

# Nanostrukturirani silicij – priprava metodom anodizacije i spektroskopska karakterizacija

Vlatko Gašparić

27.01.2017.  
Fizički odsjek,  
Prirodoslovno – matematički fakultet u Zagrebu

Mentor: dr.sc. Mile Ivanda, Laboratorij za molekulsku fiziku i  
sinteze novih materijala, Zavod za fiziku materijala, Institut Ruđer  
Bošković u Zagrebu

## 1 Uvod i motivacija

Ostala područja  
upotrebe

2 Teorija poroznog  
silicija

Dobivanje poroznog  
silicija

3 Materijali metode

Jetkanje

Karakterizacija

4 Rezultati i diskusija

Prva serija uzoraka

Druga serija uzoraka

Treća serija uzoraka

5 Zaključak

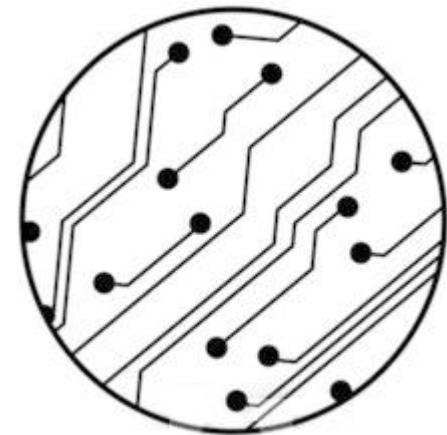
Literatura

# 1 Uvod i motivacija

elektronika

problem smanjivanja komponenata

Mooreov zakon se ne može pratiti



alternative?

optoelektronika + izvor svjetlosti na bazi silicija

## 1 Uvod i motivacija

Ostala područja  
upotrebe

2 Teorija poroznog  
silicija

Dobivanje poroznog  
silicija

3 Materijali metode

Jetkanje

Karakterizacija

4 Rezultati i diskusija

Prva serija uzoraka

Druga serija uzoraka

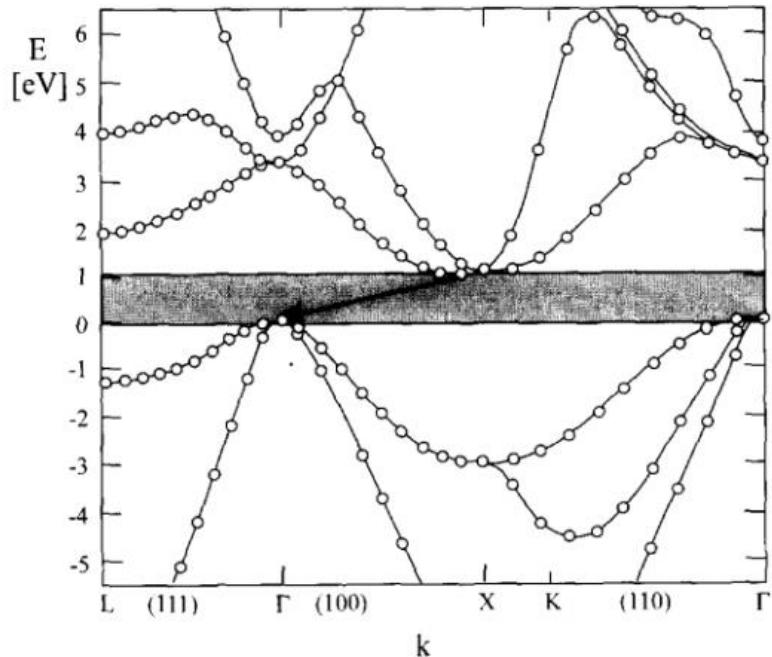
Treća serija uzoraka

5 Zaključak

Literatura

## *bulk* silicij

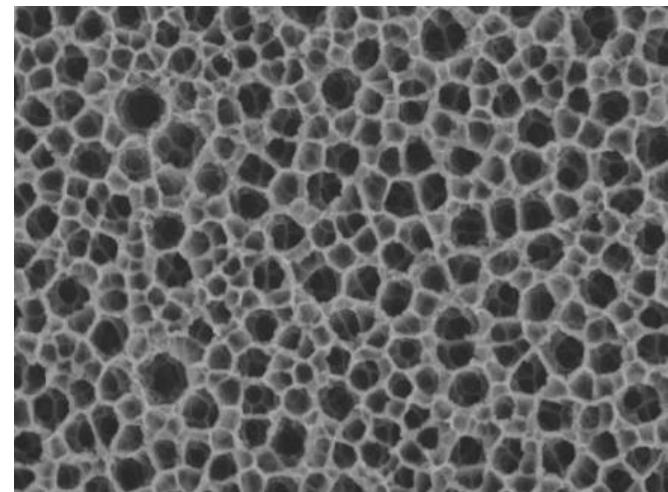
indirektan poluvodič  
jako slaba luminiscencija u IR



