Utjecaj prostornog ograničenja fonona na fotoluminescenciju nanostrukturiranog silicija

Gašparić, Vlatko

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:898758

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-20**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Vlatko Gašparić

UTJECAJ PROSTORNOG OGRANIČENJA FONONA NA FOTOLUMINESCENCIJU NANOSTRUKTURIRANOG SILICIJA

Diplomski rad

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: ISTRAŽIVAČKI

Vlatko Gašparić

Diplomski rad

Utjecaj prostornog ograničenja fonona na fotoluminescenciju nanostrukturiranog silicija

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Mile Ivanda

Suvoditelj diplomskog rada: doc. dr. sc. Mihael Grbić

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2017.

Zahvaljujem se mentoru dr. sc. Mili Ivandi na vođenju kroz sve etape ovog rada, velikom strpljenju, mentorstvu i vrijednim savjetima. Hvala suradnicima iz Laboratorija za molekulsku fiziku Instituta Ruđer Bošković: dr. sc. Lari Mikac na vođenju kroz jetkanje, funkcionalizaciju i mjerenje na Ramanu, dr. sc. Vedranu Đereku na vrijednim odgovorima i savjetima u kritičnim trenucima u svim etapama rada te računalnom programu za mjerenje IV karakteristika, dr. sc. Davoru Ristiću na teorijskim savjetima i računalnom programu za prilagođavanje vrpci, dr. sc. Hrvoju Gebavom na pomoći pri jetkanju i na snimanju SEM mikrografova, dr. sc. Vlasti Mohaček Grošev na printanju makete komorice, Nikoli Baranu na cimerstvu u uredu, pomoći u nabavi materijala za komoricu i ideji i realizaciji ventila za komoricu, dr. sc. Marijanu Gotiću na pomoći kod SEM mjerenja. Hvala Marku Škrabiću s Medicinskog fakulteta u Zagrebu na FTIR mjerenjima i receptu za kalcij-glukonat gel. Hvala dr. sc. Vesni Janicki iz Laboratorija za optiku i tanke slojeve Instituta na elipsometrijskim mjerenjima, iako ih nisam uspio uključiti u rad. Hvala Vitomiru Stanišiću iz radionice Instituta na izradi komorice. Hvala su-mentoru doc. dr. sc. Mihaelu Grbiću s Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu na komentarima i savjetima na kraju same izrade rada.
Hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom izrade rada.

Sažetak

Predstavljen je razlog i motivacija proučavanja luminiscencije poroznog silicija: daljnji napredak u mikroelektroničkoj industriji i integracija s optičkim komponentama. Uveden je model kvantnog zatočenja ekscitona u nanokristalićima unutar sloja poroznog silicija kao jedan od glavnih uzroka luminiscencije te su navedeni i ostali uzroci. Uveden je i raspisan model fononskog zatočenja te veza s Ramanovom spektroskopijom kao glavnom karakterizacijskom tehnikom poroznog silicija u radu.

U Materijalima i metodama izložena je elektrokemija poroznog silicija i reprezentativna IV karakteristika procesa jetkanja. Predstavljena je komorica za jetkanje poroznog silicija napravljena u okviru rada, a detaljno je opisana u Dodatku. Proučena je tehnika određivanja i zadavanja sastava elektrolita za jetkanje, čiji je izvod raspisan u Dodatku. Opisana je procedura mjerenja otpornosti silicijeve pločice, pripreme uzoraka, mjerenja IV karakteristika i jetkanja uzoraka. Predstavljena je teorija Ramanove spektroskopije i tehnika proučavanja fononskog zatočenja.

Pokazano je da otpornost na jednoj pločici i između pločica varira zanemarivo da bi utjecala na dobivene jetkane uzorke. Proučavane su IV karakteristike procesa jetkanja u potrazi za idealnim parametrima jetkanja, no za visoke koncentracije fluorovodične kiseline nije bilo moguće uočiti režime. Analizirane su tri serije uzoraka gdje se prilagodbom modela fononskog zatočenja na Ramanov spektar dobila procjena veličine kristalića. Snimljena fotoluminiscencija[1] je uspoređena s veličinom kristalića i pozicijom fononske vrpce. Dobiveno je da intenzitet fotoluminiscencije raste smanjivanjem kristalića, a između energije fotoluminiscencije i veličine kristalića nije dobivena povezanost. Rezultati su uspoređeni s literaturom te su navedeni razlozi poklapanja ili odstupanja.

Ključne riječi: porozni silicij, fotoluminiscencija, kvantno zatočenje ekscitona, kvantno zatočenje fonona, Ramanova spektroskopija, jetkanje fluorovodičnom kiselinom, otpornost silicijeve pločice.

[1] Termini *fotoluminescencija* i *fotoluminiscencija* su sinonimi, u ovom radu se oba koriste i označavaju istu pojavu.

The effect of phonon confinement onto photoluminescence of nanostructured silicon

Abstract

Motivation for studying luminescence in porous silicon is introduced: further microelectronic development and integration with optoelectronics. We presented exciton quantum confinement model in porous silicon as one of the main reasons for photoluminescence. Other causes are also mentioned. Phonon confinement model is presented and its link with Raman spectroscopy which is used as the main characterization technique.

Porous silicon electrochemistry is presented along with etching I-V characteristic. New etching cell is presented with detailed description in Appendix. Electrolyte composition is studied with details in Appendix. We described four point probe resistivity measuring technique, samples preparation, I-V measurements and etching procedure. Raman spectroscopy theory is presented.

We showed that resistivity variation over the surface of the silicon wafer is negligible to have effect on etching experiments. We studied I-V characteristics in search for ideal etching conditions. It wasn't possible to see the etching regimes in electrolytes with high hydrofluoric acid concentration. Three series of samples are analyzed. By fitting phonon confinement model on experimental Raman spectra we calculated the size of nano-crystals in porous silicon. The effect of nano-crystal size and phonon peak shift on photoluminescence is studied. Photoluminescence intensity rises as the nano-crystal size is becoming smaller, with no opservable maxima, probably due to porous silicon matrix effect. There was no link between nano-crystal size and photoluminescence energy. We ascribe that to sample oxidation.

Keywords: porous silicon, photoluminescence, exciton quantum confinement, phonon confinement, Raman spectroscopy, hydrofluoric acid etching, four point probe resistivity measurement

Sadržaj

1 Uvod **1**

2 Teorijska podloga **4**

2.1 Model kvantnog zatočenja ekscitona 4

2.2 Model fononskog zatočenja 7

3 Materijali i metode pravljenja uzoraka **10**

3.1 Elektrokemija poroznog silicija 10

3.2 Komorica za jetkanje 13

3.3 Sastav elektrolita 15

3.4 Otpornost uzoraka 17

3.5 Priprema uzoraka 20

3.6 IV karakteristike 21

3.7 Jetkanje uzoraka 24

4 Materijali i metode karakterizacije uzoraka **28**

4.1 Ramanova spektroskopija 28

4.2 Fourier-transform infracrvena spektroskopija 37

4.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija 38

5 Rezultati i diskusija **41**

5.1 Otpornost silicijeve pločice 41

5.2 IV karakteristike 45

5.3 Utjecaj fononskog zatočenja na fotoluminiscenciju 50

6 Zaključak **61**

Dodaci **63**

A Detalji i prednosti nove komorice **63**

B Izvod jednadžbi za sastav elektrolita **68**

C Sigurnosna priprema **71**

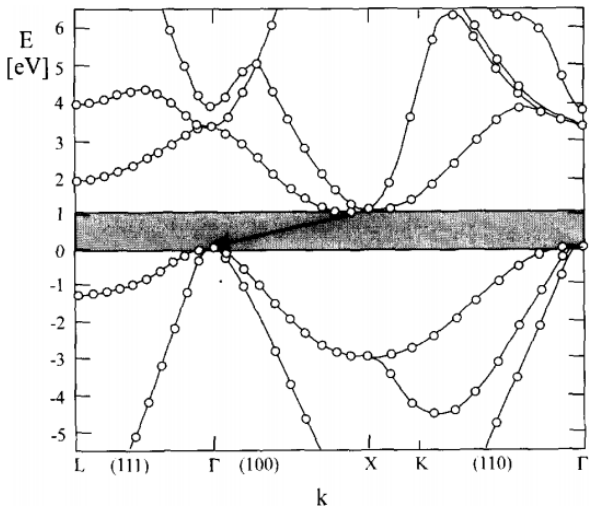
Literatura **73**

1 Uvod

Čisti elementarni silicij (Si), neophodan je i glavni gradivni 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, 2]. Još od 1970. elektronička industrija pušta u prodaju čipove iste veličine na koje stane dvostruko više tranzistora nego na prethodnu seriju, i to otprilike svake dvije godine. Takav trend je dobio naziv Mooreov zakon. Konstantno smanjivanje tranzistora i dijelova učinilo je računala moćnijima, kompaktnijima i energetski učinkovitijima. Sadašnji čipovi imaju elemente veličine 14 nanometara, stoga daljnje smanjivanje postaje sve teže. Serijska proizvodnja čipova s 10 nanometarskim tranzistorima je odgođena te postaje sve teže napredovati dosadašnjim tempom. Mooreov zakon se ne može više pratiti [3]. Minijaturizacija 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, najisplativije 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 uvijek nije moguće napraviti konkurentan optoelektronički mikročip, poglavito zbog nepostojanja dovoljno dobrog izvora svjetlosti na bazi silicija.

Silicij je indirektan poluvodič, što znači da mu je energetski procjep između vodljive i valentne vrpce na različitim valnim brojevima $\vec{k}$ (slika 1.1). U ravnotežnom stanju elektroni zauzimaju najniža stanja u vodljivoj vrpci, a šupljine gornja stanja u valentnoj vrpci. Radijativnom rekombinacijom elektrona i šupljine emitira se foton čija je energija jednaka razlici energije elekrona i šupljine, što je približno energija procjepa. Osim sačuvanja energije, mora biti ispunjen i zakon sačuvanja impulsa. Pošto je valna duljina fotona ($1100\,\mathrm{nm}$ za silicij) za oko tri reda veličine veća od de Broglijeve valne duljine elektrona (reda veličine konstante rešetke za poluvodiče $\sim 0.5\,\mathrm{nm}$), impuls fotona se može zanemariti s obzirom na impuls elektrona i šupljina. U direktnom poluvodiču kao što je GaAs, elektroni i šupljine se nalaze na



Slika 1.1: Silicij je indirektan poluvodič, tj. energetski procjep (siva zona) između vodljive i valentne vrpce je na različitim valnim brojevima $\vec{k}$ (strelica). Preuzeto iz [4].

istom valnom broju, u centru Brillouinove zone, te se radijativna rekombinacija može događati. U siliciju je zbog indirektnosti radijativna rekombinacija parova elektron-šupljina nadjačana drugim neradijativnim procesima rekombinacije. To znači da silicij obasjan svjetlošću luminiscira, no ta luminiscencija je jako slabog intenziteta te se nalazi u infracrvenom području, točnije oko $1100\,\mathrm{nm}$ [5]. Takva luminiscencija je potpuno neupotrebljiva za optoelektroničke potrebe te se iz toga na prvi pogled čini kako je siliciju odzvonilo, barem u ovom području tehnologije, i da je potrebno pronaći neki pogodniji materijal koji će utrti put novim tehnologijama. No, potpuna promjena pravila igre nastupa kad se silicij nalazi u obliku nanometarskih kristalića. Tada dolazi do ogromnog povećanja intenziteta fotoluminiscencije u odnosu na *bulk* silicij i spektar zračenja više nije u infracrvenom, nego se pomiče u vidljivo područje. Štoviše, fotoluminiscenciju je tada moguće mijenjati po valnoj duljini i intenzitetu, ovisno o svojstvima takvog silicija. Nanočestični silicij može se dobivati na različite načine koje je moguće podijeliti na dvije podvrste: direktno dobivanje nanočestica (sol-gel metoda, porozni silicij) te dobivanje nanočestica termičkim oporavkom slojeva silicijem bogatog oksida (SiO_x) [2, 6].

Ovaj rad se bavi poroznim silicijem, a način njegovog dobivanja je u principu jednostavan: potrebno je samo površinu silicija izjetkati na način da se formira sloj poroznog silicija, nalik na spužvu, s mnogo kanalića i pora koje se granaju i prepliću tako da stijenke i materijal između pora (ono što ne zauzimaju pore) postanu grozdaste tvorevine s nanometarskim kristalićima. Ilustracija je jednostavna, no de-

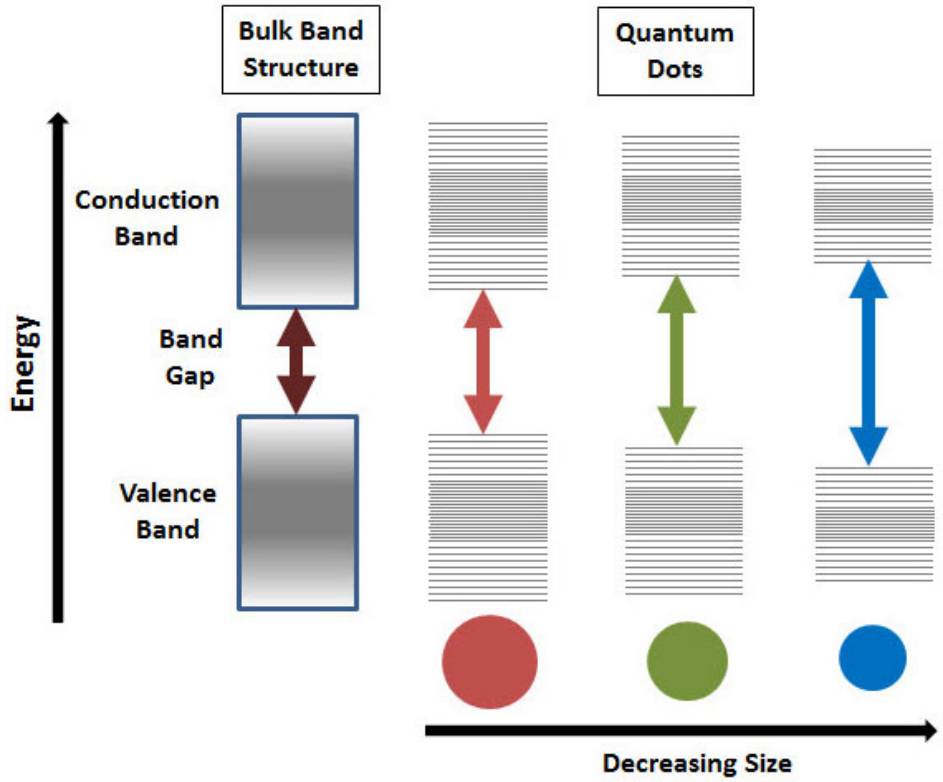
taljniji pogled na proces otvara širok raspon mogućih karakteristika poroznog silicija. Luminiscentnost je povod za velik broj istraživanja koja se danas vrše na poroznom siliciju, čiji je cilj napraviti svjetleću silicijsku diodu integrabilnu u postojeću mikroelektroničku tehnologiju, čime bi se omogućila potpuna integracija optičkih i elektroničkih komponenti na bazi silicija [7].

Osim u optoelektonici, porozni silicij je već pronašao primjenu ili se istražuje na mogućim aplikacijama u fotonici, 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 kondenzator, solarna ćeija, Braggov reflektor i Fabry-Perot filter [8].

Utvrđivanje utjecaja veličine kristalića na fotoluminiscenciju su napravili Ledoux i sur. [9]. U svom eksperimentu su sintetizirali samostalne kristaliće dimenzija od 2 do $8\,\mathrm{nm}$ te ih deponirali na podlogu na način da ih prostorno rasporede po veličini. Tako su smanjili neke utjecaje na fotoluminiscenciju koji se javljaju kod poroznog silicija i mogli su je većinom proučavati samo u ovisnosti o jednom parametru - veličini kristalića. Rezultati su im u skladu s modelom kvantnog zatočenja ekscitona uz popravku površinskih efekata. Veličinu kristalića su odredili masenom spektroskopijom. Naš cilj je proučiti vezu veličine kristalića na fotoluminiscenciju kod poroznog silicija i pronaći uvjete jetkanja uzoraka kod kojih se javlja najjača fotoluminiscencija. Promjer kristalića ćemo odrediti pomoću modela fononskog zatočenja prilagodbom na fononsku vrpcu dobivenu Ramanovom spektroskopijom. To je aproksimativna metoda zbog toga što kristalići u poroznom siliciju nisu samostalni nego im je barem jedna stijenka dio matrice, stoga se promatranje poroznog silicija djelomično razlikuje od promatranja samostalnih kristalića. Porozni silicij je atraktivan materijal koji je pronašao mnogo primjena i na njemu se vrši puno istraživanja, no unatoč brojnim radovima, još uvijek nije razjašnjena uloga takve veze kristalića i matrice. Stoga, želimo ustvrditi koliko je moguće dobiti usporedive rezultate na poroznom siliciju. Uz to, cilj nam je proučiti i sve korake u pripremi uzoraka što uključuje i konstrukciju komorice za jetkanje.

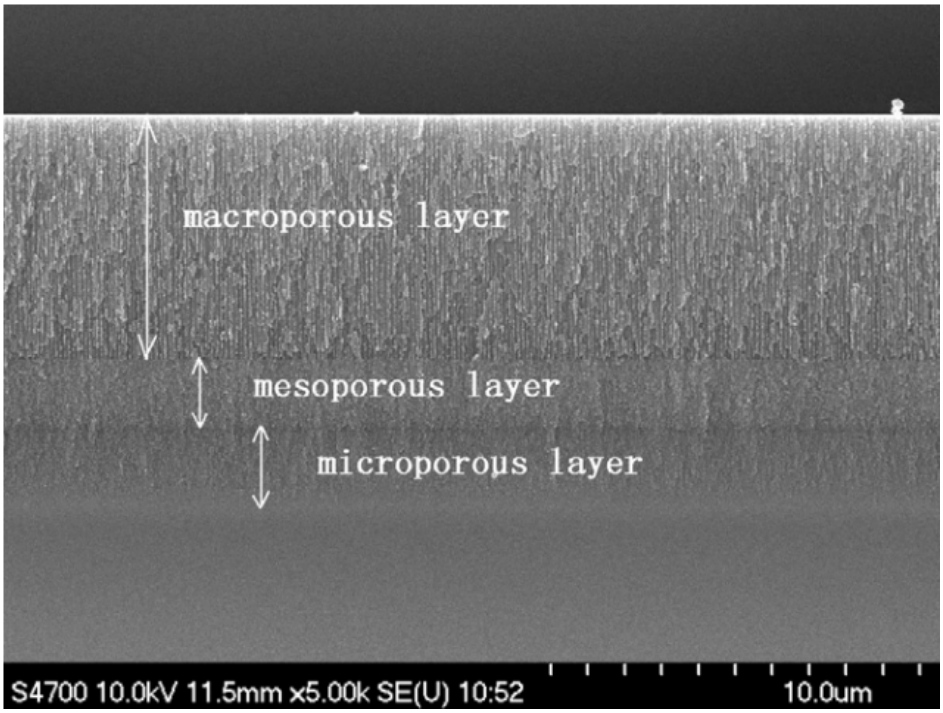
2 Teorijska podloga

2.1 Model kvantnog zatočenja ekscitona



Slika 2.1: Efekt kvantnog zatočenja na vrpce u kristalu: kvazi kontinuirana stanja u vrpcama postaju diskretna i energetski procjep raste smanjivanjem nano-strukture. Preuzeto iz [12].

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 (eng. *quantum confinement* - QC) i luminiscencije u PS. QC dolazi do izražaja kad su dimenzije materijala usporedive s valnom duljinom elektronske valne funkcije ekscitona (elektron-šupljina parova). Takvi kristalići su premali da bi se ponašali kao *bulk* roditeljski materijal, a preveliki da bi imali svojstva atoma ili molekula. Fizikalna svojstva su im značajno izmijenjena zbog efekata zatočenja elektrona i fonona. Strukture malih Si_n klastera s $\mathrm{n} \leq 10$ su dobro proučene i poznatih svojstava [10], no tranzicijske strukture u *bulk* materijal kao što su spomenuti kristali su još uvijek pod povećalom istraživanja i teorijskih modela [11]. Fotoluminiscencija u kristalićima se prema QC modelu javlja zbog kvazi

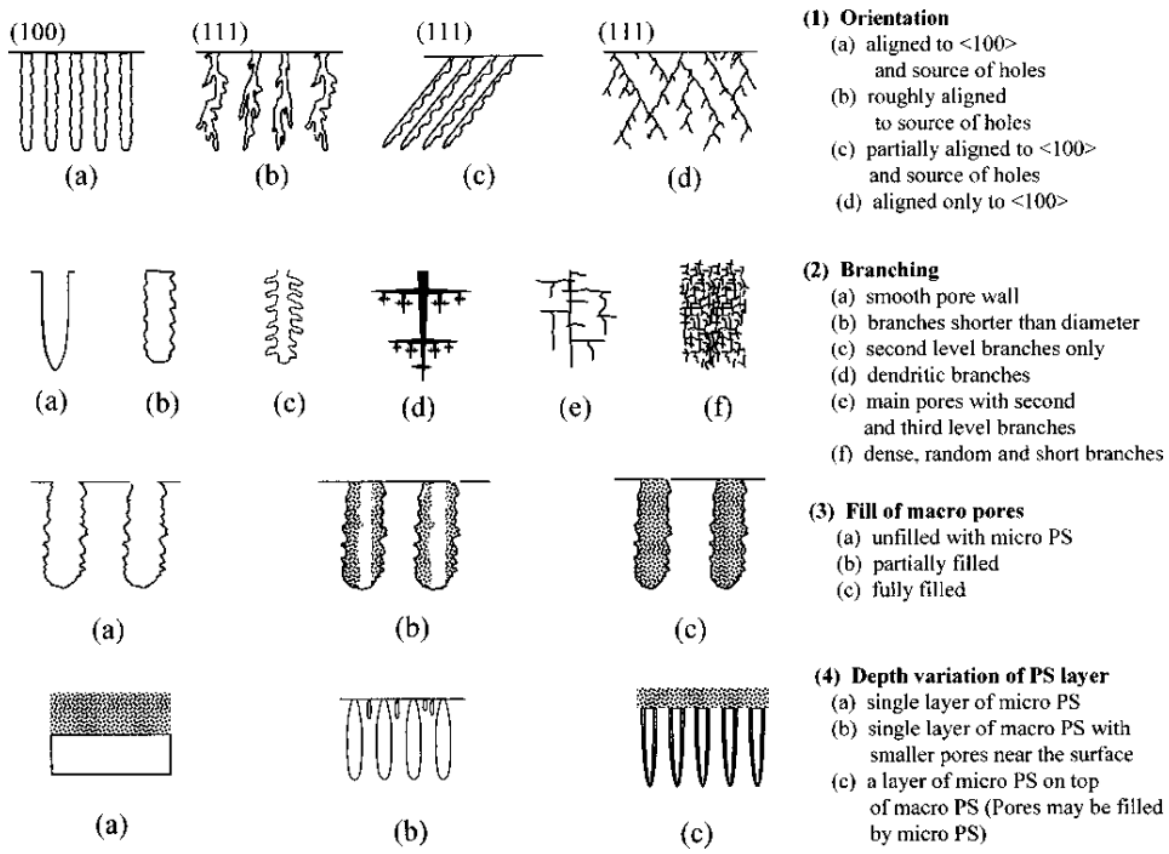


Slika 2.2: SEM slika presjeka sva tri tipa poroznog silicija na jednom uzorku. Preuzeto iz [22].

kontinuiranih stanja u vrpcama koja postaju diskretna i energetski procjep raste (slika 2.1). Smanjivanjem veličine objekata, zakon sačuvanja impulsa se relaksira. Procjenu relaksacije možemo dobiti iz Heisenbergovog principa neodređenosti: $\Delta k \sim 1/R$, gdje je R polumjer kvantne točke. Kada neodređenost valnog vektora Δk postane usporediva s razlikom impulsa elektrona i šupljine u siliciju, zastupljenost radijativne rekombinacije se značajno poveća, vodeći do luminiscencije [5]. Iako eksperimenti i teorijski računi ukazuju da QC zaista uzrokuje fotoluminiscenciju [9, 13–15], sam mehanizam teorijski još nije potpuno objašnjen.

