

# بررسی تاثیر محلول هیدروکسید پتاسیم و ایزوپروپیل الکل بر بافت دهی سطحی سیلیکون و رفتار آبدوستی آن

مرتضی مالکی، محسن کاظمی ارجاس، مهدیه مهران\*

<sup>۱</sup>آزمایشگاه RF MEMS and Bio-Nano Electronics (MBNE)، بخش مهندسی برق، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۰/۱۶ تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۲/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۱/۱۰

## چکیده

در این مقاله ساختارهای میکرومتری هرمی شکلی بر روی بستر سیلیکونی تک بلوری با کمک زدایش ناهمسانگرد در محلول هیدروکسید پتاسیم (KOH) و افزودنی ایزوپروپیل الکل ایجاد شده‌اند و تاثیر پارامترهای مختلف همچون غلظت‌های KOH و IPA و دما بر ایجاد این ساختارها مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که با افزایش غلظت KOH و IPA و همچنین با افزایش دما، ابعاد ساختارهای هرمی شکل افزایش یافته و توزیع آن‌ها غیریکنواختی بیشتری پیدا می‌کند. ایجاد تخلخل بر روی بستر سیلیکونی، قبل از فرآیند زدایش با محلول هیدروکسید پتاسیم، می‌تواند به افزایش یکنواختی ساختارهای ایجاد شده کمک کند. در این مقاله برای اولین بار تاثیر تخلخل‌های ایجاد شده با روش زدایش شیمیایی با کمک فلز نقره، بر شکل‌گیری میکروهرم‌های سیلیکونی بررسی گردیده است. بعلاوه، اعمال فرآیند حرارتی بر ماسک نقره‌ی شکل گرفته بر بستر سیلیکونی در پروسه MACE، قبل از زدایش نیز باعث یکنواختی و کوچک‌تر شدن ساختارهای هرمی شکل می‌شود. برای مطالعه ساختارهای ایجاد شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شده است. بعلاوه، رفتار آبدوستی ساختارهای هرمی ایجاد شده نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج حاصل از آزمون زاویه‌ی تماس نشان می‌دهند که با افزایش یکنواختی ابعاد و توزیع ساختارهای هرمی ایجاد شده، آبدوستی سطح بیشتر می‌شود.

**کلمات کلیدی:** زدایش تر، زدایش ناهمسانگرد، آبدوستی، آبگریزی، بافت‌دهی سطح، سیلیکون تک بلوری.

## ۱- مقدمه

بافت‌دهی سطح سیلیکون تک بلوری روشی بسیار رایج در راستای بهبود مشخصات سطحی این نیمه‌هادی پر کاربرد است. برای این منظور می‌توان از محلول‌های زداینده‌ی ناهمسانگرد مختلف [۱] و یا روش‌های ایجاد تخلخل مانند زدایش شیمیایی به کمک فلزات<sup>۱</sup> (MACE) [۲-۴] و یا روش‌های خشک مانند روش‌های مبنی بر پلاسما یا لیزر [۵] و ... استفاده کرد. مقاصد مختلفی از بافت‌دهی سطح سیلیکون تک بلوری مورد انتظار است. برای نمونه، افزایش سطح مؤثر حاصل از این نوع بافت‌دهی می‌تواند در راستای کاربردهایی از جمله افزایش ظرفیت خازنی در ابرخازن‌ها [۶]، بهبود ظرفیت بار ویژه در باتری‌ها [۷] و یا افزایش حساسیت حسگرهای شیمیایی [۸] بکار گرفته شود.

m.mehran@uk.ac.ir

\* نویسنده مسئول: استادیار و عضو هیئت علمی بخش مهندسی برق، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

<sup>۱</sup> Metal Assisted Chemical Etching

از کاربردهای دیگر این سطوح می‌توان به کاهش بازتاب سطحی نور در سلول‌های خورشیدی [۹، ۱۱] و بهبود خاصیت خود تمیز شوندگی سطح [۹، ۷] اشاره کرد. امروزه سلول‌های خورشیدی نوینی در حال ورود به بازار انرژی هستند [۱۰، ۱۱]، اما سلول‌های فوتوولتائیک سیلیکونی هنوز جایگاه خود را به عنوان سلول‌های رایج بازار حفظ کرده‌اند. در این سلول‌های خورشیدی، بافت‌دهی سطحی معمولاً می‌تواند با به دام انداختن و افزایش جذب نور در سطح بستر و کاهش بازتاب سطحی، باعث بهبود بازده شوند [۱۲]. یکی دیگر از روش‌های افزایش جذب نور، استفاده از لایه‌های ضدبازتاب مختلف و یا رشد لایه‌های نانوساختار بر روی سطح سلول خورشیدی است [۱۳]. مزیت استفاده از بافت‌دهی سطح بستر نسبت به ایجاد لایه‌های ضدبازتاب، عدم ایجاد استرس و مشکلات چسبندگی به سطح و همچنین کاهش حساسیت به زاویه تابش نور فرودی می‌باشد [۹]. از سوی دیگر، می‌توان فناوری خودتمیزشوندگی را نیز به طور همزمان با کمک بافت‌دهی ایجاد کرد، که باعث کاهش هزینه‌های مربوط به نگهداری و زمان مورد نیاز جهت پاکسازی تجهیزات و همچنین افزایش طول عمر آن‌ها می‌گردد. سطوح خودتمیزشونده به طور کلی به دو دسته آبریز و آبدوست تقسیم می‌شوند که به ترتیب، با کمک قطرات یا فیلم نازکی از آب تمیز می‌شوند [۱۴، ۱۵]. در سطوح آبریز آلودگی در صورت تماس با سطح، به راحتی و به سرعت می‌تواند از روی آن پاک شود یا در صورتی که در فاز مایع یا محلول باشد، می‌تواند از روی سطح غلتیده و تمیز گردد. در سطوح آبدوست بدلیل پخش شدن لایه نازکی از آب بر روی سطح، پاکسازی سطح انجام می‌شود. اگر ضخامت لایه نازک آب، بیشتر از چندصد نانومتر باشد، حرکت آب بر روی سطح از دینامیک آب<sup>۱</sup> تبعیت می‌کند، اما برای لایه‌های نازک‌تر، حرکت آب با پخش سریع بر روی سطح به تعادل می‌رسد [۱۴]. به صورت کلی حرکت سریع این لایه‌های نازک آب بر روی سطح بستر، به راحتی باعث حذف آلودگی از روی آن‌ها می‌شود. در نتیجه می‌توان به طور همزمان با کمک بافت‌دهی سطح بستر، رفتار خودتمیزشوندگی و کاهش میزان بازتاب نور از سطح را بهبود بخشید [۹]. بافت‌دهی سطح سیلیکون با روش‌های خشک مانند استفاده از لیزر [۱۶، ۱۷] یا محیط پلاسما [۱۸] و ... و یا روش‌های تر مانند روش‌های زدایش همسانگرد [۱۹، ۲۰]، ناهمسانگرد [۱، ۲۱]، و یا زدایش شیمیایی به کمک فلزات [۲، ۲۲] امکان‌پذیر است. به عنوان نمونه برای ایجاد میکروساختارها بر روی سیلیکون با برخورد پرتو لیزر به سطح، بخشی از آن کنده شده و به اطراف پراکنده می‌شود. اگر حرکت لیزر در یک راستا ادامه یابد، یک شیار در آن راستا ایجاد می‌شود، اما اگر پرتو لیزر به یک نقطه تابیده شود، باعث ایجاد یک گودال می‌شود. بنابراین با کنترل پرتو تابیده شده بر سطح سیلیکون می‌توان الگوهای متنوعی را بر روی آن ایجاد کرد [۱۶، ۱۷]. یکی دیگر از روش‌های زدایش خشک، زدایش فاز پلاسما است که به دلیل کنترل بالایی که بر روی فرآیند زدایش وجود دارد، می‌تواند آرایه‌هایی از ساختارهای میکرو و نانومتری با نسبت منظر<sup>۲</sup> بالا ایجاد کند، به نحوی که

