علوم و مهندسی سطح، شماره ٦٥ (سال ١٤٠٤)، صفحات ٧٣-٨٨



نشریه علوم و مهندسی سطح

انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران

تأثیر پارامترهای ساخت بر ریخت‌شناسی میکرو و نانوساختارهای سیلیکونی ایجاد شده به روش زدایش شیمیایی به کمک فلز

فرزانه تقی‌پور درزی نقیبی، فاطمه دهقان نیری*، روح‌الله عظیمی راد

مجتمع دانشگاهی برق و کامپیوتر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

واژگان کلیدی:
زدایش شیمیایی به کمک فلز
لایه‌نشانی فیزیکی فلز کاتالیزگر
میکرو و نانوساختار سیلیکونی

تاریخ دریافت:
١٤٠٥/٠٤/٢٩
تاریخ بازنگری:
١٤٠٥/٠٦/١٠
تاریخ پذیرش:
١٤٠٥/٠٦/٢٣

چکیده

در این پژوهش، نانو و میکروساختارهای سیلیکونی به روش زدایش شیمیایی به کمک فلز ایجاد شدند و تأثیر پارامترهای مختلف بر ریخت‌شناسی آن‌ها بررسی گردید. لایه‌های نقره (١٥ و ٢٥ نانومتر) و طلا (۶ نانومتر) به روش تبخیر پرتو الکترونی روی سیلیکون لایه نشانی شدند. زدایش در محلول‌های $HF:H_2O_2$ با نسبت‌های (١:٥) و (١:٢) انجام گرفت که به تشکیل ساختار متخلخل اسفنجی انجامید. برای بهبود توزیع کاتالیزگر و تسهیل زدایش، لایه نقره ١٥ نانومتری در دماهای ٧٠٠ و ٩٠٠ درجه سانتی‌گراد بازپخت شد که منجر به ایجاد ساختاری با تخلخل بیشتر و حفره‌هایی با قطر میانگین ١٥۴ نانومتر گردید. همچنین برای کاهش حباب‌های هیدروژنی، زدایش در حمام اولتراسونیک در محلول $HF:H_2O_2$ (نسبت ١:٥) و دمای ٧٠ درجه سانتی‌گراد انجام شد که سبب شکل‌گیری ساختار متخلخل میکروحفره شد. در این روش، روی زیرلایه با مقاومت $5000\Omega\cdot cm$ حفره‌هایی به قطر متوسط ٧٨٨ نانومتر و ارتفاع ١٨ میکرومتر و روی زیرلایه با مقاومت $1\text{-}10\Omega\cdot cm$ حفره‌هایی به قطر متوسط ٣٧٧ نانومتر و ارتفاع ٥ میکرومتر ایجاد شد. اندازه‌گیری‌های جریان–ولتاژ نشان داد که در هر دو ساختار اسفنجی و میکروحفره‌ای، تماس فلز–نیمه‌هادی (سیلیکون–نقره) از نوع اتصال شاتکی است. تحلیل پارامترهای الکتریکی نشان داد که نمونه اسفنجی از نظر جریان نشتی معکوس کمتر و نسبت یکسوسازی بالاتر به رفتار یک دیود شاتکی ایده‌آل نزدیک‌تر است، در حالی‌که نمونه میکروحفره‌ای به دلیل مقاومت سری کمتر، هدایت مستقیم بهتری از خود نشان می‌دهد.

DOI: https://doi.org/10.22034/issst.2026.2095167.1678

Effect of fabrication parameters on the micro- and nanomorphology of silicon nanostructures fabricated by metal-assisted chemical etching

Abstract

In this study, silicon nano- and microstructures were fabricated using metal-assisted chemical etching (MACE), and the effects of various process parameters on their morphology were investigated. Silver layers with thicknesses of 15 and 25 nm and a 6 nm gold layer were deposited onto silicon substrates by electron-beam evaporation. Etching was performed in $HF:H_2O_2$ solutions with ratios of 1:5 and 1:2, resulting in the formation of sponge-like porous structures. To improve the catalyst distribution and facilitate the etching process, the 15 nm silver layer was annealed at 700 and 900 °C. This treatment produced structures with higher porosity and pores with an average diameter of approximately 154 nm .Furthermore, to reduce the accumulation of hydrogen bubbles, etching was conducted in an ultrasonic bath using an $HF:H_2O_2$ solution with a ratio of 1:5 at 70 °C, leading to the formation of a microporous structure. Under these conditions, pores with a diameter of 788nm and a depth of 18 μm were formed on the silicon substrate with a resistivity of 5000 $\Omega\cdot$cm, whereas pores with a diameter of 377nm and a depth of 5 μm were obtained on the substrate with a resistivity of 1–10 $\Omega\cdot$cm. Current–voltage measurements indicated that the metal–semiconductor contact between silver and silicon exhibited Schottky-junction behavior in both the sponge-like and microporous structures. Analysis of the electrical parameters revealed that the sponge-like structure more closely approached the behavior of an ideal Schottky diode in terms of its lower reverse leakage current and higher rectification ratio. In contrast, the microporous structure exhibited better forward conduction because of its lower series resistance.

Keywords: Metal-assisted chemical etching, Physical deposition of catalytic metal, silicon micro and nanostructure

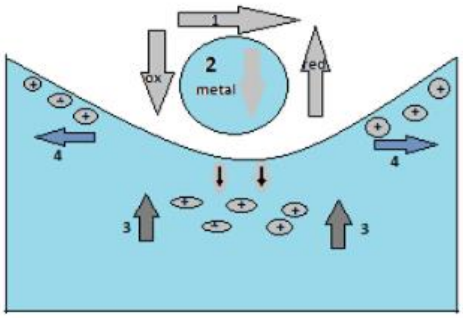
* *Corresponding author E-mail: f.d.nayeri@mut.ac.ir*

١- مقدمه

ضریب شکست بالای سیلیکون منجر به بازتاب شدید در مرز هوا/ سیلیکون می‌شود که این امر موجب جذب ناکافی نور و بازتاب ٣٥٪ تا ٤٠٪ در طول موج ١١٠٠-٣٠٠ نانومتر می‌گردد [١]، [٢]، [٣] که برای عملکرد فتوولتائیک بسیار مهم می‌باشد. یکی از روش‌هایی که برای کاهش بازتاب سطح سیلیکون کریستالی استفاده می‌شود، اصلاح سطح سیلیکون می‌باشد. پس از اصلاح، سطح سیلیکون کریستالی توسط لایه‌ای از نانوساختارها یا میکروساختارها پوشانده می‌شود که تلفات بازتاب پهنای باند از طریق بهبود اتصال نور و به دام انداختن نور توسط نانو و میکروساختارها به حداقل می‌رسد. برای اصلاح سطح از روش‌های مختلف از جمله زدایش یونی واکنشی[1]، لیزر فمتو یا نانوثانیه، کاشت یون غوطه‌وری پلاسما[2]و زدایش شیمیایی به کمک فلز (MACE[3]) استفاده می‌شود. زدایش شیمیایی به کمک فلز به دلیل سادگی و هزینه پایین، سهولت پردازش، تکرارپذیری و مقیاس‌پذیری به شدت مورد مطالعه قرار گرفته است [٤]. حکاکی شیمیایی به کمک فلز (MACE) یک تکنیک پیشرفته است که برای زدایش کردن مواد نیمه هادی، عمدتا سیلیکون، از طریق ترکیبی از زدایش شیمیایی و کاتالیزگر فلز استفاده می شود. این روش به ویژه برای ایجاد ساختارهای ناهمسانگرد (جهت دار) با نسبت ابعاد[4] بالا شناخته شده است. در این روش ابتدا فلزاتی مانند (نقره، طلا، پلاتین، پالادیوم، مس، نیکل، کبالت و...) به روش‌های مختلف مانند تبخیر حرارتی[5]، کندوپاش[6]، شیمیایی و .. لایه‌نشانی شده، سپس از محلول که شامل ماده زدایش‌کننده HF و ماده اکسیدکننده H_2O_2 می‌باشد، برای زدایش استفاده می‌شود [٥]. فرآیند شیمیایی به روش MACE با نانوذرات طلا در معادلات (١) و (٢) توضیح داده شده است:

$$H_2O_2 + 2H^+ \xrightarrow{Au} 2H_2O + 2h^+ \qquad (١)$$

$$Si + 4HF_2^- + 2h^+ \rightarrow SiF_6^{2-} + 2HF + H_2(g) \qquad (٢)$$



شکل١: تصویر روش MACE.