## (mikro)porozni silicij

luminiscencija u  
vidljivom području

ozbiljan kandidat za izvor  
svjetlosti na bazi silicija



## 1 Uvod i motivacija

### Ostala područja upotrebe

2 Teorija poroznog silicija

Dobivanje poroznog silicija

3 Materijali metode

Jetkanje

Karakterizacija

4 Rezultati i diskusija

Prva serija uzoraka

Druga serija uzoraka

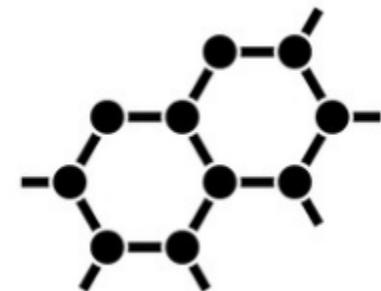
Treća serija uzoraka

5 Zaključak

Literatura

# Ostala područja upotrebe

ogromna površina u odnosu na volumen



vrlo osjetljiv detektor plinova

Brownian motor

filter X-zraka

kemijski mikroreaktor

Braggov reflektor

solarna ćelija

biočip

Si kapacitor

Fabry-Perot filter

1 Uvod i motivacija

Ostala područja  
upotrebe

## 2 Teorija poroznog silicija (PS)

Dobivanje poroznog  
silicija

3 Materijali metode

Jetkanje

Karakterizacija

4 Rezultati i diskusija

Prva serija uzoraka

Druga serija uzoraka

Treća serija uzoraka

5 Zaključak

Literatura

# 2 Teorija poroznog silicija (PS)

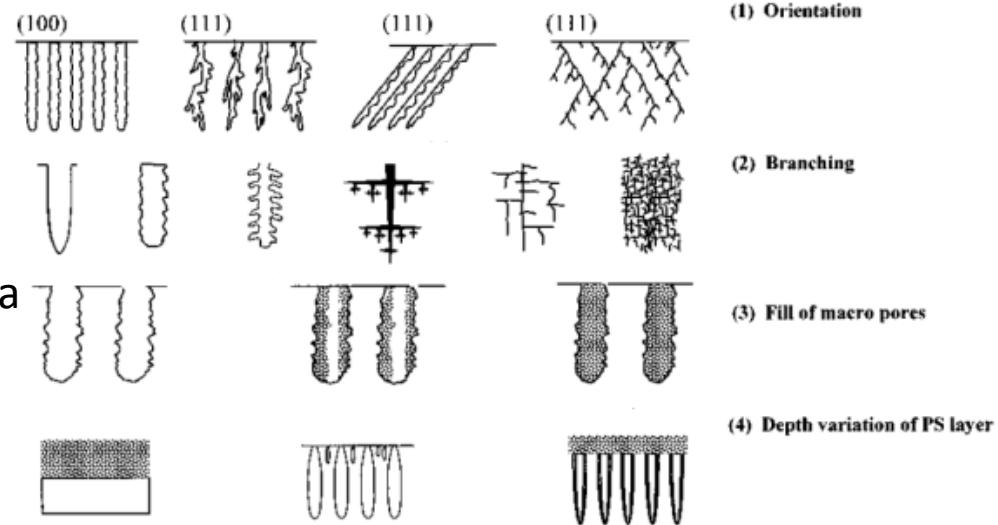
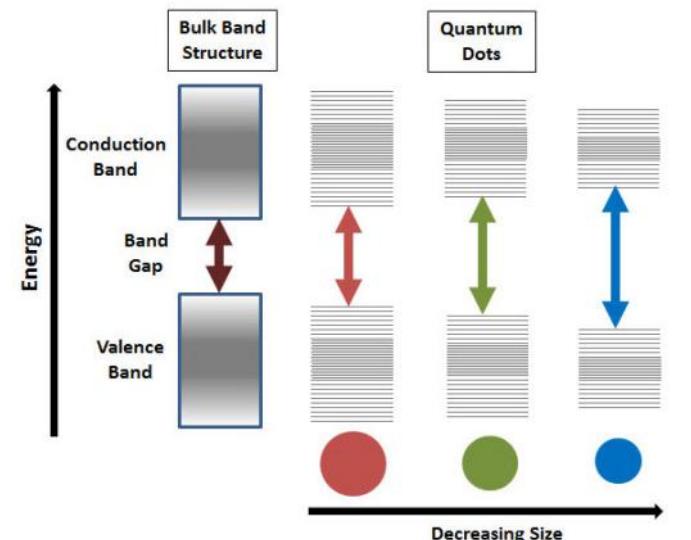
1950-ih bračni par Uhlir –  
otkriće PS

1990-ih interes za PS zbog otkrića  
**kvantnog zatočenja (QC)** i  
luminiscencije u PS

pojačanje fotoluminiscencije i do  
 $10^6$ !

mikroporozni (<2nm)  
mezoporozni (2-50nm)  
makroporozni (>50nm)

bogata morfologija pora



## 1 Uvod i motivacija

Ostala područja  
upotrebe

## 2 Teorija poroznog silicija

## Dobivanje poroznog silicija

### 3 Materijali metode

## Jetkanie

## Karakterizacija

## 4 Rezultati i diskusija

## Prva serija uzoraka

### Druga serija uzoraka

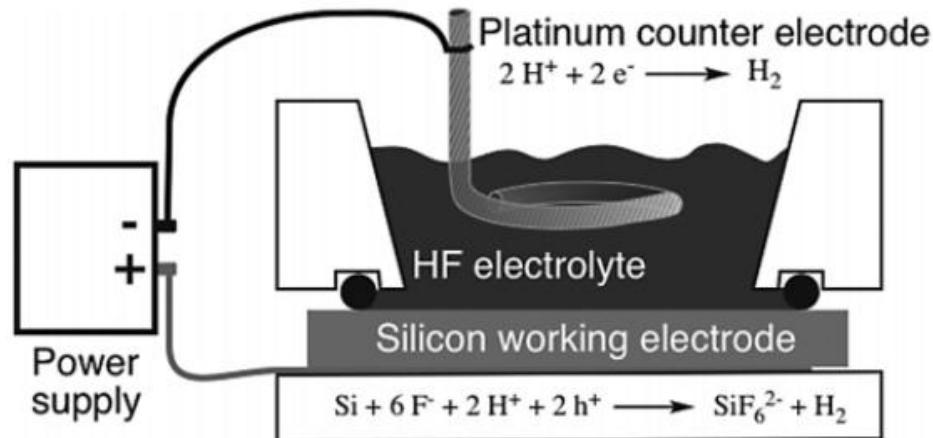
### Treća serija uzoraka

5 Zakliučak

Literatura

## Dobivanje poroznog silicija

elektrokemijskom anodizacijom (jetkanjem) dopiranog Si pomoću fluorovodične kiseline (HF)



HF razgrađuje  $\text{SiO}_2$  u  $\text{SiF}_6^{2-}$  => **fluor najvažniji za skidanje izolacijskog sloja** koji bi inače zaustavio jetkanje

razgradnja spora zbog formacije površinskih hidrida ( $\text{SiH}_n$ ) => potrebni oksidirajući agenti ili **električna struja**

# reprezentativna IV karakteristika

1 Uvod i motivacija

Ostala područja  
upotrebe

**2 Teorija poroznog  
silicija**

**Dobivanje poroznog  
silicija**

3 Materijali metode

Jetkanje

Karakterizacija

4 Rezultati i diskusija

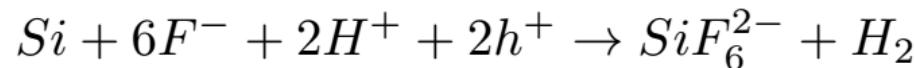
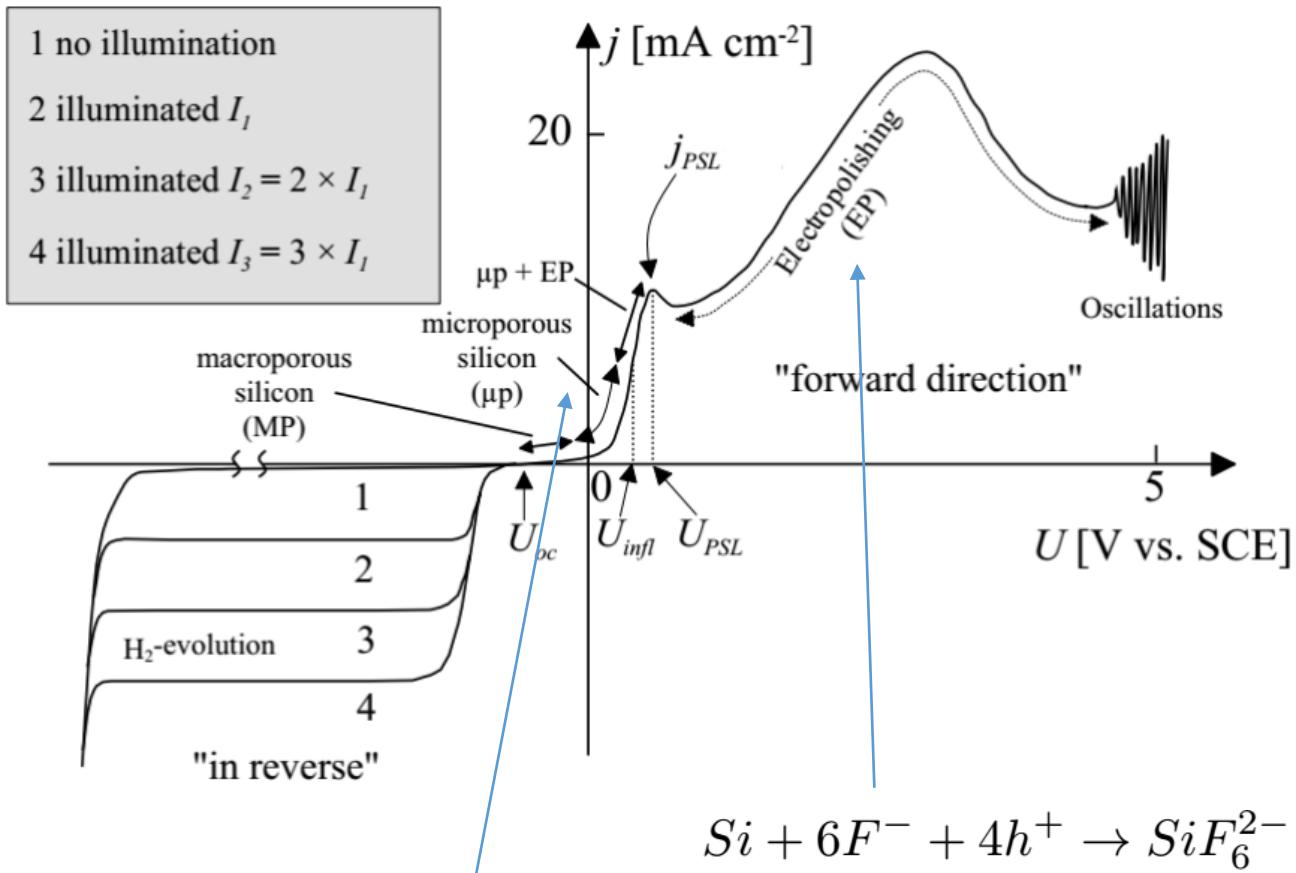
Prva serija uzoraka

