

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

VEDRAN ĐEREK

**PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA POROZNOG SILICIJA
DOBIVENOG KEMIJSKIM METODAMA**

DIPLOMSKI RAD

ZAGREB, 2011.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: dipl.ing. fizike

Vedran Đerek

Diplomski rad

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA
POROZNOG SILICIJA DOBIVENOG
KEMIJSKIM METODAMA

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Mile Ivanda

Suvoditelj diplomskog rada: prof. dr. sc. Miroslav Požek

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo:

1. prof. dr. sc. Miroslav Požek _____

2. dr. sc. Mile Ivanda _____

3. dr. sc. Ivan Kupčić _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2011.

Student: Vedran Đerek

Smjer: dipl. ing. fizike

Broj indeksa: F-2089

Voditelj diplomskog rada: dr.sc. Mile Ivanda, znanstveni savjetnik,

Institut Ruđer Bošković

Suvoditelj diplomskog rada: prof. dr. sc. Miroslav Požek, PMF – Fizički odsjek

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno–matematički fakultet

Fizički odsjek

Bijenička 32, 10 000 Zagreb

Diplomski rad izrađen je u Laboratoriju za molekulsku fiziku Zavoda za fiziku materijala Instituta Ruđer Bošković, pod vodstvom dr. sc. Mile Ivande.

Najiskrenije zahvaljujem mentoru dr.sc. M. Ivandi na strpljenju, povjerenju i stručnom vodstvu. Posebnu zahvalnost izražavam mr. sc. M. Balarin i M. Horvatiček na nesebičnoj pomoći, radu i zalaganju tijekom izrade uzoraka na Medicinskom fakultetu u Zagrebu. Zahvaljujem i dr. sc. K. Furiću, dr.sc. O. Gamulinu, dipl.ing. D. Ristiću i dipl.ing. S. Žonji na pomoći i savjetima.

*Najveće hvala mojim roditeljima i obitelji na usmjeravanju,
bezgraničnom razumijevanju i potpori svih ovih godina.*

Vama posvećujem ovaj rad.

Sadržaj

1	Uvod	1
1.1	Tema i ciljevi	1
1.2	Ukratko o poroznom siliciju	2
1.3	Struktura diplomskog rada	2
2	Porozni silicij	3
2.1	Povijest poroznog silicija	3
2.2	Svojstva kristalnog silicija	4
2.3	Elektrokemijsko jetkanje silicija	7
2.3.1	Ćelija za elektrokemijsku anodizaciju	8
2.3.2	Elektrolit u pripremi poroznog silicija	9
2.3.3	Spoj poluvodič-elektrolit	10
2.3.4	Mehanizmi elektrokemijskog rastvaranja silicija	16
2.4	Formiranje poroznog silicija	23
2.4.1	Mehanizmi formiranja pora u siliciju	23
2.4.2	Parametri anodizacije	27
2.5	Strukturna svojstva	29
2.6	Električna svojstva	33
2.7	Optička svojstva	35
2.7.1	Raspršenje i apsorpcija svjetlosti	35
2.7.2	Luminiscencija poroznog silicija	36
2.8	Primjene poroznog silicija	47
3	Priprema uzoraka	51
3.1	Priprema podloga polikristalnog silicija	52

3.1.1	Supstrati za depoziciju slojeva polikristalnog silicija	52
3.1.2	Deponiranje polikristalnog silicija LPCVD metodom	54
3.2	Priprema poroznog silicija	60
3.2.1	Eksperimentalni postav	60
3.2.2	Eksperimentalni postupak i parametri anodizacije	65
4	Karakterizacija uzoraka	67
4.1	Mjerenja električne otpornosti	67
4.2	Strujno-naponska mjerenja na elektrokemijskoj ćeliji	74
4.3	Karakterizacija morfologije površine	79
4.4	Ramanova spektroskopija	86
4.5	Fotoluminiscencija	100
4.6	Tanki slojevi odvojeni tijekom anodizacije	104
5	Zaključak	106
	Bibliografija	108

1. Uvod

U prvom poglavlju ukratko je prezentirana tema diplomskog rada i dan je sažet uvod u problematiku poroznog silicija. U kratim crtama iznesen je pregled strukture rada po poglavljima

1.1 Tema i ciljevi

Ovaj diplomski rad je izveden u Laboratoriju za molekulsku fiziku Zavoda za fiziku materijala Instituta Ruđer Bošković pod voditeljstvom dr. sc. Mile Ivande. Tema diplomskog rada, iako neovisna, povezana je sa suradnjom navedenog laboratorija sa znanstvenom grupom Katedre za fiziku i biofiziku Medicinskog fakulteta u Zagrebu u okviru koje mr. sc. Maja Balarin pod voditeljstvom dr.sc. M. Ivande izvodi specifična istraživanja poroznog silicija u svrhu izrade doktorske disertacije. Tijekom izrade ovog diplomskog rada po prvi puta su za pripremu poroznog silicija korištene podloge polikristalnog silicija pripremljene LPCVD metodom na Institutu Ruđer Bošković, a zajedničkim snagama izrađene su i nove ćelije za elektrokemijsko jetkanje i posložena aparatura za I-V mjerenja. Tema istraživanja ovog diplomskog rada je formiranje i karakterizacija slojeva poroznog silicija kemijskim metodama na uzorcima p-dopiranog polikristalnog silicija.

Izrada ovog diplomskog rada na najboljem je primjeru pokazala kako su znanstvena suradnja i kombiniranje ideja i resursa put kojim sigurno vrijedi poći.

1.2 Ukratko o poroznom siliciju

Porozni silicij je povezana mreža šupljina - pora u kristalnom siliciju. Najčešće se dobiva elektrokemijskim jetkanjem podloga - pločica kristalnog silicija u otopinama koje sadrže fluorovodičnu kiselinu. Kontrolom parametara jetkanja kao što su sastav i temperatura elektrolita, gustoća struje jetkanja, vrijeme jetkanja i tip silicijeve podloge moguće je u širokom rasponu utjecati na svojstva poroznog silicija. Strukture u poroznom siliciju kao što su zidovi pora mogu biti dimenzija reda veličine nanometra, a moguće je formirati i strukture reducirane dimenzionalnosti, što porozni silicij čini nanomaterijalom. Kod poroznog silicija, za razliku od monokristalnog silicija ustanovljena je učinkovita fotoluminiscencija u vidljivom području, što je potaklo nagli razvoj interesa u istraživanju. Mogućnost jednostavne izrade multislojeva poroznog silicija različite poroznosti, a time i indeksa loma svjetlosti čini porozni silicij interesantnim i pri izradi fotoničkih kristala. Porozni silicij mijenja fizikalna svojstva kada se na njegovu veliku efektivnu površinu vežu različite molekule, što ga čini pogodnim i za izradu biokemijskih senzora. Silicij je biološki kompatibilan s ljudskim organizmom, što porozni silicij čini pogodnim za uporabu u farmaceutskoj industriji.

1.3 Struktura diplomskog rada

Diplomski rad je podijeljen u tri logički zaokružene cjeline na sljedeći način:

Drugo poglavlje odnosi se u cjelini na porozni silicij kao materijal. U njemu je dan kratak povijesni uvod u nastanak poroznog silicija, te je prikazan proces proizvodnje poroznog silicija. Opisani su parametri procesa koji određuju konačne karakteristike gotovog sloja poroznog silicija. Opisana su općenita strukturna i optička svojstva slojeva poroznog silicija, kao i kratak pregled mogućih primjena materijala.

Treće poglavlje sastoji se opisa eksperimentalnog dijela diplomskog rada. U njemu je dan detaljan opis svih koraka u proizvodnji uzoraka poroznog polikristalnog silicija.

U četvrtom poglavlju izloženi su i sistematizirani rezultati karakterizacije dobivenih uzoraka, zajedno s opisom korištenih eksperimentalnih metoda.

Peto poglavlje sastoji se od sažetog zaključka provedenih istraživanja.

2. Porozni silicij

U ovom poglavlju dan je teorijski uvod pripremu poroznog silicija elektrokemijskim putem u otopinama koje sadrže fluorovodičnu kiselinu. Opisan je kemijski mehanizam rastvaranja silicija i proces elektrokemijskog jetkanja silicija. Prikazani su parametri pripreme uzoraka koji utječu na svojstva gotovih uzoraka. Opisana su tipična strukturna i optička svojstva uzoraka poroznog silicija, uz posebni osvrt na fotoluminiscenciju, koja se pokazala vrlo interesantnom u istraživanjima i primjeni. Dan je i kratki pregled primjena poroznog silicija.

2.1 Povijest poroznog silicija

Otkriće poroznog silicija, kako to u znanosti često biva, bilo je slučajnost. Istraživači Bell Laboratoriesa A. i I. Uhlir 1956.g. proučavali su tehnike elektrokemijskog oblikovanja germanija i silicija[1]. Cilj istraživanja bio je pronaći pogodne parametre za elektrokemijsko poliranje površina poluvodičkih materijala. Posebne poteškoće istraživači su imali sa silicijem, gdje je kod slabih struja jetkanja u fluorovodičnoj kiselini ($\text{HF}_{(\text{aq})}$) došlo do pojave crnog, smeđeg ili crvenog mat sloja na površini uzorka. Konačno, problem hrapave površine silicija riješen je jetkanjem jačim strujama i dodavanjem aditiva u vodenu otopinu fluorovodične kiseline.

Naziv “porozni silicij” za na taj način dobiven sloj prvi put se u izvornim radovima spominje sredinom sedamdesetih godina prošlog stoljeća[2]. Istraživanja poroznog silicija sve do 1990.g. uglavnom se odnose na mehanizme formacije i strukturnu i optičku karakterizaciju materijala, i ograničenu primjenu pri proizvodnji izolatorskih slojeva u poluvodičkoj industriji. Jednostavna pretraga baza izvornih radova za izraz “porous silicon” u naslovu rada za razdoblje od 1950.-1990.g. daje oko dvije stotine rezultata. Do prekretnice u istraživanju poroznog silicija dolazi 1990.g. kada je L. Canham

prvi puta demonstrirao učinkovitu fotoluminiscenciju u nanostrukturnom poroznom siliciju[3], rezultat koji je pokrenuo lavinu eksperimentalnih i teorijskih istraživanja na poroznom siliciju. Efekt je bio objašnjen efektom kvantnog zatočenja nositelja naboja u nanokristalima silicija prisutnima u zidovima pora. Identična pretraga online baza izvornih radova daje blizu deset tisuća rezultata za razdoblje od objave Canhamovog rada do danas. Razlog tako značajnom opsegu istraživačkog rada na poroznom siliciju njegova je izrazita svestranost - optička i strukturna svojstva mogu mu se tijekom proizvodnje podešavati u širokom rasponu parametara. Proizvodnja poroznog silicija vrlo je jednostavna i jeftina, a proizvodni proces kompatibilan je s modernom poluvodičkom industrijom baziranom na kristalnom siliciju. Sukladnost s poluvodičkom industrijom najočitija je na primjeru procesa proizvodnje podloga silicija na izolatoru (Silicon-on-insulator) ELTRAN metodom[4, 5], na kojima se već rutinski izrađuju moderni poluvodički sklopovi. Proizvodnja sloja poroznog silicija na podlozi kristalnog silicija ključan je korak u tom tehnološkom procesu.

Porozni silicij ima drastično različita svojstva od kristalnog silicija, matičnoga materijala od kojega je izrađen. Upravo u širenju granica primjene silicija kao materijala leži veliki značaj poroznog silicija. Dok je kristalni silicij već pokazao svoj veliki značaj kao poluvodički materijal, porozni silicij ima dugoročni potencijal proširiti primjenu funkcionalnosti silicijeve tehnologije i dalje, na optičke, optoelektroničke i biomedicinske primjene[6].

2.2 Svojstva kristalnog silicija

Čisti kristalni silicij tvrd je i krt materijal, na izgled sivog metalnog sjaja. Postupak komercijalne proizvodnje kristalnog silicija za elektroničku primjenu sastoji se od nekoliko koraka. U prvom koraku redukcijom kvarcnog pijeska (SiO_2) ugljikom na temperaturama višim od $1900\text{ }^\circ\text{C}$ dobiva se silicij metalurške čistoće ($\sim 98\%$). Takav silicij pročišćava se kemijskim postupcima. Najčešća metoda kemijskog pročišćavanja silicija je Siemensov proces[7], u kojemu se od silicija metalurške čistoće reakcijom s klorovodičnom kiselinom dobiva tekući triklorosilan (SiHCl_3), koji se dalje pročišćava frakcijskom destilacijom. Pročišćeni triklorosilan uvodi se u reakcijsku posudu koja sadrži kristal čistog silicija, gdje na temperaturi višoj od $1000\text{ }^\circ\text{C}$ triklorosilan biva

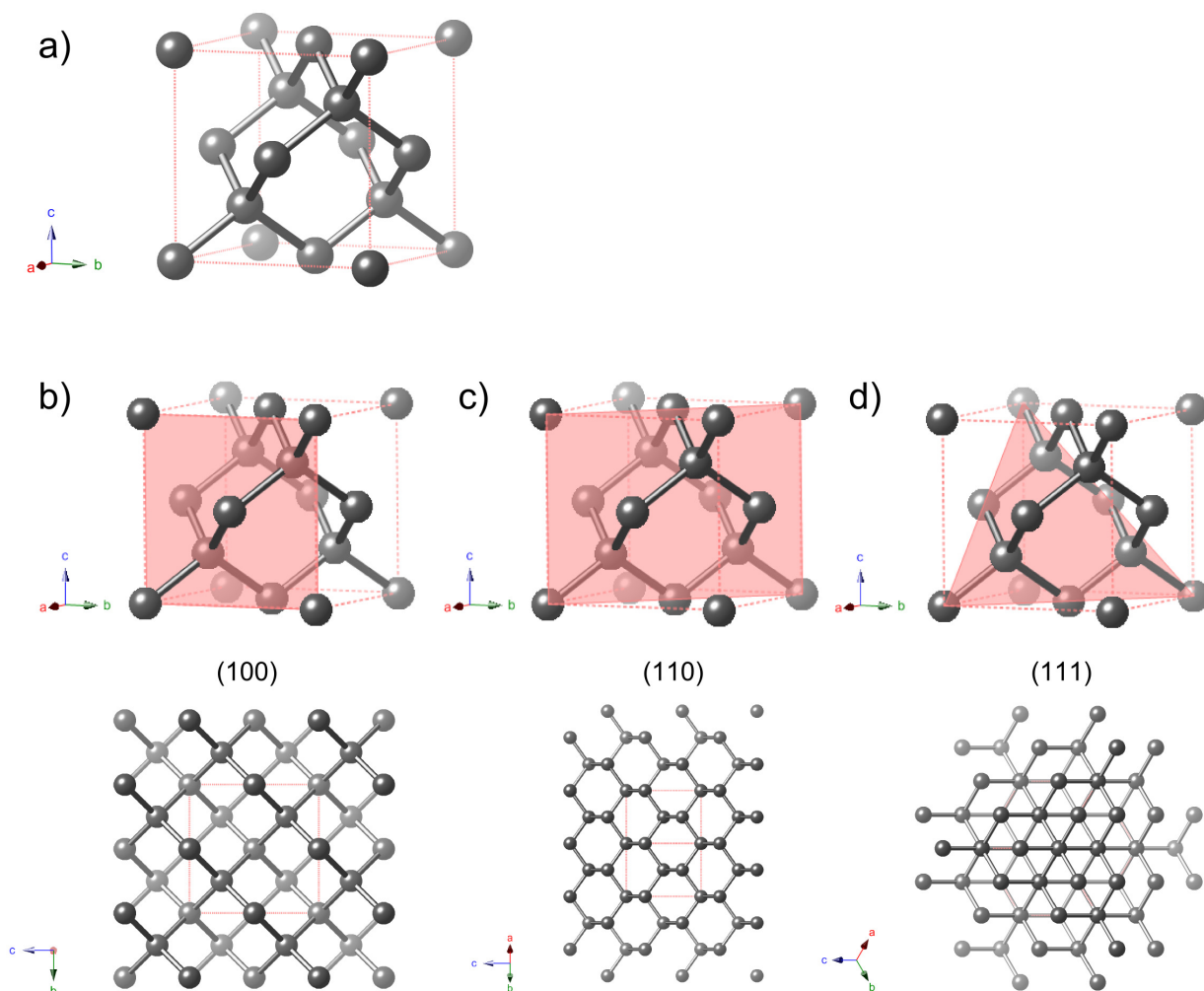
reduciran vodikom na silicij, koji kristalizacijom raste na površini prisutnog kristala silicija. Od tako dobivenog silicija rekristalizacijom se dobivaju dodatno pročišćeni monokristali silicija (procesi Czochralskog i zonskog taljenja), od kojih se proizvode podloge za elektroničku industriju. Površina takvih pločica silicija može se standardnim industrijskim procesima proizvesti ravnom na atomskoj skali.

Silicij je moguće dobiti u vrlo čistom obliku - postignute su razine kontaminacije od manje od 10^{11} cm^{-3} atoma primjese u kristalnom siliciju. Kristal silicija bez atoma primjese naziva se intrinzičnim. Intrinzična otpornost silicija na sobnoj temperaturi je $2.3 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}$, a koncentracija slobodnih naboja $1.01 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, također na sobnoj temperaturi. Takva mala koncentracija nositelja naboja povećava se dopiranjem - namjernim unošenjem atoma primjese. Za povećanje koncentracije šupljina kao nositelja naboja u intrinzični silicij unose se elektron-akceptori - atomi elemenata III. grupe periodnog sustava elemenata (B, Al, Ga, In), koji za ostvarivanje četvrtovalentne veze u kristalu silicija iz valentne vrpce oduzimaju elektron, efektivno u njoj ostavljajući šupljinu. Ekvivalentno, za povećanje koncentracije elektrona kao nositelja naboja u intrinzični kristal silicija unose se elektron-donori - atomi elemenata V. grupe periodnog sustava elemenata (P, As, Sb), koji pri ostvarivanju četverovalentne veze sa susjednim atomima silicija u vodljivu vrpcu otpuštaju elektron. Komercijalno dostupni monokristalni silicij proizvodi se tipično s razinama dopiranja od 10^{13} - 10^{20} atoma dopanata po cm^3 . Elektroni su većinski nositelji naboja u n-dopiranom siliciju, dok su šupljine većinski nositelji u p-dopiranom siliciju.

Silicij kristalizira u dijamantnoj, plošno centriranoj kubičnoj kristalnoj rešetci (Slika 2.1), s konstantom rešetke od 0.357 nm . Njegova tvrdoća po Knoopu iznosi $950\text{--}1150 \text{ kg mm}^{-2}$, Youngov modul $130\text{--}190 \text{ GPa}$, modul torzije 4050 kg mm^{-2} i snaga slamanja pod kompresijom 5000 kg cm^{-2} . Varijacije u mehaničkim svojstvima ovise o kristalnoj orijentaciji uzorka. Silicij ima nizak koeficijent toplinske ekspanzije ($2.33 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) i visoku toplinsku vodljivost ($148 \text{ W K}^{-1}\text{m}^{-1}$). Temperatura tališta kristalnog silicija je 1413°C (1686 K).

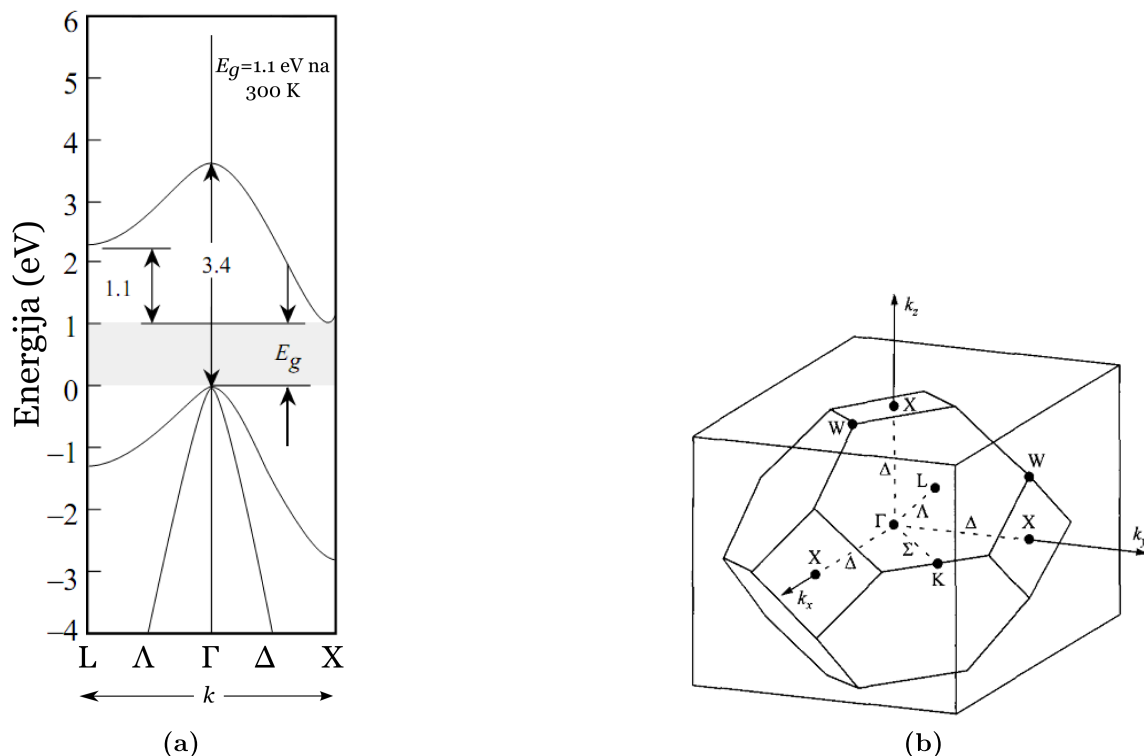
Atomska težina silicija je 28.0864 ($4.6638 \times 10^{-23} \text{ g}$ po atomu), dok je gustoća kristalnog silicija 2.328 g cm^{-3} , što odgovara broju od oko 5×10^{22} atoma po centimetru kubnom.

Za razumijevanje procesa formacije poroznog silicija, kao i pri njegovoj karakteri-



Slika 2.1: a) Jedinična ćelija dijamantne kristalne strukture silicija i prikaz kristalnih ravnina i orijentacija: b) (100) c) (110) i d) (111)

zaciji, nužno je poznavanje elektronskih svojstava kristalnog silicija. Kristalni silicij je poluvodič s energijom procijepa između valentne i vodljive vrpce od 1.11 eV na sobnoj temperaturi (Slika 2.2). U kristalnom siliciju prisutne su dvije vrste nositelja naboja - elektroni i šupljine. Energijski procjep u siliciju je indirektan, što znači da je za prijelaz elektrona s vrha valentne na dno vodljive vrpce potrebna promjena njegove energije i impulsa.



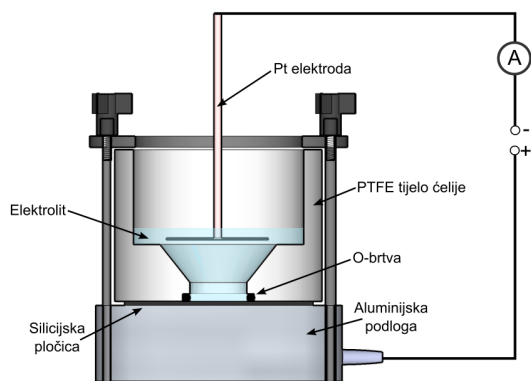
Slika 2.2: a) Struktura elektronskih vrpce kristalnog silicija u blizini energijskog procjepa [8] i b) prikaz Brillouinove zone plošno centrirane kubične rešetke s označenim točkama visoke simetrije [9]

2.3 Elektrokemijsko jetkanje silicija

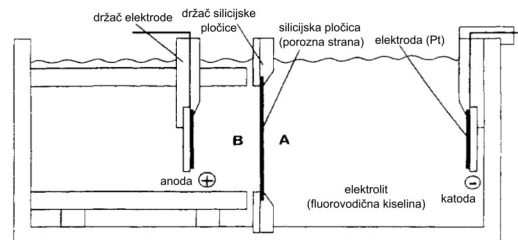
Jedna od najvažnijih prednosti poroznog silicija kao materijala jednostavnost je njegove proizvodnje. Porozni silicij uglavnom se priprema elektrokemijskim jetkanjem - anodizacijom pločica p- ili n-tipa kristalnog silicija u elektrolitima koji sadrže fluorovodičnu kiselinu (HF). Anodizacija kao proces često se spominje u kontekstu prevlačenja oksidnim slojem metala koji su u elektrolitskoj ćeliji spojeni kao anoda. U slučaju formiranja poroznog silicija potrebno je prihvatiti općenitiju definiciju anodizacije kao elektrokemijskog procesa u kojemu je anoda radna elektroda.

Općenito, elektrokemijsko jetkanje može se definirati kao rastvaranje čvrste tvari u elektrolitu do kojega dolazi uslijed prijenosa naboja između čvrste tvari i elektrolita. No, procesi prijenosa naboja su kompleksni i ovise o raspodjeli nositelja naboja unutar čvrste tvari i elektrolita.

Porozni silicij moguće je dobiti i kemijskim jetkanjem vodenom otopinom mješavine fluorovodične i dušične kiseline. Na taj način moguće je pripremiti samo vrlo tanke uzorke poroznog silicija koji pokazuju visoku nehomogenost u debljini sloja i veličini i morfologiji pora, za razliku od poroznog silicija proizvedenog anodizacijom.



(a) Vertikalna ćelija s O-brtvom



(b) Dvostruka imerzijska ćelija s elektrolitskim stražnjim kontaktom [10]

Slika 2.3: Shematski prikazi najčešćih tipova ćelija za elektrokemijsku anodizaciju poroznog silicija

2.3.1 Ćelija za elektrokemijsku anodizaciju

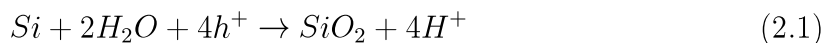
Na Slici 2.3a shematski je prikazan tipičan dizajn vertikalne elektrokemijske ćelije za pripremu poroznog silicija anodizacijom. Elektrokemijska ćelija sastoji se od tijela izrađenog od materijala otpornog na djelovanje fluorovodične kiseline - najčešće je to PVC ili PTFE (teflon), i metalne podloge koja služi kao stražnji kontakt na silicijskoj pločici. Silicijska pločica vijcima je učvršćena između tijela ćelije i podloge, dok je brtvljenje između tijela ćelije i silicijske pločice osigurano O-brtvom otpornom na djelovanje kiseline. O-brtva ujedno definira područje kontakta elektrolita i silicija. Radnu elektrodu čini površina silicijske pločice, dok je protuelektroda spiralno svijena platinska žica uronjena u elektrolit. Stražnja strana silicijske pločice preko metalne podloge, naponskog izvora i mjernih instrumenata zatvara strujni krug s protuelektrodom - platinskom žicom. Kod ovog tipa ćelije posebnu pažnju valja posvetiti naravi električnog kontakta između metalne podloge i stražnje strane silicijske pločice, koji može pokazivati ne-ohmske karakteristike ukoliko se na spoju metal-poluvodič formira Schottky-eva barijera. Ohmski karakter spoja metal-poluvodič u praksi se osigurava jakim dopiranjem ili depozicijom metalnog filma na stražnju stranu silicijske pločice, ili utrljavanjem finim brusnim papirom eutektika indija i galija (InGa) u stražnju površinu silicijske pločice. Ovakav tip elektrokemijske ćelije koristi se najčešće, ponajviše zbog svoje jednostavnosti i dobre homogenosti dobivenog sloja poroznog silicija.

U nekim slučajevima za anodizaciju silicija pogodno je koristiti dvostruku imerzijsku elektrokemijsku ćeliju (Slika 2.3b) u kojoj je stražnji kontakt elektrolitski, za razliku od ohmskog kod vertikalne ćelije. Glavne prednosti ovakve ćelije su izbjegavanje kon-

taminacije metalima stražnje površine silicijske pločice i mogućnost pripreme uzoraka velike površine. Ovako pripremljeni slojevi poroznog silicija manje su homogeni od onih pripremljenih u vertikalnim ćelijama, no taj se problem donekle može izbjeći prisilnom cirkulacijom elektrolita na anodnoj strani ćelije.

2.3.2 Elektrolit u pripremi poroznog silicija

Pri elektrokemijskoj obradi silicija koriste se razni elektroliti. Lužnati elektroliti kao što je kalijev hidroksid (KOH) napadaju površinu silicija i u uvjetima potencijala otvorenog kruga, no proces se ubrzava odnosno usporava primjenom anodnih odnosno katodnih potencijala. U kiselim elektrolitima silicij je vrlo inertan, jer mu se površina brzo pasivizira slojem oksida tijekom anodizacije, uz potrošnju četiri šupljine (h^+):



Zaštitni film silicijeva dioksida izuzetno je otporan na većinu kemikalija, no brzo se rastvara u fluorovodičnoj kiselini. Brzina rastvaranja kristalnog silicija u fluorovodičnoj kiselini pri uvjetima potencijala otvorenog kruga je zanemariva - ispod 0.1 nm/min, pa je za rastvaranje silicija potrebno dovesti anodni potencijal. Zbog tih posebnih svojstava fluorovodične kiseline elektroliti koji ju sadrže zauzimaju najvažnije mjesto među elektrolitima u elektrokemiji silicija.

Svi elektroliti koji se koriste za pripremu poroznog silicija sadrže fluorovodičnu kiselinu (HF), u raznim koncentracijama i uz različite dodatke. Čista HF je bezbojna tekućina koja se miješa s vodom u svim omjerima. Komercijalno dostupna HF dolazi kao vodena otopina u koncentracijama do 50%, od koje se razrjeđivanjem s vodom dobiva elektrolit željene koncentracije.

Fluorovodična kiselina u vodenim otopinama disocira prema sljedećim reakcijama:



HF je kiselina koja slabo disocira. Pri koncentracijama HF koje se koriste u elektrolitima, sastav vodene otopine HF je sljedeći: 90% nedisociranog HF i njegovog dimera $(\text{HF})_2$, 4% HF_2^- i svega 2% F^- . Pokazano je da je anion fluora F^- neaktivan u elektrokemijskom rastvaranju silicija, te da su samo HF i njegovi polimeri aktivni u reakcijama elektrokemijskog rastvaranja silicija [10].

Visoka površinska napetost vodene otopine HF često uzrokuje pucanje osjetljivih struktura poroznog silicija pri sušenju, pa se u elektrolite na bazi vodene otopine HF-a radi smanjenja površinske napetosti često dodaju etanol ili površinsko aktivne tvari.

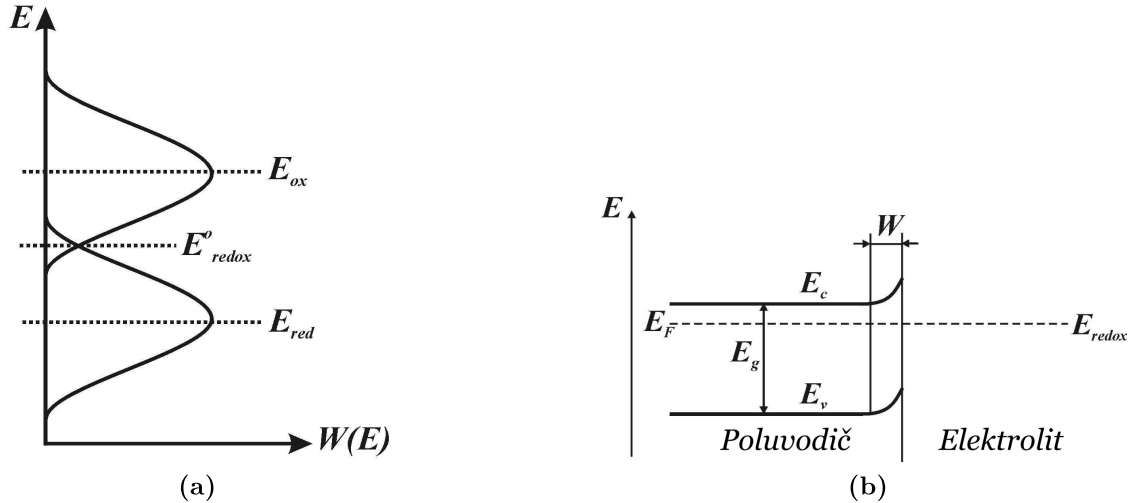
Fluorovodična kiselina u svim koncentracijama izuzetno je toksična za žive organizme. U izravnom kontaktu s kožom HF brzo uzrokuje opekline koje uzrokuju trajni gubitak tkiva, no osjećaj boli dolazi tek nekoliko sati nakon kontakta. Posebno opasne su pare HF, koje već pri koncentracijama od 30 ppm predstavljaju trenutnu opasnost za život i zdravlje. Stoga je s fluorovodičnom kiselinom uvijek nužno rukovati u digestoru, uz korištenje zaštitne opreme otporne na njeno djelovanje (neoprenske rukavice i pregača, zaštitne naočale i vizir).

2.3.3 Spoj poluvodič-elektrolit

Tijekom elektrokemijskog formiranja poroznog silicija dolazi do prijenosa naboja između elektrolita (vodene otopine HF) i poluvodičke elektrode (pločica dopiranog silicija). Ova dva područja imaju vrlo različita svojstva - nositelji naboja u tekućem elektrolitu su ioni, a u dopiranom poluvodiču elektroni i šupljine. U poluvodiču su dobro definirani energijski nivoi na kojima se mogu nalaziti nositelji naboja. Ioni u polarnom elektrolitu zasjenjeni su slojevima polarnih molekula koje osjećaju toplinske fluktuacije, što uzrokuje i značajne fluktuacije u efektivnim energijskim nivoima u ionima elektrolita. Zbog toga se energijski nivoi elektrona u ionima elektrolita opisuju kao distribucija gustoća stanja (Slika 2.4).

Ova dva sustava mogu slobodno izmjenjivati čestice, pa se među njima vrlo brzo uspostavi termodinamička ravnoteža, što znači da će podsustavi imati jednaki kemijski potencijal. Kemijski potencijal poluvodiča je njegov Fermijev nivo E_F , dok je za ionske otopine kemijski potencijal redukcijsko-oksidacijskog para dan Nernstovom jednadžbom:

$$E_{redox} = E_{redox}^0 - kT \times \ln \left(\frac{[E_{ox}]}{[E_{red}]} \right) \quad (2.5)$$



Slika 2.4: a) prikaz gustoće stanja energijskih nivoa oksidanata (elektron akceptori) i reducenasa (elektron donori) u polarnom elektrolitu i b) dijagram vrpce u spoju elektrolita i poluvodiča n-tipa, gdje su E_c energija vodljive vrpce, E_v energija valentne vrpce, E_g širina energijskog procjepa i W širina područja prostornog naboja.

gdje je

$$E_{redox}^0 = \frac{1}{2} (E_{ox} + E_{red}) \quad (2.6)$$

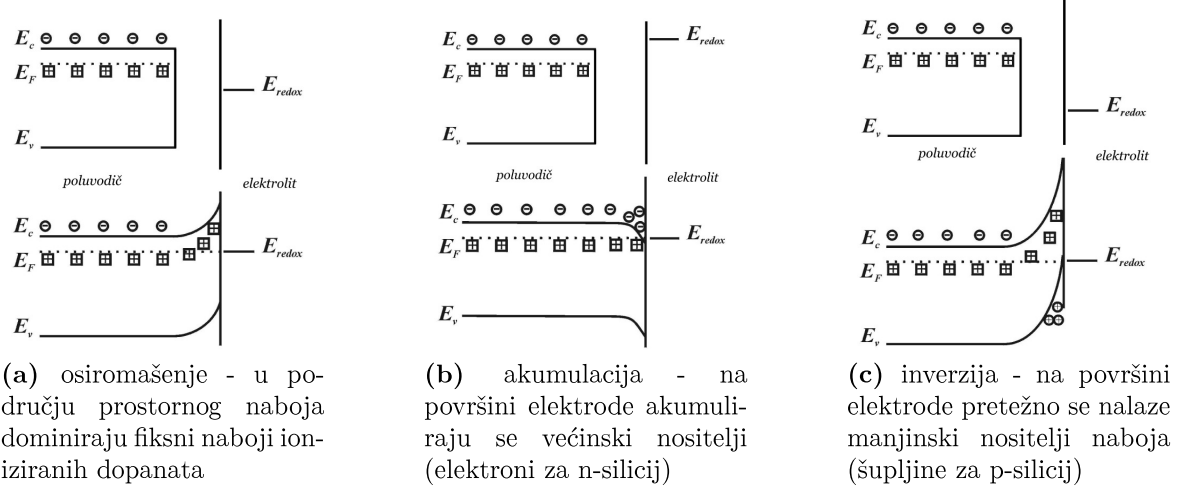
efektivni kemijski potencijal reduksijsko-oksidacijskog para kada su koncentracije $[E_{ox}]$ i $[E_{red}]$ pripadnih iona u elektrolitu jednake, i E_{ox} i E_{red} energije oksidacije i redukcije iona reduksijsko-oksidacijskog para [11].

U termodinamičkoj ravnoteži kemijski potencijali dva podsustava biti će jednaki:

$$E_{redox}(otopine) = E_F(poluvodiča) \quad (2.7)$$

Do uspostave termodinamičke ravnoteže i izjednačavanja kemijskih potencijala dolazi razmjennom nositelja naboja između dopiranog poluvodiča i elektrolita na način da elektroni poteku u podsustav s nižim kemijskim potencijalom. Tim procesom u tankom sloju poluvodičke elektrode koja graniči s elektrolitom mogu ostati fiksni ionizirani atomi dopanata (elektroda u stanju osiromašenja), višak većinskih (elektroda u stanju akumulacije) ili manjinskih (elektroda u stanju inverzije) nositelja naboja. Taj sloj naziva se područjem prostornog naboja. Prostorna raspodjela naboja proizvodi lokalno električno polje u blizini površine poluvodičke elektrode, čiji potencijal uzrokuje lokalnu promjenu energije naboja u području prostornog naboja, što se očituje svijanjem vrpce u dijagramu energijskih vrpce (Slika 2.5).