همان‌طور که در معادلات (١) و (٢) و شکل نشان داده شده است، مراحل اصلی فرآیند عبارتند از (١) کاهش یک عامل اکسیداتیو که توسط یک ذره فلز نجیب کاتالیز می‌شود، (٢) تزریق حفره‌های ایجاد شده در طی واکنش کاهش به ویفر سیلیکون با بالاترین غلظت حفره در زیر ذره فلز، ٣) مهاجرت حفره‌ها به دیواره‌ها و سطوح سیلیکون و ٤) حذف سیلیکون اکسید شده با استفاده از زدایش‌کننده HF [٥]. در روش MACE، عوامل مختلفی ازجمله نوع فلز کاتالیزگر، ضخامت فلز، ترکیبات محلول زدایش‌کننده، زمان زدایش و شرایط زدایش بر میکرو و نانوساختارهایی که برروی سیلیکون تشکیل می‌شوند، موثر می‌باشند، که در مطالعات گوناگون بررسی شده‌اند. Auwal Abdulkadir و همکاران در سال ٢٠٢٢، از روش MACE برای اصلاح سطح سیلیکون استفاده کرده‌اند. در این روش، اثر ضخامت گوناگون فلز نقره ١٠، ١٥ و ٢٥ نانومتر که به روش کندوپاش لایه‌نشانی شده بودند بررسی شده است [٦]. در [٧]، اثر فلز آلومینیوم با ضخامت‌های (٣٠-١٢ نانومتر) که از طریق فرآیند کندوپاش DC[7] روی نمونه‌های سیلیکون کریستالی لایه‌نشانی شده، بررسی شده است. کاتالیزور آلومینیوم باضخامت ٢٤ نانومتر و محلول زدایش-$HF-H_2O_2-H_2O$(١٠-١-١٠ میلی‌لیتر) ساختار نانو متخلخل سیلیکون بهینه شده را با عمق متوسط ٤٣٦ نانومتر، قطر متوسط ٣٠/٧

[1] Reactive Ion Etching
[2] Plasma immersion ion implantation
[3] Metal assisted chemical etching (MACE)
[4] Aspect ratio
[5] Thermal evaporation
[6] Sputtering
[7] DC Sputtering

نانومتر و پوشش سطحی ٤٥/٢٪ را فراهم کرده است. در [٨]، ٨ نانومتر طلا به روش کندوپاش لایه‌نشانی شده است و در هنگام زدایش از اولتراسونیک به مدت ٦ تا ٢٤ دقیقه استفاده شده است. فرض شده است که حباب‌های هیدروژن که در مرحله زدایش تشکیل شده‌اند، متعاقبا توسط امواج فراصوت منفجر شده و به سرعت سطح را در معرض HF قرار دادند. هنگامی که زمان زدایش با فراصوت افزایش یافت، گودی‌ها عمیق‌تر شدند و به منافذ مزو و ماکرو تبدیل شدند.

M Z Pakhuruddin و همکاران در سال ٢٠١٨ از روش MACE با استفاده از غلظت‌های مختلف محلول زدایش‌کننده که شامل $HF:H_2O_2$: DI H_2O با نسبت ١:٥:٥، ١:٥:١٠ و ١:٥:٢٠ بوده به اصلاح سطح سیلیکون پرداختند [٤]. O. Pyatilova و همکاران در سال ٢٠١٦، اثر فلزات مختلف مانند نقره، پلاتین و نیکل را بر روی ساختار تشکیل شده بر روی سطح سیلیکون با مشخصات مختلف بررسی کرده‌اند [٩]. بررسی اثر فلز طلا و نقره با ضخامت‌های گوناگون که به روش کندوپاش لایه‌نشانی شده بودند در [١٠] بررسی شده است. Kumar و همکاران در [١١]، با استفاده از لایه‌نشانی فیزیکی طلا به ضخامت ١٠ نانومتر و زدایش کننده $HF:H_2O_2$ به نسبت (١:٢)، موفق به تولید نانوساختارهای سیلیکونی با حداکثر ارتفاع ٢٢ میکرومتر شده‌اند. در [١٢]، اثر عناصر فلزی گوناگون مانند (طلا، پالادیوم، پلاتین، مس و ایریدیوم) بر ریخت‌شناسی نانوساختارهای سیلیکون بررسی شده است.

Hildreth و همکاران نیز در سال ٢٠١٤، اثر فلزات طلا و پالادیوم/طلا (٦٠/٤٠ درصد اتمی) را برای تشکیل نانوساختارهای سیلیکونی بررسی کرده‌اند [١٣]. در [١٤]، اثر زمان زدایش در روش MACE بررسی شده است، با تغییر زمان زدایش، ریخت‌شناسی با نانوساختارهای مختلف بدست آمده است. در [١٥]، با لایه‌نشانی ٣ نانومتر طلا با استفاده از روش تبخیر پرتو الکترونی و زدایش در محلول متشکل از هیدروژن پراکسید (H_2O_2،30%)، هیدروفلوئوریک اسید (HF،49%) و آب دیونیزه شده به نسبت (١٠:٢:٥) نانومخروط‌هایی با ارتفاع ٦٠٠-٤٠٠ نانومتر تشکیل شده است [١٥]. در [١٦]، برای اصلاح سطح سیلیکون، فلز نقره به ضخامت ٣ نانومتر به روش تبخیر حرارتی لایه‌نشانی شده و سپس در محلول زدایش ($HF:H_2O_2:H_2O$) به نسبت (١:٥:١٠) ، به مدت ٣٠٠ ثانیه در دمای اتاق زدایش شده است. از عوامل مهمی که می‌تواند بر روی ریخت‌شناسی سطح سیلیکون تاثیر بگذارد در واقع، دمای بازپخت[8] می‌باشد که در [١]، اثر دمای بازپخت بر روی ریخت‌شناسی سطح و خواص اپتیکی نانوساختارهای سیلیکون در روش زدایش شیمیایی به کمک فلز نقره بررسی شده است.

در این پژوهش، دستیابی به ریخت‌شناسی‌های کنترل‌شده سیلیکون شامل ساختارهای اسفنجی، میکروحفرات و حفرات مربعی از طریق فرایند MACE مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور، اثر لایه‌نشانی فیزیکی کاتالیزگرهای نقره و طلا در ضخامت‌های مختلف نانومتری و زدایش در غلظت‌های گوناگون محلول زدایش ارزیابی شد. همچنین در این مطالعه، اعمال هم‌زمان امواج اولتراسونیک و کنترل حرارتی جهت غلبه بر اثر بازدارندگی حباب‌های گاز هیدروژن و بهبود انتقال جرم در کنار تنظیم مشخصات کاتالیزور و فرایند بازپخت حرارتی استفاده شده است. نتایج این تحقیق اثبات می‌کند که تغییر از ساختار اسفنجی به میکروحفره‌های منظم (از طریق اعمال دما و اولتراسونیک)،امکان تنظیم و بهبود چشمگیر جذب نوری نانوساختارهای سیلیکون را میسر می‌سازد.

٢- روش انجام آزمایش

در این آزمایش، از سیلیکون کریستالی نوع P (100)، با ضخامت ٥٠٠ میکرومتر و مقاومت الکتریکی 5000Ω.cm و همچنین 1-10Ω.cm استفاده شده است، ابتدا از روش

[8] Annealing

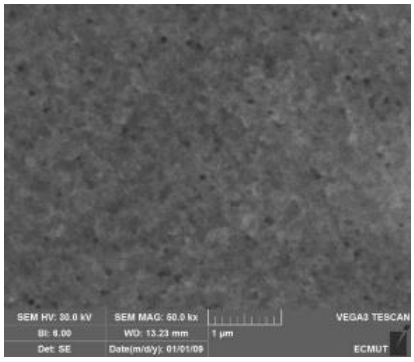
RCA[9] [٦]، از ترکیبات ($H_2O:H_2O_2:NH_4OH$) با نسبت (٥:١:١) در دمای ٧٠ درجه سانتی‌گراد به مدت ١٠ دقیقه برای از بین‌بردن آلودگی سطح سیلیکون استفاده شده است. در مرحله بعد، به مدت ٥ ثانیه در هیدوفلوریک اسید (48%)(HF) برای ازبین‌بردن اکسید بومی قرار داده شده و سپس با آب دیونیزه شده شست و شو داده شده و با باد نیتروژن خشک شده است. برای زدایش به روش MACE، فلزات نقره و طلا به روش فیزیکی با استفاده از شرایط زیر لایه‌نشانی شده‌اند.

١) لایه‌نشانی فلز نقره به ضخامت ٢٥ نانومتر با استفاده از دستگاه تبخیر پرتو الکترونی[10]
٢) لایه‌نشانی فلز نقره به ضخامت ١٥ نانومتر با استفاده از دستگاه تبخیر پرتو الکترونی
٣) لایه‌نشانی فلز طلا به ضخامت ٦ نانومتر با استفاده از دستگاه تبخیر پرتو الکترونی