Druga serija uzoraka

Treća serija uzoraka

5 Zaključak

Literatura



## 1 Uvod i motivacija

Ostala područja upotrebe

## 2 Teorija poroznog silicija

### Dobivanje poroznog silicija

#### 3 Materijali metode

Jetkanje

Karakterizacija

#### 4 Rezultati i diskusija

Prva serija uzoraka

Druga serija uzoraka

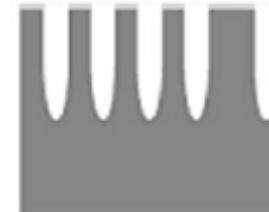
Treća serija uzoraka

#### 5 Zaključak

#### Literatura

## Općenite značajke procesa:

- (i) pore nastaju uniformno i bez redoslijeda na površini
- (ii) struja teče uz dno pore
- (iii) zidovi pora su pasivizirani, silicij se otapa samo na dnu
- (iv) formirane pore se ne mijenjaju



puno varijabli

kompleksna međuigra varijabli

bogata morfologija

An increase of ... yields a	Porosity	Etching rate	Critical current
HF concentration	Decreases	Decreases	Increases
Current density	Increases	Increases	-
Anodization time	Increases	Almost constant	-
Temperature	-	-	Increases
Wafer doping (p-type)	Decreases	Increases	Increases
Wafer doping (n-type)	Increases	Increases	-

1 Uvod i motivacija

Ostala područja  
upotrebe

2 Teorija poroznog  
silicija

Dobivanje poroznog  
silicija

### 3 Materijali i metode

Jetkanje

Karakterizacija

4 Rezultati i diskusija

Prva serija uzoraka

Druga serija uzoraka

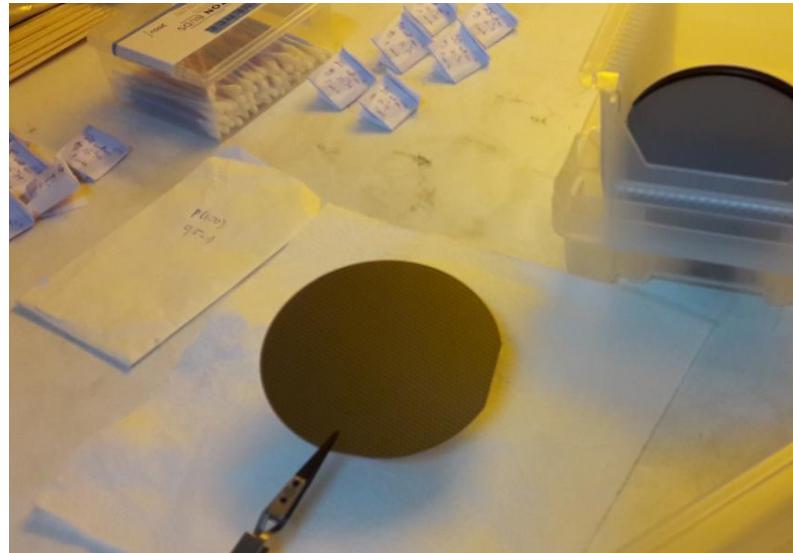
Treća serija uzoraka

5 Zaključak

Literatura

# 3 Materijali i metode

- waferi p-tipa silicija (dopant bor)
- otpornost 0.5 do 1  $\Omega\text{cm}$
- debljina 250  $\mu\text{m}$
- orientacija <100>



tri serije uzoraka:

**24% HF + fotoluminiscencija**

**24% HF + veći raspon struja**

**5% HF + IV karakteristika**

## 1 Uvod i motivacija

Ostala područja  
upotrebe

## 2 Teorija poroznog silicija

Dobivanje poroznog  
silicija

## 3 Materijali metode

### Jetkanje

Karakterizacija

## 4 Rezultati i diskusija

Prva serija uzoraka

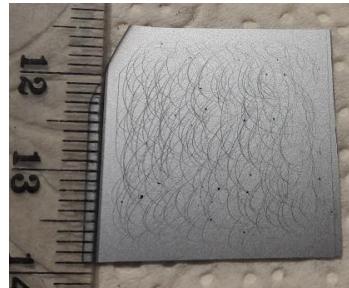
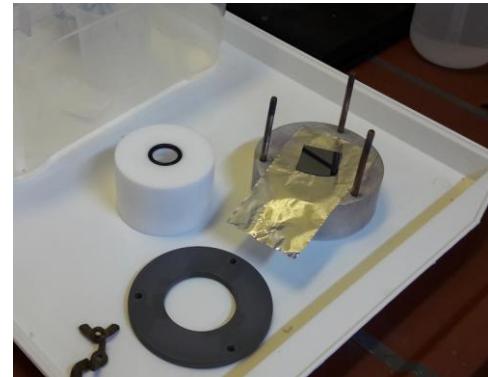
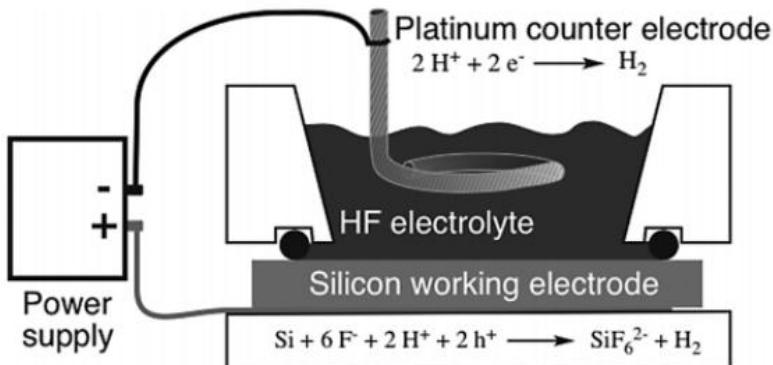
Druga serija uzoraka