<sup>۱</sup> Hydrodynamic<sup>۲</sup> Aspect Ratio

این ساختارها به صورت یکنواخت بر روی سطح توزیع شوند [۱۸]. روش‌های زدایش خشک به علت نیاز به تجهیزات پیشرفته و گران‌قیمت به طور گسترده در صنعت مورد استفاده قرار نمی‌گیرند، و گذشته از آن، این روش‌ها بدلیل ایجاد نقص در سطح نیمه هادی، موجب افت کیفیت خواص سطحی آن نیز می‌گردند. از طرف دیگر روش‌های زدایش تر که با کمک محلول‌های بازی و اسیدی انجام می‌شوند، به دلیل سادگی فرآیند و هزینه‌ی کم، قابلیت صنعتی شدن بیشتری نسبت به سایر روش‌ها دارند [۱]. [۲۳] و توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱، ۲۳]. محلول‌های اسیدی، مانند ترکیب اسید نیتریک و هیدروفلوئوریک، به دلیل عدم وابستگی نرخ زدایش به جهت‌های کریستالی، سطح سیلیکون را به صورت همسانگرد می‌زدایند که با کمک این روش‌ها و با استفاده از ماسک‌های مناسب می‌توان الگوهای مختلفی را بر روی سطح سیلیکون ایجاد کرد [۱۹]. محلول‌های بازی مانند هیدروکسید پتاسیم (KOH) به دلیل تفاوت در نرخ زدایش در صفحات کریستالی مختلف (نرخ زدایش صفحات (۱۱۱) به مراتب کمتر از نرخ زدایش صفحات (۱۰۰) و (۱۱۰) است [۲۴])، سطح سیلیکون را به صورت ناهمسانگرد زدایش می‌کنند. اگر یک ماسک شیمیایی مانند ایزوپروپیل الکل<sup>۱</sup> (IPA) نیز به این محلول بازی اضافه شود، شکل‌گیری ساختارهای هرمی بهبود پیدا می‌کند و این ساختارها با یکنواختی بیشتری ایجاد می‌شوند [۱، ۲۱، ۲۳].

در زدایش ناهمسانگرد با کمک KOH نرخ زدایش رابطه‌ای مستقیم با غلظت یون‌های هیدروکسید و غلظت آب آزاد موجود در محلول دارد [۲۵]. زوبل<sup>۲</sup> و همکارانش نشان دادند که حضور IPA مانع از جذب آب توسط یون‌های  $K^+$  و  $OH^-$  در مجاورت سطح سیلیکون می‌شود که در غلظت‌های کم KOH موجب کاهش نرخ زدایش می‌شود [۲۶]. بنابراین، عوامل مختلفی مانند غلظت هیدروکسید پتاسیم و ایزوپروپیل الکل موجود در محلول، و همچنین دما و مدت زمان انجام فرآیند زدایش، بر روی اندازه و توزیع ساختارهای ایجاد شده تاثیر گذار است [۲۳]. در نتیجه با کنترل این عوامل می‌توان ساختارهای هرمی شکلی با اندازه‌ها ی دلخواه و توزیع یکنواخت بر روی سطح سیلیکون ایجاد کرد. بدیهی است که مورفولوژی ریزساختارهای هرمی در سطح سیلیکون، می‌تواند بر خواص اپتیکی، الکتریکی و مکانیکی قطعه از جمله میزان بازتاب نور، سطح موثر، آبدوستی و آبگریزی، و رفتار خودتمیزشوندگی سطح تاثیر بگذارد [۲۱].

برخی مطالعات سازمان‌یافته بر روی نرخ زدایش و تغییرات آن در اثر تغییر در غلظت TMAH، KOH، حضور IPA، و دمای زدایش انجام شده است (برای نمونه [۲۶])، اما مطالعات انجام شده بر روی عوامل مؤثر بر شکل‌گیری ساختارهای میکرومتری هرمی هنوز دارای نقص است. در این مقاله بافت‌دهی بستر سیلیکونی به کمک هیدروکسید پتاسیم و ایزوپروپیل الکل، به عنوان یک روش مقرون به صرفه‌ی بافت‌دهی تر، در نظر گرفته شده و برای اولین بار تاثیر استفاده از ماسک نقره و یا ایجاد تخلخل

<sup>۱</sup> Iso-Propyl Alcohol

<sup>۲</sup> Zobel

<sup>۳</sup> Tetramethyl Ammonium Hydroxide

پیش از مرحله‌ی زدایش، بر نتایج زدایش و رفتار آبدوستی محصولات، مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه، پس از بیان مواد و روش‌های انجام آزمایش، نتایج حاصل از زدایش از دو جهت مورفولوژی سطح و رفتار آبدوستی مورد بررسی و بحث قرار خواهند گرفت. برای این منظور مورفولوژی ساختارهای هرمی ایجاد شده را با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی<sup>۱</sup> (FE-SEM) مقایسه کرده و پس از آن نتایج آزمون زاویه‌ی تماس نمونه‌ها را ارائه خواهیم کرد. در بخش آخر نیز نتایج مقاله به طور خلاصه گردآوری و جمع‌بندی می‌شوند.

## ۲- مواد و روش‌ها

در این مقاله از بسترهای سیلیکونی نوع p با جهت بلوری (۱۰۰) و مقاومت ویژه  $1-10 \Omega.cm$  استفاده شده و ساختارهای هرمی شکلی بر روی آن‌ها ایجاد گردیدند. در ابتدا، تمامی نمونه‌ها به خوبی شستشو و پاکسازی شدند (شکل ۱-الف). برای انجام پاکسازی اولیه، نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه به ترتیب در استون، اتانول و آب دیونیزه قرار گرفتند. پس از هر مرحله، نمونه‌ها چندین بار با آب دیونیزه آبکشی و با باد خشک شدند. سپس از روش استاندارد RCA #1<sup>۲</sup> و محلول ( $NH_4OH:H_2O_2:H_2O$ ) (1:1:5) به مدت ۱۰ دقیقه در دمای  $80^\circ C$  برای تمیز کردن نمونه‌ها استفاده شد تا تمامی آلودگی‌های آلی و فلزی موجود در سطح نمونه‌ها حذف شود. پس از این مرحله نیز مجدداً نمونه‌ها آبکشی و خشک شدند. در ادامه تاثیر غلظت‌های KOH، IPA و دما، بر شکل‌گیری هرم‌های سیلیکونی مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۱-ب). برای بررسی تاثیر غلظت KOH بر شکل‌گیری میکروساختارهای سطح سیلیکون، از محلول KOH با غلظت‌های ۲، ۳ و ۴٪ به همراه IPA با غلظت ثابت (۵٪) استفاده شد و نمونه‌ها به مدت ۸۰ دقیقه و در دمای  $80^\circ C$  درجه سانتی‌گراد در این سه محلول قرار گرفتند. در ادامه جهت بررسی تاثیر IPA، نمونه‌ها در محلول KOH با غلظت ثابت ۵٪ به همراه IPA با غلظت‌های ۳، ۴ و ۶٪ به مدت ۸۰ دقیقه و در دمای ثابت  $80^\circ C$  درجه سانتی‌گراد، قرار گرفتند. جهت بررسی تاثیر دما بر شکل‌گیری میکروهرم‌ها، بسترهای سیلیکونی به مدت ۸۰ دقیقه در محلول KOH و IPA با غلظت‌های ثابت ۵٪ و در دماهای ۶۵، ۷۰ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد، قرار گرفتند. در این مقاله برای بهبود شکل‌گیری میکروهرم‌های ایجاد شده بر سطح بستر سیلیکونی، برای اولین بار فرآیند MACE به کار گرفته شده است. در این روش، نمونه در محلول نیترات نقره و اسید هیدروفلوریک قرار می‌گیرد، یون‌های نقره موجود در محلول بر روی سطح سیلیکون نشسته و احیا می‌شوند. احیا شدن یون‌های نقره بر روی سطح و تبدیل شدن آن‌ها به اتم‌های نقره، با تزریق حفره به سطح سیلیکون همراه بوده و موجب اکسید شدن سطح می‌شوند. روند تزریق حفره به سطح سیلیکون به کمک کاتالیزور نقره و اکسیدکننده‌ی موجود در محلول (که همان نیترات است) ادامه پیدا می‌کند. از طرفی وجود یون‌های فلئور در مجاورت سطح سیلیکون اکسید

