

Nanostrukturirani silicij - priprava metodom anodizacije i spektroskopska karakterizacija

Vlatko Gašparić, F-4137

20. siječnja 2017.

Fizički odsjek, PMF, Bijenička c. 32, 10 000 Zagreb

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

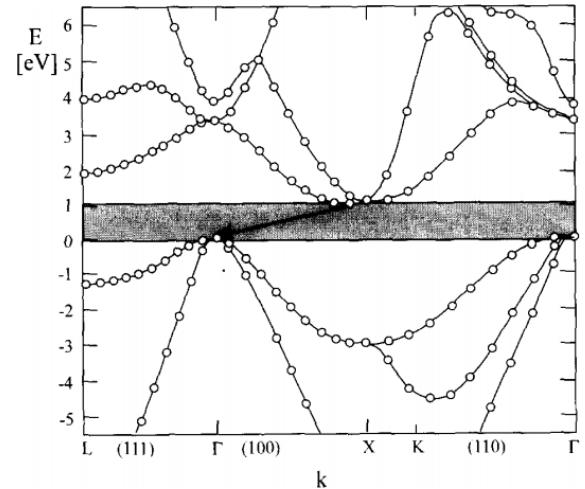
Sažetak

Proučavamo porozni silicij; nakon uvoda i motivacije u kojoj iznosimo razloge našeg interesa, izlažemo teorijske osnove tog zanimljivog materijala. Prvenstveno fotoluminiscenciju, koja se javlja zbog fenomena kvantnog zatočenja u uzorcima s dovoljno malim kristalićima. Objasnjavamo elektrokemjsku pozadinu dobivanja poroznog silicija, potrebne uvjete i očekivane rezultate. Zatim opisujemo eksperimentalni uređaj i korake prilikom pravljenja uzorka: uzorci se jetkaju u standardnoj čeliji po uzoru na čeliju iz Sailora [7], pomoću fluorovodične (HF) kiseline. Karakterizaciju vršimo Ramanovim spektrometrom gdje proučavamo silicijevu vrpcu na 521 cm^{-1} (Stokesov pomak), te fotoluminiscenciju. U potrazi za idealnim uvjetima jetkanja za dobivanje uzorka koji daju najbolju fotoluminiscenciju, napravili smo tri serije uzorka gdje variramo struju. U dvije serije (24% HF) dobivamo fotoluminiscentne uzorce, ali bez definitivne ovisnosti o uvjetima jetkanja. U trećoj seriji (5% HF) mjerimo IV karakteristike, koje se slažu s literaturom. U toj seriji nismo dobili fotoluminiscentne uzorce.

1 Uvod i motivacija

Čisti elementarni silicij (Si), neophodan je i glavni građivni element integriranih krugova. To je prvorazredni elektronički materijal na kojem počiva sva mikroelektronika kakvu poznajemo, odnosno usudili bismo se reći, time i moderni način života kakav poznajemo [1]. Još od 1970., Intel primjerice, je puštao u prodaju čipove iste veličine na koje stane dvostruko više tranzistora nego na prethodnu seriju, i to otprilike svake dvije godine. Slijedili su tako poznati Mooreov zakon. Konstantno smanjivanje tranzistora i dijelova učinilo je računala moćnijima, kompaktinijima i energetski učinkovitijima. 2016. godine Intel je obznanio usporavanje u puštanju novih čipova u prodaju. Sadašnji čipovi imaju elemente veličine 14 nanometara, stoga daljnje smanjivanje postaje sve teže. Serijska proizvodnja čipova s 10 nanometarskim tranzistorima je odgođena. Mooreov zakon se ne može više pratiti [2]. Miniaturizacija čipova dosegla je svoje krajnje granice te bi daljnje povećanje gustoće logičkih komponenata uzrokovalo preveliku termičku disipaciju na čipu, kritično kašnjenje u propagaciji i latenciju.

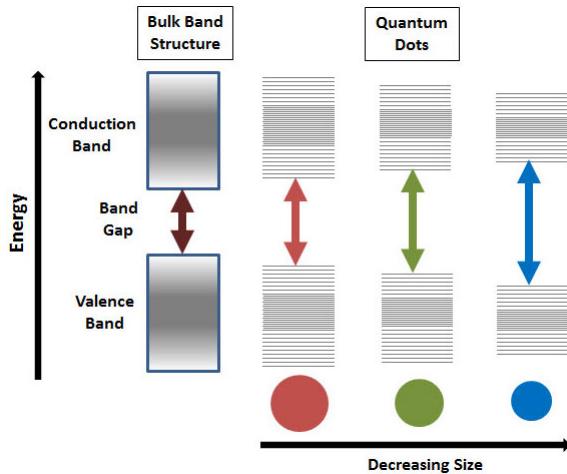
Iz tog razloga traže se alternative. Glavni zahtjev koji informatička industrija postavlja pred nove tehnologije jest kompatibilnost s već postojećom planarnom CMOS tehnologijom. Drugim riječima, najplativije bi bilo da dosadašnji nositelj elektroničke industrije, silicij, ostane temelj tehnologije budućnosti. Jedan od puteva je optoelektronička tehnologija, koja se već uspješno integrirala s tradicionalnom elektroničkom na području propagacije signala. No, još uvjek nije moguće napraviti konkuren-



Slika 1.1: Silicij je indirektan poluvodič, tj. energetski projekcij (siva zona) između vodljive i valentne vrpcu je na različitim valnim brojevima (strelica). Preuzeto iz [4].

tan optoelektronički mikročip, poglavito zbog nepostojanja dovoljno dobrog izvora svjetlosti na bazi silicija.

Silicij je indirektan poluvodič, tj. energetski projekcij (koji za Si iznosi 1.12 eV) između vodljive i valentne vrpcu je na različitim valnim brojevima k (**slika 1.1**). Stoga je radijativna rekombinacija parova elektron-šupljina nadječana drugim neradijativnim procesima rekombinacije. To znači da silicij luminiscira jako slabo, u infracrvenom području (1100 nm). S druge strane, mikroporozni silicij luminiscira u vidljivom području i to nezanemarivo jako



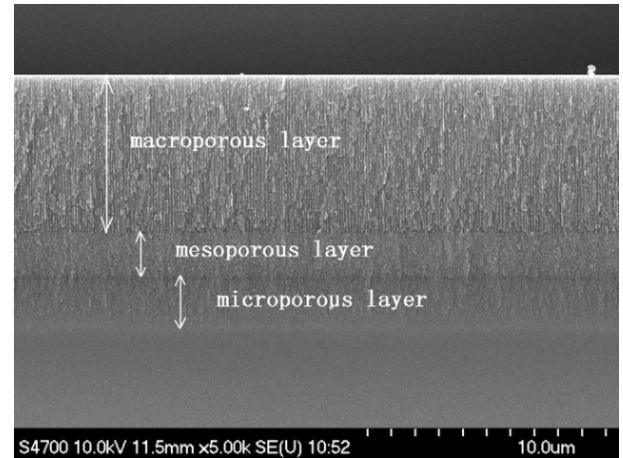
Slika 2.1: Efekt kvantnog zatočenja na vrpce u kristalu: kvazi kontinuirana stanja u vrpcamu postaju diskretna i energetski procjep raste smanjivanjem nano-strukture. Preuzeto iz [6].

[1, 3, 5]. Stoga porozni silicij i sve njegove varijacije u vidu uvođenja dodatnih naparenih slojeva i nanostrukturiranja silicija, predstavljaju ozbiljnog kandidata za toliko traženi izvor svjetlosti na bazi silicija.