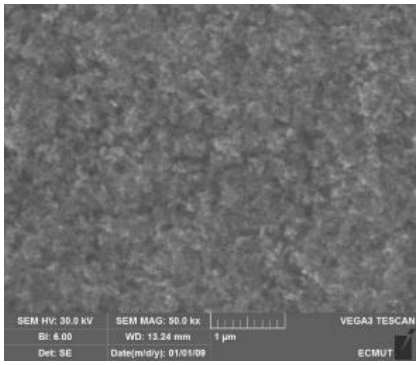
به‌منظور تشکیل نانوذرات نقره، فرایند بازپخت نمونه‌ها در شرایط دمایی و زمانی مختلف انجام شد؛ به‌طوری‌که نمونه‌های لایه‌نشانی‌شده با ضخامت ٢٥ نانومتر نقره به‌مدت ٤٠ دقیقه در دمای٢٥٠ درجه سانتی‌گراد بازپخت شدند. همچنین، برای نمونه‌های با ضخامت ١٥ نانومتر نقره، بازپخت در دو دمای ٧٠٠ و ٩٠٠ درجه سانتی‌گراد و در دو مدت‌زمان مجزای ١ دقیقه جهت بررسی تغییرات ساختاری سریع و اولیه در دماهای بالا و ٦٠ دقیقه به‌منظور ارزیابی تکامل ریخت‌شناسی و پدیده‌های ناشی از نفوذ و تجمع ذرات در بلندمدت صورت گرفت تا اثر هم‌زمان و مستقل دما و زمان بازپخت بر ریخت‌شناسی نهایی نانوذرات ارزیابی شود [٦]. سپس نمونه‌ها در محلول زدایش‌کننده HF(48%) و H_2O_2 (30%) به نسبت‌های مختلف (٢:١) و(٥:١) قرار گرفته‌اند. بعضی از نمونه‌ها در شرایط عادی در دمای اتاق و بعضی از نمونه‌ها در اولتراسونیک در دمای ٧٠ درجه سانتی‌گراد زدایش شده‌اند [٨]. بعد از مرحله زدایش و تشکیل میکرو و نانوساختارها از HNO_3 برای از بین‌بردن فلز نقره [٤] و همچنین برای از بین بردن طلا از $HCl\,(37\%):HNO_3(63\%)$ با نسبت حجمی (٣:١) [١٧] استفاده شده است. سپس نمونه‌ها با آب دیونیزه شده شست‌وشو داده شده و با باد نیتروژن خشک شده‌اند. ریخت‌شناسی سطح سیلیکون با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی[11] مشخصه‌یابی شده است.

٣- بحث و بررسی

ابتدا در مرحله اول، از سیلیکون نوع P(١٠٠) با مقاومت 5000Ω.cm استفاده شده است، که نقره به ضخامت ٢٥ نانومتر بر روی سیلیکون با استفاده از دستگاه تبخیر پرتو الکترونی لایه‌نشانی شده است. مطابق شکل٢ (الف) و (ب)، سیلیکون لایه‌نشانی شده با نقره به مدت ٢٠ دقیقه در محلول زدایش کننده ($HF:H_2O_2$)(١:٥) و ($HF:H_2O_2$)(١:٢) قرار گرفته است.



(الف)



(ب)

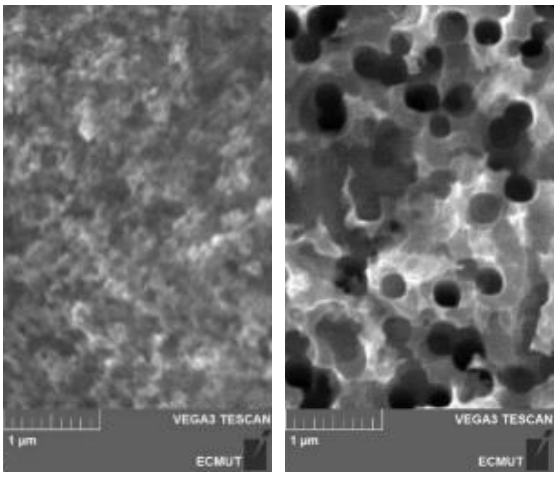
شکل٢: تصاویر SEM سطح سیلیکون در (الف) محلول زدایش‌کننده (HF:H2O2) (١:٥)و (ب)(HF:H2O2) (١:٢) به مدت ٢٠ دقیقه.

[9] Radio Corporation of America
[10] Electron beam evaporation
[11] Scanning Electron Microscopy

با توجه به شکل**٢شکل**، ساختار متخلخل اسفنجی بر روی سطح ایجاد شده است. پس از لایه‌نشانی فیزیکی نقره بر روی سیلیکون، جهت ایجاد نانوذرات و تسهیل زدایش شیمیایی، نمونه‌ها در دمای ٢٥٠ درجه سانتی‌گراد مدت ٤٠ دقیقه بازپخت شدند. سپس با استفاده از محلول‌های $HF:H_2O_2$ با نسبت‌های (١:٥) و (١:٢) به مدت ٢٠ دقیقه زدایش شدند. همان‌طور که در شکل٣ (الف)و(ب) نشان داده شده است، منجر به تشکیل ساختارهای اسفنجی متخلخل با تعداد کمی حفره با میانگین قطر ١٢٨ نانومتر گردید [٦].

یکی از عواملی که ممکن است مانع زدایش در روش MACE شود، حباب‌های هیدروژنی می‌باشند که در هنگام زدایش، بر روی سطح سیلیکون ایجاد شده و مانع زدایش می‌شوند. در این صورت در مرحله بعد، زدایش در اولتراسونیک در دمای ٧٠ درجه سانتی‌گراد به مدت ٢٠ دقیقه انجام شده است. استفاده از اولتراسونیک و افزایش دما تا ٧٠ درجه سانتی‌گراد موجب ازبین رفتن حباب‌های هیدروژنی روی سطح شده است. باتوجه به شکل٤ (الف) استفاده از اولتراسونیک در هنگام زدایش در محلول (١:٥) ($HF:H_2O_2$)، موجب ایجاد ساختار میکرو حفره‌هایی با قطر متوسط ٢٩٧ نانومتر شده است. علاوه بر حذف حباب‌ها، استفاده از محلول (١:٥)($HF:H_2O_2$) موجب افزایش سرعت تزریق حفره و سرعت زدایش شده که این شرایط بهینه‌ای برای شکل‌گیری میکروحفره‌ها ایجاد گردیده است.

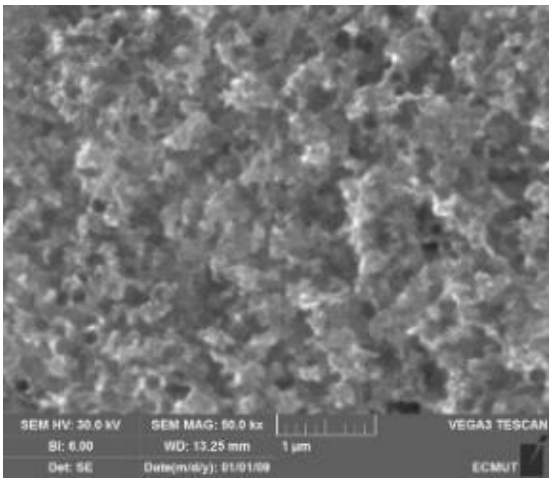
در جدول١



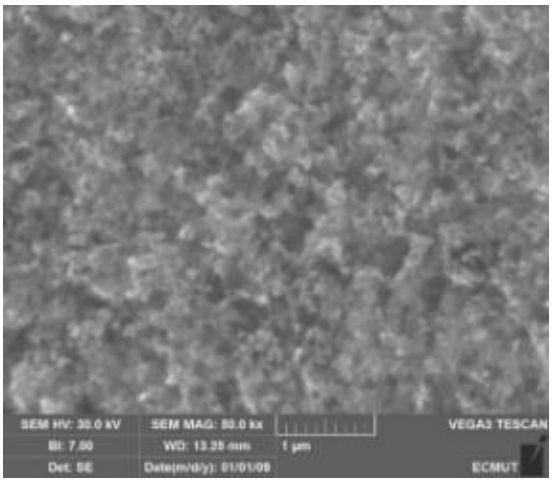
(ب) (الف)

شکل٤: تصاویر SEM سطح سیلیکون در (الف) محلول زدایش‌کننده ($HF:H_2O_2$) (١:٥)و (ب) محلول زدایش‌کننده ($HF:H_2O_2$)(١:٢) در اولتراسونیک با دمای ٧٠ درجه سانتی‌گراد به مدت ٢٠ دقیقه.

جدول، خلاصه‌ای از شرایط زدایش در مرحله اول با نقره لایه‌نشانی‌شده ٢٥ نانومتر و نوع ساختارهای تشکیل‌شده برروی سطح سیلیکون بیان شده است.

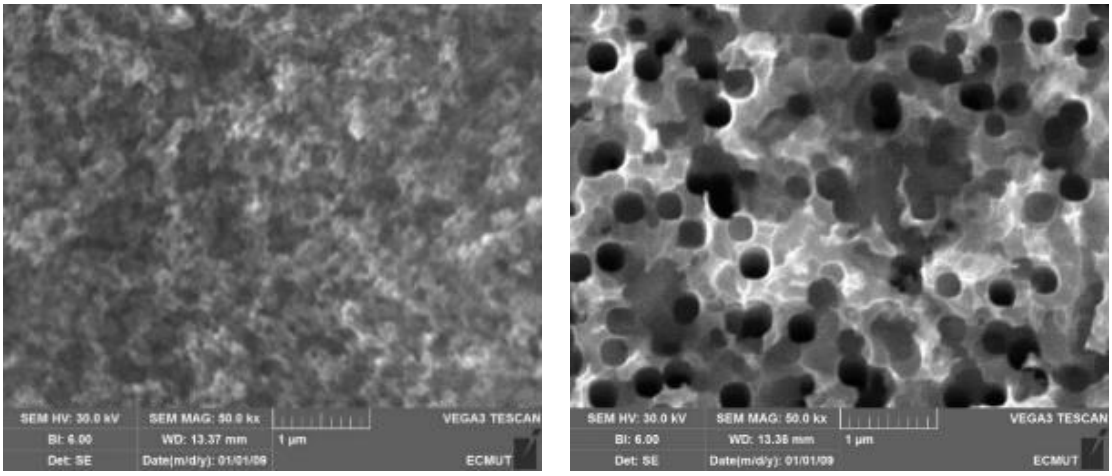


(الف)



(ب)

شکل٣: تصاویر SEM سطح سیلیکون در محلول زدایش‌کننده (الف) ($HF:H_2O_2$) (١:٥)و (ب) ($HF:H_2O_2$) (١:٢).