Treća serija uzoraka

## 5 Zaključak

Literatura

# Jetkanje



1 Uvod i motivacija

Ostala područja  
upotrebe

2 Teorija poroznog  
silicija

Dobivanje poroznog  
silicija

3 Materijali metode

Jetkanje

Karakterizacija

4 Rezultati i diskusija

Prva serija uzorka

Druga serija uzorka

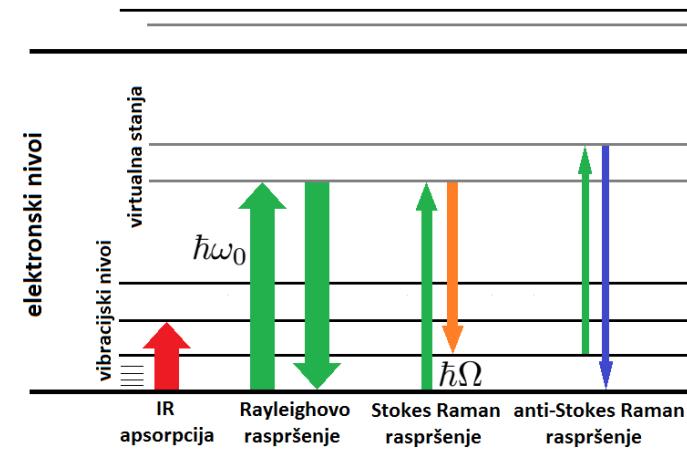
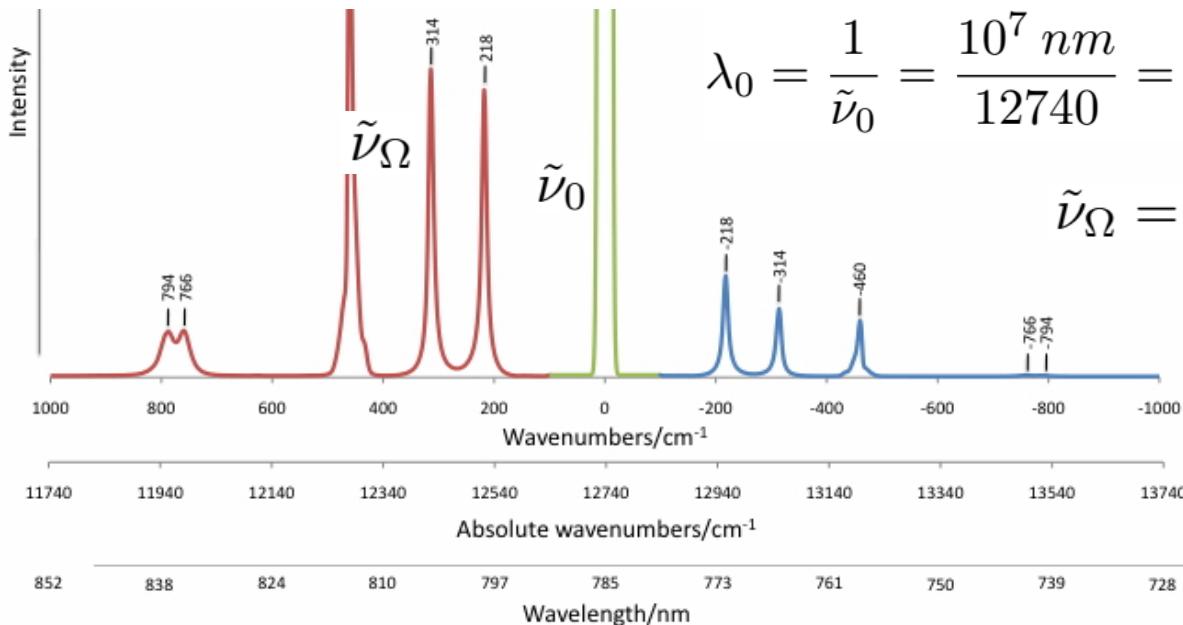
Treća serija uzorka

5 Zaključak

Literatura

# Karakterizacija

## Raman spektroskopija



$$\tilde{\nu}_0 = 12740 \text{ cm}^{-1} = \frac{12740}{10^7} \text{ nm}$$

$$\lambda_0 = \frac{1}{\tilde{\nu}_0} = \frac{10^7 \text{ nm}}{12740} = 785 \text{ nm}$$

$$\tilde{\nu}_\Omega = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}$$

1 Uvod i motivacija

Ostala područja  
upotrebe

2 Teorija poroznog  
silicija

Dobivanje poroznog  
silicija

### 3 Materijali metode

Jetkanje

### Karakterizacija

4 Rezultati i diskusija

Prva serija uzorka

Druga serija uzorka

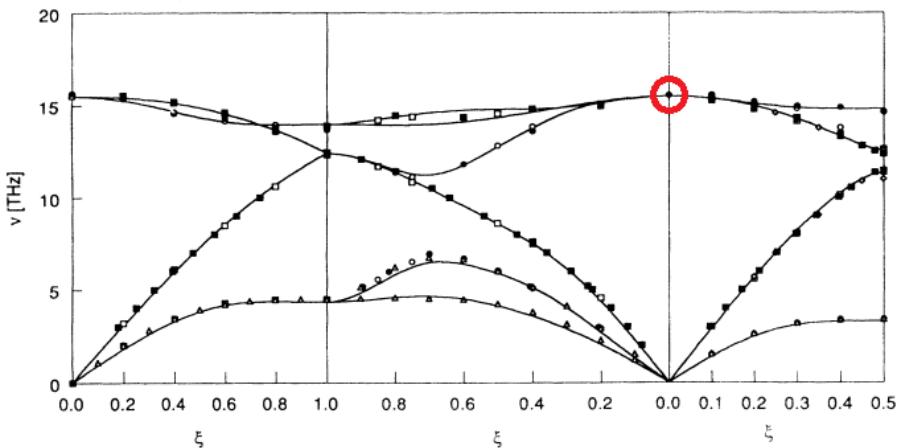
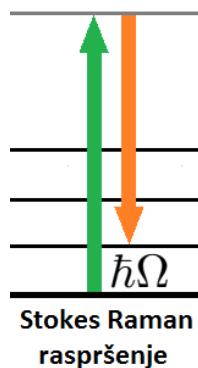
Treća serija uzorka

5 Zaključak

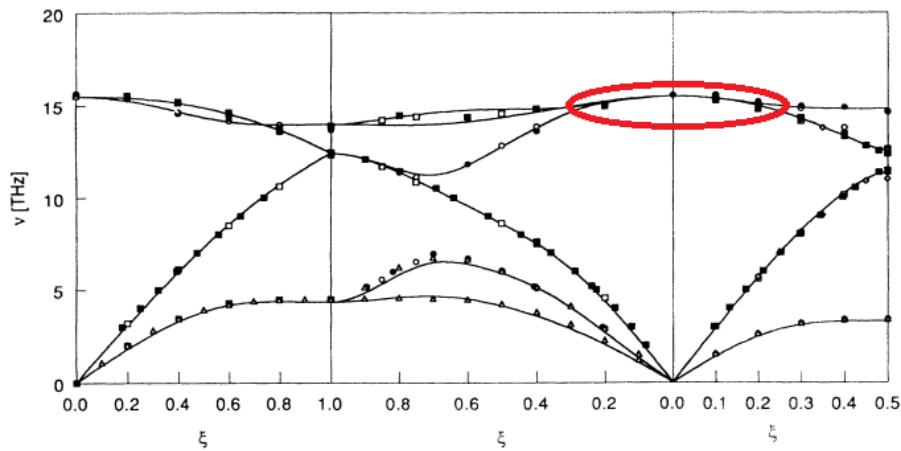
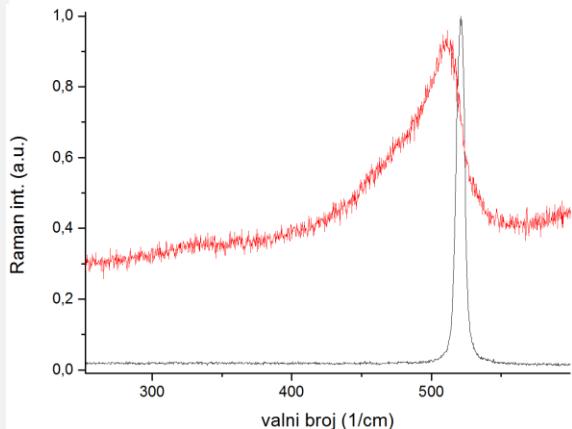
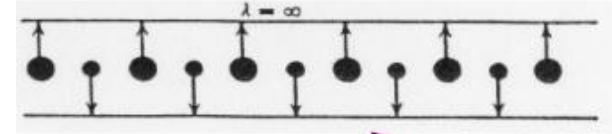
Literatura