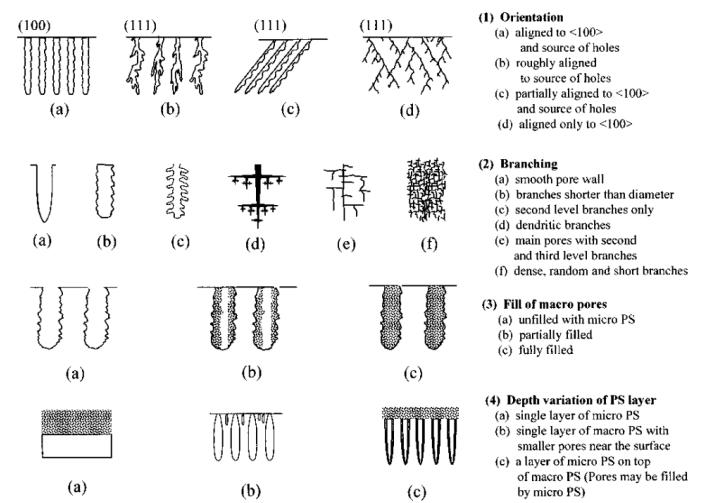
Osim u optoelektronici, porozni silicij je već pronašao primjenu ili se istražuje na mogućim aplikacijama u fotoniči, medicini, kemiji, biosenzorima i energiji. Pojavljuju se nova područja moguće upotrebe. Dva glavna područja iskorištavaju dvije zanimljive karakteristike poroznog silicija: već spomenuta luminiscencija za optoelektroniku, te ogromna površina tog materijala u odnosu na volumen. Taj dobar omjer površine i volumena mogao bi se iskoristiti kao vrlo osjetljiv detektor plinova. Mogućih ideja i projekata ima puno, te postoje i gotovi proizvodi. Neki od primjera su: fotonički kristali, „Brownian motor”, filter X-zraka, kemijski mikroreaktor, „biočip”, Si kapacitor, solarna čeija, Braggov reflektor i Fabry-Perot filter. [16, 17].

2 Teorija poroznog silicija

Porozni silicij (PS) je silicij ispunjen porama. Bračni par Uhlir ga je slučajno otkrio 1950-ih radeći na elektropoliranju silicija za proizvodnju silicijevih pločica. Pod određenim elektrokemijskim uvjetima dobili su pločicu s poroznim slojem umjesto uniformne glatke površine. No, značajniji interes za taj zanimljivi materijal pojavio se tek 1990-ih otkrićem kvantnog zatočenja (*quantum confinement - QC*) i luminiscencije u PS. QC dolazi do izražaja kad su dimenzije materijala usporedive s valnom duljinom elektronske valne funkcije eksitonu (elektron-šupljina parova). Kvazi kontinuirana stanja u vrpcamu postaju diskretna i energetski procjep raste (**slika 2.1**), no sam mehanizam teorijski još nije potpuno objašnjen. PS kod kojeg su pore dovoljno male i dovoljno zastupljene tako da se njihovim preklapanjem dobiju nano-filamenti silicija prestaže se stoga ponašati kao beskonačni kristal i javlja se QC. On dovodi do tzv. S vrpce luminiscencije (500 - 800 nm). Oksidni defekti uzrokuju UV (350 nm) i F vrpce



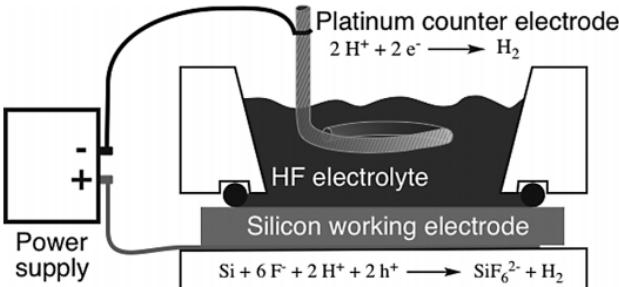
Slika 2.2: SEM slika sva tri tipa poroznog silicija na jednom uzorku: Preuzeto iz [18].



Slika 2.3: Morfološke karakteristike pora u siliciju. Preuzeto iz [9].

(470 nm), dok tzv. viseće veze, odnosno kada površinski atomi silicija imaju tri umjesto četiri veze, uzorkuju IR vrpcu (1100 - 1500 nm). Intenzitet fotoluminiscencije PS u vidljivom području se može pojačati i do 1 000 000 u odnosu na kristalni silicij [7, 8].

PS možemo podijeliti na mikroporozni (promjer pore manji od 2 nm), mezoporozni (2 do 50 nm) i makroporozni (promjer veći od 50 nm) (**slika 2.2**). U literaturi se također koristi termin nanoporozni kada se misli na mikroporozni silicij. Najmanje pore koje se mogu elektrokemijski dobiti imaju promjer i manji od 1 nm. No, QC se ne javlja samo u mikroporoznom siliciju, nego i u nižem mezoporoznom režimu. To je zato jer QC ovisi o veličini nano-filamenata materijala, a oni se mogu dobiti i ako su pore veće, dok god se dovoljno preklapaju [8]. Detaljnije morfološke karakteristike pora možemo vidjeti na **slici 2.3**. Podjela PS prema veličini pore je samo gruba aproksimacija; iz razloga što je morfologija PS uvjetovana detaljima vezanim za varijacije u veličini pora, obliku, orijentaciji, granjanju, povezanosti i distribuciji. Stoga se u literaturi



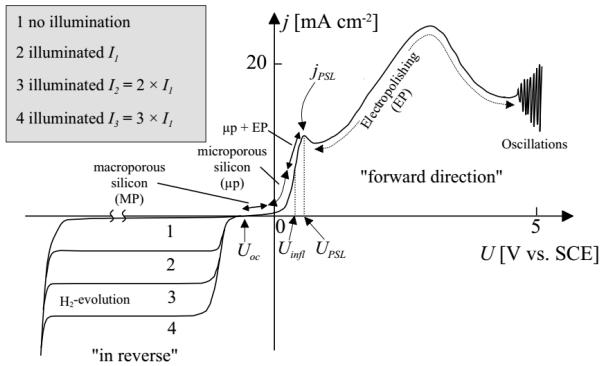
Slika 2.4: Shema eksperimentalnog postava za elektrokemijsko jetkanje silicija. Dopirani silicij je sam elektroda (anoda) na čijoj se površini dogada oksidacijska reakcija, elektrolit je HF kiselina, a katoda je platinasta mrežica. Napisane su glavne oksidacijske i reduksijske reakcije. Preuzeto iz [7].

uglavnom prikazuju SEM slike nastalog PS, umjesto sistatične i kvantitativne analize morfologije poroznog sloja. Između svih čimbenika u nastajanju pora, koncentracija dopiranih atoma u siliciju pokazuje najjasniji utjecaj na morfologiju pora. Veličina pora obično raste kako raste koncentracija dopiranih atoma za p-tip dopiranog silicija, dok za n-tip vrijedi obrnuto [9].