Na Slici 2.5 prikazana su stanja poluvodičke elektrode u termodinamičkoj ravnoteži



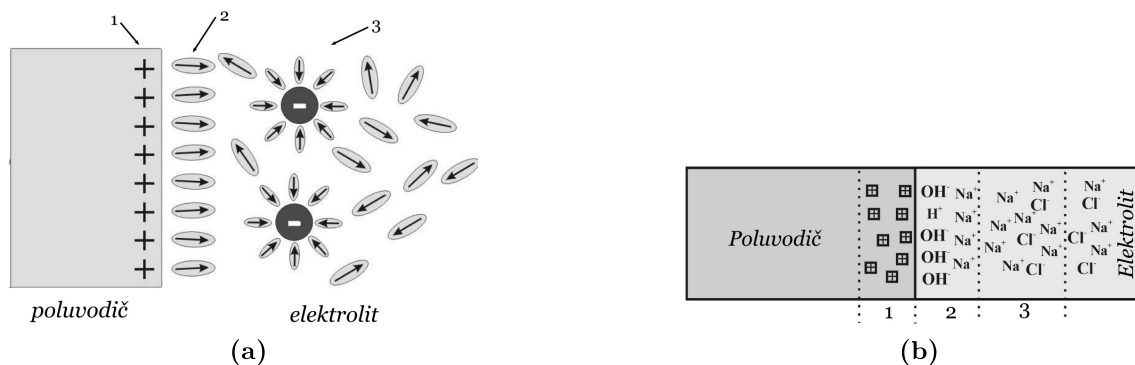
Slika 2.5: Dijagrami energijskog procjepa za stanja površine elektrode n-dopiranog silicija u kontaktu s različitim elektrolitima. E_F označava Fermijev nivo u poluvodiču, E_{redox} energijski nivo reduksijsko-oksidacijskog para u elektrolitu, E_V i E_C energijske nivoe valentne i vodljive vrpce. Kružićima su označeni slobodni nositelji naboja - elektroni (-) i šupljine (+), a kvadratićima nepokretni ionizirani atomi donora. Gornji dio slika prikazuje podsustave prije kontakta, a donji elektrolit i silicij u kontaktu. Vertikalna os predstavlja energiju, a horizontalna prostornu koordinatu.

s elektrolitima različitih efektivnih kemijskih potencijala. Elektroda se može dovesti u stanja osiromašenja, akumulacije i inverzije i vanjskim uvođenjem razlike kemijskih potencijala između elektrolita i elektrode spajanjem tih podsustava na različite električne potencijale, odnosno spajanjem s izvorom istosmjernog napona. Za elektrodu u stanju osiromašenja, širina područja osiromašenja W dana je sljedećim izrazom [10]:

$$W = \sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon_{Si}V/eN_d} \quad (2.8)$$

gdje je e elementarni naboj, ε_0 dielektrična konstanta vakuuma, $\varepsilon_{Si} = 11.9$ relativna dielektrična konstanta silicija i N_d gustoća dopanta. Potencijal $V = V_{ug} - V_{primjenjen} - kT/e$ ovisi o ugrađenom kontaktnom potencijalu V_{ug} , primijenjenom vanjskom potencijalu $V_{primjenjen}$ i termo-naponu kT/e (≈ 26 mV na sobnoj temperaturi).

Elektrolitski podsustav sastoji se od mobilnih iona i polarnih molekula otapala. Već je opisano da će poluvodička elektroda uronjena u elektrolit imati određenu raspodjelu površinskog naboja, pa će na površini elektrode sa strane elektrolita biti akumuliran tanki sloj iona suprotnog naboja ili polarnih molekula otapala poznat kao Helmholtzov sloj. Ovaj sloj nalazi se izravno na površini elektrode i može s njom ostvariti i kemijske veze. Iznad Helmholtzovog sloja nalazi se kulonskom silom privučen difuzni sloj iona okruženih molekulama otapala koji električki zasjenjuje Helmholtzov sloj (Slika 2.6).

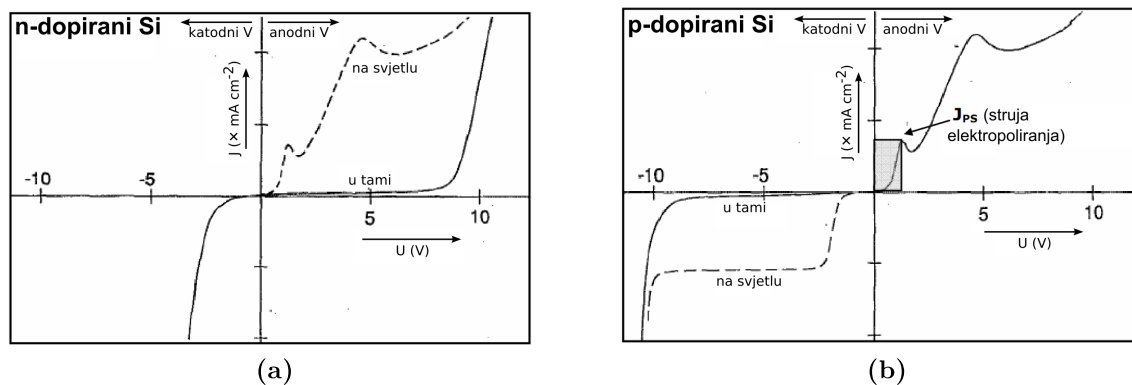


Slika 2.6: Shematski prikazi formiranja dvostrukog površinskog sloja na površini pozitivno nabijene poluvodičke elektrode uronjene u vodenu otopinu ionskog elektrolita 1) područje prostornog naboja u poluvodiču 2) Helmholtzov sloj 3) difuzni sloj

Ovakav difuzni dvostruki sloj u elektrolitu analogan je području prostornog naboja u poluvodiču.

Svaki prijenos naboja kroz Helmholtzov sloj između poluvodičke elektrode i iona u elektrolitu prati kemijska reakcija. Prijelaz elektrona iz poluvodiča u elektrolit zahtjeva redukciju iona u elektrolitu, dok prijelaz elektrona iz elektrolita u elektrodu zahtjeva oksidaciju iona u elektrolitu. I šupljine sudjeluju u prijenosu naboja, pa time i u kemijskim reakcijama na granici poluvodiča i elektrolita. Koncept šupljine ima smisla samo u poluvodiču, no što se tiče kemijske reakcije svaka šupljina koja prijeđe spoj poluvodič-elektrolit može se zamijeniti elektronom koji putuje u obrnutom smjeru. U mnogim slučajevima interakcija šupljina s površinom silicijeve elektrode može se razumjeti ako se dvije šupljine na površini zamjene jednom raskinutom vezom površinskog atoma.

Pri formiranju poroznog silicija elektrokemijskim jetkanjem spoj poluvodič-elektrolit spojen je na naponski izvor i kroz njega prolazi određena gustoća električne struje. Strujno-naponska karakteristika spoja poluvodič-elektrolit određena je poluvodičkom prirodom elektrode kao i ionima i molekulama prisutnima u elektrolitu. Gustoća struje na elektrodi uz određeni potencijal može biti ograničena kinetikom kemijskih reakcija na površini elektrode ili dostavom naboja s elektrode ili iz elektrolita. Kada je prijenos naboja ograničen samo dostavom naboja iz silicijske elektrode tada je fizikalna situacija na spoju analogna onoj kod Schottky-evog spoja metala i poluvodiča gdje je Fermijev nivo poluvodiča određen radnom funkcijom metala, pa u tom slučaju i I-V krivulja spoja poluvodič-elektrolit pokazuje slična diodna svojstva. Schottky-eva dioda uvijek radi pod uvjetima osiromašene elektrode. No, pri anodizaciji silicija elektrolitima koji sadrže fluorovodičnu kiselinu na određenim potencijalima prijenos naboja



Slika 2.7: Tipičan oblik strujno-naponske karakteristike n- i p-dopiranog silicija u elektrolitima koji sadrže HF. Pune linije prikazuju I-V karakteristiku u mraku, a isprekidane pod osvjetljenjem. Prvi (niži) maksimum gustoće struje J_{PS} u anodnom režimu odgovara formaciji površinskog anodnog oksida koji sudjeluje u procesu elektropoliranja. Porozni silicij formira se samo na gustoćama struje nižima od J_{PS} (sivo označeno područje), dok se na višim gustoćama struje odvija proces elektropoliranja silicija. Drugi (viši) maksimum I-V krivulje označava početak režima oscilacija gustoće struje [12].

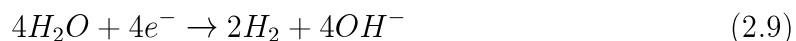
postaje ograničen kinematikom kemijskih reakcija na površini. U tom slučaju područje prostornog naboja silicijske elektrode može biti i u stanju akumulacije ili inverzije, što izravno utječe i na svojstva dvostrukog površinskog sloja u elektrolitu, a samim time i na kemijske reakcije na spoju. Također, moguć je značajan utjecaj površinskih stanja silicijske elektrode na površinsku kemiju. Površinska stanja silicijske elektrode su energijska stanja locirana na površini koja mogu izmjenjivati naboje s elektrodom i elektrolitom, a mogu biti uzrokovana intrinzičnim silicijevim visećim vezama, adsorbiranim ionima ili nehomogenostima površine. Velika gustoća površinskih stanja može uzrokovati i fiksiranje Fermijevog nivoa površinskim stanjima [11]. Ova situacija fizikalno je vrlo različita od one na spoju metal-poluvodič, ili kod p-n spoja, što se očituje u karakterističnom obliku strujno-naponske karakteristike ovog sustava.

Tipični oblici strujno-naponskih karakteristika za n- i p- dopiranu silicijsku elektrodu u elektrolitu koji sadrži HF prikazani su na Slici 2.7. Krivulje pokazuju osnovne sličnosti s karakteristikom Schottky-eve diode kakva bi se očekivala na spoju poluvodič-elektrolit, uključujući fotogenerirane struje na obrnutom prednaponu. No, bez obzira na promjenu vrste većinskih nositelja naboja između p- i n-dopiranog silicija kemijske reakcije na površini ostaju jednake. Također, izmjerene struje na obrnutom prednaponu bar su tri reda veličine veće od onih karakterističnih za Schottky-eve diode. Najveća razlika vidljiva je u anodnom režimu gdje se pojavljuju dva maksimuma i-V krivulje, od kojih prvi označava prijelaz iz režima formiranja poroznog silicija u režim elektropoli-

ranja silicija, a drugi prijelaz u režim strujnih oscilacija pri elektropoliranju. Stoga je prikladno podijeliti i-V krivulju na područja na kojima se odvijaju karakteristične kemijske reakcije, i svako od njih pobliže opisati:

1. Katodni režim

Pod katodnom polarizacijom silicijske elektrode p- i n-dopirani silicij kemijski su stabilni u elektrolitima koji sadrže vodenu otopinu HF. U tim uvjetima u ćeliji se odvija elektroliza vode - na silicijskoj elektrodi - katodi - događa se redukcija vode i oslobađanje vodika, a na platinskoj anodi oksidacijom molekule vode dolazi do razvijanja kisika [13, 12]:



U katodnom režimu n-dopirana silicijeva elektroda pokazuje strujno-naponsku karakteristiku propusno polarizirane Schottky-eve diode - struju vode većinski nositelji naboja, i ne opažaju se učinci osvjetljavanje elektrode. P-dopirana silicijeva elektroda u tami pokazuje karakteristiku nepropusno polarizirane Schottky-eve diode - opažaju se samo slabe katodne struje. Osvjetljivanjem elektrode opažaju se fotogenerirane struje proporcionalne intenzitetu svjetlosti. Silicijeva elektroda može biti u svim stanjima nabijanja, ovisno o prednaponu, dopiranju i razini osvjetljenja.

2. Anodni režim

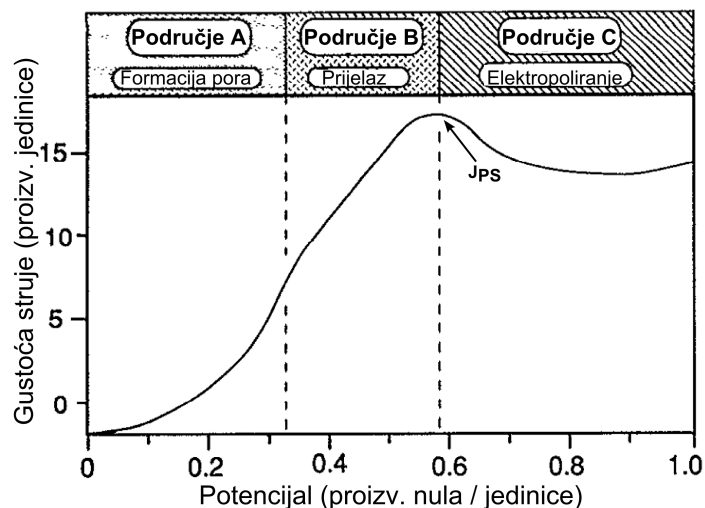
Do formiranja poroznog silicija dolazi samo u anodnom režimu silicijeve elektrode. Potpis procesa formiranja poroznog silicija su dva maksimuma u anodnom dijelu i-V karakteristike, koji su vezani za različite kemijske mehanizme rastvaranja silicija. Prvi maksimum gustoće struje - onaj na nižem anodnom potencijalu - označava maksimalnu struju odnosno prednapon do kojih dolazi do formiranja poroznog silicija. Maksimalna gustoća struje kod koje još dolazi do formiranja poroznog silicija u literaturi se obično označava s J_{PS} , a pripadni anodni potencijal s V_{PS} . Strujno naponska krivulja u području $J < J_{PS}$ u prvom dijelu eksponencijalno raste (područje A Slike 2.8), da bi preko infleksije došla do maksimuma J_{PS} (prijelazno područje B na Slici 2.8). Up-

ravo u području eksponencijalnog rasta dolazi do formiranja poroznog silicija, dok su uzorci pripremljeni na potencijalima između infleksije i prvog maksimuma i-V krivulje također porozni, ali se promjer tako dobivenih pora brzo povećava s porastom potencijala. Kod struja anodizacije većih od J_{PS} (područje C na Slici 2.8) dolazi isključivo do elektropoliranja površine silicija, dok se u prijelaznom području između infleksije i-V krivulje i maksimuma J_{PS} formiranje pora odvija paralelno s elektropoliranjem površine. Drugi maksimum i-V krivulje označava ulazak u režim strujnih oscilacija pri elektropoliranju silicija.

Kod anodizacije n-dopirane silicijske elektrode u tami ne dolazi do formiranja poroznog silicija, ili je ono jako usporeno. U tim uvjetima strujno-naponska krivulja ne pokazuje karakteristične ekstreme vezane uz formiranje poroznog silicija. Tek osvjetljavanjem n-dopirane elektrode dolazi do formiranja poroznog silicija i pojave karakterističnih ekstrema u i-V krivulji. Strujno-naponska karakteristika p-dopirane silicijske elektrode bez obzira na razinu osvjetljenja pokazuje ponašanje gotovo identično onome n-dopirane elektrode pod osvjetljenjem. Ovakvo ponašanje strujno-naponske karakteristike navodi na pretpostavku da je za odvijanje kemijskih reakcija anodizacije silicija nužna dostava šupljina na površini elektrode, koje su u n-dopiranoj elektrodi manjinski nositelji, a pod osvjetljenjem nastaju fotogeneracijom para elektron-šupljina.

2.3.4 Mehanizmi elektrokemijskog rastvaranja silicija

U kiselim elektrolitima koji sadrže HF do elektrokemijskog rastvaranja silicija dolazi samo na anodnim potencijalima, uz uvjet konstantne dostave šupljina na površinu elektrode. U ovim uvjetima postoje dva kemijska mehanizma rastvaranja silicija koji su aktivni na različitim dijelovima i-V karakteristike (Slika 2.8). Pri niskim anodnim potencijalima, za anodne struje manje od J_{PS} (područja A i B na Slici 2.8) na površini elektrode dolazi do selektivnog rastvaranja silicija i formiranja guste mreže kanala - pora - koji prodiru duboko u uzorak. Kod visokih anodnih potencijala (područje C na Slici 2.8) rastvaranje silicija odvija se ravnomjerno na cijeloj kontaktnoj površini silicija i elektrolita. Nakon jetkanja površina silicija ostaje glatka, stoga se ovaj režim rastvaranja silicija naziva elektropoliranje. Do sada je predloženo više kemijskih mehanizama koji djeluju u područjima formacije poroznog silicija i elektropoliranja, no onaj Lehmana i Göselea[10] široko je prihvaćen u znanstvenoj zajednici, i ovdje će biti



Slika 2.8: Tipična anodna i-V ovisnost za silicij u HF elektrolitu, s istaknutim područjima rastvaranja silicija. U području A dolazi do formiranja poroznog silicija, a u području C do elektropoliranja površine silicijske elektrode. Područje B je prijelazno područje između područja A i C [12]

detaljnije opisan.

Prije ulaženja u detalje opisa potrebno je definirati neke pojmove:

Valencija rastvaranja

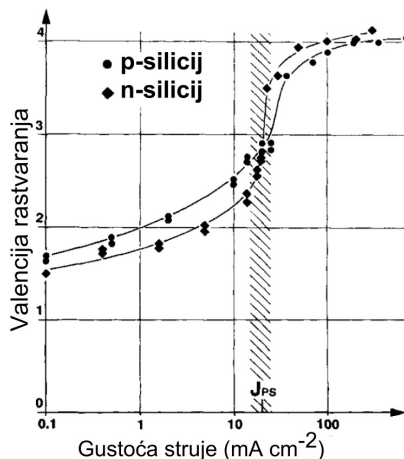
Valencija rastvaranja ili disolucije n_v elektrokemijske reakcije definirana je omjerom izmijenjenih nositelja naboja n_{he} i rastvaranjem uklonjenih atoma silicija n_{Si} :

$$n_v = \frac{n_{he}}{n_{Si}} \quad (2.11)$$

Ukupan broj izmijenjenih šupljina i elektrona n_{he} može se dobiti iz vremena anodizacije t , primijenjene struje I i elementarnog naboja e . Broj rastvorenih atoma silicija dobiva se iz gubitka mase silicijeve elektrode nakon jetkanja i mase silicijevog atoma:

$$n_v = \frac{n_{he}}{n_{Si}} = \frac{It/e}{\Delta m/m_{Si}} \quad (2.12)$$

Mjerenjem valencije rastvaranja utvrđena su dva režima elektrokemijskog rastvaranja silicija međusobno razdvojena strujom J_{PS} [10]. Kod anodizacije strujama manjima od J_{PS} dominira divalentno, a za struje veće od J_{PS} tetravalentno elektrokemijsko rastvaranje silicija (Slika 2.9).



Slika 2.9: Valencija rastvaranja n_v u ovisnosti o anodnoj gustoći struje za slabo p-dopirane uzorke u tami i intenzivno osvijetljene i slabo n-dopirane uzorke ($<10^{17} \text{ cm}^{-3}$ atoma dopanata, elektrolit s 2.5% HF na sobnoj temperaturi) [10]

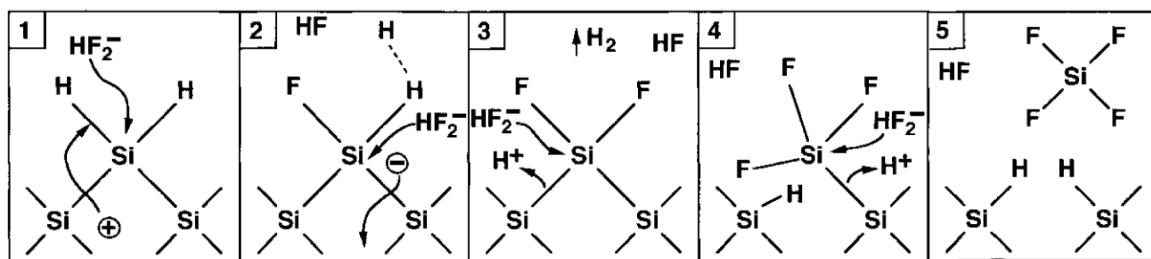
a) Divalentno elektrokemijsko rastvaranje silicija u HF

Za divalentno elektrokemijsko rastvaranje silicija u režimu $J < J_{PS}$ predložena je sljedeća sumarna kemijska reakcija:



Ova reakcija je divalentna - za svaki atom silicija koji u njoj sudjeluje potreban je prijenos dva nositelja naboja između elektrolita i silicija - jedne šupljine h^+ sa površine elektrode, i jednog elektrona e^- koji biva injektiran iz elektrolita u vodljivu vrpцу silicija.

Predloženi mehanizam reakcije odvija se u pet koraka, kako je prikazano na Slici 2.10. Mehanizam pretpostavlja površinu elektrode terminiranu silicijevom hidridom (Si-H vezama) u HF elektrolitu, što je i eksperimentalno potvrđeno in-situ FTIR spektroskopijom[14]. Raniji modeli pretpostavljali su površinu elektrode terminiranu Si-F vezama, koje su mnogo jače od Si-H veza (6 eV za Si-F vezu nasuprot 3.5 eV za Si-H vezu), no pokazano je da silicijev atom biva uklonjen s površine čim ostvari vezu s atomom fluora. Ovo ponašanje pripisano je slabljenju stražnjih veza atoma silicija jakim polarizacijskim efektom fluora. Oslabljene veze atoma silicija prema susjednim atomima silicijske elektrode tada bivaju napadnute molekulama HF ili H_2O . Polarizacijski efekt vodika u mnogo je slabiji od fluora jer silicij i vodik imaju sličan afinitet prema elektronu, pa je Si-H terminirana površina stabilna u HF elektrolitu u uvjetima



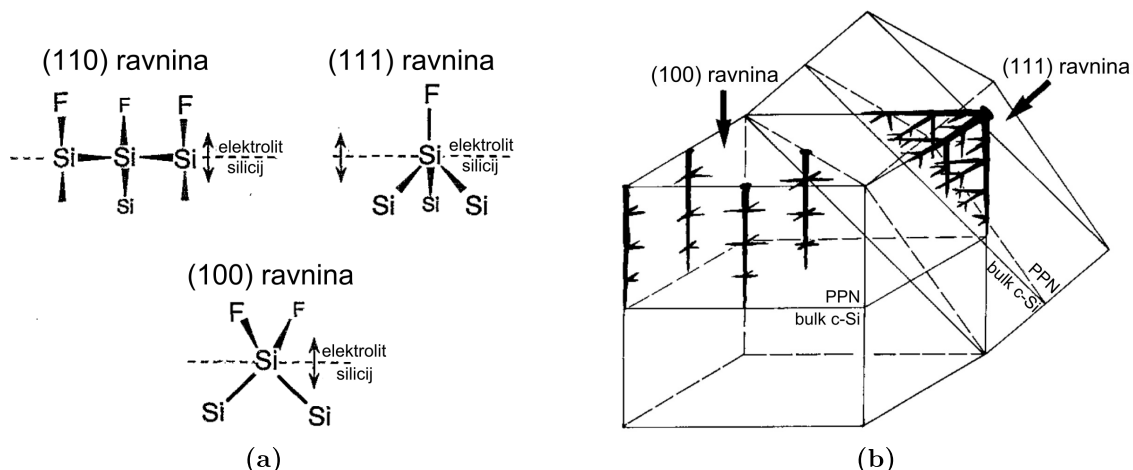
Slika 2.10: Shema kemijske reakcije za anodno divalentno rastvaranje silicijeve elektrode u HF

potencijala otvorenog kruga.

Reakciju započinje prisustvo šupljine na površini elektrode koja omogućava nukleofilni napad bifluoridnog iona HF_2^- na Si-H vezu i formiranje Si-F veze na površini uz otpuštanje atoma vodika. Bifluoridni ion u blizini površine elektrode disocira u HF i fluoridni ion F^- , koji ostvaruje Si-F vezu otpuštanjem elektrona koji se rekombinira s injektiranom šupljinom.

U drugom koraku postojeća Si-F veza polarizacijskim efektom slabi ostale Si-H veze i dozvoljava drugom bifluoridnom ionu napad na Si-H vezu i formiranje još jedne Si-F veze. U ovom slučaju elektron kojega pri formiranju Si-F veze otpusti F^- ion biva injektiran u vodljivu vrpcu silicijske elektrode, dok otpušteni vodikov atom zajedno s vodikovim atomom otpuštenim u prvom koraku formira molekulu vodika. Vodik stvoren u ovom koraku napušta površinu elektrode u plinovitom stanju, u mnoštvu mjehurića vidljivim tijekom reakcije.

Ionska priroda dvije formirane Si-F veze polarizira dvije preostale silicijeve veze s podlogom do te mjere da lako mogu biti prekinute i atom silicija odvojen od površine kao silicijev tetrafluorid SiF_4 (koraci 3 i 4). Preostale viseće veze silicijeve podloge odmah bivaju hidrogenizirane, i podloga je spremna na ponavljanje procesa (korak 5). Formirani silicijev tetrafluorid SiF_4 inače bi bio u plinovitom stanju, no u elektrolitu reagira s dvije molekule HF pa kao stabilni SiF_6^{2-} ion ostaje u otopini.



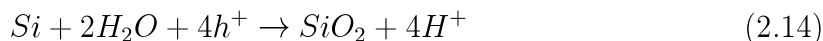
Slika 2.11: a) Orijentacija kemijskih veza na spoju silicij-elektrolit za različite kristalne orijentacije površine silicijeve elektrode. Najjači efekt polarizacije Si-F veza na veze u podlozi ostvaren je za (100) kristalnu orijentaciju podloge [12], zbog čega se b) pore preferencijalno formiraju uzduž <100> kristalnih ravnina silicijeve podloge[10]. PPN je područje prostornog naboja na površini elektrode.

Iz opisa mehanizma reakcije vidljivo je da je divalentno rastvaranje silicija ograničeno dostavom šupljina na površinu elektrode, bez kojih reakcija ne može niti započeti. Takve reakcije nazivaju se reakcije ograničene dostavom naboja. Mjerenjima je utvrđeno da se divalentno rastvaranje silicija i formiranje poroznog silicija odvijaju u uvjetima osiromašenja silicijske elektrode, i za p- i n-dopirani silicij.

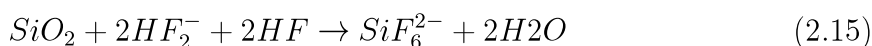
Učinak polarizacije koji fluor ima na silicijeve veze u elektrodi pokazuje se u anizotropiji kemijske reakcije na podlogama različitih kristalnih orijentacija. Ustanovljeno je preferencijalno rastvaranje silicija i formiranje pora uzduž <100> kristalnih ravnina, što je objašnjeno jačim učinkom polarizacije dvije Si-F veze koje se formiraju na (100) orijentiranim površinama silicija u usporedbi s (111) i (100) orijentiranim silicijevim podlogama (Slika 2.11).

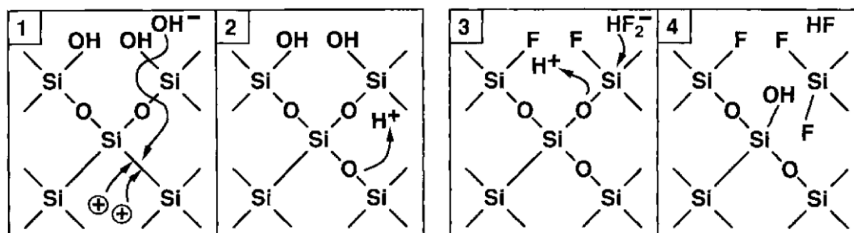
b) Tetravalentno kemijsko rastvaranje silicija u HF

Na višim anodnim potencijalima aktivna je kemijska reakcija anodne oksidacije silicijeve površine:



Silicijev dioksid formiran anodizacijom na površini silicija brzo biva rastvoren djelovanjem fluorovodične kiseline:





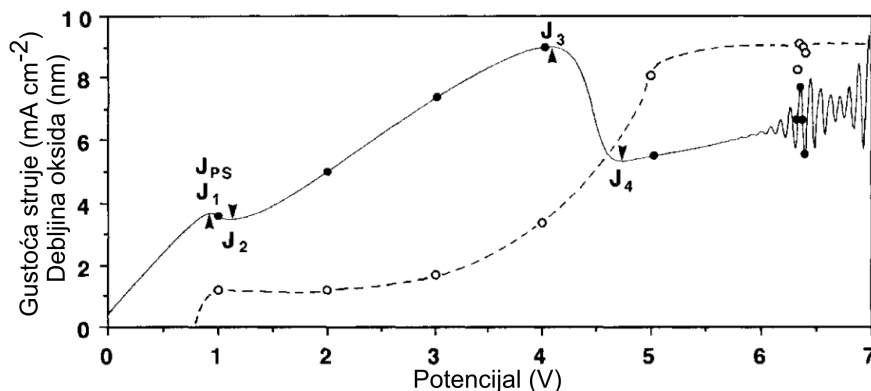
Slika 2.12: Proces tetraivalentne anodne disolucije silicija u HF sastoji se od četiri koraka koji se odvijaju u dva dijela. Prvo se u koracima 1 i 2 formira anodni oksid, koji nakon toga biva kemijski rastvoren fluorovodičnom kiselinom (koraci 3 i 4) [10]

Ovim procesima homogeno se uklanja površinski sloj silicijeve elektrode za sobom ostavljajući glatku, ispoliranu površinu, pa se postupak naziva elektropoliranje. Za uklanjanje jednog atoma silicija ovim mehanizmom potrebno je izmijeniti četiri šupljine između elektrolita i elektrode, pa je proces tetraivalentan.

Slika 2.12 shematski prikazuje proces tetraivalentnog rastvaranja silicija anodizacijom. U reakciji oksidacije 2.14 aktivni ion je hidroksilni ion OH^- . Narinuti potencijal omogućava OH^- ionu difuziju kroz već prisutni sloj oksida i stvaranje Si-O-Si mosta na površini elektrode uz potrošnju dvije šupljine. Za formiranje SiO_2 potrebno je ostvariti dva Si-O-Si mosta uz potrošnju ukupno četiri šupljine (Slika 2.12, koraci 1 i 2). Tijekom elektropoliranja nije opaženo značajno formiranje mjehurića plina na anodi [1, 10].

Nakon formiranja površinski oksid biva rastvoren u HF mehanizmom nukleofilne supstitucije fluorom na siliciju i elektrofilnom supstitucijom kisika H^+ ionom (Slika 2.12, koraci 3 i 4). Dinamika procesa elektropoliranja ograničena je ovim korakom, tj. koncentracijom dostupnih fluoridnih iona u elektrolitu. Takvi procesi nazivaju se reakcije ograničene difuzijom (također i reakcije ograničene kinetikom ili prijenosom mase).

Na Slici 2.13 prikazana je tipična i-V karakteristika anodizacije silicija u elektrolitu koji sadrži ione fluora. U određenim točkama i-V krivulje elektroda je uklonjena iz elektrolita i elipsometrijom je izmjerena debljina formiranog oksidnog sloja na nenoj površini. Pokazano da formiranje anodnog oksida i reakcija tetraivalentnog rastvaranja silicija započinje u prijelaznom području između divalentnog i tetraivalentnog režima, nešto ispod karakteristične struje J_{PS} (područje B na Slici 2.8) [10]. Debljina oksida monotono raste s anodnim potencijalom, da bi u režimu strujnih oscilacija iznad drugog maksimuma i-V krivulje (J_3 sa slike 2.13) postala neovisna o potencijalu.



Slika 2.13: Strujno-naponska krivulja (puna crta) p-dopirane (100) orijentirane silicijeve elektrode jetkane u 0.3 mol kg^{-1} otopini NH_4F snimljena brzinom 50 mV/s , s karakterističnim ekstremima struje. Na točkama označenim punim krugovima elektroda je brzo uklonjena iz elektrolita i elipsometrijom je izmjerena debljina oksidnog sloja, što je prikazano praznim krugovima na isprekidanoj liniji. Isprekidana linija služi kao vodilja oka [10].

Na visokim anodnim potencijalima opaža se i drugi maksimum u i-V krivulji. Na potencijalima višima od drugog maksimuma tijekom elektropoliranja opažaju se strujne oscilacije frekvencije reda veličine 1 Hz . Mehanizam nastanka ovih oscilacija još nije u potpunosti razjašnjeno, no jasno je da im je porijeklo upravo u tetravalantnom kemijskom mehanizmu rastvaranja silicija koji se odvija u dva koraka. Formiranje izolatorskog sloja silicijevog dioksida na površini elektrode i njegovo naknadno rastvaranje su dva procesa koja mogu utjecati na gustoću struje pri određenom anodnom potencijalu. Pretpostavljeno je [10] da se na nižim anodnim potencijalima ova reakcija odvija kao stohastički proces u prostorno i vremenski lokaliziranim paketima. U tom slučaju utjecaji formiranja i rastvaranja SiO_2 bi se u prosjeku poništili. Na višim potencijalima, iznad drugog maksimuma struje u i-V krivulji pretpostavka je da se proces odvija homogeno na cijelom području kontakta elektrode i elektrolita, i da su strujne oscilacije izravna posljedica natjecanja formiranja i rastvaranja izolatorskog sloja na elektrodi.

Frekvencija oscilacija monotono raste s anodnim potencijalom, da bi nakon nekog graničnog potencijala prešla u nasumični šum. Ovakvo ponašanje navelo je neke autore[12] na usporedbu ponašanja strujnih oscilacija sa sistemima opisanim determinističkim kaosom - slično ponašanje porasta frekvencija i prelaska u kaos opaža se u bifurkacijskom dijagramu logističke jednadžbe, koja opisuje slični fenomen periodičkog natjecanja dva efekta na stanje nekog sustava.

2.4 Formiranje poroznog silicija

2.4.1 Mehanizmi formiranja pora u siliciju

Tijekom anodizacije silicija u pogodnim eksperimentalnim uvjetima u silicijskoj elektrodi se rastvaranjem materijala formira mreža pora. Formacija pora kod anodizacije nije pojava karakteristična samo za silicij - česta je kod anodizacije mnogih metala i poluvodiča u različitim elektrolitima. Klasifikacija poroznih materijala prema preporukama IUPAC-a dana je u Tablicom 2.1. Ova konvencija prikladna je za opisivanje poroznog silicija jer slijedi različite morfologije i mehanizme formiranja poroznog silicija.

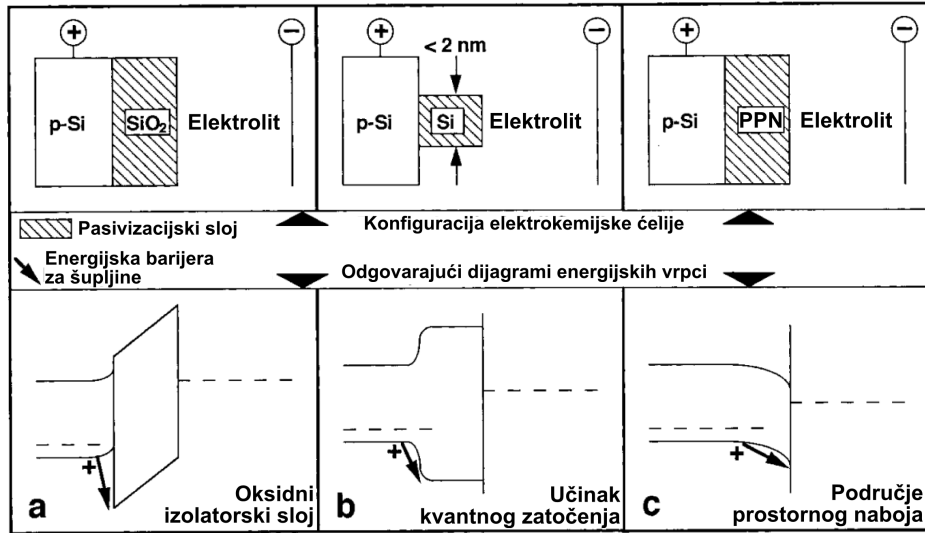
Detalji mehanizama inicijacije i širenja pora kod anodizacije još uvijek su tema rasprave, no postoji općenita suglasnost o temeljnim osobinama tih procesa. Pore tijekom anodizacije nastaju na mjestima lokalnih neravnina i defekata površine. Mjesta inicijacije pora mogu biti definirana i umjetno, npr. ionskom implantacijom ili litografski. Osnovni zahtjev za rast pora je postojanje razlike brzine rastvaranja elektrode između stjenke i vrha pore. Tako stjenke pora bivaju na neki način pasivizirane prema jetkanju, dok se na vrhu pora aktivno odvija jetkanje i rastvaranje elektrode. Poznavanje mehanizma koji uzrokuje tu razliku nužan je preduvjet za razumijevanje bilo kojeg sustava u kojemu se događa rast pora rastvaranjem materijala.

Predloženo je nekoliko mehanizama (Slika 2.14) koji bi mogli uzrokovati pasivizaciju stijenki pora i narušenje pasivizacije na vrhovima pora kod formiranja poroznog silicija u elektrolitima koji sadrže HF.

Tijekom anodizacije u kiselim elektrolitima na površini elektrode brzo se formira sloj kemijskog oksida, koji može pasivizirati površinu elektrode. Pasivizacija silicijske elektrode formiranjem anodnog izolatorskog oksida nije moguća u elektrolitima koji sadrže HF, jer fluorovodična kiselina brzo rastvara sloj formiranog silicijevog dioksida.

Dominantna širina pora (nm)	Tip materijala
≤ 2	mikroporozan
2-50	mezoporozan
> 50	makroporozan

Tablica 2.1: klasifikacija poroznih materijala po IUPAC-u



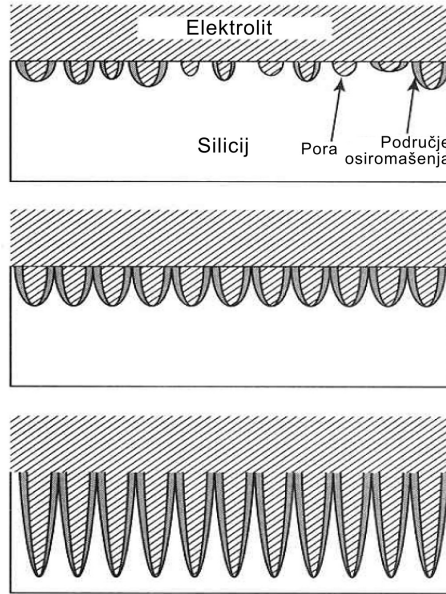
Slika 2.14: Mehhanizmi koji mogu uzrokovati pasivizaciju kontakta p-dopiranog silicija i elektrolita (gornje slike) i odgovarajući dijagrami energijskih vrpca (donje slike). Pasivizacija oksidnim slojem (a) nije moguća u elektrolitima koji sadrže HF, dok su pasivizacija učinkom kvantnog zatočenja (b) i pasivizacija područjem prostornog naboja dominantni efekti pasivizacije silicijeve elektrode [10].

Ovaj mehanizam prisutan je pri anodizaciji silicija u elektrolitima koji ne sadrže fluoridne ione. Također, kemijskim analizama pokazano je da su pasivizirane stjenke pora u poroznom siliciju izgrađene od kristalnog silicija i da na njihovoj površini ne postoji adsorbirani izolatorski sloj.

Elektrokemijsko rastvaranje silicija proces je ograničen dostavom šupljina i izmjenom naboja na površini elektrode. Iz tog razloga pasivizacija se može razumjeti kao postojanje potencijalne barijere prisutne pri transportu naboja.