Brojni modeli su napravljeni koji pokušavaju objasniti podrijetlo fotoluminiscencije u nanokristalićima. Uz QC, moguća objašnjenja su površinska stanja [16], defekti u oksidu [17] ili specifične kemijske skupine [18]. QC dovodi do tzv. S vrpce luminiscencije (*slow band* - $500-800\,\mathrm{nm}$). Oksidni defekti uzrokuju UV ($350\,\mathrm{nm}$) i F vrpcu (*fast band* - $470\,\mathrm{nm}$), dok tzv. viseće veze, odnosno kada površinski atomi silicija imaju tri umjesto četiri veze, uzrokuju IR vrpcu ($1100-1500\,\mathrm{nm}$) [5, 19]. Generalni konsenzus danas je da luminiscencija poroznog silicija proizlazi iz kombinacije efekta kvantnog zatočenja i površinskih efekata [5]. Intenzitet fotoluminiscencije PS u vidljivom području može se pojačati i do 10^6 puta u odnosu na kristalni silicij [20, 21].

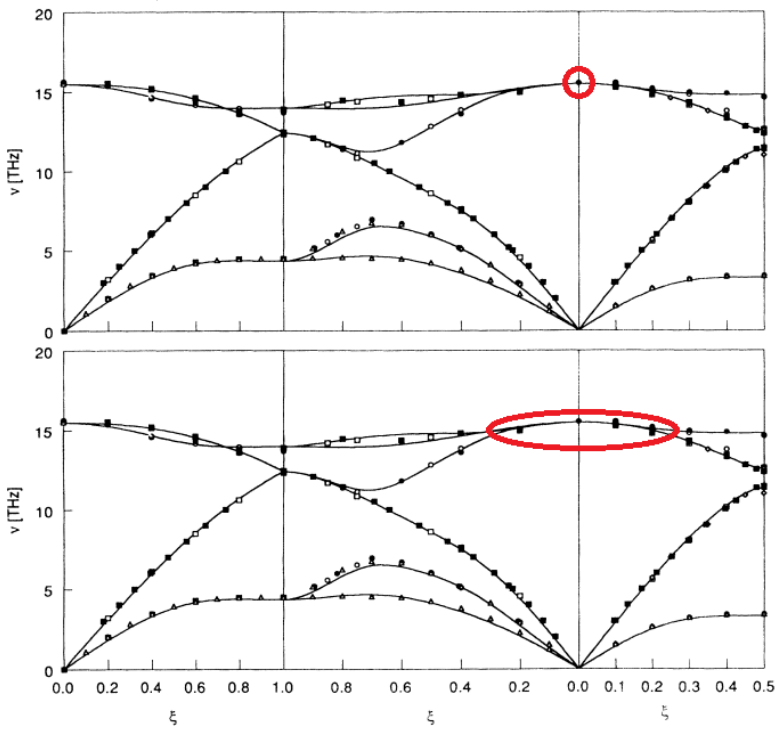
PS možemo podijeliti na mikroporozni (promjer pora manji od $2\,\mathrm{nm}$), mezopo-



Slika 2.3: Morfološke karakteristike pora u siliciju. Preuzeto iz [23].

rozni ($2-50\,\mathrm{nm}$) i makroporozni (promjer veći od $50\,\mathrm{nm}$) (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 $1\,\mathrm{nm}$. 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, dokle god se dovoljno preklapaju [21]. Detaljnije morfološke karakteristike pora možemo vidjeti na slici 2.3. Podjela PS prema veličini pora je samo gruba aproksimacija; iz razloga što je morfologija PS uvjetovana detaljima vezanim za varijacije u veličini pora, obliku, orijentaciji, grananju, povezanosti i distribuciji. Stoga se u literaturi uglavnom prikazuju SEM slike nastalog PS, umjesto sistematične 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 [23].

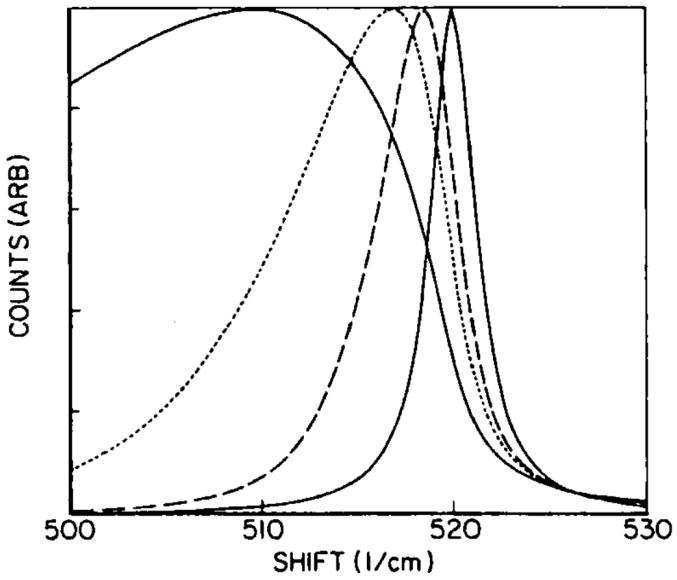
2.2 *Model fononskog zatočenja*



Slika 2.4: Disperzijska krivulja silicija. U *bulk* kristalnom siliciju, Ramanov laser može pobuđivati samo fonone impulsa $q \approx 0$, dok se u slučaju silicijevih nanokristalića taj zahtjev opušta. Preuzeto iz [6].

Zbog nanometarskih dimenzija kristalića u poroznom siliciju, osim zatočenja ekscitona (*quantum confinement*), javlja se i zatočenje fonona (*phonon confinement*). Na primjeru Ramanovog raspršenja na poroznom siliciju objasnit ćemo ovaj tip zatočenja. Detalji Ramanove spektroskopije dani su u poglavlju Materijali i metode karakterizacije uzoraka.

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, što za optičke fonone u kristalnom siliciju odgovara $520.7\,\mathrm{cm}^{-1}$ Ramanovog spektra. To vrijedi za *bulk* kristalni silicij. Za porozni silicij s nanokristalićima dolazi do opuštanja zahtjeva $q \approx 0$. Razlog tomu je



Slika 2.5: Asimetrično širenje silicijeve vrpce i pomak na manje valne brojeve smanjivanjem veličina kristalića koji su redom: ∞, $10\,\mathrm{nm}$, $6\,\mathrm{nm}$ i $3\,\mathrm{nm}$. Preuzeto iz [24].

zatočenje optičkih i akustičkih fonona (odatle i naziv model fononskog zatočenja (*Phonon confinement model*)). Fonon poštuje 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 (slika 2.4), što za posljedicu ima asimetrično širenje i pomak $520.7\,\mathrm{cm}^{-1}$ vrpce na manje vrijednosti u Ramanovom spektru (slika 2.5) [6]. Tako proučavajući $520.7\,\mathrm{cm}^{-1}$ vrpcu Ramanovog spektra možemo vidjeti jesu li u dobivenom PS nastali i jako mali kristalići. Kritični promjer kristalića za koji promjene u vrpci Ramanovog spektra postaju vidljive je funkcija disperzijske krivulje materijala i intrinzičnog vremena života fonona. Za silicij na sobnoj temperaturi kritični promjer je oko $20\,\mathrm{nm}$ [24].

Model fononskog zatočenja postavili su Richter i sur. [25], a Fauchet i Campbell [24] su ga detaljno izveli: Valna funkcija fonona valnog vektora $\vec{q}_0$ u beskonačnom kristalu glasi:

$$\Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = u(\vec{q}_0, \vec{r})\mathrm{e}^{i\vec{q}_0\vec{r}}, \tag{2.1}$$

gdje $u(\vec{q}_0, \vec{r})$ ima periodičnost rešetke. Ako fonon ograničimo sferu promjera L, valna funkcija mu se promijeni:

$$\psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = W(\vec{r}, L)\Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = \psi'(\vec{q}_0, \vec{r})u(\vec{q}_0, \vec{r}), \tag{2.2}$$

gdje je $W(\vec{r}, L)$ fononska težinska funkcija takva da vrijedi

$$|\psi(\vec{q}_0, \vec{r})|^2 = |W(\vec{r}, L)|^2. \tag{2.3}$$

Funkcija $W(\vec{r}, L)$ opisuje zatočenje fonona. Da bi izračunali Ramanov spektar, prvo razvijemo funkciju $\psi'(\vec{q}_0, \vec{r})$ u Fourierov red:

$$\psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) = \int d^3q C(\vec{q}_0, \vec{q}) \mathrm{e}^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \tag{2.4}$$

s Fourierovim koeficijentima $C(\vec{q}_0, \vec{q})$ koje možemo napisati kao

$$C(\vec{q}_0, \vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r \psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) \mathrm{e}^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}. \tag{2.5}$$

Fononska valna funkcija u nanokristalima je superpozicija svojstvenih funkcija s vektorima $\vec{q}$ centriranima u $\vec{q}_0$. Stoga je Ramanov spektar prvog reda $I(\omega)$ dan izrazom

$$I(\omega) = \int \frac{d^3q |C(0, \vec{q})|^2}{[\omega - \omega(\vec{q})]^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \tag{2.6}$$

gdje je $\omega(\vec{q})$ disperzijska krivulja fonona; Γ_0 je prirodna širina vrpce (obrnuto proporcionalna intrinzičnom vremenu života fonona), $\vec{q}_0 = 0$, što vrijedi za Ramanovo raspršenje prvog reda. Integracija se vrši preko cijele Brillouinove zone.

U slučaju poluvodiča kao što je silicij, te za sferične nanokristaliće, za funkciju $W(\vec{r}, L)$ se često odabire

$$W(\vec{r}, L) = \frac{\sin(2\pi r/L)}{2\pi r/L}, \tag{2.7}$$

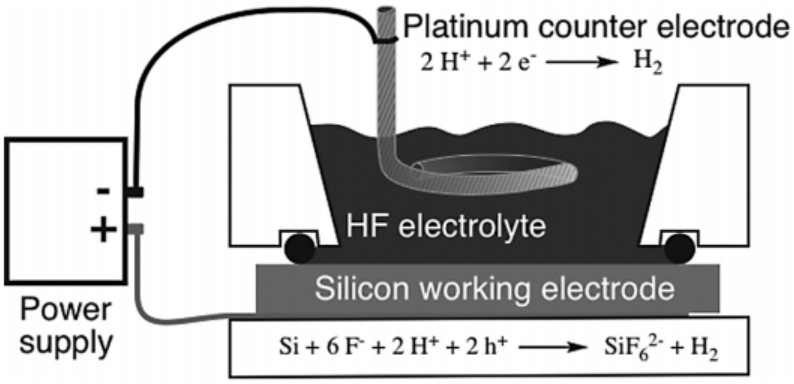
s Fourierovim koeficijentima

$$|C(0, \vec{q})|^2 \cong \frac{\sin^2(qL/2)}{(4\pi^2 - q^2L^2)^2}. \tag{2.8}$$

Sinusna funkcija se bira prema analogiji s osnovnim stanjem elektrona zatočenog unutar sfere. Amplituda fonona je nula na rubu.

3 Materijali i metode pravljenja uzoraka

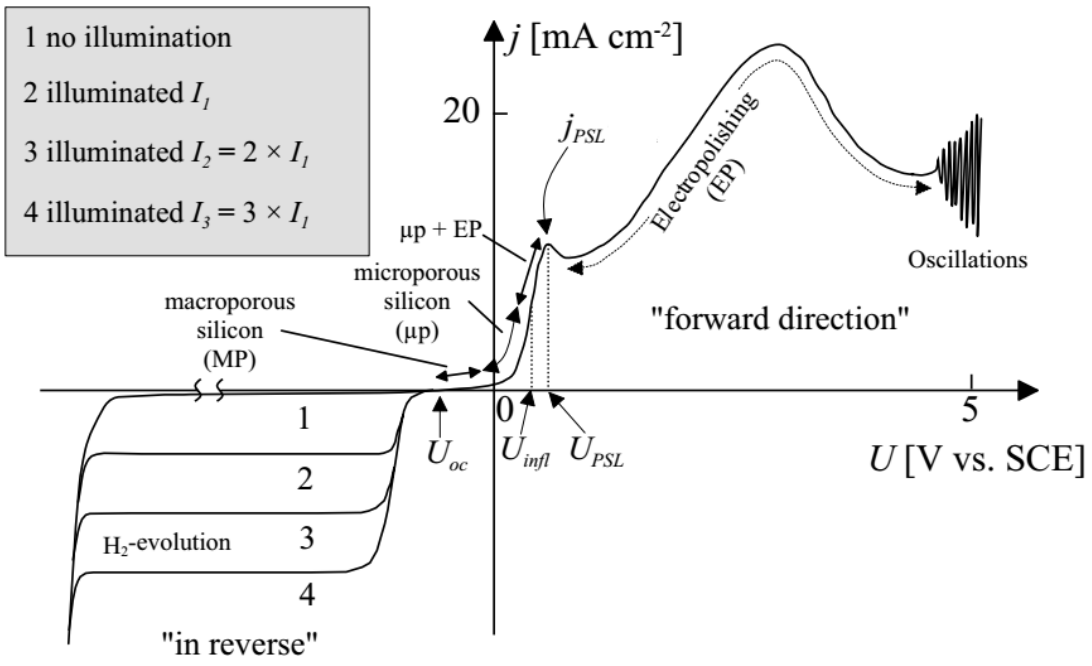
3.1 Elektrokemija poroznog silicija



Slika 3.1: Shema eksperimentalnog postava za elektrokemijsko jetkanje silicija. Dopirani silicij je sam elektroda (anoda) na čijoj se površini događa oksidacijska reakcija, elektrolit je HF kiselina, a katoda je platinasta mrežica. Napisane su glavne oksidacijske i redukcijske reakcije. Preuzeto iz [20].

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

U elektrokemijskoj reakciji potrebne su dvije elektrode. Katoda opskrbljuje otopinu elektronima, dok ih anoda troši. Na slici 3.1 prikazana je shema komorice za



Slika 3.2: 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*. Oznaka *in reverse* se odnosi na negativni napon, a *forward direction* na pozitivni. Preuzeto iz [26].

elektrokemijsko jetkanje. Dopirani silicij je elektroda (anoda) na čijoj se površini događa oksidacijska reakcija (napisana ispod). Elektrolit je HF kiselina, a katoda je platinasta mrežica na kojoj se događa redukcija protona u vodik [20].

Reprezentativna IV karakteristika za jetkanje silicija p-tipa dana je na slici 3.2. $\mathrm{U_{oc}}$ je napon otvorenog kruga. SCE označava referentnu elektrodu prema kojoj se mjeri napon. Vidljivo je nekoliko režima gledajući graf s lijeva na desno: u reverznom režimu (negativni napon) imamo nastanak vodika, te formaciju makropora na vrlo malim ($100\,\mathrm{mV}$) reverznim naponima. Prelaskom s negativnog na pozitivni napon dolazi do formacije mikropora do točke infleksije $\mathrm{U_{infl}}$. Zatim se događa tranzicijsko područje gdje se formiraju mikropore uz sve veće elektropoliranje (između $\mathrm{U_{infl}}$ i $\mathrm{U_{psl}}$). Nakon $\mathrm{U_{psl}}$ 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 [26] [27]

Režim formiranja poroznog sloja možemo opisati reakcijama koje dijelimo na elektrokemijski korak:

$$\mathrm{Si} + 2\,\mathrm{F^-} + 2\,\mathrm{h^+} \rightarrow [\mathrm{SiF_2}] \tag{3.1}$$

te kemijski korak:

$$[\mathrm{SiF_2}] + 4\,\mathrm{F^-} + 2\,\mathrm{H^+} \rightarrow \mathrm{SiF_6^{2-}} + \mathrm{H_2} \tag{3.2}$$

gdje $\mathrm{h^+}$ označava šupljine. Rezultantnu reakciju možemo napisati kao:

$$\mathrm{Si} + 6\,\mathrm{F^-} + 2\,\mathrm{H^+} \rightarrow \mathrm{SiF_6^{2-}} + \mathrm{H_2} \tag{3.3}$$

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

$$\mathrm{Si} + 6\,\mathrm{F^-} + 4\,\mathrm{h^+} \rightarrow \mathrm{SiF_6^{2-}} \tag{3.4}$$

Napomenimo da su ovo idealizirane reakcije; u praksi jetkanje silicija uključuje i druge spojeve kao što su $\mathrm{SiF_2}$, $\mathrm{SiF_4}$ i slično, no to su manji nusprodukti u procesu.

Na formaciju pora utječe komplicirana 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 osvijetljenje, samo za n-tip), te svi mogu znatno 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 distibuciju pora po veličinama umjesto samo pora iste veličine [20].

Iako je silicij svakodnevan i poznat materijal u našem društvu, jako istražen i vrlo često korišten, kemijski koraci u industriji silicija se još uvijek često prenose kao „crna magija" [26]. Varijabli kojima se možemo igrati je puno, i većina teorija se fokusira samo na određene aspekte morfologije 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 utječu na cijeli proces [23].

Opisna tablica 3.1 može poslužiti kao gruba vodilja u potrazi za idealnim parametrima. Također, zna se da se (uz dobro izabrane uvjete) kod p-tipa silicija mogu dobiti mikropore, kod $\mathrm{p+}$, $\mathrm{p++}$ i $\mathrm{n+}$ tipa mezopore, a kod n-tipa makropore [20]. Naglasak je na 'mogu dobiti', jer kako je već spomenuto, PS se uvijek sastoji od distribucije pora, pa za željeni raspon veličina pora moramo pogoditi prave uvjete i pravu kom-

Povećanje ... daje	Poroznost	Brzina jetkanja	Kritična struja
HF koncentracija	pada	pada	raste
Kritična struja	raste	raste	-
Vrijeme jetkanja	raste	gotovo konstantna	-
Temperatura	-	-	raste
Dopiranje (p-tip)	pada	raste	raste
Dopiranje (n-tip)	raste	raste	-

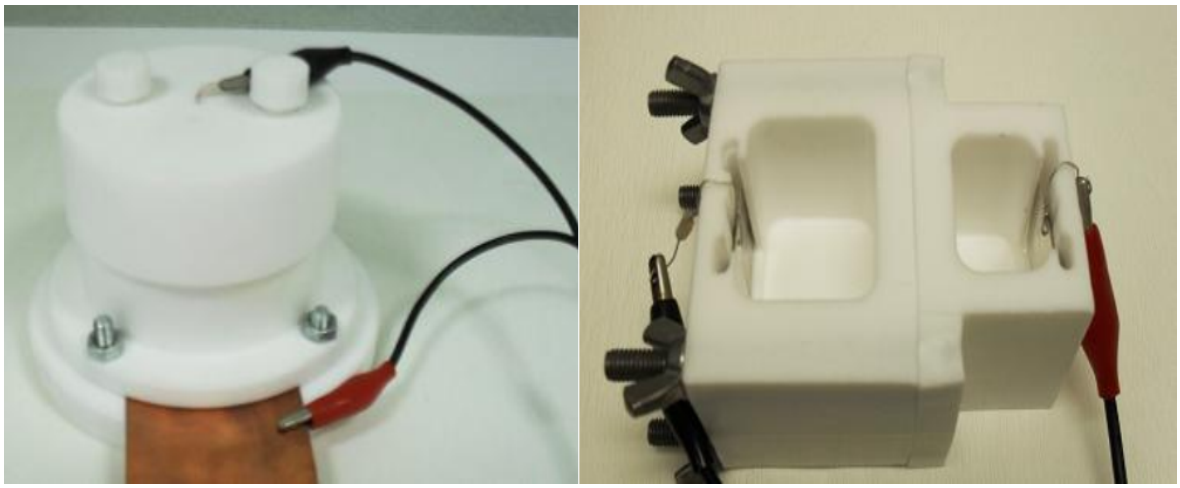
Tablica 3.1: Utjecaj parametara jetkanja na poroznost, brzinu jetkanja i kritičnu struju (struja iznad koje ulazimo u režim elektropoliranja). Preuzeto iz [28].

binaciju parametara. Vrlo je lako promašiti jedan od parametara i PS kojeg dobijemo neće biti onaj koji želimo, pogotovo ako uzmemo u obzir svo bogatstvo mogućnosti morfologije pora.

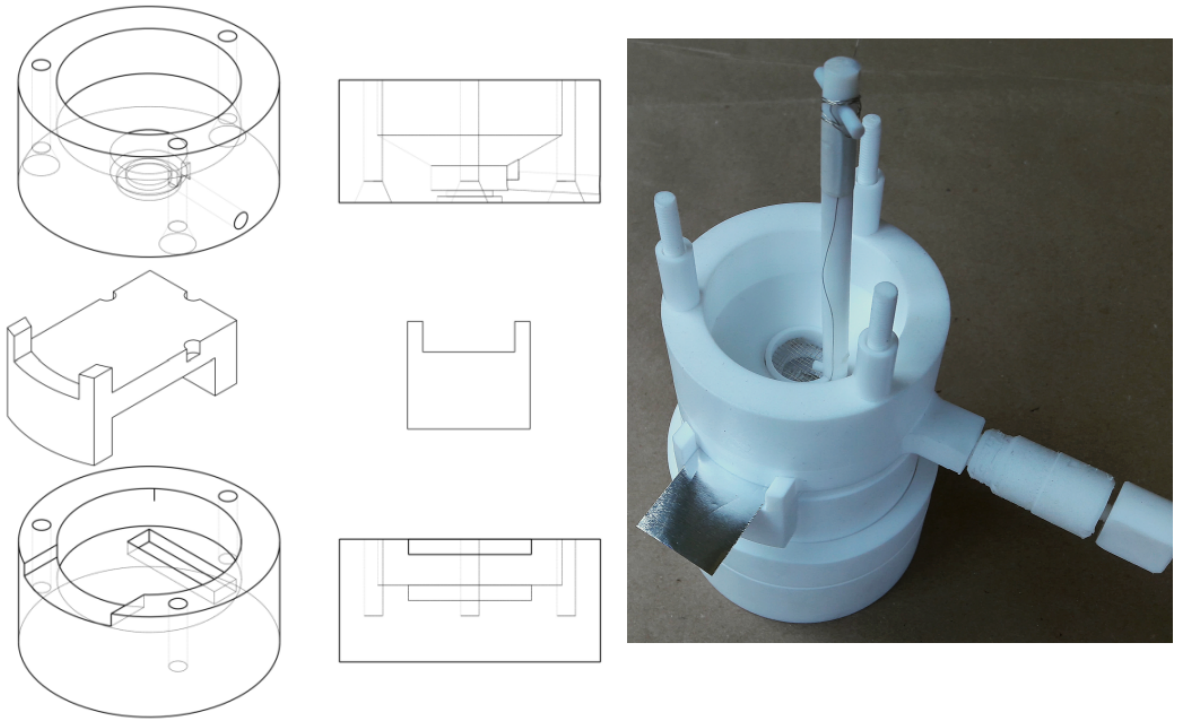
3.2 Komorica za jetkanje

Proces jetkanja izvodi se u posebno napravljenoj komorici za jetkanje. Dvije najpopularnije izvedbe su komorica s jednim bazenom (*single tank cell*) i komorica s dva bazena (*double tank cell*), prikazane na slici 3.3. Glavna razlika se krije u tome što je u izvedbi s jednim bazenom uzorak horizontalno položen i izložen elektrolitu samo s gornje strane, dok mu je poleđina u neposrednom kontaktu s (najčešće) aluminijskom podlogom. Potrebna je jedna platinska elektroda, smještena iznad uzorka. U drugoj izvedbi se uzorak nalazi vertikalno uronjen u elektrolit, što znači da su mu obje strane izložene tekućini. Potrebne su dvije platinske elektrode, svaka s jedne strane uzorka. Detaljniju usporedbu ova dva dizajna i uzoraka koji se dobiju u oba slučaja razradili su Yaseen i sur. [29].

Dizajn koji mi koristimo jest komorica s jednim bazenom prikazana na slici 3.4, napravljena po uzoru na shemu na slici 3.1. Gornja ćelija se sastoji od bazena u koji se ulijeva elektrolit, a s donje strane se nalazi otvor s prstenastom brtvom. Uzorak se stavlja na aluminijsku foliju na platformu. Donja ćelija ima utore u koje se platforma uloži. Sve skupa se sastavi tako da se na donju ćeliju s uloženom platformom vodilicama spusti gornja ćelija i zašarafi. Tako uzorak služi kao čep donjeg otvora gornje ćelije te je izložen elektrolitu sa samo jedne strane. U gornju ćeliju se još spusti držač s platinastom elektrodom, a sve skupa se još postavi na teflonsko postolje radi povišenja. Detaljniji opis, te usporedba s prijašnjim modelom komorice nalazi se u dodatku.



Slika 3.3: Dvije izvedbe komorice za elektrokemijsko jetkanje poroznog silicija. S jednim bazenom (lijevo) i s dva bazena (desno). Preuzeto iz [29].