Dobivanje poroznog silicija

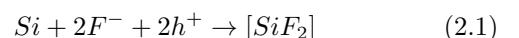
Najčešći način dobivanja PS je elektrokemijskom anodizacijom kristalne pločice dopiranog silicija pomoću fluorovodične kiseline (HF). Pri formaciji PS, na površini kristala se odvijaju reakcije Si-Si, Si-H, Si-O i Si-F veza. Si-H i Si-C dijelovi oblažu površinu silicija pasivizirajući je, dok su Si-F vrste jako reaktivne. Površina svježe nastalog PS je prekrivena slojem Si-H vrsta, s manjim udjelom Si-F i Si-O vrsta. Silicij je termodinamički nestabilan na zraku ili u vodi te spontano razvija površinski oksidni sloj u obliku SiO_2 , kojeg je potrebno konstantno odvoditi prilikom jetkanja da bi se elektrokemijska reakcija nastavila. Si-F veza je jedina jača od Si-O te je njezina entalpija glavnog pokretač glavne reakcije nastanka PS. U prisutnosti HF kiseline, SiO_2 se spontano razgrađuje u SiF_6^{2-} , koji je stabilni spoj vrlo topljiv u vodi. Dakle, fluor je najvažniji dodatak za formaciju PS, jer razgrađuje izolacijski oksidni sloj koji bi inače zaustavio daljnju elektrokemijsku koroziju reakciju kojom nastaje PS. No, iako je otapanje silicija u HF-u termodinamički povoljno, ono je sporo ako se ne uvedu oksidirajući agenci (kao O_2 ili NO_3^-) ili ako se reakcija ne potiče elektrokemijski. Razlog spore reakcije leži u formaciji površinskih hidrida (kao što su SiH , SiH_2 i SiH_3) koje kiselina ne može otapati. Zato je potrebna struja prilikom jetkanja.

U elektrokemijskoj reakciji su potrebne dvije elektrode. Katoda opskrbљuje otopinu elektronima, dok ih anoda troši. Na sliči 2.4 prikazana je shema celije za elektrokemijsko jetkanje. Dopirani silicij je elektroda (anoda) na čijoj se površini dogada oksidacijska reakcija (napisana ispod). Elektrolit je HF kiselina, a katoda je platinasta mrežica na kojoj se događa redukcija protona u vodik [7].

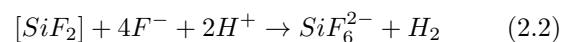


Slika 2.5: IV karakteristika za jetkanje silicija p-tipa. Vidljivo je nekoliko režima u ovisnosti o naponu. Kratice: oc = open current, $infl$ = infleksija, PSL = porous silicon layer. Preuzeto iz [10].

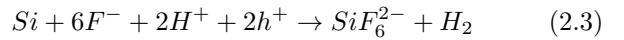
Reprezentativna IV karakteristika za jetkanje silicija p-tipa dana je na sliči 2.5. U_{OC} je napon otvorenog kruga. SCE označava referentnu elektrodu prema kojoj se gleda napon. Vidljivo je nekoliko režima: u reverznom režimu imamo nastanak vodika, te formaciju makropora na vrlo malim (100 mV) reverznim naponima. Nakon čega slijedi formacija mikropora¹ za pozitivne napone ispod točke infleksije U_{infl} . Zatim se događa tranzicijsko područje gdje se formiraju mikropore uz sve veće elektropoliranje (između U_{infl} i U_{PSL}). Nakon U_{PSL} nastupa režim elektropoliranja u kojem ne nastaju nikakve pore, nego se silicij uniformno otapa s površine. Za dovoljno velike napone dolazi do oscilacija na krivulji [10]. Režim formiranja poroznog sloja možemo opisati reakcijama koje dijelimo na elektrokemijski korak:



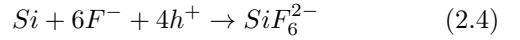
te kemijski korak:



gdje H^+ označava šupljine. Rezultatnu reakciju možemo napisati kao:



koja je dvoelektronski proces. S druge strane, elektropoliranje opisuje četveroelektronski proces:



Napomenimo da su ovo idealizirane reakcije; u praksi jetkanje silicija uključuje i druge spojeve kao što su SiF_2 , SiF_4 i slično, no to su manji nusproizvodi u procesu.

Na formaciju pora utječe komplificirana kombinacija električnih i kemijskih faktora. Važni parametri su kompozicija elektrolita, tip i koncentracija dopanata, jakost struje, temperatura i intenzitet osvjetljenja (za p-tip nije potrebno osvjetljenje, samo za n-tip), te svi mogu znatno

¹Novija istraživanja pokazuju da nije moguće dobiti i makropore i mikropore istim elektrolitom i dopiranjem [10].

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	-

Slika 2.6: Utjecaj parametara jetkanja na poroznost, brzinu jetkanja i kritičnu struju (struja iznad koje ulazimo u režim elektropoliranja). Preuzeto iz [12].

utjecati na proces. No, postoje neke općenite značajke: (i) pore nastaju uniformno i bez redoslijeda na površini, osim ako u pločicu prije toga nije namjerno utisnut uzorak; (ii) struja teče uglavnom uz dno pore; (iii) zidovi pora postaju pasivizirani, što znači da se silicij otapa na dnu pore; (iv) jednom formirane, pore se ne mijenjaju; (v) svi uzorci sadrže distribuciju pora po veličinama umjesto samo pora iste veličine [7].

Iako je silicij svakodnevni i poznat materijal u našem društву, jako istražen i vrlo često korišten, kemijski koraci u industriji silicija se još uvek često prenose kao „crna magija“ [10]. Varijabli kojima se možemo igrati je puno, i većina teorija se fokusira samo na određene aspekte morfolođije i formacije PS-a. Kompletan opis zahtijeva duboko poznavanje svih morfoloških karakteristika pora, uz uvid u sve elektrokemijske reakcije na granici silicija i elektrolita te kompleksnu međuigru parametara koji na cijeli proces utječu² [9]. No, za naše potrebe, opisna tablica dana na **slici 2.6** će biti vodilja u pravljenju poroznog silicija. Također, zna se da se (uz dobro izabrane uvjete) kod p-tipa silicija mogu dobiti mikropore, kod p+, p++ i n+ tipa mezopore, a kod n-tipa makropore [7]. Naglasak je na ‘mogu dobiti’, jer kako je već spomenuto, PS se uvek sastoji od distribucije pora, pa za željeni raspon veličina pora moramo pogoditi prave uvjete i pravu kombinaciju parametara. Vrlo je lako promašiti jedan od parametara i PS kojeg dobijemo neće biti onaj koji želimo, pogotovo ako uzmememo u obzir svo bogatstvo mogućnosti morfologije pora (**slika 2.3**).

3 Materijali i metode

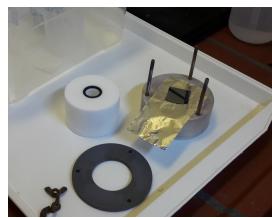
Fokusirali smo se na dobivanje PS radi fotoluminiscencije, što znači da pravimo mikroporozni silicij. Koristili smo pločice p-tipa silicija dobivene CZ (Czochralski) metodom (**slika 3.1**); dopant je bor, naznačena otpornost je $0.5 - 1 \Omega cm$, što odgovara koncentraciji dopiranih atoma $3.24 \cdot 10^{16} - 1.49 \cdot 10^{16} cm^{-3}$. Debljina iznosi $250 \pm 10 \mu m$, a orijentacija je $< 100 > \pm 0.3 mm$.

Napravljena su tri seta uzoraka: prvi i drugi set smo jetkali u HF kiselini udjela oko 24% (48% HF : etanol $\Rightarrow 1:1$) na raznim strujama i proučavali vezu s dobivenom fotoluminiscencijom i distribucijom kristalića. Treći set

²Detaljan i sveobuhvatan osvrt na elektrokemijske reakcije na granici silicija i elektrolita dan je u knjizi [11].



Slika 3.1: Pločica p-tipa silicija otpornosti $0.5 - 1 \Omega cm$ korištena za jetkanje.



(a) Rastavljena čelija za jetkanje: uzorak se nalazi na aluminijskoj foliji na metalnom podnožju. S lijeve strane je bijela teflonska posudica okrenuta naopako te ispod nje veliki prsten za učvršćivanje.



(b) Uzorak služi kao poklopac za otvor u dnu teflonske posudice; brtva je polimerni prsten otporan na HF. Koristi se 20 mL elektrolita.