<sup>۱</sup> Field Emission – Scanning Electron Microscopy

<sup>۲</sup> روش استاندارد تمیز کردن ویفر سیلیکونی

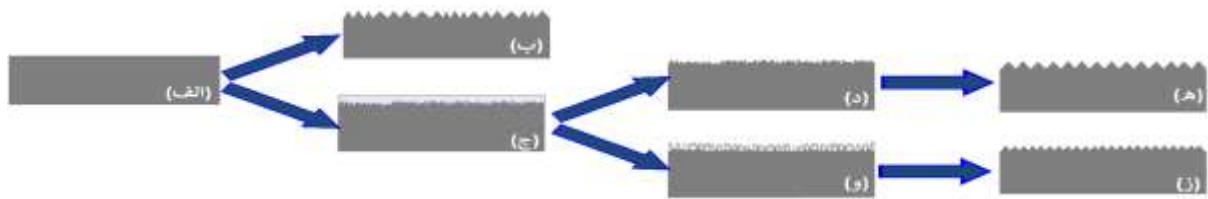
شده، موجب زدایش اکسید می‌شود و در نتیجه نقره در عمق بستر سیلیکونی نفوذ می‌کند. این نفوذ و زدایش همزمان موجب ایجاد تخلخل‌های نانومتری در سطح سیلیکون می‌شود، که اگر ادامه پیدا کند، باعث ایجاد نانوسیم‌هایی بر روی بستر می‌شود. هر قدر غلظت نیترات نقره یا زمان انجام واکنش بیشتر باشد، احیای نقره بر بستر سیلیکونی بیشتر صورت گرفته و نفوذ نقره درون بستر افزایش می‌یابد [۲۷].

برای انجام فرآیند MACE، دو نمونه، به مدت ده ثانیه درون محلول حاوی نیترات نقره ( $\text{AgNO}_3$ ) با غلظت  $0.03 \text{ mol/l}$ ، هیدروفلوریک اسید با غلظت  $5 \text{ mol/l}$  و آب قرار گرفتند. این فرآیند نه تنها باعث شکل‌گیری لایه نازکی از نقره بر روی بسترهای سیلیکونی گردید (شکل ۱-ج)، بلکه نانوتخلخل‌هایی نیز بر سطح سیلیکون ایجاد کرد. در یک سری از نمونه‌ها، نقره‌ی باقی مانده بر روی سطح سیلیکون با کمک اسید نیتریک غلیظ (۶۵٪) برداشته شد، در نتیجه تنها تخلخل‌های ایجاد شده در فرآیند MACE، باقی ماندند (شکل ۱-د). نمونه‌ی دیگر جهت بهبود عملکرد ماسک نقره، به مدت ۶۰ دقیقه در دمای  $250^\circ\text{C}$  درجه‌ی سیلیسیوس قرار گرفت تا لایه نقره ایجاد شده بر روی سطح، با حرارت دیدن به صورت دانه‌های یکدستی از نقره در آید (شکل ۱-و). در ادامه هر دو نمونه جهت زدایش ناهمسانگرد در محلول KOH و IPA قرار گرفتند (شکل‌های ۱-ه و ۱-ز).

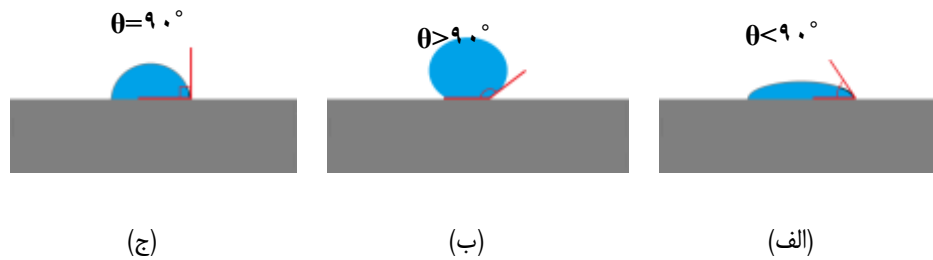
برای بررسی مورفولوژی سطحی نمونه‌های بافت‌دهی شده، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و برای بررسی خاصیت آبدوستی سطح، از آزمون زاویه‌ی تماس استفاده شده است. زاویه‌ی تماس معیاری برای بیان میزان آبدوستی و آبگریزی سطح جامدات و به عبارتی ترشوندگی سطح می‌باشد. برای اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس، پس از قرار گرفتن یک قطره‌ی 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 زاویه‌ی تماس می‌گویند. بر این اساس، همانطور که در شکل ۲-الف، نشان داده شده است، اگر زاویه‌ی تماس کمتر از  $90^\circ$  درجه باشد، سطح را آبدوست می‌نامند، در حالی که مطابق شکل ۲-ب، اگر این زاویه بیشتر از  $90^\circ$  درجه باشد، به آن آبگریز گفته می‌شوند. زاویه  $90^\circ$  درجه، مرز بین آبدوستی و آبگریزی است (شکل ۲-ج). سطوح با زاویه‌ی تماس نزدیک به صفر درجه را ابرآبدوست<sup>۱</sup> و با زاویه‌ی تماس بیش از  $160^\circ$  درجه را، ابرآبگریز<sup>۲</sup> می‌نامند [۱۵]. در این مقاله، پس از تثبیت قطره‌ی آب بر روی سطح، با میانگین‌گیری از زاویه‌های تماس سمت چپ و راست قطره، زاویه‌ی تماس بدست آمده است.

<sup>۱</sup> Ultra-hydrophilic

<sup>۲</sup> Ultra-hydrophobic



شکل ۱- (الف) بستر سیلیکونی، (ب) فرآیند زدایش در محلول هیدروکسید پتاسیم، (ج) اعمال فرآیند MACE به نمونه‌ها و احیای نقره روی سطح، (د) تخلخل‌های ایجاد شده در فرآیند MACE پس از حذف نقره در اسید نیتریک، (ه) فرآیند زدایش در محلول هیدروکسید پتاسیم، (و) اعمال فرآیند حرارتی به لایه نقره شکل گرفته در فرآیند MACE و توزیع یکنواخت دانه‌های نقره بر روی سطح و (ز) فرآیند زدایش در محلول هیدروکسید پتاسیم.