Slika 3.4: Shema komorice za jetkanje i s desne strane komorica u sastavljenom obliku. Glavni dijelovi prikazani su na shemi su odozgo prema dolje: gornja ćelija, platforma i donja ćelija.

3.3 Sastav elektrolita

Jedan od najbitnijih parametara prilikom jetkanja je sastav elektrolita. Na proces najviše utječe udio HF-a, no odnos vode i etanola također igra bitnu ulogu. Etanol se dodaje kako bi smanjio površinsku napetost elektrolita koji bi inače teško prodirao u finu mrežu pora, te smanjuje proizvodnju vodikovog plina što doprinosi homogenosti uzoraka [30]. Komercijalno dostupna fluorovodična kiselina dolazi najčešće kao vodena otopina gdje je maseni udio HF-a 48%. To znači da prilikom svakog razrjeđivanja etanolom, nužno unosimo određeni udio vode u konačnu otopinu, ne samo putem 48%-tnog HF-a, nego i etanolom koji najčešće bude 96%-tni. Valja pripaziti i da se etanol obično specificira u volumnom, a ne masenom udjelu. Otopinu etanola volumnog udjela 96% možemo preračunati u maseni pomoću alkoholimetrijskih tablica [31], gdje možemo iščitati maseni udio 93.84% (pri 23 celzijeva stupnja). Ako uz sve to još uključimo mogućnost dodavanja vode u konačnu otopinu, dobivamo netrivijalan problem miješanja triju različitih tekućina.

Izvod jednadžbi za određivanje i pripremu elektrolita željenog sastava dan je u dodatku. Ovdje ćemo samo napisati recept za dobivanje željene konačne otopine HF-a.

1) Zadamo udio HF-a u konačnoj otopini $w_{\mathrm{HF}} = z$, udio vode u otapalu $w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})}$ i volumen konačne otopine $V_{z\mathrm{HF}}$. Udio vode u otapalu mora biti veći od minimalnog, tj. mora vrijediti

$$\frac{(1-x)+(1-y)\frac{x-w_{\mathrm{HF}}}{w_{\mathrm{HF}}}}{(1-x)+\frac{x-w_{\mathrm{HF}}}{w_{\mathrm{HF}}}} < w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})} < 1 \tag{3.5}$$

gdje je x početni udio HF-a (primjerice kod 48%-tnog HF-a je to 0.48), a y početni udio etanola (kod 96%-tnog etanola 0.9384).

2) Izračunamo odnos $V_{x\mathrm{HF}}$ i $V_{\mathrm{H_2O(dodano)}}$ iz jednadžbe

$$\rho_{x\mathrm{HF}} V_{x\mathrm{HF}} = \frac{y w_{\mathrm{HF}} \rho_{\mathrm{H_2O(dodano)}} V_{\mathrm{H_2O(dodano)}}}{x[w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})} - (1-y)] - [x w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})} - (1-y) + (1-x)] w_{\mathrm{HF}}} \tag{3.6}$$

$V_{x\mathrm{HF}}$ je volumen otopine HF-a početnog udjela x gustoće $\rho_{x\mathrm{HF}}$, a $V_{\mathrm{H_2O(dodano)}}$ je volumen dodane vode gustoće $\rho_{\mathrm{H_2O(dodano)}}$.

3) Izračunamo odnos $V_{y\mathrm{ET}}$ i $V_{\mathrm{H_2O(dodano)}}$ iz jednadžbe

$$\rho_{y\mathrm{ET}}V_{y\mathrm{ET}} = \frac{1 - w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})}}{w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})} - (1-y)}((1-x)\rho_{x\mathrm{HF}}V_{x\mathrm{HF}} + \rho_{\mathrm{H_2O(dodano)}}V_{\mathrm{H_2O(dodano)}}) \quad (3.7)$$

$V_{y\mathrm{ET}}$ je volumen otopine etanola početnog udjela y gustoće $\rho_{y\mathrm{ET}}$.

4) Odnose pod točkama 2) i 3) ubacimo u jednadžbu

$$V_{z\mathrm{HF}} = V_{x\mathrm{HF}} + V_{y\mathrm{ET}} + V_{\mathrm{H_2O(dodano)}} \quad (3.8)$$

i dobijemo $V_{\mathrm{H_2O(dodano)}}$ pomoću čega iz spomenutih odnosa možemo dobiti $V_{x\mathrm{HF}}$ i $V_{y\mathrm{ET}}$.

U specijalnom slučaju kada ne dodajemo vodu imamo jednadžbe

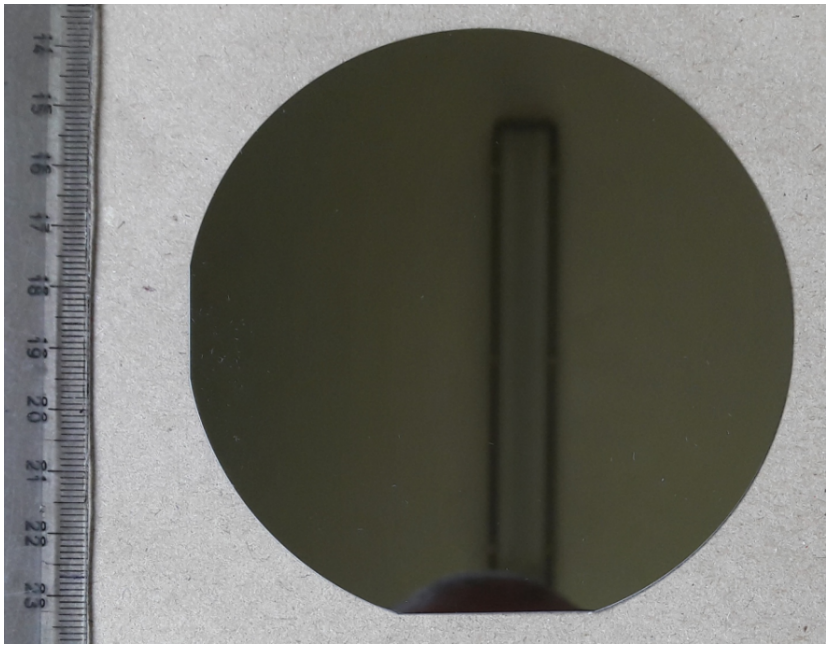
$$\rho_{x\mathrm{HF}}V_{x\mathrm{HF}} = \frac{w_{\mathrm{HF}}}{x - w_{\mathrm{HF}}}\rho_{y\mathrm{ET}}V_{y\mathrm{ET}} \quad (3.9)$$

i

$$V_{z\mathrm{HF}} = V_{x\mathrm{HF}} + V_{y\mathrm{ET}} \quad (3.10)$$

iz čega se jednostavno dobiju potrebni volumeni.

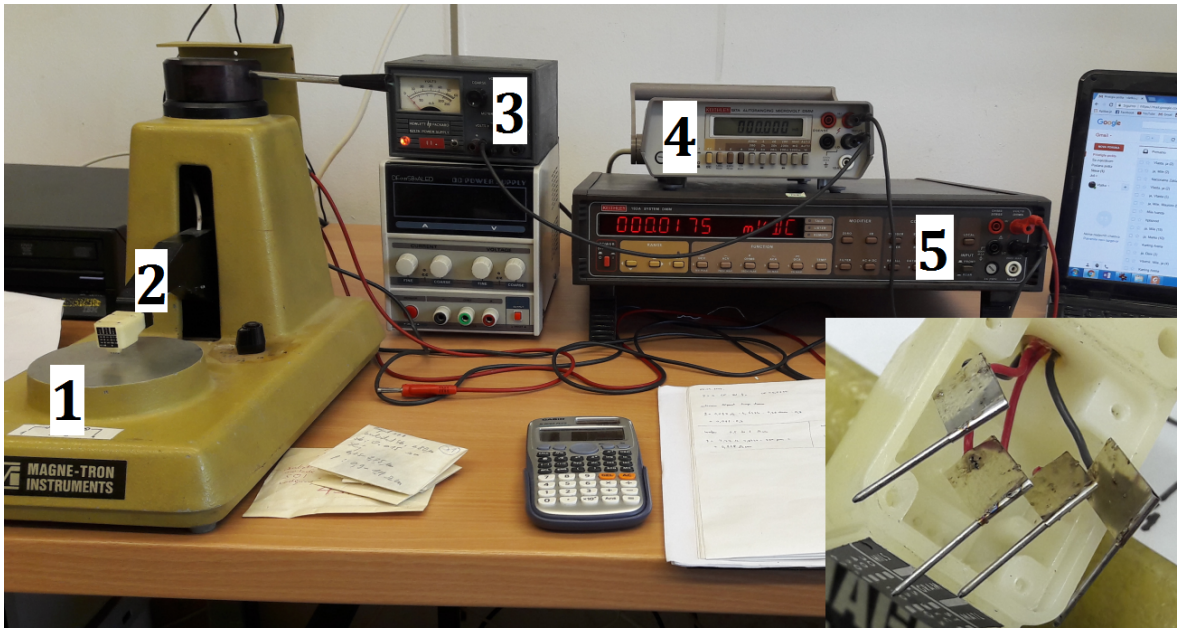
3.4 Otpornost uzoraka



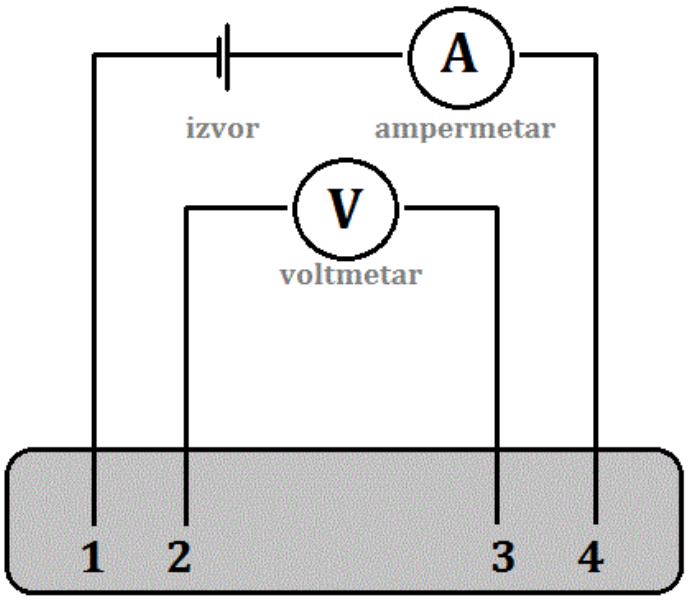
Slika 3.5: Silicijeva pločica p-tipa.

Prije rezanja uzoraka iz pločica silicija, bilo je potrebno izmjeriti njihovu otpornost, da bismo utvrdili postoje li značajnija odstupanja od nominalne vrijednosti koja bi mogla utjecati na proces jetkanja. Pločice su p-tipa silicija dobivene Czochralski (CZ) metodom (slika 3.5); dopand je bor, naznačena otpornost je $0.5 - 1\,\Omega\mathrm{cm}$ što odgovara koncentraciji dopiranih atoma u rasponu $3.24 \cdot 10^{16} - 1.49 \cdot 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$. Debljina iznosi $250 \pm 10\,\mu\mathrm{m}$, a orijentacija je $< 100 >$. Pločice su ranga "Prime wafers" namijenjene za industrijske svrhe, što znači da su izvrsne kakvoće te da specificirane karakteristike stvarno i jesu zadovoljene. Unutar jedne serije pločica, otpornost ne bi trebala značajno varirati, te bi raspon mogućih otpornosti trebao u praksi biti manji od naznačenog.

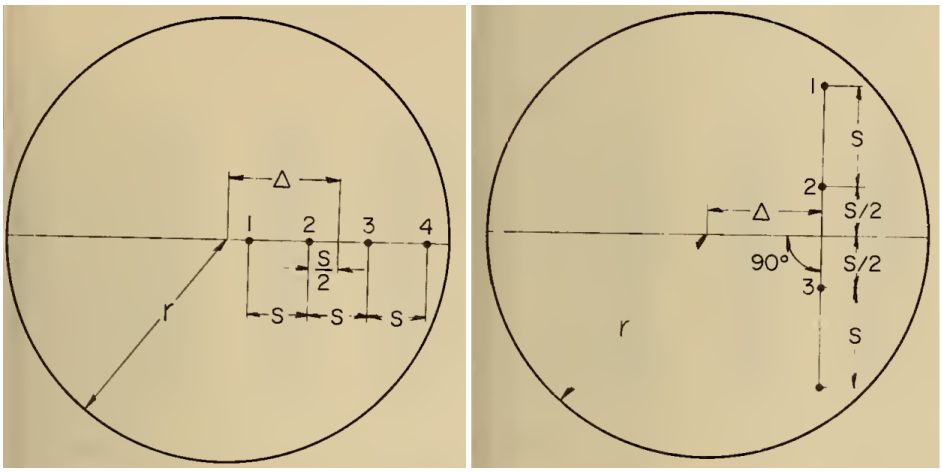
Otpornost mjerimo metodom četiri šiljka, a mjerni postav prikazan je na slici 3.6. Pločica se stavi na platformu (1) iznad koje se nalazi glava s četiri vodljiva šiljka (2) koji imaju svoje kontakte s druge stane kućišta platforme. Shema strujnog kruga prikazana je na slici 3.7. Vanjski šiljci su spojeni na izvor konstantne istosmjerne struje (3) i ampermetar u seriji (4), dok su unutarnji šiljci paralelno spojeni na voltmetar (5). Tako se eliminiraju svi parazitski otpori od kontakata što znači da će izmjereni napon na voltmetru biti isključivo pad napona na dijelu pločice između unutarnja dva šiljka.



Slika 3.6: Eksperimentalni postav za mjerenje otpornosti metodom četiri šiljka. Sastoji se od platforme za pločicu (1), glave s četiri šiljka (2) koja je prikazana rastavljena uvećano, strujnog izvora (3), ampermetra (4) i voltmetra (5).



Slika 3.7: Električna shema metode četiri šiljka. Vanjski šiljci (1 i 4) su spojeni na izvor i ampermetar, dok su unutarnji (2 i 3) spojeni na voltmetar.



Slika 3.8: Dva slučaja mjerenja otpornosti šiljcima razmaka S koji su udaljeni od središta pločice polumjera r za Δ. Preuzeto iz [32].

Mjerenje je obavljeno na dvije pločice iz iste serije. Prvu pločicu smo detaljno izmjerili na raznim pozicijama, dok smo na drugoj napravili četiri točke oko središta. Platformu smo prvo papirom izolirali od svog kućišta. Zatim smo stavili pločicu i spustili glavu sa šiljcima u centar pločice. Struju smo dizali od manje prema većoj i za svaku vrijednost zabilježili i napon s voltmetra. Na svakoj poziciji na pločici izmjereno je dvanaestak parova struja-napon, iz čega se zatim dobio otpor. Radi zaštite šiljaka, struja nije smjela prelaziti $10\,\mathrm{mA}$.

Da bi iz mjerenja dobili otpornost, potrebno je uračunati geometriju pločice za razna mjesta očitavanja otpora na pločici. Odnosno, plošni otpor R_s dan je izrazom

$$R_s = \frac{V}{I} CF, \tag{3.11}$$

gdje je V napon, I struja, a CF korekcijski faktor zbog geometrije pločice. Otpornost ρ je stoga dana

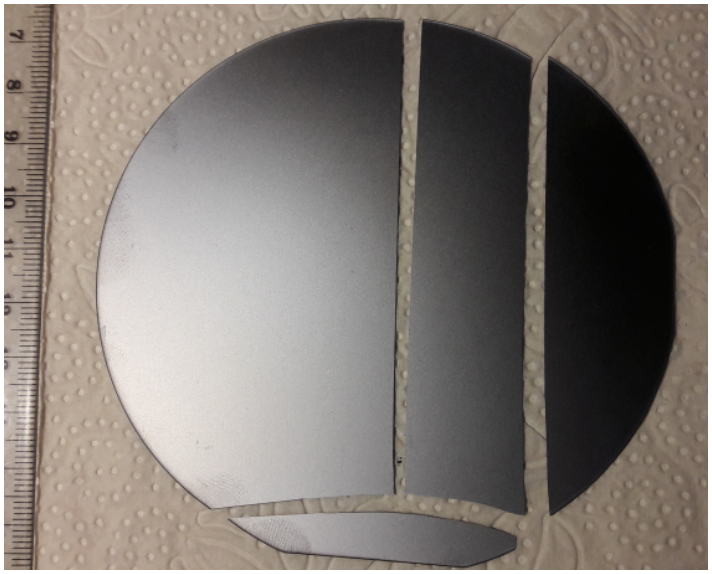
$$\rho = R_s t, \tag{3.12}$$

gdje je t debljina pločice. Vrijednost korekcijskog faktora iznosi 4.54 za beskonačnu pločicu, i ona se može koristiti za mjesta oko središta [20]. No, ako želimo izmjeriti otpornost i bliže rubu potrebno je modificirati korekcijski faktor s obzirom na blizinu ruba. Stoga koristimo korekcijske tablice koje je složio Swartzendruber [32] za slučajeve na slici 3.8. Potrebno je samo znati položaj središta probe u odnosu na središte pločice Δ, te razmak između šiljaka S i polumjer pločice r. Dakle otpornost pločice debljine t, radijusa r na položaju Δ od središta pločice izmjerena probom čiji

je razmak šiljaka S dana je izrazom

$$\rho(t, \Delta, r, S) = \frac{V}{I} CF(t, \Delta, r, S). \tag{3.13}$$

3.5 Priprema uzoraka



Slika 3.9: Kalanje silicjeve pločice duž kristalnih ravnina.

Nakon izmjerene otpornosti, pločicu se izreže na kvadratiće dimenzija oko $2.2\,\mathrm{x}\,2.2\,\mathrm{cm}$. Najlakše ih je rezati duž svojih kristalnih osi (slika 3.9). Pločicu položimo na čisti papirnati rupčić tako da je sjajna strana okrenuta prema dolje. Ravnalo prislonimo na željeni pravac rezanja i čeličnim vrhom prolazimo uzduž ravnala. Pred kraj pločice jače pritisnemo čelični vrh tako da napravi snažnu vibraciju kada prođe rub pločice, čime će se željeni dio ”raskoliti” duž kristalne osi. Zatim se uzorke sa stražnje strane izgrebe čeličnim vrhom.

Nakon toga uzorke poslažemo u ”lađicu” i uronimo u posudu s acetonom. Posudu uronimo u ultrazvučnu kupelj, uključimo ultrazvuk i ostavimo 15 minuta (slika 3.10 lijevo) radi skidanja površinskih nečistoća. Uzorke osušimo i poslažemo u *plasma cleaner* gdje se u plazmi plina argona $10\,\mathrm{min}$ skidaju preostale mikroskopske nečistoće (slika 3.10 sredina). Uzorke vratimo u lađicu i tako očišćene spremimo u *glove-box* gdje stoje u kontroliranoj atmosferi do upotrebe za jetkanje (slika 3.10 desno).

Neposredno prije jetkanja, izvađene očišćene uzorke je potrebno premazati indijgalij eutektikom $(1:1)$ sa stražnje strane. Eutektik u kombinaciji s prethodno izgrebanom poleđinom omogućava ohmski kontakt s aluminijskom folijom na koju se

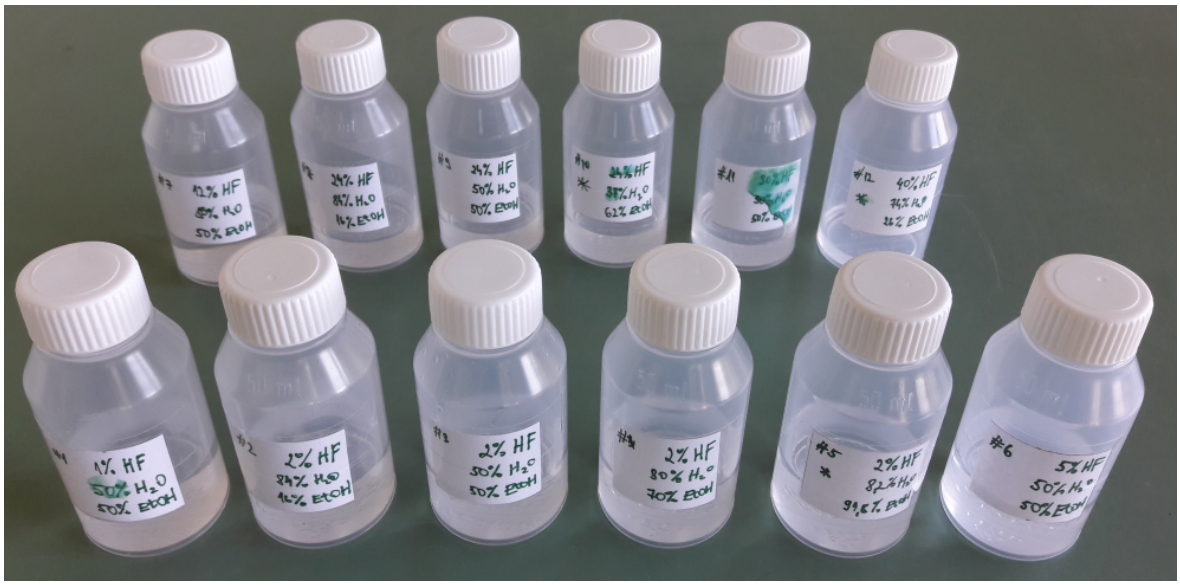
Slika 3.10: Lijevo: ultrazvučna kupelj za čišćenje površinskih nečistoća s uzoraka. Sredina: *plasma cleaner* za čišćenje mikroskopskih nečistoća. Desno: *glove-box* s kontroliranom atmosferom za pohranu uzoraka.

stavlja uzorak. Naime, pločice otpornosti veće od $0.1\,\Omega\mathrm{cm}$ u kontaktu s metalom stvaraju Schottkyjevu diodu koja stvara barijeru pri transportu elektrona. Grebanjem i premazom uvodimo površinske defekte koji imaju ulogu rekombinacijskih centara te negiramo efekte diode [20].

3.6 IV karakteristike

Da bismo mogli proučavati utjecaj fononskog zatočenja na energiju i intenzitet fotoluminiscencije potrebno je izjetkati mikroporozne uzorke s kristalićima veličine nekoliko nanometara. Da bismo znali izjetkati takav porozni silicij, potrebno je naći prave uvjete jetkanja. Idealni uvjeti se zbog brojnosti parametara mogu razlikovati među eksperimentalnim postavima i komoricama, tako da nam literatura može dati samo početnu ideju kakvi uvjeti su potrebni. Stoga smo odlučili snimiti IV karakterstike procesa jetkanja pri raznim sastavima elektrolita. Ako dobijemo karakteristiku kao na slici 3.2, možemo identificirati režime jetkanja i lakše odabrati sastav elektrolita i potrebnu struju jetkanja za visoko-luminiscentne uzorke.

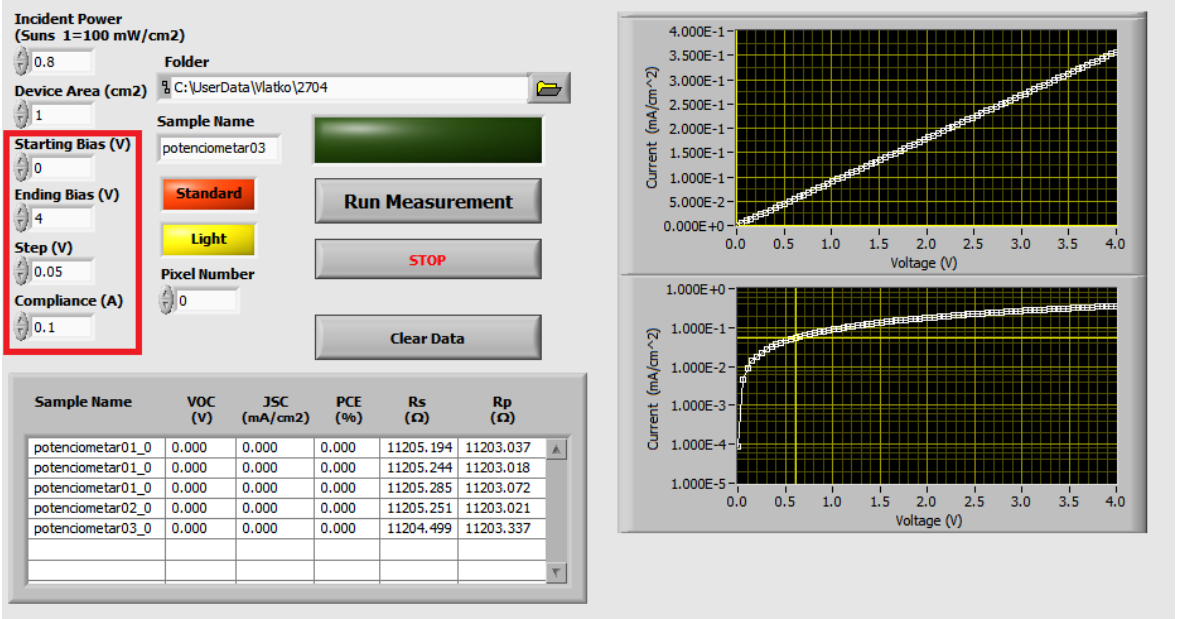
Priprema uzoraka za snimanje IV karakteristika procesa jetkanja je ista kao i za samo jetkanje. Bilo je potrebno dan prije, uz pripremu i čišćenje uzoraka, pripremiti i bočice s raznim udjelima kiseline, vode i etanola, kako bismo napravili veći broj IV karakteristika i međusobno ih mogli uspoređivati ovisno o sastavu elektrolita. Prvo se u svaku bočicu ulio odgovarajući volumen destilirane vode i etanola. Zatim se unutar digestora u svaku bočicu dolila odgovarajuća količina 48%-tnog HF-a (slika 3.11). Idući dan su prethodno očišćeni uzorci izvađeni iz *glove-box*-a i namazani indij-galij eutektikom. Zatim smo prvi uzorak centrirali na prethodno pripremljenu aluminijsku foliju na platformi komorice. Platforma se uložila u tijelo komorice gdje



Slika 3.11: Pripremljenje bočice s odgovarajućim otopinama za korištenje pri snimanju IV karakteristika.