proučavana  
silicijeva vrpca na  
 $521 \text{ cm}^{-1}$

*Phonon  
confinement model*



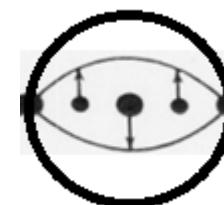
$$q \approx 0$$



opuštanje zahtjeva

$$q \approx 0$$

$$W(r) = \frac{\sin \frac{2\pi r}{d}}{\frac{2\pi r}{d}}$$



1 Uvod i motivacija

Ostala područja  
upotrebe

2 Teorija poroznog  
silicija

Dobivanje poroznog  
silicija

3 Materijali metode

Jetkanje

Karakterizacija

4 Rezultati i diskusija

Prva serija uzorka

Druga serija uzorka

Treća serija uzorka

5 Zaključak

Literatura

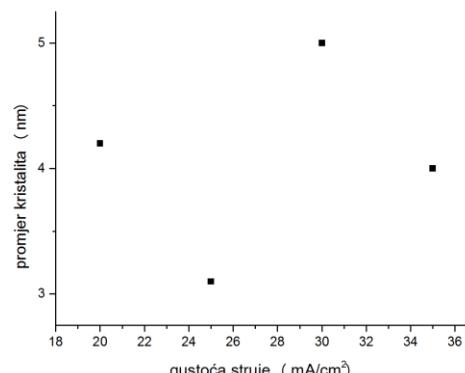
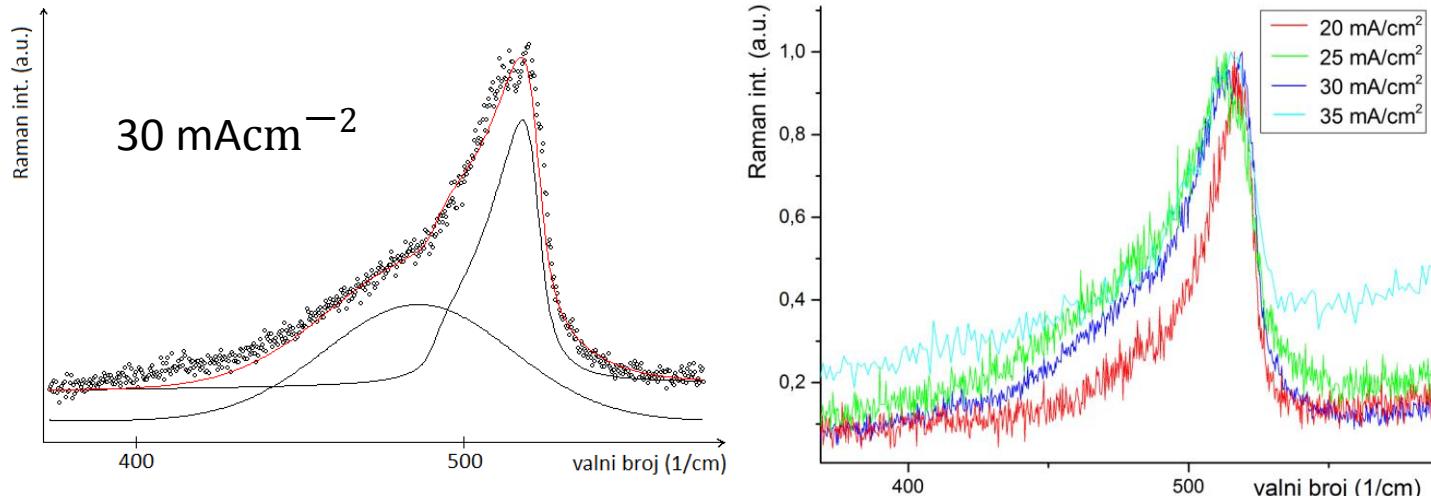
# 4 Rezultati i diskusija

## Prva serija uzorka

24% HF (48% HF : etanol => 1:1)

10 min

$20 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $25 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $30 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $35 \text{ mAcm}^{-2}$



## 1 Uvod i motivacija

Ostala područja upotrebe

## 2 Teorija poroznog silicija

Dobivanje poroznog silicija

## 3 Materijali metode

Jetkanje

Karakterizacija

## 4 Rezultati i diskusija

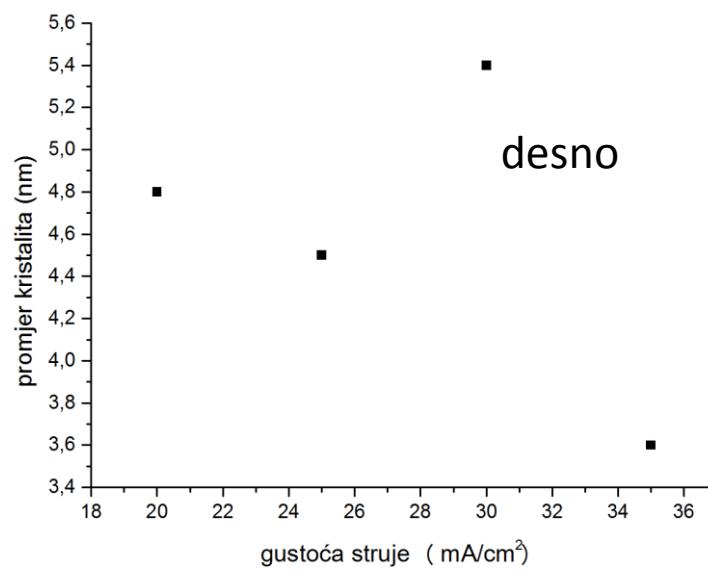
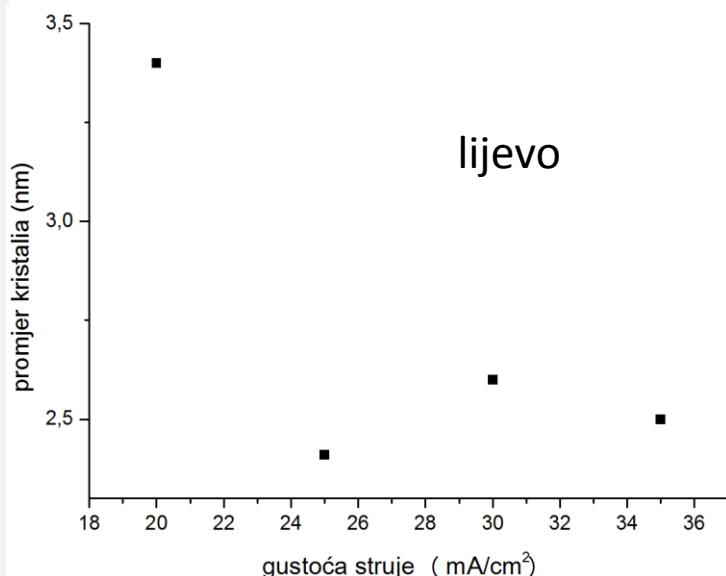
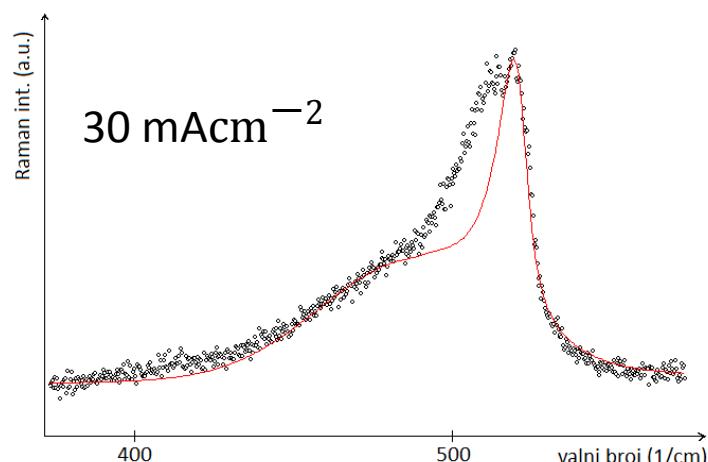
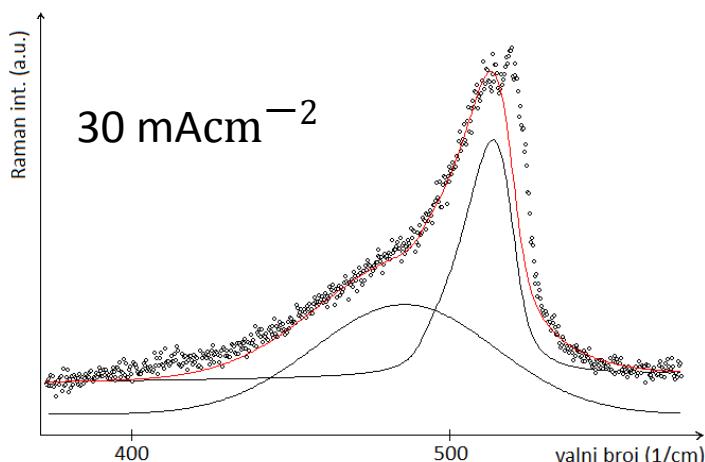
### Prva serija uzorka