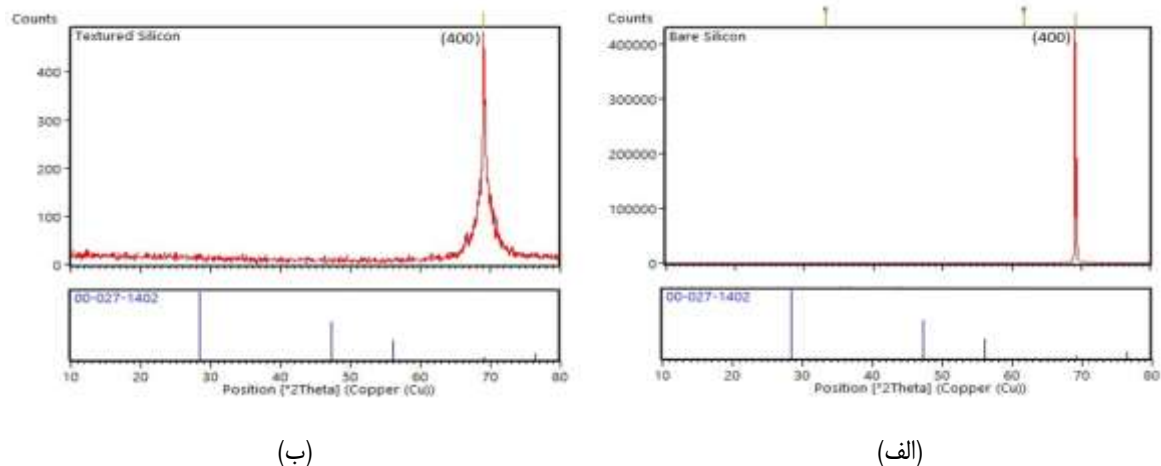


شکل ۲- رفتار قطره‌ی آب بر روی سطح، (الف) آبدوست، (ب) آبگریز و (ج) مرز بین آبدوستی و آبگریزی.

### ۳- نتایج، بحث و بررسی

در این بخش اثر پارامترهای مختلف سنتز بر شکل‌گیری ساختارهای هرمی ایجاد شده، از جمله غلظت ماده‌ی زداینده‌ی KOH، ماسک شیمیایی IPA، دمای زدایش و تاثیر استفاده از نانو تخلخل و ماسک نقره با کمک فرآیند MACE، ارائه شده است. شکل ۳، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) را برای یکی از نمونه‌هایی که با محلول حاوی KOH و IPA (با غلظت‌های ۰.۵٪) در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۸۰ دقیقه زوده شده، با نمونه‌ی پیش از بافت‌دهی بستر مقایسه می‌کند. در شکل ۳-الف، پیک اصلی برای بستر سیلیکون کریستالی در زاویه‌ی ۶۹/۱۶۱۳ درجه ( $2\theta$ ) مشاهده می‌شود که مربوط به صفحه‌ی کریستالی (۴۰۰) می‌باشد. (شکل ۳-ب) الگوی پراش پرتو X را برای نمونه‌ی بافت‌دهی شده نشان می‌دهد که در آن تنها یک پیک در زاویه‌ی ۶۹/۰۷۱۵ درجه، مشاهده می‌شود. این نتایج مطابق با کارت شماره ۱۴۰۲-۰۲۷-۰۰ در استاندارد ICDD می‌باشد. پیک موجود در شکل ۳-ب، همچنین مؤید ذات بلوری ساختارهای شکل گرفته شده است در حالی که پهن شدگی این پیک نسبت به بستر عادی، نشانگر کوچک شدن واحدهای بلوری در اثر شکل‌گیری میکروهرم‌ها پس از زدایش سطح می‌باشد. در ادامه با توجه به تصاویر FE-SEM به بررسی اثر این پارامترها بر مورفولوژی سطحی ساختارهای ایجاد شده، پرداخته‌ایم. سپس میزان ترشوندگی نمونه‌ها را، با کمک آزمون زاویه‌ی تماس مورد بررسی قرار داده‌ایم.

<sup>۱</sup> X-Ray Diffraction Measurement

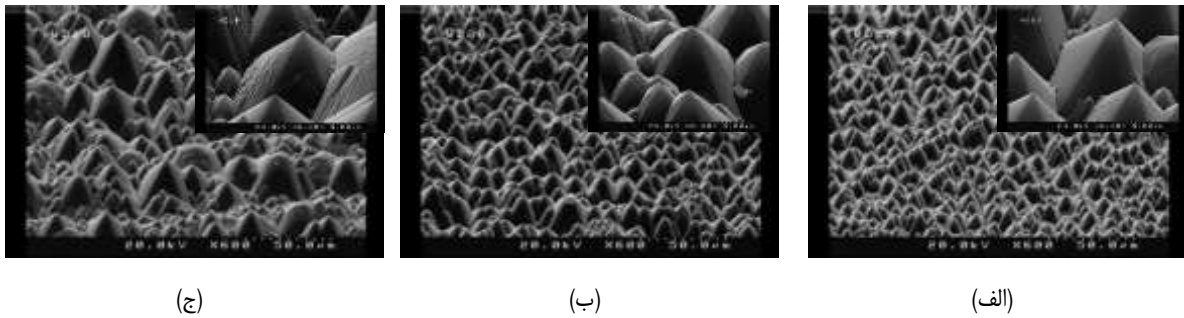


شکل ۳- الگوی پراش پرتو X (XRD) برای الف) بستر سیلیکونی ساده، پیش از زدایش و ب) نمونه زدایش شده به کمک محلول حاوی KOH و IPA (هر دو ۵٪) در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸۰ دقیقه. پیک‌های متناظر با کارت مربوطه جهت مشاهده بهتر در زیر نمودارها آورده شده‌اند.

۳-۱- مورفولوژی ساختارهای سنتز شده

### ۳-۱-۱- تاثیر تغییر غلظت KOH

شکل ۴، تاثیر غلظت هیدروکسید پتاسیم را بر هرم‌های ایجاد شده، نشان می‌دهد. در این نمونه‌ها که با غلظت ثابت IPA (۵٪) در دمای ۸۰ درجه‌ی سیلیسیوس زدایش شده‌اند، افزایش غلظت KOH، باعث شکل‌گیری ساختارهای بزرگ‌تر شده است. همانگونه که قبلاً نیز توضیح داده شد، زدایش ناهمسانگرد به غلظت یون‌های هیدروکسید موجود در محلول بستگی دارد. در واقع افزایش غلظت KOH به طور کلی باعث افزایش نرخ زدایش می‌گردد، مگر اینکه غلظت این ماده به حدی زیاد شود که در هنگام تجزیه در محیط آبی، مقدار زیادی آب مصرف کند. در این صورت، بیشتر شدن غلظت KOH موجب کاهش نرخ زدایش خواهد شد [۲۵]. بیشینه‌ی نرخ زدایش در حضور IPA می‌تواند کمی متفاوت باشد، اما در دماهای گوناگون، این مقدار بیشینه برای غلظت‌های بیشتر از ۷ مول بر لیتر (یعنی ۳۰٪/۵) KOH رخ می‌دهد [۲۶]. از آنجایی که غلظت KOH در زدایش نمونه‌های این مقاله خیلی کم‌تر از مقدار مذکور است، می‌توان به افزایش نرخ زدایش در اثر افزایش غلظت KOH در این تحقیق اطمینان داشت. با افزایش غلظت KOH در نمونه‌های شکل ۴-الف تا ۴-ج، در ابتدا هرم‌های شکل گرفته، اندازه بیشتر و همزمان یکنواختی بیشتری نیز پیدا می‌کنند. با افزایش بیشتر غلظت، همزمان با زیاد شدن اندازه‌ی میکروهرم‌ها، یکنواختی آن‌ها کم می‌شود. در شکل ۴-الف با هیدروکسید پتاسیم ۲٪، اندازه‌ی نمونه‌ها (پال میکروهرم‌ها) از یک تا ۱۵ میکرومتر متغیر است. حال آن‌که با افزایش غلظت KOH به ۳٪ (شکل ۴-ب)، حد پایین این بازه افزایش یافته و پال میکروهرم‌ها از چند میکرومتر تا ۱۵ میکرومتر تغییر می‌کند. وقتی غلظت KOH به ۴٪ (شکل ۴-ج) می‌رسد، ابعاد هرم‌ها افزایش یافته و در آن‌ها غیریکنواختی نیز مشاهده می‌گردد. در این حالت، ابعاد هرم‌ها بین یک تا ۲۰ میکرومتر متغیر است. به طور کلی افزایش بیشتر غلظت KOH به عدم یکنواختی ساختارهای هرمی میکرومتری شکل گرفته، منجر شده است.