Predložena su dva mehanizma pasivizacije stijenki pora u poroznom siliciju. Prvi se odnosi na slučaj kada karakteristične dimenzije struktura poroznog silicija jetkanjem dosegnu dimenzije manje od nekoliko nanometara. Tada nositelji naboja u takvoj strukturi osjećaju učinak kvantnog zatočenja, koji se očituje lokalnim povećanjem energija elektrona i šupljina u nanostrukтури. Učinak je izravna posljedica primjene Heisenbergovog načela neodređenosti na naš sustav - ako je gibanje nositelja naboja prostorno ograničeno u jednoj dimenziji tada mu je neodređenost u položaju mala, što znači da će mu neodređenost u impulsu porasti [16]:

$$\Delta p_x \propto \frac{\hbar}{\Delta x} \quad (2.16)$$



Slika 2.15: Mehanizam formiranja poroznog silicija i pasivizacije površine stijenki pora područjem osiromašenja. Gornja slika pokazuje inicijalnu formaciju pora nasumično na površini elektrode. Na srednjoj slici prikazan je samo-ograničavajući mehanizam formiranja pora. Kada se područja osiromašenja susjednih pora preklape, pore više ne rastu u širinu i rast pora nastavlja se isključivo na vrhovima pora (donja slika) [15]

Ako je nositelj naboja mase m inače slobodan, prostorno zatočenje u x smjeru donosi mu porast energije:

$$\Delta E_{\text{zatočenja}} = \frac{(\Delta p_x)^2}{2m} \propto \frac{\hbar^2}{2m (\Delta x)^2} \quad (2.17)$$

Ovaj porast energije bit će značajan ako je usporediv s kinetičkom energijom termalnog gibanja nositelja u jednoj dimenziji:

$$\Delta E_{\text{zatočenja}} \propto \frac{\hbar^2}{2m (\Delta x)^2} > \frac{1}{2} k_B T \quad (2.18)$$

što daje karakterističnu dimenziju zatočenja

$$\Delta x \sim \sqrt{\frac{\hbar^2}{m k_B T}} \quad (2.19)$$

Za elektrone u siliciju na sobnoj temperaturi ova karakteristična dimenzija je približno 5 nm, pa je učinak kvantnog zatočenja značajan u strukturama veličine reda nanometra.

Porast energije prostorno zatočenih nositelja očituje se u širenju procjepa vrpce na način kako je prikazano na Slici 2.14 b). Tada šupljine iz elektrode osjećaju potencijalnu

barijeru prema nanostrukturama na površini. Nanostrukture će iz tog razloga ostati osiromašene šupljinama i samim time pasivizirane, jer je su za rastvaranje silicija na površini elektrode potrebne šupljine. Ovaj mehanizam pasivizacije površine aktivan je pri formiranju mikroporoznog silicija.

Sličan učinak pasivizacije ima i ugrađeno električno polje u području osiromašenja elektrode, na kontaktu silicija i elektrolita. Mjerenjima je utvrđeno da je u režimu formiranja poroznog silicija elektroda u stanju osiromašenja. Kao što se vidi iz Slike 2.14 c), u ovom slučaju dolazi do svijanja vrpce u energijskom dijagramu na način da šupljine iz elektrode osjećaju potencijalnu barijeru prema površini elektrode u području osiromašenja. Širina područja osiromašenja W (2.8 i Slika 2.4 b)) ovisi o razini dopiranja, ali i o zakrivljenosti površine - smanjuje se s porastom koncentracije dopanata i raste povećanjem radijusa zakrivljenosti površine [11]. Najviša zakrivljenost površine elektrode (tj. najmanji radijus zakrivljenosti) na samom je vrhu pore, gdje je širina potencijalne barijera koju osjećaju šupljine najmanja. Ovaj model objašnjava pasivizaciju stijenci pora i preferencijalno rastvaranje silicija na vrhovima pora. Štoviše, kada se područja osiromašenja susjednih pora susretnu, područje njihovog kontakta širine $2W$ također postane pasivizirano (Slika 2.15). Na taj način je reakcija rastvaranja silicija samoograničena i vodi formiranju poroznog silicija a ne potpunom rastvaranju. Poroznost tako u cijelom sloju ostaje relativno konstantna, a rastvaranje silicija anodizacijom odvija se približno konstantnom brzinom, isključivo u dubinu uzorka na vrhovima pora. Ovaj mehanizam pasivizacije površine aktivan je pri formiranju mezo- i makro-poroznog silicija.

Iz ovih opisa vidljivo je da kod formiranja poroznog silicija djeluje samoregulirajući mehanizam ograničen dostavom šupljina na elektrodi. Reakcija rastvaranja silicija započinje na neravninama i defektima kristalne površine elektrode. Formiraju se pore i njihove stjenke se rastvaraju dok ne postanu osiromašene šupljinama i pasivizirane, pa se reakcija nastavlja na vrhovima pora. Mjerenjima metodom Fourierove infracrvene spektroskopije (FTIR) utvrđeno je da je površina svježije pripremljenog poroznog silicija siromašna kisikom, dok su dominantne kemijske veze Si-H_x grupe ($x=1,2$ ili 3). Starenjem uzoraka poroznog silicija vodik s površine sporo biva zamijenjen kisikom [17].

2.4.2 Parametri anodizacije

Priprema poroznog silicija elektrokemijskom anodizacijom moguća je širokom rasponu velikog broja eksperimentalnih parametara. Parametri koji utječu na ovaj proces su:

- Gustoća struje anodizacije
- Dopiranje supstrata - utječe na širinu područja osiromašjenja W u elektrodi
- Koncentracija HF u elektrolitu: viša koncentracija HF daje manju veličinu pora i poroznost. Koncentracija HF određuje i J_{PS} , gornju granicu gustoće struje pri kojoj nastaje porozni silicij. Generalno, J_{PS} raste s koncentracijom HF, pa je pri nižim koncentracijama koristan raspon gustoće struje anodizacije mali.
- Otapalo u kojemu je razrijeđen HF: porozni silicij je organofilan i hidrofoban materijal, pa je korisno vodenu otopinu HF razrjeđivati etanolom, što omogućuje veću homogenost uzorka zbog boljeg moćenja površine.
- Vrijeme jetkanja: duže vrijeme jetkanja daje deblje slojeve poroznog silicija, no kod predugog jetkanja dolazi do anizotropije po dubini uzorka zbog sporog kemijskog otapanja silicija u HF.
- Osvjetljenje uzorka tijekom jetkanja, koje je nužno kod jetkanja supstrata n-tipa

Poroznost, debljina, promjer pora i mikrostruktura poroznog silicija ovise o uvjetima anodizacije na način kako je sažeto prikazano u Tablici 2.2. Uvjeti anodizacije

Parametar	Poroznost	Brzina jetkanja	J_{PS}
Koncentracija HF	smanjuje	smanjuje	povećava
Gustoća struje	povećava	povećava	-
Vrijeme anodizacije	povećava	gotovo konstantna	-
Temperatura	-	-	povećava
Dopiranje silicija (p-tip)	smanjuje	povećava	povećava
Dopiranje silicija (n-tip)	povećava	povećava	-

Tablica 2.2: Utjecaj parametara anodizacije na formiranje poroznog silicija. Povećanje parametra iz prvog stupca uzrokuje promjenu elemenata u ostalim stupcima [17]. Brzina jetkanja je reda 1 nm s^{-1} za svaki mA cm^{-2} gustoće struje anodizacije.

Parametar	Uobičajeni raspon	Jedinica
Koncentracija HF	2 - 40	% (masene konc.)
Gustoća struje	0,5 - 150	mA cm ⁻²
Vrijeme anodizacije	5 - 1800	s
Temperatura	250 - 300	K
Otpornost silicija (p-tip)	0,001 - 100	Ωcm
Otpornost silicija (n-tip)	0,001 - 100	Ωcm

Tablica 2.3: Raspon nekih parametara kod anodizacije silicija u elektrolitu koji sadrži mješavinu vodene otopine HF i etanola

uključuju koncentraciju HF u elektrolitu, gustoću struje jetkanja, tip dopiranja silicijske elektrode i njena otpornost, vrijeme anodizacije, osvjetljenje elektrode (nužno kod n-dopiranog silicija i slabo dopiranog p-silicija), temperaturu elektrolita, vlažnost zraka i uvjete sušenja uzorka.

Za fiksiranu gustoću struje poroznost se smanjuje s povećanjem koncentracije HF. Uz fiksiranu koncentraciju HF i gustoću struje poroznost raste s debljinom uzorka, što je posljedica dodatnog sporog kemijskog rastvaranja poroznog silicija u HF.

Debljina sloja poroznog silicija određena je vremenom anodizacije - za veću debljinu sloja potrebno je dulje vrijeme anodizacije. Variranjem gustoće struje tijekom anodizacije moguće je dobiti multislojeve poroznog silicija koji se sastoje od slojeva različite poroznosti, a time i indeksa loma. Na ovaj način moguće je jednostavno proizvesti materijale s proizvoljnim dubinskim profilom indeksa loma.

Uobičajeni rasponi veličina nekih parametara anodizacije kod pripreme poroznog silicija dani su u Tablici 2.3.

2.5 Strukturna svojstva

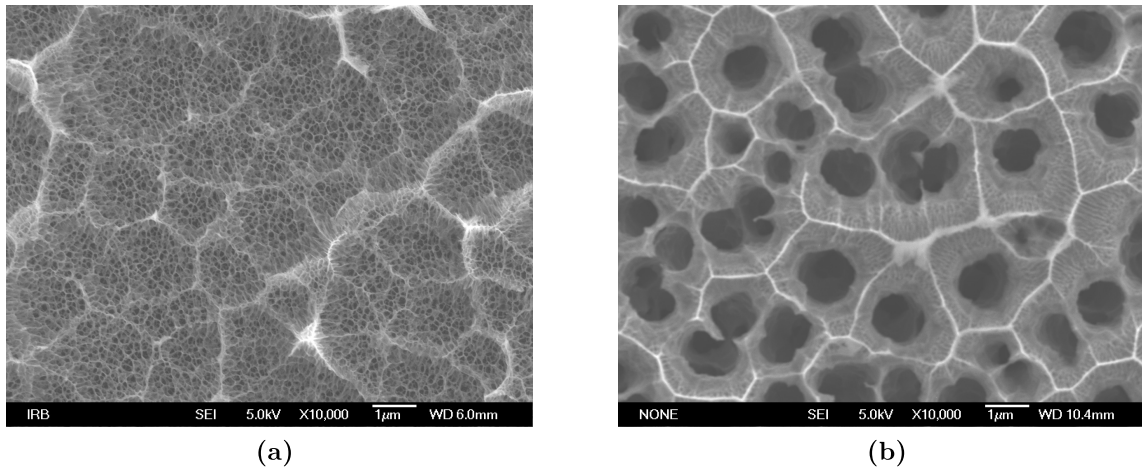
Strukturna svojstva poroznog silicija istraživana su širokim rasponom eksperimentalnih metoda, među ostalim elektronskom mikroskopijom, metodama rendgenske difrakcije i apsorpcije i Ramanovom spektroskopijom. Navedenim tehnikama utvrđeno je da se porozni silicij sastoji od kristalića silicija koji čine poroznu mrežu. Klasifikacija pora u poroznom siliciju po preporukama IUPAC-a na mikro-, mezo- i makro-porozni silicij (Tablica 2.1) pokazala se prikladnom za upotrebu kod opisivanja poroznog silicija, no ona ne sadrži informacije o morfologiji pora. Porozni silicij može imati morfologiju vrlo bogatu detaljima kao što su varijacije u veličini pora, njihovom obliku i prostornoj orijentaciji. Tako su kod poroznog silicija koji pokazuje jaku fotoluminiscenciju na sobnoj temperaturi izmjerene nanometarske dimenzije kristalića u strukturi (tipičnog radijusa od 1-5 nm). Neke tipične karakteristike morfologije pora kakve se susreću kod poroznog silicija prikazane su na Slici 2.17.

Važna karakteristika poroznih materijala je njihova poroznost. Poroznost p definira se kao omjer volumena pora V_{pora} i ukupnog volumena uzorka poroznog silicija V_{PS} :

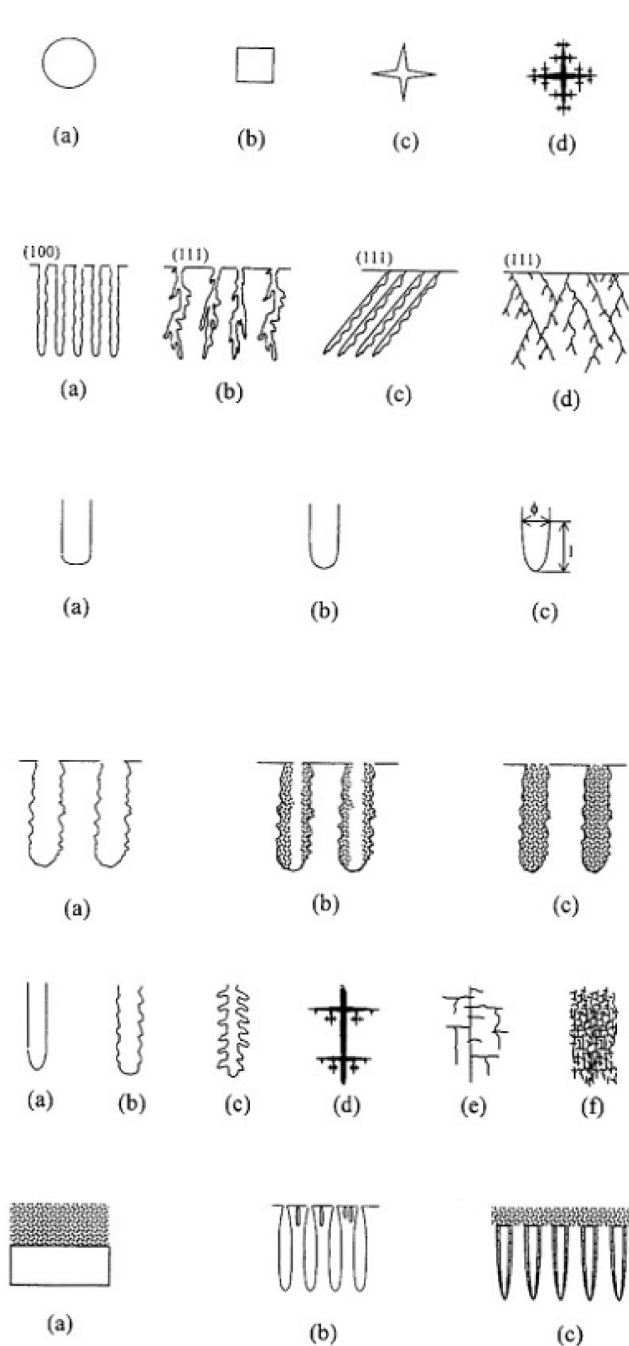
$$p = V_{pora}/V_{PS} \quad (2.20)$$

Poroznost se najčešće određuje gravimetrijski. Gustoća poroznog sloja ρ_{PS} definirana je kao omjer mase poroznog silicija m_{PS} i njegovog volumena V_{PS} :

$$\rho_{PS} = m_{PS}/V_{PS} \quad (2.21)$$



Slika 2.16: SEM mikrofotografije tipičnih morfologija a) mezoporoznog i b) makroporoznog silicija [18]



(1) Oblik

- (a) okrugli
- (b) kvadratni
- (c) zvjezdasti
- (d) dendritični

(2) Orijentacija

- (a) poravnana sa $\langle 100 \rangle$ i izvorom šupljina
- (b) grubo poravnana sa izvorom šupljina
- (c) djelomično poravnana sa $\langle 100 \rangle$ i izvorom šupljina
- (d) poravnana samo sa $\langle 100 \rangle$

(3) Oblik dna pore

- (a) plitko zaobljen
- (b) kružni
- (c) ovalni

(4) Ispunjenje makropora

- (a) pore neispunjene mikroporoznim silicijem
- (b) djelomično ispunjene pore
- (c) potpuno ispunjene pore

(5) Grananje pora

- (a) ravan zid pore
- (b) ogranci manji od dijametra pore
- (c) ogranci drugog stupnja
- (d) dendritični ogranci
- (e) glavne pore sa ograncima drugog i trećeg stupnja
- (f) gusto grananje, nasumični i kratki ogranci

(6) Varijacije debljine sloja PS

- (a) monosloj mikroporoznog silicija
- (b) monosloj makroporoznog silicija sa užim porama u blizini površine
- (c) debeli sloj mikroporoznog silicija na makroporoznom siliciju

Slika 2.17: Shematski prikaz tipičnih morfoloških osobina poroznog silicija

Poroznost p dobije se normalizacijom gustoće poroznog sloja na gustoću kristalnog silicija:

$$p = 1 - \rho_{PS}/\rho_{Si} \quad (2.22)$$

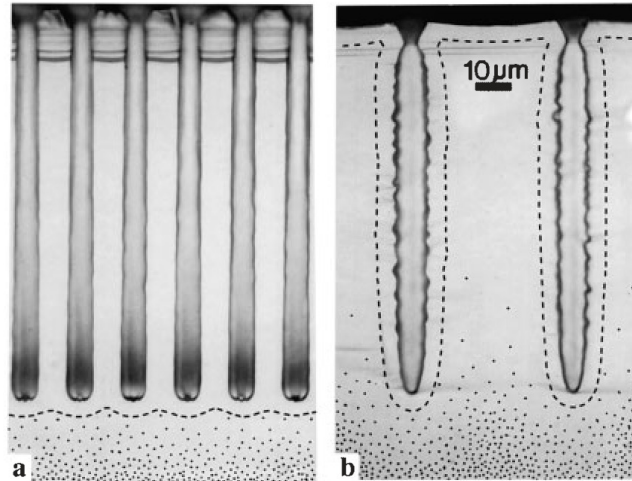
Masa poroznog sloja može se odrediti mjerenjem razlike mase silicijske elektrode Δm_D prije i nakon anodizacije, iz čega se uz poznavanje debljine poroznog sloja D i njegove površine A lako može izračunati poroznost:

$$p = \frac{\Delta m_D}{\rho_{Si} \cdot A \cdot D} = 1 - \frac{m_{PS}}{\rho_{Si} \cdot A \cdot D} \quad (2.23)$$

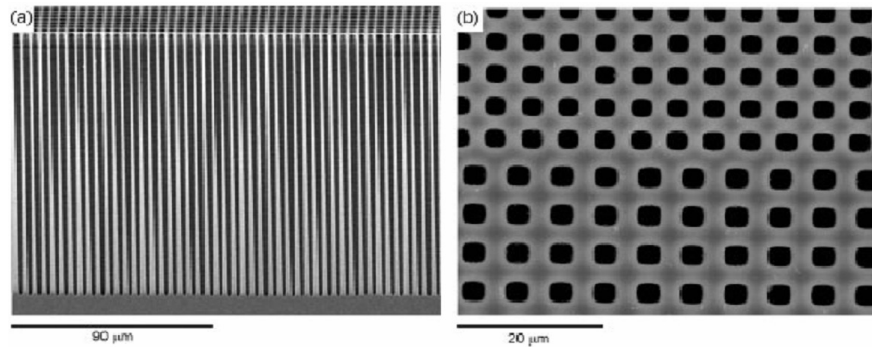
Debljinu poroznog sloja moguće je izmjeriti izravno iz mikrograфа dobivenih elektronskom ili optičkom mikroskopijom, ili metodama poput elipsometrije. Površina poroznog sloja definirana je površinom kontakta silicijske elektrode i elektrolita koja je određena dimenzijama brtve u elektrokemijskoj ćeliji. Masu poroznog sloja moguće je odrediti i izravno mjerenjem mase elektrode s poroznim slojem i nakon njegovog uklanjanja. U tom slučaju sloj poroznog silicija jetka se sredstvom koje selektivno uklanja porozni silicij u odnosu na ostatak elektrode.

Druge bitne morfološke karakteristike poroznih materijala su gustoća pora N_P i specifična površina. Gustoća pora definirana je brojem pora po jedinici površine, i obično se mjeri u ravnini okomitoj na os pora. Specifična površina poroznog materijala definirana je kao dostupna površina materijala po jedinici mase. Za materijale s pravilno raspoređenim porama jednakih dimenzija specifičnu površinu moguće je izračunati iz geometrijskih dimenzija i razmaka pora. U ostalim slučajevima specifičnu površinu poroznih materijala prikladno je mjeriti analizom adsorpcijskih izoterma plinova na niskim temperaturama (Brunauer-Emmet-Teller ili BET metoda plinske desorpcije). Fizikalna adsorpcija plina na poroznoj površini veća je nego na ravnoj površini zbog kapilarne kondenzacije u porama. Do povećanja adsorpcije dolazi kada je tlak plina dovoljno visok da plin ispuni i najmanje pore [10, 17].

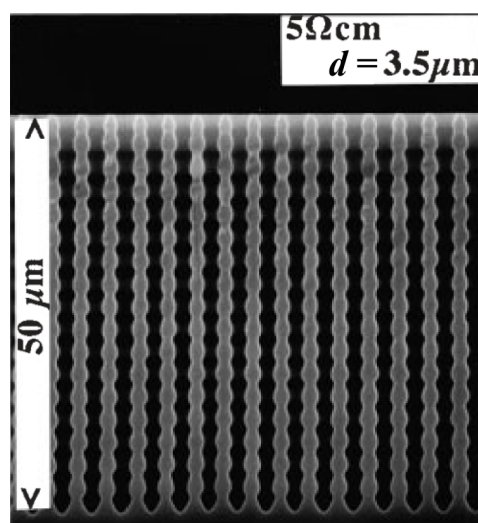
Mikro- i mezo-porozni silicij imaju morfologiju sličnu spužvi s gusto raspoređenim i nasumično razgranatim porama. Iako kod mezo-poroznog silicija pore mogu imati promjer nekoliko desetaka nanometara, strukture silicijevog kostura preostalog jetkanjem mogu biti dimenzija svega nekoliko nanometara. Zato i kod mezoporoznog silicija značajan učinak na formaciju pora može imati učinak kvantnog zatočenja. Za raz-



Slika 2.18: Optički mikrograf makroporozne matrice s a) gusto i b) široko razmaknutim porama dobivene anodizacijom litografski pripremljenog uzorka n-tipa silicija. Iscrтана linija predstavlja granicu područja prostornog naboja. Točke predstavljaju raspodjelu šupljina u elektrodi [10].



Slika 2.19: Primjer dvodimenzionalnog fotoničkog kristala. a) presjek i b) pogled odozgor. Uzorak je pripremljen anodizacijom n-dopiranog silicija na čijoj površini su litografski definirane točke inicijacije pora [15].



Slika 2.20: Sinusoidalna modulacija struje anodizacije tijekom jetkanja uzrokuje odgovarajuću modulaciju promjera pora. Uzorak je silicij n-tipa na čijoj površini su litografski definirane točke iniciranja pora s razmakom od $3.5 \mu\text{m}$ [10].

liku od mikro- i mezo-poroznog silicija, pore u makroporoznom siliciju mogu biti razmaknute i dobro definirane, s glatkim stijenkama i kratkim ili dendritičnim ograncima.

Kod makroporoznog silicija opaža se preferencijalni rast pora duž smjerova $\langle 100 \rangle$ (Slika 2.11) i prema izvoru šupljina. Ova svojstva mogu se iskoristiti u pripremi uzoraka makroporoznog silicija n-tipa s dubokim porama ravnih stijenki, organiziranih u pravilnu matricu. Pravilna prostorna organizacija pora postiže se litografskim definiranjem početnih neravnina na kojima se tijekom anodizacije inicira rast pora. Pravilan rast ravnih pora postiže se injektiranjem šupljina osvjetljavanjem uzorka s donje strane tijekom anodizacije, čime se osigurava preferencijalno širenje pora u dubinu, prema većoj gustoći šupljina (Slika 2.18). Takvim postupcima moguća je priprema silicijskih fotoničkih kristala i izrada optičkih filtera i valovoda (Slika 2.19). Širina makropora kod tako pripremljenog poroznog silicija linearno ovisi o struji anodizacije [10], pa je modulacijom struje tijekom jetkanja moguće proizvesti pore varirajućih promjera po dubini uzorka (Slika 2.20).

2.6 Električna svojstva

Mjerenja električnih transportnih svojstava poroznog silicija zahtijevaju uspostavu neke vrste električnog kontakta s poroznim slojem, što u praksi predstavlja određene poteškoće. Kontakt je moguće ostvariti naparivanjem metala na površinu poroznog silicija, no u tom slučaju na površini se ostvari Schottky-ev spoj metal-poluvodič koji može imati jaka ispravljačka svojstva, što može uzrokovati poteškoće pri interpretaciji mjerenja. Dobar kontakt moguće je ostvariti elektrolitski, no i u tom slučaju je interpretacija rezultata kompliciranija jer je teško utvrditi razliku ionskih i elektrolitskih doprinosa vodljivosti. Elektrolit može i kratko spojiti nanožice poroznog silicija, dok moćenje poroznog silicija povećava prosječnu dielektričnu konstantu što uzrokuje zasjenjenje površinskih naboja i može promijeniti mjerena električna svojstva za nekoliko redova veličine.[10]

Ove poteškoće moguće je izbjeći mjerenjem otpornosti metodom četiri šiljka za slobodno stojeće uzorke poroznog silicija (metoda je opisana u sljedećem poglavlju). Kod takvih mjerenja na poroznom siliciju primijenjeno električno polje mora biti ograničeno na vrlo male vrijednosti u usporedbi s mjerenjima na kristalnom siliciju da bi se izbjeglo

nepoželjno zagrijavanje uzorka i oštećenje osjetljivih mjernih šiljaka.[3]

Klasifikacija poroznog silicija po radijusu pora na mikro-, mezo- i makroporozni silicij nije korisna pri opisu električnih transportnih svojstava jer struja teče kroz silicijsku mrežu. Za transportna svojstva stoga su relevantni parametri tipične dimenzije silicijskih struktura u mreži poroznog silicija. Te dimenzije nisu u izravnoj ovisnosti s radijusom pora ili poroznosti. Velika razlika u transportnim svojstvima u usporedbi s intrinzičnim silicijem opaža se tek kada tipične dimenzije struktura postanu nanometarskih dimenzija. Tada transportna svojstva postanu određena kvantnim zatočenjem. Tako se jaki porast otpornosti opaža za silicijske supstrate otpornosti veće od $\sim 1\Omega\text{cm}$, kada strukture mikroporoznog silicija postanu dovoljno male da bi kvantno zatočenje moglo utjecati na transportna svojstva. Električna otpornost u takvom mikroporoznom siliciju do pet je redova veličine viša nego u intrinzičnom siliciju. Kod transportnih svojstava učinak kvantnog zatočenja očituje se proširenjem energijskog procjepa u siliciju, što smanjuje toplinsku generaciju slobodnih nositelja.[6]

Kod svih tipova poroznog silicija u poroznom sloju opažen je manjak nositelja koji potječu od dopiranja, čak i za supstrate s visokom gustoćom dopanata, kao i nekoliko redova veličine niža mobilnost nositelja nego u kristalnom siliciju. Postupak anodizacije ne uklanja atome dopanata, pa je ova pojava objašnjena kompenzacijom nositelja površinskim stanjima koja djeluju kao zamke za nositelje naboja. Gustoća zamki koje potječu od površinskih stanja procijenjena je na $\sim 10^{19}\text{ cm}^{-3}$, što je red veličine gustoće dopiranja. Ovim mehanizmom postiže se gotovo potpuna kompenzacija nositelja u poroznom sloju. Tako i porozni silicij pripremljen od jako dopiranih supstrata otpornosti manje od $1\Omega\text{cm}$ pokazuje otpornost blisku intrinzičnoj otpornosti silicija. Površinska stanja energetski se nalaze unutar procjepa i tako djeluju kao zamke za nositelje, što uzrokuje i smanjenje mobilnosti u poroznom siliciju.[10]

Zbog visoke specifične površine poroznog silicija na električni transport veliki utjecaj imaju vanjski čimbenici kao što je prisustvo tekućina ili plinova u porama. Ovo svojstvo zanimljivo je u primjeni poroznog silicija za izradu senzora. Tako neki plinovi (npr. NO_2) mogu svojim prisustvom utjecati na gustoću slobodnih nositelja. Ova pojava interpretirana je oslobađanjem slobodnih nositelja iz zamki površinskih stanja, koje bivaju zasjenjene adsorbiranim molekulama. Moguće je opaziti promjene u električnoj vodljivosti poroznog silicija na sobnoj temperaturi u prisustvu takvih plinova

u koncentracijama ispod 1 ppm. Pare polarnih tekućina također utječu na električni transport električnim interakcijama s nositeljima naboja, pa ih je moguće detektirati na isti način. [10, 17]

2.7 Optička svojstva

2.7.1 Raspršenje i apsorpcija svjetlosti

Dimenzije karakterističnih struktura poroznog silicija l u usporedbi s valnom duljinom svjetlosti λ mogu varirati u širokom rasponu veličina, od $l \ll \lambda$, sve do $l \approx \lambda$. U skladu s tim postoje dva različita režima širenja svjetlosti i interakcije s poroznim silicijem.

U prvom režimu ($l \ll \lambda$) polje elektromagnetskog zračenja ne može razlučiti strukture poroznog silicija. Tada se interakcija elektromagnetskog vala i poroznog silicija može opisati aproksimacijom efektivnog medija, kojom se makroskopska dielektrična konstanta, a time i indeks loma, opisuje prikladnom kombinacijom dielektričnih konstanti silicija i medija u kojemu se nalazi porozni silicij (najčešće zrak). Neki modeli efektivnog medija dani su u Tablici 2.4.

U ovaj režim spada i mikroporozni silicij, no u ovom slučaju optička svojstva materijala dominantno su određena njegovim elektronskim svojstvima, tj. njegovim energijskim procjepom. Kod mikroporoznog silicija veliki učinak na elektronska svojstva ima kvantno zatočenje koje širi njegov energijski procjep u usporedbi s kristalnim silicijem. Zato se kod mikroporoznog silicija opaža plavi pomak u apsorpciji, pa mikroporozni silicij ima svjetložutu boju u transmisiji bijele svjetlosti, za razliku od tankog sloja kristalnog silicija koji u istim uvjetima ima narančastu boju. Kod mezoporoznog silicija učinak kvantnog zatočenja nije dovoljno velik da bi značajno utjecao na njegov energijski procjep, pa mezoporozni silicij pokazuje karakteristike u skladu s modelima efektivnog medija.

Drugi režim širenja elektromagnetskog vala u poroznom siliciju vrijedi kada su karakteristične dimenzije struktura u poroznom siliciju usporedive s valnom duljinom vala, $l \approx \lambda$. Takve strukture male su u usporedbi s duljinom koherencije elektromagnetskog vala, pa porozna struktura značajno utječe na transport i interakciju svjetlosti s medijem. Ovo je režim fotoničkih kristala, u kojemu u periodičnim strukturama poroznog silicija za elektromagnetske valove vrijedi Blochov teorem. Sa smanjivanjem

Model	Izraz
Bruggeman	$p \frac{\varepsilon_M - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_M + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - p) \frac{\varepsilon_{Si} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{Si} + 2\varepsilon_{eff}} = 0$
Maxwell Garnett	$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_M}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_M} = (1 - p) \frac{\varepsilon_{Si} - \varepsilon_M}{\varepsilon_{Si} + 2\varepsilon_M}$
Looyenga	$\varepsilon_{eff}^{1/3} = (1 - p)\varepsilon_{Si}^{1/3} + p\varepsilon_M^{1/3}$

Tablica 2.4: Neke aproksimacije efektivnog medija koje se koriste za opis dielektrične funkcije poroznog silicija. p označava poroznost poroznog silicija, ε_{Si} dielektričnu funkciju silicija, ε_M dielektričnu funkciju medija u kojemu se porozni silicij nalazi (najčešće zrak), ε_{eff} izračunatu efektivnu dielektričnu funkciju poroznog silicija.

promjera pora opaženo je smanjenje transmitancije za duge valne duljine, pa se materijal ponaša kao optički niskopropusni filter. Tako makroporozni silicij izgleda plavo u optičkoj transmisiji ako je obasjan bijelom svjetlošću.

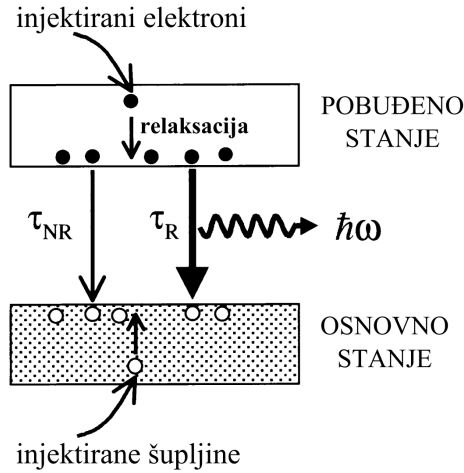
U mikroporoznom siliciju mogući su i miješani režimi - modulacijom struje anodizacije može se postići periodična modulacija poroznosti, a samim time i efektivnog indeksa loma po dubini uzorka. Za razliku od ostalih metoda pripreme tankih filmova kod pripreme poroznog silicija moguće je postići kontinuiranu varijaciju indeksa loma u širokom rasponu ($1.4 \leq n_{eff} \leq 2.4$) i na brz i ekonomičan način proizvesti strukture i od nekoliko stotina slojeva. U prisustvu tekućina visokog indeksa loma ili njihovih para indeks loma poroznog sloja znatno se promijeni, što može biti iskorišteno za izradu senzora plinova i biosenzora.

2.7.2 Luminiscencija poroznog silicija

Mehanizmi luminiscencije u čvrstom tijelu

Atomi emitiraju svjetlost spontanom emisijom kada se elektroni u pobuđenim stanjima spuste na nižu energijsku razinu radijativnim prijelazima. U čvrstim tijelima proces radijativne emisije naziva se luminiscencija. Kod poroznog silicija dominantna su dva mehanizma luminiscencije:

- Fotoluminiscencija - reemitiranje svjetlosti nakon apsorpcije fotona više energije
- Elektroluminiscencija - emisija svjetlosti uzrokovana propuštanjem električne struje kroz materijal.



Slika 2.21: Općeniti prikaz luminiscencije u čvrstom tijelu. Elektroni su injektirani u vrpcu pobuđenog stanja i relaksiraju se u najniže dostupno energijsko stanje prije spuštanja na prazan nivo u vrpci osnovnog stanja uz emisiju fotona. Prazni nivoi u vrpci osnovnog stanja generirani su injekcijom šupljina. Brzina radijativne rekombinacije određena je radijativnim vremenom života τ_R . Radijativna emisija “natječe” se s neradijativnom rekombinacijom, koja ima vremensku konstantu τ_{NR} . Učinkovitost luminiscencije određena je omjerom τ_R i τ_{NR} (jednadžba 2.27). [16]

Emisija svjetlosti luminiscencijom blisko je vezana s mehanizmima relaksacije energije u čvrstom tijelu. Na oblik spektra emisije utječu termičke raspodjele elektrona i šupljina u njihovim vrpcama, pa je za razumijevanje učinkovitosti emisije i spektra luminiscencije potrebno uzeti u obzir brzine emisije i prijelaza, kao i termalnu raspodjelu nositelja naboja u vrpcama.

Slika 2.21 prikazuje pregled glavnih procesa koji se odvijaju kod emisije svjetlosti u čvrstom tijelu. Foton biva emitiran kada se elektron iz pobuđenog stanja spusti u prazno stanje u vrpci osnovnog stanja. Da bi došlo do prijelaza potrebno je u pobuđeno stanje nekim mehanizmom injektirati elektrone, koji se potom relaksiraju u stanje iz kojega dolazi do emisije. To je obično dno vodljive vrpce, no može biti i neko drugo diskretno stanje. Do emisije fotona zbog Paulijevog principa može doći samo ako je energijski niže stanje u vrpci osnovnog stanja nepopunjeno. Prazno stanje u vrpci osnovnog stanja proizvodi se injektiranjem šupljina u osnovno stanje nekim od mehanizama injekcije.

Brzina spontane emisije za radijativne prijelaze između dva nivoa određena je Einsteinovim koeficijentom spontane emisije A_{21} . Ako energijski više stanje ima popunjenost N u trenutku t , brzina radijativnog prijelaza dana je sa:

$$\left(\frac{dN}{dt} \right)_{\text{radijativni}} = -A_{21}N \quad (2.24)$$

Ovaj izraz govori da je broj emitiranih fotona u danom vremenu proporcionalan s Einsteinovim koeficijentom spontane emisije A_{21} , i s popunjenosti energijski višeg nivoa. Rješavanjem kinetičke jednadžbe dobivamo:

$$N(t) = N(0)e^{-At} = N(0)e^{-t/\tau_R} \quad (2.25)$$

gdje je $\tau_R = A_{21}^{-1}$ vrijeme života radijativnog prijelaza.

Radijativna emisija nije jedini mogući mehanizam prijelaza elektrona iz pobuđenog u osnovno stanje. Mogući su i neradijativni prijelazi, kako je prikazano na Slici 2.21. Elektron može izgubiti energiju kao toplinu emitiranjem fonona, ili može prenijeti energiju nečistoćama ili defektima - radijativnim zamkama. Ako se neradijativni procesi relaksacije odvijaju na bržoj vremenskoj skali nego radijativni prijelazi, vrlo malo svjetlosti će biti emitirano. Ovo se može vidjeti ako napišemo ukupnu kinetičku jednadžbu za populaciju pobuđenih stanja s uključenim radijativnim i neradijativnim prijelazima:

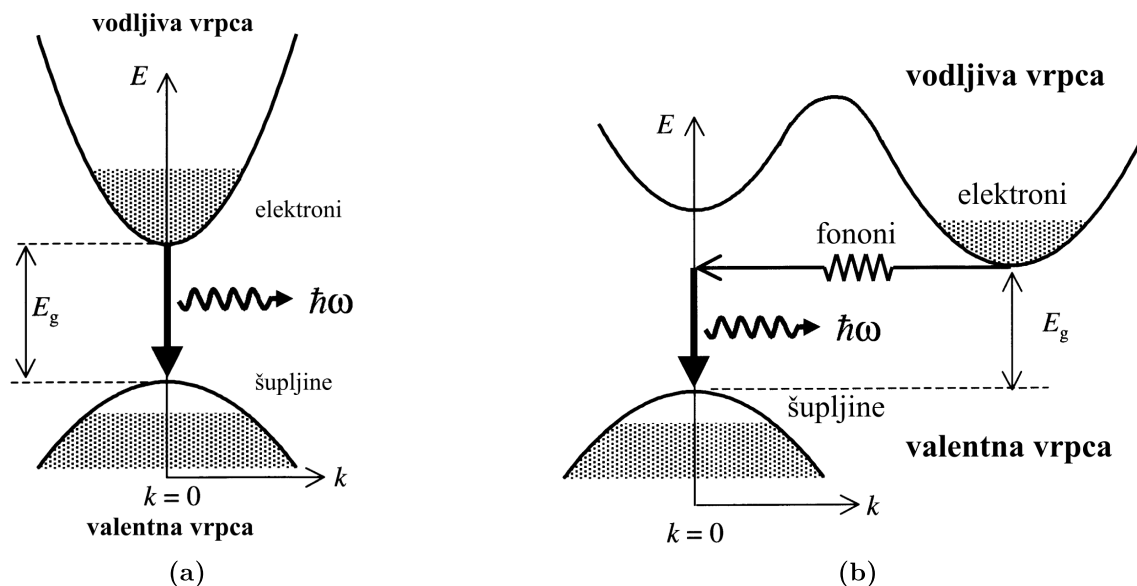
$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{ukupni} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right) \quad (2.26)$$

Učinkovitost radijativne emisije η_R dana je omjerom radijativne brzine prijelaza i ukupne brzine prijelaza, tj. omjerom jednadžbi 2.24 i 2.26:

$$\eta_R = \frac{A_{21}N}{N(1/\tau_R + 1/\tau_{NR})} = \frac{1}{1 + \tau_R/\tau_{NR}} \quad (2.27)$$

Ako je vrijeme života radijativnog prijelaza τ_R mnogo manje od vremena života neradijativnog prijelaza τ_{NR} , učinkovitost radijativne emisije je maksimalna. U suprotnom slučaju, ako je neradijativni prijelaz puno brži od radijativnog, emisija svjetlosti će biti neučinkovita. To znači da je za učinkovitu luminiscenciju nužno da radijativni prijelazi budu mnogo brži od neradijativnih.

