارهای شکل گرفته بر بسترسیلیکونی در محلول نیترات مس ۰/۰۰۵ مولار و هیدروفلوئوریک اسید ۴/۶ مولار در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد (به همراه پس‌زدایش) به مدت زمان‌های: الف) ۱۰ ثانیه، ب) ۲۰ ثانیه، ج) ۳۰ ثانیه، د) ۱ دقیقه، هـ) ۲ دقیقه، و) ۳ دقیقه، ز) ۴ دقیقه و ح) ۵ دقیقه

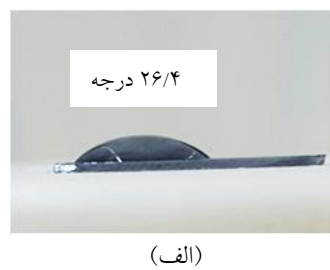
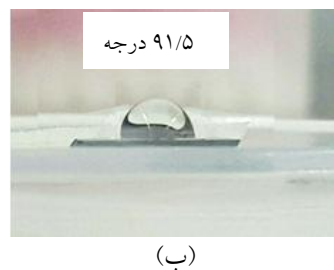
۳-۳- نتایج آزمون زاویه تماس نمونه‌های سنتز شده در ادامه، نتایج آزمون زاویه تماس نمونه‌های سنتز شده ارائه شده است. شکل (۹)، تصویر قطره آب را روی نمونه‌های N6 و K1، در آزمون زاویه تماس نشان می‌دهد. نتایج آزمون زاویه تماس برای نمونه‌های N (بدون پس‌زدایش) در شکل (۱۰-الف) و برای نمونه‌های K (با پس‌زدایش)، در شکل (۱۰-ب) نشان داده شده‌اند.

در مقایسه زاویه تماس نمونه‌های بدون پس‌زدایش، مشاهده می‌شود که برای نمونه N1 که به مدت ۱۰ ثانیه در محلول زداینده بوده و بدون مرحله پس‌زدایش است، زاویه تماس ۶۹/۵

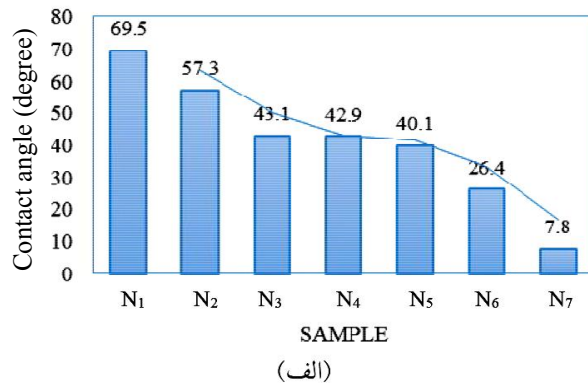
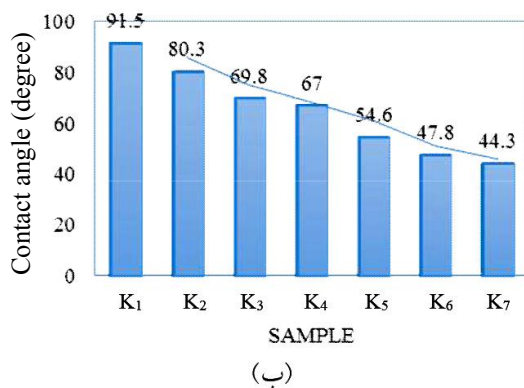
زاویه ۶۹/۲۳۱۱ درجه است که هر دو مربوط به صفحه بلوری (۴۰۰) در شبکه کریستالی سیلیکون هستند. این نتایج مطابق با کارت شماره ۱۴۰۲-۰۲۷-۰۰ در استاندارد ICDD است. در تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس، یکی از پارامترها، پهنای قله در نیمه ارتفاع^۴ (FWHM) است، این مقدار در نمونه پس‌زدایش نشده، ۱/۷۷۱۲ و برای نمونه پس‌زدایش شده، ۱/۶۸ است. بیشتر بودن اندازه پهنای قله در نیمه ارتفاع در نمونه بدون پس‌زدایش، به دلیل کوچک‌تر بودن ساختارهای ایجاد شده روی بستر سیلیکونی نسبت به نمونه‌های با پس‌زدایش است، به عبارتی ساختارهای کوچک‌تر در مرحله پس‌زدایش از بین می‌روند.