(الف) (ب)

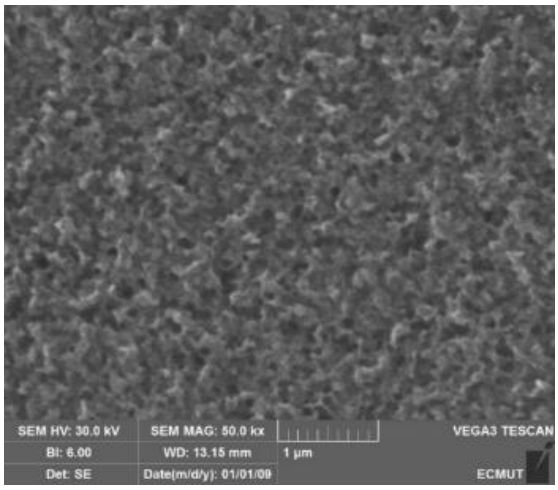
شکل٤: تصاویر SEM سطح سیلیکون در (الف) محلول زدایش‌کننده $(HF:H_2O_2)$ (۱:۵)و (ب) محلول زدایش‌کننده $(HF:H_2O_2)$(۱:۲) در اولتراسونیک با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه.

جدول۱: نوع و شرایط تشکیل ساختارهای سیلیکونی با نقره به ضخامت ۲۵ نانومتر

نوع نانوساختارهای تشکیل شده	زمان زدایش	شرایط بازپخت	نوع محلول زدایش کننده و شرایط زدایش	شماره نمونه
ساختار متخلخل اسفنجی	۲۰دقیقه		$(HF:H_2O_2)$(۱:۵) زدایش در محیط در دمای اتاق	(۱)
ساختار متخلخل اسفنجی	۲۰دقیقه		$(HF:H_2O_2)$(۱:۲) زدایش در محیط در دمای اتاق	(۲)
ساختار متخلخل اسفنجی با تعداد کمی میکروحفره با قطر متوسط ۱۲۸ نانومتر و انحراف معیار ۲۵ نانومتر	۲۰دقیقه	بازپخت در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ٤٠ دقیقه	$(HF:H_2O_2)$(۱:۵) زدایش در محیط در دمای اتاق	(۳)
ساختار متخلخل اسفنجی	۲۰دقیقه	بازپخت در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ٤٠ دقیقه	$(HF:H_2O_2)$(۱:۲) زدایش در محیط در دمای اتاق	(٤)
ساختار میکرو متخلخل با حفره با قطر متوسط ۲۹۷ نانومتر و انحراف معیار ۳۲ نانومتر	۲۰دقیقه		$(HF:H_2O_2)$(۱:۵) زدیش دراولتراسونیک در دمای۷۰ درجه سانتی‌گراد	(۵)

ساختار متخلخل اسفنجی	٢٠دقیقه	$(HF:H_2O_2)$(١:٢) زدیش دراولتراسونیک در دمای ٧٠ درجه سانتی‌گراد	(٦)

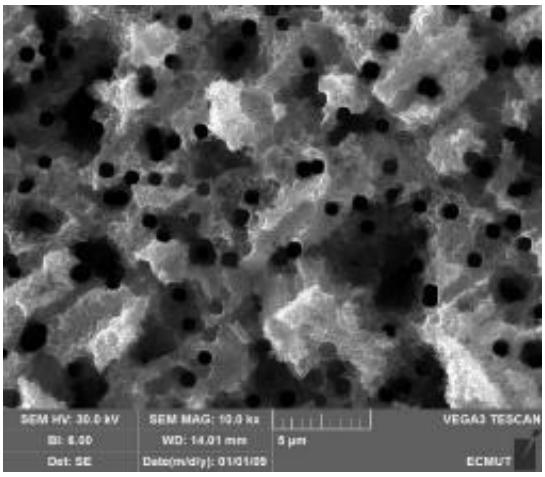
در مرحله دوم، برای بررسی ضخامت فلز کاتالیزگر و نوع مقاومت سیلیکون، سیلیکون نوع P(١٠٠) با مقاومت 5000**Ω**.cm و 1-10**Ω**.cm تهیه و به روش تبخیر پرتو الکترونی بر روی سطح سیلیکون ١٥نانومتر نقره لایه‌نشانی شده است. ابتدا یک نمونه مطابق شرایط شکل٢ الف زدایش شده است، همان‌طور که در شکل٥ نشان داده شده، ساختار متخلخل اسفنجی تشکیل شده است.



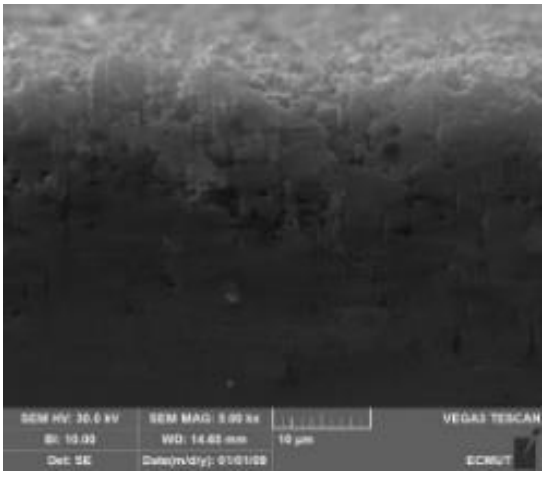
شکل٥: تصویر SEM سطح سیلیکون زدایش شده در محلول $(HF:H_2O_2)$(١:٥).

برای بررسی اثر مقاومت سیلیکون، نمونه با مقاومت 5000**Ω**.cm و1-10**Ω**.cm، تهیه و به مدت ٢٠ دقیقه در محلول زدایش‌کننده $(HF:H_2O_2)$ (١:٥) در اولتراسونیک در دمای ٧٠ درجه سانتی‌گراد زدایش شده و نتایج در شکل نشان داده شده است. در شکل٦ (الف) و (ب) بر روی سطح سیلیکون با مقاومت 5000**Ω**.cm ، حفره‌هایی با قطر متوسط ٧٨٨ نانومتر و ارتفاع متوسط ١٨ میکرومتر و سیلیکون با مقاومت 1-10**Ω**.cm، حفره‌هایی با قطر متوسط ٣٧٧ نانومتر و ارتفاع متوسط ٥ میکرومتر تشکیل شده‌است.

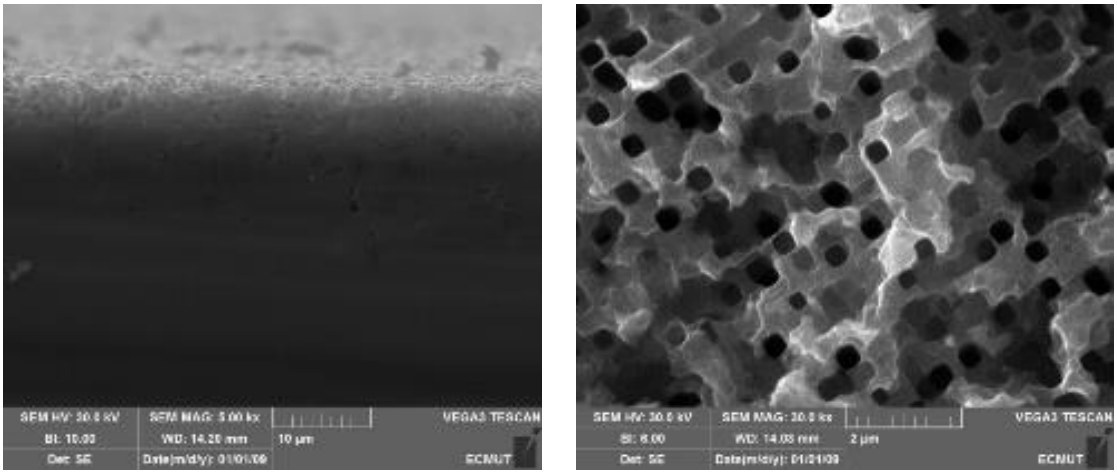
این اختلاف ابعاد ناشی از غلظت ناخالصی و پهنای ناحیه تخلیه است؛ در مقاومت بالاتر $(5000\,\Omega\cdot cm)$ ، ناحیه تخلیه گسترده‌تر و نرخ بازترکیب کمتر حامل‌ها موجب افزایش طول نفوذ حفرات تزریق‌شده از H_2O_2 و در نتیجه تسریع زدایش و رشد عمق و قطر حفره‌ها می‌شود، در حالی‌که در مقاومت پایین‌تر، بازترکیب سریع‌تر حفرات نفوذ آن‌ها را محدود کرده و ابعاد حفره‌ها را کاهش می‌دهد.