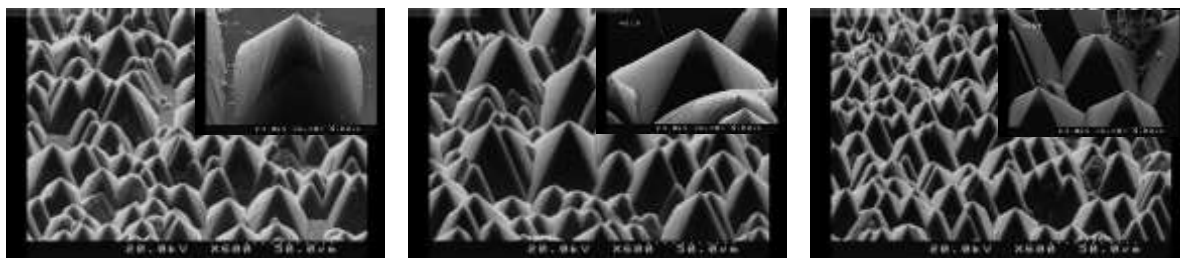
شکل ۴- تاثیر غلظت KOH بر میکروهرم‌های ایجاد شده، محلول‌های (الف) ۰.۲٪، (ب) ۳٪ و (ج) ۴٪ به همراه IPA با غلظت ثابت ۵٪ در دمای ثابت ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸۰ دقیقه به نمونه‌های سیلیکونی اعمال شده است.

### ۳-۱-۲- تاثیر غلظت IPA

افزودن IPA به محلول حاوی KOH، در غلظت‌های کم KOH، نرخ زدایش را کاهش می‌دهد. همانطور که قبلاً نیز بیان شد، IPA موجب کنار زده شدن یون‌های  $K^+$  و  $OH^-$  از روی سطح سیلیکون می‌شود. به عبارت دیگر، حضور IPA بر روی سطح سیلیکون باعث می‌گردد تا در برخی از نقاط روی سطح بستر، امکان حضور یون‌های  $K^+$  و  $OH^-$  وجود نداشته باشد، چرا که IPA مانع از جذب آب توسط KOH و ایجاد این یون‌ها می‌شود [۲۶]. از طرفی عمل زدایش با غلظت یون‌های  $OH^-$  رابطه مستقیم دارد [۲۵]، بنابراین در محل‌هایی که IPA از ایجاد این یون‌ها جلوگیری کرده است، واکنشی رخ نمی‌دهد و زدایش از محل‌های مجاور با این نقاط که یون‌های  $OH^-$  حضور دارند شروع می‌شود و بدلیل ماهیت ناهمسانگرد زدایش، هرم‌ها ایجاد می‌شوند. انتظار می‌رود که هر قدر نقاط محافظت شده‌ی بیشتری وجود داشته باشند (در اثر حفاظت IPA)، تعداد قله‌های هرم بیشتری ایجاد شده، و در نتیجه تعداد هرم‌ها بیشتر و اندازه‌ی آن‌ها ریزتر گردد. اما همانگونه که شکل ۵ نشان می‌دهد، افزایش غلظت IPA بر شکل‌گیری ساختارهای هرمی دقیقاً به این صورت نیست. به عبارت دیگر، ممکن است این انتظار وجود داشته باشد که با افزایش غلظت IPA ساختارهای هرمی شکل، کوچکتر شوند؛ درست بر خلاف KOH که باعث افزایش سرعت زدایش و بزرگ‌تر شدن این ساختارها می‌شود. با این حال، همان‌گونه که در قسمت‌های (الف) تا (ج) شکل ۵ مشاهده می‌شود، غلظت‌های بیشتر IPA (در کنار غلظت ثابت KOH، یعنی ۵٪) باعث بزرگ‌تر شدن ساختارهای هرمی شکل شده و اگر مقدار آن بیش از حد زیاد شود، ساختارها به صورت جدا از هم ایجاد می‌شوند. در شکل ۵-الف، برای IPA با غلظت ۳٪ اندازه‌ی ساختارهای ایجاد شده بین چند میکرومتر تا ۱۵ میکرومتر است که بیشتر ساختارها، اندازه‌ای بین ۲۰ تا ۳۰ میکرومتر دارند. از طرف دیگر، با افزایش غلظت IPA به ۴٪ حد بالای اندازه‌ی میکروهرم‌ها افزایش یافته است و تا نزدیک به ۵۰ میکرومتر هم می‌رسد. این مسأله باعث ایجاد غیریکنواختی در اندازه‌ی هرم‌های میکرومتری می‌شود. با افزایش بیشتر غلظت IPA تا ۶٪ (شکل ۵-ج)، در برخی نقاط، شاهد حذف برخی از ساختارها هستیم، که به عدم یکدستی در ساختارهای ایجاد شده می‌انجامد. به طور کلی می‌توان گفت علت این رفتار کنار زده شدن KOH توسط IPA در غلظت‌های بالای این الکل موجب می‌شود تا یکنواختی ساختارهای



ایجاد شده از بین برود. می توان این گونه استنباط کرد که اگر تعداد عامل های محافظت کننده ی IPA نسبت به یون های KOH خیلی زیاد شوند، این امر موجب ایجاد اختلال در یکنواختی ساختارهای شکل گرفته در اثر زدایش با KOH شده، باعث شکل گیری ساختارهایی با اندازه های بزرگتر و با غیریکنواختی بیشتر در توزیع می گردد.



(ج)

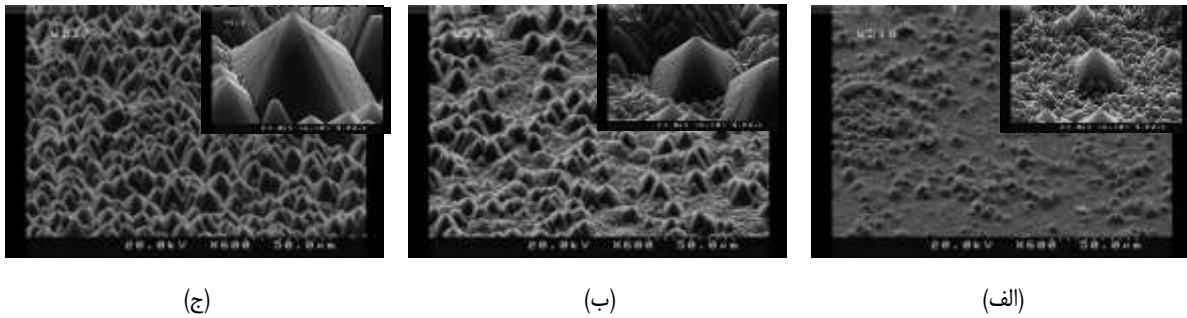
(ب)

(الف)

شکل ۵- تاثیر غلظت IPA بر میکروهرم های ایجاد شده بر بستر سیلیکون؛ محلول KOH با غلظت ثابت ۵٪ به همراه IPA با غلظت های (الف) ۳٪، (ب) ۴٪ و (ج) ۶٪ در دمای ثابت ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸۰ دقیقه به نمونه های سیلیکونی اعمال شده است.