شکل ۸- الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های هرم وارونه سنتز شده: الف) بدون پس‌زدایش و ب) با پس‌زدایش



شکل ۹- تصویر قطره آب روی نمونه‌های: الف) N₆ و ب) K₁ (رنگی در نسخه الکترونیکی)



شکل ۱۰- مقایسه نتایج آزمون زاویه تماس نمونه‌های: الف) بدون پس‌زدایش و ب) با پس‌زدایش

به دست آمده است. با افزایش زمان زدایش نمونه‌ها، زاویه تماس آنها کاهش می‌یابد. برای نمونه N_7 با زمان زدایش ۵ دقیقه، و بدون مرحله پس‌زدایش، زاویه تماس $7/8$ است که بسیار به صفر نزدیک است و می‌تواند در زمره سطوح ابرآب‌دوست قرار گیرد. طبق تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی این نمونه‌ها، مشاهده می‌شود که ساختارهای ایجاد شده در نمونه N_7 از تراکم و یکنواختی بهتری نسبت به نمونه N_1 برخوردار بوده و این نمونه رفتار آب‌دوستی بیشتری از خود نشان می‌دهد. همان‌طور که در بخش (۳-۱) توضیح داده شد، با گذشت زمان بیشتر، تجمع یون‌های مس روی سطح سیلیکون در محلول نترات مس $0/05$ مولار، هیدروفلوئوریک اسید $4/6$ مولار و آب اکسیژنه $0/55$ مولار بیشتر شده و در نتیجه نرخ زدایش سیلیکون افزایش یافته و تراکم هرم‌های وارونه شکل گرفته بیشتر می‌شود، تا جایی که با طولانی‌تر شدن زمان، با افزایش این تجمع و افزایش نرخ زدایش، شکل‌گیری هرم‌های وارونه دچار مشکل می‌شود.

در نمونه K_1 با پس‌زدایش، زاویه تماس $91/5$ است که می‌تواند در دسته سطوح آب‌گریز جای گیرد، در حالی که نمونه K_7 با پس‌زدایش، زاویه $44/3$ را دارد و آب‌دوست است، روند تغییرات از آب‌گریزی به سمت آب‌دوستی است. همان‌طور که پیش از این شرح داده شد، جذب ایزوپروپیل الکل روی سطح بستر باعث می‌شود که امکان حضور پتاسیم هیدروکسید در مجاورت سطح وجود نداشته باشد؛ بنابراین ایجاد شدن ساختارهای هرمی شکل که نتیجه زدایش سیلیکون در محلول پتاسیم هیدروکسید هستند به خوبی صورت نمی‌پذیرد و این ساختارها، به صورت جدا از هم ایجاد شده و از یکنواختی خوبی برخوردار نیستند. به وجود آمدن هرم‌های نانومتری در کنار ساختارهای نانوهرم وارونه، باعث به وجود آمدن سطحی با ترکیب این دو ساختار شده است و آن را به سمت آب‌گریزی بیشتر در مقایسه با سطوحی که پس‌زدایش نشده‌اند، پیش می‌برد. به عبارت دیگر با توجه به اینکه انرژی سطح صفحات (۱۱۱) از صفحات (۱۰۰) کمتر است، در نتیجه مولکول‌های آب به جای جذب شدن روی سطح، بیشتر جذب