(الف)



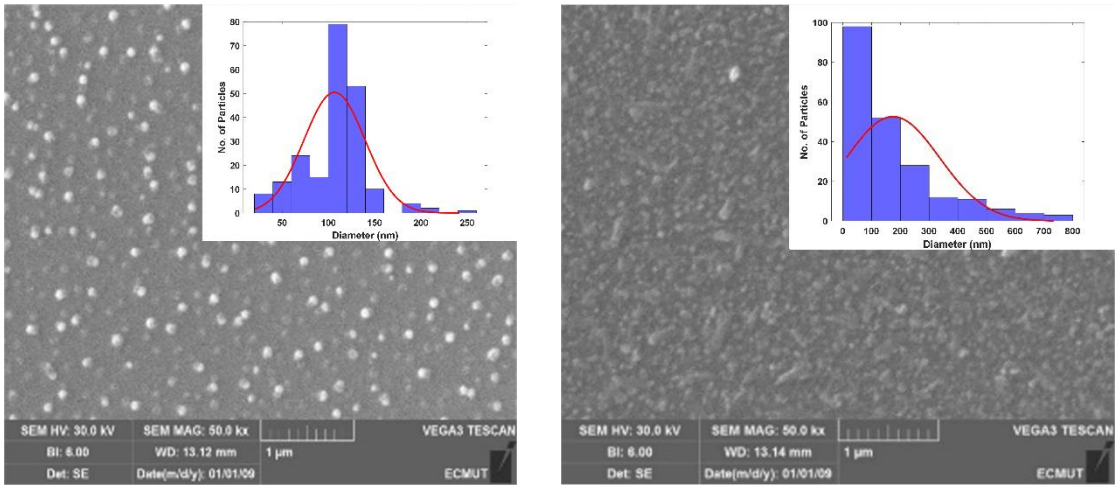
(ب)



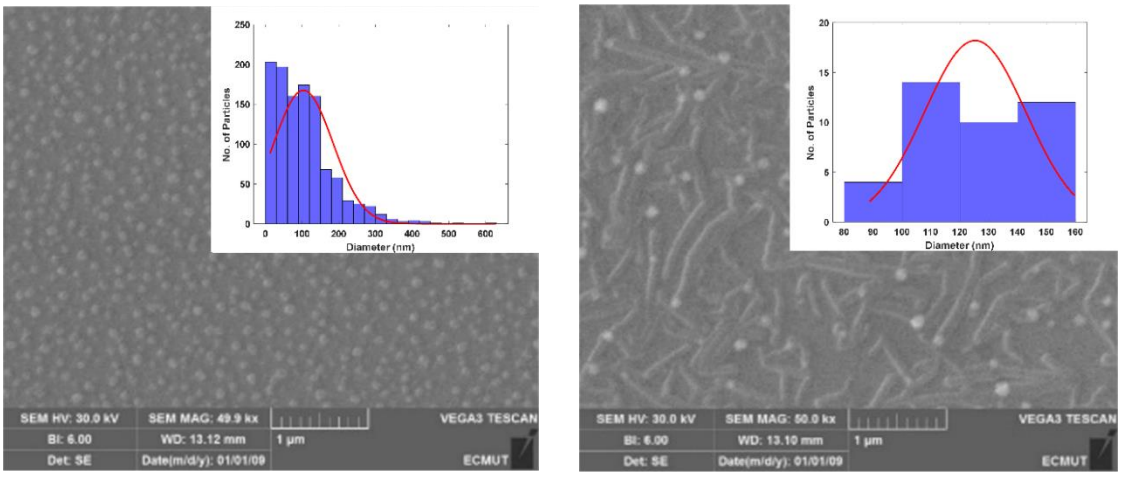
(د) (ج)

شکل٦: تصاویر SEM (الف) سطح سیلیکون، (ب) سطح مقطع سیلیکون با مقاومت 5000Ω.cm، (ج) سطح سیلیکون، (د) سطح مقطع سیلیکون با مقاومت 1-10Ω.cm زدایش‌شده در محلول ($HF:H_2O_2$) (١:٥) در اولتراسونیک در دمای ٧٠ درجه سانتی‌گراد.

برای بررسی اثر دما و زمان بازپخت، ابتدا نمونه‌های سیلیکونی با لایه‌ای از نقره به ضخامت ١٥ نانومتر تهیه شدند. سپس این نمونه‌ها در دو دمای ٧٠٠ و ٩٠٠ درجه سانتی‌گراد، هرکدام به مدت ١ دقیقه و ٦٠ دقیقه، بازپخت شدند. مقدار میانگین قطر نانوذرات در شکل) و جدول ارائه شده است. چهار نمونه از این مجموعه، در دمای اتاق و در محلول ($HF:H_2O_2$) با نسبت (١:٥) به مدت ٢٠ دقیقه زدایش شدند. همان‌طور که در شکل٨ (الف، ج، هـ و ز) دیده می‌شود، در این حالت تعداد محدودی حفره کوچک با قطر متوسط ١٥٤ نانومتر روی سطح سیلیکون ایجاد گردید. چهار نمونه دیگر نیز در همان محلول ($HF:H_2O_2$) با نسبت (١:٥) و به مدت ٢٠ دقیقه، در حمام اولتراسونیک با دمای ٧٠ درجه سانتی‌گراد، زدایش شدند. همان‌طور که در شکل٧ مشاهده شد، بازپخت باعث تجمع نقره و تشکیل نانوذرات گردید. زدایش در اولتراسونیک منجر به ایجاد تعداد زیادی حفره‌های ریز و درشت و نیز دره‌هایی روی سطح شد که نسبت به نمونه‌های شکل٦ تفاوت‌های قابل‌توجهی دارند؛ این تغییرات در شکل٨ (ب، د، و و ح) به‌نمایش درآمده است.



(ب) (الف)

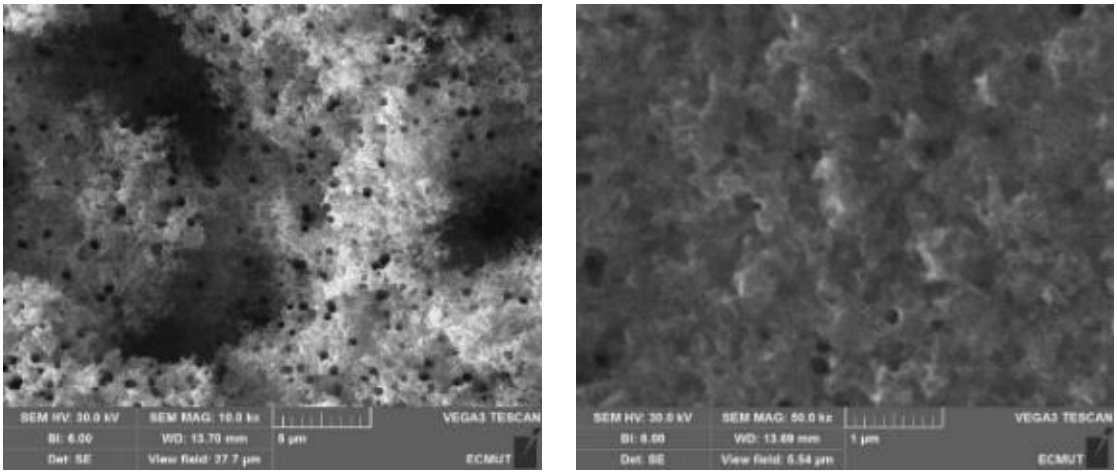


(د) (ج)