### ۳-۱-۳- تاثیر دما

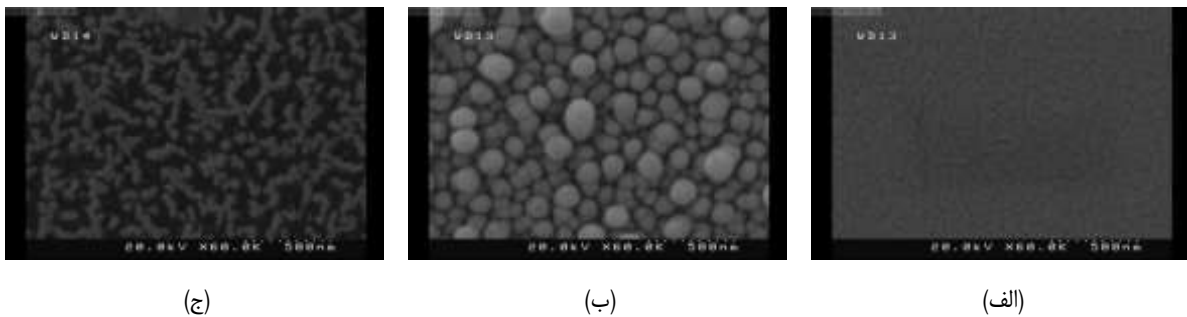
افزایش دما، سرعت انجام واکنش های شیمیایی و در نتیجه سرعت زدایش را افزایش می دهد. در نتیجه، شکل گیری ساختارها در دماهای بالاتر، در زمان کوتاه تری انجام می شود. شکل ۶، ریزساختارهای ایجاد شده در دماهای مختلف بین ۶۵ تا ۷۵ درجه سلیسیوس را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می گردد، در دماهای پایین تر، ساختارها به خوبی شکل نگرفته اند (شکل ۶- الف) و محدود ساختارهای ایجاد شده نیز ابعادی بین چند ده نانومتر تا ۵ میکرومتر دارند که به هیچ عنوان یکنواختی و توزیع مناسبی از خود نشان نمی دهند. در دمای ۷۰ درجه، ساختارها شروع به شکل گرفتن می کنند (شکل ۶-ب)، هرچند در همه جا تشکیل نشده اند و هنوز یکنواختی مناسبی در توزیع آن ها مشاهده نمی گردد، با این حال اندازه ی آن ها هنوز بین چند ده نانومتر الی ۵ میکرومتر می باشد. ساختارهای ایجاد شده در دمای ۷۵ درجه به طور یکنواختی ایجاد شده اند (شکل ۶-ج) و اندازه ی آن ها بین ۵ الی ۱۰ میکرومتر می باشد. یکی از عواملی که موجب شکل گیری نامناسب ساختارها در دماهای پایین می شود این است که نقش محافظتی IPA در دماهای پایین بیشتر است [۲۶] و به همین دلیل شکل گیری ساختارها به درستی انجام نمی شود. انتظار می رود در دماهای بالاتر از این مقدار، شکل گیری ساختارها و توزیع آن ها مناسب تر باشد. اما از آن جایی که IPA در دمای ۸۲/۶ درجه به جوش می آید، بهتر است دمای انجام واکنش پایین تر از این مقدار در نظر گرفته شود [۲۳] تا از به جوش آمدن الکل و تغییر مولاریته ی آن در محلول، جلوگیری شود. گذشته از این، افزایش دما موجب افزایش نرخ زدایش می شود که می تواند به افزایش ابعاد ساختارها و ایجاد غیریکنواختی در توزیع اندازه ی آن ها بیانجامد.



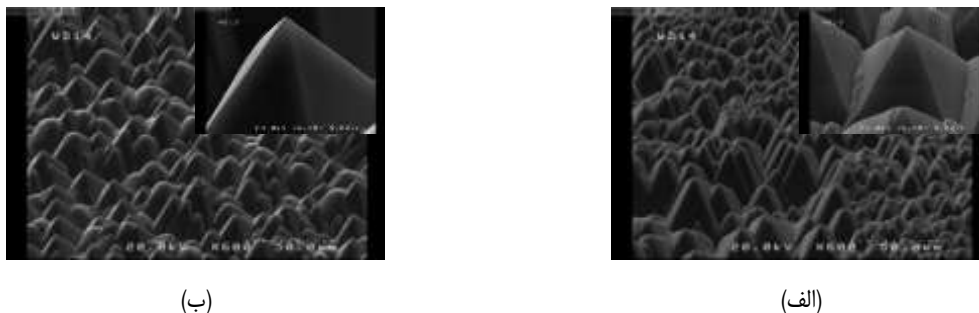
شکل ۶- اثر دمای زدایش بر میکروهرم‌های ایجاد شده؛ محلول KOH و IPA با غلظت‌های ثابت ۵٪ در دماهای (الف) ۶۵ °C، (ب) ۷۰ °C و (ج) ۷۵ °C به مدت ۸۰ دقیقه به نمونه‌های سیلیکونی اعمال شده است.

#### ۴-۱-۳- اعمال فرآیند MACE بر سطح بستر سیلیکونی قبل از زدایش

شکل ۷ تصاویر FE-SEM مربوط به اعمال فرآیند MACE به بستر سیلیکونی قبل از زدایش در محلول KOH و IPA را نشان می‌دهد. شکل ۷-الف، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بستر سیلیکونی را پس از پروسه تمیز کردن نشان می‌دهد. پس از اعمال فرآیند MACE به این بستر و احیای نقره بر روی سطح آن (بارگذاری نقره)، دانه‌های نقره بر روی سطح ایجاد می‌شوند. شکل ۷-ب، بستر سیلیکونی را پس از بارگذاری نقره به مدت ۴۰ ثانیه، نشان می‌دهد. در صورتی که سطح سیلیکون پس از این مرحله در محلول اسید نیتریک قرار گیرد، نقره از روی سطح برداشته می‌شود ولی تخلخل ایجاد شده در اثر نفوذ نقره درون بستر باقی می‌ماند (شکل‌های ۷-ج).



شکل ۷- تصویر FE-SEM، (الف) بستر سیلیکونی پیش از اعمال هرگونه فرآیندی، (ب) سطح سیلیکون پس از بارگذاری نقره به مدت ۱۰ ثانیه، (ج) سطح سیلیکون پس از بارگذاری نقره به مدت ۶۰ ثانیه و حذف نقره به کمک اسید نیتریک.



شکل ۸- اثر زمان اعمال فرآیند MACE بر شکل‌گیری میکروهرم‌های ایجاد شده، (الف) ۲۰ ثانیه و (ب) ۴۰ ثانیه. نقره پیش از زدایش ناهمسانگرد از سطح سیلیکون برداشته شده است و تنها تخلخل‌ها باقی مانده‌اند.

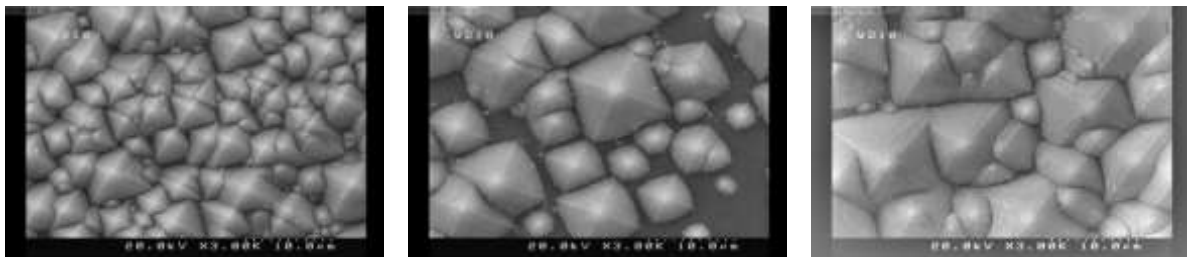
### ۳-۱-۵- اثر زمان اعمال فرآیند MACE جهت ایجاد تخلخل پیش از زدایش ناهمسانگرد