Do luminiscencije u poluvodičima dolazi pri prijelazu elektrona iz vodljive vrpce u valentnu vrpcu uz emisiju fotona. Ovakva luminiscencija odgovara rekombinaciji para elektron-šupljina, i naziva se radijativnom rekombinacijom elektrona i šupljine. Proces rekombinacije ovisi o elektronskoj strukturi poluvodiča, pa se tako razlikuju rekombinacija u poluvodičima s direktnim i indirektnim energijskim procjepom. Direktnan energijski procjep je onaj u kojemu stanja na vrhu valentne i dnu vodljive vrpce



Slika 2.22: Shematski prikaz luminiscencije u poluvodiču s a) direktnim i b) indirektnim procjepom. Zasjenjenjem je prikazana zaposjednutost stanja elektronima. Kod poluvodiča s indirektnim procjepom za emisiju fonona zbog očuvanja impulsa nužna je emisija ili apsorpcija fonona.

imaju jednak kristalni impuls k , za razliku od indirektnog kristalnog procjepa u kojemu stanja s vrha valentne vrpce i dna vodljive vrpce imaju različiti kristalni impuls. Razlika između energije vrha valentne i dna vodljive vrpce naziva se energijski procjep E_g .

Slika 2.22 a) prikazuje dijagram vrpce za proces luminiscencije u poluvodiču s direktnim energijskim procjepom. Kod ovakvih poluvodiča fotoni se emitiraju kada se elektroni s dna vodljive vrpce rekombiniraju sa šupljinama s vrha valentne vrpce. Optički prijelazi između vodljive i valentne vrpce tipičnih poluvodiča s direktnim energijskim procjepom izbornim pravilima su dipolno dozvoljeni prijelazi s velikim matičnim elementima A_{21} , što odgovara kratkom vremenu života prijelaza, odnosno brzoj rekombinaciji[16]. Tipične vrijednosti vremena života radijativne rekombinacije u poluvodičima s direktnim energijskim procjepom su reda $10^{-8} - 10^{-9}$ s, pa je i očekivana učinkovitost luminiscencije visoka. Elektroni injektirani u vodljivu vrpcu općenito mogu biti u visokim energijskim stanjima, i brzo se relaksiraju do najnižeg dostupnog energijskog stanja emisijom fonona. Zbog jakog elektron-fonon vezanja u većini čvrstih tijela ovi procesi su vrlo brzi, na vremenskoj skali od oko 10^{-13} s, pa se elektroni stignu relaksirati do najnižeg stanja prije radijativnog prijelaza. Na isti način šupljine se akumuliraju na vrhu valentne vrpce.

U radijativnom prijelazu mora biti zadovoljen zakon očuvanja impulsa:

$$\hbar\vec{k}_h - \hbar\vec{k}_e = \hbar\vec{k} \quad (2.28)$$

gdje su $\vec{k}_h$ i $\vec{k}_e$ valni vektori šupljine i elektrona, a $\vec{k}$ valni vektor generiranog fotona.

Veličina valnog vektora $\vec{k}$ luminiscencijom emitiranog fotona je $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, gdje je λ valna duljina svjetlosti, što znači da je valni broj za optičke valne duljine fotona oko 10^7 m^{-1} . Valni vektori elektrona u kristalu mnogo su veći, jer su vezani uz dimenzije Brillouinove zone π/a , gdje je $a \approx 10^{-10} \text{ m}$, pa je valni broj fotona mnogo manje od veličine Brillouinove zone. Iz tog razloga u jednadžbi 2.28 možemo zanemariti impuls fotona, pa dobivamo:

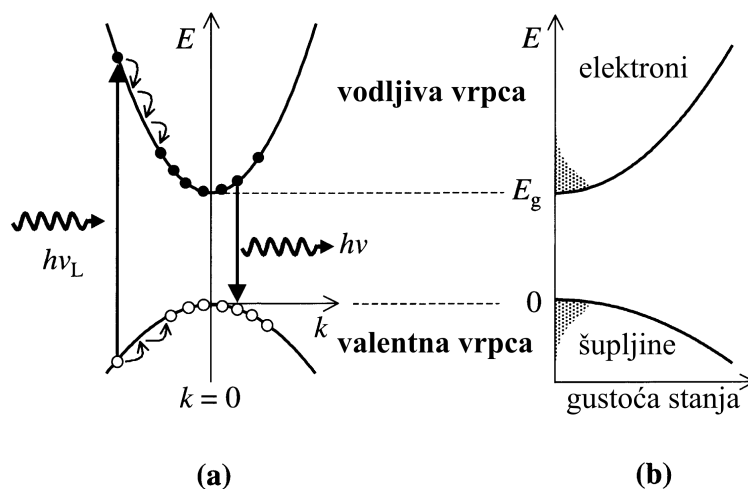
$$\vec{k}_e = \vec{k}_h \quad (2.29)$$

što znači da prilikom direktne rekombinacije elektron i šupljina moraju imati jednaki valni vektor, pa su u energijskom dijagramu dozvoljeni samo vertikalni prijelazi, kako je prikazano na Slici 2.22 a). Kako se elektroni brzo relaksiraju do dna vodljive vrpce, radijativna rekombinacija uvijek se odvija u blizini $k = 0$, i odgovara fotonu energije E_g .

Kod poluvodiča s indirektnim energijskim procjepom situacija je bitno različita. U takvom poluvodiču minimum vodljive vrpce i maksimum valentne vrpce nalaze se na različitim točkama u Brillouinovoj zoni, kako je prikazano na Slici 2.22 b). Zakon očuvanja impulsa i u ovom slučaju zahtjeva vertikalne prijelaze, pa je da bi došlo do rekombinacije nužno emisijom ili apsorpcijom fonona elektron s dna vodljive vrpce dovesti na istu točku Brillouinove zone u kojoj je vrh valentne vrpce. Zahtjev za emisijom fonona i fotona čini radijativnu rekombinaciju procesom drugog reda, s vrlo malom vjerojatnošću prijelaza. Stoga je vrijeme radijativnog života u ovom slučaju mnogo veće nego kod direktnih prijelaza, što čini učinkovitost luminiscencije vrlo malom. Iz tog razloga materijali s indirektnim energijskim procjepom općenito su vrlo slabi emiteri svjetlosti.

Fotoluminiscencija

Tipovi luminiscencije u čvrstom tijelu razlikuju se mehanizmom injekcije elektrona i šupljina u vodljivu i valentnu vrpca, dok su procesi rekombinacije kod svih tipova luminiscencije u glavnim crtama jednaki i već su opisani. Fotoluminiscencija je luminiscencija kod koje je mehanizam injekcije elektrona i šupljina apsorpcija fotona i fotogeneracija para elektron-šupljina (Slika 2.23). Izvor svjetlosti je obično laser ili lampa sa žarnom niti. Emitirani foton ima energiju blisku energiji procjepa vrpce. Spektar emisije ovisi o gustoći stanja i zaposjednutosti u vrpca.



Slika 2.23: a) Shematski dijagram procesa fotoluminiscencije u poluvodiču s izravnim energijskim procjepom nakon pobuđenja svjetlošću frekvencije ν_L . Elektroni i šupljini brzo se relaksiraju prema dnu svojih vrpce emisijom fonona prije nego se rekombiniraju uz emisiju fotona. b) Gustoća stanja i popunjenost nivoa za elektrone i šupljine nakon optičkog pobuđenja.

Elektroluminiscencija

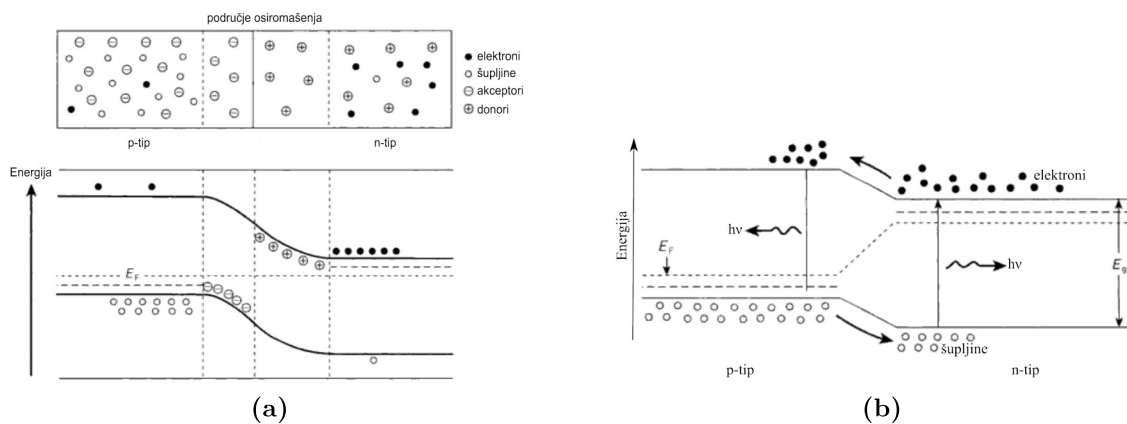
Elektroluminiscencija je luminiscencija kod koje do injekcije elektrona i šupljina u vrpce dolazi protokom električne struje kroz elektroluminiscentni materijal. Poluvodički elektroluminiscentni materijali sastoje se od p-n diode, s tankim optičko aktivnim područjem na p-n spoju. Dioda je propusno polarizirana, pa struja teče iz p-sloja u n-sloj, dok do luminiscencije dolazi u aktivnom području rekombinacijom elektrona iz n-sloja sa šupljinama u p-sloju (Slika 2.24).

Proces injekcije i rekombinacije elektrona i šupljina električnim putem shematski je prikazan dijagramom vrpce u elektroluminiscentnoj diodi (LED) na Slici 2.25. Slika 2.25 a) prikazuje dijagram vrpce u p-n diodi u termalnoj ravnoteži bez prednapona. U tom slučaju Fermijevi nivoi su jednaki u cijelom području diode, a na samom p-n

sloju formirano je područje osiromašenja u kojemu nema pokretnih nositelja naboja. Uspostavljanjem prednapona u propusnom smjeru dolazi do smanjenja širine područja osiromašenja i pomaka Fermijevih razina kako je prikazano na Slici 2.25 b). Na taj način u području p-n spoja nastaje regija u kojoj su prisutni elektroni i šupljine. Ukoliko poluvodič ima direktan energijski procjep dolazi do učinkovite rekombinacije elektrona i šupljina uz emisiju fotona energije bliske energiji procjeka. Rekombinirani elektroni i šupljine nadoknađuju se strujom iz vanjskog strujnog kruga.



Slika 2.24: a) Struktura slojeva i b) dijagram strujnog kruga poluvodičke elektroluminiscentne diode (LED)



Slika 2.25: Dijagrami vrpce elektroluminiscentne diode a) u termodinamičkoj ravnoteži pri naponu otvorenog kruga i b) propusno polarizirajućem prednaponu. Struktura se sastoji od p-n diode, horizontalne iscrtane linije prikazuju položaje Fermijevog nivoa u p i n područjima. Svjetlost se emitira u b) kada se elektroni iz n-regije radijativno rekombiniraju sa šuplinama iz p-regije na području p-n spoja.

Luminiscencija poroznog silicija

Silicij je poluvodič s indirektnim energijskim procjepom, pa je i fotoluminiscencija silicija vrlo slabe učinkovitosti. No, 1990. godine Canham [3] je demonstrirao učinkovitu fotoluminiscenciju poroznog silicija u vidljivom području na sobnoj temperaturi. Tipično, porozni silicij pokazuje do četiri reda veličine intenzivniju fotoluminiscenciju od kristalnog silicija. Prosječna opažena učinkovitost fotoluminiscencije poroznog silicija kreće se u rasponu od 1 - 5% dok je tipična učinkovitost fotoluminiscencije kristalnog silicija oko $10^{-4}\%$ (Slika 2.26). Ovo otkriće potaklo je veliki opseg istraživanja u području zbog potencijalnih prednosti koje bi donijela mogućnost proizvodnje luminiscentnih uređaja baziranih na siliciju. Mogućnost ugradnje stabilnog i učinkovitog luminiscentnog elementa izrađenog od poroznog silicija u mikroelektroničke krugove donijela bi značajne tehnološke i komercijalne primjene.

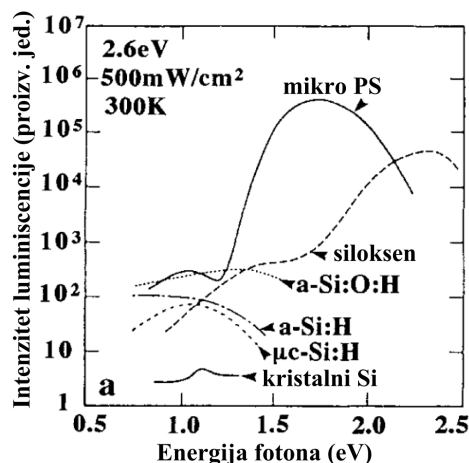
Fotoluminiscencija poroznog silicija opažena je na uzorcima silicija visoke poroznosti u širokom rasponu valnih duljina, od bliskog infracrvenog sve do bliskog ultraljubičastog područja. Luminiscencija u tako širokom spektralnom rasponu dolazi od malog broja individualnih vrpce luminiscencije različitog porijekla (Tablica 2.5).

S-vrpca

Ova vrpca je najznačajnija i najviše istraživana vrpca luminiscencije poroznog silicija. Obično pokazuje najintenzivniju luminiscenciju od ostalih vrpce, a posebno je zanimljiva jer može biti pobuđena i električnom injekcijom nositelja. Kada se govori o luminiscenciji poroznog silicija, najčešće se misli upravo na ovu vrpcu. Luminiscencija S-vrpce opaža se u uzorcima poroznog silicija visoke poroznosti, i zadržava se i nakon ograničene oksidacije poroznog sloja. Valnu duljinu maksimuma luminiscencije moguće je podesiti varijacijom uvjeta anodizacije. Pomak prema plavome opažen je

Spektralno područje	Valna duljina maksimuma (nm)	Naziv vrpce luminiscencije
Ultraljubičasto	~ 350	UV vrpca
Plavo-zeleno	~ 470	F vrpca
Plavo-crveno	400-800	S vrpca
Blisko infracrveno	1100-1500	IR vrpca

Tablica 2.5: Vrpce luminiscencije poroznog silicija



Slika 2.26: Spektar fotoluminiscencije raznih materijala baziranih na siliciju na sobnoj temperaturi (a-Si: amorfni silicij, μ c-Si: mikrokristalični silicij). Spektar mikroporoznog silicija pokazuje S-vrpcu luminiscencije.

s povećanjem gustoće struje anodizacije, smanjenjem koncentracije HF u elektrolitu i intenzivnim osvjetljavanjem uzorka tijekom anodizacije. Pomak valne duljine maksimuma i promjena intenziteta luminiscencije opaženi su i u prisustvu raznih tekućina i plinova. Vremena gašenja luminiscencije u S-vrpici na sobnoj temperaturi reda su nekoliko mikrosekundi, što je veliko vrijeme gašenja luminiscencije. Iz tog razloga ova vrpca je i dobila naziv S-vrpca (slow, spora vrpca).

Eksperimentalno je utvrđeno da luminiscencija u S-vrpici potječe od nanokristala silicija. Učinkovita luminiscencija S-vrpce opaža se tek u uzorcima visoke poroznosti, i ne ovisi o efektivnoj površini. Neučinkovita luminiscencija u nehomogenim uzorcima poroznog silicija niske poroznosti dolazi od mikroskopskih područja visoke poroznosti. Tako izolirani nanokristali silicija pripremljeni u koloidnoj suspenziji fragmenata poroznog silicija pokazuju učinkovitosti luminiscencije $\geq 88\%$ [17], pa je prosječna učinkovitost luminiscencije sloja poroznog silicija rezultat statističke raspodjele nanokristala visoke i niske učinkovitosti luminiscencije. Velika spektralna širina vrpce posljedica je nehomogenog proširenja, pa je i spektralni profil S-vrpce Gaussijanskog oblika.

Predložen je veliki broj mehanizama koji bi objasnili učinkovitu fotoluminiscenciju u materijalu s indirektnim energijskim procjepom. Najbolju eksperimentalnu potvrdu do sada dobili su modeli bazirani na učinku kvantnog zatočenja. Ovi modeli pretpostavljaju radijativnu rekombinaciju eksitona - vezanih parova elektrona i šupljine prostorno ograničenih u nanokristalima silicija. Eksitoni u kristalu silicija ne mogu se rekombinirati bez emisije ili apsorpcije fotona zbog očuvanja kristalnog momenta.

No, u nanokristalu nositelji naboja lokalizirani su unutar prostora zatočenja, što uslijed Heisenbergovog načela neodređenosti uzrokuje proširenje njihovih valnih funkcija u k -prostoru. Mogućnost preklapanja valnih funkcija elektrona i šupljine u k -prostoru stoga omogućava narušenje očuvanja kristalnog impulsa i povećava vjerojatnost rekombinacije bez emisije fonona, a samim time i učinkovitu luminiscenciju. Učinkovita luminiscencija nanokristala ovisna o veličini kristalita opažena je i kod drugih poluvodiča s indirektnim procjepom (SiC, GaP).

Uz kvazi-direktne radijativne prijelaze u indirektnom poluvodiču dozvoljene modelom kvantnog zatočenja, u uzorcima poroznog silicija opaženi su i indirektni radijativni prijelazi uz emisiju ili apsorpciju fonona [10, 17]. Ovo potvrđuje indirektni karakter energijskog procjepa u poroznom siliciju. Potvrđen je i utjecaj površinskih stanja, kristalnih defekata i amorfnih struktura u poroznom siliciju na luminiscenciju, tako da je vjerojatna koegzistencija više različitih mehanizama u procesu luminiscencije. No, samo modeli bazirani na učinku kvantnog zatočenja pokazuju konzistentnost sa svim dostupnim eksperimentalnim podacima [19].

Ostale vrpce

Plavo-zelena vrpca fotoluminiscencije poroznog silicija opažena je na valnim duljinama oko 470 nm. Karakterizira ju kratko nanosekundno vrijeme gašenja luminiscencije, pa se još naziva i F-vrpca (fast, brza). Ova vrpca opažena je samo u oksidiranim uzorcima poroznog silicija, i vjerojatan joj je uzrok kontaminacija ili defekti u silicijevom oksidu. Infracrvena luminiscencija opažena je u uzorcima koji su termički opušteni u visokom vakuumu. Porijeklo ovakve luminiscencije moglo bi biti vezano s velikom gustoćom visećih veza na površini poroznog silicija, no izravna korelacija još nije uspostavljena. Ultraljubičasta luminiscencija s kratkim vremenom gašenja opažena je pri pobuđenju oksidiranih uzoraka poroznog silicija Röntgenskim zrakama, i porijeklo joj je vjerojatno u oksidnom sloju, kao kod F-vrpce.

Elektroluminiscencija poroznog silicija

Procesi elektroluminiscencije i fotoluminiscencije razlikuju se samo u mehanizmu injekcije nositelja naboja u vrpce. Stoga je još od demonstracije učinkovite vidljive fotoluminiscencije poroznog silicija na sobnoj temperaturi postojala nada za ostvarivanje elektroluminiscencije slične razine učinkovitosti. Učinkovita elektroluminiscencija poroznog silicija otvorila bi mogućnost integriranja elektroničke i optoelektroničke funkcionalnosti na istom silicijskom čipu, kao i proizvodnju zaslona za prikaz slike jeftinom silicijskom poluvodičkom tehnologijom.

Prva demonstracija učinkovite elektroluminiscencije u poroznom siliciju koristila je tekući kontakt s poroznim slojem. Jedna od prednosti ovakve metode je ostvarivanje boljeg kontakta s poroznim slojem zbog prodiranja tekućine duboko u pore. Ovakva elektroluminiscencija nije tehnološki sukladna s proizvodnim procesima poluvodičke tehnologije. Zato je posebna pažnja posvećena ostvarivanju elektroluminiscencije korištenjem čvrstih kontakata.

Učinkovitosti elektroluminiscencije vrlo su male i kreću se u blizini 10^{-3} %. Veliki problem predstavlja nestabilnost elektroluminiscentnih struktura koje relativno brzo degradiraju i u stanju su davati elektroluminiscentni signal od nekoliko sekundi do nekoliko stotina sati, pa je ovo područje istraživanja još otvoreno.

2.8 Primjene poroznog silicija

Porozni silicij materijal je s velikim potencijalom za različite primjene. Neka potencijalna područja primjene zajedno sa svojstvima ključnima za primjenu dana su u Tablici 2.6. Potencijalna područja primjene uključuju mikroelektroničku, mikromehaničku, optičku i optoelektroničku primjenu, primjenu u senzorima i solarnim ćelijama. Veliki broj neuobičajenih svojstava, široki raspon u kojima je tim svojstvima materijala moguće upravljati i jednostavnost i ekonomičnost njegove pripreme otvaraju mogućnosti primjene u najrazličitijim područjima, od kojih će njih nekoliko biti ukratko opisano.

Mikroelektroničke primjene

Prva mikroelektronička primjena poroznog silicija bila je već 1969., kada je oksidirani porozni silicij uporabljen kao izolatorski sloj u proizvodnji integriranih krugova [20]. Ova tehnologija poznata je pod nazivom IPOS (Isolation by Porous Oxidised Silicon - izolacija oksidiranim poroznim silicijem). Sredinom 1970.-ih godina razvojem IPOS tehnologije porozni silicij uspješno je primijenjen u tehnološkom procesu proizvodnje SOI (Silicon-on-insulator, silicij na izolatoru) silicijskih pločica. Proces proizvodnje SOI pločica detaljno je opisan u referencama [5, 4].

Porozni silicij svestran je materijal, pa ni njegove mikroelektroničke primjene nisu ograničene na izolatorske primjene. Moguća je primjena slojeva poroznog silicija kao međusloja koji smanjuje mehaničku napetost u heteroepitaksijalnoj pripremi složenih poluvodičkih materijala, kao i pri depoziciji dijamantnih slojeva. Zbog velike efektivne površine sloj poroznog silicija ima 20-50 puta veću difuzivnost nečistoća od kristalnog silicija jer površinska difuzivnost u siliciju nadmašuje volumnu. Ovo svojstvo može biti iskorišteno za formiranje vrlo debelih dopiranih slojeva. Pore u siliciju služe i kao zamke za mobilne točkaste kristalne defekte i nečistoće, što je uspješno iskorišteno za poboljšanje kvalitete poluvodičkih materijala [20].

Trenutna tehnološka primjena ograničena je na izolatorske primjene u poluvodičkoj industriji, ali postoji veliki potencijal i za ostale navedene moguće primjene.

područje primjene	uloga poroznog silicija	ključno svojstvo
optoelektronika	LED valovod emiter poljem optička memorija	učinkovita elektroluminiscencija podesivost indeksa loma emisija vrućih nositelja nelinearna optička svojstva
mikro-optika	Fabry-Perot filter strukture s fotonskim procjepom	modulacija indeksa loma pravilna matrica mikropora
pretvorba energije	antirefleksijski premazi solarne ćelije	niski indeks loma podesivost energijskog procjepa
praćenje stanja okoliša	detekcija plinova	osjetljivost na adsorbirane molekule plinova
mikroelektronika	mikro-kondenzator izolatorski sloj materijal niske dielektrične konstante proizvodnja SOI pločica	visoka specifična površina visoka otpornost visoka poroznost visoka selektivnost jetkanja
mikro-elektromehanički uređaji (MEMS)	debeli zaštitni sloj	visoka upravljivost svojstvima materijala parametrima anodizacije
biotehnologija i medicina	nositelj lijekova biosenzori	podesiva kemijska reaktivnost, biorazgradivost imobilizacija enzima

Tablica 2.6: Potencijalna područja primjene poroznog silicija [17]

Optičke primjene

Glavne optičke primjene poroznog silicija leže u mogućnosti finog i kontinuiranog podešavanja njegovog indeksa loma. Variranjem struje anodizacije u režimu proizvodnje mikroporoznog silicija moguće je proizvesti strukture s velikim brojem slojeva precizne debljine i indeksa loma. Na ovaj način proizvedeni su interferencijski Fabry-Perot filteri i Braggovi reflektori, kao i njihove kombinacije. Mogućnost kontinuirane varijacije indeksa loma po dubini uzorka poroznog silicija otvara i mogućnost proizvodnje visokokvalitetnih rugatnih filtera [21].

Optoelektroničke primjene

Optoelektronika je grana znanosti i tehnologije koja kombinira optiku i elektroniku. Cilj integrirane optoelektronike je stvaranje optoelektroničkih analoga elektronskim integriranim krugovima. Tri su glavne komponente svakog optoelektroničkog sustava - emiter svjetlosti (npr. LED), fotodetektor i optički valovod. Demonstrirana je mogućnost izrade sve tri komponente na bazi poroznog silicija. Poteškoće u primjeni su slaba učinkovitost, brzina i stabilnost elektroluminiscentnih dioda od poroznog silicija, kao i mogućnost skaliranja dimenzija emitera i detektora svjetlosti od poroznog silicija na sub-mikronske dimenzije. Područja budućeg razvoja leže u nelinearnim i elektro-optičkim učincima u poroznom siliciju u smislu primjene u razvoju optičkih pojačala, filtera i modulatora [22]

Primjene u senzorima

Visoka efektivna površina poroznog silicija i uskladivost materijala s konvencionalnom mikroelektronikom baziranom na siliciju omogućavaju široki spektar senzorskih primjena. Vodljivost i električni kapacitet slojeva poroznog silicija pokazuju drastične promjene adsorpcijom molekula na njegovu površinu. Opažena je osjetljivost na vodu, amonijak i različite organske spojeve, i postignuto je razlikovanje molekula. Opažena je i jaka reverzibilna i ireverzibilna ovisnost intenziteta i spektralne raspodjele fotoluminiscencije poroznog silicija o adsorbiranim molekulama. Kombinacijom mjerenja električnih i optičkih karakteristika poroznog silicija u različitim kemijskim okolinama moguće je proizvesti učinkovite kemijske i biosenzore. Glavni nedostatak poroznog

silicija u senzorskim primjenama je njegova nestabilnost u zraku i vodenom okruženju.

Biomedicinske primjene

Porozni silicij ima potencijalno vrlo velike medicinske primjene, među ostalim kao bioaktivan materijal, nosač aktivnih supstanci, biomarker i u senzorskim primjenama. Istraživanja su pokazala da je porozni silicij bioaktivan materijal koji potiče vezanje s mineraliziranim tkivom. Visoka efektivna površina poroznog silicija mogla bi se iskoristiti u razvoju “biočipova” koji bi se bili u stanju vezati s koštanim ili čak i mekim tkivom. Nije utvrđena toksičnost poroznog silicija, no ustanovljeno je da se mikroporozni silicij u ljudskom tijelu sporo razgrađuje u netoksičnu silicijsku kiselinu koja je i inače u malim količinama prisutna u ljudskom organizmu. Naizgled, porozni silicij ima enorman potencijal u biomedicinskim primjenama, možda i najveći od svih mogućih primjena. Ovu tvrdnju dodatno pojačava činjenica da je najcitiraniji istraživač u području poroznog silicija, L. Canham trenutno glavni istraživač privatne tvrtke koja se bavi biomedicinskim primjenama poroznog silicija.

3. Priprema uzoraka

Najčešći način pripreme poroznog silicija je anodizacijom pločica monokristalnog silicija. No, porozni silicij moguće je pripremiti i na podlogama polikristalnog silicija. Pretragom online baza izvornih časopisa pronađeno je stotinjak izvornih članaka na engleskom jeziku koji u naslovu imaju riječ “porous” i bar jedan od engleskih naziva za polikristalni silicij ("polycrystalline silicon", "polycrystalline Si", "poly-Si", "poly silicon", "polysilicon"), dok je ukupan broj članaka koji u naslovu imaju riječi “porous silicon” oko deset tisuća .

Udio radova o poroznom polikristalnom siliciju od oko jedan posto od ukupnog broja radova o poroznom siliciju indikator je slabije istraženog područja. U takvoj znanstvenoj niši svako novo istraživanje može biti dragocjeno. Istraživačka grupa u kojoj sam izrađivao diplomski rad već se bavila pripremom poroznog silicija [18], a u mogućnosti su proizvesti i filmove dopiranog polikristalnog silicija [23]. Stoga je priprema poroznog polikristalnog silicija bio logičan sljedeći korak u istraživanjima, dio kojih je prikazan u ovome diplomskom radu.

Ovo poglavlje opisuje eksperimentalni dio rada u okviru kojega su pripremljeni uzorci poroznog polikristalnog silicija. Eksperiment se odvijao u tri odvojena koraka. U prvom koraku pripremljene su podloge za anodizaciju depozicijom sloja p-dopiranog polikristalnog silicija LPCVD metodom na podloge kristalnog silicija n-tipa. Sljedeći korak obuhvaća pripremu uzoraka poroznog polikristalnog silicija elektrokemijskom anodizacijom za različite parametre anodizacije. Na kraju je izvršena strukturna i optička karakterizacija dobivenih uzoraka pretražnom elektronskom mikroskopijom, Ramanovom spektroskopijom i mjerenjem spektra fotoluminiscencije, koja je opisana u sljedećem poglavlju.

3.1 Priprema podloga polikristalnog silicija

3.1.1 Supstrati za depoziciju slojeva polikristalnog silicija

Kao supstrati za depoziciju polikristalnog silicija korištene su komercijalno dobavljive pločice monokristalnog silicija (111) kristalne orijentacije na kojima je epitaksijalnim rastom nanešen sloj n-dopiranog silicija debljine 4.2 - 5.3 μm i otpornosti 0.8-1.0 Ωcm . Proizvođačka specifikacija pločica dana je u Tablici 3.1.

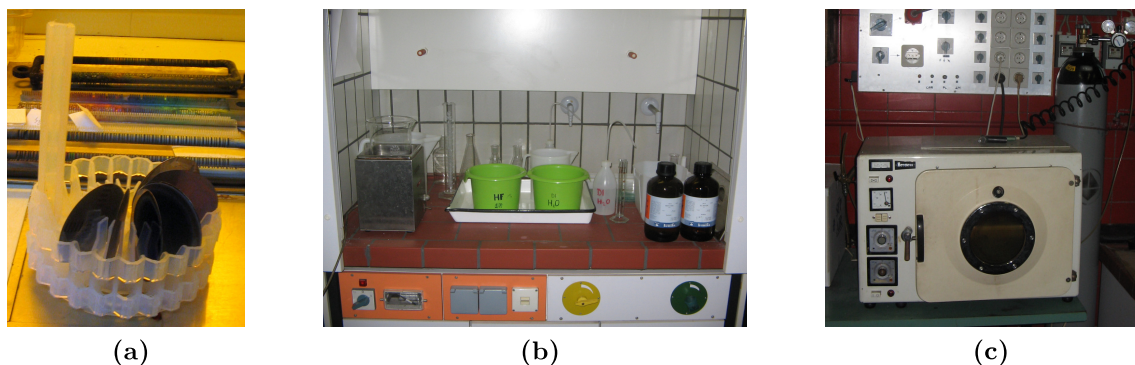
Proizvođač	Wacker Chemie A.G.
Tip	1-1-1, $\phi = 50.8 \text{ mm}$ (2 inča)
Supstrat	Si - Sb dopiran, debljina 280 μm , $\rho = 0.015 \Omega\text{cm}$
1. sloj	EPI Si - P dopiran, debljina 4.2-5.3 μm , $\rho = 0.8-1.0 \Omega\text{cm}$

Tablica 3.1: Proizvođačka specifikacija silicijskih pločica koje su služile kao supstrati za rast polikristalnog silicija

Čišćenje supstrata

Prije svake depozicije nužno je očistiti silicijske pločice od površinskih nečistoća. Tehnološki procesi u poluvodičkoj industriji izrazito su osjetljivi na prisustvo nečistoća, pa je prije visokotemperaturnih procesa nužno temeljito čišćenje agresivnim kemikalijama. No, kod proizvodnje slojeva polikristalnog silicija kao podloge za anodizaciju nije nužna apsolutna čistoća, pogotovo zato što se depozicija obavlja na tvornički već očišćenim pločicama. Stoga je proces čišćenja znatno pojednostavljen, i sastoji se od sljedećih koraka:

1. *Čišćenje otapalima:* sastoji se od 15 minutnog uranjanja uzoraka u kupku zagrijanog 99.5% acetona. Uzorci se nalaze na teflonskom nosaču koji se uranja u čašu od borosilikatnog stakla ispunjenu acetonom, a sve skupa se uranja u ultrazvučnu kadu s vodenom kupkom zagrijanom na 55°C. Nakon 15 minuta nosač s uzorcima vadi se iz acetonske ultrazvučne kupke i ispire nekoliko minuta u kupki s deioniziranom vodom na sobnoj temperaturi. Nakon ovih koraka na površini uzorka može ostati još nešto acetona, pa se nosač s uzorcima još pet minuta ispire u 99.5% metanolu na sobnoj temperaturi. Zadnji korak je temeljito ispiranje u kupki s deioniziranom vodom u trajanju od pet minuta.



Slika 3.1: a) podloge u teflonskom nosaču, b) postaja za čišćenje i c) sušenje uzoraka

2. *Umakanje u HF*: nosač s uzorcima se u trajanju od tri minute potapa u kupku koja sadrži 1% otopinu fluorovodične kiseline. Ovim korakom uklanja se tanki sloj silicijevog oksida koji se na silicijskim pločicama formira stajanjem u zraku. Površina silicijeva oksida je hidrofilna, dok čista površina silicija ima hidrofoban karakter. Ova promjena u hidrofilnosti lako se opaža golim okom - pločice čistog silicija bez oksidnog sloja teže se moče, i kapljice vode na njima imaju veći kontaktni kut s podlogom nego na oksidiranom siliciju. Ovaj korak završava kratkotrajnim ispiranjem u kupki deionirizirane vode (30 sekundi do minuta), jer tijekom dužeg stajanje u vodi čista površina silicija lako može oksidirati.
3. *Sušenje*: preostale kapljice vode s uzoraka uklone se ispuhivanjem pod mlazom komprimiranog dušika (tzv. "N₂ gun"), nakon čega se nosač s uzorcima prenosi u vakuumsku pećicu za sušenje gdje se pod smanjenim tlakom suše 15 minuta na temperaturi od 100 °C.

Čišćenje uzoraka vrši se u digestoru, a sušenje na stanici za sušenje (Slika 3.1). Na ovaj način pripremljeni uzorci moraju se upotrijebiti odmah, jer se na hidrofobnu površinu čistog silicija lako lijepe čestice prašine i nečistoća. Dužim stajanjem na zraku formirao bi se tanki sloj oksida na površini.

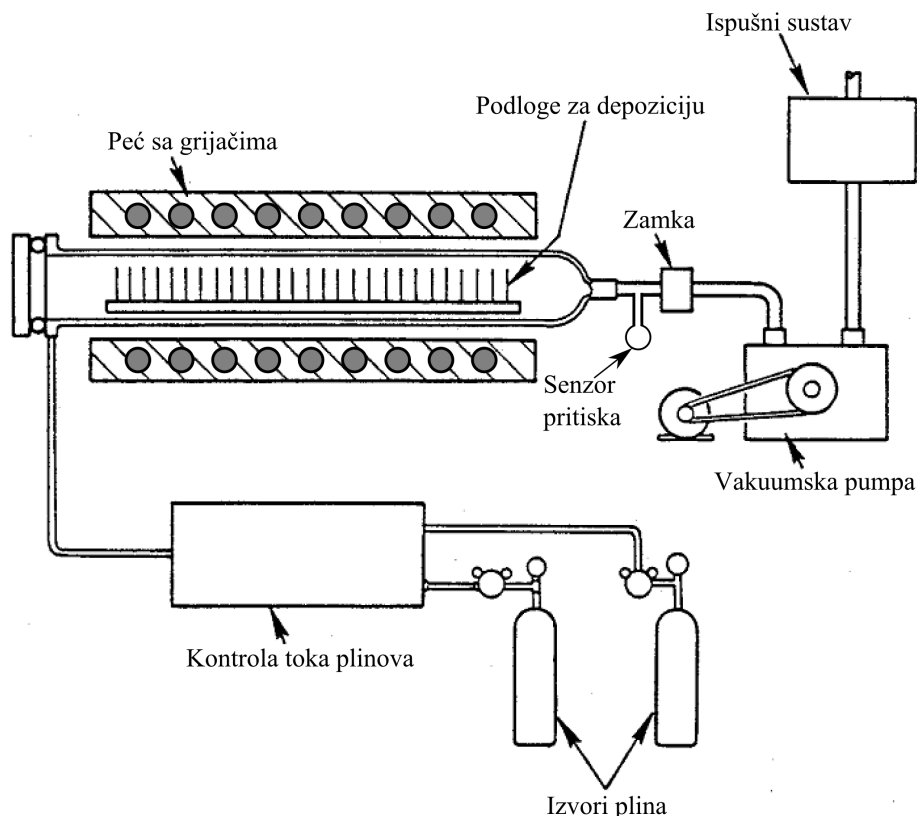
3.1.2 Deponiranje polikristalnog silicija LPCVD metodom

Kratki uvod u LPCVD metodu depozicije

Depozicija je postupak pri kojemu se materijal fizički polaže ili deponira na površinu podloge. Većina tankih slojeva u poluvodičkoj industriji deponira se CVD metodama (Chemical Vapor Deposition - kemijska depozicija iz parne faze). Pri depoziciji u CVD reaktorima dolazni plinovi kemijski reagiraju i daju produkt koji biva deponiran na depozicijsku podlogu. CVD metode razlikuju se prema načinu na koji se inicira kemijska reakcija među plinovitim reaktantima, i po uvjetima pod kojima se proces odvija. Kemijske reakcije mogu biti aktivirane termički, plazmom ili svjetlošću i mogu se odvijati pri različitim tlakovima i temperaturama plinova. Izvori plinova koji ulaze u kemijske reakcije mogu biti čisti plinovi iz boca s komprimiranim plinom, isparavanja lako hlapljivih tvari ili nusprodukti neke druge kemijske reakcije. Prednosti CVD procesa su velike brzine depozicije, veliki spektar ostvarivih reakcija, jednostavna zamjena reaktanata, mala oštećenja depozicijske površine i dobra homogenost i reproducibilnost deponiranog sloja. Nedostaci su relativno visoka temperatura kod nekih procesa, često vrlo otrovni i korozivni reaktanti i moguća kontaminacija deponiranog sloja nusproduktima reakcije.