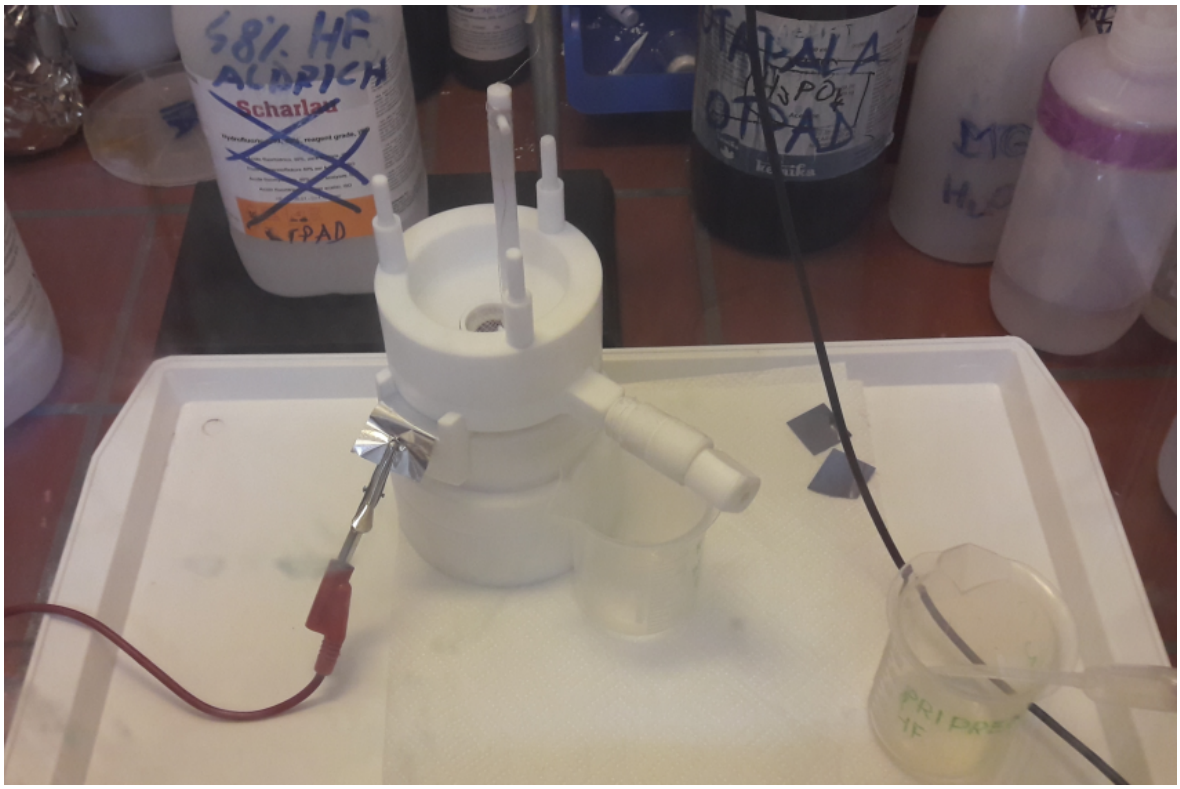
se pričvrstila zatezanjem plastičnih matica iznad gornje ćelije. Prvo smo ulili malu količinu 5%-tnog HF-a na 30 sekundi radi skidanja oksidnog sloja, nakon čega smo taj 5%-tni elektrolit pustili kroz odvod i isprali etanolom. Zatim je uliveno $20\,\mathrm{mL}$ elektrolita za jetkanje. U gornju ćeliju se uložio držač s platinastom mrežicom koja se spojila na - pol strujno-naponskog izvora Keithley 2401. Drugi pol se spojio na aluminijsku foliju. Izvor je pomoću GPIB kabla spojen na računalo gdje se u posebno napravljenom programu u LabView-u kontrolirao proces snimanja IV karakteristika (slika 3.12). Korištenje programa je jednostavno: samo se trebaju zadati granice napona, te duljina svakog koraka pri mijenjanju napona, odnosno gustoća snimanja. Program ima još dodatnih opcija no nama nisu bile potrebne.

Referentna elektroda nam u ovom snimanju nije bila potrebna jer su nas prvenstveno zanimali iznosi kritične struje $\mathrm{J_{PSL}}$ i struje elektropolirajućeg vrha $\mathrm{J_{EP}}$. Struja je neovisna o referentnoj točki napona. No, implementacija prave referentne elektrode kao što je SCE (*saturated calomel electrode*) bi eliminirala padove napona na kontaktima i u elektrolitu, te bi mjerenja bila manje izglađena, odnosno vrhovi bi bili više uočljivi. S tog aspekta bi se moglo poboljšati mjerenje, no problem leži u činjenici što standardne elektrode imaju stakleno kućište što nikako ne dolazi u obzir za korištenje s HF-om. Djelomično rješenje bi bilo korištenje pseudo-referentne platinaste elektrode koja bi se pozicionirala tik iznad uzorka, što bi se moglo implementirati u budućnosti.



Slika 3.12: Korisničko sučelje programa za snimanje IV karakteristika procesa jetkanja. Crvenim pravokutnikom uokvirene su postavke koje smo mijenjali: početni i konačni napon, duljina koraka napona te gornja granica dopuštene struje. U ovom primjeru, za probu je snimana karakteristika potenciometra. Gornji desni graf prikazuje IV karakteristiku zadnjeg snimanja s linearnim osima, a donji s logaritamskom strujnom i linearnom naponskom osi.

Slika 3.13: Mirna i burna evolucija vodika za vrijeme snimanja IV karakteristike.

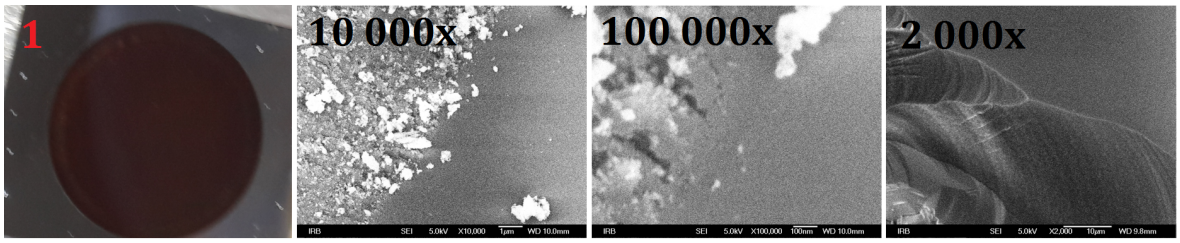


Slika 3.14: Prikaz komorice u digestoru za vrijeme jetkanja.

Pokretanjem programa, izvor zadaje početni napon te ga počinje dizati u zadanim koracima, dok se istodobno bilježi struja za svaku vrijednost napona. Prilikom snimanja, u komorici se mogla primijetiti različita zatupljenost i intenzitet evolucije vodika ovisno o području na IV karakteristici na kojem se bilo (slika 3.13). Završetkom snimanja, elektrolit smo pustili kroz odvod i isprali etanolom par puta. Svaka karakteristika je snimana na novom uzorku da bismo izbjegli eventualan utjecaj "recikliranja" uzorka. Snimljeno je šest karakteristika za niske koncentracije HF-a ($1\% - 5\%$) i šest karakteristika za visoke koncentracije ($12\% - 40\%$). Karakteristika za koncentraciju HF-a od 2% snimljena je dva puta na istom uzorku da bismo vidjeli koliko "recikliranje" uzorka utječe na rezultate.

3.7 Jetkanje uzoraka

Napravljene su dvije serije uzoraka. U prvoj seriji je dan prije, kao i u slučaju snimanja IV karakteristika, pripravljen set bočica elektrolita s raznim udjelima HF-a, vode i etanola. Uzorci su se jetkali u komorici unutar digestora jedan po jedan (slika 3.14). Za vrijeme jetkanja jednog uzorka, idući smo pripremili i centrirali na platformu. Nakon završetka jetkanja pustili smo elektrolit kroz odvod i istovremeno ispirali eta-

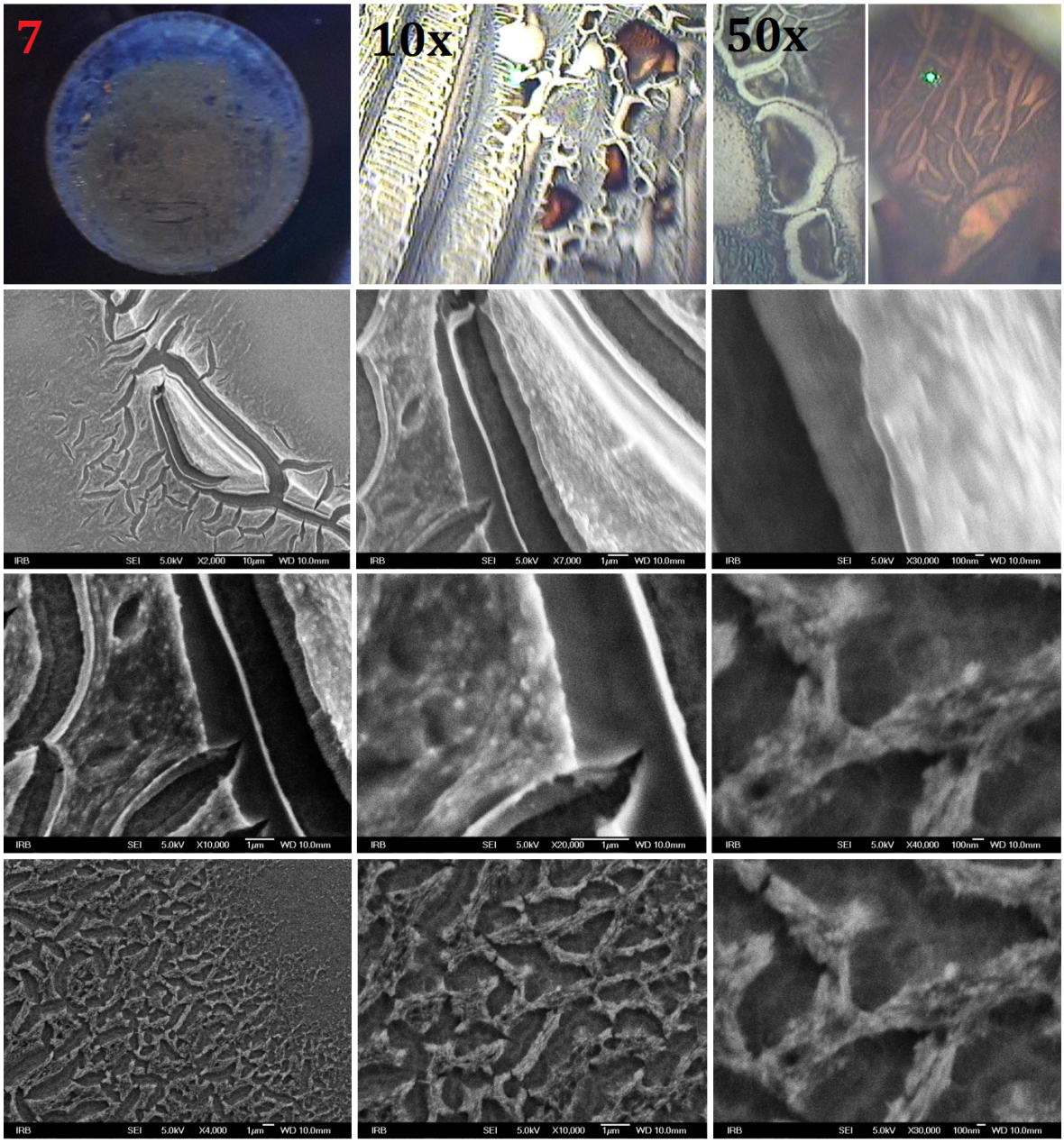


Slika 3.15: Uzorak broj 1. Tip uzorka je homogen porozni sloj, površine $2.27\,\mathrm{cm}^2$. Tri desne slike su SEM mikrografi. Bijele mrvice su nastale zbog grebanja prilikom rezanja. Zadnja slika je rub prelomljenog uzorka: vidljive su određene crte, no nismo sigurni radi li se o porama koje se prostiru u dubinu.

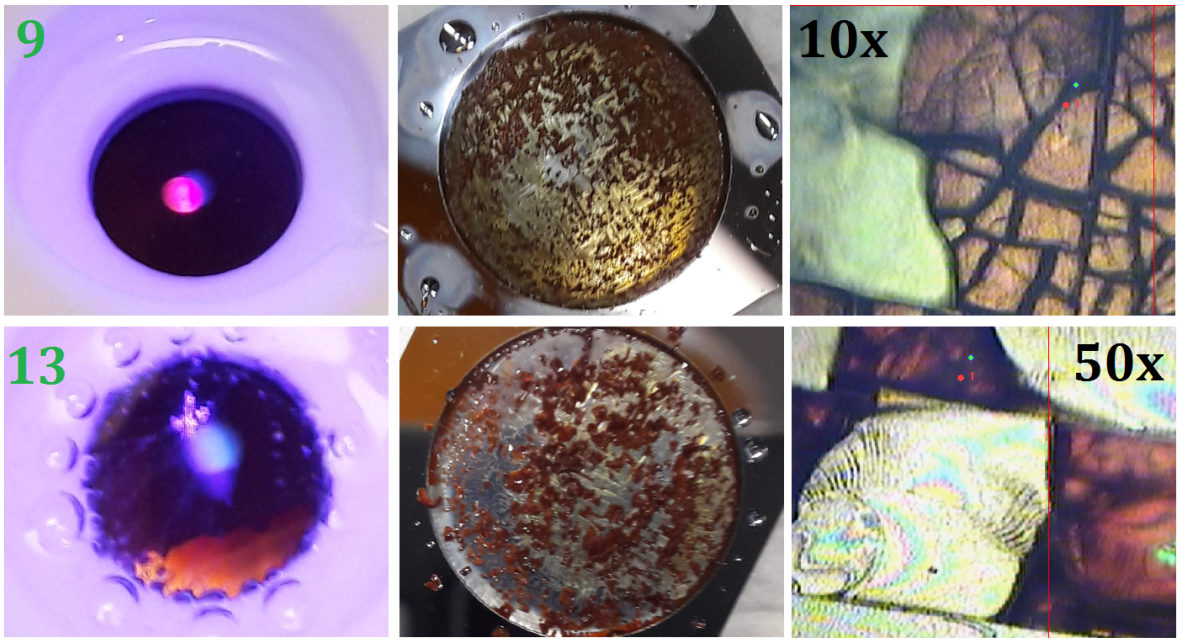
nolom. Kroz odvod ne izađe sav elektrolit nego ostane sloj debljine oko $5\,\mathrm{mm}$ na uzorku, što je i potrebno jer bi u protivnom uzorak popucao na zraku. Kako bi se spriječilo pucanje, nakon ispiranja etanolom se pipetom pokupila većina preostalog etanola osim vrlo tankog sloja. Zatim smo dodali pentan, pustili većinu kroz odvod te ostavili samo tanak sloj na uzorku i pričekali da se osuši. Sušenje pentanom u velikoj mjeri sprječava pucanje uzoraka jer pentan ima malu površinsku napetost [28]. Zatim se gornja ćelija dignula i podmetnut je stoper dok su se platforme s uzorcima izmjenjivale. Uzorke smo na kraju jetkanja spremili u *glove-box*.

U drugoj je seriji korištena ista kompozicija elektrolita za sve uzorke. Na slikama 3.15, 3.16 i 3.17 prikazani su neki od napravljenih uzoraka. Popis svih uzoraka nalazi se u tablici 5.2. Uzorci prve serije su snimljeni skenirajućim elektronskim mikroskopom no nisu uočene mikropore. Homogeni slojevi nisu pokazali poroznost, a kod praškastih uzoraka je ostala samo vrlo nehomogena podloga.

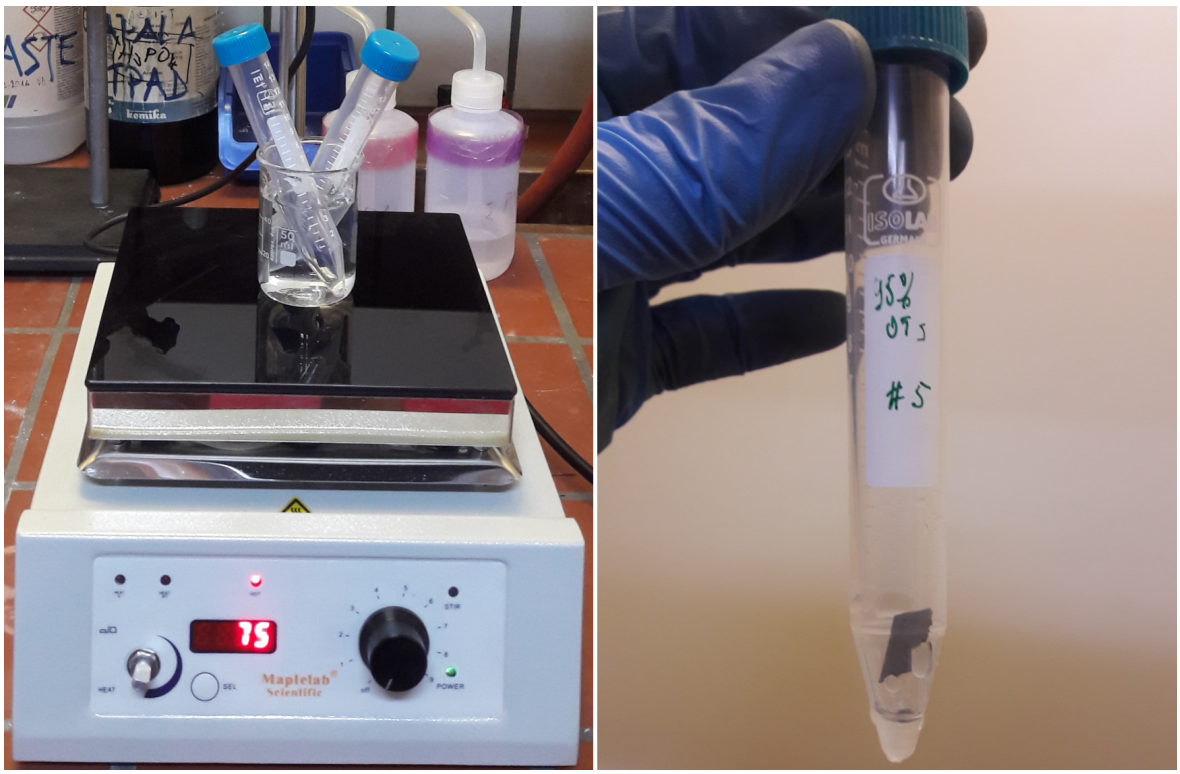
Nakon karakterizacije Ramanom i FTIR-om, dva uzorka iz prve serije smo funkcionalizirali 95%-tnim oktadeciltriklorsilanom (OTS - $\mathrm{CH_3(CH_2)_{17}SiCl_3}$) i nakon toga ih opet karakterizirali. Bilo je potrebno 6 sati držati uzorke u zatvorenoj posudi s jednom kapljicom OTS-a ($100\,\mu\mathrm{L}$) na temperaturi $70\,^\circ\mathrm{C}$ (slika 3.18)



Slika 3.16: Uzorak broj 7. Izrazito praškast uzorak kojemu je gotovo sav prah otpao. Pod svjetlosnim mikroskopom moguće je locirati crvene granule na žućkastoj nehomogenoj podlozi. SEM mikrografi pokazuju raznolikost topologije, odnosno jaku nehomogenost.



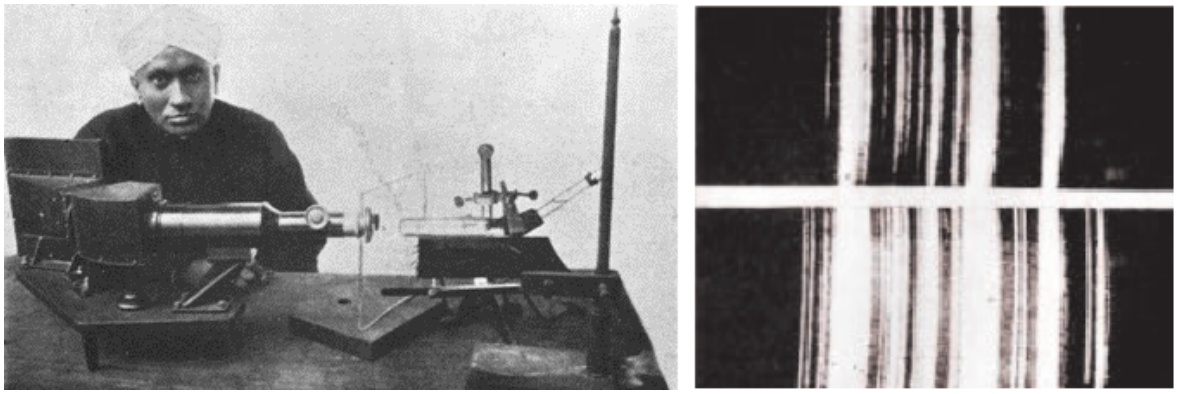
Slika 3.17: Uzorci 9 i 13. Prva slika uzorka 9 napravljena je obasjavanjem ljubičastog lasera kroz sloj pentana. Vidljiva je homogena površina i narančasta luminiscencija. Čim se uzorak počne sušiti, površina popuca i postane prah. Uzorak 13 smo obasjali dok se još jetkao, te je vidljiva zelenkasta luminiscencija. Nismo ustvrdili je li zelena luminiscencija bila i kod uzorka 9 dok još nismo ulili pentan.



Slika 3.18: Funkcionaliziranje dva uzorka iz prve serije oktadeciltriklorsilanom (OTS).

4 Materijali i metode karakterizacije uzoraka

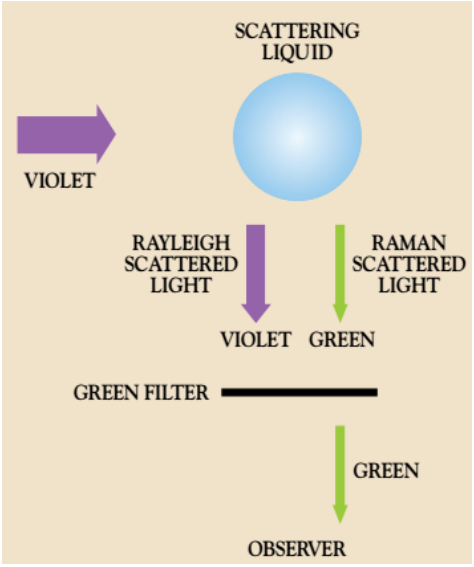
4.1 Ramanova spektroskopija



Slika 4.1: Lijevo: indijski fizičar Chandrasekhara Venkata Raman i njegov kvarcni spektrograf kojim je mjerio valne duljine raspršene svjetlosti koje se kasnije nazvalo Ramanovim raspršenjem. Desno: prvi ramanski spektar fotografiran 1928. Prvi eksperimenti i otkriće Ramanovog raspršenja napravljeni su pak vizualnom opservacijom. Preuzeto iz [35].