در شکل ۸، تاثیر بارگذاری نقره بر شکل‌گیری هرم‌های سیلیکونی نشان داده شده است. در این نمونه‌ها، ساختارها پیش از زدایش در محلول KOH و IPA، در محلول حاوی نیترات نقره ۰/۰۲ مولار و اسید فلوریدریک ۵ مولار قرار گرفتند تا سطح سیلیکون متخلخل گردد (شکل ۱-ج). سپس اتم‌های نقره‌ای احیا شده بر سطح سیلیکون با استفاده از اسید نیتریک (۰/۶۵٪) حذف شدند تا نمونه‌ها بدون حضور نقره زدایش گردند (متناظر با شکل ۱-د). نانوتخلخل‌های ایجاد شده در این فرآیند، عملیات بعدی زدایش ناهمسانگرد سیلیکون در محلول هیدروکسید پتاسیم را بهبود بخشیده، و یکنواختی مناسبی در ابعاد و توزیع اندازه‌ی هرم‌ها ایجاد کرده است. همان‌گونه که در شکل ۸ مشخص است، افزایش زمان اعمال فرآیند MACE جهت ایجاد تخلخل باعث شده است تا ساختارهای هرمی یکنواخت‌تری ایجاد شوند. در شکل ۸-الف که ۲۰ ثانیه تحت فرآیند MACE قرار گرفته است، یکدستی در توزیع هرم‌های شکل گرفته شده مشاهده می‌شود و ابعاد این ساختارها بین ۵ الی ۲۵ میکرومتر می‌باشد. اما شکل ۸-ب که محصول ایجاد شده بر مبنای بارگذاری نقره به مدت ۴۰ ثانیه را نشان می‌دهد، توزیع یکنواخت‌تری نشان می‌دهد و ابعاد ساختارها از ۱۰ تا ۲۰ نانومتر می‌باشند. در واقع تخلخل بیشتر در اثر بارگذاری طولانی‌تر نقره، موجب شده است تا زدایش ناهمسانگرد منجر به توزیع اندازه بهتری در ساختارها شود.

### ۳-۱-۶- اثر وجود ماسک نقره

در شکل ۹، تصاویر FE-SEM مربوط به سه سری نمونه ارائه شده‌اند. هر سه نمونه در محلول KOH و IPA با غلظت (۰/۵٪)، در دمای ۸۰ درجه و به مدت ۸۰ دقیقه زوده شده‌اند. شکل ۹-الف مربوط به میکروهرم‌های ایجاد شده در انتهای زدایش در محلول مذکور می‌باشد که توزیع غیریکنواخت اندازه در میکروهرم‌های ایجاد شده به خوبی قابل مشاهده است. حضور لایه نازک نقره می‌تواند به عنوان ماسک، سطح سیلیکون را از زدایش محافظت کند. با این حال، چون خود نقره امکان حل شدن در محلول KOH را دارد، در برخی از نقاط امکان زدایش نقره و سپس سیلیکون وجود دارد. ابعاد این ساختارها بین چند میکرومتر تا ۱۵ میکرومتر می‌باشند. شکل ۹-ب، نشان دهنده‌ی نتیجه زدایش سیلیکون در حضور ماسک نقره (متناظر با شکل ۱-ج) است،

همانطور که مشاهده می‌شود، لایه‌ی نازک نقره‌ای که بر روی سطح سیلیکون شکل گرفته است، مانع ایجاد ساختارهای هرمی با شکل و توزیع منظم شده است. علاوه بر اینکه ساختارها در برخی از نقاط در این شکل ایجاد نشده‌اند، توزیع ساختارها نیز مناسب نیست و اندازه‌ی آن‌ها بین چند میکرومتر تا ۱۰ میکرومتر می‌باشد. به عبارت دیگر، علاوه بر اینکه توزیع اندازه‌ی ساختارها بهبود نیافته و نسبت به حالت عادی تغییر چشمگیری نکرده، یکنواختی ساختارهای ایجاد شده نیز تضعیف شده است. وقتی نقره به صورت دانه‌های مرتب در بیاید، نقش محافظتی آن باعث می‌شود تا زدایش از نواحی مجاور انجام گردد و از آنجا که زدایش به صورت ناهمسانگرد رخ می‌دهد، امکان شکل‌گیری هرم‌ها نیز وجود خواهد داشت. در شکل ۹-ج، از ماسک نقره‌ی حرارت دیده در دمای ۲۵۰ درجه به مدت ۶۰ دقیقه، قبل از فرآیند زدایش استفاده شده است (متناظر با شکل ۱-ز). استفاده از فرآیند حرارتی، لایه نازک نقره را به جزیره یا دانه‌هایی بر روی سطح تبدیل کرده است (متناظر با شکل ۱-و)، که در فرآیند زدایش با محلول هیدروکسید پتاسیم، به عنوان نقاب عمل کرده و باعث شکل‌گیری هرم‌هایی با ابعادی کوچک‌تر و با توزیعی یکنواخت‌تر شده است. در این حالت، اندازه‌ی ساختارهای ایجاد شده به یک تا ۷ میکرومتر کاهش یافته است و یکدستی شکل‌گیری ساختارها نیز بهبود یافته است.



(ج)

(ب)

(الف)

شکل ۹- تصویر FE-SEM میکروهرم‌های شکل گرفته در محلول با غلظت KOH و IPA (۵٪)، در دمای ۸۰ درجه و به مدت ۸۰ دقیقه (الف) بدون اعمال ماسک نقره، (ب) با ماسک نقره بدون اعمال فرآیند حرارتی و (ج) با اعمال رفتار حرارتی بر روی ماسک نقره در دمای ۲۵۰ درجه به مدت ۶۰ دقیقه.

### ۳-۲- نتایج آزمون زاویه‌ی تماس

در جدول ۱، نتایج حاصل از آزمون زاویه‌ی تماس آورده شده است. این نتایج نشان می‌دهند که زدایش با محلول هیدروکسید پتاسیم به همراه غلظت مناسبی از ایزوپروپیل الکل، به دلیل آزاد کردن یون‌های  $\text{OH}^-$ ، سطح سیلیکون را به سمت آبدوستی سوق داده است، هرچند که، میزان این آبدوستی و آبگریزی از تمام پارامترهای مرتبط با زدایش که برخی از آن‌ها در بخش‌های قبل مورد مطالعه قرار گرفتند، تأثیر می‌پذیرد. به عبارت دیگر، می‌توان با کنترل شرایط زدایش، آبدوستی نمونه‌ها را افزایش داد. از داده‌های جدول ۱ و تصاویر FE-SEM قسمت‌های قبلی، می‌توان استنباط کرد که نمونه‌های با یکنواختی بیشتر در ابعاد و توزیع، آبدوست‌تر هستند. چند نکته‌ی حائز اهمیت دیگر نیز از این جدول قابل استخراج است؛ از مقایسه‌ی ردیف‌های ۱ و ۲ می‌توان دریافت که زیاد بودن غلظت IPA نسبت به KOH موجب ترشوندگی کم‌تر نمونه‌ها می‌شود. از طرف دیگر بیشتر بودن

غلظت KOH نسبت به IPA نیز همین اثر را بر روی نمونه‌ها دارد (ردیف‌های ۲ و ۳). در حالت کلی، وقتی که غلظت IPA و KOH برابر است، آبدوستی نیز بهتر شده است (ردیف‌های ۴ تا ۷)، اما دمای پایین‌تر زدایش (۷۵ درجه) که موجب ایجاد ساختارهای کوچک‌تر و در عین حال یکنواخت‌تری شده است، بیشترین اثر را بر آبدوستی نمونه نشان می‌دهد. ایجاد تخلخل در اثر فرآیند MACE نیز باعث شده است تا در حالت کلی رفتار آبدوستی خوبی بروز پیدا کند. اما وجود ماسک نقره و اعمال رفتار گرمایی بر آن، کنترل شونده‌گی بیشتری بر رفتار آبدوستی و ترشوندگی نمونه از خود نشان داده است. همان‌گونه که قبلاً هم گفته شد، از نتایج جدول ۱ می‌توان این نتیجه کلی را گرفت که یکنواختی بیشتر ساختارهای هرمی شکل میکرومتری منجر به آبدوستی بیشتر نمونه‌ها نیز می‌شود.