Depozicija tankih filmova polikristalnog silicija za potrebe ovoga diplomskog rada obavljena je LPCVD metodom (Low Pressure Chemical Vapor Deposition - kemijska depozicija iz parne faze pri sniženom tlaku). Glavna karakteristika LPCVD procesa je odvijanje svih kemijskih reakcija pri sniženom tlaku u odnosu na atmosferski, za razliku od APCVD procesa (Atmospheric Pressure CVD - kemijska depozicija iz parne faze pri atmosferskom tlaku).

Slika 3.2 daje shematski prikaz korištenog LPCVD uređaja - horizontalnog reaktora s vrućim stijenkama za kemijsku depoziciju pri sniženom tlaku. Ovaj tip reaktora koristi se za depoziciju slojeva amornog silicija, polikristalnog silicija, silicijevog dioksida i silicijeva nitrda. Reaktor se sastoji od oko dva metra duge kvarcne cijevi cijelom dužinom grijane trozonskim otpornim grijačima. Ovakvim grijačima može se uspostaviti uniformna temperatura ili gradijent temperature duž reaktora, uz preciznost od desetinke stupnja Celzija i izvrsnu vremensku stabilnost temperature. Plinovi se preko kontrolne kutije s računalno kontroliranim pneumatskim ventilima uvode na jednom kraju cijevi i vakuumskom pumpom ispumpavaju na drugom. Tijekom depozicije



Slika 3.2: Shematski prikaz korištenog LPCVD uređaja

moгуće je u reaktor kontrolirano upuštati razne plinove. Na taj način moguće je sukcesivno deponirati različite slojeve ili provoditi *in-situ* dopiranje slojeva. Izlazni plinovi su često otrovni, zapaljivi ili korozivni pa se prije ispuštanja u odsisni sustav i vanjsku atmosferu propuštaju kroz neutralizacijsku komoru.

Dinamički tlak plinova u cijevi tijekom depozicije kreće se u rasponu od 10-300 Pa, a temperature od 300 do 900°C. U reaktor je moguće postaviti veliki broj podloga (~ 100), koje se međusobno razmaknute nekoliko milimetara postavljaju u kvarcnu ladu. U ovakvoj konfiguraciji površina podloga okomita je na konvekcijski tok plina, što zajedno s velikim srednjim slobodnim putem molekula na sniženom tlaku omogućava difuzijski transport molekula plina iz glavnog toka plina do površine podloga, gdje se događaju termički aktivirane reakcije. Ovo osigurava izvrsnu uniformnost sloja ($\pm 5\%$ varijacije debljine duž površine podloge). Kod APCVD reaktora na atmosferskom tlaku transport plina do podloge je konvekcijski, što uzrokuje znatno veće varijacije u kvaliteti i uniformnosti debljine deponiranih slojeva ($\geq \pm 10\%$).

Polikristalni silicij u LPCVD reaktoru dobiva se termalnom dekompozicijom ili

pirolizom plina silana (jednadžba 3.1), u temperaturnom rasponu od 580°C – 900°C:



Ovom reakcijom na svim zagrijanim površinama u reaktoru dolazi do depozicije silicija. Ovisno o temperaturi depozicije deponirani silicij pokazuje različita stanja uređenja. Na nižim temperaturama deponirani sloj je amorfni, a u temperaturnom rasponu od 580 °C – 620 °C deponirani film doživljava fazni prijelaz iz amorfne u (poli)kristalnu fazu, s različitim veličinama kristalnih zrna. Svojstva na taj način dobivenog polikristalnog silicija na značajan način ovise o parametrima procesa, osobito o temperaturi. Tako brzina rasta sloja i prosječna veličina kristalnih zrna rastu s povećanjem temperature. U LPCVD procesima brzina rasta sloja polikristalnog silicija je konstantna ako se svi ostali parametri drže konstantnima, tj. debljina sloja je proporcionalna vremenu depozicije.

P-dopiranje polikristalnog silicija

Za proizvodnju poroznog silicija elektrokemijskom anodizacijom nužno je postojanje šupljina u jetkanom sloju. Polikristalni silicij proizveden pirolizom silana u LPCVD reaktoru čisti je silicij intrinzičnog tipa s malom koncentracijom slobodnih nositelja naboja obje vrste (oko $1.5 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-3}$ na sobnoj temperaturi), pa je u uzorcima na neki način nužno osigurati veću koncentraciju šupljina. Šupljine u podlozi mogu biti proizvedene intenzivnim osvjetljivanjem uzorka tijekom anodizacije ili mogu biti već ugrađene u podlogu dopiranjem primjesama, što je pristup korišten kod depozicije slojeva za potrebe ovog diplomskog rada.

Dopiranje borom obavljeno je tijekom depozicije polikristalnog silicija *in-situ* postupkom [24, 25], na način da je najprije deponirana jedna polovica željene debljine sloja nakon čega je u reaktor doveden fiksni volumen radnog plina za dopiranje - bor(III)-klorida (BCl_3). Borov(III)-klorid u LPCVD reaktoru termalnom dekompozicijom se raspada na bor i elementarni klor:





(a)



(b)

Slika 3.3: a) podloge u kvarcnoj ladici, spremne za depoziciju i b) čista postaja s laminarnim tokom zraka

Bor biva deponiran na površini uzorka, dok plinoviti klor biva vakuumskom pumpom evakuiran iz reaktora .

Nakon depozicije bora nastavlja se drugi dio depozicije polikristalnog silicija. Ovim postupkom bor biva deponiran u vrlo tankom sloju na polovici debljine uzorka, pa se ovakav način dopiranja naziva delta-dopiranjem.

Da bi se postigla ravnomjerna raspodjela atoma bora u cijelom volumenu sloja uzorci se nakon depozicije podvrgavaju dugotrajnom termičkom opuštanju (*aniliranju*) na visokoj temperaturi, pri čemu atomi bora termički difundiraju u ostatak sloja i bivaju električno aktivirani kao dopanti.

Eksperimentalni postupak depozicije

Depozicija je obavljena na prethodno pripremljenim podlogama opisanima u odjeljku 3.1.1. Lebdeće čestice u atmosferi laboratorija mogu lako zagaditi površinu podloga, pa se sve manipulacije čistim podlogama obavljaju na “čistoj postaji” s laminarnim tokom zraka (Slika 3.3b) . Čista postaja je s prednje strane otvorena komora s čijeg stropa se kroz visoko učinkovite filtere čestica u zraku (HEPA) propušta laminarni tok zraka pročišćenog od sitnih čestica. Čista postaja je zbog forsiranog toka zraka u malom nadtlaku u odnosu na okolinu, tako da prljavi zrak iz okoline ne prodire u postaju.

U kvarcnu ladicu (Slika 3.3a) postavljeno je deset podloga, označenih redom N1-N10. Podloga N1 postavljena je najbliže dijelu reaktora na kojemu ulaze plinovi, a nakon nje su redom postavljene ostale podloge. Prije prve podloge postavljena je tzv. “slijepa podloga” čija je zadaća zaštita ostalih podloga od konvekcijske struje ulaznog

plina. Na taj način osigurava se difuzijski transport molekula plina prema površini ostalih podloga. Jedna slijepa podloga postavljena je i nakon zadnje podloge.

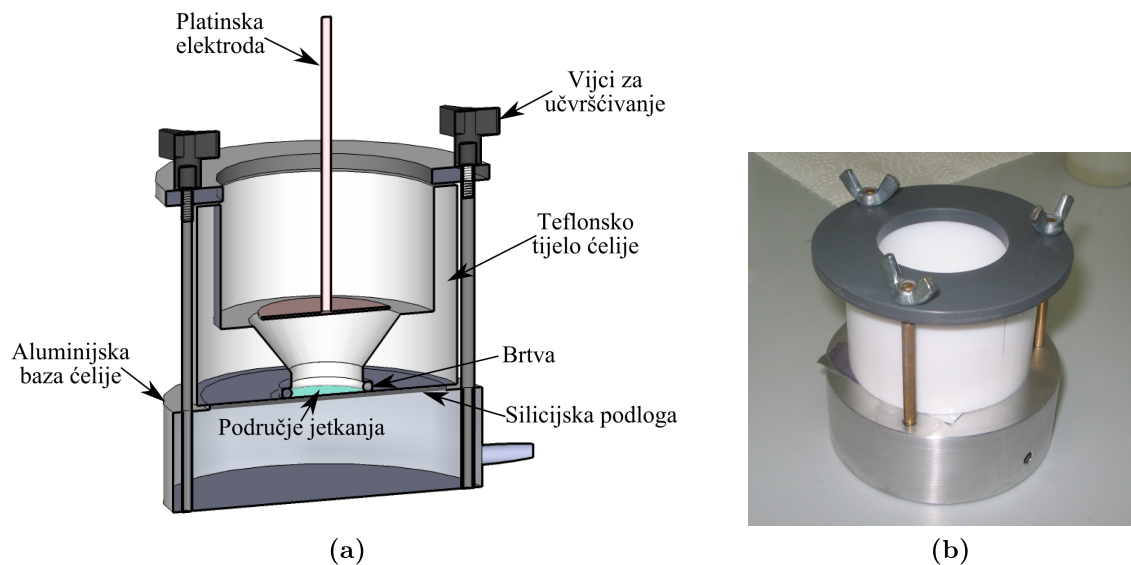
Pregledni prikaz postupaka i parametara pri depoziciji p-dopiranog polikristalnog silicija prikazan je Tablicom 3.2. Kvarcna ladica postavljena je u reaktor zagrijan na temperaturu od 680 °C. Reaktor je potom zatvoren i evakuiran rotacionom vakuumskom pumpom. Nakon uspostave ravnotežnog tlaka reda veličine 1 Pa započeta je depozicija polikristalnog silicija. U reaktor je pušten radni plin, koji se sastoji od 26% reaktivnog plina silana i 74% pasivnog plina nosioca argona. Izlazni tlak plina na plinskoj boci tijekom depozicije bio je 3.75 bar (375 kPa) prema vakuumu. Plin je do ulaza u reaktor doveden kapilarom koja pri navedenom tlaku ima protočnost od 300 cm³/min. Izmjereni radni tlak u reaktoru tijekom depozicije bio je 50 Pa. Depozicija je trajala 100 minuta, nakon čega je zaustavljen dotok radnog plina.

Nakon uspostavljenog ravnotežnog tlaka reda veličine 1 Pa u reaktor je pušteno ~20 cm³ bor(III)-klorida u plinovitom stanju. Radni tlak u reaktoru u trenutku puštanja plina poraste na ~ 20 Pa, i u roku od 90 s vrati se na ravnotežnu vrijednost od oko 1 Pa. Sustav je evakuiran još deset minuta, nakon čega je u trajanju od još 100 minuta nastavljena depozicija polikristalnog silicija pod već spomenutim uvjetima. Na kraju depozicije prekinut je dotok radnog plina i reaktor je isplahnut dušikom i argonom, da bi se eliminirali tragovi silana u reaktoru. Silan je opasan i otrovan plin, koji u kontaktu s kisikom iz zraka spontano izgara, a može izazvati i eksploziju.

Nakon depozicije uzorci su ohlađeni i premješteni iz LPCVD reaktora u difuzijsku peć, gdje su termički opušteni u inertnoj atmosferi dušika na temperaturi od 1050 °C u trajanju od 30 minuta. Difuzijska peć konstrukcijski je gotovo istovjetna LPCVD sustavu, osim što funkcionira na atmosferskom tlaku, bez vakuumske sustava.

	Proces	Trajanje (min)	Radni plin	T (°C)	Radni tlak (Pa)
0	Evakuiranje sustava	10	-	680	<1
1	LPCVD poly-Si	100	26% SiH ₄ , 74% Ar	680	50
2	Evakuiranje sustava	10	-	680	<1
3	LPCVD in-situ δ -dopiranje borom	10	BCl ₃	680	20 $\rightarrow$ $\sim$ 1
4	Evakuiranje sustava	10	-	680	<1
5	LPCVD poly-Si	100	26% SiH ₄ , 74% Ar	680	50
6	Evakuiranje sustava	10	-	680	<1
7	Ispiranje sustava	30	N ₂ , Ar	680	$\sim$ atm. $\rightarrow$ 1
-	Prebacivanje uzoraka u difuzijsku peć	-	-	-	-
8	Termičko opuštanje u difuzijskoj peći	30	N ₂	1050	atm.

Tablica 3.2: Pregledni prikaz postupaka i parametara procesa kod pripreme uzoraka p-dopiranog polikristalnog silicija



Slika 3.4: a) Trodimenzionalni model dizajna ćelije za elektrokemijsku anodizaciju i b) fotografija izrađene ćelije

3.2 Priprema poroznog silicija

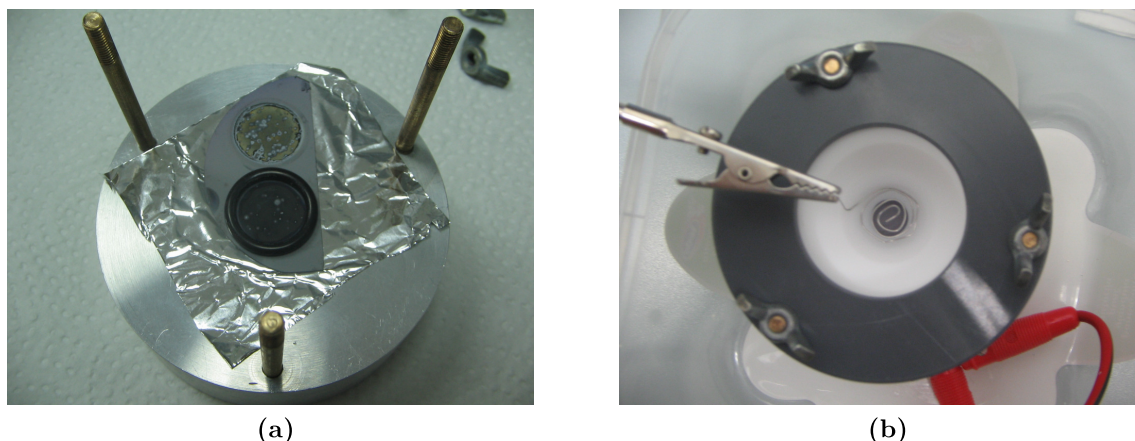
Porozni silicij pripreman je elektrokemijskom anodizacijom na podlogama s deponiranim slojem p-dopiranog polikristalnog silicija. Eksperimenti su izvođeni u suradnji sa znanstvenim osobljem Katedre za fiziku i biofiziku Medicinskog fakulteta u Zagrebu, koji su za izvođenje eksperimenta velikodušno na raspolaganje stavili svoje vrijeme, stručnost i iskustvo, te omogućili korištenje kemijskog digestora, kemijskog pribora, kemikalija i strujnih izvora za izvođenje eksperimenta.

3.2.1 Eksperimentalni postav

Ćelija za elektrokemijsko jetkanje

U skladu s parametrima eksperimenta dizajnirana je i u radionici Instituta Ruđer Bošković izrađena ćelija za anodizaciju (Slika 3.4). Na osnovi prijašnjih pozitivnih iskustava u pripremi poroznog silicija za osnovu dizajna izabrana je vertikalna ćelija za O-brtvom. Pokazalo se da ovakav tip ćelije daje optimalan omjer između jednostavnosti izrade i korištenja, i kvalitete pripremljenih slojeva poroznog silicija [10].

Ćelija se sastoji od dva dijela - tijela i baze ćelije. Tijelo ćelije dio je koji je u izravnom kontaktu s agresivnim elektrolitom na bazi fluorovodične kiseline, pa mora biti izrađeno od materijala otpornog na djelovanje HF. Uz to, tijelo ćelije mora biti električni izolator. Stoga je uz pomoć tokarskog stroja izrađeno od teflonske (PTFE)



Slika 3.5: a) Baza anodizacijske ćelije fotografirana nakon jetkanja. Na slici je vidljiva O-brtva i b) pogled odozgor na anodizacijsku ćeliju sa spojenom platinskom elektrodom.

šipke. Teflon je električni izolator koji pokazuje izvrsnu otpornost na djelovanje fluorovodične kiseline, i standardni je materijal u poluvodičkoj industriji pri obradi HF-om. Tijelo ćelije dizajnirano je s utorom za O-brtvu na dnu. Brtva osigurava nepropusnost ćelije i mora biti otporna na djelovanje kiselina. Dimenzije brtve određuju površinu silicijske elektrode izložene jetkanju.

Baza ćelije služi kao podloga na koju se postavlja silicijska pločica koje će biti jetkana i vijcima učvršćuje tijelo ćelije, i nije u izravnom kontaktu s elektrolitom. U našem dizajnu baza služi i električnom kontaktu sa stražnjim dijelom silicijske podloge. Radi boljeg prijanjanja i električnog kontakta između baze ćelije i silicijske pločice postavlja se nekoliko slojeva aluminijske folije (Slika 3.5a). Zbog jednostavnosti obrade i dovoljno dobre električne vodljivosti baza je izrađena od aluminijske folije. Na bazi je izveden i priključak na kojega se spaja električni vodič tzv. banana-utikačem. Za potrebe učvršćivanja tijela i baze ćelije vijcima i leptir-maticama na vrhu ćelije izveden je poklopac od tvrdog polietilena s otvorom za platinsku elektrodu. Platinska elektroda izrađena je od u spiralu svijene platinske žice. Dimenzije spirale nešto su veće od dimenzija površine izložene jetkanju, što je nužan uvjet za postizanje što homogenijeg toka električne struje kroz elektrolit do površine silicijske elektrode (Slika 3.5b).

Dimenzije ćelije odabrane su tako da se optimalno iskoristi površina silicijskih podloga. U prethodnim radovima [18] korištena je ćelija u kojoj je jetkanju izložena gotovo čitava površina silicijske pločice, pa je od jedne silicijske pločice njome moguće proizvesti samo jedan uzorak poroznog silicija. Prilikom jetkanja ovakva ćelija zahtjeva jake strujne izvore zbog velike efektivne površine jetkanja. Dimenzije nove

ćelije odabrane su tako da se na jednoj silicijskoj pločici mogu izvršiti četiri jetkanja, što predstavlja značajnu uštedu silicijskih podloga. Unutarnji promjer O-brtve koji definira površinu izloženu jetkanju je 1,5 cm, što odgovara površini jetkanja od 1,77 cm². Površina izložena jetkanju kod ranije korištene ćelije bila je približno sedam puta veća, pa se za iste parametre anodizacije u novoj ćeliji jetkanje može odvijati sedam puta slabijom strujom.

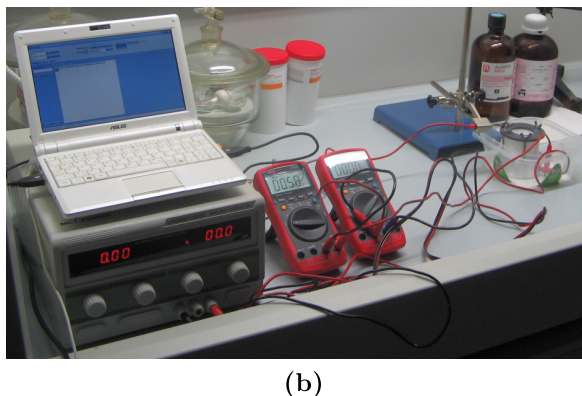
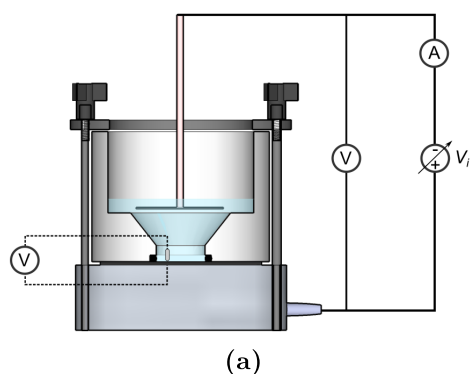
Elektrolit

Tijekom planiranja eksperimenta odlučeno je sastav elektrolita držati konstantnim kod pripreme svih uzoraka. Korišten je elektrolit na bazi fluorovodične kiseline razrijeđene etanolom. Najvažniji parametar sastava elektrolita je koncentracija fluorovodične kiseline. Radi utvrđivanja optimalne koncentracije HF izvedeno je nekoliko probnih jetkanja pri različitim razrjeđenjima HF. Utvrđeno je da je pri većim koncentracijama (10-20% HF) proces preagresivan i rezultira vrlo nehomogenim uzorcima, dok se pri ekstremno niskim koncentracijama (1% HF) ne opažaju značajne promjene na uzorku. Pri koncentracijama HF u elektrolitu od $\approx 5\%$ postignut je optimalan omjer brzine procesa i uniformnosti površine izjetkanih uzoraka.

Za potrebe eksperimenata pripremljeno je 50 mL elektrolita, što je dovoljno za anodizaciju petnaestak uzoraka. Elektrolit je pripremljen miješanjem 6,5 mL 40% vodene otopine HF i 43,5 mL 98% etanola.

	Volumen	Volumni udio
HF	2,6 mL	5,2%
Etanol	42,63 mL	85,26%
Voda	4,77 mL	9,53%
Ukupno	50 mL	100%

Tablica 3.3: Apsolutni sastav elektrolita korištenog u pripremi uzoraka



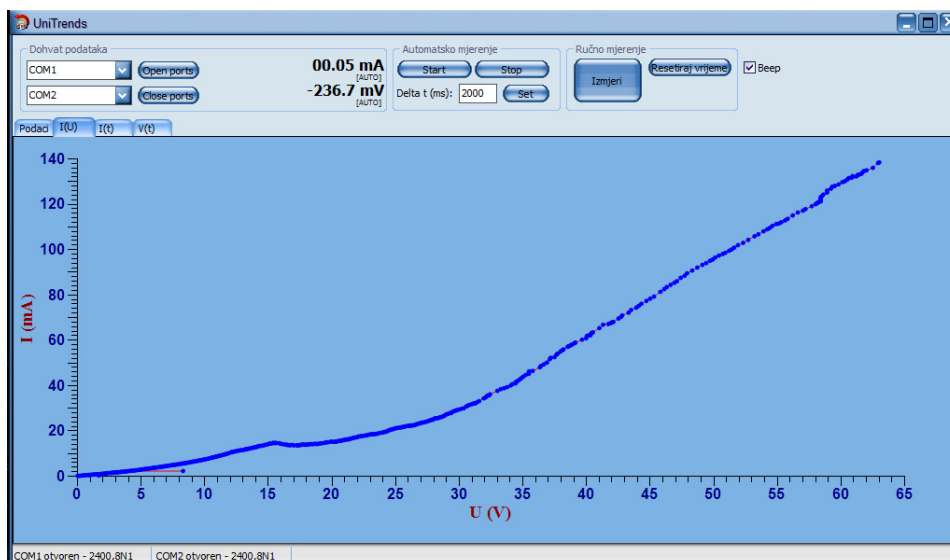
Slika 3.6: a) Shema strujnog kruga za anodizaciju. Čelija je spojena u anodnom režimu na podesivi izvor istosmjernog napona V_i . Struja u krugu mjeri se ampermetrom, a napon na ćeliji voltmetrom. Iscrtanim linijama prikazan je način mjerenja potencijala radne elektrode korištenjem referentne elektrode. U eksperimentu nije korištena referentna elektroda. b) Fotografija eksperimentalnog postava korištenog pri anodizaciji uzoraka. Iznosi struje i napona mjereni digitalnim mjernim instrumentima očitavaju se i bilježe računalom. Ispod računala nalazi se ručno kontrolirani naponski izvor.

Strujni izvor, kontrola i mjerenje električnih veličina

Tok električne struje kroz strujni krug za anodizaciju (Slika 3.6a) osiguran je podesivim ručno upravljanim naponskim izvorom. Izvor se za potrebe elektrokemijskog jetkanja na ćeliju spaja u anodnom režimu (tada je radna silicijska elektroda anoda, tj. spojena je na pozitivan pol izvora). Struja u strujnom krugu i napon na anodizacijskoj ćeliji mjereni su digitalnim multimetrima s mogućnošću računalnog očitavanja (model *UT60E* proizvođača *Uni-Trend*). Konstantna struja pri anodizacije postiže se ručnom regulacijom napona na izvoru tijekom anodizacije.

Važno je napomenuti da je pri elektrokemijskim mjerenjima uobičajeno potencijal radne elektrode mjeriti korištenjem referentne elektrode. Referentna elektroda postavlja se u elektrolit neposredno iznad površine radne elektrode, i mjeri se razlika potencijala između referentne elektrode i stražnjeg dijela radne elektrode (Slika 3.6a; iscrtanom linijom prikazan je način mjerenja potencijala radne elektrode korištenjem referentne elektrode). Na ovaj način mjeri se razlika potencijala (tj. pad napona) između elektrolita i stražnje strane elektrode, dok su u pad napona na terminalima ćelije uključeni i ostali uzroci razlike potencijala, poput kontaktnog potencijala između silicijske radne elektrode i aluminijske baze ćelije i pada napona u elektrolitu.

Referentna elektroda je elektroda s poznatim i dobro definiranim elektrodnom potencijalom. Stabilnost elektrodnog potencijala ostvaruje se korištenjem redoks sustava uz konstantne koncentracije sudionika reakcije. Neke od korištenih referentnih elek-



Slika 3.7: Prikaz izgleda aplikacije za električna mjerenja tijekom mjerenja I - V karakteristike ćelije za anodizaciju

troda su standardna vodikova elektroda, elektroda sa zasićenim živinim kloridom i elektroda sa srebrovim kloridom. Na žalost, tijekom izvođenja eksperimenata nismo imali na raspolaganju referentnu elektrodu, pa je napon mjeren na terminalima ćelije. Tako izmjereni napon mnogo je veći od onoga koji se mjeri referentnom elektrodom, i njegov iznos nije reproducibilan između eksperimenata jer ovisi o kvaliteti kontakta i količini elektrolita u ćeliji. Stoga su izmjereni apsolutni iznosi napona kod I - V mjerenja isključivo ilustrativne prirode, ali se mogu smatrati proporcionalnima potencijalu radne elektrode.

Za potrebe strujno-naponskih mjerenja u ovom eksperimentu nabavljeni su digitalni multimetri proizvođača *Uni-Trend*, model *UT60E*. Ovi instrumenti imaju dovoljnu preciznost za mjerenje I - V karakteristike sustava elektrokemijske ćelije i radne elektrode, i moguće ih je očitavati računalom. Instrumenti su na računalu spojeni optoizoliranim serijskim (RS232) kabelom preko RS232↔USB konvertera. Instrumenti računalu šalju mjerenja 3-4 puta u sekundi protokolom opisanim proizvođačkom specifikacijom. U programskom paketu *Borland C++ Builder 2009* samostalno sam razvio aplikaciju za simultano očitavanje i snimanje mjernih vrijednosti s oba instrumenta (Slika 3.7). Aplikacija je u stanju u stvarnom vremenu iscrtati izmjerene $I(V)$, $V(t)$ i $U(t)$ ovisnosti, što se pokazalo vrlo korisnim. Aplikacija ima mogućnost automatskog mjerenja zadanom frekvencijom ili mjerenja u proizvoljnom trenutku. Automatizacija električnih mjerenja znatno je doprinijela kvaliteti eksperimenata.

3.2.2 Eksperimentalni postupak i parametri anodizacije

Mjerenjem otpornosti podloga borom dopiranog polikristalnog silicija prije anodizacije utvrđena su znatna odstupanja u otpornosti među podlogama. Stoga je prvi korak u eksperimentu bio mjerenje strujno-naponske karakteristike podloga u elektrokemijskoj ćeliji s elektrolitom u rasponu od -60 V do 60 V da bi se ustanovila struja elektropoliranja j_{PS} za pojedine podloge. Gustoća struje anodizacije za svaku pojedinu podlogu odabrana tako da bude manja ili jednaka polovici gustoće struje elektropoliranja.

Pripremljeno je ukupno šest uzoraka poroznog polikristalnog silicija na podlogama različitih otpornosti. Na aluminijsku bazu ćelije postavljeno je nekoliko slojeva aluminijske folije zbog boljeg mehaničkog prijanjanja i boljeg električnog kontakta. Na foliju je postavljena podloga za anodizaciju, na koju je postavljanjem O-brtve definirano područje jetkanja. Na bazu ćelije s podlogom i brtvom postavljeno je i vijcima učvršćeno tijelo ćelije. Ćelija je spojena u strujni krug na način prikazan na Slici 3.6a. U ćeliju je dodano 3-4 mL elektrolita, u kojega je postavljena platinska elektroda. Ćelija je zamračena od ambijentalne rasvjete kartonskim poklopcem. Pokrenuta je računalna aplikacija za strujno-naponska mjerenja i kroz ćeliju je puštena električna struja. Pri anodizaciji struja je držana konstantnom manualnom kontrolom napona na izvoru. Vremena anodizacije bila su 3, 5, 10, 15, 30 i 75 minuta. Parametri anodizacije za svaki uzorak prikazani su u Tablici 3.4.

Nakon formiranja sloja poroznog silicija uzorak mora biti osušen. Zbog velikog kapilarnog naprezanja u porama sušenje uzorka kritičan je korak i može rezultirati pucaњem uzorka i odvajanjem slojeva ukoliko se ne provede poseban postupak sušenja. Najjednostavnija metoda sušenja je sušenje pentanom. Pentan je tekućina vrlo niske površinske napetosti koja ne pokazuje kemijsku interakciju s poroznim silicijem. Korištenje pentana kao tekućine za sušenje omogućava znatnu redukciju kapilarnih naprezanja u uzorku, no kako se voda iz elektrolita i pentan kao tekućine ne miješaju nužno je kao međukorak pri sušenju koristiti metanol ili etanol. Svi pripremljeni uzorci osušeni su pentanom. Nakon anodizacije iz ćelije pipetom je isisan gotovo sav elektrolit i dva puta ispran etanolom i pentanom, od čega je zadnje ispiranje pentanom trajalo pet minuta. Ispiranje ćelije sastoji se od uklanjanja tekućine pipetom i nadomještanja novom tekućinom. Nakon zadnjeg ispiranja iz ćelije se pipetom uklanja što je više moguće pentana, ćelija se rastavlja i uzorak se pažljivo ostavlja sušiti pod laganom

	Vrijeme jetkanja	Gustoća struje anodizacije	Gustoća struje elektropoliranja	Otpornost podloge
Uzorak	t (min)	j_A (mA/cm ²)	j_{PS} (mA/cm ²)	ρ (Ω cm)
N4-2	3	3,96	8,2	5,7
N1-2	5	3,4	6,6	3,2
N7-2	10	1,13	2,3	10,4
N2-2	15	3,4	$\geq 2j_A$	4,3
N9-1	30	3,4	$\geq 2j_A$	2,9
N2-1	75	3,4	$\geq 2j_A$	4,3

Tablica 3.4: Parametri anodizacije za jetkane uzorke

strujom dušika dok s površine ne ispari sva tekućina.

Čeliju je nakon svake anodizacije nužno dobro isprati destiliranom vodom. Pri rukovanju čelijom nužno je korištenje zaštitnih rukavica otpornih na djelovanje opasne fluorovodične kiseline. Cijeli eksperiment obavlja se u kemijskom digestoru zbog opasnih isparavanja fluorovodične kiseline. Sve otpadne tekućine sortiraju se u posebne spremnike i zbrinjavaju na prikladan način.

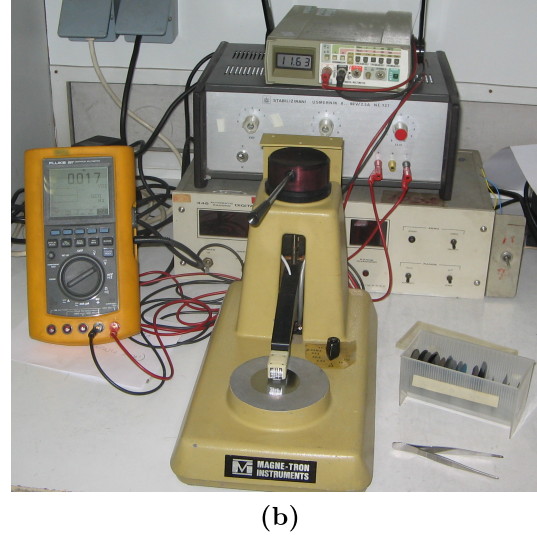
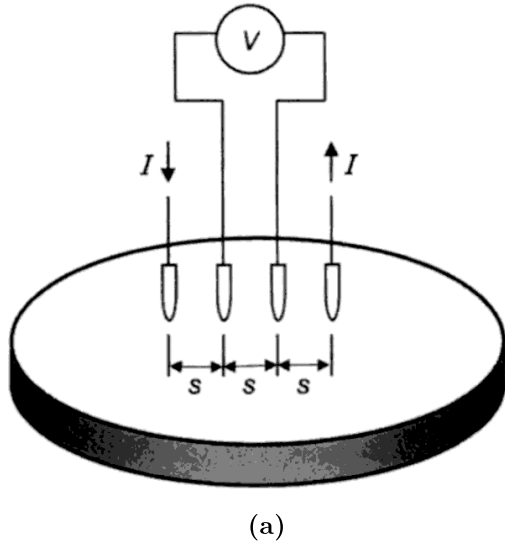
4. Karakterizacija uzoraka

U ovome poglavlju biti će opisana neka svojstva pripremljenih uzoraka, kao i eksperimentalne metode korištene pri karakterizaciji. Obavljena su mjerenja otpornosti podloga metodom četiri šiljka, mjerenja strujno-naponskih karakteristika podloga u elektrokemijskoj ćeliji, strukturna karakterizacija površine uzoraka pretražnom elektronskom mikroskopijom, vibracijska karakterizacija Ramanovom spektroskopijom i mjerenja spektra fotoluminiscencije poroznog silicija.

4.1 Mjerenja električne otpornosti

Mjerenjem električne otpornosti poluvodičkih uzoraka dobivamo informaciju o koncentraciji slobodnih nositelja naboja što je jedan od bitnih parametara kod proizvodnje poroznog silicija.

Kod mjerenja otpora materijala I - V metodom s dva kontakta pad napona između kontakata uz pad napona na samom materijalu sadrži i komponentu koja potječe od kontaktnog otpora. Kontaktni otpor različit je za različite materijale, i za materijale male otpornosti značajno utječe na mjerenja. Poluvodički materijali tipično imaju male otpornosti, pa se ovaj problem izbjegava korištenjem metode četiri šiljka gdje se pri mjerenju razdvajaju strujni i naponski kontakti. Za potrebe ovoga diplomskog rada mjerenja otpornosti podloga vršena su metodom četiri šiljka. Shematski prikaz i fotografija mjernog postava prikazani su na Slici 4.1.



Slika 4.1: a) shematski prikaz mjerenja metodom četiri šiljka b) fotografija mjernog postava

Metoda četiri šiljka

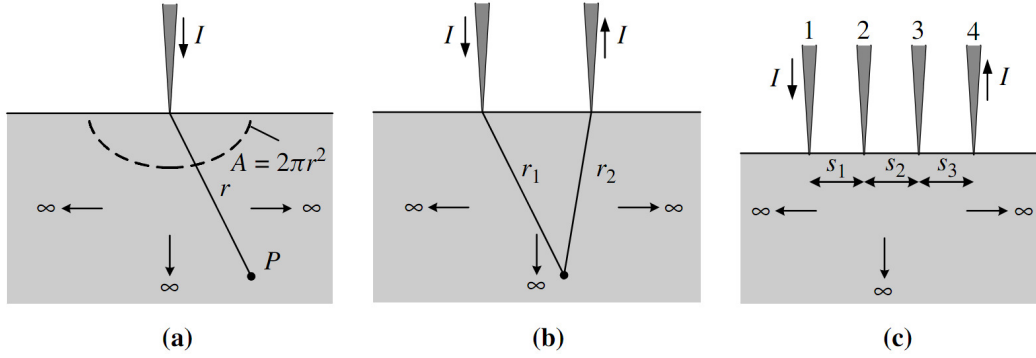
Glava ili proba za mjerenje otpora metodom četiri šiljka učvršćena je na nosaču koji se polugom može pomicati po vertikalnoj osi. Glava sadrži četiri kolinearno postavljene ekvidistantne igle čiji se vrhovi ili šiljci naslanjaju na uzorak. Razmak između igala mjerne glave je $s=1\text{ mm}$. Igle su unutar glave učvršćene oprugama da bi prilikom kontakta na uzorak djelovale jednakom silom. Kroz dvije vanjske igle propušta se struja čija se vrijednost očitava ampermetrom, dok se između dvije unutarnje igle voltmetrom visoke impedancije bilježi razlika potencijala. Za svaki uzorak provodi se desetak mjerenja na različitim strujama, pa se linearnom regresijom može doći do omjera izmjenog pada napona V i propuštene struje I . Iz tog omjera može se dobiti otpornost sloja, uzimajući u obzir rubne uvjete i geometriju uzora i mjerne glave.