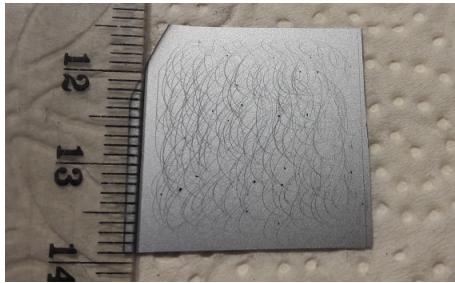
Slika 3.2

smo jetkali u HF-u masenog udjela 5%, gdje je pomiješano 48% HF-a s 96%-tnim etanolom i vodom tako da se dobije maseni udio HF-a od 5%. Ukupno, maseni omjer vode i etanola bio je 1:1.

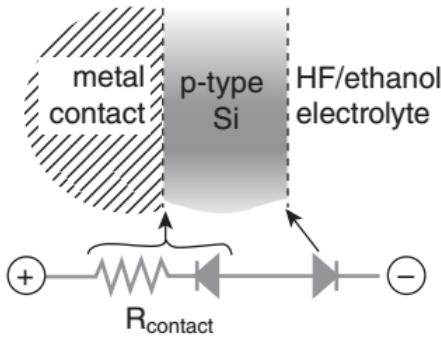
Jetkanje

Čelija za jetkanje (**slika 3.2a** i shema na **slici 2.4**) se sastoji od metalnog podnožja s tri stupića na kojeg pričvrstimo aluminijsku foliju koja ostvaruje ohmski kontakt s uzorkom koji ide na nju. Na uzorak stvarjamo teflonsku posudicu s otvorom na dnu površine 2 cm^2 . Sam uzorak zatvara otvor na dnu, a brtvljenje je osigurano prstenom načinjenom od polimera Kalrez ili Viton (**slika 3.2b**). Teflonsku posudicu poklopimo većim metalnim prstenom i učvrstimo vijcima povezanim s metalnim stupićima podnožja.

Prije jetkanja, pločicu je potrebno izrezati i izgrebatи joj poledinu (**slika 3.3**). Grebanje je potrebno zbog omogućavanja ohmskog kontakta s aluminijском folijom. Naime, pločice otpornosti veće od $0.1 \Omega cm$ u kontaktu s metalom stvaraju Schottkyjevu diodu, koja stvara barijeru pri transportu elektrona (**slika 3.4**). Grebanjem uvođimo površinske defekte koji imaju ulogu rekombinacijskih centara, te uz premaz poledine 1:1 indij-galij pastom, negiramo efekte diode. Prije premaza, uzorke je po-



Slika 3.3: Izgredana poledina silicijeve pločice radi uvođenja površinskih defekata za bolji ohmski spoj s aluminijskom folijom.



Slika 3.4: Shema kontakta metal-poluvodič-elektrolit. Stvaraju se dvije diode u suprotnim smjerovima. Stoga je potrebno izgredati podnožje uzorka i nanijeti indij-galij pastu, koji skupa negiraju efekt diode na granici metal-poluvodič. Preuzeto iz [7].

Treбno temeljito očistiti od nečistoća i oksida na površini. Izrezani uzorci se natapaju 15 min u RCA 1 otopini ($H_2O : NH_4OH : H_2O_2 \Rightarrow 5 : 1 : 1$) na $75^\circ C$, te 15 min u RCA 2 ($H_2O : HCl : H_2O_2 \Rightarrow 5 : 1 : 1$) na $75^\circ C$ u ultrazvučnoj kupelji, nakon čega se isperu destiliranom vodom i etanolom.

Nakon montiranja uzorka, u ćeliju nalijemo malo HF kiseline i provjerimo dolazi li do istjecanja elektrolita iz ćelije. Ako je sve u redu, u teflonsku posudicu spustimo platinastu mrežicu montiranu na teflonski držač, pazeci pritom da je mrežica paralelna s uzorkom kako bismo dobili uniformno jetkanje. Zatim spojimo aluminijsku foliju na + pol, a platinastu žicu na - pol strujno-naponskog izvora (slika 3.5). Nakon toga ulijemo ostatak HF kiseline. Na izvoru zadajemo i držimo konstanu struju. Iznos struje koji zadajemo ovisi o tome kakve pore želimo dobiti, a to diktiraju i drugi parametri (koncentracija HF kiseline, tip uzorka i vrijeme jetkanja).

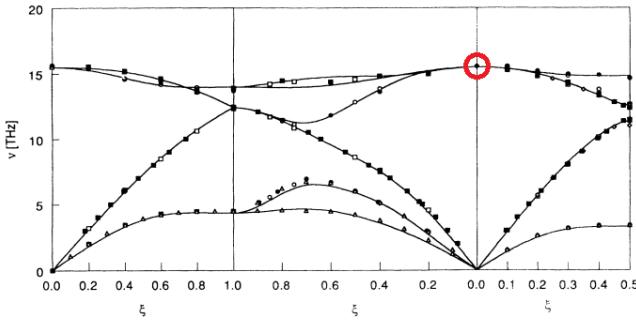
Bitno je spomenuti da je HF kiselina izrazito opasna kemikalija, može izazvati trajne ozljede ili smrt u slučaju nezgode. Stoga je uvijek sigurnost na prvom mjestu prilikom rada s HF-om. Više o mjerama opreza može se pročitati u [7].



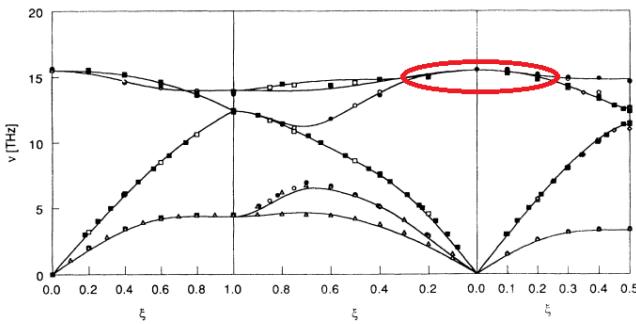
Slika 3.5: Eksperimentalni postav u fazi jetkanja. +pol strujnog izvora spojen je na platinastu žicu koja se na donjem dijelu teflonskog držača plete u mrežicu. Elektroda je uronjena u HF kiselinu koja ispunja pola teflonske posudice. Na dnu je izložen središnji dio uzorka. Uzorak je u ohmskom kontaktu s aluminijskom folijom koja je spojena na -pol izvora. Slikano kroz prozor digestora zbog isparavanja otrovnog HF-a.