Druga serija uzorka

Treća serija uzorka

## 5 Zaključak

Literatura



-grubi trend smanjivanja kristalića porastom struje  
-dvije vrpce s dvije različite distribucije kristalića?

## 1 Uvod i motivacija

Ostala područja  
upotrebe

## 2 Teorija poroznog silicija

Dobivanje poroznog  
silicija

## 3 Materijali metode

Jetkanje

Karakterizacija

## 4 Rezultati i diskusija

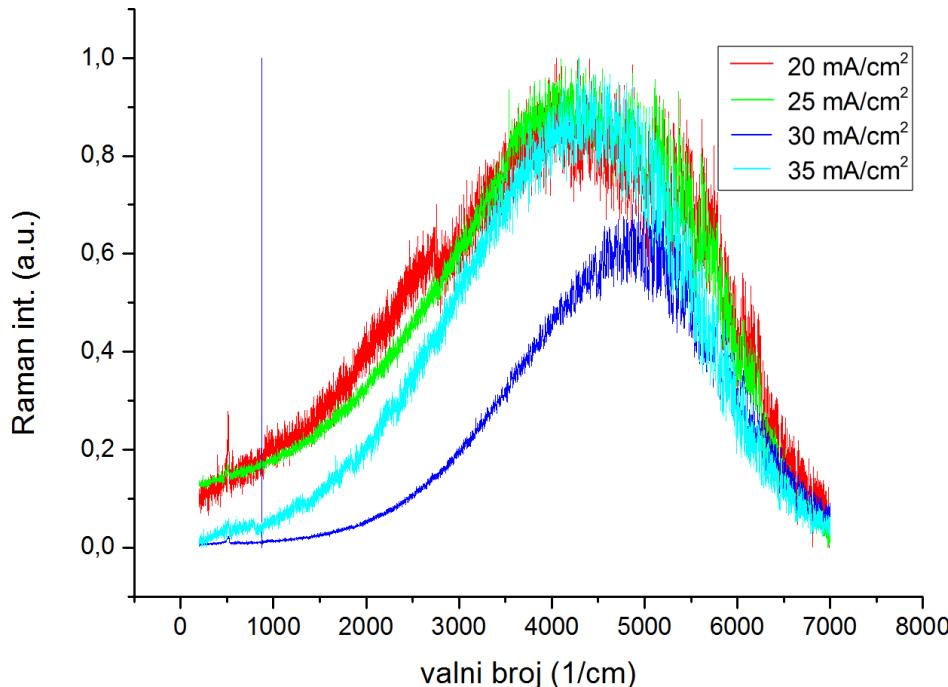
Prva serija uzoraka

Druga serija uzoraka

Treća serija uzoraka

## 5 Zaključak

Literatura



- dolazi do kvantnog zatočenja (postoji fotoluminiscencija)
- nema dovoljnih ni pravilnih pomaka u vrpcama  
niti u fotoluminiscencijama za zaključak o ovisnosti o struji jetkanja

1 Uvod i motivacija

Ostala područja  
upotrebe

2 Teorija poroznog  
silicija

Dobivanje poroznog  
silicija

3 Materijali metode

Jetkanje

Karakterizacija

#### 4 Rezultati i diskusija

Prva serija uzorka

#### Druga serija uzorka

Treća serija uzorka

5 Zaključak

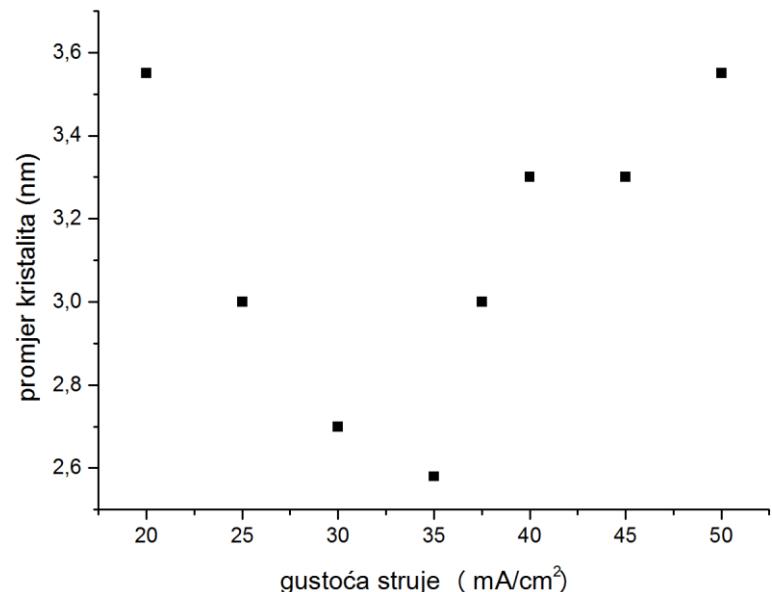
Literatura

## Druga serija uzorka

24% HF (48% HF : etanol => 1:1)      10 min

$20 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $25 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $30 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $35 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $37.5 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $40 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $45 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $50 \text{ mAcm}^{-2}$

trend smanjivanja kristalića  
do struje  $35 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  
nakon toga povećavanje