Izvod izraza za otpornost iz mjerenja metodom četiri šiljka [26] ilustriran je Slikom 4.2. Električno polje $\vec{E}$, gustoća struje $\vec{j}$ i otpornost ρ vezani su Ohmovim zakonom:

$$\vec{E} = \vec{j}\rho = -\nabla V = -\frac{dV}{dr} \quad (4.1)$$

Struja injektirana jednim šiljkom u uzorak širi se sferno simetrično površinom polukugle (Slika 4.2a), pa je gustoća struje dana sa:

$$\vec{j} = \frac{I}{2\pi r^2} \quad (4.2)$$



Slika 4.2: Tok struje i pad napona kod kontakta a) jednim šiljkom b) dva šiljka i c) četiri kolinearna šiljka [26]

Napon u točki P u uzorku na udaljenosti r tada je:

$$V = \int_0^V dV = -\frac{I\rho}{2\pi} \int_0^r \frac{dr}{r^2} \Rightarrow V = \frac{I\rho}{2\pi r} \quad (4.3)$$

Za konfiguraciju s dva šiljka sa Slike 4.2b napon je:

$$V = \frac{I\rho}{2\pi r_1} - \frac{I\rho}{2\pi r_2} = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (4.4)$$

gdje su r_1 i r_2 udaljenosti od šiljaka 1 i 2.

Ako pretpostavimo ekvidistanstnost šiljaka ($s_1 = s_2 = s_3 = s$) tada su za konfiguraciju sa Slike 4.2c naponi u odnosu na šiljak 1 na šiljku 2:

$$V_2 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{2s} \right) = \frac{I\rho}{4\pi s} \quad (4.5)$$

i na šiljku 3:

$$V_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{2s} - \frac{1}{s} \right) = -\frac{I\rho}{4\pi s} \quad (4.6)$$

Ukupan pad napona između središnjih šiljaka tada je:

$$V = V_{23} = V_2 - V_3 = \frac{I\rho}{2\pi s} \quad (4.7)$$

pa je općeniti izraz za otpornost:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad (4.8)$$

Ovaj izraz vrijedi za polubeskonačne uzorke i kao takav ne može se koristiti za realne uzorke koji su ograničeni u lateralnim i vertikalnim dimenzijama. Za uzorak proizvoljne

geometrije otpornost je dana sa:

$$\rho = 2\pi s F \frac{V}{I} \quad (4.9)$$

gdje je F geometrijski korekcijski parametar koji ovisi o udaljenost rubova uzorka od točke mjerenja, debljini uzorka, promjeru, obliku i temperaturi uzorka. Za kolinearne i ekvidistantne šiljke F je dan kao produkt tri korekcijska parametra, $F = F_1 F_2 F_3$ od kojih je F_1 korekcijski parametar za debljinu, F_2 za lateralne dimenzije uzorka i F_3 za položaj mjerne glave u odnosu na rubove uzorka. Ukoliko se mjerenje obavlja na središtu uzorka, i ako su lateralne dimenzije uzorka znatno veće od udaljenosti između šiljaka s parametri F_2 i F_3 približno su jednaki jedinici. Korekcijski parametar za debljinu uzorka F_1 u slučaju izolatorske donje granice uzorka dan je s [26]:

$$F_1 = \frac{t/s}{2 \ln(\sinh(t/s)/\sinh(t/2s))} \quad (4.10)$$

što se u granici tankih filmova ($t \leq s/2$) korištenjem aproksimacije $\sinh(x) = x$ za $x \ll 1$ svodi na:

$$F_1 = \frac{t/s}{2 \ln(2)} \quad (4.11)$$

čime se jednadžba 4.9 svodi na izraz:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} t \frac{V}{I} \approx 4.532 t \frac{V}{I} \quad (4.12)$$

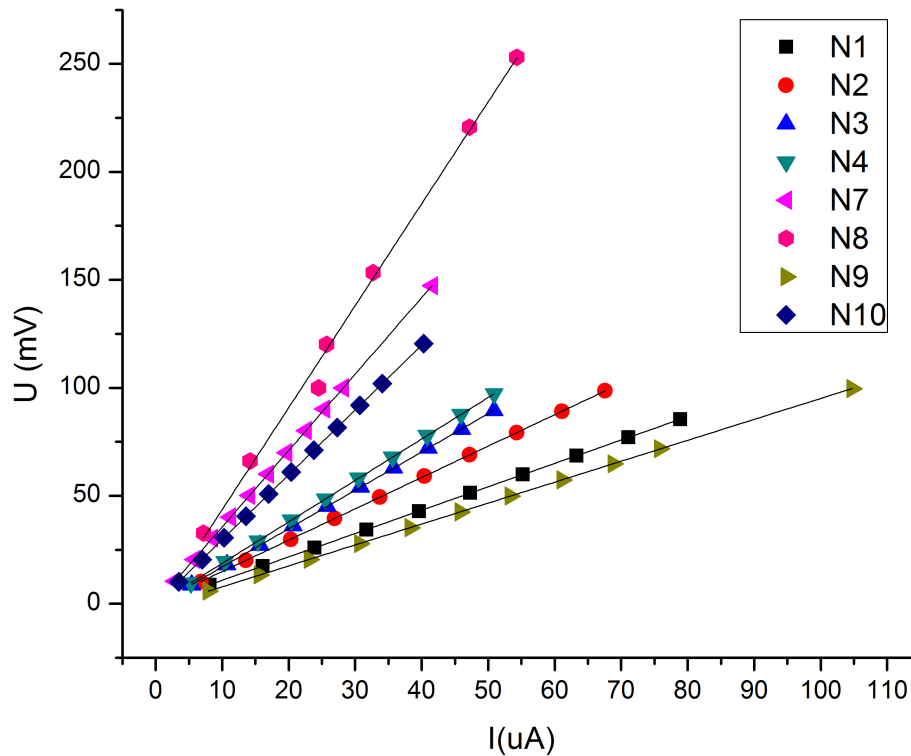
Tanki slojevi često se karakteriziraju slojnim otporom izraženim jedinicom $\Omega/\square$ (Ohm po kvadratu). Slojna otpornost uniformno dopiranih tankih slojeva dana je sa:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} \approx 4.532 \frac{V}{I} \quad (4.13)$$

uz uvjet $t \leq s/2$. Slojni otpor mjera je otpornosti uprosječnoj po debljini uzorka. Jedinica Ohm po kvadratu koristi se jer kvadratni film slojnog otpora npr. $1 \Omega/\square$ ima stvarni otpor od 1Ω . Otpor vodiča pravokutnog presjeka površine $A = W \cdot t$ općenito je:

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{Wt} = \frac{\rho}{t} \frac{L}{W} = R_{\square} \frac{L}{W} \quad (4.14)$$

za kvadratni presjek vodiča $L=W$, pa je u tom slučaju $R = R_{\square}$.



Slika 4.3: Grafički prikaz I - V mjerenja na podlogama s pripadnim pravcima dobivenim linearnom regresijom

Rezultati mjerenja

Mjerene su otpornosti podloga p-dopiranog polikristalnog silicija korištenih za pripremu poroznog silicija. Metoda četiri šiljka nije prikladna za mjerenja na slojevima poroznog silicija zbog krhke površine uzoraka i slabog i neravnomjernog kontakta između šiljaka i materijala.

Na svakoj podlozi izvršeno je desetak mjerenja struje i pada napona. Linearnom regresijom određeni su nagibi pravaca kroz ishodište, čime su dobiveni omjeri V/I i pripadne nepouzdanosti mjerenja. Rezultati su prikazani grafički na Slici 4.3.

Otpornost sloja dobivena je uvrštavanjem u izraz 4.12. Deponirani sloj polikristalnog silicija je p tipa za razliku od monokristalne podloge koja je n-tipa, pa se vođenje struje odvija samo u gornjem p-sloju jer p-n spoj na granici djeluje kao izolator[26]. Debljina sloja polikristalnog silicija određena je elektronskom mikroskopijom snimanjem presjeka uzoraka. Nisu utvrđene varijacije u debljini sloja na različitim podlogama. Prosječna debljina iznosi $t=6,5\pm0,5\mu\text{m}$ (Slika 4.10b). Rezultati su dani u Tablici 4.1.

Oznaka podloge	N1	N2	N3	N4	N7	N8	N9	N10
ρ (Ωcm)	$3,2\pm0,3$	$4,3\pm0,4$	$5,2\pm0,4$	$5,7\pm0,6$	10 ± 1	14 ± 2	$2,9\pm0,2$	$8,8\pm0,8$

Tablica 4.1: Izmjerene otpornosti podloga borom dopiranog polikristalnog silicija

Podloge su označene s N1-N10, ovisno o smještaju u LPCVD reaktoru tijekom depozicije na način da je podloga N1 najbliža mjestu ulaza radnih plinova u reaktor, dok su ostale podloge posložene na jednakim razmacima redom prema suprotnom kraju reaktora. Podloge N5 i N6 odvojene su za potrebe drugog eksperimenta i na njima nisu obavljena mjerenja. Nisu opažene značajne varijacije u debljini deponiranog sloja polisilicija, no vidljiva je varijacija u otpornosti između podloga (Tablica 4.1). Otpornost na prvih šest podloga raste s udaljenosti podloge od mjesta ulaza radnih plinova u reaktor (Slika 4.4). Takvo ponašanje može se objasniti potrošnjom aktivnog plina za dopiranje (BCl_3) iz kojega dopant bor biva jednoliko deponiran na sve površine u unutrašnjosti reaktora, pa njegova koncentracija tijekom depozicije opada prema izlaznoj strani reaktora. Otpornosti posljednje dvije podloge (N9 i N10) pokazuju anomaliju u tom ponašanju, čiji uzrok za sada nije u potpunosti objašnjen.

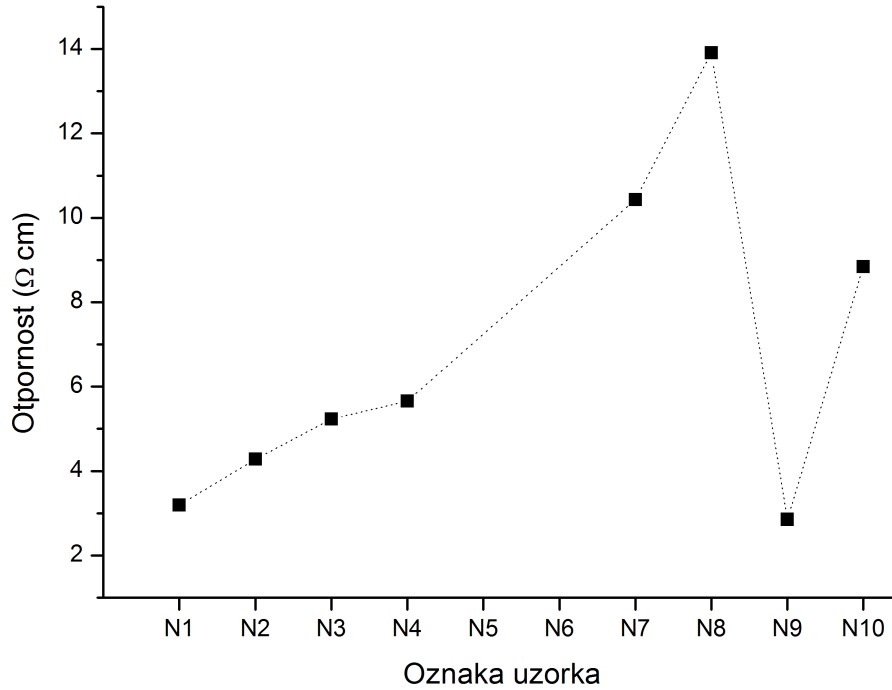
Električna vodljivost poluvodiča σ suma je elektronske vodljivosti σ_e i vodljivosti šupljina σ_h i ovisi o koncentraciji i mobilnosti nositelja naboja [7]:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = ne\mu_e + pe\mu_h \quad (4.15)$$

gdje je n koncentracija elektrona, e elementarni naboj, μ_e mobilnost elektrona i μ_h mobilnost šupljina. U dopiranom monokristalnom poluvodiču za tipične koncentracije dopanata mnogo veće od intrinzične koncentracije nositelja naboja na niskim temperaturama ($< \approx 500\text{K}$) koncentracija manjinskih nositelja je zanemariva, a koncentracija većinskih nositelja približno je jednaka koncentraciji dopanata. Kod p-dopiranja većinski nositelji su šupljine, pa se izraz za vodljivost svodi na:

$$\sigma = pe\mu_h = N_a e\mu_h \quad (4.16)$$

gdje je N_a koncentracija elektron-akceptora.

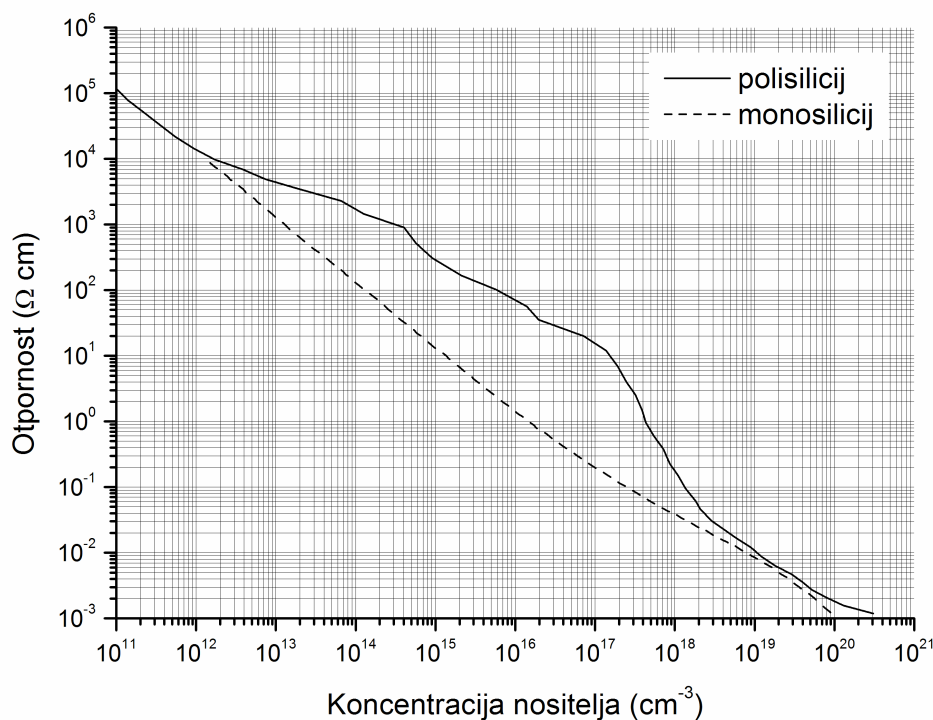


Slika 4.4: Ovisnost otpornosti sloja polikristalnog silicija dopiranog borom o položaju podloge u LPCVD reaktoru tijekom depozicije. Iscertana linija služi kao vodilja oku.

Električna otpornost obrnuto je proporcionalna električnoj vodljivosti, pa vrijedi:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{pe\mu_h} \quad (4.17)$$

Kod dopiranog polikristalnog silicija značajan doprinos otpornosti daju kristalni defekti na granici zrna, pa pri jednakoj koncentraciji većinskih nositelja polikristalni silicij ima do dva reda veličine veću otpornost od monokristalnog silicija. Također, atomi dopanata mogu biti zarobljeni i pasivizirani na granicama kristalnih zrna, pa je i koncentracija aktivnih dopanata u kristalnim zrnima manja od implantirane doze dopanata. Ovi efekti uzimaju se u obzir u modelima vodljivosti polikristalnog silicija, no za praktične primjene dovoljno je poznavati red veličine koncentracije nositelja. Ovisnost otpornosti borom dopiranog mono- i polikristalnog silicija o koncentraciji većinskih nositelja (šupljina) dana je na Slici 4.5. Iz grafa je moguće jednostavno odrediti koncentraciju nositelja u kristalnim zrnima očitavanjem izmjerene otpornosti materijala, koja je za naše podloge ($3\Omega\text{cm} < \rho < 14\Omega\text{cm}$) reda veličine $p \approx 10^{17}\text{cm}^{-3}$. Silicij s tolikom koncentracijom većinskih nositelja smatra se visoko dopiranim, pa su



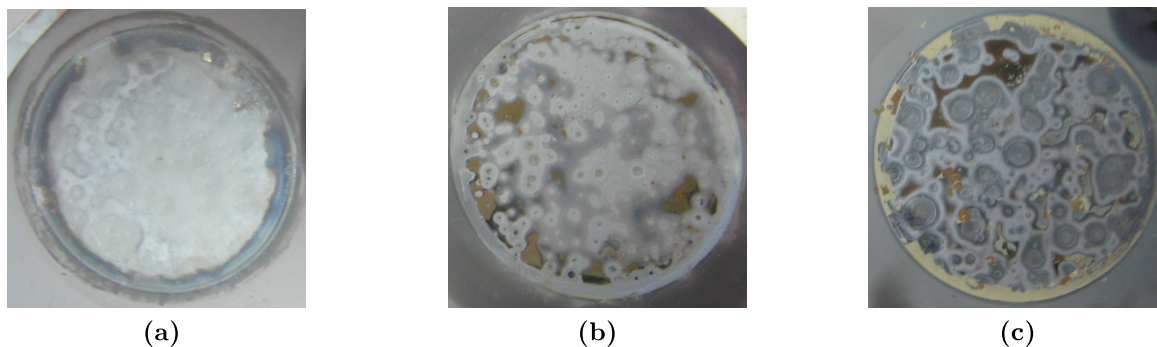
Slika 4.5: Ovisnost otpornosti o koncentraciji nositelja naboja za borom dopirani polikristalni i monokristalni silicij (prilagođeno iz [27, 25])

pripremljene podloge prikladne za pripremu poroznog silicija. Podloge p-dopiranog monokristalnog silicija jednakog reda veličine većinskih nositelja imaju otpornost reda veličine $0,1 \Omega \text{ cm}$.

4.2 Strujno-naponska mjerenja na elektrokemijskoj ćeliji

Mjerenja strujno-naponske karakteristike

Gustoća struje anodizacije tijekom pripreme poroznog silicija mora biti manja od gustoće struje elektropoliranja J_{PS} . Struja elektropoliranja očituje se kao vrh ili plato nakon početnog eksponencijalnog rasta u strujno-naponskoj karakteristici elektrokemijske ćelije sa silicijskom podlogom. Mjerenje $I-V$ karakteristike obavlja se u jednakom eksperimentalnom postavu kao anodizacija, osim što se za mjerenje negativnog dijela krivulje zamjene polovi na naponskom izvoru. Brzina skeniranja pri mjerenju iznosila je približno 30 mV/s , u rasponu mjerenja od -60 V do 60 V .

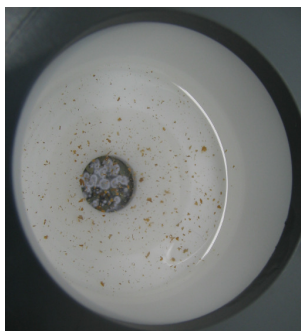


Slika 4.6: Izgled površine podloga a) N1 b) N4 i c) N7 nakon mjerenja strujno-naponske karakteristike

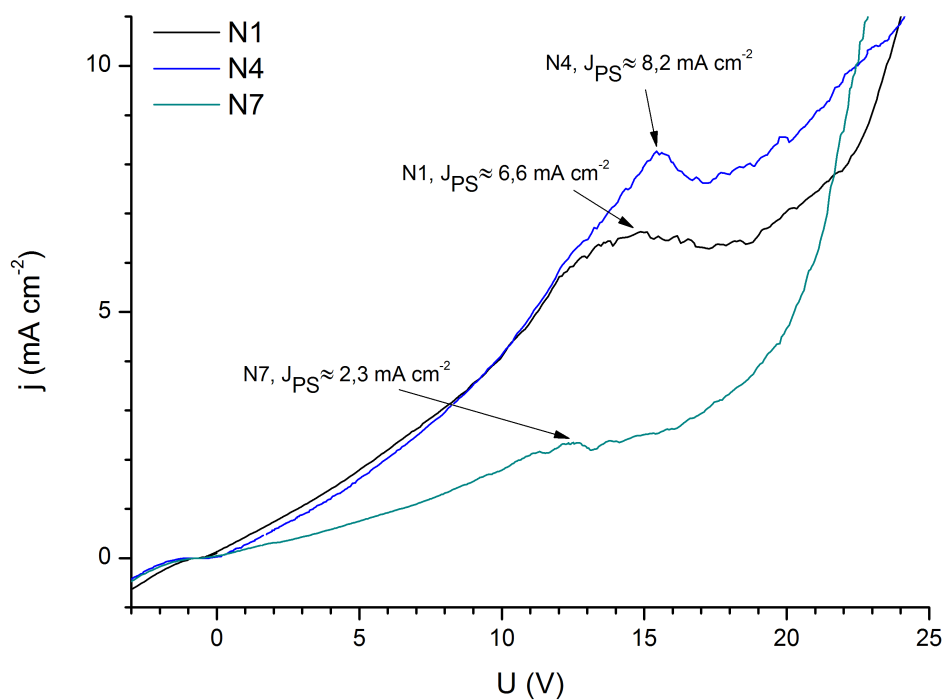
Tijekom mjerenja negativnog dijela krivulje (u katodnoj konfiguraciji) opaženo je burno razvijanje mjehurića vodika u elektrolitu, bez opaženih promjena na polikristalnoj silicijskoj podlozi.

Tijekom mjerenja pozitivnog dijela krivulje (u anodnoj konfiguraciji) opaženo je burno razvijanje mjehurića vodika koje je pri gustoćama struje većima od J_{PS} bilo slabije izraženo. S povećanjem struje na podlogama je opaženo formiranje svijetlih udubina promjera 1-2 mm koje podsjećaju na kratere, dok je na još višim strujama opaženo elektropoliranje površine podloge. Nakon mjerenja površina podloge ostaje neravna, uglavnom ispolirana i prekrivena brojnim udubinama, s mjestimičnim ostacima poroznog sloja (Slika 4.6). Nakon anodizacije uzorka N7 u elektrolitu su opaženi izdvojeni komadići poroznog sloja (Slika 4.7) koji su uklonjeni iz elektrolita, osušeni i naknadno karakterizirani Ramanovom spektroskopijom.

Strujno-naponska karakteristika izmjerena je za tri različite podloge - N1, N4 i N7 (Slika 4.8). Mjerenja su vršena bez korištenja referentne elektrode, pa u sebi sadrže i velike doprinose kontaktnog otpora između silicijske podloge i aluminijske baze ćelije, eventualni ne-ohmski karakter toga kontakta, kao i doprinos otpora elektrolita. Stoga izmjerene gustoće struje elektropoliranja imaju značenje samo za anodizacije koje su provedene na istim podlogama na kojima su i mjerene, i nema ih smisla međusobno uspoređivati. Na preostale dvije podloge nije izvršeno mjerenje strujno-naponske karakteristike, nego je struja elektropoliranja procijenjena iz izgleda $I-V$ krivulje tijekom dizanja napona na elektrodi na početku anodizacije



Slika 4.7: Fotografija odvojenih komadića poroznog sloja u elektrolitu nakon jetkanja (podloga N7)



Slika 4.8: Strujno-naponske karakteristike elektrokemijske ćelije s podlogama N1, N4 i N7. Za podloge N1 i N4 vidljivi su dobro definirani vrhovi karakteristike na struji j_{PS} , dok se za podlogu N7 struja elektropoliranja očituje ravnim platoom u karakteristikci.

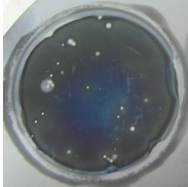
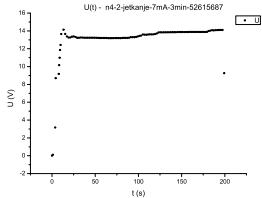
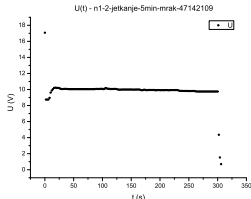
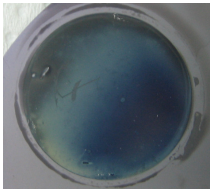
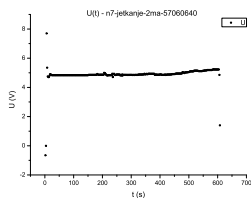
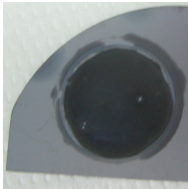
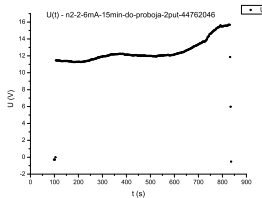
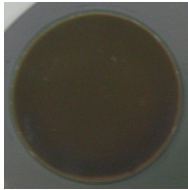
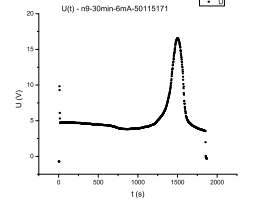
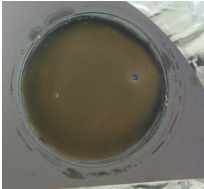
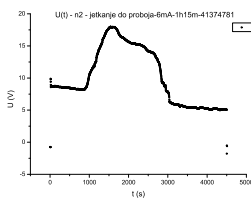
Strujno-naponska mjerenja tijekom anodizacije

Tijekom anodizacije uzoraka struja anodizacije držana je konstantnom, no kod uzoraka koji su bili jetkani duže vrijeme opažen je porast napona na ćeliji nakon približno 15 minuta jetkanja. Napon bi se nakon nekog vremena vratio približno na staru vrijednost. Na površini uzoraka anodiziranih do 15 minuta opažaju se uglavnom tamnije boje, od zelene, plave do crne. Površine uzoraka jetkanih duže od 15 minuta tamnijih su nijansi žute boje. Porast napona pri konstantnoj struji signalizira porast otpora u strujnom krugu.

Ovo ponašanje objašnjeno je širenjem pora u dubinu uzorka, sve do područja kontakta p-dopiranog polikristalnog sloja s monokristalnom podlogom n-tipa. Pretpostavljeno je da se na području kontakta p i n sloja formiralo široko područje osiromašenja s malom koncentracijom nositelja naboja, dok je porozni sloj također osiromašen nositeljima, što bi moglo uzrokovati porast otpora u krugu. Vraćanje napona na prijašnju vrijednost može signficirati proboj p-n spoja i nastavak jetkanja monokristalne podloge. Ova pretpostavka značila bi da u prvih 15 minuta anodizacije deponirani sloj polikristalnog silicija biva porozificiran cijelom svojom dubinom, što bi značilo da pore u podlogu rastu brzinom od oko $0,4 \mu\text{m/s}$. Brzine rasta pora toga reda veličine tipične su pri anodizaciji poroznog silicija.

U Tablici 4.2 dan je usporedni prikaz promjene izgleda površine uzorka i vremenske ovisnosti napona na ćeliji tijekom anodizacije. Vidljivo je da uzorci jetkani do 15 minuta pokazuju sličan izgled površine i konstantan napon na ćeliji tijekom jetkanja. Uzorak jetkan 15 minuta još uvijek ima površinu tamne boje, no vidljiv je početak porasta napona na ćeliji oko petnaeste minute anodizacije. Vremenska ovisnost napona na ćeliji za uzorak jetkan 30 minuta pokazuje konstantan napon do oko dvadesete minute jetkanja kada počinje porast napona s oštro definiranim vrhom na 25. minuti jetkanja, širine oko 5 minuta. Slično ponašanje opaža se i kod uzorka jetkanog 75 minuta, osim što je kod njega vrh vremenske ovisnosti napona širok oko 30 minuta. Površine uzoraka jetkanih 30 i 75 minuta, u kojima je opažen znatan porast napona na ćeliji tijekom anodizacije, tamno su žute boje. Svi anodizirani uzorci imaju mat površinu, uz pojavu lokalnih nehomogenosti na pojedinim uzorcima koje su objašnjene lokalnim defektima u sloju polikristalnog silicija ili lošom kvalitetom kontakta između silicijske podloge i baze ćelije.

4. KARAKTERIZACIJA UZORAKA

Oznaka uzorka	$t_{jetkanja}$	Izgled površine	$U(t)$
N4-2	3 min		
N1-2	5 min		
N7-2	10 min		
N2-2	15 min		
N9	30 min		
N2-1	75 min		

Tablica 4.2: Skupni prikaz izgleda površine i varijacije izmjerene napona na ćeliji tijekom anodizacije za sve jetkane uzorke

4.3 Karakterizacija morfologije površine

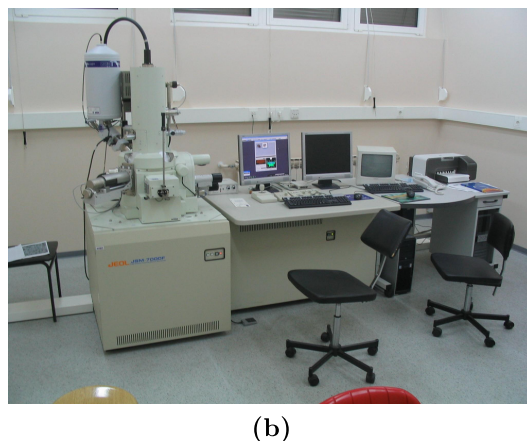
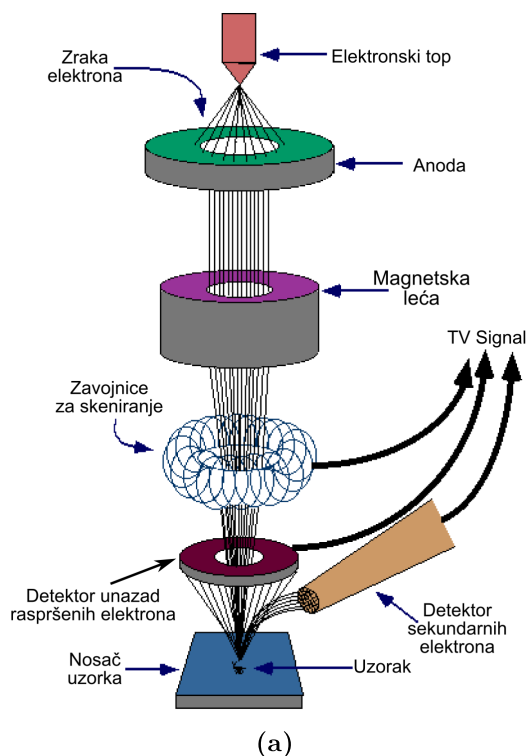
Morfološki oblici poroznog silicija malih su dimenzija, tipično od nekoliko nanometara do nekoliko stotina nanometara. Samim time definirane su i moguće metode karakterizacije. Tako je optička mikroskopija, kod koje je moć razlučivanja d definirana valnom duljinom svjetlosti λ i numeričkom aperturom N_A :

$$d = \frac{\lambda}{2N_A} \quad (4.18)$$

kao metoda karakterizacije morfologije površine poroznog silicija isključena. Optičkom mikroskopijom u praksi tipično je moguće postići maksimalnu razlučivost od oko 200 nm. Za karakterizaciju morfologije mezo i makroporoznog silicija prikladna je metoda pretražne elektronske mikroskopije, kojom se postižu razlučivosti od > 1 nm. Maksimalna razlučivost kod ovakvih mikroskopa nije ograničena valnom duljinom kao što je to slučaj kod svjetlosnog mikroskopa, nego nekim drugim parametrima kao što su širina fokusiranog snopa na uzorku ili raspršenje elektrona na uzorku. Morfologija mikroporoznog silicija može se karakterizirati metodama transmisijske elektronske mikroskopije, koje tipično omogućuju sub-nanometarsku razlučivost. Za potrebe ovog diplomskog rada morfologija površine uzoraka karakterizirana je pretražnom elektronskom mikroskopijom.

Pretražna elektronska mikroskopija

Osnovne komponente pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM - engl. Scanning Electron Microscope) su elektronski top, sistem leća, zavojnice za skeniranje, detektor elektrona i monitor. Elektronska cijev sastoji se od elektronskog topa i dvije ili više leća. Elektronski top stvara stabilan izvor elektrona koji se ubrzavaju prema anodi pri radnom naponu od oko 1-30 kV. Leće za fokusiranje stvaraju točkasti snop čiji promjer određuje rezoluciju mikroskopa. Da bi se spriječila interakcija elektrona s molekulama iz okoline, cijeli sustav mora biti evakuiran. Tipične vrijednosti vakuuma iznose približno 10^{-4} Pa. Snop se pomoću zavojnica za skeniranje pomiče preko cijele površine uzorka. Elektroni koji se reflektiraju sa svake udarne točke uzorka se skupljaju i koriste za moduliranje osvjetljenja ekrana. Detektirani elektroni mogu biti elektroni izbijeni iz elektronskog omotača atoma unutar uzorka (sekundarni elektroni)



Slika 4.9: a) shematski prikaz dijelova pretražnog elektronskog mikroskopa b) fotografija korištenog instrumenta - JEOL JSM-7000F

ili raspršeni elektroni iz elektronskog snopa (unatrag raspršeni elektroni). Povećanje mikroskopa definira omjer iscrtane duljine na ekranu prema duljini za koju se snop pomjerio na uzorku. Energije elektrona variraju od nekoliko elektronvolta do kiloelektronvolta, a njihovo kolektivno ponašanje i intenzitet pod snažnim su utjecajem površinske topografije uzorka i njegovog kemijskog sastava. Standardni elektronski detektor u većini SEM uređaja radi na Everhart – Thornleyjevom principu koji može slabu struju elektrona povećati nekoliko milijuna puta. Elektroni ulaskom kroz rupicu koja je na pozitivnom naponu od približno 250 V i nalazi se s prednje strane detektora bivaju odvučeni od uzorka. Fluorescentni fosfor na kraju svjetlosne cijevi, unutar kolektora, konvertira energiju svakog upadnog elektrona u svjetlost koju dalje detektira fotomultiplikator.

Za mjerenja korišten je uređaj JSM-7000F proizvođača JEOL. Ovaj moderni pretražni elektronski mikroskop omogućava snimanje površine detekcijom sekundarnih elektrona uz maksimalno povećanje od 500 000 puta i maksimalnu razlučivost od 1,2 nm pri radnom naponu od 30kV. Površina uzoraka snimana je pri povećanjima od 5000 i 30 000 puta.

Morfologija površine uzoraka

Površina i debljina sloja polikristalnog silicija

Porozni silicij pripremljen je na polikristalnoj podlozi. Stoga je za potrebe usporedbe najprije snimljena površina podloge polikristalnog silicija. Na površini su vidljivi djelomično srasli konglomerati kristalića silicija (Slika 4.10a). Na središnjem dijelu slike označeni su konglomerati (Slika 4.11a) i za svakog od njih izmjeren je Feretov promjer (najdulja udaljenost između bilo koje dvije točke). Konglomerati su po veličini podijeljeni u razrede širine $0,2 \mu\text{m}$. Na tako dobivenu distribuciju veličina metodom najmanjih kvadrata prilagođena je Gaussova raspodjela:

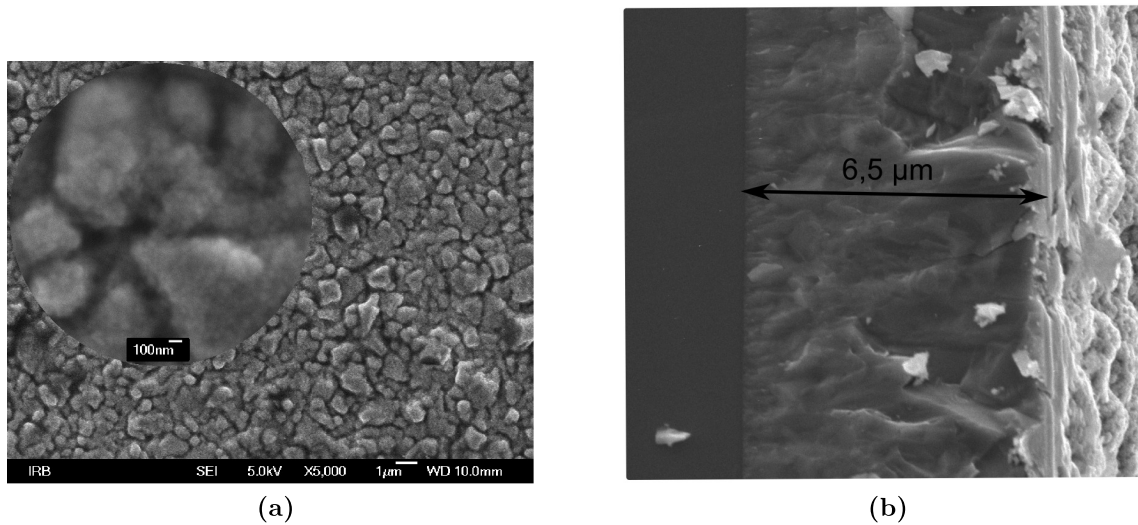
$$y = y_0 + Ae^{-\frac{(d-\bar{d})^2}{2\sigma^2}} \quad (4.19)$$

Dobivena je srednja veličina konglomerata od $d = (1,1 \pm 0,4)\mu\text{m}$ (Slika 4.11b). Pri povećanju od 30,000 puta (Slika 4.10a, isječak u krugu) na površini konglomerata mogu se razlučiti strukture dimenzija $\sim 50\text{-}100 \text{ nm}$. Ove strukture su kristalići silicija koji su tijekom depozicije i termičkog opuštanja srasli u veće nakupine. Razlučivost snimaka nije bila dovoljna da bi se točno odredila raspodjela veličina kristalića, no gruba procjena njihove veličine ($\sim 50\text{-}100 \text{ nm}$) slaže se s veličinama iz literature i izmjerenima drugim metodama na ranijim depozicijama u sličnim uvjetima.

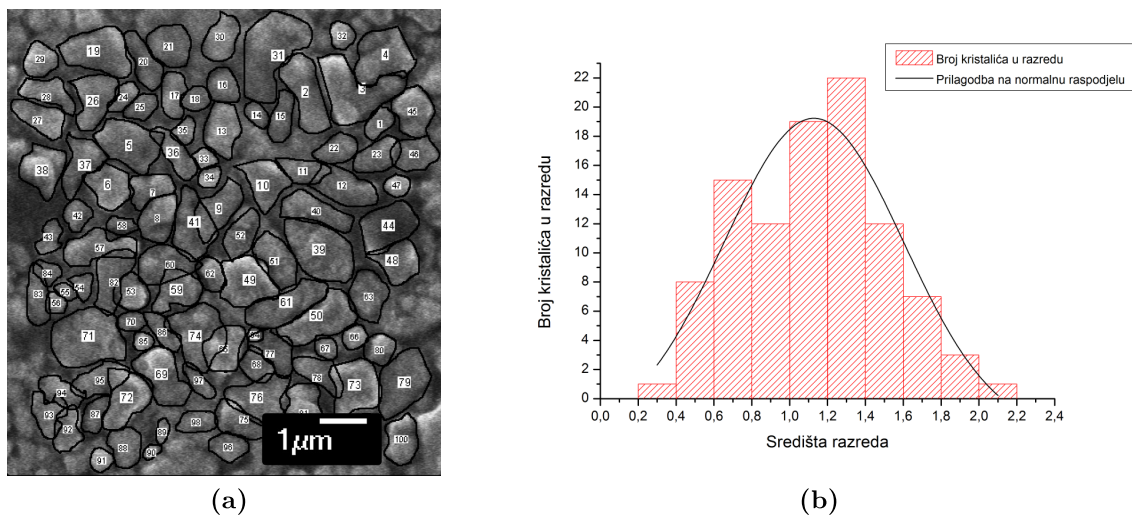
Sloj polikristalnog silicija snimljen je i u presjeku, pri povećanju od 10 000 puta. (Slika 4.10b). Izmjerena je debljina sloja od $6,5 \mu\text{m}$, s odstupanjima od maksimalno $0,5 \mu\text{m}$ na ostalim podlogama na kojima je mjerena debljina sloja.