Glavne spektroskopske metode za detekciju vibracija u molekulama i kristalima su bazirane na procesima infracrvene apsorpcije i Ramanovog raspršenja. Uvelike se koriste za dobivanje informacija o kemijskoj kompoziciji i strukturnim karakteristikama, za identificiranje spojeva u uzorcima i zastupljenosti pojedinog spoja. Uzorci se mogu karakterizirati u raznim oblicima, kao krutine, tekućine i plinovi, u vrućim ili hladnim stanjima, kao *bulk* struktura, mikroskopske čestice ili sloj na podlozi. Ramanovo raspršenje se koristi u manjoj mjeri nego infracrvena apsorpcija, poglavito zbog problema s degradacijom uzorka i fluorescencijom. No, postignuća i napredak tehnologije u ovom području u zadnje vrijeme su u velikoj mjeri otklonili najveće poteškoće i pojednostavili potrebnu opremu. Jedna od prednosti Ramana je slaba osjetljivost na vibracijsku vrpcu vode što znači da je lako karakterizirati vodene otopine, za razliku od infracrvene spektroskopije kod koje vrpca vode često zaguši spektar. Također bez problema se mogu proučavati uzorci unutar staklenih spremnika te općenito nije potrebna priprema uzoraka za snimanje Ramanom. Te prednosti su dovele do značajnog skoka u raširenosti upotrebe Ramanove spektroskopije [33].

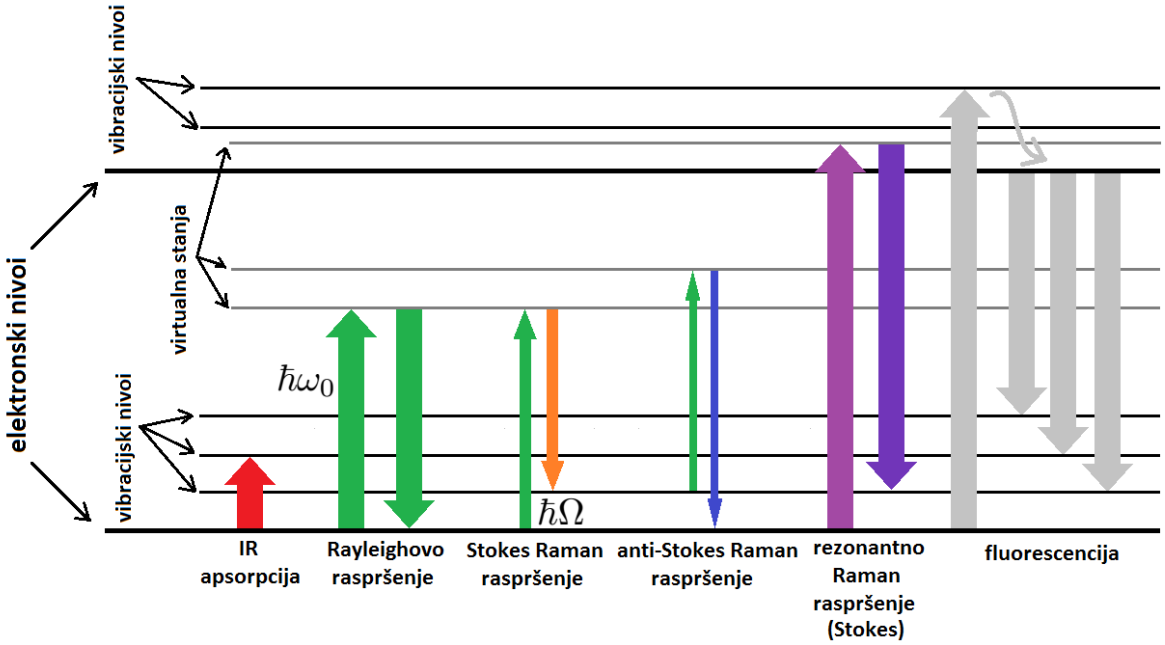
Fenomen neelastičnog raspršenja svjetlosti prvi je postulirao Smekal 1923., a prvi eksperimentalno uočili 1928. Raman i Krishnan [34] (slika 4.1). Od tada je fenomen nazvan Ramanovo raspršenje. U originalnom eksperimentu je sunčeva svjetlost foku-



Slika 4.2: Princip fenomena Ramanovog raspršenja. Preuzeto iz [35].

sirana teleskopom na uzorak koji je bio ili pročišćena tekućina ili čiste pare. Druga leća se postavila pokraj uzorka i imala je zadaću prikupljati raspršene zrake. Sustavom optičkih filtera, prikupljena svjetlost se analizirala gdje se uočilo postojanje raspršene svjetlosti drugačije frekvencije od upadne, odnosno dokazala se prisutnost i neelastičnog raspršenja koje je osnovni princip rada Ramanove spektroskopije [33].

Dakle, za razliku od komplementarne infracrvene spektroskopije koja je apsorpcijska, Ramanova spektroskopija se bazira na raspršenju svjetlosti. Dva su tipa raspršenja: Rayleighovo (elastično) i Ramanovo (neelastično) koje čini samo $10^{-6} - 10^{-8}$ upadnog zračenja. Princip je jednostavan: laserom se zračenje točno određene i poznate valne duljine fokusira na uzorak gdje se raspršeno zračenje prikuplja, filtrira se Rayleighovo, a analizira Ramanovo raspršenje (slika 4.2). Postoje dva tipa neelastičnog raspršenja: u slučaju kada raspršeni fotoni imaju manju energiju od upadne radi se o Stokesovom raspršenju, dok fotoni veće energije pripadaju anti-Stokesovom raspršenju. Na slici 4.3 su shematski prikazani energijski nivoi molekule s pripadajućim raspršenjima koja se mogu javiti kada uzorak obasjamo zračenjem. Vidimo da se infracrveno zračenje neposredno apsorbira u vibracijske nivoe molekule jer je dovoljno male energije. Rayleighovo i Raman raspršenje se kao takvo ne apsorbira, nego upadni foton vrlo kratko pobudi virtualno stanje molekule i odmah se relaksira. Virtualna stanja nisu energijska stanja molekule u pravom smislu riječi, nemaju točno određeni nivo, nego su to moguća pobuđenja povezana s polarizabilnošću mo-



Slika 4.3: Energetska stanja molekule/kristala i načini interakcije s elektromagnetskim zračenjem. Rayleighova i Ramanova interakcija se nazivaju raspršenjem jer djeluju preko virtualnih stanja, za razliku od infracrvenog zračenja i fotoluminescencije koji uključuju apsorpciju i emitiranje iz "pravih" stanja.

lekula (o čemu će biti riječi u narednom odlomku). Zbog toga se ti procesi nazivaju raspršenje, a ne apsorpcija i relaksacija.

Kod Stokesovog raspršenja, upadni foton pobudi virtualno stanje, koje se odmah relaksira, no raspršeni foton ima manju energiju od upadnog, što znači da je razlika energija upadnog i raspršenog fotona ostavljena za pobuđivanje vibracijskog nivoa molekule. Analogno, kod anti-Stokesovog raspršenja, upadni foton "pokupi" energiju već postojećeg pobuđenog vibracijskog stanja i rasprši se od virtualnog stanja kao foton veće energije. Primijetimo da je kod običnog Ramanovog raspršenja upadno zračenje manje energije od razlike elektronskih nivoa molekule, kako ne bi došlo do pobuđivanja virtualnih stanja iz gornjeg elektronskog nivoa. Kada bi se to dogodilo, u velikoj većini slučajeva došlo bi do puno vjerojatnijeg procesa - fluorescencije (fotoluminescencije) koja bi zasjenila ramanski signal. Ipak, postoji takozvano rezonantno Ramanovo raspršenje pri kojem pobuđujemo ta virtualna stanja iz gornjeg elektronskog nivoa. Ono je većeg intenziteta od običnog Ramanovog raspršenja, no svejedno ga zasjeni fluorescencija. U tom se slučaju koriste određene tehnike eliminacije fluorescentnog signala.

Fizikalni proces Ramanovog raspršenja može se pojednostavljeno prikazati klasičnim

modelom [36]. Neka upadna svjetlost frekvencije ω_0

$$\vec{E} = \vec{E_0} e^{i\omega_0 t} \tag{4.1}$$

pada na kristalnu rešetku krutog materijala čija je jedna fononska frekvencija Ω. Polarizacija kristala se može napisati kao

$$P_j = \chi_{jk} E_k, \tag{4.2}$$

gdje je P_j j-ta komponenta polarizacije, χ_{jk} komponenta tenzora susceptibilnosti, a E_k k-ta komponenta električnog polja upadnog zračenja. Tenzor susceptibilnosti nije konstantan, nego se mijenja zbog titranja atoma oko ravnotežnih položaja:

$$\chi_{jk} = \chi_{jk}^{(0)} + \frac{\partial \chi_{jk}^{(0)}}{\partial Q} Q + ..., \tag{4.3}$$

gdje je $\chi_{jk}^{(0)}$ susceptibilnost kad ne bi bilo titranja, a Q normalna koordinata koju možemo zapisati kao

$$Q = Q_0 e^{\pm i\Omega t}, \tag{4.4}$$

gdje je Q_0 ravnotežni položaj. Uvrštavanjem izraza za tenzor susceptibilnosti i električno polje u polarizaciju dobivamo

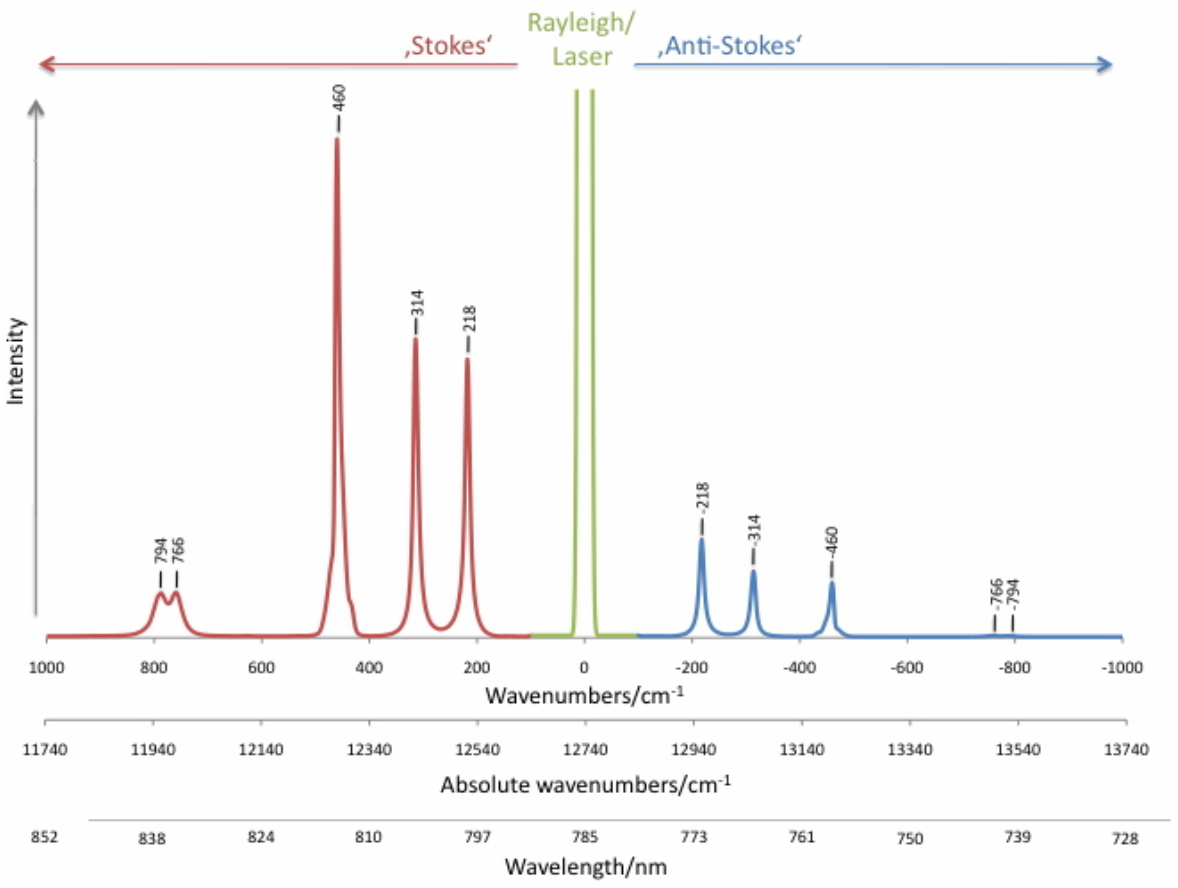
$$P_j = \chi_{jk}^{(0)} E_{0k} e^{i\omega_0 t} + Q_0 E_{0k} \frac{\partial \chi_{jk}^{(0)}}{\partial Q} e^{i(\omega_0 \pm \Omega)t} + ... \tag{4.5}$$

Član uz $e^{i\omega_0 t}$ možemo prepoznati kao Rayleighovo raspršenje na frekvenciji ω_0, dok član uz $e^{i(\omega_0 \pm \Omega)t}$ pripada Stokesovom i anti-Stokesovom raspršenju s frekvencijama redom $\omega_0 - \Omega$ i $\omega_0 + \Omega$. Izraz 4.5 pokazuje da oscilirajući dipoli u kristalu re-emitiraju upadno elektromagnetsko zračenje na frekvencijama ω_0 i $\omega_0 \pm \Omega$.

Intenzitet zračenja je proporcionalan $|d^2\vec{P}/dt^2|^2$, odnosno

$$I \propto \omega_0^4 (\chi_{jk}^{(0)} E_{0k})^2 + \omega_s^4 \left(Q_0 E_{0k} \chi_{jk}^{(0)} \frac{\partial \chi_{jk}^{(0)}}{\partial Q} \right)^2 + ..., \tag{4.6}$$

gdje je $\omega_s = \omega_0 \pm \Omega$. Prvi pribrojnik u izrazu 4.6 je Rayleighova vrpca u spektru, dok drugi pribrojnik označava Ramanovu vrpcu. Za tipične frekvencije upadnog zračenja



Slika 4.4: Shema tipičnog ramanskog spektra. U središtu se nalazi jaka Rayleighova vrpca (koja se u praksi uvijek filtrira), dok su sa svake strane simetrično raspoređene Ramanove vrpce.

$\omega_0 \sim 10^{15}\,\mathrm{Hz}$ i titranja rešetke $\Omega \sim 10^{12}\,\mathrm{Hz}$ možemo aproksimirati

$$\omega_s^4 \approx \omega_0^4. \tag{4.7}$$

Iz gornjeg računa možemo zaključiti četiri svojstva spektra:

1) Ω je frekvencija vibracije fonona u kristalu (ili molekule)

2) Stokes i anti-Stokes vrpce su simetrično raspoređene oko središnjeg maksimuma koji prikazuje Rayleighovu vrpcu na ω_0

3) anti-Stokes vrpca je manjeg intenziteta od Stokesove vrpce (zbog faktora ω_s^4)

4) intenzitet vrpce je proporcionalan ω_0^4.

Fizikalno objašnjenje svojstva 3) leži u činjenici da je prema Boltzmannovom populacijskom faktoru $e^{-\hbar\Omega/kT}$ u kristalu/molekuli manji broj već pobuđenih vibracijskih stanja od onih osnovnih pa će se dogoditi i manje anti-Stokesovih raspršenja od Stokesovih.

Na slici 4.4 shematski je prikazan ramanski spektar. U sredini spektra se nalazi Rayleighova vrpca $\tilde{\nu}_0$ čiji je intenzitet 10^6 do 10^8 puta veći od ramanskih vrpci zbog čega se u stvarnosti Rayleighova vrpca mora filtrirati kako ne bi došlo do uništenja detektora. Horizontalna os prikazana je na tri različite skale. Prva os je centrirana tako da je Rayleighov maksimum na $0\,\mathrm{cm}^{-1}$. Na taj način neposredno možemo očitati valni broj pojedine vibracije $\tilde{\nu}_\Omega$. Os ispod prikazuje apsolutne valne brojeve $\tilde{\nu}$, odnosno valne brojeve zračenja koje upada u detektor. Iz njih možemo jednostavno izračunati valnu duljinu detektiranog zračenja:

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}}, \tag{4.8}$$

što prikazuje horizontalna os ispod. Primjerice, valna duljina lasera na slici 4.4 je

$$\lambda_0 = \frac{1}{\tilde{\nu}_0} = \frac{10^7\,\mathrm{nm}}{12740} = 785\,\mathrm{nm}, \tag{4.9}$$

a vibracijska vrpca na $460\,\mathrm{cm}^{-1}$ detektirana je kao zračenje valne duljine

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{10^7\,\mathrm{nm}}{12740 - 460} = 814.3\,\mathrm{nm}. \tag{4.10}$$

Drugim riječima, fotoni valne duljine $814.3\,\mathrm{nm}$ koji su stigli u detektor su fotoni neelastično raspršeni na uzorku; početno su bili valne duljine $785\,\mathrm{nm}$, no zbog Stokesovog neelastičnog raspršenja su dio energije "ostavili" kristalu/molekuli pobuđivanjem vibracijskog nivoa na $460\,\mathrm{cm}^{-1}$.

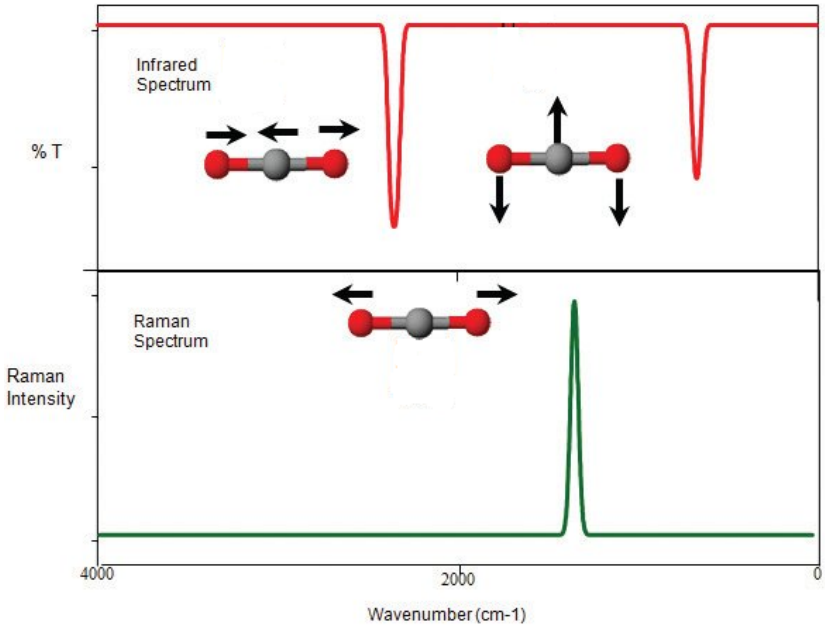
Izborna pravila za moguća pobuđenja Ramanovom spektroskopijom dana su teorijom grupa. Ugrubo, iz jednadžbe 4.6 možemo vidjeti da su vibracije koje uzrokuju

$$\frac{\partial \chi_{jk}^{(0)}}{\partial Q} \neq 0 \tag{4.11}$$

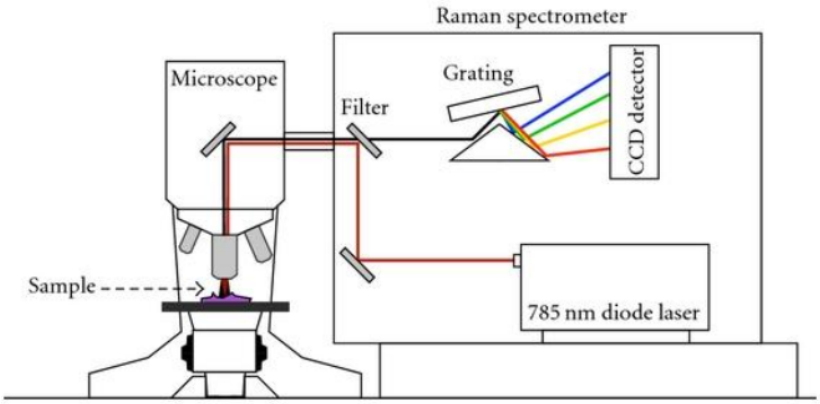
ramanski aktivne vibracije. To su obično simetrična titranja. S druge strane, vibracije za koje vrijedi

$$\frac{\partial P_{jk}^{(0)}}{\partial Q} \neq 0 \tag{4.12}$$

su infracrveno aktivne, i to su obično asimetrična titranja (slika 4.5). Kao što se može vidjeti, Ramanova i infracrvena spektroskopija su međusobno komplementarne metode koje se nadopunjuju. Korištene zajedno, mogu dati potpuniju sliku



Slika 4.5: Shema infracrvenog i ramanskog spektra. Dvije metode su komplementarne: infracrveno zračenje obično pobuđuje asimetrične vibracije, dok Ramanovim raspršenjem dobivamo informaciju o simetričnim vibracijama.



Slika 4.6: Princip rada Ramanovog spektrometra.

o proučavanom uzorku.

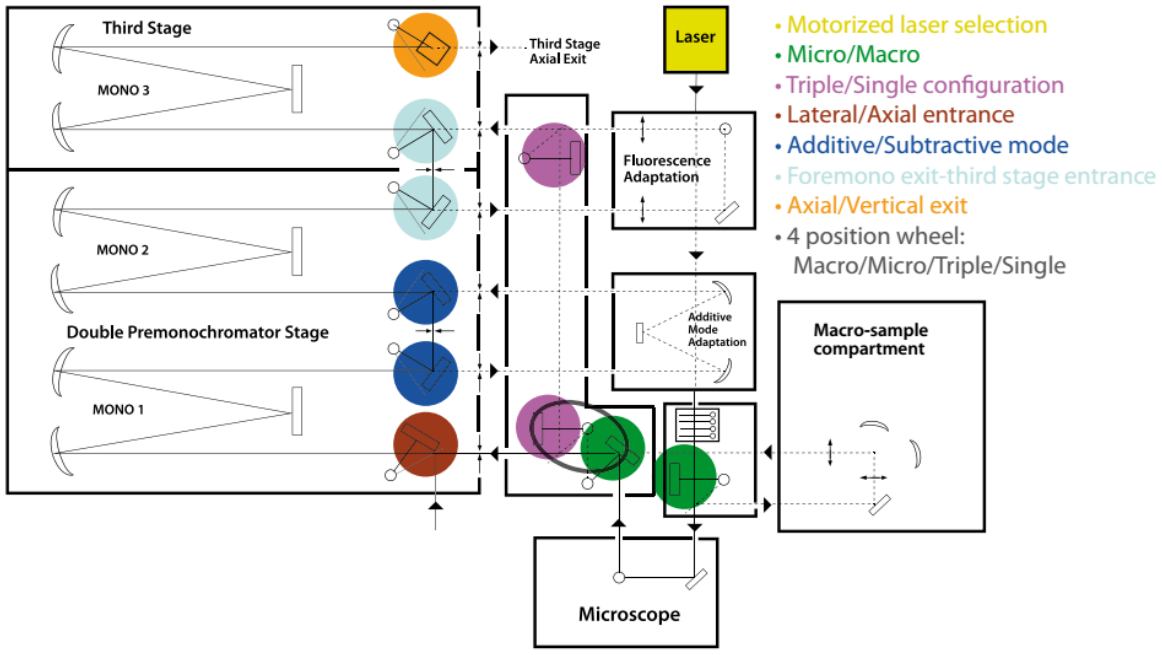
Pojednostavljena shema rada Ramanovog spektrometra prikazana je na slici 4.6. Laserska se svjetlost vodi kroz sustav optičkih komponenti, kroz mikroskop i fokusira se na mjesto na uzorku. Istim objektivom prikuplja se raspršena svjetlost, filtrira se Rayleighovo zračenje, a ostatak se razlaže na komponente i analizira CCD (*charge-coupled device*) detektorom. Ovo je princip rada mikro-Ramana, u kojem se koristi mikroskop i fokusiran laserski snop. Mikro-Raman je pogodan za uzorke koji se mogu staviti na predmetno stakalce, primjerice krute uzorke ili slojeve na podlozi. Za plinovite i tekuće uzorke rabi se makro-Raman koji umjesto mikroskopa ima komoru s držačima uzorka. Tako se plinoviti, tekući ili praškasti uzorci mogu staviti u stak-

lenu cjevčicu i montirati u komoru. Također, laserska zraka je manje fokusirana što znači da puno manja snaga lasera pada po jedinici površine uzorka, što može biti korisno za proučavanje termički osjetljivih uzoraka koji bi se pod mikro-Ramanom inače oštetili.