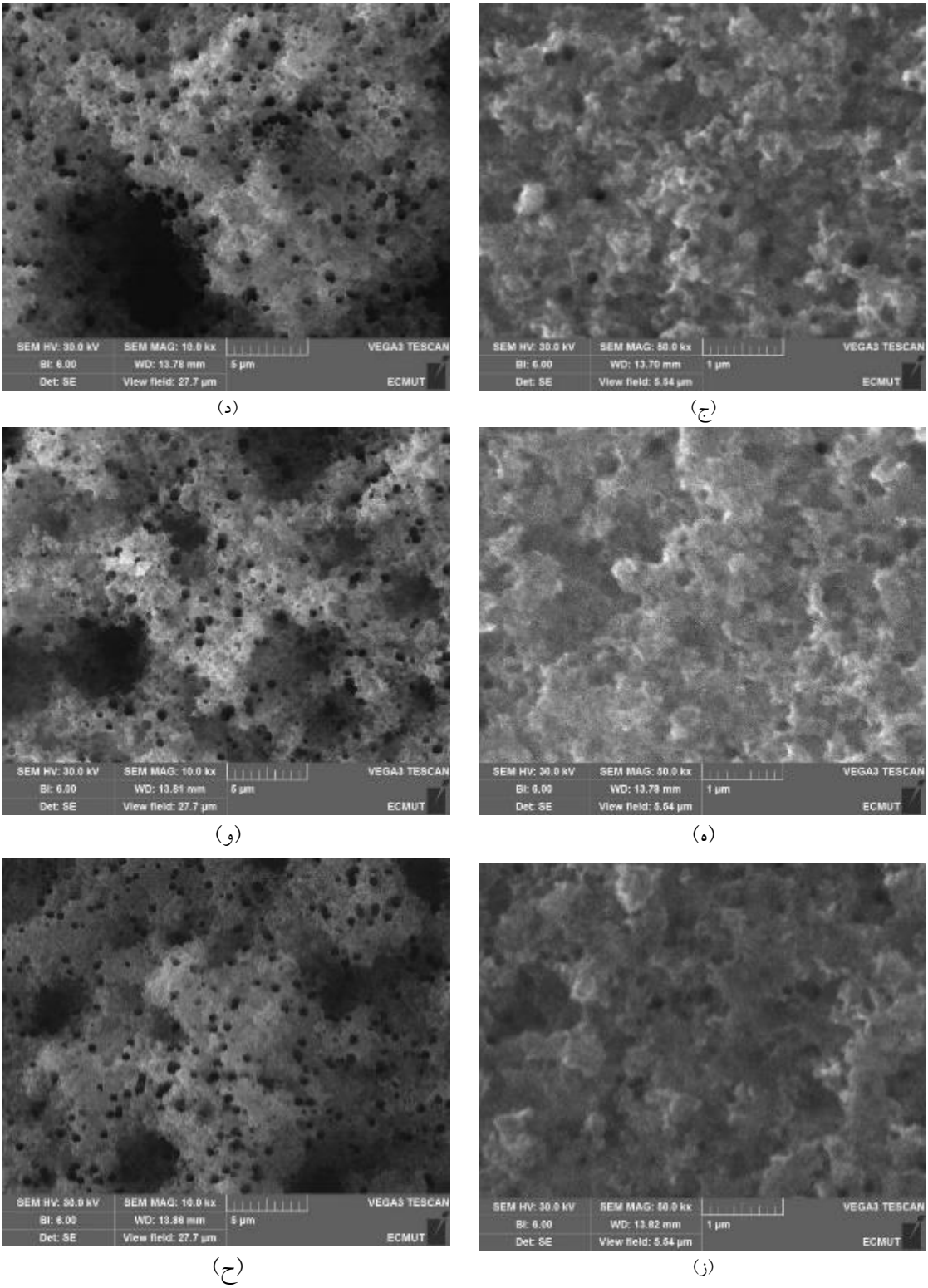
شکل۷: تصاویر SEM سطح نقره بازپخت شده در دمای (الف) ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد ، (ب) ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ دقیقه، (ج) ۷۰۰درجه سانتی‌گراد، (د) ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ٦٠دقیقه.

جدول۲: متوسط اندازه قطر نانوذرات در شرایط مختلف بازپخت

متوسط قطر نانوذرات	شرایط بازپخت
۱۷۲ نانومتر	دمای ۷۰۰درجه سانتی‌گراد به مدت ۱دقیقه
۱۲۵نانومتر	دمای ۷۰۰درجه سانتی‌گراد به مدت ٦٠ دقیقه
۱۰۷نانومتر	دمای ۹۰۰درجه سانتی‌گراد به مدت ۱دقیقه
۱۰۵نانومتر	دمای ۹۰۰درجه سانتی‌گراد به مدت ٦٠دقیقه



(ب) (الف)



(د) (ج)

(و) (ه)

(ح) (ز)

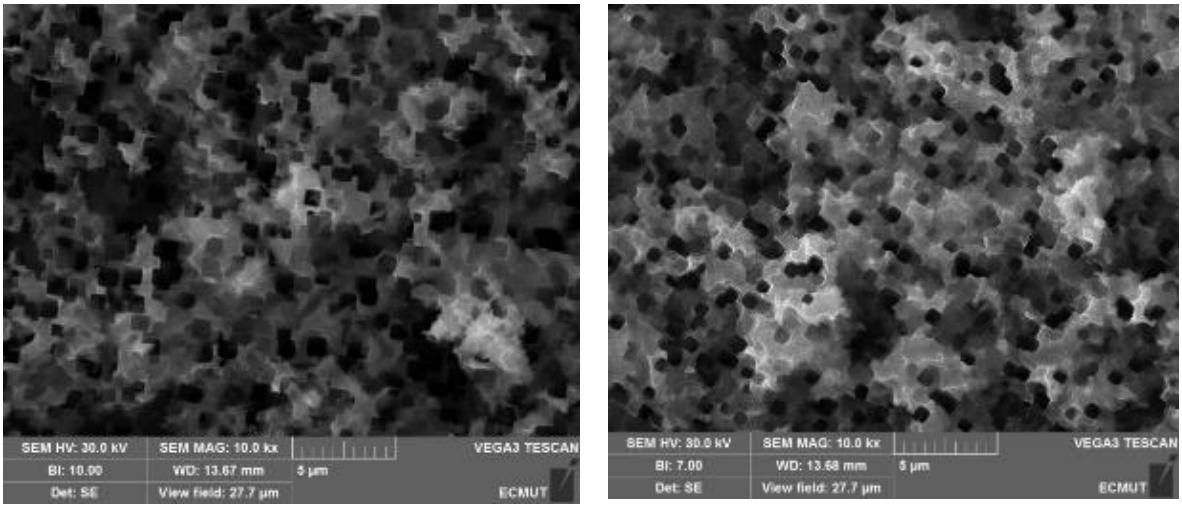
شکل۸: تصاویر SEM سطح سیلیکون بازپخت در (الف)۷۰۰درجه سانتی‌گراد ۱ دقیقه، (ج) ۹۰۰درجه سانتی‌گراد ۱ دقیقه، (ه) ۷۰۰درجه سانتی‌گراد ٦٠دقیقه، (ز) ۹۰۰درجه سانتی‌گراد ٦٠دقیقه زدایش در محیط اتاق، (ب) ۷۰۰درجه سانتی‌گراد ۱دقیقه، (د) ۹۰۰درجه سانتی‌گراد ۱ دقیقه، (و) ۷۰۰درجه سانتی‌گراد ٦٠دقیقه و (ح) ۹۰۰درجه سانتی‌گراد ٦٠دقیقه زدایش در اولتراسونیک در زدایش‌کننده ($HF:H_2O_2$)(۱:٥) به مدت ۲۰ دقیقه.

بر اساس نتایج جدول۲**جدول** انجام بازپخت در دمای بالا منجر به تشکیل ساختاری اسفنجی‌تر می‌شود. همچنین، کاربرد هم‌زمان اولتراسونیک در فرایند زدایش، همراه با بازپخت، باعث ایجاد هم‌زمان میکروحفره‌ها و دره‌هایی روی سطح سیلیکون می‌گردد.

در مرحله سوم، برروی سیلیکون نوع P(١٠٠) با مقاومت 5000Ω.cm به روش تبخیر پرتو الکترونی، ٦ نانومتر طلا لایه‌نشانی شده و سپس در محلول زدایش با نسبت‌های گوناگون (١:٢) و (١:٥) ($HF:H_2O_2$) در اولتراسونیک ٧٠ درجه سانتی‌گراد به مدت ٢٠ دقیقه زدایش شده است که نتایج ساختار در شکل ٩ نشان داده شده است. مطابق شکل ٩، میکروحفره‌هایی که تشکیل شده تقریبا شبیه به مربع بوده‌اند.

جدول۳: نوع و شرایط تشکیل ساختارهای سیلیکونی با نقره به ضخامت ١٥ نانومتر

نوع نانوساختارهای تشکیل شده	زمان زدایش	شرایط بازپخت	نوع محلول زدایش کننده و شرایط زدایش	ضخامت نقره لایه نشانی شده	نوع سیلیکون	شماره نمونه
ساختار متخلخل اسفنجی	٢٠دقیقه		($HF:H_2O_2$)(١:٥) زدایش در محیط در دمای اتاق	١٥نانومتر	5000Ω.cm ptype	(١)
ساختار میکرو متخلخل با حفره های قطر متوسط ٧٨٨ نانومتر و انحراف معیار ١٢ نانومتر	٢٠دقیقه		($HF:H_2O_2$)(١:٥) زدایش در اولتراسونیک در دمای ٧٠ درجه سانتی‌گراد	١٥نانومتر	5000Ω.cm ptype	(٢)
ساختار میکرو متخلخل با حفره های قطر متوسط ٣٧٧ نانومتر و انحراف معیار ٣٩ نانومتر	٢٠دقیقه		($HF:H_2O_2$)(١:٥) زایش در اولتراسونیک در دمای ٧٠ درجه سانتی‌گراد	١٥ نانومتر	1-10Ω.cm	(٣)
ساختار متخلخل با تعداد کم حفره هایی با قطر متوسط ١٥٤ نانومتر و انحراف معیار ٩ نانومتر	٢٠دقیقه	بازپخت شده در دمای بالا ٧٠٠ و ٩٠٠ درجه سانتی‌گراد	($HF:H_2O_2$)(١:٥) زدایش درمحیط در دمای اتاق	١٥ نانومتر	5000Ω.cm ptype	(٤)
ساختار میکرو متخلخل با تعداد زیاد حفره های کوچک و همچنین حفره های بزرگتر دره مانند	٢٠دقیقه	بازپخت شده در دمای بالا ٧٠٠ و ٩٠٠ درجه سانتی‌گراد	($HF:H_2O_2$)(١:٥) زدایش در اولتراسونیک در دمای ٧٠ درجه سانتی‌گراد	١٥ نانومتر	5000Ω.cm ptype	(٥)



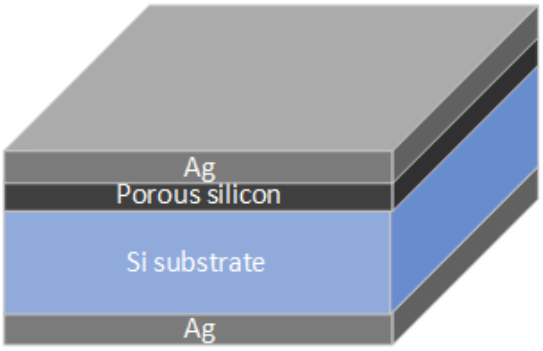
(ب) (الف)

شکل۹: تصاویر SEM از سطح سیلیکون الف) زدایش‌شده در محلول ($HF:H_2O_2$)(۱:۲) و ب) ($HF:H_2O_2$)(۱:۵).