1 Uvod i motivacija

Ostala područja  
upotrebe

2 Teorija poroznog  
silicija

Dobivanje poroznog  
silicija

3 Materijali metode

Jetkanje

Karakterizacija

#### 4 Rezultati i diskusija

Prva serija uzoraka

Druga serija uzoraka

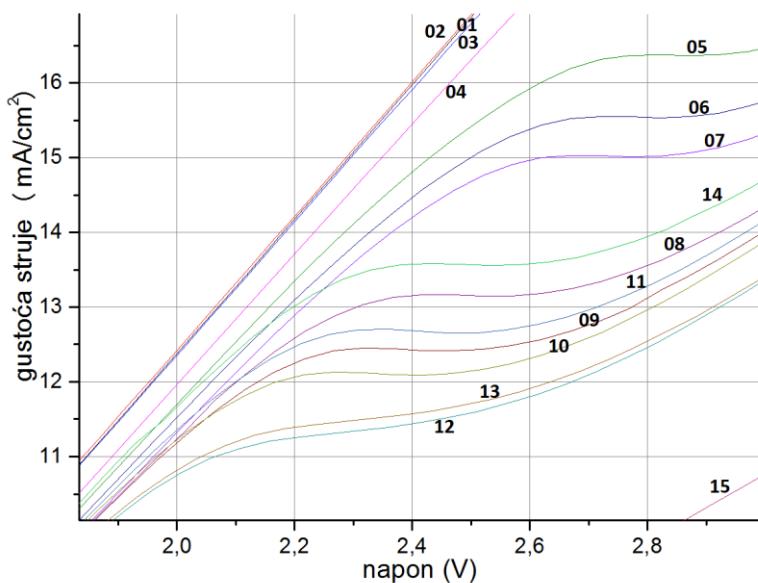
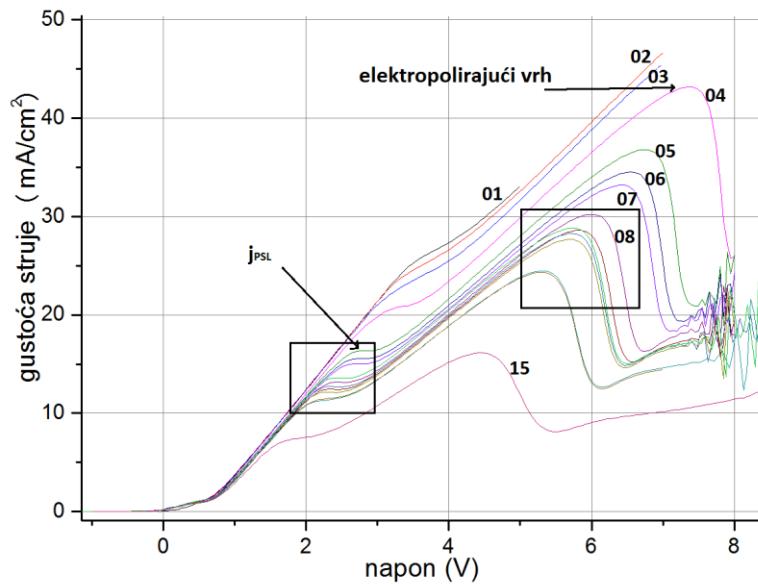
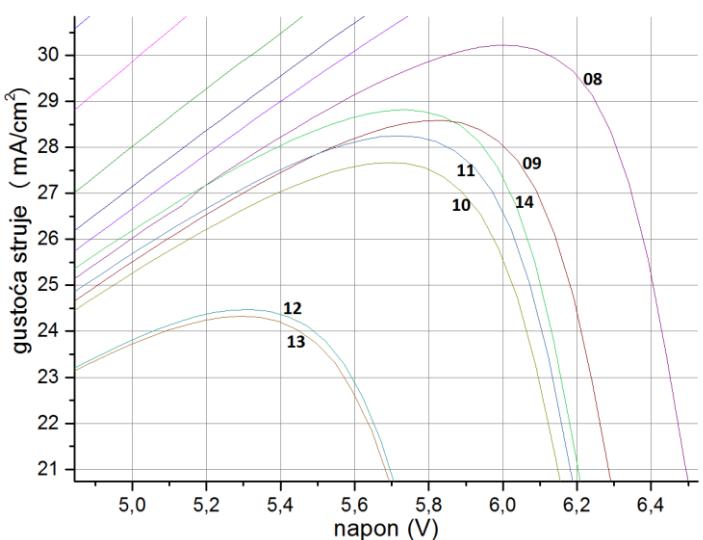
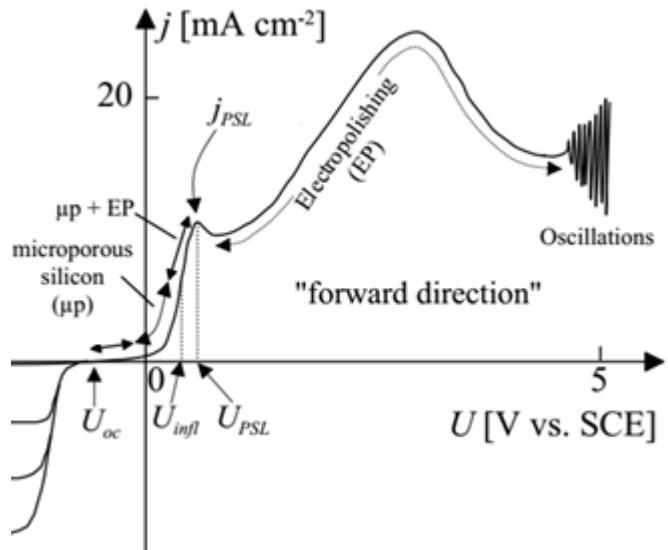
Treća serija uzoraka

5 Zaključak

Literatura

## Treća serija uzoraka

### IV karakteristika, 5% HF



## 1 Uvod i motivacija

Ostala područja  
upotrebe

## 2 Teorija poroznog silicija

Dobivanje poroznog  
silicija

## 3 Materijali metode

Jetkanje

Karakterizacija

## 4 Rezultati i diskusija

Prva serija uzorka

Druga serija uzorka

**Treća serija uzorka**

## 5 Zaključak

Literatura

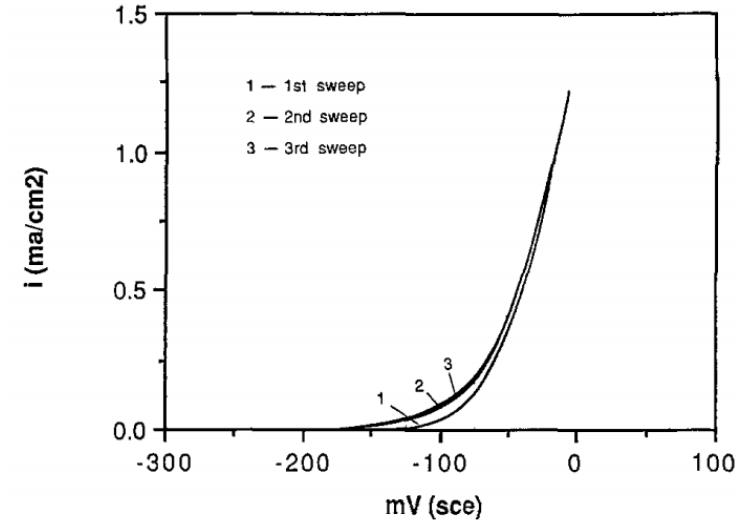
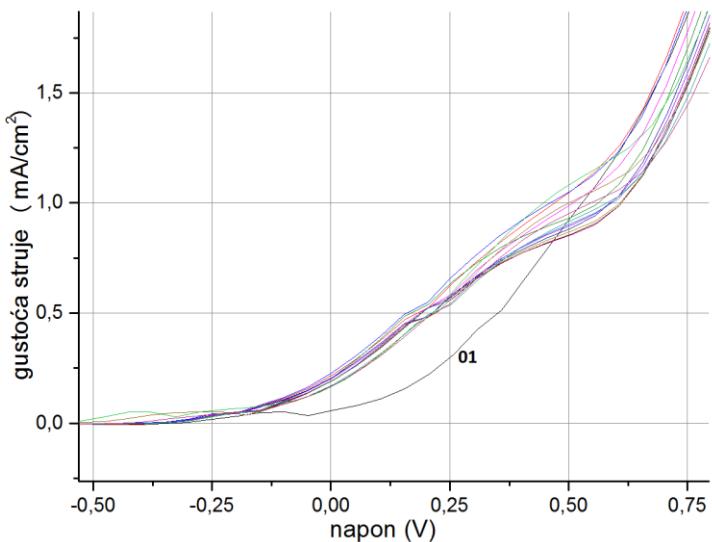


Fig. 3. i-V curves made successively on the same p<sup>+</sup> sample in 1% HF with potential sweep rate of 2 mV/s.