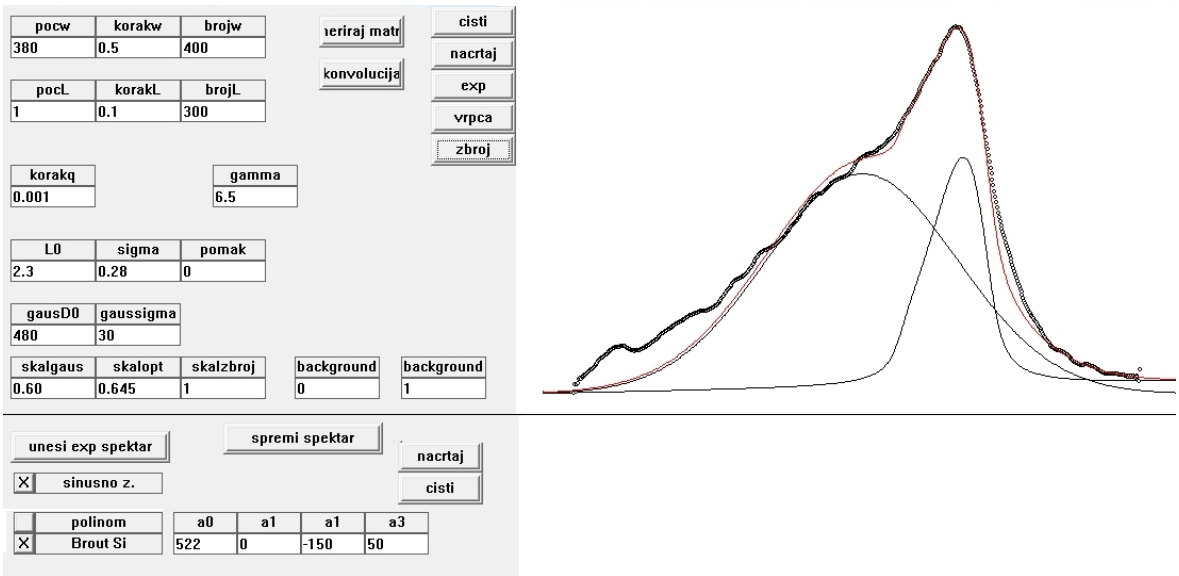
Slika 4.7: Ramanov spektrometar Horiba - Jobin Yvon T64000 koji se nalazi u Laboratoriju za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala, Instituta Ruđer Bošković.

Ovdje korišten Ramanov spektrometar je Horiba - Jobin Yvon T64000 (slika 4.7) koji ima dva CCD detektora, a spektralni doseg mu je od ultraljubičastog do bliskog infracrvenog. Moguće je mjeriti u mikro ili makro modu, te ima za izbor takozvani triple ili single mod, ovisno koliko monokromatorskih jedinica želimo koristiti. Laser koji se koristi je $532\,\mathrm{nm}$ zeleni diodni laser. Shema spektrometra prikazana je na slici 4.8

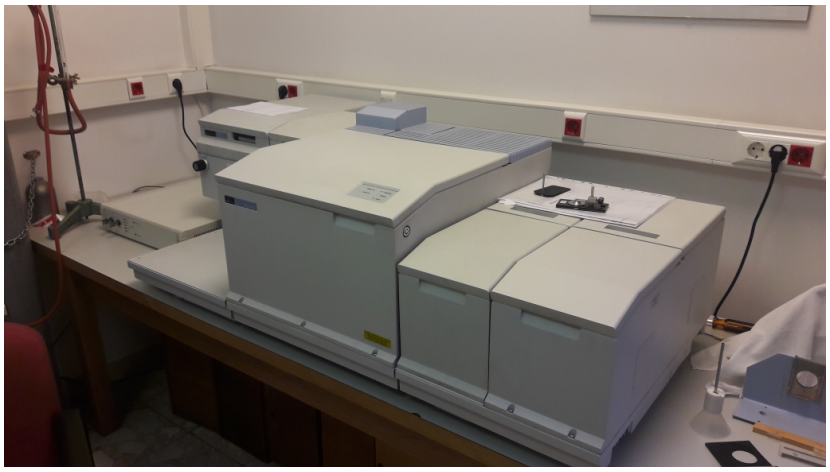
Da bismo proučili utjecaj fononskog zatočenja na fotoluminiscenciju uzoraka, snimili smo silicijeve vrpce na $520.7\,\mathrm{cm}^{-1}$ te nakon svakog snimanja na istom mjestu snimili i fotoluminiscenciju. Fononske vrpce su analizirane u posebno napravljenom računalnom programu (slika 4.9). Od mnoštva parametara u programu koji se mogu mijenjati, najvažniji je promjer kristalića iz modela fononskog zatočenja. Točnije, to je maksimum distribucije promjera kristalića koja je dana log-normal distribucijom. Potrebno je prilagoditi i rasap distribucije, položaj i širinu vrpce amorfnog silicija, intenzitet obje vrpce te dva parametra za pozadinski pravac. Položaj amorfne vrpce



Slika 4.8: Shema korištenog Ramanovog spektrometra.



Slika 4.9: Primjer prilagođavanja modificirane fononske vrpce dane modelom fononskog zatočenja i vrpce amorfnog silicija na eksperimentalno dobivenu vrpcu.



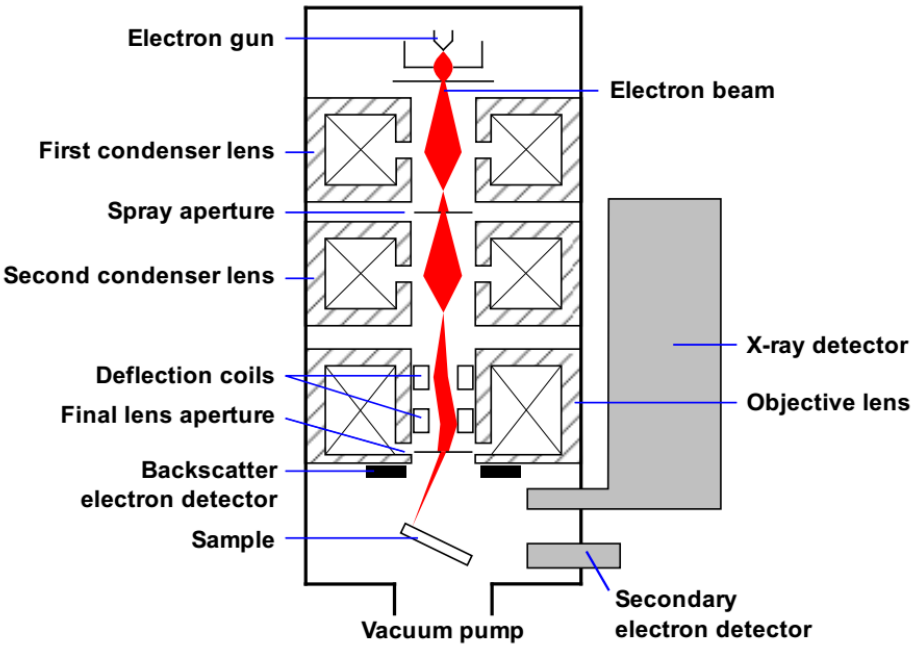
Slika 4.10: PerkinElmer GX spektrometar Zavoda za fiziku, Medicinskog fakulteta u Zagrebu.

smo uvijek držali na $480\,\mathrm{cm}^{-1}$, a širinu uglavnom na $30\,\mathrm{cm}^{-1}$. Korištena je sinusna funkcija zatočenja $W(\vec{r}, L)$ (izraz 2.7) te Broutova suma za disperzijsku relaciju ($\omega(\vec{q})$ u izrazu 2.6). Ostali parametri su odgovorni za reguliranje raspona spektra koji će se učitati ili za neke interne kalkulacije u programu.

Nakon svake izmjerene fononske vrpce odmah je snimljena i fotoluminiscencija na istom položaju na uzorku. Većina uzoraka je bila vrlo osjetljiva na zagrijavanje zbog laserske zrake, stoga smo posebno pazili da dovoljno snizimo lasersku snagu i defokusiramo zraku. Krivulje fotoluminiscencije smo normirali na pripadajuću fononsku vrpcu, čime se izbjegla diskrepancija zbog nejednakih snaga lasera ili razlike u defokusiranju u različitim mjerenjima.

4.2 Fourier-transform infracrvena spektroskopija

Fourier-transform infracrvena spektroskopija (FTIR) prikuplja infracrveni spektar uzoraka u bilo kojoj fazi (krutina, tekućina ili plin). Glavna prednost FTIR-a je istovremeno prikupljanje širokog područja spektra uz visoku rezoluciju, za razliku od disperzivne spektroskopije koja prikuplja spektar uskim monokromatskim pobuđenjima, jedan po jedan dio. FTIR odjednom pobuđuje uzorak širokim rasponom valnih duljina. Zraka pada na Michelsonov interferometar koji različite valne duljine modulira različitim brzinama, tako da zraka koja dalje pada na uzorak svaki put ima različitu kombinaciju valnih duljina. Svaki put se detektorom prikupi svjetlost koja je prošla kroz uzorak, odnosno koja se nije apsorbirala. Izmjereni podaci se pretvaraju u spektar pomoću Fourierove transformacije.



Slika 4.11: Shema skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Snop elektrona izlazi iz elektronskog topa nakon čega se fokusira dvama lećama. Na izlasku se pomoću zavojnica skreće u željenom smjeru. Prikazana su tri detektora za tri različita moda rada. Preuzeto iz [37].

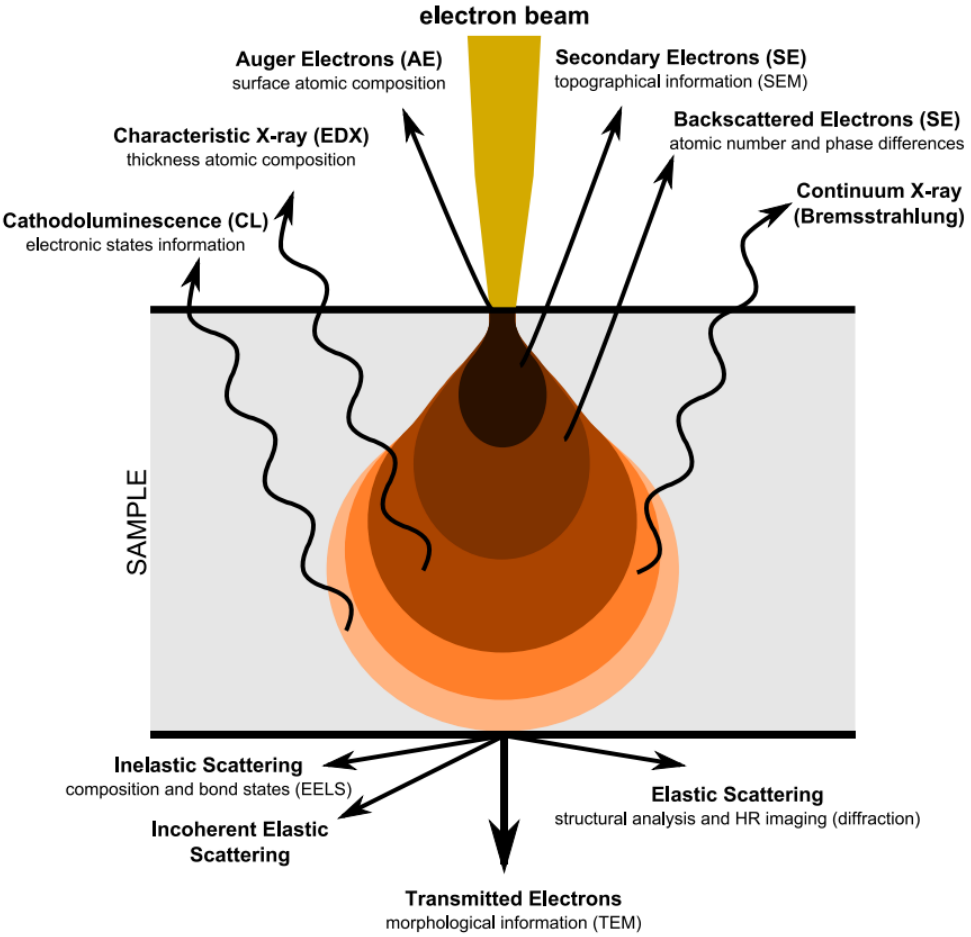
FTIR korišten u radu je PerkinElmer GX spektrometar Zavoda za fiziku, Medicinskog fakulteta u Zagrebu (slika 4.10). Više o navedenom uređaju i općenito FTIR-u napisano je u radu Kosovića [30].

4.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Da bismo dobili bolji uvid u dobivene uzorke, prvu seriju smo snimili SEM-om. Iako su mikropore premalene za detekciju, dobiveni mikrografi su nam dali dodatne informacije topologiji uzoraka.

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) je tip elektronskog mikroskopa koji stvara sliku uzorka skenirajući površinu na rasterski način fokusiranom zrakom elektrona. Elektroni interagiraju s atomima u uzorku, stvarajući signale koji sadrže informaciju o topologiji i kompoziciji uzorka. U konvencionalnom SEM-u, uzorci moraju biti u komori pod visokim vakuumom jer atmosferski plinovi raspršuju i atenuiraju zraku elektrona. Postoje također uređaji koji mogu skenirati i u uvjetima niskog vakuuma, vlažnim uvjetima ili pri povišenim ili sniženim temperaturama.

Shematski prikaz SEM uređaja vidimo na slici 4.11. Zraka elektrona se emitira iz elektronskog topa koji je u suštini katoda s filamentima od volframa te se fokusira



Slika 4.12: Shema interakcijskog volumena elektronske zrake na uzorku. Najčešći mod rada se zasniva na prikupljanju sekundarnih elektrona. Preuzeto iz [37].

jednom ili dvije leće na točku promjera između 0.4 i $5\,\mathrm{nm}$. Zraka prolazi kroz parove skenirajućih zavojnica ili deflektorskih ploča čija je zadaća skretati zraku u željenom smjeru kako bi se radio raster uzorak.

Zraka iz topa se naziva primarna elektronska zraka. Interagira s uzorkom u takozvanom interakcijskom volumenu koji ima oblik kapljice (slika 4.12). Interakcija rezultira u elastičnom raspršenju elektrona, sekundarnim elektronima koji su se neelastično raspršili, emisiji elektromagnetskog zračenja te apsorpciji struje elektrona kroz vodljivi uzorak. Svaka komponenta se može detektirati zasebnim detektorima. Najčešći i osnovni mod rada koji svaki SEM može obaviti je detekcija zrake sekundarnih elektrona malih energija ($< 50\,\mathrm{eV}$) koji su emitirani iz k-ljuske atoma uzorka neelastičnim raspršenjem primarne zrake. Zbog svoje male energije, ti elektroni potječu iz prvih nekoliko nanometara dubine uzorka. Jakost signala ovisi o broju prikupljenih sekundarnih elektrona, a taj broj između ostalog ovisi i o topologiji uzorka. Svaki piksel slike koja se izrađuje je sinkroniziran s pozicijom primarne zrake na

Slika 4.13: Skenirajući elektronski mikroskop JSM 7000F Zavoda za kemiju materijala, Instituta Ruđer Bošković.

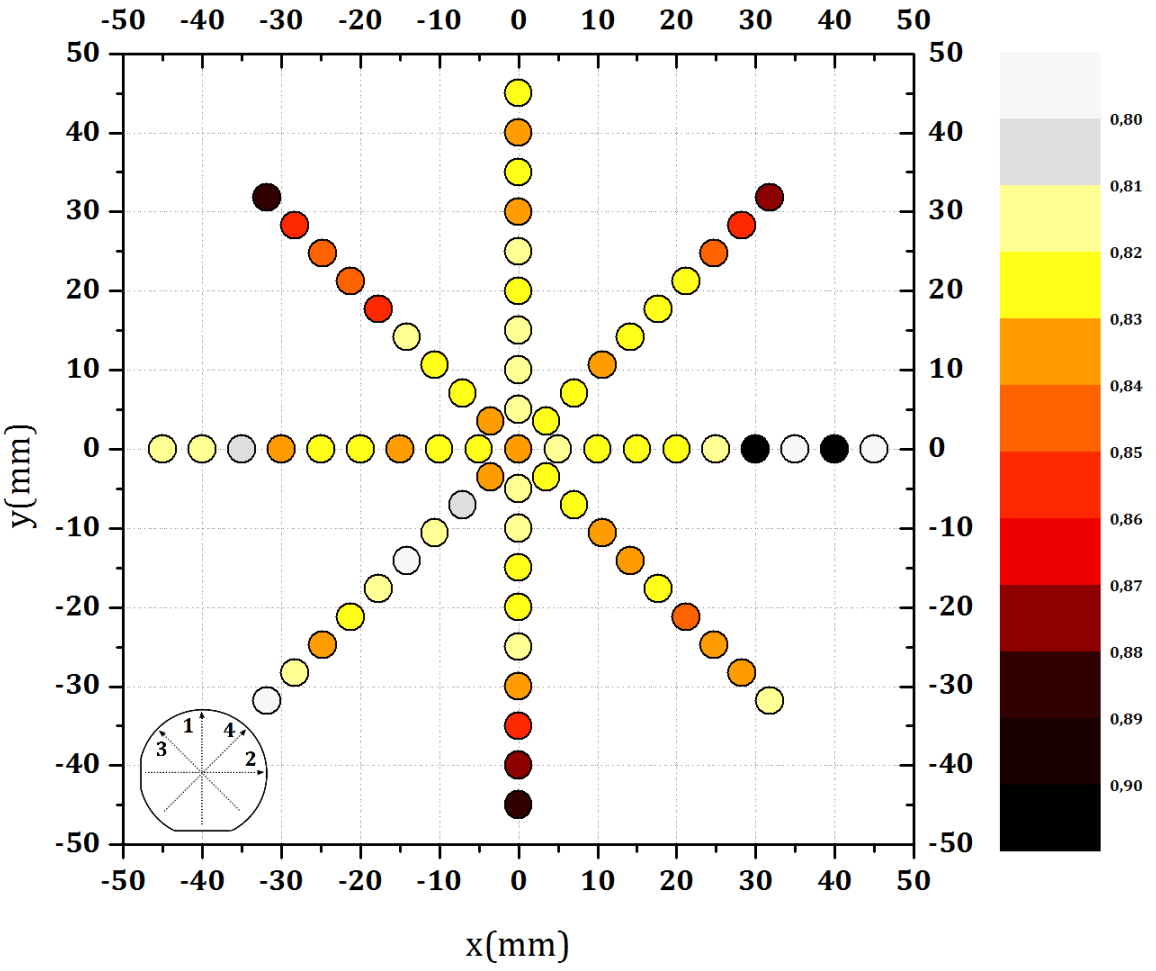
uzorku, tako da je slika zapravo mapa distribucije intenziteta signala dobivenog sa svake točke na uzorku.

Povećanje se može varirati unutar šest redova veličine, od 10 do $500\,000$ puta. Ono ne ovisi o snazi objektiva kao u optičkim ili transmisijskim elektronskim mikroskopima (TEM), nego je rezultat omjera dimenzija rastera na uzorku i rastera na ekranu. Pošto ekran ima konstantnu razlučivost i veličinu slike, povećanje se dobiva smanjenjem rastera na uzorku (pod uvjetom da je primarna zraka dovoljno malog promjera). Veličina točke primarne zrake na uzorku i interakcijski volumen su veliki u usporedbi s udaljenostima među atomima, stoga rezolucija SEM-a nije dovoljno visoka za snimanje pojedinih atoma kao što je to moguće s transmisijskim elektronskim mikroskopom. Prednosti SEM-a su mogućnost snimanja relativno velikog područja na uzorku, uzorci mogu biti *bulk*, tj. ne moraju biti tanki kao za TEM, te raznolikost modova snimanja kompozicije i svojstava uzorka. Ovisno o uređaju, rezolucija SEM-a se kreće između $20\,\mathrm{nm}$ i ispod $1\,\mathrm{nm}$ [37].

SEM korišten u radu je JSM 7000F prikazan na slici 4.13.

5 Rezultati i diskusija

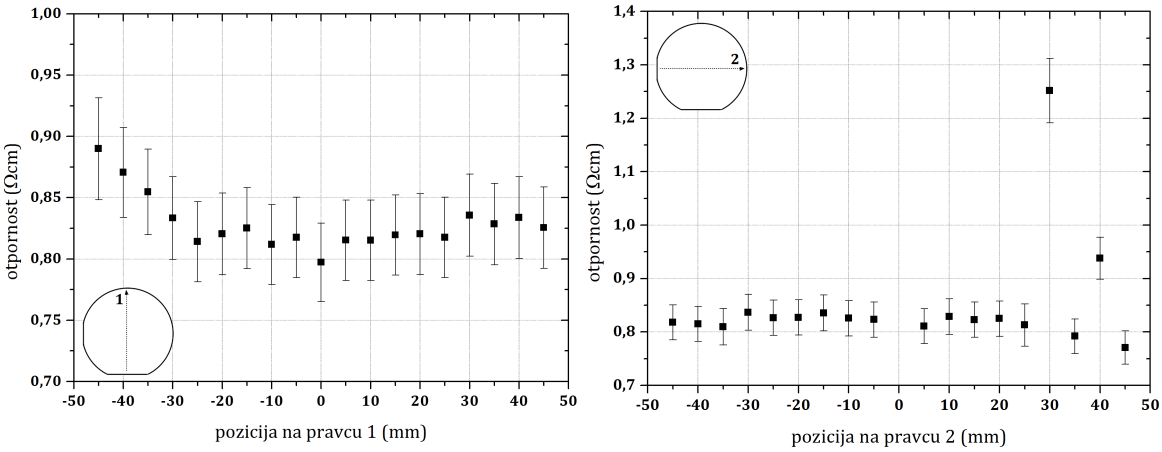
5.1 Otpornost silicijeve pločice



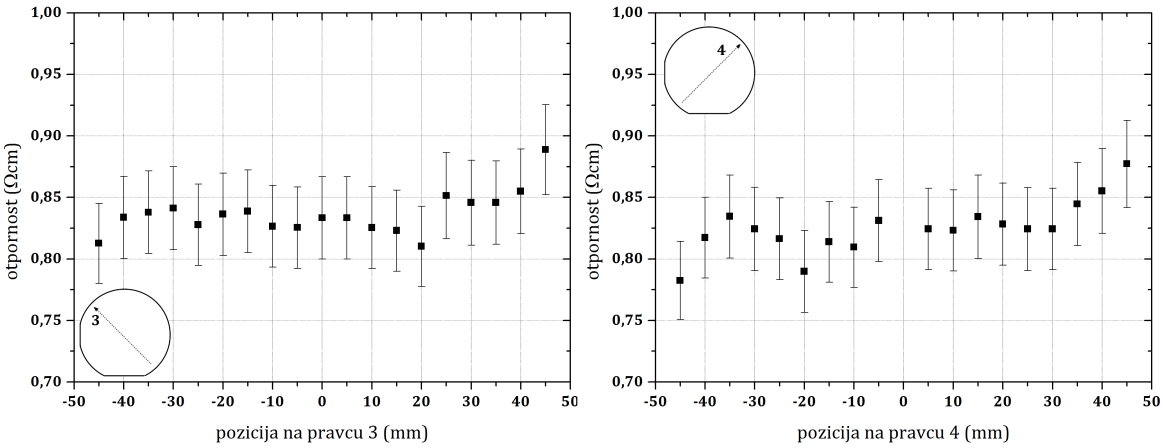
Slika 5.1: Mapa otpornosti silicijeve pločice izmjerena metodom 4 šiljka. Pločica je polumjera $50\,\mathrm{mm}$. Brojevi u legendi su otpornosti u $\Omega\mathrm{cm}$.

Na slici 5.1 prikazana je mapa otpornosti prve silicijeve pločice izmjerena metodom 4 šiljka. Ta pločica je korištena u kasnijim mjerenjima IV karakteristika. Svjetliji kružići signaliziraju manju otpornost, dok pomicanjem prema crvenim i tamnim kružićima raste otpornost, kako je i naznačeno u legendi. Unutar radijusa $20\,\mathrm{mm}$ od središta nema znatne promjene u otpornosti, ona se kreće između 0.80 i $0.84\,\Omega\mathrm{cm}$, što je vrlo malo u odnosu na nominalni raspon otpornosti koji je naveo proizvođač (0.5 do $1\,\Omega\mathrm{cm}$).