Karakterizacija

Dobiveni uzorci karakterizirani su Ramanovim spektrometrom (Horiba - Jobin Yvon T64000) gdje je proučavana silicijeva vrpca na 521 cm^{-1} (Stokesov pomak). Ona je važna u tzv. *Phonon confinement* modelu kojim se može povezati dobiveni spektar s distribucijom dobivenih kristalića. Naime, upadni foton iz lasera spektrometra energije E ima jako mali impuls p - što se vidi iz relacije $E = pc$, jer je brzina svjetlosti c jako velikog iznosa. Ramanovo raspršenje je neelastično raspršenje, i Stokesov pomak nam govori kolika je razlika energije raspršenog fotona u odnosu na upadni. Ta razlika energije se koristi za pobuđivanje fonona u kristalu. Pošto i upadni i izlazni foton imaju mali impuls p i p' , prema zakonu očuvanja impulsa, fonon također ima vrlo mali impuls $q \approx 0$. Drugim riječima, Ramanov laser može pobuđivati samo fonone impulsa $q \approx 0$, odnosno one u centru prve Brillouinove zone (slika 3.6), što za optičke fonone u kristalnom siliciju odgovara 521 cm^{-1} Ramanovog spektra. To vrijedi za *bulk* kristalni silicij. Za porozni silicij čija je veličina kristalića do oko 5 nm , dolazi do opuštanja zahtjeva $q \approx 0$. Razlog tomu je zatočenje optičkih i akustičkih fonona (odatle i naziv *Phonon confinement model*) u nano-kristaliće koji su toliko mali da se više ne mogu smatrati *bulk* kristalom. Tamo fonon poštaje rubne uvjete kristalića da na rubu mora iščezavati: pošto je dimenzija kristalića jako mala, fononski val postaje superpozicija puno fonona, a dio njih ima i $q > 0$ (povećanjem q ih je sve manje, ali su svejedno zastupljeni). Drugim riječima, Ramanov laser može pobuđivati fonone i dalje od centra prve Brillouinove zone, tj. u bližoj okolini centra, što za posljedicu ima asimetrično širenje i pomak 521 cm^{-1} vrpce na manje vrijednosti u



Slika 3.6: Disperzijska krivulja silicija. Na ordinati su frekvencije fonona, a na apscisi valni brojevi. Kružićem su označeni optički fononi u centru prve Brillouinove zone. Pobudeni fononi u centru odgovaraju 521 cm^{-1} Ramanovog spektra. Preuzeto iz [14] i naknadno označeno.



Slika 3.7: Opuštanje uvjeta na fonone u centru prve Brillouinove zone. Laser pobudjuje više fonona u okolini centra što dovodi do asimetričnog širenja i pomaka 521 cm^{-1} vrpce Ramanovog spektra prema manjim vrijednostima. Pomak je na manje vrijednosti u Ramanovom spektru jer udaljavanjem od centra prve Brillouinove zone disperzijska krivulja opada na niže vrijednosti. Preuzeto iz [14] i naknadno označeno.

Ramanovom spektru (**slika 3.7**). Tako proučavajući samo 521 cm^{-1} vrpce Ramanovog spektra možemo vidjeti jesu li u dobivenom PS nastali i jako mali kristalići.

Sljedeći korak je kvantitativno računanje veličina kristalića. Račun je dan u [13], a ovdje ćemo samo spomenuti kako promjer kristalića d ulazi u račun množenjem težinske funkcije:

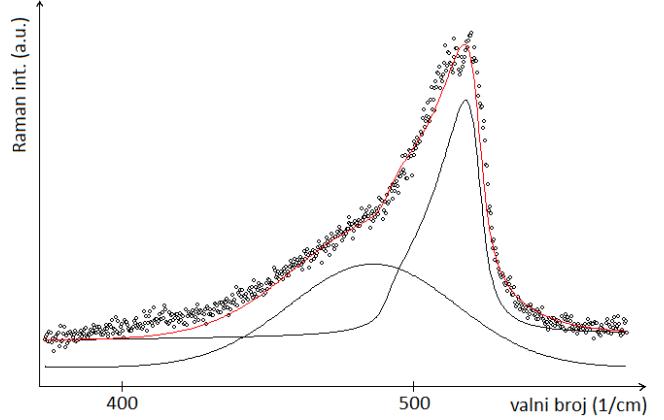
$$W(r) = \frac{\sin \frac{2\pi r}{d}}{\frac{2\pi r}{d}} \quad (3.1)$$

s fononskom valnom funkcijom. Na kraju se dobiva asimetrični lorentzijan, a jedan od njegovih parametara je promjer kristalića d . Taj asimetrični lorentzijan je upravo pomaknut vrpca sa 521 cm^{-1} Ramanovog spektra i njega stoga prilagođavamo na eksperimentalno dobivene vrpce.

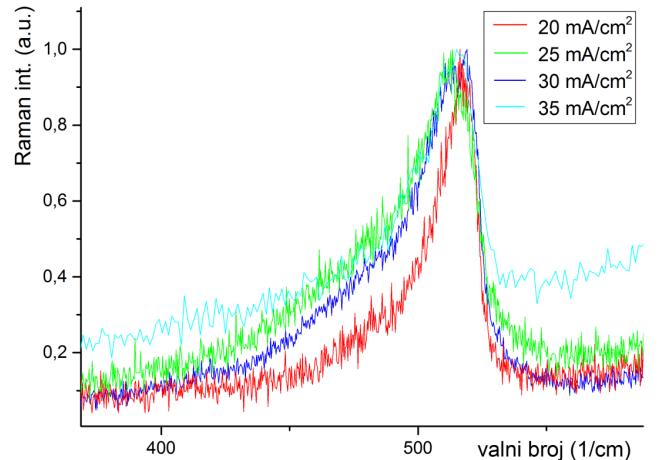
4 Rezultati i diskusija

Prva serija uzorka

Prva serija uzorka jetkana je u 24%-tom HF-u (48% HF : etanol \Rightarrow 1:1), 10 min, na četiri različite struje

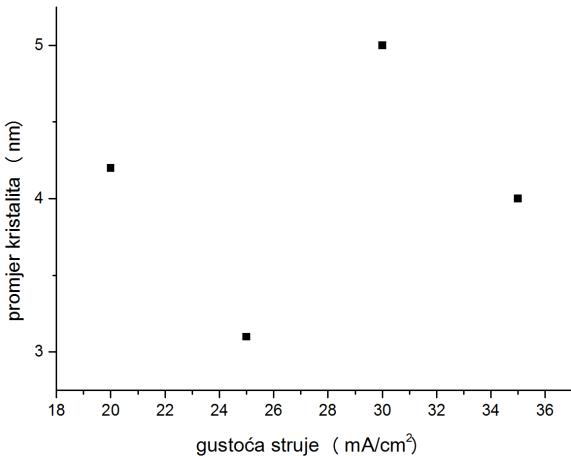


Slika 4.1: Prilagodba asimetričnog lorentzijana iz *Phonon confinement* modela i gausijana (od amorfног dijela) na eksperimentalnu Raman vrpcu. Vidljivo je asimetrično širenje i pomak ulijevo (516 cm^{-1}). Uzorak je iz prve serije, jetkan 10 min, 24%-tnom HF kiselinom, jakosti struje 30 mA cm^{-2} .

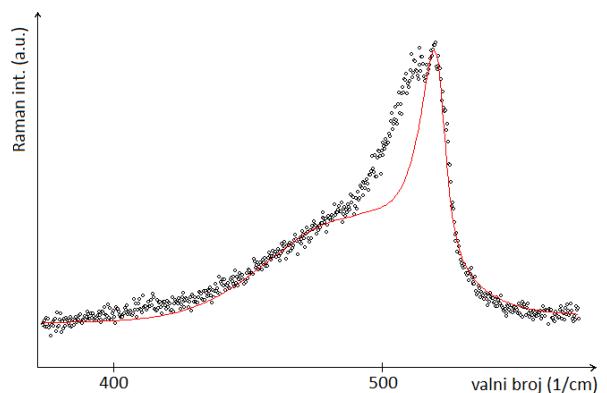


Slika 4.2: Vrpce sva četiri uzorka prve serije. Vidljiv je blagi pomak ulijevo. Uzorak jetkan na 25 mA cm^{-2} se čini najviše asimetričan i najviše pomaknut.