1 Uvod i motivacija

Ostala područja  
upotrebe

2 Teorija poroznog  
silicija

Dobivanje poroznog  
silicija

3 Materijali metode

Jetkanje

Karakterizacija

#### 4 Rezultati i diskusija

Prva serija uzoraka

Druga serija uzoraka

**Treća serija uzoraka**

5 Zaključak

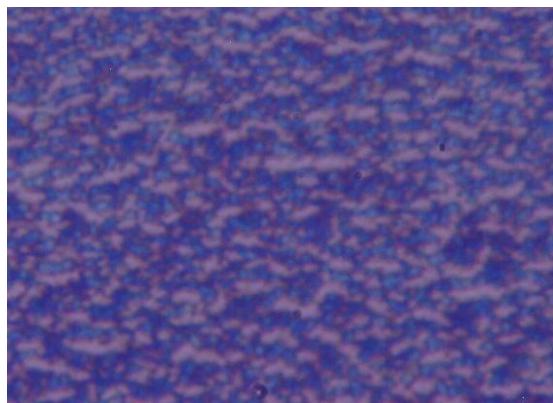
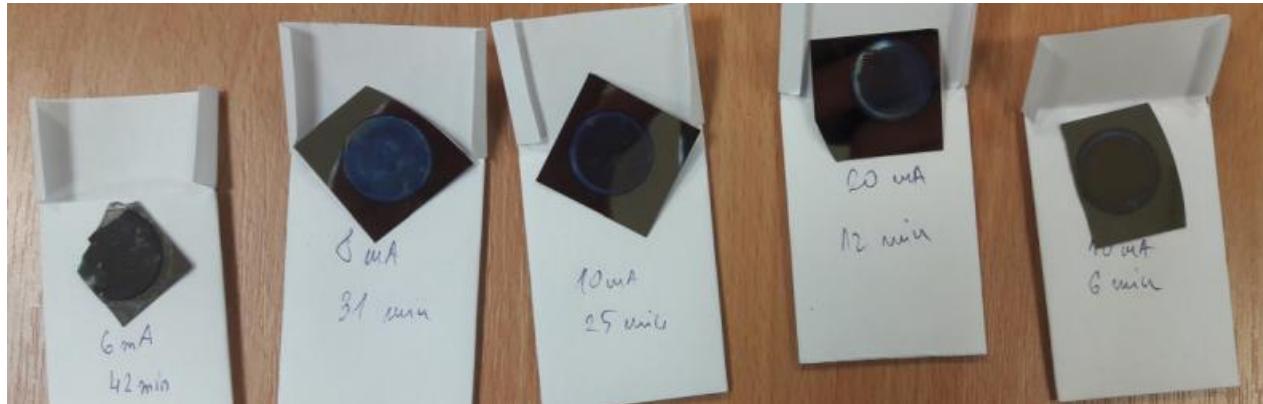
Literatura

preostali uzorci jetkani na:  $3 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $4 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $20 \text{ mA cm}^{-2}$

vrijeme prilagođeno kako bi debljina jetkanog sloja bila ista ( $8 \mu\text{m}$ )

42 min, 32 min, 25 min, 13 min i 6 min

$$r_{PS} = 1.05 J^{0.89}$$



Raman ne pokazuje nikakav  
pomak niti je primjećena  
fotoluminiscencija

1 Uvod i motivacija

Ostala područja  
upotrebe

2 Teorija porognog  
silicija

Dobivanje porognog  
silicija

3 Materijali metode

Jetkanje

Karakterizacija

4 Rezultati i diskusija

Prva serija uzorka

Druga serija uzorka

Treća serija uzorka

**5 Zaključak**

Literatura

## 5 Zaključak

rezultati nisu kakve smo priželjkivali



prva i druga serija: mikroporozan i  
fotoluminiscencija, ali nema pravilnosti



treća serija: dobre IV karakteristike, skala  
i parametri za ubuduće, ali nema  
fotoluminiscencije



budući planovi:



IV za više koncentracije



uočiti najbolji režim za mikropore



varirati koncentracije HF u najboljem režimu



varirati struju na najboljoj koncentraciji



dodata karakterizacija: poroznost,  
dubina sloja, presjek na SEM-u



ponoviti najbolje uzorke, uočiti reproducibilnost, refinirati

## 1 Uvod i motivacija

Ostala područja  
upotrebe

## 2 Teorija poroznog silicija

Dobivanje poroznog  
silicija

## 3 Materijali metode

Jetkanje

Karakterizacija

## 4 Rezultati i diskusija

Prva serija uzoraka

Druga serija uzoraka

Treća serija uzoraka

## 5 Zaključak

Literatura

# Literatura

- [1] L. Dal Negro, M. Cazzanelli, Z. Gaburro, P. Bettotti, L. Pavesi, Stimulated emission in silicon nanocrystals, *Towards the First Silicon Laser*, 145-164, (2003.)
- [2] <https://www.technologyreview.com/s/601102/intel-puts-the-brakes-on-moores-law/#comments>
- [3] D. Ristić, Doktorska disertacija: Depozicija i karakterizacija nanokristalnog silicija, Zagreb, (2010.)
- [4] W. Theiss, Optical properties od porous silicon, *Surface Science Reports* **29**, 91-192, (1997.)
- [5] L. Pavesi, Will silicon be the photonic material of the third millennium?, *J.Phys.: Condensed Matter* **15**, R1169-R1196, (2003.)
- [6] <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html>
- [7] M. J. Sailor, Porous Silicon in Practice, *Wiley-VCH*, (2012.)
- [8] V. Lehmann, Electrochemistry of Silicon, *Wiley-VCH*, (2002.)
- [9] X. G. Zhang, Morphology and Formation Mechanisms od Porous Silicon, *Jour. Electrochem. Soc.* **151**, C69-C80, (2004.)
- [10] S. Frey, Doktorska disertacija: Novel formation regimes and mechanisms for macropores and porous anodic oxides in silicon, Kiel, (2005.)
- [11] X. G. Zhang, Electrochemistry of silicon and its oxide, *Kluwer Academic Publishers*, (2001.)
- [12] O. Bisi, S. Ossolini, L. Pavesi, Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics, *Surface Science Reports* **38**, 1-126, (2000.)
- [13] H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley, The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon, *Solid State Communications* **39**, 625-629, (1981.)
- [14] J. Kulda, D. Strauch, P. Pavone, Y. Ishii, Inelastic-neutron-scattering study of phonon eigenvectors and frequencies in Si, *Physical Review B* **50**, 13347-13354, (1994.)
- [15] X. G. Zhang, S. D. Collins, R. L. Smith, Porous Silicon Formation and Electropolishing of Silicon by Anodic Polarization in HF Solution, *Journal of The Electrochemical Society* **136**, 1561-1565, (1989.)
- [16] S. Ozdemir, J. L. Gole, The potential of porous silicon gas sensors, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **11**, 92-100, (2007.)
- [17] H. Foll, M. Christoffersen, J. Carstensen, G. Hasse, Formation and application of porous silicon, *Materials Science and Engineering R* **280**, 1-49 (2002.)
- [18] D. H. Ge, M. C. Wang, W. J. Liu, S. Qin, P. L. Yan, J. W. Jiao, Formation of macro-meso-microporous multilayer structures, *Electrochimica Acta* **88**, 141-146, (2013.)