Zone nešto veće otpornosti javljaju se pri gornjem lijevom, donjem i gornjem desnom rubu, te one variraju između 0.84 i $0.90\,\Omega\mathrm{cm}$. Na slici 5.3 vidimo dobivenu otpornost pločice na dva označena pravca. Pravci 3 i 4 završavaju nešto većim otpor-



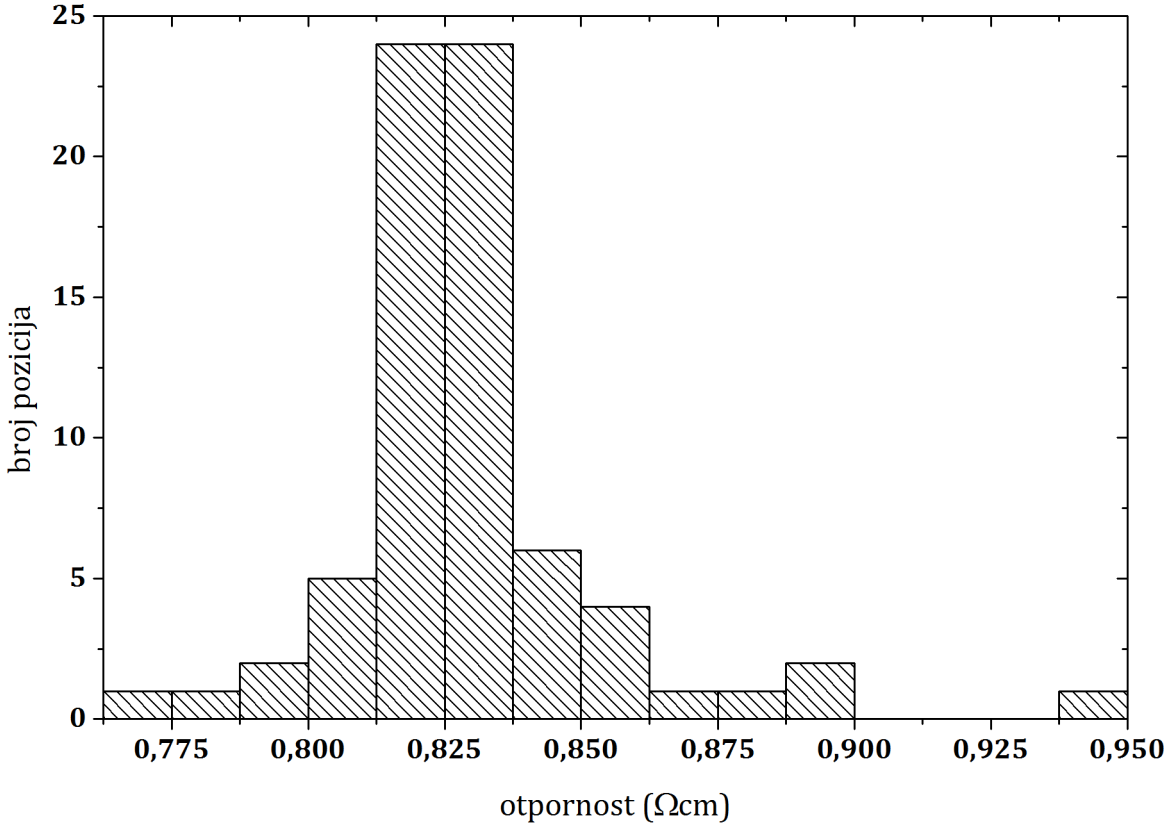
Slika 5.2: Ovisnost otpornosti o položaju na pravcima 1 i 2. Problematična točka je vidljiva na $30\,\mathrm{mm}$ na pravcu 2.



Slika 5.3: Ovisnost otpornosti o položaju na pravcima 3 i 4.

nostima (gornji lijevi i gornji desni rub pločice), no radi se o realtivno kontinuiranom rastu i nije značajan. Ista stvar se javlja na početku pravca 1 (slika 5.2 lijevo) što pripada donjem rubu pločice: postoji blago povišenje otpornosti. Problematičnim se čini desni rub pločice koji naizmjence pokazuje vrlo veliku otpornost ($> 0.84\,\Omega\mathrm{cm}$) i vrlo nisku otpornost ($< 0.84\,\Omega\mathrm{cm}$). To područje možemo vidjeti na slici 5.2 desno, na pravcu 2 desno vidimo četiri problematične točke: otpornost na poziciji $30\,\mathrm{mm}$ je visokih $1.25\,\Omega\mathrm{cm}$ i onda već na $35\,\mathrm{mm}$ pada ispod $0.80\,\Omega\mathrm{cm}$ da bi za idućih $5\,\mathrm{mm}$ skočila na $0.95\,\Omega\mathrm{cm}$ i nakon toga opet pala. S obzirom da je maksimalna točka prilično iznad gornje granice nominalne otpornosti od $1\,\Omega\mathrm{cm}$ te ima nešto veću nepouzdanost i zbog skokovitog ponašanja okoline, možemo s velikom sigurnošću reći da je na tom mjestu došlo do greške u mjerenju i odbaciti ga. Također, s rezervom treba uzeti iduće tri točke, no one ne predstavljaju veliko odstupanje.

Na slici 5.4 možemo vidjeti distribuciju zastupljenosti raznih otpornosti na pločici.



Slika 5.4: Distribucija zastupljenosti otpornosti na pločici. Razredi u histogramu su veličine $0.0125\,\Omega\mathrm{cm}$. Vidljiv je malen rasap i centriranost oko $0.825\,\Omega\mathrm{cm}$.

Dvije trećine, odnosno 48 od 72 pozicije imaju otpornost u rasponu od samo $0.025\,\Omega\mathrm{cm}$ ($0.8125 - 0.8375\,\Omega\mathrm{cm}$). A 90% pozicija se nalazi u rasponu od samo $0.075\,\Omega\mathrm{cm}$ ($0.7875 - 0.8625\,\Omega\mathrm{cm}$). Ovakvom analizom pokazali smo da unutar jedne pločice, distribucija otpornosti varira znatno manje od naznačenog raspona od 0.5 do $1.0\,\Omega\mathrm{cm}$. Na izmjerenih 72 pozicije, srednja vrijednost otpornosti s pripadajućom nepouzdanošću iznosi:

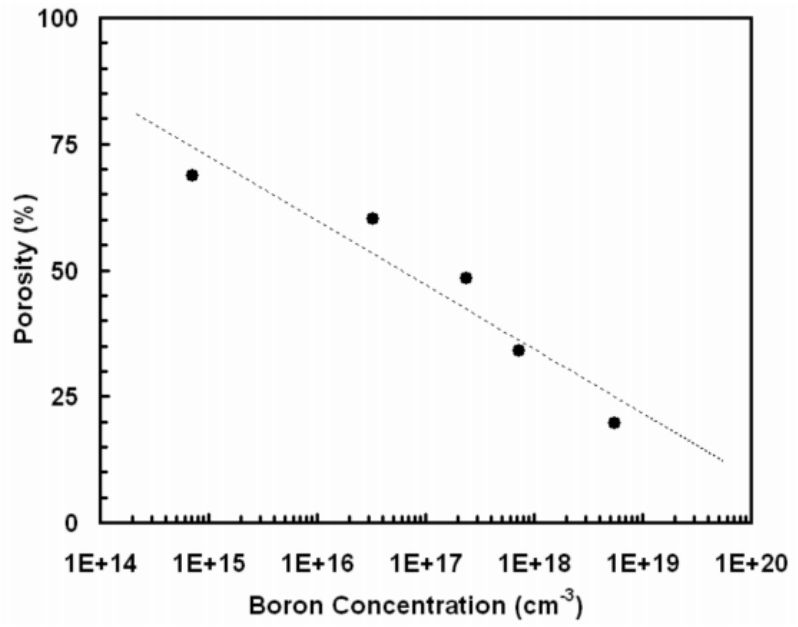
$$\rho_1 = (0.83 \pm 0.03)\,\Omega\mathrm{cm}. \tag{5.1}$$

Najmanja izmjerena vrijednost je $0.77\,\Omega\mathrm{cm}$, a najveća $0.94\,\Omega\mathrm{cm}$. Medijan je $0.825\,\Omega\mathrm{cm}$.

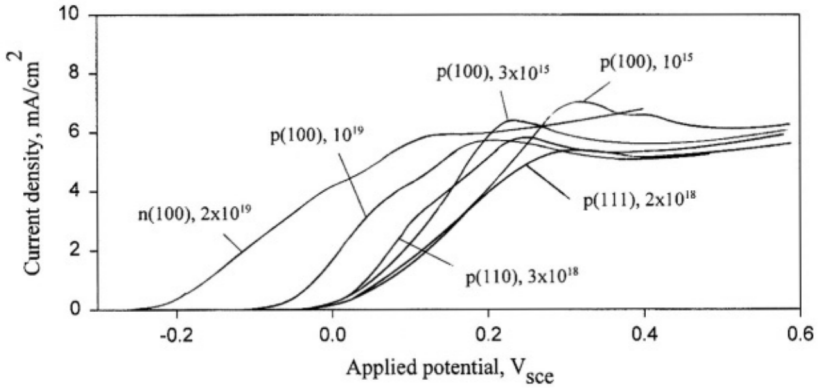
Na drugoj pločici koju smo kasnije koristili za jetkanje obje serije uzoraka smo izmjerili otpornost četiri pozicije oko središta na radijusu $10\,\mathrm{mm}$. Dobivene vrijednosti su od 0.83 do $0.85\,\Omega\mathrm{cm}$ Srednja vrijednost s nepouzdanošću iznosi

$$\rho_2 = (0.84 \pm 0.03)\,\Omega\mathrm{cm}. \tag{5.2}$$

Rezultati su zadovoljavajući, jer niti na ovoj pločici nema značajnijih odstupanja među pozicijama, a srednja vrijednost otpornosti druge pločice ($0.84\,\Omega\mathrm{cm}$) se samo



Slika 5.5: Ovisnost poroznosti o dopiranosti uzorka. Preuzeto iz [38].



Slika 5.6: Izgled IV karakteristika za razne dopiranosti uzoraka. Preuzeto iz [39].

za $0.01\,\Omega\mathrm{cm}$ razlikuje od srednje vrijednosti prve pločice ($0.83\,\Omega\mathrm{cm}$), što je unutar nepouzdanosti mjerenja.

Postavlja se pitanje koliko izmjerena varijacija otpornosti utječe na mjerenja na uzorcima izrezanima iz navedenih pločica. P-tip silicija dopiran borom otpornosti $(0.83 \pm 0.03)\,\Omega\mathrm{cm}$ ima koncentraciju dopiranih atoma između 1.73 i $1.88 \cdot 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$. Na slici 5.5 prikazan je graf dobiven u radu Angelopoulosa i sur. [38] gdje je vidljivo kako poroznost silicija opada povećanjem koncentracije dopanata. Vidljivo je kako do promjene poroznosti dolazi tek za značajniju promjenu koncentracije, te varijacija koju smo mi dobili (1.73 do $1.88 \cdot 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$) zanemarivo može utjecati na poroznost, a ono je važno svojstvo poroznog silicija koje u velikoj mjeri ilustrira i sam uzorak. Zhang [39] je promatrao ovisnost koncentracije dopanata o IV karakteristikama pro-

cesa jetkanja (slika 5.6) te je također potrebna značajnija razlika u koncentraciji da bi se uočio utjecaj. Općenito, kada god se promatra ovisnost nekog svojstva poroznog silicija o koncentraciji dopanata, uvijek se gledaju razlike u redovima veličina koncentracije. Stoga možemo zaključiti da naša varijacija u otpornosti ne utječe na mjerenja i porozni silicij koji će se dobiti iz tih pločica. Usporedbe radi, bilo bi korisno u budućnosti izmjeriti otpornosti na jednoj pločici iz novog seta, pa vidjeti postoji li značajnija razlika otpornosti između setova.

5.2 IV karakteristike

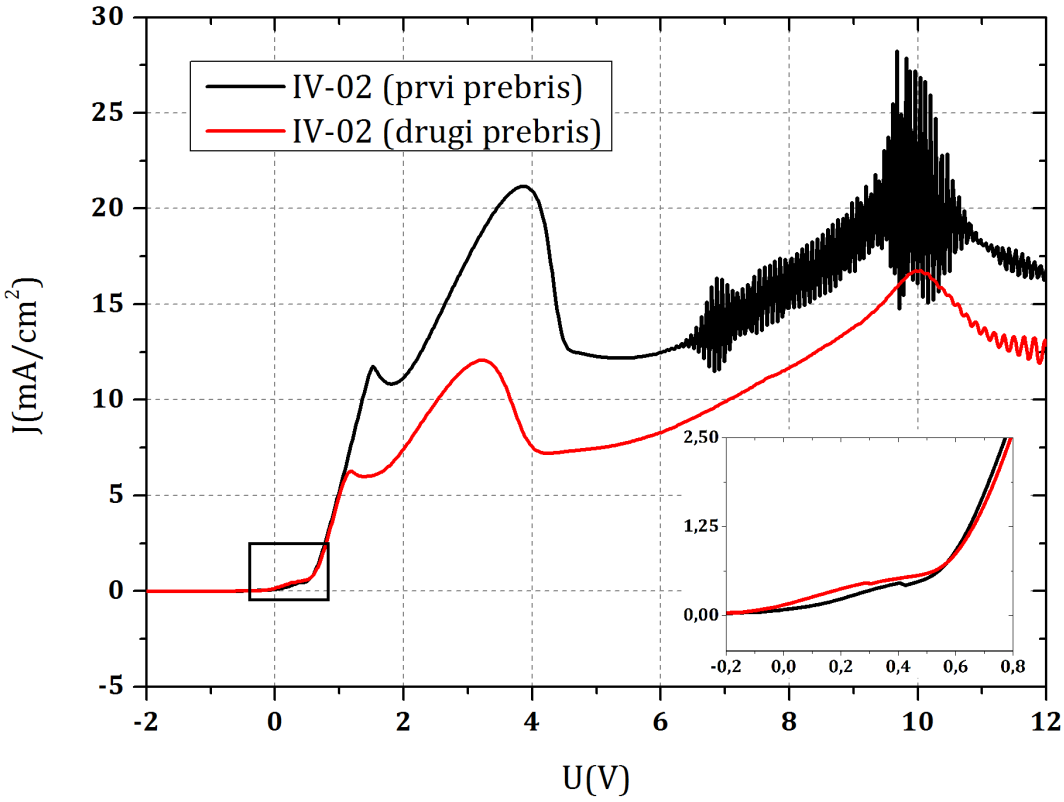
Karakteristika	HF	H_2O	EtOH	Karakteristika	HF	H_2O	EtOH
$IV-01$	1	49 (50)	49 (50)	$IV-01$	12	44 (50)	44 (50)
$IV-02$	2	82 (84)	16 (16)	$IV-01$	24	64 (84)	12 (16)
$IV-03$	2	49 (50)	49 (50)	$IV-01$	24	38 (50)	38 (50)
$IV-04$	2	29 (30)	69 (70)	$IV-01$	24	29 (38)	47 (62)
$IV-05$	2	8 (8)	89 (92)	$IV-01$	30	35 (50)	35 (50)
$IV-06$	5	47 (50)	47 (50)	$IV-01$	40	44 (74)	16 (26)

Tablica 5.1: Tablica snimljenih IV karakteristika s udjelima HF-a, vode i etanola u otopini u postotcima. U zagradi su udjeli u otapalu.

U tablici 5.1 popisane su snimljene karakteristike s elektrolitima koji su korišteni. Na slici 5.7 je prikazana krivulja $IV-02$ snimljena dva puta. Vidljiva je značajna razlika između prvog i drugog prebrisa. Kritična struja J_{PSL} i elektropolirajući vrh J_{EP} su gotovo prepolovili svoje vrijednosti u drugom prebrisu karakteristike. Na slici 5.8 su radi usporedbe prikazana snimanja karakteristika u 5%-tnom HF-u, na istom uzorku, napravljena prije svih mjerenja u ovom radu, s prijašnjom komoricom. Također vidimo opadanje cjelokupne karakteristike. Iz toga možemo zaključiti kako je potrebno koristiti novi uzorak za svaku pojedinu karakteristiku.

Na malom grafu unutar slike 5.8 vidimo kritične struje J_{PSL} svih 15 prebrisa, gdje je jasno da je sukcesivni pad krivulja gotovo linearan. No postoji nekoliko točaka što ne prate trend čemu bi mogao biti uzrok nejednak tretman svakog prebrisa. Drugim riječima, u tadašnjem mjerenju nismo uvijek išli do istog režima na svakoj karakteristici što je moglo utjecati na trend padanja idućih krivulja.

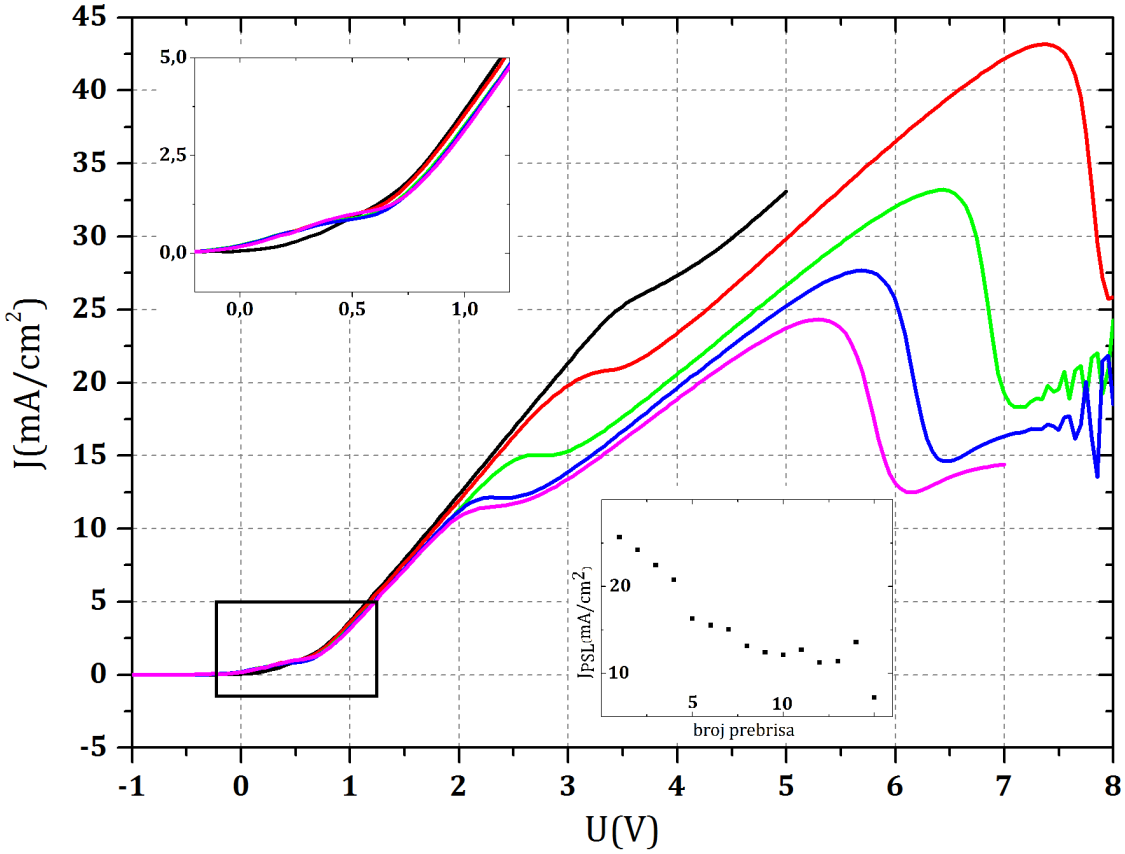
Na slici 5.9 prikazano je šest IV karakteristika dobiveno elektrolitima s malim koncentracijama HF-a ($1\% - 5\%$). Pogledajmo prvo četiri karakteristike napravljene s 2%-tnim HF-om ($IV-02, IV-03, IV-04, IV-05$). Razlika među njima



Slika 5.7: IV karakteristika mjerenja $\mathrm{IV}-02$ snimljena dva puta, jedno za drugim. Vidljiv je značajan pad vrijednosti kritične struje $\mathrm{J_{PSL}}$ i elektropolirajućeg vrha $\mathrm{J_{EP}}$.

leži u udjelima etanola i vode, počevši od $\mathrm{IV}-01$ s udjelom vode 84% (u otapalu), do $\mathrm{IV}-05$ s 8.2% vode u otapalu. Smanjivanjem udjela vode, a povećanjem etanola, kritična struja $\mathrm{J_{PSL}}$ pada, a kritični napon $\mathrm{U_{PSL}}$ raste. Analogno je ponašanje i elektropolirajućeg vrha. Također, smanjenjem udjela vode, krivulje postaju sve više izglađene, odnosno kritični i elektropolirajući vrh postaju manje vidljivi i krivulja postaje sve više nalik na pravac. To se najbolje vidi na $\mathrm{IV}-05$ koja je toliko ravna da joj se ne mogu očitati kritični i elektropolirajući vrh. Uzrok tomu bi mogao biti smanjeni udio vode u otapalu čime se smanjuje vodljivost otopine pa do izražaja više dolaze padovi napona na elektrolitu, čime se krivulja izravnava. Uzrok manje vodljivosti leži u činjenici da etanol zbog veće ionizacijske konstante i manje disocijacijske konstante slabije vodi električnu struju od čiste vode. Ako tome još dodamo činjenicu da voda nije nikad potpuno čista, vodljivost vode još više raste.

Kako su ostale samo tri krivulje za usporedbu utjecaja udjela vode i etanola, ne možemo izvući statističke zaključke iz sukcesivnih pozicija vrhova. Evidentan je trend, a za utvrđivanje prirode tog trenda, trebalo bi napraviti više krivulja i poboljšati mjerenje uvođenjem referentne elektrode. Sličan rezultat, također na p-tipu

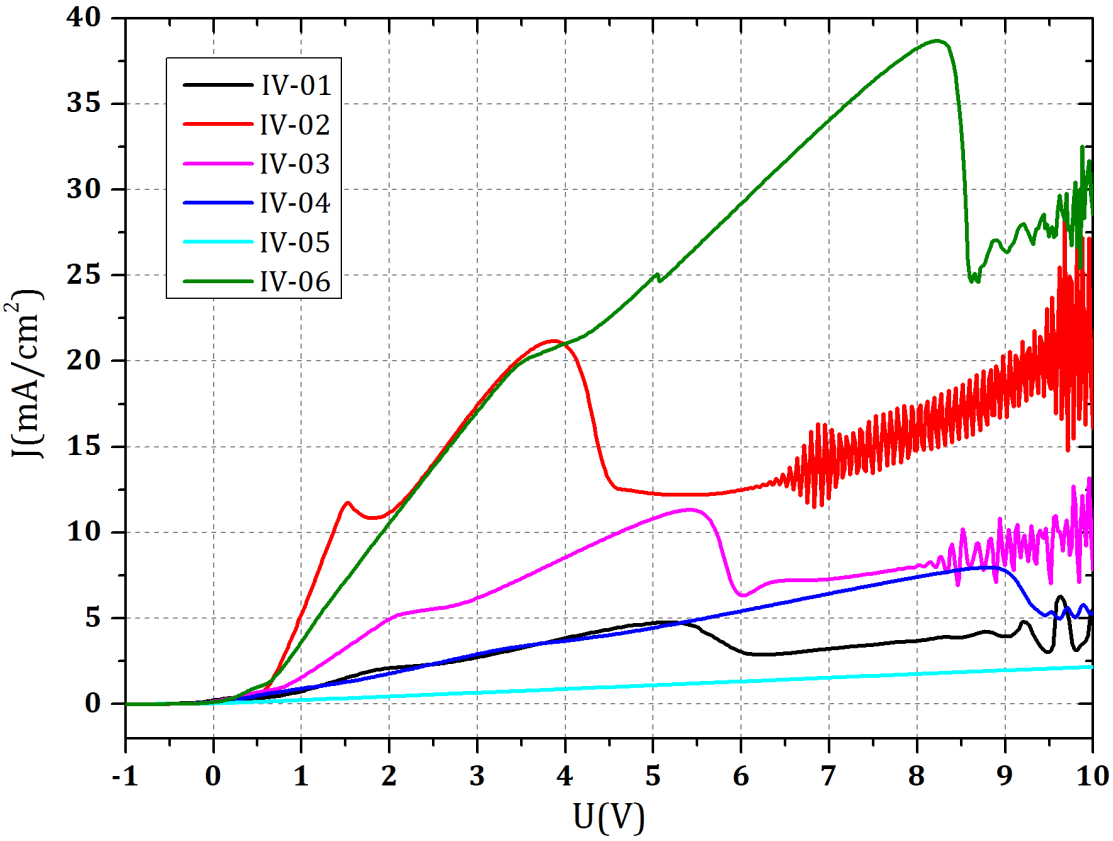


Slika 5.8: IV karakteristike snimljene pola godine prije ostalih mjerenja u ovom radu. Prebrisano je 15 puta po istom uzorku, gdje je korišten 5%-tni HF, voda i etanol su smiješani $1:1$ maseno. Prikazane su karakteristike $1.$, $4.$, $7.$, $10.$ i $13.$ puta, redom svaki niži od prethodnog. Uvećani dio grafa pokazuje kako prvi prebris ide ispod ostalih na početku. Mali graf dolje desno prikazuje kritične struje J_{PSL} svih 15 prebrisa.