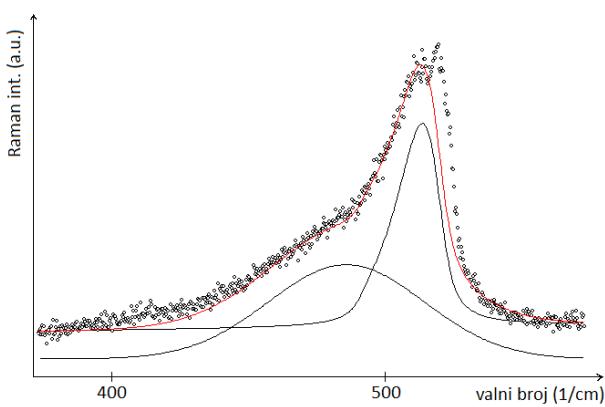
(20 mA cm^{-2} , 25 mA cm^{-2} , 30 mA cm^{-2} i 35 mA cm^{-2}). Na dobivene 521 cm^{-1} vrpce Ramanovih spektara prilagođavamo asimetrični lorentzijan iz *Phonon confinement* modela u računalnom programu. Pogledajmo primjerice vrpce uzorka jetkanog s 30 mA cm^{-2} (**slika 4.1**). Prilagođen je (fitan) asimetrični lorentzijan, ali je također bilo potrebno ubaciti gausijan da bi prilagodba bila moguća. Gausijan je znak prisutnosti amorfнog silicija u uzorku, i čini se da je to i ovdje slučaj. Prilagođeni su i grafovi za ostale struje te je očitan parametar veličine kristalića za svaki uzorak. Raman vrpce sva četiri uzorka prve serije možemo vidjeti na **slici 4.2**. Vidljiv je blagi pomak ulijevo, ali se ne slaže s promjenom struje. Uzorak jetkan na 25 mA cm^{-2} se čini najviše asimetričan i najviše pomaknut. Ako nacrtamo prilagođenu veličinu kristalića u ovisnosti o struci jetkanja dobivamo graf na **slici 4.3**. Vidimo da bi uzorak jetkan na 25 mA cm^{-2} zaista trebao imati najmanje kristaliće. Prema tablici vodilji (**slika 2.6**) poroznost raste povećanjem struje jetkanja. No poroznost



Slika 4.3: Ovisnost veličine kristalića u odnosu na gustoću struje za prvu seriju uzoraka.



Slika 4.5: Prilagodba na desnu od dvije vrpce uzorka iz prve serije, jetkanog 10 min, 24%-tnom HF kiselinom, jakosti struje 30 mA cm^{-2} .

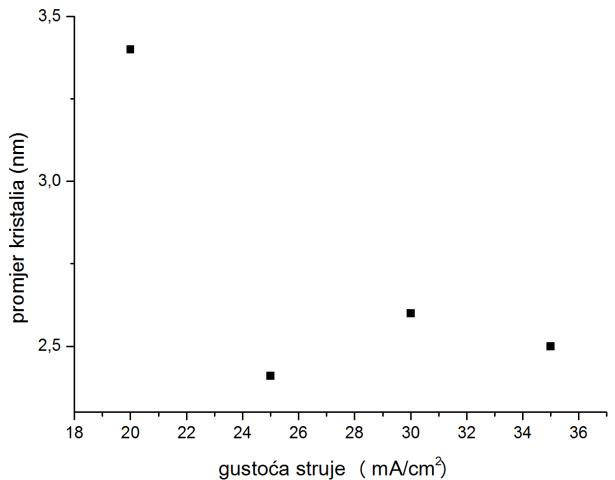


Slika 4.4: Prilagodba na lijevu od dvije vrpce uzorka iz prve serije, jetkanog 10 min, 24%-tnom HF kiselinom, jakosti struje 30 mA cm^{-2} .

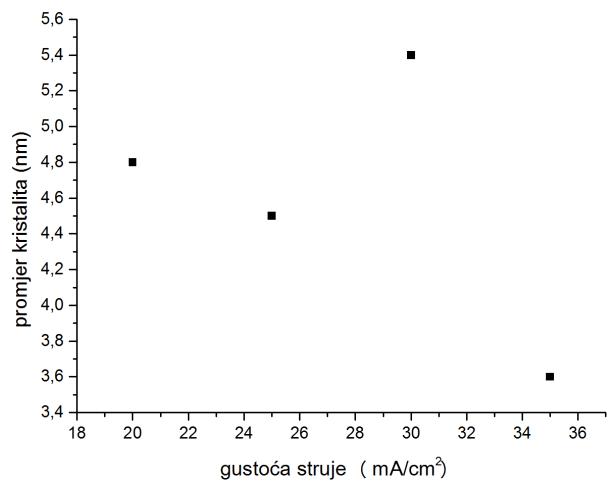
ne mora biti direktno proporcionalna veličini kristalića, te ako uzmemo u obzir sve moguće morfologije pora teško je zapravo naći ovisnost o veličini kristalića, ako ona postoji. Iz našeg se grafa ne može očitati ovisnost.

Detaljnijim proučavanjem vrpce na **slici 4.1**, možemo uočiti zapravo dvije. Slično se javlja i u ostalim uzorcima. Nije moguće sa sigurnošću reći radi li se zaista o dvije vrpce, koji potječu od dvije različite distribucije kristalića u istom uzorku ili je posrijedi neki drugi efekt. Ako prilagodimo krivulju na lijevu (**slika 4.4**) ili desnu vrpcu (**slika 4.5**) (za svaki od uzoraka) dobivene ovisnosti veličine kristalića o strujama prikazane su na **slici 4.6** za lijevo i **slici 4.7** za desno. U ovom slučaju postoji grubi trend smanjivanja kristalića kako raste struja jetkanja, no za zaključak je potrebno više točaka, a niti prilagođavanje na vrpce nije jednoznačno.

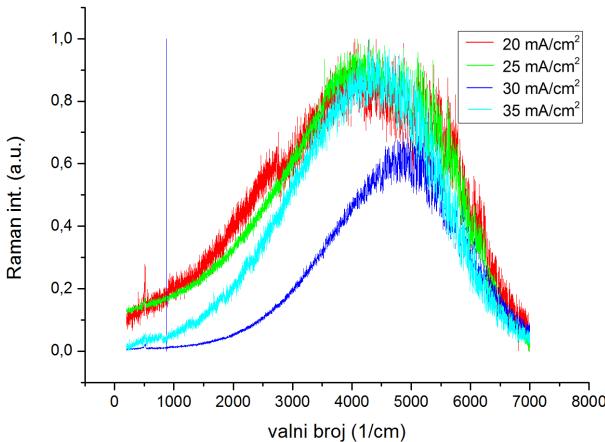
Iz navedenog možemo zaključiti je da dolazi do kvantnog zatočenja (treba napomenuti da nije isto što i *phonon confinement*) jer postoji fotoluminiscencija (**slika 4.8**). No, nema uočljive i dovoljne razlike u položaju vrpci ili širini fotoluminiscencije među uzorcima koja bi dovela do zaključka kako ovisi o nametnutoj struci jetkanja.



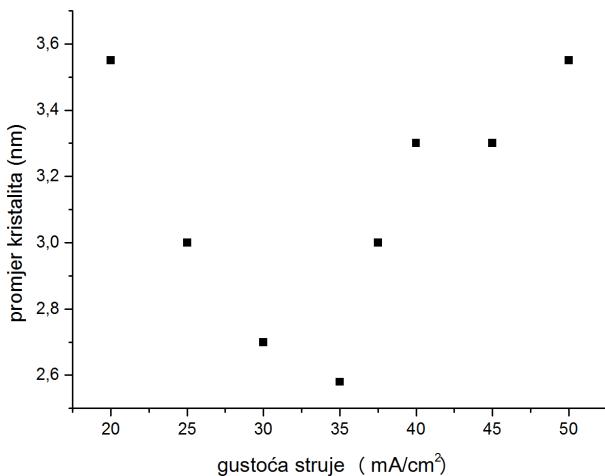
Slika 4.6: Ovisnost veličine kristalića u odnosu na gustoću struje za prvu seriju uzoraka, ako prilagođavamo na lijeve vrpce.