۳-۱- بررسی مشخصه الکتریکی

در میان نمونه‌های سیلیکونی که تحت شرایط مختلف زدایش شده‌اند، دو نمونه بر اساس جزئیات جدول٤

جدول آماده‌سازی شدند. ساختار نهایی قطعه شامل لایه سیلیکون متخلخل بین زیرلایه سیلیکونی و اتصالات نقره، در **شکل** نمایش داده شده است. در این فرآیند، لایه‌های نقره با ضخامت ۲۰۰ نانومتر با استفاده از روش تبخیر پرتو الکترونی در دو طرف نمونه لایه‌نشانی شدند، برای جلوگیری از هرگونه نشست فلز روی دیواره‌های جانبی و رخ دادن اتصال کوتاه جانبی میان دو الکترود بالایی و پایینی، پیش از انجام فرایند لایه‌نشانی، تمامی لبه‌ها و دور تا دور محیطی نمونه‌ها با فویل به‌طور دقیق و محکم پوشانده شد.

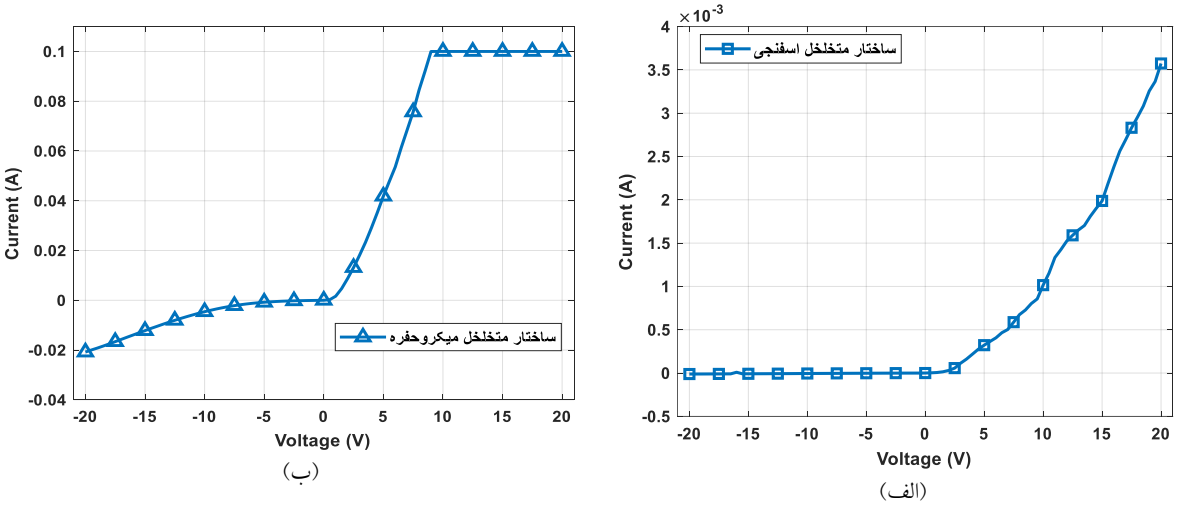


شکل۱۰: نمای شماتیک مقطع عرضی ساختار شاتکی شامل لایه نقره بالایی، لایه متخلخل سیلیکون، زیرلایه سیلیکون و لایه نقره پایینی.

ضخامت قابل توجه بستر سیلیکون ۵۰۰ میکرومتر در مقایسه با ضخامت لایه فلزی ۲۰۰نانومتر، به همراه استفاده از فویل در لبه‌ها، مانع از هرگونه هم‌پوشانی یا اتصال الکتریکی بین دو سطح رو و پشت گردید و عایق‌بندی کناره‌ها به‌طور کامل تضمین شد. در نهایت، مشخصه‌های جریان–ولتاژ (I-V) این دو ساختار استخراج و در شکل۱۱ ترسیم شده‌اند.

جدول٤: نوع و شرایط تشکیل ساختارهای سیلیکونی برای بررسی مشخصه الکتریکی

نوع نانوساختارهای تشکیل شده	شرایط و دمای زدایش	زمان زدایش	نسبت محلول زدایش کننده ($HF:H_2O_2$)	بازپخت نقره در دمای ٢٤٠ درجه سانتی‌گراد به مدت ٤٠ دقیقه	ضخامت نقره	شماره نمونه
ساختار متخلخل اسفنجی	زدایش در محیط و دمای اتاق	٢٠ دقیقه	(١:٥)	✓	١٥نانومتر	S_1
ساختار میکرو متخلخل با حفره هایی با قطر ٨٠٠ نانومتر	اولتراسونیک دمای ٧٠ درجه سانتی‌گراد	٢٠ دقیقه	(١:٥)		١٥نانومتر	S_2



شکل١١: نمودار جریان–ولتاژ (الف) ساختار متخلخل اسفنجی (ب) ساختار میکروحفره.

در این پژوهش، اثر ریخت‌شناسی سیلیکون متخلخل بر رفتار الکتریکی اتصال شاتکی Ag/Si از طریق بررسی مشخصه‌های جریان–ولتاژ دو ساختار متفاوت مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه S_1 دارای ساختار متخلخل اسفنجی و نمونه S_2 شامل میکروحفره‌های نسبتا منظم با قطر متوسط ٧٨٨ نانومتر بود که در هر دو نمونه، لایه نقره به‌عنوان فلز تماس بر روی سطح سیلیکون متخلخل لایه‌نشانی شد. به‌طور کلی، یک اتصال شاتکی ایده‌آل با ویژگی‌هایی نظیر جریان نشتی معکوس پایین، نسبت یکسوسازی بالا، مقاومت سری کم و فاکتور ایده‌آلی نزدیک به واحد شناخته می‌شود. بنابراین، هرچه مشخصه‌های جریان–ولتاژ یک ساختار به این معیارها نزدیک‌تر باشد، می‌توان آن را از نظر رفتاری به یک دیود شاتکی ایده‌آل نزدیک‌تر دانست. برای تحلیل مشخصه‌های الکتریکی اتصالات شاتکی از روابط (١)، (٢) و (٣) که به‌ترتیب بیان‌گر جریان اشباع معکوس I_0، مقاومت سری R_s و فاکتور ایده‌آل n هستند استفاده شده‌است [١٨], [١٩]:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right)\left[1 - \exp\left(\frac{-qV}{kT}\right)\right] \quad (١)$$

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = \frac{nkT}{q} + I\,R_s \quad (٢)$$

$$n = \frac{q}{kT}\frac{dV}{d(\ln I)} \quad (٣)$$

به‌طوری که q بار الکتریکی، k ثابت بولتزمن، T دمای کلوین و n فاکتور ایده‌آل است.

نتایج اندازه‌گیری مشخصه‌های I–V نشان داد که هر دو ساختار رفتار یکسوسازی و تشکیل اتصال شاتکی را از خود نشان می‌دهند، با این حال تفاوت قابل‌توجهی در پاسخ الکتریکی آن‌ها مشاهده شد. تحلیل کمی داده‌ها نشان داد که نمونه با ساختار متخلخل اسفنجی دارای جریان اشباع کمتر ($I_0 = 1.66 \times 10^{-6}$ A)و در عین حال جریان نشتی معکوس به‌مراتب پایین‌تر نسبت به نمونه با ساختار متخلخل میکرو حفره است؛ به‌طوری‌که جریان معکوس آن در ولتاژ -20 V برابر با 1.14×10^{-5} A به‌دست آمد، در حالی‌که این مقدار برای نمونه با ساختارمیکرو حفره 2.08×10^{-2} A بود. همچنین نسبت یکسوسازی نمونه S_1 در ولتاژ 10 V حدود ۱۹۵ و در 20 Vحدود ۳۱۳ محاسبه شد، در حالی‌که این مقادیر برای نمونه S_2 به‌ترتیب تنها ۲۱.۸ و ٤.٨ بودند. این نتایج نشان می‌دهد که نمونه S_1 از نظر نشتی معکوس کمتر و توان یکسوسازی بالاتر، به رفتار یک اتصال شاتکی ایده‌آل نزدیک‌تر است. با این وجود، نمونه S_1 دارای مقاومت سری بسیار بالاتر ($R_s = 3984.1\,\Omega$) نسبت به نمونهS_2 ($R_s = 70.2\,\Omega$)است که این موضوع می‌تواند ناشی از تخلخل زیاد، مسیرهای هدایت غیرپیوسته و افزایش پراکندگی حامل‌ها در ساختار اسفنجی باشد. افزون بر این، فاکتور ایده‌آلی استخراج‌شده برای هر دو نمونه به‌طور قابل توجهی بزرگ‌تر از واحد به‌دست آمد n=37.5 برای نمونه S_1 و $n = 32.43$ برای نمونه S_2 که بیانگر وجود غیرایده‌آلی‌هایی مانند ناهمگنی سد، حالت‌های بین‌سطحی، مراکز تله و اثر مقاومت سری در فرآیند انتقال بار است. بنابراین، نمونه S_1 از دیدگاه جریان نشتی و نسبت یکسوسازی شباهت بیشتری به یک اتصال شاتکی ایده‌آل دارد، در حالی‌که نمونه S_2 به دلیل مقاومت سری پایین‌تر و هدایت مستقیم بالاتر، عملکرد مناسب‌تری در عبور جریان مستقیم نشان می‌دهد. به‌طور کلی، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که ریخت‌شناسی سیلیکون متخلخل نقش تعیین‌کننده‌ای در تنظیم پارامترهای الکتریکی اتصال شاتکی ایفا می‌کند و می‌تواند تعادل میان ویژگی‌هایی مانند نشتی معکوس، مقاومت سری و توان یکسوسازی را کنترل کند. از این‌رو، کنترل دقیق ریخت‌شناسی سیلیکون متخلخل را می‌توان به‌عنوان راهکاری مؤثر برای بهینه‌سازی عملکرد دیودهای شاتکی مبتنی بر سیلیکون متخلخل و توسعه کاربردهای الکترونیکی و حسگری آن‌ها در نظر گرفت.