Morfologija površine poroznog polikristalnog silicija

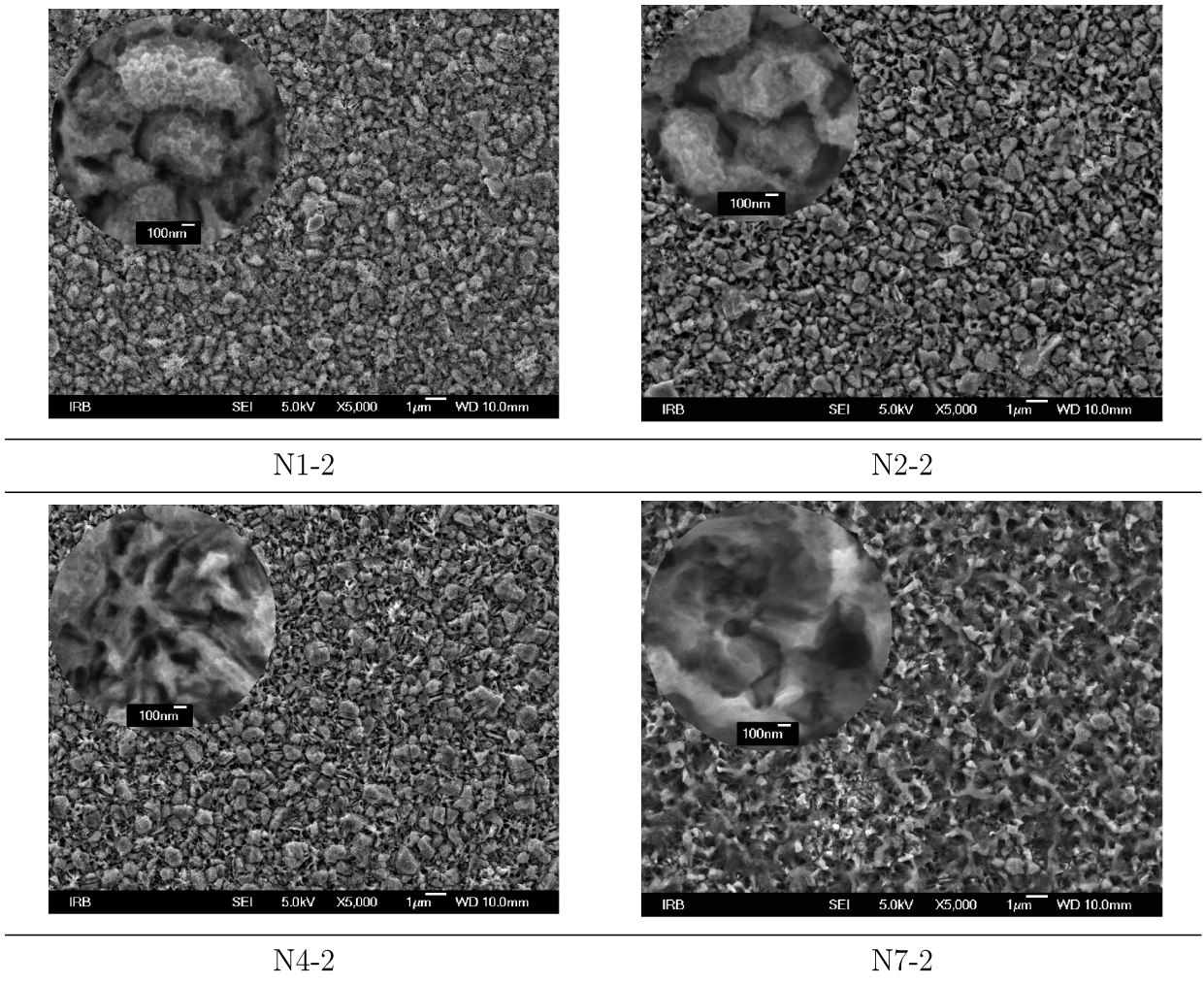
Snimljena je površina svih uzoraka. Uzorci N7-2 i N4-2 nemaju homogeno obojenu površinu, pa su su na njima posebno snimljene površine različite boje. Uzorci su svrstani u tri kategorije po morfološkim osobinama. Morfologija površine blisko je vezana s bojom uzoraka - slična morfologija površine opaža se kod uzoraka crne površine, plave i zelene površine i žute površine.



Slika 4.10: a) Površina polikristalnog silicija snimljena pretražnom elektronskom mikroskopijom. Povećani dio slike snimljen je na povećanju od 30 000 puta i b) sloj polikristalnog silicija debljine u presjeku snimljen pri povećanju od 10 000 puta. Izmjerena debljina sloja je 6,5 μm .



Slika 4.11: a) snimka površine na kojoj su označeni konglomerati polikristalnog silicija i b) raspodjela Feretovih promjera konglomerata kristalića uz prikaz metodom najmanjih kvadrata prilagođene Gaussove normalne raspodjele



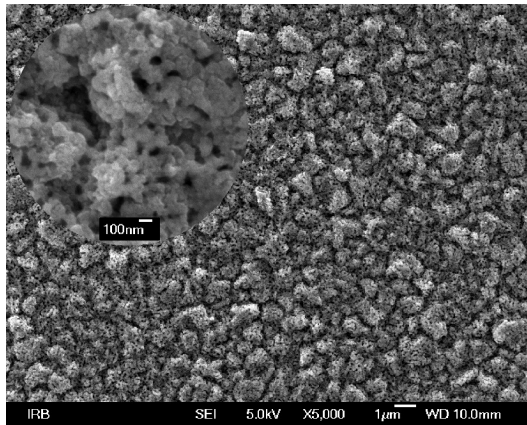
Tablica 4.3: Morfologija površine skupine uzoraka crne površine

Uzorci crne površine

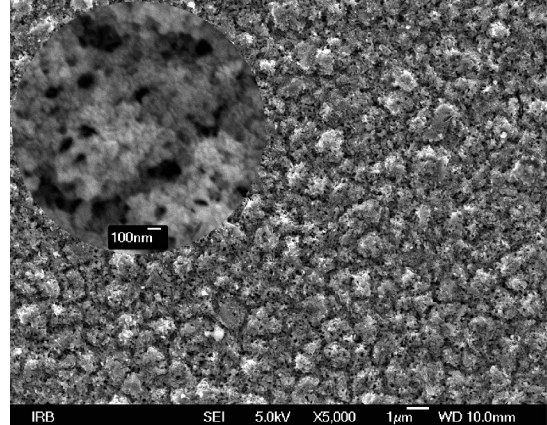
Snimljena je površinska morfologija četiri uzorka crne površine - N1-2, N2-2, N4-2 i N7-2 (Tablica 4.3). Kod ovih uzoraka vidljive su makro-pore promjera stotinjak nanometara na granicama konglomerata kristalnih zrna. Vidljivi su različiti stupnjevi rastvaranja kristalića na granicama konglomerata, kao i selektivnost u jetkanju pojedinih konglomerata, vjerojatno uzrokovana njihovim različitim kristalnim orijentacijama.

Uzorci plave i zelene površine

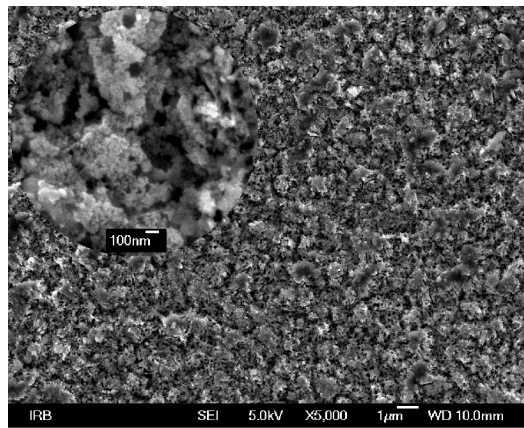
Uzorci N4-2 i N7-2 imaju dijelove površine plave boje, dok se na površini uzorka N7-2 na prijelazu između dijela uzorka crne i plave boje opaža područje zelene boje. Kod ovih uzoraka jetkanje pora nije se događalo samo duž granica konglomerata kristalnih



N4-2 (plavi dio)



N7-2 (plavi dio)



N7-2 (zeleni dio)

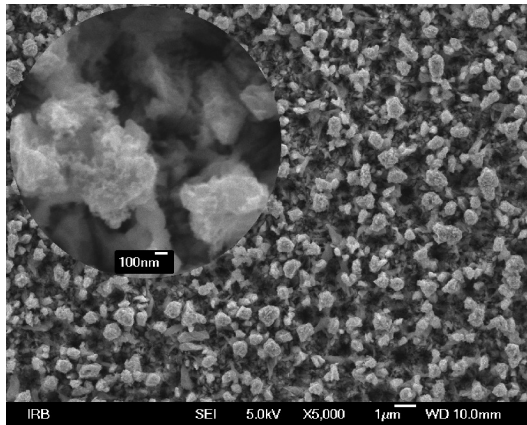
Tablica 4.4: Morfologija površine skupine uzoraka plave i zelene površine

zrna, već i po samim polikristalnim konglomeratima, po granicama kristalnih zrna. Pore između zrna konglomerata promjera su stotinjak nanometara, kao i kod uzoraka crne površine, dok je promjer pora na konglomeratima oko 50 nm (Tablica 4.4).

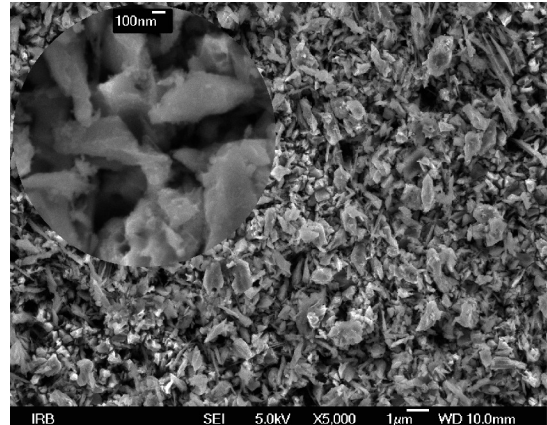
Uzorci žute površine

Ovi uzorci jetkani su najduže vrijeme, pa je kod njih uočljivo znatno rastvaranje konglomerata kristalnih zrna silicija. Na uzorku N9 jetkanom 30 minuta došlo je do selektivnog jetkanja pojedinih konglomerata, sa širokim porama u dubinu uzorka na mjestu nestalih zrna. Na snimci uzorka N9 u presjeku vidljive su široke pore koje se protežu cijelom dubinom polikristalnog sloja i završavaju šupljinama širokima oko mikrometar u monokristalnoj podlozi. Postojanje ovakvih pora potvrđuje pretpostavku proboja graničnog sloja između polikristalnog sloja i monokristalne podloge.

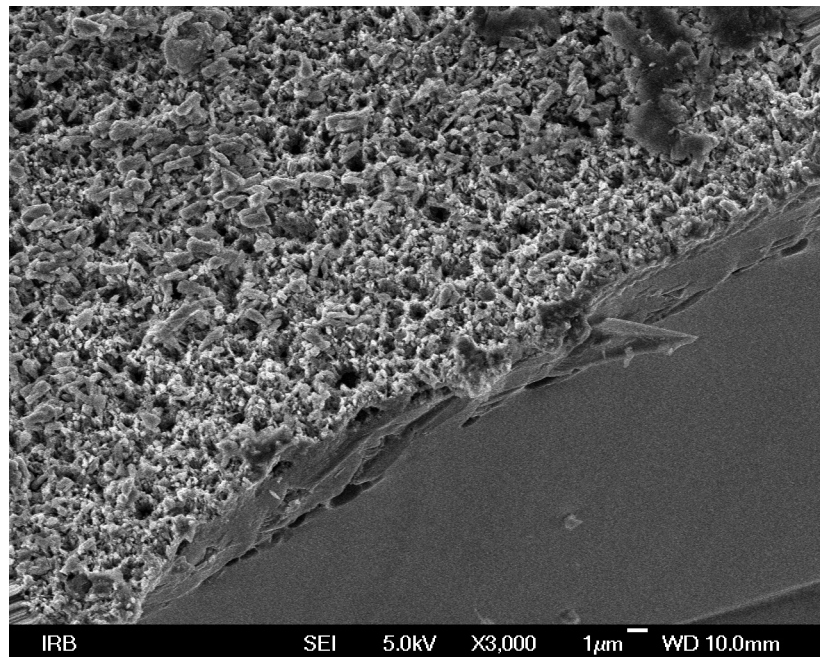
Uzorak N2-1 jetkan je 75 minuta. Na njegovoj površini uočava se mnoštvo kristalića



N9



N2-1



Uzorak N9 u presjeku

Tablica 4.5: Morfologija površine skupine uzoraka žute površine, i snimka presjeka uzorna N9

silicija odvojenih od podloge, i uopće se ne uočava porozni karakter površine. Kristalići su oštarih rubova i približno dvostruko manji od deponiranih konglomerata polisilicijskih zrna. Pretpostavka je da je do odvajanja i smanjenja kristalića došlo uslijed dugog vremena jetkanja, kada su izolirana zrna kao što su oni kod uzorka N9 izgubila vezu s podlogom.

4.4 Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija spektroskopska je metoda koja se koristi za proučavanje vibracijskih, rotacijskih i drugih niskofrekventnih modova u sustavu. Osnova metode je neelastično Ramanovo raspršenje monokromatske, najčešće laserske svjetlosti u vidljivom, bliskom infracrvenom ili bliskom ultraljubičastom području. Ulazna svjetlost interagira s molekularnim vibracijama, fononima ili drugim pobuđenjima u sustavu, što rezultira pomakom u energiji raspršenih fotona. Pomak u energiji opaža se spektrometrom i daje informacije o fononskim modovima u sustavu. Infracrvena spektroskopija pruža sličnu, no komplementarnu informaciju.

U tipičnom postavu za Ramanovu spektroskopiju uzorak se osvjetljava laserskom zrakom. Svjetlost raspršena s površine uzorka skuplja se lećom i propušta kroz monokromator. Valne duljine raspršene svjetlosti bliske laserskoj liniji koje potječu od elastičnog Rayleighovog raspršenja se filtriraju, dok se ostatak svjetlosti raspršuje na difrakcijskoj rešetci i šalje prema detektoru. Spontano Ramanovo raspršenje najčešće je vrlo slabo, pa je glavna poteškoća Ramanove spektroskopije odvajanje slabog signala neelastično raspršene svjetlosti od intenzivnog Rayleighovog raspršenja, što se najčešće postiže višestrukim stupnjevima disperzije svjetlosti u monokromatorima ili učinkovitim holografskim filterima. Kao detektori raspršene svjetlosti u prošlosti često su korišteni fotomultiplikatori, što je rezultiralo dugim vremenima akvizicije spektra. U modernim spektroskopima detektori su obično CCD kamere, koje omogućavaju višestruko brže snimanje spektra.

Ramanovo raspršenje

Klasična teorija Ramanovog raspršenja počiva na pretpostavci da je raspršena svjetlost generirana oscilirajućim električnim dipolima u materijalu induciranim električnim poljem upadnog zračenja [28]. Vektor inducirano dipolnog momenta $\vec{p}$ i vanjskog električnog polja $\vec{E}$ u linearnoj aproksimaciji vezani su tenzorom polarizabilnosti α :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (4.20)$$

odnosno raspisano po komponentama:

$$p_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j \quad (4.21)$$

Polarizabilnost sustava može biti modulirana normalnim vibracijama, pa se razvojem u red dobiva:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (4.22)$$

gdje su α_{ij} komponente tenzora polarizabilnosti, $(\alpha_{ij})_0$ njegova vrijednost u ravnotežnoj konfiguraciji i Q_k k -ta normalna koordinata sustava pridružena vibraciji s valnim brojem ν_k . Subskripti 0 označavaju derivacije u ravnotežnoj konfiguraciji.

U svrhu daljnjeg pojednostavljivanja uvodimo linearnu aproksimaciju ovisnosti polarizabilnosti o normalnoj vibracijskoj koordinati koja vrijedi za male amplitude u blizini ravnotežne konfiguracije:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (4.23)$$

Također, pretpostavljamo harmoničke normalne vibracije fononskom frekvencijom ω_{ph} oblika:

$$Q_k = Q_{k0} e^{\pm i\omega_{ph} t} \quad (4.24)$$

čijim uvođenjem polarizabilnost postaje funkcija vremena.

Vanjsko električno polje prikazujemo ravnim valom:

$$\vec{E} = E_0 \vec{e}^{i\omega t} \quad (4.25)$$

Uvrštavanjem 4.25, 4.24 i 4.23 u 4.20 dobivamo:

$$\vec{p} = \vec{E}_0 \alpha_0 e^{i\omega t} + \vec{E}_0 Q_{k0} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 e^{i\omega t \pm i\omega_{ph} t} \quad (4.26)$$

Izraz 4.26 za oscilirajući dipolni moment induciran vanjskim oscilirajućim električnim poljem sastoji se od dva člana. Prvi član opisuje Rayleighovo raspršenje kod kojega inducirani dipol oscilira frekvencijom upadne svjetlosti, dok drugi član opisuje

Ramanovo raspršenje kod kojega je frekvencija upadne svjetlosti modulirana fononskom vibracijskom frekvencijom sustava. Kada je frekvencija Ramanovog raspršenja manja od frekvencije upadne svjetlosti govori se o Stokesovom Ramanovom raspršenju, a u suprotnom slučaju o anti-Stokesovom Ramanovom raspršenju. Stokes i anti-Stokes Ramanovo raspršenje oko tri reda veličine je slabijeg intenziteta od intenzivnog Rayleighovog raspršenja.

Izraz 4.26 sadrži tenzor derivirane polarizabilnosti $\alpha'_k = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0$ koji uvodi izborna pravila za Ramanovo raspršenje. Da bi došlo do Ramanovog raspršenja za k -ti vibracijski mod bar jedna od komponenata α'_k mora biti različita od nule:

$$(\alpha'_{ij})_k = \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0 \quad (4.27)$$

Takav vibracijski mod naziva se Raman-aktivnim. Kod infracrvenog raspršenja uvjet aktivnosti je drugačiji:

$$\left(\frac{\partial p_i}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0 \quad (4.28)$$

kod molekula sa središtem simetrije ova dva uvjeta su međusobno isključiva - vibracijski mod može biti Raman ili IR aktivan. Stoga su Ramanova i infracrvena spektroskopija međusobno komplementarne metode (Slika 4.12).

Klasičan opis uspješno opisuje odnose među frekvencijama vibracijskog Ramanovog raspršenja, pokazuje da je Ramanov pomak u frekvenciji neovisan o frekvenciji pobudnog elektromagnetskog vala i daje izborna pravila za Raman aktivne modove. Da bi se opisali intenziteti raspršene svjetlosti kod Rayleighovog i Stokes i anti-Stokes Ramanovog raspršenja nužan je kvantni opis sustava.

U kvantnom opisu za emisiju raspršenog fotona nije odgovoran oscilirajući dipol, već radijativni prijelaz između kvantnih stanja sustava. Kod infracrvene apsorpcije ili emisije dolazi do izravnih prijelaza između dva vibracijska energijska stanja, najčešće između osnovnog i prvog pobuđenog stanja. Ovi prijelazi su jednostavni jedno-fotonski procesi - jedan foton biva apsorbiran ili emitiran tijekom prijelaza. Nasuprot tome, Rayleighovo i Ramanovo raspršenje uključuju dva gotovo istodobna prijelaza do kojih dolazi preko virtualnih stanja u kojima jedan foton upadnog zračenja biva anihiliran a drugi foton, bilo jednake energije (Rayleighovo raspršenje) ili niže energije (Stokes-Ramanovo raspršenje) ili više energije (anti-Stokes Ramanovo raspršenje) biva emitiran.

vibracije molekule					
promjena α -Q					
$\frac{d\alpha}{dQ}$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$= 0$	$= 0$
Raman aktivan	da	da	da	ne	ne
promjena $\bar{P}_0$ sa Q					
$\frac{d\bar{P}_0}{dQ}$	$= 0$	$\neq 0$	$= 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
infrared aktivan	ne	da	ne	da	da

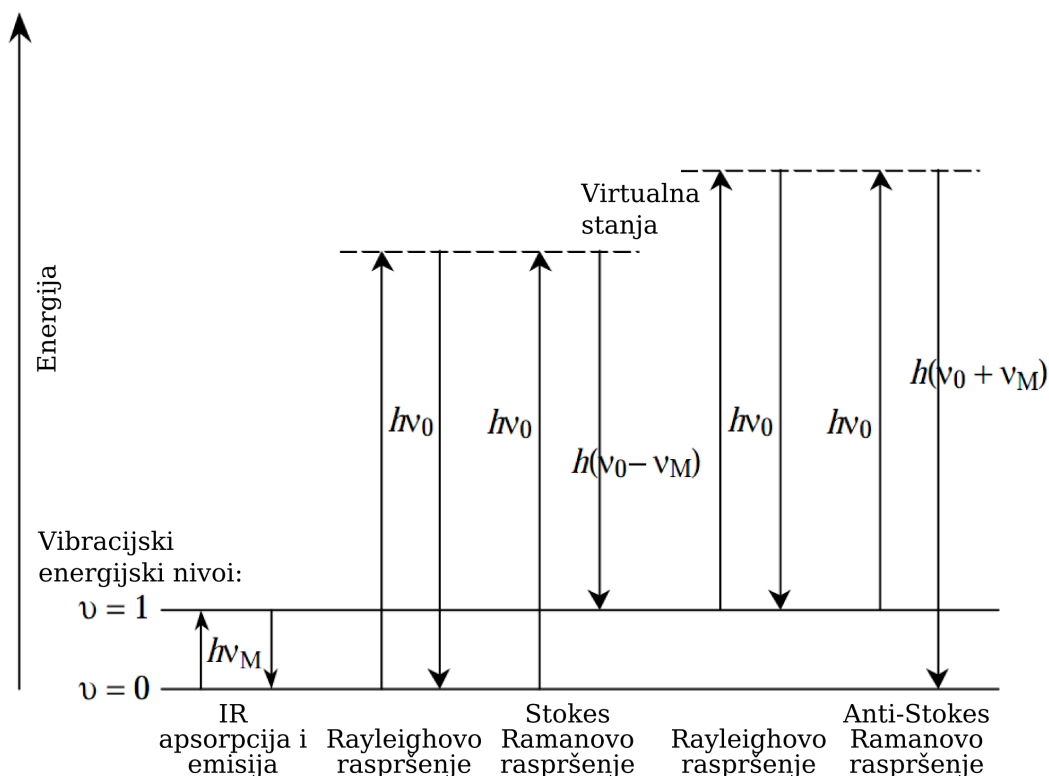
Slika 4.12: Izborna pravila za Ramanove i infracrvene modove vibracije

Virtualna stanja su prijelazna stanja koja nisu vlastita stanja energije molekule, već imaginarna stanja pomoću kojih je praktično izmjenu energije između polja zračenja i molekule tijekom raspršenja razdvojiti u dva jedno-fotonska prijelaza (Slika 4.13).

Rayleighovo i Ramanovo raspršenje opisuje se poluklasično - molekula se tretira kvantno-mehanički, a zračenje klasično na način da se u opisu interakcije elektromagnetskog zračenja s tvari elektromagnetsko zračenje opisuje kao perturbacija molekularnog sustava. Ovakav opis daje rezultate sukladne onima dobivenima klasičnim opisom, uz značajnu razliku pri opisima intenziteta Stokes i anti-Stokes Ramanovog zračenja. Dobiva se:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} = \frac{I_{\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k}}{I_{\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_k}} = \frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4}{(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_k)^4} \cdot e^{hc\tilde{\nu}_k/kT} \quad (4.29)$$

gdje je ν_0 valni broj upadnog elektromagnetskog zračenja, ν_k valni broj fonona, h Planckova konstanta, c brzina svjetlosti, k Boltzmannova konstanta i T termodinamička temperatura. Stokesovo Ramanovo zračenje odgovara prijelazu iz nižeg u više energijsko stanje, dok anti-Stokes zračenje odgovara prijelazu iz pobuđenog u niže energijsko stanje. Stoga omjer intenziteta Stokes i anti-Stokes Ramanovih linija odgovara



Slika 4.13: Dijagram prijelaza između vibracijskih energijskih nivoa kod infracrvene emisije i apsorpcije i Rayleighovog i Ramanovog raspršenja

omjeru popunjenosti nižih i viših energijskih stanja, koja se u klasičnoj granici popunjavaju po Maxwell-Boltzmannovoj raspodjeli. Tako iz izraza 4.29 primjerice proizlazi da je Stokesova Ramanova linija silicija na 520 cm^{-1} na temperaturi uzorka od 300 K oko deset puta intenzivnija od svog anti-Stokesovog para. Stoga se u Ramanovoj spektroskopiji u pravilu uvijek mjeri Stokesov Ramanov spektar.

Ramanova spektroskopija kristalnih uzoraka

Izneseni opis Ramanovog raspršenja primjenjiv je na fononske vibracijske modove kristalne rešetke, gdje se ulazni foton neelastično raspršuje na fononima. Fononi su definirani frekvencijom ω , valnim vektorom $\mathbf{q}$ i polarizacijom $\mathbf{e}$. Disperzijska krivulja silicija (dijamantna kristalna rešetka) prikazana je shematski na Slici 4.14. Dijamantna kristalna rešetka u jediničnoj ćeliji sadrži dva atoma, pa se fononski modovi sastoje od $2 \times 3 = 6$ grana. Fononske grane čija frekvencija teži nuli u nuli valnog vektora nazivaju se akustičkim modovima, a ostale optičkim modovima. Svaka grana se sastoji od dva transverzalna i jednog longitudinalnog moda. I optički i akustički transverzalni modovi su dvostruko degenerirani, kako je pokazano na Slici 4.14. Optički modovi su trostruko

degenerirani na nuli valnog vektora.

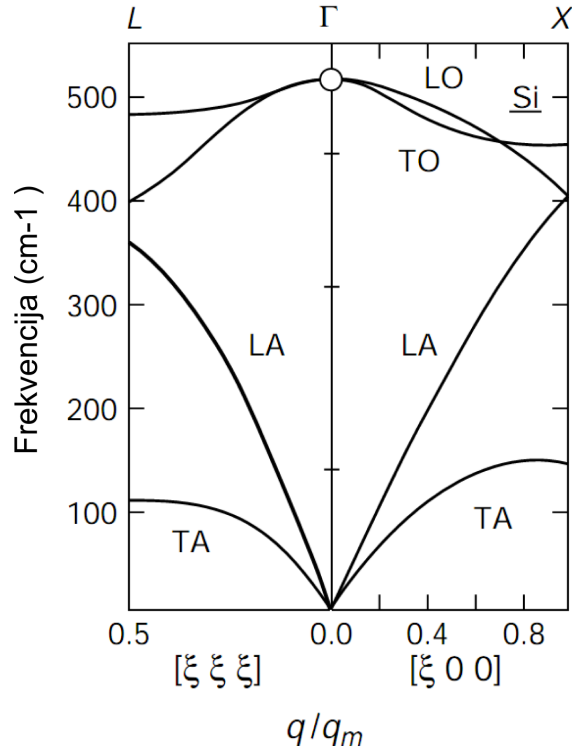
Za valni vektor kod Ramanovog raspršenja vrijedi pravilo očuvanja impulsa, odnosno valnog vektora, koje se u procesu Ramanovog raspršenja prvog reda zapisuje kao:

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s \pm \vec{q} \quad (4.30)$$

gdje su s $\vec{k}_i$ i $\vec{k}_s$ označeni valni vektori upadnog i raspršenog fotona, a s $\vec{q}$ valni vektor fonona. Plus predznak označava stvaranje fonona (anti-Stokes proces), a minus apsorpciju fonona (Stokes proces). Kada se za raspršenje koriste laseri koji emitiraju u vidljivom području, izraz 4.30 ograničava valni vektor opaženog fonona $\vec{q}$ gotovo na nulu, jer su $\vec{k}_i$ i $\vec{k}_s$ zanemarivo mali ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) u usporedbi s veličinom Brillouinove zone ($\sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$). Iz tog razloga pri Ramanovom raspršenju na kristalima opažaju se samo uske vrpce optičkih modova [29]. Niskofrekventne modove obično je teško eksperimentalno opaziti zbog blizine intenzivnoj Rayleighovoj spektralnoj liniji. Valni broj u cm^{-1} tipičan je spektroskopski način obilježavanja, a povezan je s energijama:

$$8,0556 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ meV} = 0,2418 \text{ THz} \quad (4.31)$$

U Ramanovom spektru kristalnog silicija vidljiva je jedna intenzivna vrpca na približno 520 cm^{-1} , tj. $15,6 \text{ THz}$. Ova vrpca može nam pružiti važnu informaciju o postojanju kristalnih nanočestica u uzorku, jer na njen položaj i širinu u slučaju nanočestica utječe učinak fononskog zatočenja. Ovaj učinak manifestacija je principa neodređenosti - lokaliziranje fononskog moda u dovoljno malo područje prostora uvodi neodređenost u njegov kristalni valni vektor, pa u tom slučaju dolazi do relaksiranja zakona očuvanja valnog vektora na način da Ramanovom spektru doprinose i modovi s $q \neq 0$. Ukoliko disperzijska krivulja nije ravna, Ramanova vrpca biti će proširena i pomaknuta u skladu s nagibom disperzijske krivulje i nepouzdanosti u valnom broju. Uz pomoć ovog efekta moguće je formirati teorijske modele koji povezuju promjene u Ramanovoj vrpici s distribucijom veličina nanočestica u uzorku. Narušeno dugodosežno uređenje (npr. kristalnim defektima, velikom koncentracijom nečistoća ili kod amorfnih materijala) također relaksira pravilo očuvanja kristalnog impulsa koji je kao koncept uveden za savršeni kristal, pa na taj način u Ramanovom spektru mogu biti aktivirane čitave fononske grane zabranjene pravilom očuvanja kristalnog impulsa [30, 31].



Slika 4.14: Fononska disperzijska krivulja silicija. Krugovi označavaju fononske frekvencije vidljive u Ramanovom spektru. Valni broj q normiran je na $q_m = 2\pi/a$, gdje je a konstanta rešetke.

Ukoliko pretpostavka dvostruke harmoničke aproksimacije (električne i mehaničke) ne vrijedi u potpunosti, kao što je često slučaj, moguća je pojava viših harmonika u Ramanovom spektru. Izborna pravila za harmonike dobivaju se iz simetrijskih razmatranja sustava (molekule ili kristala), a vibracijski modovi moraju zadovoljavati uvjet neisčezavanja komponenti drugog ili viših redova derivacije tenzora polarizabilnosti oblika:

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k^2} \right)_0 \neq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 \neq 0 \text{ itd.} \quad (4.32)$$

U kristalnom siliciju tako je moguće opaziti druge harmonike TA i TO modova, kao i njihove kombinacije. Harmonici su procesi višeg reda (multifononski procesi), pa je i vjerojatnost njihova događanja znatno manja nego procesa prvog reda (jednofononskih procesa). Stoga je i njihov Ramanov intenzitet znatno manji [30]. Kod višefononskih procesa također mora vrijediti očuvanje impulsa (izraz 4.30), koje može biti zadovoljeno raspršenjem svjetlosti s fononima čiji je ukupni impuls dovoljno mali.



(a)



(b)

Slika 4.15: a) Ramanov spektrometar *HJ-Y T64000* i b) laser *Coherent INNOVA 400* u Laboratoriju za molekulska fiziku Zavoda za fiziku materijala na IRB-u

Eksperimentalni uređaj

Mjerenja su obavljena Ramanovim spektrometrom *T64000* proizvođača *Horiba Jobin-Yvon* sa *Symphony* CCD detektorom, u mikro-Raman single modu s notch-filterom za odbacivanje Rayleighove linije. Uređaj se kontrolira računalom, i u navedenoj konfiguraciji ima spektralnu rezoluciju od $0,6 \text{ cm}^{-1}$ po pikselu.

Izvor laserskog zračenja bio je argonski plinski laser INNOVA 400 proizvođača Coherent. Laser zrači na valnoj duljini od $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, maksimalnom izlaznom snagom od 9 W. Svi spektri su snimljeni malom snagom laserskog snopa na uzorku (1 mW) da bi se izbjeglo zagrijavanje uzoraka. Snop je dodatno proširen dovođenjem uzorka $10 \mu\text{m}$ izvan fokusa mikroskopa, čime je zagrijavanje uzorka dodatno smanjeno.

Eksperimentalni rezultati

Snimljeni su Ramanovi spektri podloga borom dopiranog polikristalnog silicija i pripremljenih uzoraka poroznog polikristalnog silicija. Ramanovi spektri snimljeni su u području Ramanovog pomaka od 200-700 cm^{-1} . U Tablici 4.6 navedene su Ramanove vrpce koje se opažaju na uzorcima silicija.

Dominantna karakteristika svih snimljenih spektara je vrpca kristalnog silicija na 520 cm^{-1} . Ova vrpca odgovara jednofononskom raspršenju na $\Gamma(O)$ optičkom modu u centru Brillouinove zone. Ova vrpca je jedina jednofononska Ramanova vrpca kristalnog silicija dozvoljena izbornim pravilima. Na širinu i položaj ove linije znatno utječe učinak fononskog zatočenja, ukoliko se uzorak sastoji od nanokristala silicija - ono uzrokuje širenje Ramanove linije i njen pomak prema nižim valnim brojevima. Učinak fononskog zatočenja na Ramanov pomak $\Gamma(O)$ vrpce može se opisati fenomenološki kao ovisnost Ramanovog pomaka o prosječnom promjeru nanokristala. Jedan od opisa učinka fononskog zatočenja dali su Zi et. al. [32]:

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}(L) - \tilde{\nu}_0 = -A(a/L)^\gamma \quad (4.33)$$

gdje je $\tilde{\nu}(L)$ opaženi Ramanov pomak $\Gamma(O)$ vrpce kod uzorka koji sadrži nanokristale promjera L , $\tilde{\nu}_0$ valni broj optičkog fonona $\Gamma(O)$ i a konstanta rešetke silicija. A i γ su parametri dobiveni prilagodbom na numerički dobivene vrijednosti Ramanovih pomaka, i za sferne nanokristale iznose $A = 47,41 \text{ cm}^{-1}$ i $\gamma=1,44$.

Kod amorfnog silicija zbog narušenja dugodosežnog uređenja aktivni su i akustički modovi na $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$, dok se transversalni optički mod opaža na $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$. Ove vrpce mogu se opaziti i u uzorcima kristalnog silicija u kojima je zbog velike gustoće kristalnih defekata narušeno dugodosežno uređenje.

U rasponu valnih brojeva od 200 - 1000 cm^{-1} na kristalnom siliciju moguće je opaziti veliki broj vrpce dvofononskih viših harmonika i kombinacijskih procesa raspršenja. Ove vrpce potječu od Ramanovog raspršenja drugog reda, pa je i njihov intenzitet znatno manji nego kod Ramanove vrpce prvog reda na 520 cm^{-1} .

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Fononski mod	Opis
520	O(Γ)	c-Si
~ 150	TA	a-Si
~ 300	LA	a-Si
~ 480	TO	a-Si
490	TO(L)	c-Si + kristalni defekti
230	2TA(L)	c-Si
302	2TA(X)	c-Si
460	2TA(Σ)	c-Si
610	TO(X) + TA(X)	c-Si
675	TO(Σ) + TA(Σ)	c-Si
920	2TO(X)	c-Si
940	2TO(W)	c-Si
975	2TO(L)	c-Si
~ 1000	2TO	a-Si

Tablica 4.6: Neki fononski modovi kristalnog i amorfnog silicija koji se mogu opaziti u Ramanovom spektru, za jedno i višefononska raspršenja. c-Si označava kristalni silicij, a-Si amorfnu silicij.

Ramanova spektroskopija podloga borom dopiranog polikristalnog silicija

Na Slici 4.16 skupno su prikazani Ramanovi spektri podloga korištenih pri anodizaciji, u usporedbi s Ramanovim spektrom kristalnog silicija. Intenziteti svih spektara normirani su na maksimum vrpce O(Γ) vrpce.