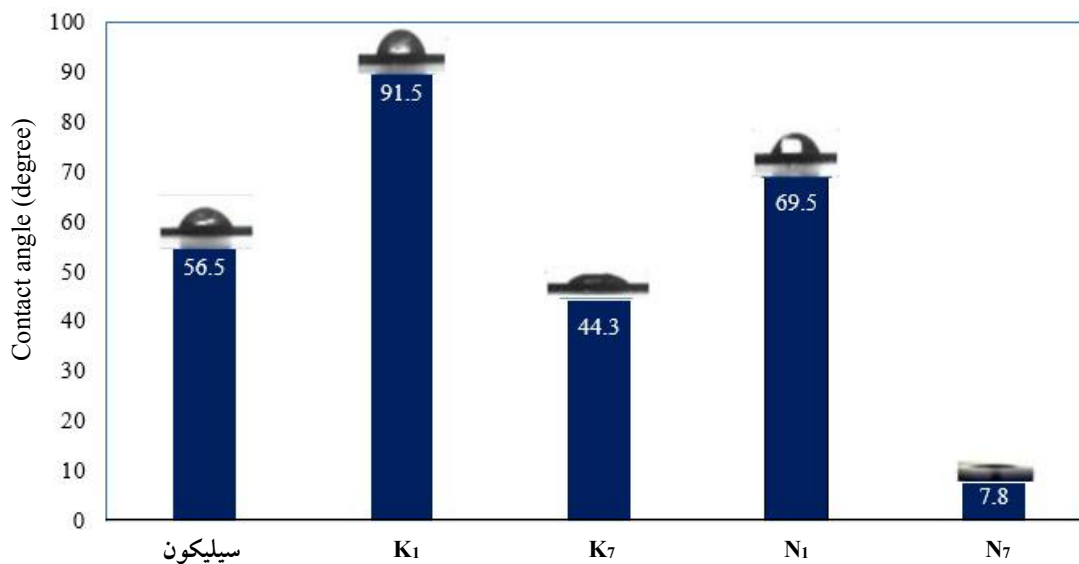
یکدیگر شده و باعث به وجود آمدن خاصیت آب‌گریزی می‌شوند. در مقایسه دو گروه، نمونه‌های N و K به صورت متناظر (جدول ۱)، مشاهده می‌شود پروسه پس‌زدایش باعث افزایش محسوس زاویه تماس نمونه‌ها می‌شود، اما یکنواختی ساختارهای سطح در گروه K نسبت به گروه N کمتر است. برای مقایسه کلی‌تر، اندازه زاویه در آزمون زاویه تماس نمونه‌های 10 ثانیه‌ای و 5 دقیقه‌ای با پس‌زدایش و بدون پس‌زدایش که در گروه‌های خود بیشترین و کمترین زوایای تماس را داشته‌اند، در شکل (۱۱) آورده شده و با هم مقایسه شده‌اند. به علاوه بستر سیلیکونی با زاویه تماس $56/5$ ، نیز برای مقایسه آورده شده است [۲۲].

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله، تأثیر زمان بر زدایش ناهمسانگرد سیلیکون و شکل‌گیری ساختارهای نانوهرم وارونه در پروسه MACE با استفاده از محلول نترات مس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی، نشان می‌دهند که با افزایش زمان زدایش، تراکم ساختارهای ایجاد شده روی نمونه‌ها افزایش می‌یابد اما ساختارها، شکل هرمی وارونه خود را به تدریج از دست می‌دهند. در ادامه، نمونه‌ها در محلول پتاسیم هیدروکسید، پس‌زدایش شدند که تغییراتی در شکل ساختارهای ایجاد شده روی بستر به وجود آمد. این تغییرات ساختارها، بر خاصیت ترشوندگی آنها نیز تأثیر گذاشت. با توجه به نتایج حاصل از آزمون زاویه تماس، نمونه‌های با پس‌زدایش، خاصیت آب‌گریزی بیشتری نسبت به نمونه‌های بدون پس‌زدایش از خود نشان دادند. به طور کلی هر قدر یکنواختی و یکدستی بیشتری در شکل‌گیری ساختارهای هرمی وجود داشته باشد، آب‌دوستی سطح نیز بیشتر می‌شود. در این پژوهش به دلیل به وجود آمدن ساختارهای نانومتری هرمی شکل در کنار ساختارهای نانوهرم وارونه، سطحی با ترکیب این دو ساختار ایجاد شده و سطح به سمت آب‌گریزی بیشتر نسبت به سطوح بدون پس‌زدایش، پیش می‌رود.