Slika 4.7: Ovisnost veličine kristalića u odnosu na gustoću struje za prvu seriju uzoraka, ako prilagođavamo na desne vrpce.



Slika 4.8: Fotoluminiscencija prve serije uzoraka.



Slika 4.9: Ovisnost veličine kristalića u odnosu na gustoću struje za drugu seriju uzoraka.

Druga serija uzoraka

Druga serija jetkana je također u 24%-tnom HF-u (48% HF : etanol \Rightarrow 1:1), 10 min, ali na većem rasponu struja (20 mA cm^{-2} , 25 mA cm^{-2} , 30 mA cm^{-2} , 35 mA cm^{-2} , 37.5 mA cm^{-2} , 40 mA cm^{-2} , 45 mA cm^{-2} i 50 mA cm^{-2}). U ovom slučaju nije bilo toliko problema s dvostrukim vrpcama; osim kod uzorka na struci 30 mA cm^{-2} gdje se moglo značajnije razabrati između dvije, te smo za prilagodbu uzeli lijevu. No, kod uzorka jetkanih na struci od 45 mA cm^{-2} i 50 mA cm^{-2} spektar je bio šumovitiji jer je bilo potrebno smanjiti snagu lasera zbog osjetljivosti uzorka. Na sliki 4.9 prikazana je ovisnost kristalića o struci. Na grafu je vidljiv trend smanjivanja kristalića do struje 35 mA cm^{-2} , nakon čega se kristalići povećavaju.

Treća serija uzoraka

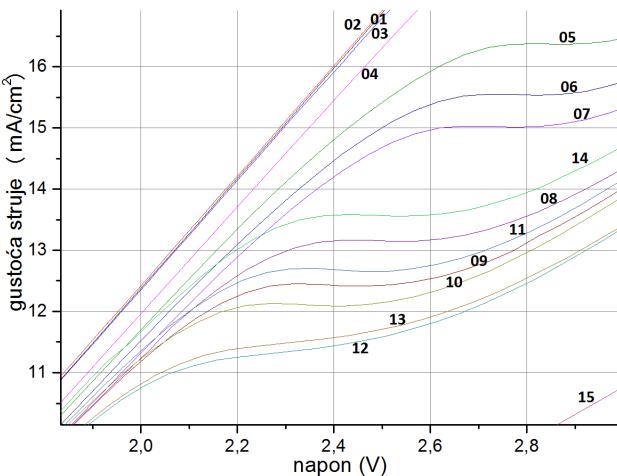
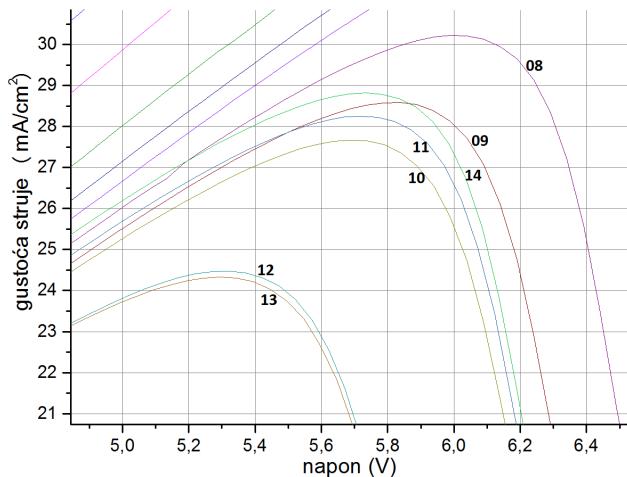
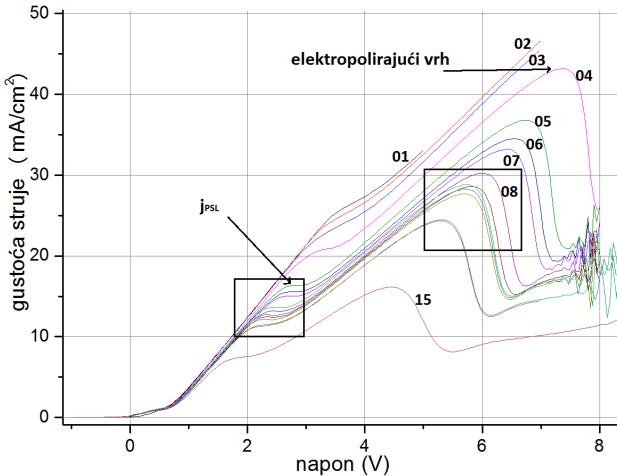
Potaknuti rezultatima prethodnih serija, u trećoj seriji smo mjerili IV karakteristiku procesa jetkanja. Potrebno je znati u kojem smo režimu jetkali prethodne uzorke i kada prelazimo u tranzicijski režim gdje se javljaju i pore i elektropoliranje. No, prema Zhangu [15], nije moguće

napraviti cijelu IV karakteristiku pri jetkanju u kiselini koncentracije veće od 10%. Razlog tomu su perturbacije u krivulji uzrokovane formacijom i evolucijom mjeđurića vodika pri jakim strujama. Stoga smo treću seriju jetkali u HF kiselini masenog udjela 5%. Prije jetkanja uzorka, jedan smo namijenili za mjerjenje IV karakteristike. Računalo spojeno na strujni izvor povećavalo je napon i istovremeno mjerilo struju crtajući tako karakteristiku. Mjerili smo karakteristiku petnaest puta na istom uzorku. Sve karakteristike su dane na slici 4.10. Brojevi pored krivulja označavaju redni broj mjerjenja. Prvih dvanaest karakteristika snimano je od -0.5 V. Prvo mjerjenje do 5 V, drugo do 7 V. Mjerena 3-10 (uključujući 10) do 8 V. Usapoređujući izmjerene karakteristike s onom iz literature (slika 2.5) prepoznajemo elektropolirajući vrh koji označava otprilike sredinu režima elektropoliranja. U literaturi je točno vidljiv j_{PSL} vrh koji označava prestanak nastanka poroznog sloja. Na našim karakteristikama j_{PSL} ima izgled 'koljena' za prvih nekoliko mjerjenja, koje prelazi u tupi vrh nakon petog mjerjenja. Prvih 10 mjerjenja (compliance 100 mA, nakon mjerjenja 10, compliance je 150 mA) slijede pravilnost smanjivanja j_{PSL} i EP vrha. To znači da nakon svakog prebrisa po karakteristici, idući put se za manje vrijednosti napona dođe do j_{PSL} odnosno do elektropoliranja, te za manji napon dođemo do vrha EP. Uzorak se promijeni nakon svakog prebrisa tako što u režimu formiranja PS nastaje PS, dok EP uništava poroznost i polira površinu, stanjujući uzorak.