Izdvojeno je prikazano područje od 510 - 530 cm⁻¹, na kojemu se može opaziti blago proširenje vrpce na uzorcima polikristalnog silicija u odnosu na kristalni silicij. U Tablici 4.7 dane su vrijednosti položaja i širine O(Γ) vrpce dobivene prilagodbom na Lorentzovu funkciju. Položaji maksimuma vrpce kod svih uzoraka neznatno su pomaknuti prema nižim valnim brojevima u odnosu na kristalni silicij (0,1 - 0,32 cm⁻¹). Prema izrazu 4.33 pomaci tog reda veličine mogu se očekivati kod uzoraka koji se sastoje od sfernih nanokristala promjera 20 - 40 nm, što je izvrsno slaganje s procijenjenim dimenzijama kristalita u polikristalnom siliciju od ~ 50 nm. Također, Ramanove linije svih polikristalnih uzoraka pokazuju blago proširenje O(Γ) linije u odnosu na kristalni silicij. Širenje Ramanovih linija može biti prouzrokovano fononskim zatočenjem ali i kristalnim defektima, čija je gustoća u polikristalnom siliciju velika. Kristalni defekti u

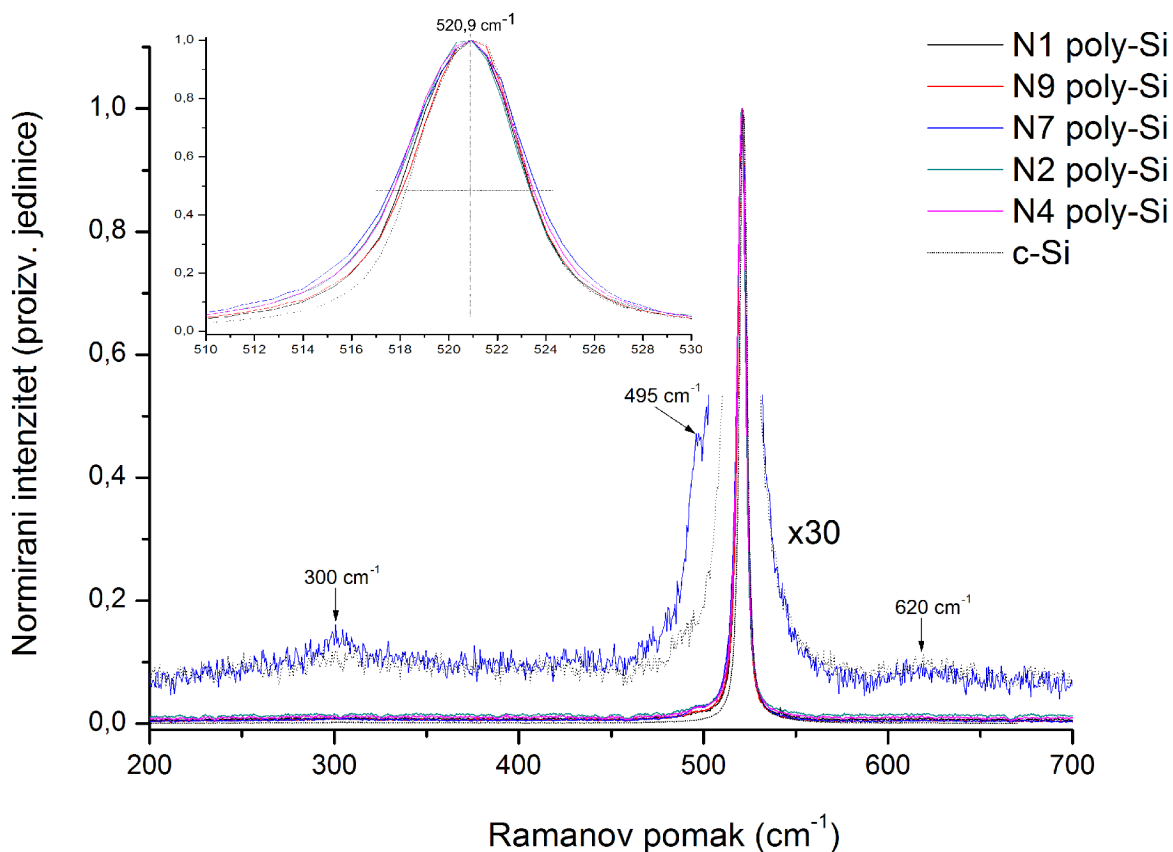
Oznaka podloge	Položaj vrha linije (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
N1	$520,70 \pm 0,01$	$4,71 \pm 0,02$
N2	$520,56 \pm 0,01$	$4,88 \pm 0,02$
N4	$520,62 \pm 0,01$	$5,06 \pm 0,02$
N7	$520,66 \pm 0,01$	$5,42 \pm 0,03$
N9	$520,78 \pm 0,01$	$4,68 \pm 0,02$
kristalni silicij	$520,88 \pm 0,01$	$4,36 \pm 0,03$

Tablica 4.7: Karakteristike $O(\Gamma)$ Ramanove linije silicija za polikristalne podloge korištene za anodizacije, dobivene prilagodbom metode najmanjih kvadrata izmjerene spektralne linije na Lorentzovu funkciju. FWHM je puna širina spektralne linije na polovici maksimuma.

polikristalnom siliciju nastaju na granicama kristalnih zrna, a mogu se pojaviti i uslijed relaksacije napetosti u zrnima tijekom termičkog opuštanja[33].

Na Slici 4.16 izdvojeno je prikazan 30 puta povećan Ramanov spektar podloge N7 kao reprezentativni spektar na kojemu su dobro vidljive vrpce na 300, 495 i 620 cm^{-1} . Ove vrpce pojavljuju se u svim snimljenim Ramanovim spektrima. Porijeklo vrpce na 300 cm^{-1} dvofononsko je Ramanovo raspršenje drugog reda na transverzalnom akustičkom modu u smjeru X Brillouinove zone - $2TA(X)$. Vrpca na 495 cm^{-1} redovito je prisutna na polikristalnom i nanokristalnom siliciju, kao i kod uzoraka kristalnog silicija s velikom gustoćom kristalnih defekata. Postoji nekoliko mogućih modela nastanka ove vrpce - neki autori tvrde da su joj porijeklo nanokristali vrlo malih dimenzija (ispod 1 nm), uslijed kojih je zbog učinka fononskog zatočenja došlo do jakog pomaka $O(\Gamma)$ vrpce [34]. Vjerojatnije objašnjenje je aktiviranje $TO(L)$ fononskog moda na oko 490 cm^{-1} uslijed gubitka dugodosežne uređenosti u kristalu zbog velike gustoće kristalnih defekata prisutnih u zrnima polikristalnog silicija [31, 33, 35, 34]. Također, u literaturi je potvrđeno postojanje heksagonske faze silicija u polikristalnom siliciju proizvedenom LPCVD metodom [36]. Heksagonski silicij ima dvije dopuštene jednofononske vrpce u Ramanovom raspršenju, na oko 500 cm^{-1} i oko 520 cm^{-1} [37, 38].

Na 620 cm^{-1} u svim se uzorcima opaža vrpca slabog intenziteta. Ovoj vrpici može doprinijeti kombinacijsko dvofononsko Ramanovo raspršenje drugog reda - $TO(X) + TA(X)$ na oko 610 cm^{-1} , ali i lokalni vibracijski mod Si-B veze koji se u borom dopiranom siliciju javlja na 620 cm^{-1} [39, 34].



Slika 4.16: Ramanovi spektri polikristalnih podloga korištenih za anodizacije

Ramanova spektroskopija uzoraka poroznog polikristalnog silicija

Ramanovi spektri uzoraka poroznog polikristalnog silicija snimljeni su uz jednake eksperimentalne parametre kao kod podloga polikristalnog silicija. Normirani spektri pregledno su prikazani na Slici 4.17. Pomaci i širine vrpce određeni su prilagodbom izmjerenog spektra na Lorentzovu funkciju metodom najmanjih kvadrata (Tablica 4.8). Na svim uzorcima vidljivo je blago proširenje $O(\Gamma)$ Ramanove vrpce u odnosu na kristalni silicij. Kod većine uzoraka opaženo je i suženje vrpce u odnosu na širinu vrpce polikristalnog silicija od kojega je uzorak pripremljen.

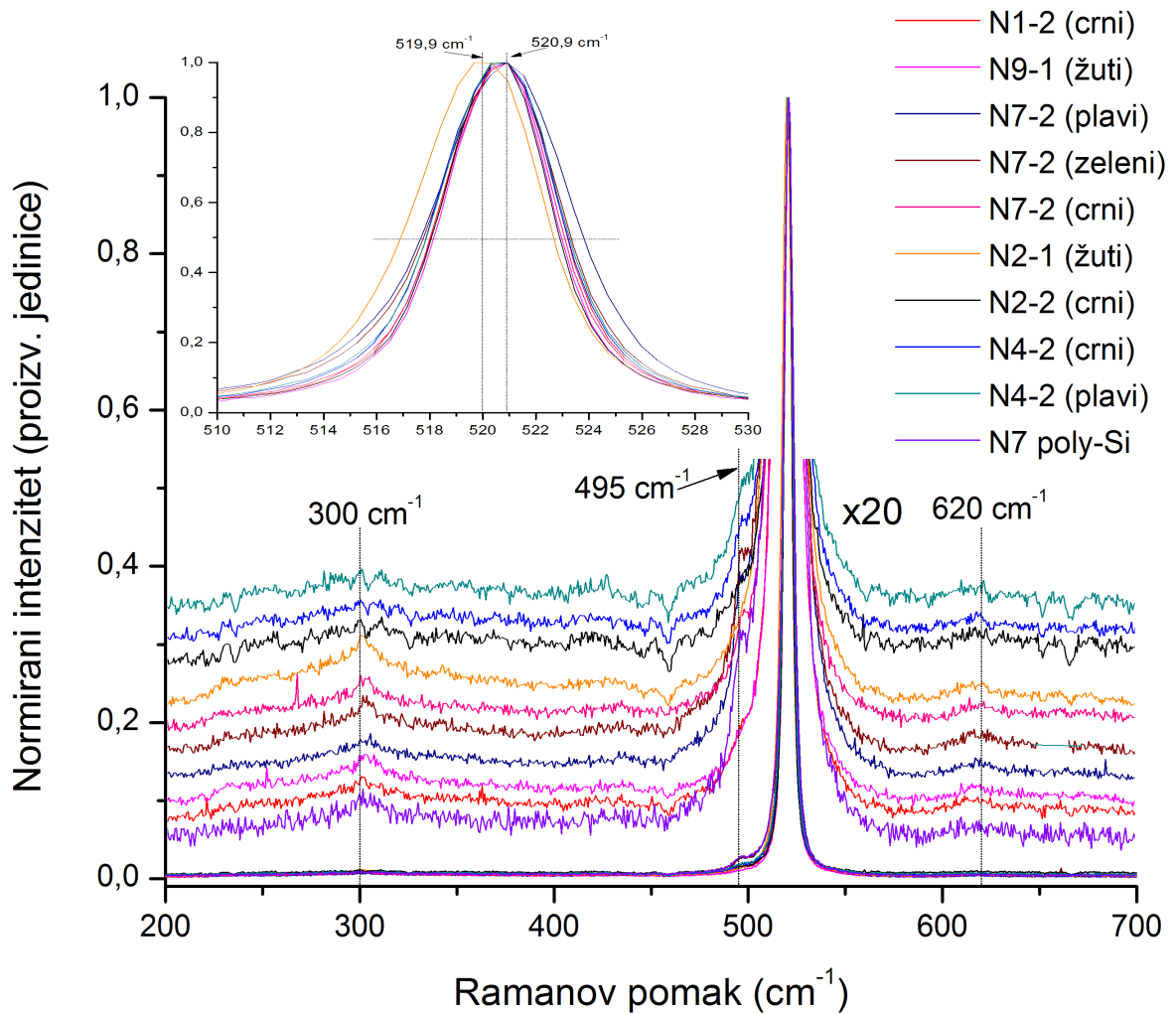
Mali pomak vrpce prema nižim valnim brojevima uočen je na svim uzorcima osim uzorka N2-1 žute boje, koji je jetkan najduže (75 minuta). Kod ovog uzorka opažen je nešto veći pomak od silicijeve $O(\Gamma)$ Ramanove vrpce - približno 1 cm^{-1} . Ovakav pomak vrpce je po modelu fononskog zatočenja (izraz 4.33) uzrokovan nanokristalima silicija veličine oko 8 nm. Kristali tako malih dimenzija vjerojatno su nastali uslijed duge anodizacije formiranjem pora i u podlozi monokristalnog silicija ispod polikristalnog sloja. Kod ostalih uzoraka pomaci vrpce usporedivi su s onima izmjerenima na podlogama

Oznaka podloge	Položaj vrha linije (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
N4-2 (crni)	$520,56 \pm 0,01$	$4,70 \pm 0,02$
N4-2 (plavi)	$520,59 \pm 0,01$	$4,74 \pm 0,02$
N1-2 (crni)	$520,63 \pm 0,01$	$4,52 \pm 0,02$
N7-2 (crni)	$520,60 \pm 0,01$	$4,46 \pm 0,02$
N7-2 (plavi)	$520,74 \pm 0,01$	$5,58 \pm 0,03$
N7-2 (zeleni)	$520,57 \pm 0,01$	$5,05 \pm 0,02$
N2-2 (crni)	$520,52 \pm 0,01$	$4,21 \pm 0,02$
N9 (žuti)	$520,59 \pm 0,01$	$4,23 \pm 0,02$
N2-1 (žuti)	$519,85 \pm 0,01$	$5,05 \pm 0,03$

Tablica 4.8: Karakteristike $O(\Gamma)$ Ramanove linije silicija za pripremljene uzorke poroznog polikristalnog silicija. FWHM je puna širina spektralne linije na polovici maksimuma. Veličine su dobivene prilagodbom izmjerenog spektra na Lorentzovu funkciju.

polikristalnog silicija.

U Ramanovim spektrima poroznog polikristalnog silicija opažene su iste vrpce kao i kod podloga korištenih za anodizaciju - $2\text{TA}(\text{X})$ vrpca silicija na 300 cm^{-1} , vrpca kombiniranih $\text{TO}(\text{X})$ i $\text{TA}(\text{X})$ modova silicija koji se zajedno s lokalnim modom Si-B veze opaža na 620 cm^{-1} , kao i vrpca na 495 cm^{-1} čije porijeklo je vjerojatno neuređenjem aktivirani $\text{TO}(\text{L})$ fononski mod silicija.



Slika 4.17: Ramanovi spektri pripremljenih uzoraka polikristalnog poroznog silicija, normirani na maksimum $\Gamma(O)$ vrpce. Izdvojeno je prikazan dio spektra oko $\Gamma(O)$ vrpce (510-530 cm^{-1}). Uvećano (x20) i vertikalno pomaknuto prikazane su vrpce niskog intenziteta.

4.5 Fotoluminiscencija

Porijeklo luminiscencije u poroznom siliciju

Radijativni prijelazi u monokristalnom siliciju zbog indirektnog energijskog procjepa mogući su samo kao procesi drugoga reda, kada nositelji naboja iz valentne i vodljive vrpce uz pomoć fonona dobiju nedostajući impuls potreban za rekombinaciju. Zbog toga su neradijativni prijelazi učinkovitiji, pa je luminiscencija u monokristalnom siliciju slaba. No, prostornim zatočenjem parova elektron-šupljina u nanokristalima dolazi do širenja i preklapanja njihovih valnih funkcija u recipročnom prostoru, pa radijativni prijelazi postaju mogući kao procesi prvoga reda.

Po pretpostavci kvantnog zatočenja porijeklo luminiscencije u poroznom siliciju je radijativna rekombinacija eksitona - parova elektron-šupljina. Konačne dimenzije nanokristala po Paulijevom principu neodređenosti uzrokuju povećanje kinetičke energije prostorno zatočenih kvazičestica - eksitona, pa dolazi do povećanja energije osnovnog stanja eksitona. Rekombinacijom se emitira foton više energije od one koju bi par elektron-šupljina imao u monokristalu (što je upravo energija procjepa, E_g). Energija procjepa vrpce očituje se kao energija maksimuma u spektrima fotoluminiscencije nanokristala.

Povećanje energije emitiranog fotona teorijski se može promatrati u okviru aproksimacije efektivne mase [40]. U poluvodiču suprotno nabijeni parovi elektron-šupljina mogu formirati kvazi-vodikov atom karakteriziran eksitonskim Bohrovim radijusom:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{\mu^*e^2} \quad (4.34)$$

gdje je ϵ_0 permitivnost vakuumu, ϵ_r relativna permitivnost medija u kojemu se Eksitoni nalazi, μ^* efektivna reducirana masa para elektrona i šupljine $\frac{1}{\mu^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$, i e elementarni naboj. Za silicij dobiva se gornja granica Bohrovog eksitonskog radijusa od $a_B \approx 7$ nm. U skladu s tom karakterističnom dimenzijom razlikuju se režimi slabog ($R \gg a_b$) i jakog kvantnog zatočenja ($R \ll a_b$). Tipični nanokristali u poroznom siliciju radijusa su manjeg od 2 nm, pa za porozni silicij vrijedi režim jakog zatočenja. Egzaktnim izračunom danim u [40] unutar aproksimacije efektivne mase u režimu jakoga

zatočenja dobiva se analitički izraz za energiju osnovnog stanja eksitona:

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \quad (4.35)$$

Kod poroznog silicija numeričkim izračunima i eksperimentima opaženo je odstupanje od aproksimacije efektivne mase[41, 42]. Ovisnost energije vrpce luminiscencije o promjeru nanokristala dana je sa:

$$E(d) = E_g + \frac{3.73}{d^{1.39}} \text{ (eV)} \quad (4.36)$$

gdje je d promjer nanokristala silicija. Povećanjem dimenzija nanokristala eksponent d teži vrijednosti predviđenoj aproksimacijom efektivne mase.

Oznaka podloge	Položaj vrha linije (eV)	FWHM (eV)
N4-2 (crni)	$1,82 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,02$
N4-2 (plavi)	$1,83 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,02$
N1-2 (crni)	$1,83 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,02$
N7-2 (crni)	$1,85 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,03$
N7-2 (plavi)	$1,83 \pm 0,02$	$0,43 \pm 0,03$
N7-2 (zeleni)	$1,84 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,02$
N2-2 (crni)	$1,85 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,02$
N2-1 (žuti)	$1,84 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,02$

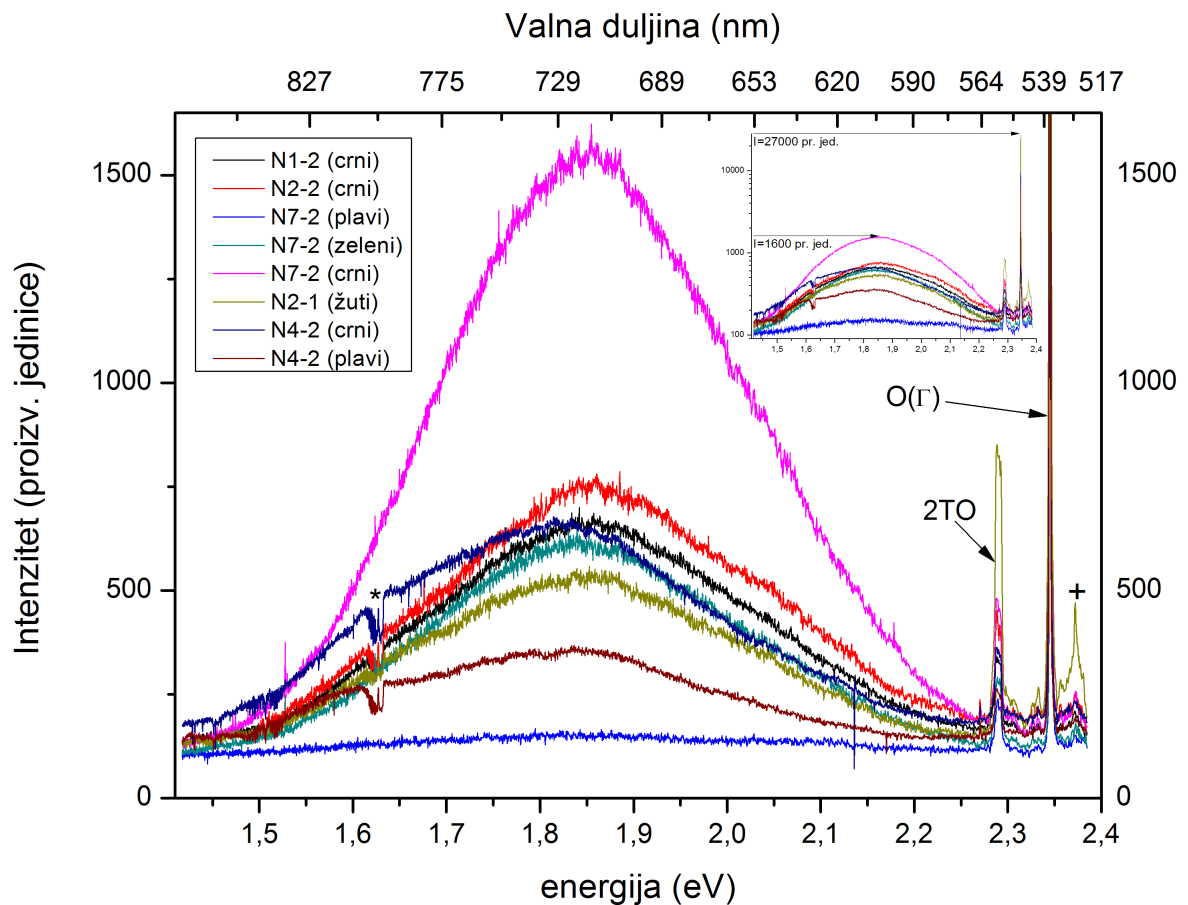
Tablica 4.9: Karakteristike spektara fotoluminiscencije uzoraka poroznog polikristalnog silicija dobivene prilagodbom na Gaussovu funkciju. FWHM je širina spektra na polovici maksimuma.

Fotoluminiscencija pripremljenih uzoraka

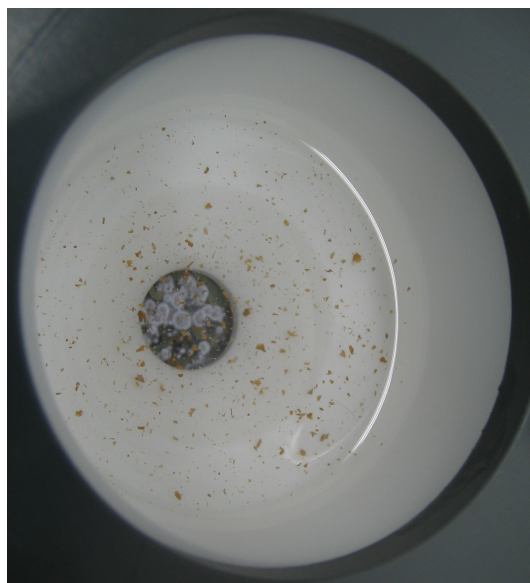
Fotoluminiscencija na uzorcima poroznog polikristalnog silicija mjerena je Ramanovim spektrometrom opisanim u poglavlju 4.4. Kao pobuda korištena je laserska svjetlost argonskog lasera valne duljine $\lambda = 514,5$ nm, što odgovara energiji pobude od 2,41 eV.

Opažena je slaba fotoluminiscencija Gausijanskog profila širine približno 0,4 eV s maksimumom na oko 1,8 eV kod svih uzoraka (Slika 4.18). Karakteristike svih spektara dani su pregledno u Tablici 4.9. Najveći intenzitet fotoluminiscencije opažen je na crnim uzorcima, a najmanji na plavim uzorcima. Intenzitet luminiscencije je općenito vrlo slab - maksimalni opaženi intenzitet je oko 6% intenziteta $O(\Gamma)$ Ramanove vrpce silicija. Kod ranije pripremljenih uzoraka poroznog silicija na monokristalnim podlogama luminiscencija bila je oko 20 puta intenzivnija od $O(\Gamma)$ Ramanove vrpce silicija. Ovako slaba luminiscencija može se objasniti vrlo malom koncentracijom nanokristala najmanjih dimenzija u pripremljenim uzorcima.

Fotoluminiscencija poroznog silicija na oko 1,8 eV tipična je crvena luminiscencija S-vrpce poroznog silicija, i prema modelu kvantnog zatočenja (izraz 4.36) odgovara nanokristalima promjera 3,3 nm. Nanokristali ovako malih dimenzija uzrokovali bi znatan pomak Ramanove $O(\Gamma)$ vrpce silicija koji nije opažen, što može biti objašnjeno vrlo malom koncentracijom nanokristala u uzorcima čiji je doprinos pomaku Ramanove vrpce zasjenjen jakim doprinosom Ramanovog raspršenja na većim kristalima silicija u uzorku. Kristalni silicij ne luminiscira, pa je fotoluminiscencija mnogo osjetljivija na prisustvo nanokristala u uzorku od Ramanove spektroskopije.



Slika 4.18: Spektri fotoluminiscencije pripremljenih uzoraka poroznog polikristalnog silicija. Na slici su vidljive Ramanove vrpce silicija $O(\Gamma)$, $2TO$ i $2TA(X)$ (+). Sa * označena je atmosferska apsorpcijska vrpca molekule kisika koja se pojavljuje na spektrima snimanim danju. Izdvojeno su prikazani spektri u logaritamskoj skali intenziteta da bi se prikazao relativni omjer intenziteta fotoluminiscencije i Ramanove $O(\Gamma)$ vrpce silicija.



(a)



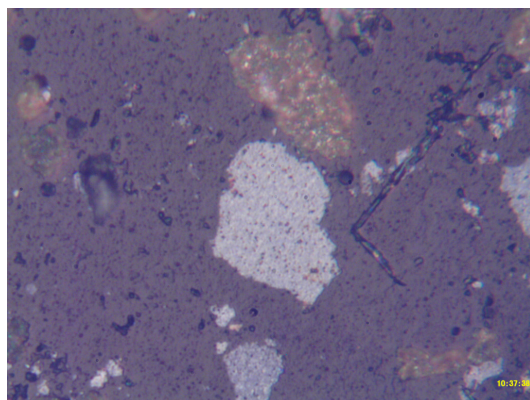
(b)

Slika 4.19: Fotografija izdvojenih komadića poroznog sloja nakon dugotrajnog strujno-naponskog mjerenja a) u HF elektrolitu i b) u pentanu

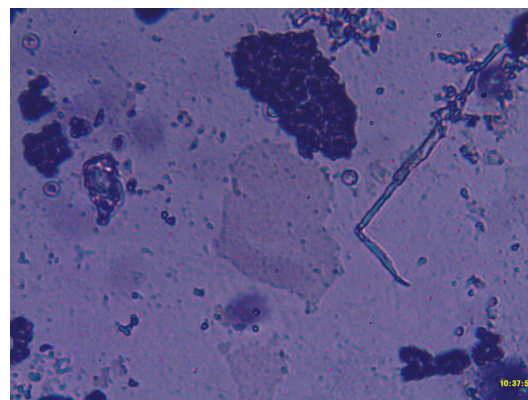
4.6 Tanki slojevi odvojeni tijekom anodizacije

Kod strujno-naponskih mjerenja na podlozi N7 u elektrolitu u anodizacijskoj ćeliji opaženi su izdvojeni plutajući komadići poroznog sloja nakon jetkanja (Slika 4.19. Komadići su usisani mikropipetom i isprani u etanolu i pentanu. U pentanu komadići su se spontano organizirali u oblik rotacionog elipsoida, dok su u etanolu u HF elektrolitu izdvojeni komadići slobodno plutali. Ova pojava vjerojatno je vezana za vrlo malom površinskom napetosti pentana, i nije u potpunosti razjašnjena.

Komadići su osušeni na mikroskopskom stakalcu i snimljeni pod optičkim mikroskopom



(a)



(b)

Slika 4.20: Izdvojeni komadići poroznog sloja snimljeni optičkim mikroskopom pod povećanjem od 1000x u a) refleksiji i b) transmisiji bijele svjetlosti.

u refleksiji i transmisiji bijele svjetlosti (Slika 4.20). Komadići pod mikroskopom imaju formu tankih krpica diferenciranih u dva različita tipa. Prvi tip u refleksiji svjetlosti ima površinu žute boje na kojoj su vidljivi konglomerati polikristalnog silicija, a u transmisiji svjetlosti je taman. Drugi tip u refleksiji ima površinu bijele boje, a u transmisiji je gotovo proziran, što je navelo na pretpostavku da se radi o izuzetno tankom sloju. Ramanov spektar ovih uzoraka pokazuje $O(\Gamma)$ silicijevu Ramanovu vrpcu na 520 cm^{-1} približno dvadeset puta manjeg intenziteta nego na debelom uzorku kristalnog silicija snimljenom u istim uvjetima. Poznata je efektivna dubina prodiranja Ramanovog signala u siliciju na 514.5 nm (770 nm u backscattering geometriji [43]), pa se debljina sloja može grubo procijeniti na $< 40\text{ nm}$. Vrlo tanke izdvojene slojeve silicija teško je pripremiti, pa bi bilo vrijedno bolje proučiti ovakve slojeve.

5. Zaključak

U prvoj polovici diplomskog rada dan je pregled bitnih informacija vezanih uz svojstva, pripremu i primjenu poroznog silicija u formi temeljitog uvoda u eksperimentalno područje koji bi mogao biti koristan budućim istraživačima u ovom polju na hrvatskom govornom području. Ovaj pregled opsežno je popraćen kvalitetnim literaturnim referencama, što također može biti od velike pomoći novim istraživačima. Posebna pažnja posvećena je elektrokemijskim procesima prisutnim pri formiranju poroznog silicija. Ovo područje nije osobito blisko fizičarima, a može biti vrlo korisno pri razumijevanju procesa koji se događaju na spoju elektrolita i poluvodiča. Na kraju ovoga dijela dan je kratak pregled mogućih primjena poroznog silicija, koje su potencijalno vrlo široke zbog sukladnosti materijala s poluvodičkom tehnologijom.

U sklopu izrade diplomskog rada osposobljen je eksperimentalni postav za pripremu poroznog silicija. Izrađena je nova ćelija za elektrokemijsko jetkanje kao i postav za strujno-naponska mjerenja. Ustanovljeni su nedostaci u eksperimentu na koje će u budućnosti trebati obratiti posebnu pažnju, posebno loš električni kontakt ostvaren između podloge za anodizaciju i tijela ćelije za anodizaciju. Ovaj nedostatak moguće je ispraviti deponiranjem tankog sloja zlata na stražnju površinu silicijske podloge, za što u Laboratoriju za molekulska fiziku Zavoda za fiziku materijala na IRB-u postoji potrebna oprema. Također, biti će potrebno uvesti referentnu elektrodu pri električnim mjerenjima u anodizacijskoj ćeliji radi uspostavljanja reproducibilnosti strujno-naponskih mjerenja. Sadašnja metoda mjerenja dostatna je samo za grubu ocjenu električnih veličina pri anodizaciji. Korisno bi bilo uvesti i računalno kontrolirani strujni izvor u postavu za anodizaciju, što bi omogućilo preciznija mjerenja strujno-naponskih karakteristika, ali i proizvodnju slojeva poroznog silicija s dubinskom varijacijom poroznosti, čime bi bila omogućena priprema fotoničkih kristala na bazi poroznog silicija.

Uspješno su pripremljeni makroporozni uzorci borom dopiranog polikristalnog silicija koji su karakterizirani širokim rasponom eksperimentalnih metoda. Strujno-naponskim mjerenjima tijekom anodizacije utvrđeno je postojanje barijere širenju pora u dubinu uzorka. Ova barijera vjerojatno je povezana s granicom sloja polikristalnog silicija i monokristalne silicijske podloge na kojoj je vjerojatno došlo do formiranja p-n sloja. Vidljiva je znatna razlika u morfologiji i boji površine uzoraka jetkanih kraće i duže od vremena potrebnog za probijanje spomenute barijere. Ramanovom spektroskopijom opaženo je blago proširenje Ramanove $O(\Gamma)$ silicijeve vrpce, što je indikacija postojanja nanostruktura u uzorcima, ali značajniji pomak vrpce nije opažen. Uzorci jetkani kraće vrijeme pokazali su intenzivniju fotoluminiscenciju od uzoraka jetkanih duže od vremena probijanja barijere, što znači da kraće jetkani uzorci imaju veću koncentraciju nanokristala. U budućim istraživanjima stoga bi bilo korisno variranjem parametara anodizacije pokušati postići veću poroznost polikristalnog silicija.

Pojava odvajanja tankih poroznih slojeva s površine jetkanih uzoraka tijekom anodizacije pri velikim gustoćama struje pokazala se vrlo interesantnom. Dobiveni su vrlo tanki slojevi kristalnog silicija na kojima će biti obavljena dodatna karakterizacija ne bi li im se ustanovila debljina, kristalna struktura i morfologija površine. Vrlo slični tanki slojevi opaženi su optičkom mikroskopijom na tankim slojevima grafena. Ugljik kristalizira u istoj dijamantnoj rešetci kao i silicij, no za razliku od ugljika koji je stabilan u heksagonskoj rešetci kao grafit ili grafen, heksagonski silicij je metastabilan i spontano prelazi u kubičnu strukturu. Teorijski je predviđeno postojanje stabilnih dvoatomnih slojeva silicija heksagonske strukture kao kod grafena. Takav materijal naziva se silicene, i nije još eksperimentalno pripremljen. Stoga je svaku pojavu samostalnih tankih slojeva silicija nužno dobro istražiti.

Bibliografija

- [1] A. Uhler. Electrolytic shaping of germanium and silicon. *Bell Syst. Tech. J.*, 35:333, 1956.
- [2] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama, i Y. Igarashi. Formation and properties of porous silicon and its application. *Journal of The Electrochemical Society*, 122(10):1351–1355, 1975.
- [3] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 57(10):1046–1048, 1990.
- [4] T. Yonehara. Besoi with porous silicon: Eltran(r). Unutar L. Canham, urednik, *Properties of Porous Silicon*, poglavlje 12, stranice 397–399. INSPEC, London, 1997.
- [5] T. Yonehara i K. Sakaguchi. Eltran (r) ; novel soi wafer technology. *JSAP International*, 4:10–16, 2001.
- [6] L. Canham, urednik. *Properties of Porous Silicon*. Institution of Engineering and Technology, 1997.
- [7] B. Sapoval i C. Hermann. *Physics of semiconductors*. Springer Verlag, 2003.
- [8] J. Singh. *Semiconductor devices: basic principles*. Wiley, 2001.
- [9] S.M. Sze i K.K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. Wiley-Blackwell, 2007.
- [10] V. Lehman. *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
- [11] X.G. Zhang. *Electrochemistry of Silicon and its Oxide*. Kluwer Academic Pub, 2001.
- [12] R. L. Smith i S. D. Collins. Porous silicon formation mechanisms. *Journal of Applied Physics*, 71(8):R1–R22, 1992.
- [13] N. Wiberg, A.L. Holleman, i E. Wiberg. *Inorganic Chemistry*. Elsevier: Amsterdam, 2002.
- [14] J.-N. Chazalviel i F. Ozanam. In situ infrared characterization of the silicon surface in hydrofluoric acid. *Journal of Applied Physics*, 81(11):7684–7686, 1997.
- [15] E. Xifré Pérez. *Design, fabrication and characterization of porous silicon multilayer optical devices*. Doktorska disertacija, Universitat Rovira i Virgili, Departament d'Enginyeria Electronica, Electronica i Automatica, 2007.
- [16] M. Fox. *Optical properties of solids*. Oxford Univ Pr, 2001.
- [17] Z. Gaburro, V Daldosso, i L. Pavesi. Porous silicon. Unutar G. Bassani, Gerald Liedl, i Peter Wyder, urednici, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, svezak 1. Elsevier, 2005.
- [18] M. Balarin, O. Gamulin, M. Ivanda, V. Đerek, O. Čelan, S. Musić, M. Ristić, i K. Furić. Structure and optical properties of porous silicon prepared on thin epitaxial silicon layer on silicon substrates. *Journal of Molecular Structure*, 834-836:465 – 470, 2007.

- [19] L. Canham. Visible photoluminescence from porous silicon. Unutar L. Canham, urednik, *Properties of Porous Silicon*, poglavlje 9, stranice 249–255. INSPEC, London, 1997.
- [20] V.P. Bondarenko i V.A. Yakovtseva. Microelectronic applications of porous silicon. Unutar L. Canham, urednik, *Properties of Porous Silicon*, poglavlje 12, stranice 343–348. INSPEC, London, 1997.
- [21] M. Thönissen, M. Krüger, G. Lerondel, i R. Romestain. Optical applications of porous silicon. Unutar L. Canham, urednik, *Properties of Porous Silicon*, poglavlje 12, stranice 349–355. INSPEC, London, 1997.
- [22] V.P. Bondarenko i V.A. Yakovtseva. Optoelectronic applications of porous silicon. Unutar L. Canham, urednik, *Properties of Porous Silicon*, poglavlje 12, stranice 356–363. INSPEC, London, 1997.
- [23] S. Žonja, M. Očko, M. Ivanda, i P. Biljanović. Low temperature resistivity of heavily boron doped lpcvd polysilicon thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(16):162002, 2008.
- [24] C. Azzaro, E. Scheid, D. Bielle-Daspet, P. Duverneuil, i P. Boudre. An understanding of in situ boron doped polysilicon films by characterization and simulation. *Le Journal de Physique IV*, 1(C2):C2–79–C2–85, 1991.
- [25] S. Žonja. *Strukturna, elektronska i transportna svojstva visokodopiranih polikristalnih silicijskih struktura*. Kvalifikacijski doktorski ispit, Zavod za elektroniku, mikroelektroniku, računalne i inteligentne sustave, Fakultet elektrotehnike i računarstva, Sveučilište u Zagrebu, 2010.
- [26] D.K. Schroder. *Semiconductor material and device characterization*. Wiley-IEEE Press, 2006.
- [27] H.L. Kwok i K.H. Ho. A three-dimensional model for the transport properties of polycrystalline silicon. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 15:2271, 1982.
- [28] Gábor Keresztury. Raman spectroscopy: Theory. Unutar *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, svezak 1. John Wiley & Sons, Ltd, 2001.
- [29] S. Nakashima i H. Harima. Raman spectroscopy of semiconductors. Unutar *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, svezak 4. John Wiley & Sons, Ltd, 2001.
- [30] N. J. Everall. Raman spectroscopy of the condensed phase. Unutar *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, svezak 1. John Wiley & Sons, Ltd, 2001.
- [31] H. Kawamura, R. Tsu, i L. Esaki. Disorder-activated acoustic mode in raman spectrum of $ga_{x}al_{1-x}as$. *Phys. Rev. Lett.*, 29(20):1397–1400, Nov 1972.
- [32] J. Zi, H. B. "uscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang, i X. Xie. Raman shifts in si nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 69:200, 1996.
- [33] NV Nguyen, JE Maslar, J.Y. Kim, J.P. Han, J.W. Park, D. Chandler-Horowitz, i EM Vogel. Crystalline quality of bonded silicon-on-insulator characterized by spectroscopic ellipsometry and raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 85(14):2765–2767, 2009.
- [34] N. Nakano, L. Marville, i R. Reif. Raman scattering in polycrystalline silicon doped with boron. *Journal of Applied Physics*, 72(8):3641–3647, 2009.
- [35] Z. Ma, X. Liao, i G. Kong. Raman scattering of nanocrystalline silicon embedded in sio_2 . *Scientia Sinica-Series A*, 43(4):414–420, 2000.
- [36] H. Cerva. High-resolution electron microscopy of diamond hexagonal silicon in low pressure chemical vapor deposited polycrystalline silicon. *Journal of Materials Research*, 6(11):2324–2336, 1991.

- [37] J. Bandet, B. Despax, i M. Caumont. Vibrational and electronic properties of stabilized wurtzite-like silicon. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35:234, 2002.
- [38] R. J. Kobliska i S. A. Solin. Raman spectrum of wurtzite silicon. *Phys. Rev. B*, 8(8):3799–3802, Oct 1973.
- [39] M. Chandrasekhar, HR Chandrasekhar, M. Grimsditch, i M. Cardona. Study of the localized vibrations of boron in heavily doped si. *Physical Review B*, 22(10):4825–4833, 1980.
- [40] A.D. Yoffe. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. *Advances in Physics*, 42:173–262, 1993.
- [41] C. Delerue, G. Allan, i M. Lannoo. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Physical Review B*, 48(15):11024–11036, 1993.
- [42] G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, i C. Reynaud. Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement. *Applied Physics Letters*, 80:4834, 2002.
- [43] I.D. Wolf. Micro-raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits. *Semiconductor Science and Technology*, 11:139, 1996.