جدول ۱- جدول مقایسه زاویه تماس نمونه‌های با پس‌زدایش و بدون پس‌زدایش

نمونه	زمان زدایش در پروسه MACE	پس‌زدایش در محلول KOH	زاویه تماس (درجه)	تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (شماره شکل)
K ₁	۱۰ ثانیه	دارد	۹۱/۵	۶- الف
N ₁		ندارد	۶۵/۵	۷- الف
K ₃	۳۰ ثانیه	دارد	۸۰/۳	۶- ج
N ₃		ندارد	۵۷/۳	۷- ج
K ₄	۱ دقیقه	دارد	۶۹/۸	۶- د
N ₄		ندارد	۴۳/۱	۷- د
K ₅	۲ دقیقه	دارد	۶۷	۶- هـ
N ₅		ندارد	۴۲/۹	۷- هـ
K ₆	۳ دقیقه	دارد	۵۴/۶	۶- و
N ₆		ندارد	۴۰/۱	۷- و
K ₇	۴ دقیقه	دارد	۴۴/۸	۶- ز
N ₇		ندارد	۲۶/۴	۷- ز
K ₈	۵ دقیقه	دارد	۴۴/۳	۶- ح
N ₈		ندارد	۷/۸	۷- ح



شکل ۱۱- مقایسه زاویه تماس نمونه‌های K₁، K₇، N₁، N₇ و سیلیکون

واژه‌نامه

1. metal assisted chemical etching
2. field emission scanning electron microscope
3. X-Ray diffraction
4. full width at half maximum