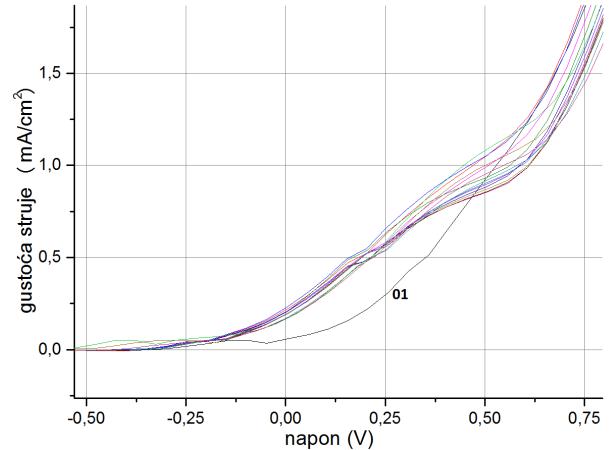
Zanimljivim se pokazalo mjerjenje 11 (-0.5 V do 15 V) koje ne slijedi više pravilnost nego ima blagi porast u dva navedena vrha. Nakon toga, mjerena 12 (-0.5 V do 15 V) i 13 (-7 V do 7 V) imaju opet malo jači pad u vrhovima. Zatim slijedi šest mjerjenja oscilacija u vremenu na fiksnoj struci. Zatim elektropoliranje 1 min na 60 mA. Posljednje mjerjenje 15, od -1 V do 15 V, pokazuje znatan pad cijelokupne krivulje u odnosu na ostale, te režim oscilacija počinje tek na oko 8.5 V dok kod prethodnih na oko 7.5 V. Najvjerojatnije je uzrok tomu izloženost uzorka režimu oscilacija prije mjerjenja 15 koje su promijenile uzorak. Također možemo općenito zaključiti da prebrisi po karakteristikama mijenjaju uzorak tako da za manje napone možemo doći do početka elektropoliranja i njegovog vrha. Zhang i sur. [15] su pokazali slično spuštanje j_{PSL} , ali nisu išli do oscilacija. Također, na samom početku formiranja PS, prvo mjerjenje ima niže vrijednosti struje za isti napon od ostalih (slika 4.11) što je također pokazano u [15]. Negativni naponi daju struju vrijednosti gotovo 0, tek na -15 V imamo malu struju od -0.04 mA, što je u suglasnosti sa slikom 2.5.

Preostale uzorke jetkali smo redom na strujama 3 mA cm^{-2} , 4 mA cm^{-2} , 5 mA cm^{-2} , 10 mA cm^{-2} i 20 mA cm^{-2} (slika 4.12). Vrijeme jetkanja prilagodili smo upotrijebljenim strujama kako bi debljina jetkanog sloja bila jednaka za sve uzorke. Stoga smo uzorke jetkali redom na vremenima 42 min, 32 min, 25 min, 13 min i 6 min. Vodili smo se prema relaciji (6.2) iz Lehmanna [8]:

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



Slika 4.10: IV karakteristike izmjerene na istom uzorku. Brojevi pored krivulja označavaju redni broj mjerena. Uokvireni dijelovi su prikazani na drugoj i trećoj slici.



Slika 4.11: IV karakteristike oko nula napona. Prvo mjerene se ponaša drugačije od ostalih koja su manje više ista.

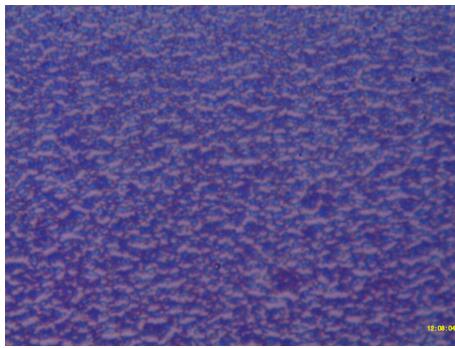


Slika 4.12: Treća serija uzorka jetkana 5% HF kiselinom. Vrijeme jetkanja prilagođeno je prema korištenoj struci tako da bi debljina poroznog sloja bila približno ista za sve uzorke.

gdje je r_{PS} brzina formiranja poroznog sloja u nm/s , a J gustoća nanesene struje u mA/cm^2 . Također, Lehmann kaže da je za male koncentracije HF-a, eksponent u relaciji bliži 1, stoga je takav i u našem eksperimentu. Prema proračunu, sloj bi trebao biti debeo $8 \mu m$ za svaki uzorak. Prema nekoj od prvih IV karakteristika sa slike 4.10, prva tri uzorka ($3 mA cm^{-2}$, $4 mA cm^{-2}$ i $5 mA cm^{-2}$) trebali bi imati porozni sloj bez utjecaja EP. Predzadnji ($10 mA cm^{-2}$) bi trebao pokazivati blagi utjecaj EP, a zadnji ($20 mA cm^{-2}$) još veći. No, karakterizacija pod Ramanovim spektrometrom ne pokazuje nikakav pomak u $521 cm^{-1}$ vrpci, niti je vidljiva ikakva fotoluminiscencija za bilo koji uzorak. Svjetlosni mikroskop pod 100x povećanjem pokazuje ono što se čini kao makropore, i to za prva tri uzorka (slika 4.13). Zadnja dva izgledaju kao da već nastupa EP. No, dodatna karakterizacija je potrebna za određivanje veličina pora. Činjenica je da iz nekog razloga nismo dobili dovoljnu količinu dovoljno malih kristalica koji bi luminiscirali. Mogući uzroci su prevelike pore, pretanak sloj ili slično.

5 Zaključak

Naše upoznavanje s poroznim silicijem nije dalo sve rezultate kakve smo pričeli. U prve dvije serije smo dobili određene količine mikroporoznog silicija, te je fotoluminiscencija dovoljno vidljiva. No, samo iz Ramanova spektra i PL spektra nismo u mogućnosti zaključiti neke općenitije



Slika 4.13: Slika jetkanog uzorka treće serije (4 mA cm^{-2}) pod svjetlosnim mikroskopom, povećanje 100x.

trendove. Trebalo bi dodatno istražiti uzorke drugim metodama, izmjeriti poroznost, dubinu sloja, pogledati presek sloja na SEM-u i tada usporediti sa spektrima, te sve skupa povezati s uvjetima jetkanja. Također, bilo bi dobro povećati broj uzoraka i varirati struju u manjim koracima, kako bismo uočili finije detalje i razlike među uzorcima, te otklonili moguće pogreške na određenim uzorcima. Pogreške se mogu potkrasti u svim koracima, od jetkanja, čuvanja i skladištenja uzorka, do kasnije karakterizacije. Nakon toga, bilo bi dobro ponoviti određene serije i uvjete koje daju najbolje rezultate, uočiti razinu reproducibilnosti i dodatno refinirati uvjete jetkanja.

Treća serija je dala dobre IV karakteristike, koje nam daju određenu skalu i osjećaj za parametre i za buduća mjerena. Iako se cijela karakteristika ne može dobiti za koncentracije HF kiseline veće od 10%, bilo bi korisno izmjeriti početni dio karakteristike i za više koncentracije, npr. 24%, te uočiti na kojim uvjetima počinje mijesani režim nastanka pora i elektropoliranja. Zatim iskoristiti te informacije te variranjem koncentracije kiseline „napipati“ najbolje uvjete jetkanja za dobivanje fotoluminiscencije. Zatim varijacijom najboljih uvjeta istražiti kako utječe struja i koncentracija na fotoluminiscenciju koju zrači pojedini uzorak, te konačno i na veličinu kristalića, te koliko su rezultati reproducibilni.

Sve to podrazumijeva veći broj uzoraka i ponavljanja, stoga bi bilo korisno nadograditi postojeći eksperimentalni uređaj, automatizirati određene korake i poboljšati ćeliju. Time bi se ubrzao i refinirao cijeli proces čime bi se stekli uvjeti za sistematičnije proučavanje veze uvjeta jetkanja i fotoluminiscencije.

Zahvale

Hvala mentoru dr. sc. Mile Ivandi na vođenju kroz seminarski rad, dr. sc. Lari Mikac na vođenju kroz pripravu i mjerjenje uzoraka, dr. sc. Vedranu Đereku na vrijednim savjetima i mjerenu IV karakteristika, te dr. sc. Davoru Ristiću na teorijskim savjetima i pružanju računalnog programa za prilagođavanje krivulja. Svi uzorci i mjerena napravljeni su Laboratoriju za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala, Zavoda za fiziku materijala, na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu.

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 millenium?, *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. Ossicini, 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.)