جدول ۱- زاویه‌ی تماس برای نمونه‌های مختلفی که تحت شرایط متفاوت با استفاده از محلول KOH و IPA زدایش شدند.

ردیف	تصویر SEM مرتبط	شرایط زدایش با KOH و IPA		اعمال فرآیند MACE			زاویه‌ی تماس (درجه)	
		غلظت KOH	غلظت IPA	دما (°C)	زمان (s)	فرآیند حرارتی		حذف نقره
۱	شکل ۴-الف	٪ ۲	٪ ۵	۸۰	-	-	۷۸/۸	
۲	شکل ۴-ب	٪ ۳	٪ ۵	۸۰	-	-	۱۷/۳	
۳	شکل ۵-ب	٪ ۵	٪ ۴	۸۰	-	-	۳۷/۹	
۴	شکل ۶-ج	٪ ۵	٪ ۵	۷۵	-	-	۹/۵	
۵	شکل ۸-ب	٪ ۵	٪ ۵	۸۰	۴۰	خیر	بله	۳۰/۵
۶	شکل ۹-ب	٪ ۵	٪ ۵	۸۰	۱۰	خیر	خیر	۱۸/۱۸
۷	شکل ۹-ج	٪ ۵	٪ ۵	۸۰	۱۰	بله	خیر	۱۴/۴

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله اثر پارامترهای مختلف زدایش ناهمسانگرد به کمک هیدروکسید پتاسیم و ایزوپروپیل الکل بر ساختار ظاهری و میزان ترشوندگی سطوح بافت‌دهی شده‌ی سیلیکونی، مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، اثر غلظت‌های KOH و IPA، دما و پیش‌آماده‌سازی نمونه‌ها با استفاده از فرآیند MACE، به شکل ایجاد تخلخل در نمونه‌ها و استفاده از ماسک نقره حرارت دیده، مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از تصاویر FE-SEM نشان می‌دهند که افزایش بیش از اندازه‌ی غلظت KOH و IPA موجب غیریکنواختی ساختارهای شکل‌گرفته شده، می‌گردد. این غیریکنواختی موجب غیرقابل پیش‌بینی شدن میزان ترشوندگی نمونه‌ها نیز می‌شود. همچنین ساختارهای هرمی شکل در دمای زیر ۷۵ درجه‌ی سیلیسیوس به خوبی ایجاد نمی‌شوند. از آنجایی که افزایش دما موجب افزایش نرخ زدایش می‌گردد، ساختارهای ایجاد شده در دمای ۷۵ درجه، به طور کلی یکنواختی (و آبدوستی) بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها که در دمای ۸۰ درجه زدایش شده‌اند از خود نشان می‌دهند. پیش‌آماده سازی نمونه‌های سیلیکونی با استفاده از فرآیند MACE و ایجاد تخلخل پیش از مرحله‌ی زدایش هم، می‌تواند بر شکل‌گیری ساختارها تأثیر مثبتی گذاشته و ساختارهای یکنواخت‌تری ایجاد کند. هر قدر نمونه‌ها مدت زمان بیشتری تحت فرآیند MACE

باشند و در نتیجه تخلخل بیشتری پیش از زدایش ناهمسانگرد بر روی آن‌ها ایجاد شود، یکنواختی میکروهرم‌ها نیز بیشتر می‌گردد. وجود ماسک نقره‌ی حرارت دیده در هنگام زدایش، می‌تواند موجب بهبود شکل‌گیری ساختارهای میکرومتری هرمی شکل شود. این بهبود در رفتار ترشوندگی نمونه‌ی مربوطه نیز قابل مشاهده است. نتایج حاصل از آزمون زاویه‌ی تماس نشان می‌دهند که در نمونه‌هایی که دارای یکنواختی بیشتری در ساختارهای میکرومتری هرمی هستند، آبدوستی و میزان ترشوندگی نیز بیشتر می‌شود. نمونه‌های بافت‌دهی‌شده‌ی در این مقاله همگی آبدوست می‌باشند و می‌توانند بطور همزمان جذب نور خوبی نیز داشته باشند که در ادامه تحقیق مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

## ۵- مراجع

- [1] Z. Xi, D. Yang, W. Dan, C. Jun, X. Li, and D. Que, *Renewable Energy*, **29** (2004) 2101.
- [2] M. Lipinski and J. Cichoszewski, in *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, WIP-Renewable Energies, Munich, Germany*, (2008) 1911.
- [3] C. Amri, R. Ouertani, A. Hamdi, and H. Ezzaouia, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **63** (2017) 176.
- [4] H. Han, Z. Huang, and W. Lee, *Nano Today*, **9** (2014) 271.
- [5] U. Kaiser, M. Kaiser, and R. Schindler, in *Tenth EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, (1991) 293.
- [6] F. Konstantinou, A. Shougee, T. Albrecht, and K. Fobelets, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **50** (2017) 415503.
- [7] R. Martha and H. Nagaraja, *Materials Characterization*, **129** (2017) 24.
- [8] S. Zafar, C. D'Emic, A. Afzali, B. Fletcher, Y. Zhu, and T. Ning, *Nanotechnology*, **22** (2011) 405501.
- [9] J. W. Leem, B. Dudem, and J. S. Yu, *RSC Advances*, **7** (2017), 33757.
- [10] R. Somayeh, E. Mohammad, H. Z. Mohadese, *J. Of Applied Chemistry*, **15** (1389) 19, in Persian.
- [11] T. Zahra, N. Leila, K. Shole, *J. Of Applied Chemistry*, **42** (1396) 223, in Persian.
- [12] F. Llopis and I. Tobías, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **13** (2005) 27.
- [13] S. H. Ko *et al.*, *Nano letters*, **11** (2011) 666.
- [14] R. Blossey, *Nature materials*, **2** (2003) 301.
- [15] I. P. Parkin and R. G. Palgrave, *Journal of materials chemistry*, **15** (2005)1689.
- [16] L. Dobrzański, A. Dryga<sup>3</sup>a, P. Panek, M. Lipiński, and P. Ziêba, *Archives of Materials Science*, **6** (2009) 6.
- [17] K. Xu, C. Zhang, R. Zhou, R. Ji, and M. Hong, *Optics Express*, **24** (2016) 10352.
- [18] X. Liu, P. R. Coxon, M. Peters, B. Hoex, J. M. Cole, and D. J. Fray, *Energy & Environmental Science*, **7** (2014) 3223.
- [19] R. Einhaus, E. Vazsonyi, J. Szlufcik, J. Nijs, and R. Mertens, in *Photovoltaic Specialists Conference, 1997., Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE*, (1997) 167.

- 
- [20] F. Khan and A. Mobin, *International Journal of Electronics and Computer Science Engineering*, **2** (2013) 1065.
- [21] G. Chen and I. Kashkoush, *ECS Transactions*, **25** (2010) 3.
- [22] B. Azeredo *et al.*, *Nanotechnology*, **24** (2013) 225305.
- [23] H. Y. Zhang, C. W. Zhao, J. W. Guo, and J. F. Hou, in *Advanced Materials Research*, **382** (2012) 191.
- [24] A. Wagner, (2004) 1.
- [25] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, and H. Baumgärtel, *Journal of the electrochemical society*, **137** (1990) 3612.
- [26] I. Zubel and M. Kramkowska, *Sensors and Actuators A: Physical*, **93** (2001) 138.
- [27] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. De Boor, and U. Gösele, *Advanced materials*, **23** (2011) 285.