- Uhlir, Jr. A., "Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon", *Bell System Technical Journal*, Vol. 35, No. 2, pp. 333-347, 1956.
- Konstantinou, F., Shougee, A., Albrecht, T., and Fobelets, K., "TiO₂ Coated Si Nanowire Electrodes for Electrochemical Double Layer Capacitors in Room Temperature Ionic Liquid", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 50, No. 41, p. 415503, 2017.
- Zafar, S., D'Emic, C., Afzali, A., Fletcher, B., Zhu, Y., and Ning, T., "Optimization of pH Sensing using Silicon Nanowire Field Effect Transistors with HfO₂ as the Sensing Surface", *Nanotechnology*, Vol. 22, No. 40, p. 405501, 2011.
- Leem, J. W., Dudem, B., and Yu, J. S., "Biomimetic Nano/Micro Double-Textured Silicon with Outstanding Antireflective and Super-Hydrophilic Surfaces for High Optical Performance", *RSC Advances*, Vol. 7, No. 5, pp. 33757-33763, 2017.
- Wang, P., Xiao, S., Jia, R., Sun, H., Dai, X., Su, G., and Tao, K., "18.88%-Efficient Multi-Crystalline Silicon Solar Cells by Combining Cu-Catalyzed Chemical Etching and Post-Treatment Process", *Solar Energy*, Vol. 169, pp. 153-158, 2018.
- Dobrzański, L. A., Drygaa, A., Panek, P., Lipiński, M., and Zięba, P., "Development of the Laser Method of Multicrystalline Silicon Surface Texturization", *Archives of Materials Science*, Vol. 6, p. 6, 2009.
- Liu, X., Coxon, P. R., Peters, M., Hoex, B., Cole, J. M., and Fray, D. J., "Black Silicon: Fabrication Methods, Properties and Solar Energy Applications", *Energy & Environmental Science*, Vol. 7, No. 10, pp. 3223-3263, 2014.
- Chen, G., and Kashkoush, I., "Effect of Pre-Cleaning on Texturization of C-Si Wafers in a KOH/IPA Mixture", *ECS Transactions*, Vol. 25, No. 15, pp. 3-10, 2010.
- Azeredo, B. P., Sadhu, J., Ma, J., Jacobs, K., Kim, J., Lee, K., Eraker, J. H., Li, X., Sinha, S., Fang, N., and Ferreira, P., "Silicon Nanowires with Controlled Sidewall Profile and Roughness Fabricated by Thin-Film Dewetting and Metal-Assisted Chemical Etching", *Nanotechnology*, Vol. 24, No. 22, p. 225305, 2013.
- Sheikhshoaei, F., Mehran, M., and Sheikhshoaei, I., "Synthesis of Nanopyramidal SnO₂ by Hydrothermal Method on Nanostructured Silicon Substrate with Some Study About The Effect of Silicon Morphology", *Journal of Applied Chemistry*, Vol. 11, No. 41, pp. 17-21, 2017.
- Zheng, H., Han, M., Zheng, P., Zheng, L., Qin, H., and Deng, L., "Porous Silicon Templates Prepared by Cu-Assisted Chemical Etching", *Materials Letters*, Vol. 118, pp. 146-149, 2014.
- Wang, Y., Yang, L., Liu, Y., Mei, Z., Chen, W., Li, J., Liang, H., Kuznetsov, A., and Xiaolong, D., "Maskless Inverted Pyramid Texturization of Silicon", *Scientific Reports*, Vol. 5, p. 10843, 2015.
- Ganesh, V. A., Raut, H. K., Nair, A. S., and Ramakrishna, S., "A Review on Self-Cleaning Coatings", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, No. 41, pp. 16304-16322, 2011.
- Li, M., Reinhoudt, D., and Crego-Calama, M., "What Do We Need for a Superhydrophobic Surface? A Review on the Recent Progress in the Preparation of Superhydrophobic Surfaces", *Chemical Society Reviews*, Vol. 36, No. 8, pp. 1350-1368, 2007.
- Yang, L., Liu, Y., Wang, Y., Chen, W., Chen, Q., Wu, J., Kuznetsov, A. and Du, X., "18.87%-Efficient Inverted Pyramid Structured Silicon Solar Cell by One-Step Cu-Assisted Texturization Technique", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 166, pp. 121-126, 2017.
- Toor, F., Miller, J. B., Davidson, L. M., Duan, W., Jura, M. P., Yim, J., Forziati, J., and Black, M. R., "Metal-Assisted Electrochemical Etching of Silicon", *Nanotechnology*, Vol. 21, No. 46, p. 465301, 2010.
- Huang, Z. P., Geyer, N., Liu, L., Li, M., and Zhong, P., "Simple Growth of Faceted Au-ZnO Hetero-Nanostructures on Silicon Substrates (Nanowires and Triangular Nanoflakes): a Shape and Defect Driven Enhanced Photocatalytic Performance under Visible Light", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 7, No. 18, pp. 9486-9496, 2015.
- Ghosh, A., Guha, P., Samantara, A. K., Jena, B. K., Bar, R., Ray, S., and Satyam, P. V., "Metal Assisted Catalyzed Etched (MACE) Black Si: Optics and Device Physics", *Nanoscale*, Vol. 8, No. 34, pp. 15448-15466, 2016.
- Yang, C. R., Chen, P. Y., Chiou, Y. C., and Lee, R. T., "Effects of Mechanical Agitation and Surfactant Additive on Silicon Anisotropic Etching in Alkaline KOH Solution", *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 119, No. 1, pp. 263-270, 2005.
- Azeredo, B. P., Sadhu, J., Ma, J., Jacobs, K., Kim, J., Lee, K., Eraker, J. H., Li, X., Sinha, S., Fang, N., and Ferreira, P., "Silicon Nanowires with Controlled Sidewall Profile and Roughness Fabricated by Thin-Film Dewetting and Metal-Assisted Chemical Etching", *Nanotechnology*, Vol. 24, No. 22, p. 225305, 2013.
- Zubel, I., and Kramkowska, M., "The Effect of Alcohol Additives on Etching Characteristics in KOH Solutions", *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 101, No. 3, pp. 255-261, 2002.
- Extrand, C., and Kumagai, Y., "An Experimental Study of Contact Angle Hysteresis", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 191, No. 2, pp. 378-383, 1997.