٤- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ساختارهای متخلخل سیلیکونی به روش زدایش شیمیایی به کمک فلز MACEو با کنترل پارامترهایی مانند نوع و ضخامت فلز کاتالیزگر، شرایط بازپخت حرارتی، ترکیب محلول زدایش و مقاومت ویژه زیرلایه سیلیکون تهیه شدند. نتایج ریخت‌شناسی نشان داد که در شرایط معمول زدایش، ساختارهای متخلخل عمدتا به صورت اسفنجی تشکیل می‌شوند، در حالی‌که بازپخت حرارتی لایه نقره و نیز استفاده از شرایط اولتراسونیک در حین فرآیند زدایش، موجب بهبود توزیع کاتالیزگر و تشکیل ساختارهای میکروحفره‌ای با ابعاد بزرگ‌تر و نظم بیشتر می‌شود. همچنین مشخص شد که مقاومت ویژه زیرلایه سیلیکون نقش مهمی در ابعاد و عمق حفره‌های ایجادشده دارد. بررسی مشخصه‌های جریان—ولتاژ نشان داد که تماس نقره با سیلیکون متخلخل در هر دو ساختار رفتار یکسوساز داشته و از نوع اتصال شاتکی است. با این حال، تحلیل پارامترهای الکتریکی نشان داد که نمونه اسفنجی از نظر جریان نشتی معکوس کمتر و نسبت یکسوسازی بالاتر به رفتار یک دیود شاتکی ایده‌آل نزدیک‌تر است، در حالی‌که نمونه میکروحفره‌ای به دلیل مقاومت سری کمتر، هدایت مستقیم بهتری از خود نشان می‌دهد. در نتیجه، می‌توان گفت که ریخت‌شناسی سیلیکون متخلخل نقش تعیین‌کننده‌ای در ایجاد تعادل میان نشتی معکوس، مقاومت سری و عملکرد یکسوسازی دارد. به طور کلی، نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که کنترل شرایط فرآیند MACE راهکاری مؤثر برای مهندسی ریخت‌شناسی سیلیکون متخلخل و تنظیم خواص الکتریکی اتصالات شاتکی است و می‌تواند در بهینه‌سازی عملکرد این ساختارها برای کاربردهای الکترونیکی و حسگری مورد استفاده قرار گیرد.

٥- مراجع

[1] N. A. Md. Noor, S. K. Mohamad, S. S. Hamil, M. Devarajan, and M. Z. Pakhuruddin, "Effects of annealing temperature towards surface morphological and optical properties of black silicon fabricated by silver-assisted chemical etching," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 91, pp. 167–173, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.mssp.2018.11.006.

[2] C. Yao, Y. Liu, J. Niu, C. Lu, H. Li, and C. Xie, "Micro/nano-hybrid hierarchical structure of black silicon decorated with gold nanoparticles for ultralow broadband reflectivity (<1%)," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 655, p. 159641, May 2024, doi: 10.1016/j.apsusc.2024.159641.

[3] H. D. Omar, Md. R. Hashim, and M. Z. Pakhuruddin, "Optimization of etching time for enhanced broadband absorption in flexible black silicon on stainless steel foil," *Optik*, vol. 225, p. 165781, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.165781.

[4] N. A. M. Noor and M. Z. Pakhuruddin, "Investigation on surface morphological and optical properties of black silicon fabricated by metal-assisted chemical etching with different etchant concentrations," *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 268, no. 1, p. 012064, Jun. 2019, doi: 10.1088/1755-1315/268/1/012064.

[5] G. Ayvazyan, "Formation of Black Silicon," in *Black Silicon*, in Synthesis Lectures on Materials and Optics. , Cham: Springer Nature Switzerland, 2024, pp. 51–66. doi: 10.1007/978-3-031-48687-6_2.

[6] A. Abdulkadir, A. K. Isiyaku, M. Isah, D. U. Abbas, and T. Ismaila, "Effect of sputtered silver thin film thickness towards morphological and optical properties of black silicon fabricated by two-step silver-assisted wet chemical etching for solar cells application," *Phys. Access*, vol. 02, no. 02, pp. 70–77, 2022, doi: 10.47514/phyaccess.2022.2.2.012.

[7] S. Uddin, Md. R. Hashim, and M. Z. Pakhuruddin, "Influence of Catalyst Thickness and Etching Solution Composition on Properties of Black Silicon Fabricated Via Aluminium-Assisted Chemical Etching," *SSRN Electron. J.*, 2022, doi: 10.2139/ssrn.4238519.

[8] A. Kurek and S. T. Barry, "Metal-assisted chemical etching using sputtered gold: a simple route to black silicon," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 12, no. 4, p. 045001, Aug. 2011, doi: 10.1088/1468-6996/12/4/045001.

[9] O. Pyatilova *et al.*, "Metal-assisted chemical etching of silicon with different metal films and clusters: a review," presented at the The International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2016, V. F. Lukichev and K. V. Rudenko, Eds., Zvenigorod, Russian Federation, Dec. 2016, p. 1022405. doi: 10.1117/12.2266862.

[10] M. alsadat Lajvardi, "Experimental investigation on the semiconductor micro/nanowire structures (Si, ZnO) for optoelectronic application", Ph.D. dissertation, Dept. Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran, 2016.

[11] A. Kumar, J. Agrawal, A. K. Sharma, V. Singh, and A. Agarwal, "A cost-effective and facile approach for realization of black silicon nanostructures on flexible substrate," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 17, pp. 16554–16561, Sep. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-02032-2.

[12] M. Franz, R. Junghans, P. Schmitt, A. Szeghalmi, and S. E. Schulz, "Wafer-level integration of self-aligned high aspect ratio silicon 3D structures using the MACE method with Au, Pd, Pt, Cu, and Ir," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 11, pp. 1439–1449, Sep. 2020, doi: 10.3762/bjnano.11.128.

[13] O. J. Hildreth and D. R. Schmidt, "Vapor Phase Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 24, pp. 3827–3833, Jun. 2014, doi: 10.1002/adfm.201304129.

[14] H. Li *et al.*, "Highly sensitive NIR PtSi/Si-nanostructure detectors," presented at the International Symposium on Optoelectronic Technology and Application 2016, Beijing, China, Oct. 2016, p. 101570A. doi: 10.1117/12.2244134.

[15] Y. Zhang, J. Y. Y. Loh, and N. P. Kherani, "Facilely Achieved Self-Biased Black Silicon Heterojunction Photodiode with Broadband Quantum Efficiency

Approaching 100%," *Adv. Sci.*, vol. 9, no. 33, p. 2203234, Nov. 2022, doi: 10.1002/advs.202203234.

[16] F. Hu *et al.*, "Black silicon Schottky photodetector in sub-bandgap near-infrared regime," *Opt. Express*, vol. 27, no. 3, p. 3161, Feb. 2019, doi: 10.1364/OE.27.003161.

[17] C. Ramos *et al.*, "Performance improvement of black silicon solar cells by a new passivation scheme," in *2019 IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Chicago, IL, USA: IEEE, Jun. 2019, pp. 1924–1926. doi: 10.1109/PVSC40753.2019.8980540.

[18] S. K. Cheung and N. W. Cheung, "Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, no. 2, pp. 85–87, Jul. 1986, doi: 10.1063/1.97359.

[19] N. A. Roslan, A. Supangat, and S. Sagadevan, "Investigation of Charge Transport Properties in VTP: PC71BM Organic Schottky Diode," *Electronics*, vol. 11, no. 22, p. 3777, Jan. 2022, doi: 10.3390/electronics11223777.