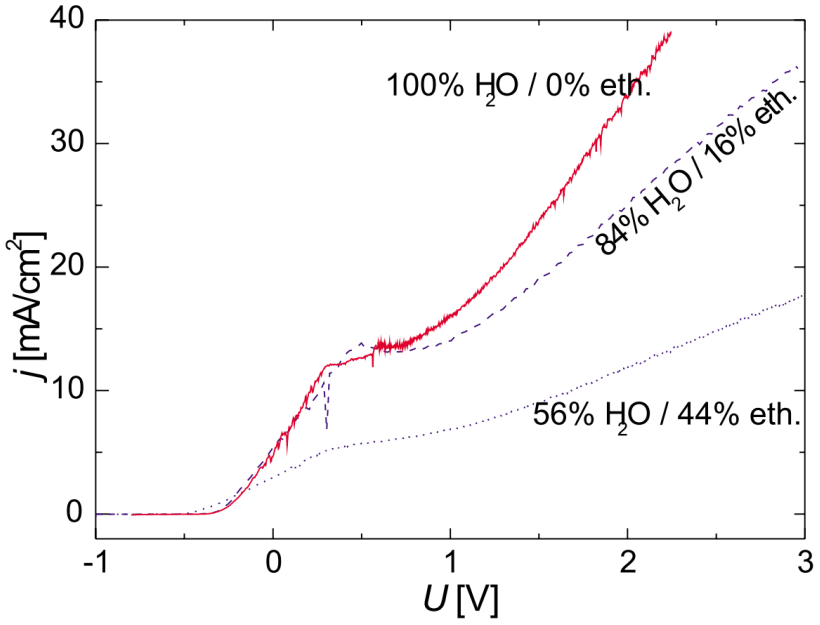
silicija, dobio je Frey [26] (slika 5.10) koji je prikazao samo kritični vrh. No, njegovo mjerenje pri 100% udjelu vode u otapalu ne pokazuje viši kritični vrh, a kod mjerenja s 56% vode kritični vrh ide dolje lijevo, dok je kod nas trend uvijek dolje desno.

Utjecaj udjela HF-a vidimo ako usporedimo karakterisitke $IV-01$, $IV-03$ i $IV-06$, koje imaju isti udio vode i etanola u otapalu (50% vode i 50% etanola). Smanjivanjem udjela HF-a kritični i elekropolirajući vrh se pomiču dolje lijevo. Sličan rezultat dobili su Zhang i sur. [27] (slika 5.11). Kao i u prethodnom slučaju, za statističku analizu je potrebno više krivulja, a ovdje možemo uočiti samo trend.

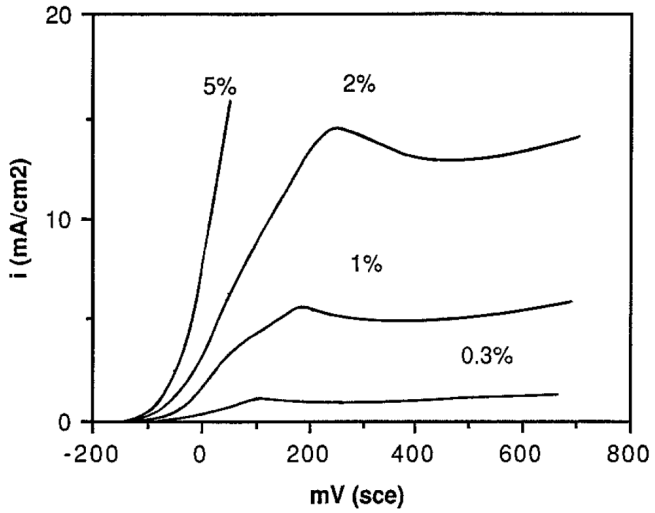
Iz oba trenda pomicanja krivulja je jasno kako na njihovo ponašanje, a time i područja različitih elektrokemijskih režima utječu sva tri konstituenta otopine. Primjerice, iako veći udio HF-a podiže kritičnu struju i omogućava nastanak poroznog sloja na većim strujama, može se dogoditi slučaj kao s krivuljama $IV-01$ i $IV-05$ da je krivulja s većim udjelom HF-a ispod one s manjim; zbog puno manjeg udjela



Slika 5.9: IV karakteristike dobivene s malim koncentracijama HF-a ($1\% - 5\%$).



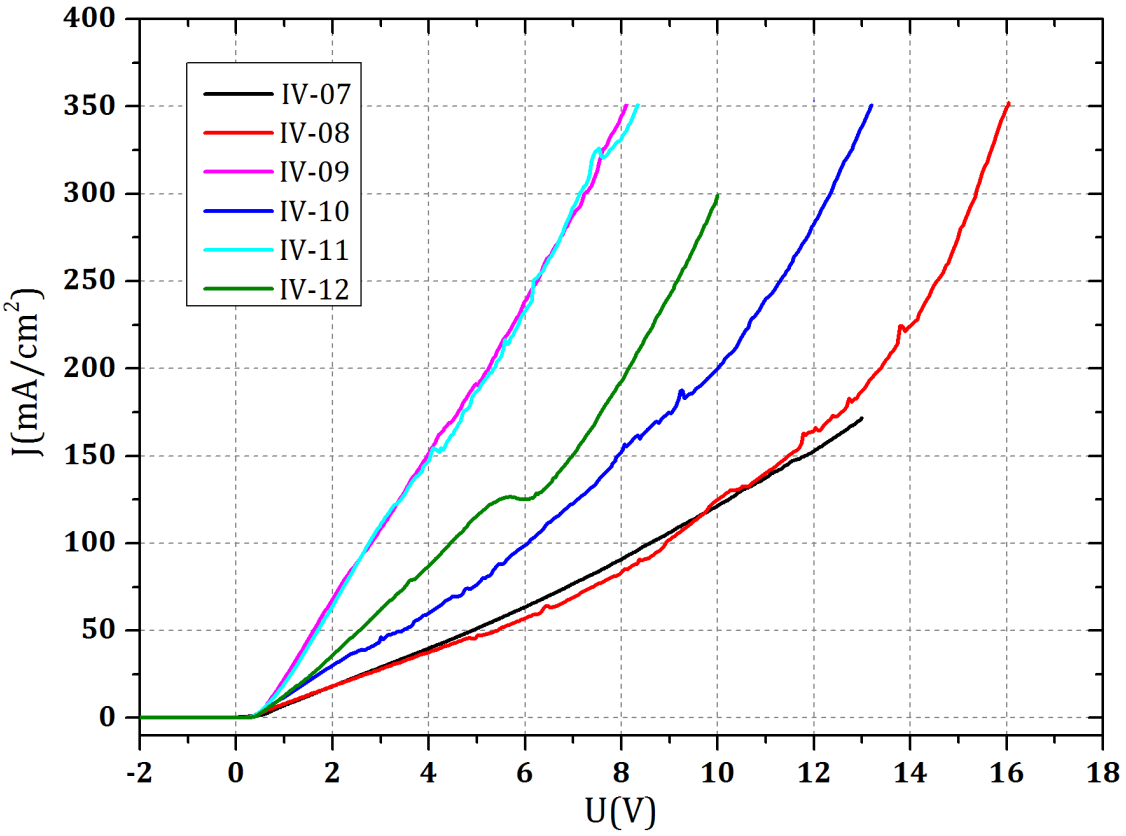
Slika 5.10: IV karakteristike dobivene pri 2% HF-a, s različitim udjelima vode i etanola u otapalu. Preuzeto iz [26]



Slika 5.11: Četiri karakteristike dobivene za različite koncentracije HF-a. Preuzeto iz [27].

vode. Stoga je kod proučavanja elektrokemijskih režima potrebno potpuno specificirati konstituente u otopini. Za potpunije zaključke bi bilo potrebno napraviti više krivulja i koristiti referentnu elektrodu.

Glavna motivacija snimanja IV karakteristika bilo je pronalaženje idealnog elektrokemijskog režima za nastajanje poroznog silicija pri visokim koncentracijama HF-a. Nažalost, kako smo se i sami uvjerili nakon snimanja, karakteristike nije moguće prezentabilno snimiti na višim koncentracijama. Dobivene karakteristike prikazane su na slici 5.12. Nigdje se ne može uočiti kritični ili elektropolirajući vrh, osim na $IV - 12$, no i to je pitanje što uopće predstavlja taj vrh. Krivulje su neravne, a nagibi ne slijede nikakve trendove. Logika je bila kao i u slučaju nižih koncentracija: napraviti nekoliko karakteristika gdje je fiksiran sastav otapala, a variramo kiselinu, te nekoliko gdje je fiksiran udio kiseline a mijenjamo odnos vode i etanola. Iz toga uočiti trendove i locirati pogodna područja za uvjete za nastanak poroznog silicija. Zhang i sur. [27] su također naišli na isti problem gdje za koncentracije HF-a više od 10% nisu uočili kritični vrh. Njihovo objašnjenje je u perturbacijama IV krivulje koje su uzrokovane evolucijom vodikovih mjehurića u takvim otopinama pri visokim gustoćama struje. Stoga smo za naredne serije jetkanja prepušteni metodi pokušaja i promašaja, uz grubo vođenje prijašnjim iskustvom i literaturom.



Slika 5.12: IV karakteristike za više koncentracije HF-a ($12\% - 40\%$).

5.3 *Utjecaj fononskog zatočenja na fotoluminiscenciju*

U tablici 5.2 donosimo pregled svih napravljenih mjerenja na jetkanim uzorcima u koji je uključena i tzv. nulta serija koja je napravljena godinu dana prije prve i druge serije. Uz većinu mjerenja se veže po jedan uzorak, osim kod mjerenja 5 i 6, te 8 i 13 koja su napravljena na istim uzorcima, samo na drugim pozicijama.

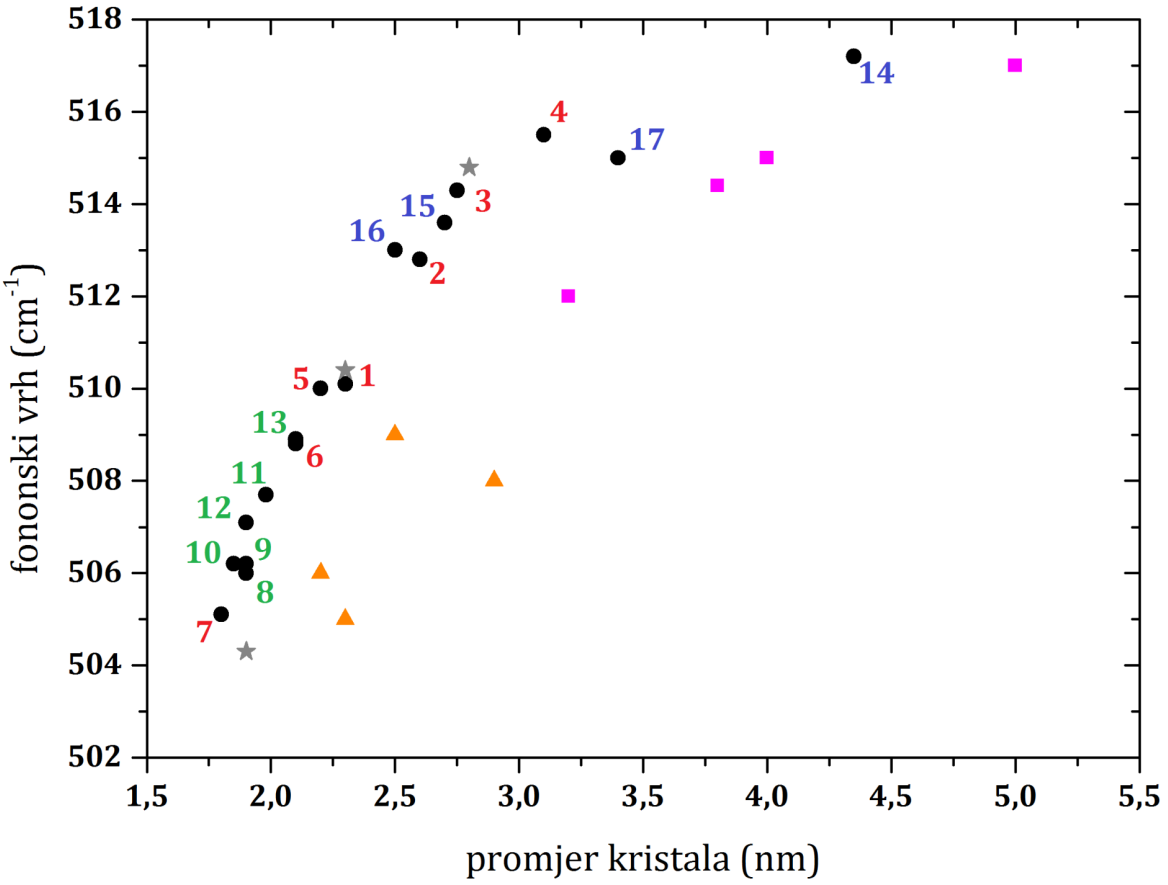
Na slici 5.13 prikazana je ovisnost očitanih vrhova eksperimentalnih fononskih vrpci o promjeru kristalića dobivenih prilagođavanjem modela fononskog zatočenja. Pomakom vrha k manjim valnim brojevima smanjuje se veličina kristalića i obrnuto. Najveća vrijednost koju pozicija vrha može poprimiti je $520.7\,\mathrm{cm}^{-1}$, a ona se javlja kod *bulk* kristalnog silicija kod kojega je veličina kristalića u načelu beskonačna. S druge strane, vrh se pomiče prema manjim valnim brojevima kako se veličina kristalića smanjuje, no ne može se smanjivati proizvoljno malo, nego ima svoju asimptotsku granicu. Dobro ponašanje ovisnosti na slici 5.13 sugerira konzistenciju u prilagodbi modela na eksperimentalnu vrpcu. Mjerenja su označena brojevima pokraj točaka, u skladu s tablicom 5.2. Crvena boja označava prvu seriju mjerenja, zelena drugu, a plava nultu. Vidljiva je grupacija serija po dijelovima grafa. Prva serija zauzima

Mjerenje	HF	H_2O	EtOH	Struja (mA/cm^2)	Vrijeme (min)
1	30	50 (71)	20 (29)	20	15
2	36	44 (69)	20 (31)	20	15
3	24	56 (74)	20 (26)	20	15
4	42	46 (79)	12 (21)	20	15
5	24	36 (47)	40 (53)	30	15
6	24	36 (47)	40 (53)	30	15
7	24	36 (47)	40 (53)	80	15
8	28	33 (46)	39 (54)	120	15
9	28	33 (46)	39 (54)	40	15
10	28	33 (46)	39 (54)	60	40
11	28	33 (46)	39 (54)	80	15
12	28	33 (46)	39 (54)	100	15
13	28	33 (46)	39 (54)	120	15
14	28	33 (46)	39 (54)	20	10
15	28	33 (46)	39 (54)	25	10
16	28	33 (46)	39 (54)	30	10
17	28	33 (46)	39 (54)	35	10

Tablica 5.2: Tablica uzoraka odnosno mjerenja iz tri serije. Prva serija (mjerenja 1 - 7) je nastala variranjem otopina, uz nešto variranja struje. Druga (mjerenja 8 - 13) i nulta serija (mjerenja 14 - 17) jetkani su u istim otopinama, a varirana je struja. Uz većinu mjerenja se veže po jedan uzorak, osim kod mjerenja 5 i 6, te 8 i 13 koja su napravljena na istim uzorcima, samo na drugim pozicijama.

najveći raspon položaja vrha što je očekivano jer je u toj seriji variran sastav elektrolita koji jako utječe na jetkanje. Druga serija je na lijevom dijelu grafa i zauzima najmanji raspon. Kod nje je korišten isti sastav elektrolita za svaki uzorak, a varirana je struja. Veliko zatočenje u toj seriji je očekivano, jer smo nakon prve serije identificirali sastav elektrolita i ugrubo područje struja za jetkanje uzoraka kod kojih smo dobili najveće zatočenje i najjaču fotoluminiscenciju. Stoga smo u drugoj seriji dalje varirali struje na sličnom sastavu elektrolita. Malen rasap ukazuje na to da variranje struje nije imalo velik utjecaj na zatočenje i položaj fononske vrpce u toj seriji. Također, duže vrijeme jetkanja kod uzorka 10 ga nije izdvojilo od ostalih uzoraka u toj seriji.

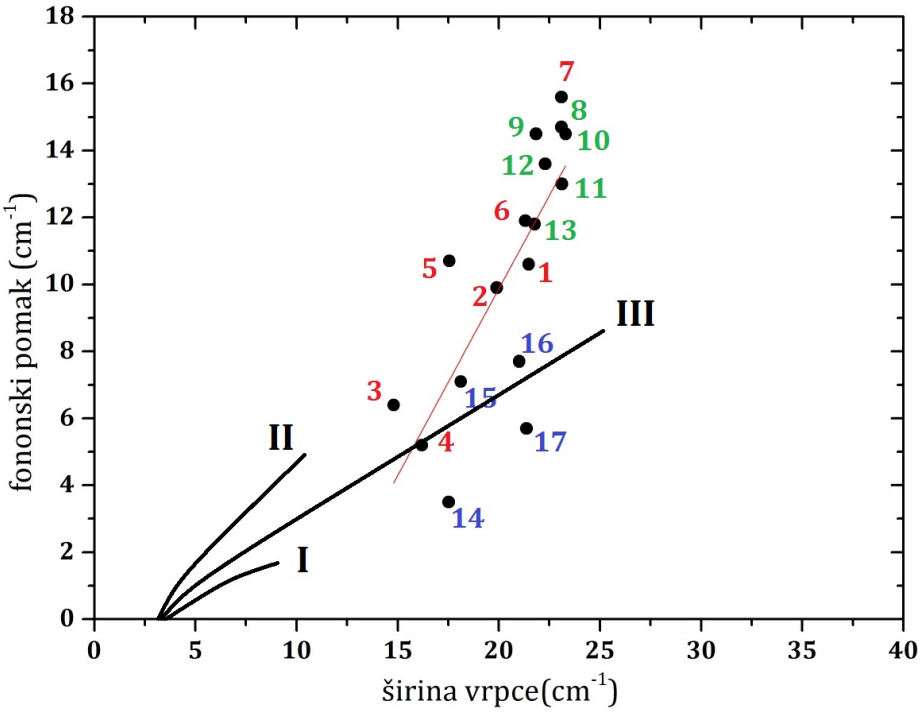
Nulta serija je napravljena izvan okvira ovog rada, godinu dana ranije. Korišten je isti sastav elektrolita kao i u drugoj seriji. Struje prilikom jetkanja su bile manjeg iznosa i u manjem rasponu, te je očekivano da kod te serije imamo manje zatočenje. Ono što nije konzistentno je relativno velik rasap točaka nulte serije s obzirom da je struja varirana u malim koracima. Također postoji prevelik razmak na grafu između nulte i druge serije ako uzmemo u obzir da ne postoji takav razmak u struji jetkanja.



Slika 5.13: Ovisnost očitanih vrhova eksperimentalnih fononskih vrpci o promjeru kristalića dobivenih prilagođavanjem modela fononskog zatočenja. Brojevi pokraj točaka označavaju broj mjerenja, a boja seriju kojoj mjerenja pripadaju. Prva serija je označena crveno, druga zeleno, nulta plavo. Narančasti trokutići su tzv. s-vrpca, a rozi kvadratići c-vrpca iz rada Xia i sur. [40]. Sive zvjezdice su vrijednosti dobivene iz rada Kosovića [30]

Drugim riječima, uzorci 9 i 17 čija se struja jetkanja razlikuje za samo $5\,\mathrm{mA/cm^2}$ se nalaze na sasvim drugim stranama grafa. Struja jetkanja nulte serije zauzima raspon od 20 do $35\,\mathrm{mA/cm^2}$ čiji je rasap točaka na grafu puno veći od primjerice uzoraka 8, 9 i 10 u drugoj seriji čiji je raspon struja jetkanja od 40 do $120\,\mathrm{mA/cm^2}$. Vjerojatno objašnjenje takve razlike leži u komorici za jetkanje. Nulta serija je napravljena u prijašnjoj komorici, te je moguće da zbog različite udaljenosti platine od uzorka dobivamo sasvim drugačije uzorke. U prilog tomu ide i činjenica da su svi uzorci druge serije bili praškasti s crvenkastim zrncima, dok su se kod nulte serije javili samo slojevi poroznog silicija tamno sive boje, jako slični uzorcima 1, 2 i 4. Čini se kao da struje pri jetkanju u novoj komorici efektivno imaju veći iznos nego kod prijašnje komorice.

Usporedbom s mjerenjima Kosovića [30] vidimo dobro poklapanje, koji je na isti

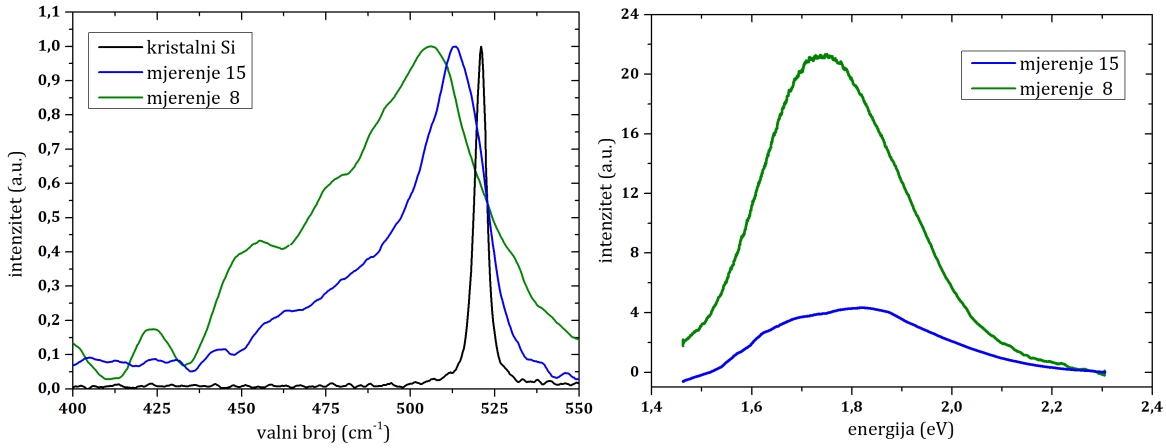


Slika 5.14: Ovisnost pomaka fononske vrpce o njezinoj širini. Tri ekstrapolacije označene s I, II i III su preuzete iz [24].

način prilagođavao krivulje, no treba uzeti u obzir da se radi o samo tri točke. Usporedbom s mjerenjima od Xia i sur. [40] vidimo poklapanje u trendu, no naša prilagodba daje sistematski manje promjere kristalića. Vjerojatno objašnjenje se krije u načinu prilagodbe modela fononskog zatočenja. Xia i sur. su za razliku od nas, prilagođavali tri vrha: amorfni silicij te dvije fononske vrpce. Jednu su nazvali c-vrpca i prevladava pri manjim zatočenjima. Druga vrpca je s-vrpca i jača je pri većim zatočenjima. C-vrpcu su povezali s atomima u središtu kristalića (*core*), a s-vrpca dolazi od površinskih atoma (*surface*). Zanimljivo je da se i kod njih vidi prazno područje na grafu u sredini, to je upravo na prijelazu kada c-vrpca postaje mala, a preuzima s-vrpca.

Na slici 5.14 vidimo ovisnost pomaka fononske vrpce o njezinoj širini. Tri ekstrapolacije označene s I, II i III su napravili Fauchet i sur. [24]. Naše vrijednosti najbolje odgovaraju ekstrapolaciji II čiji model su nanostrukture s eksponencijalnim iščezavanjem vibracije što može odgovarati nanočesticama organiziranim u vlaknastu strukturu.

Primjer pomaka fononskih vrpci i fotoluminiscentnu vrpcu možemo vidjeti na slici 5.15. Vidljiv je pomak prema manjim valnim brojevima i asimetrično širenje. Uz to

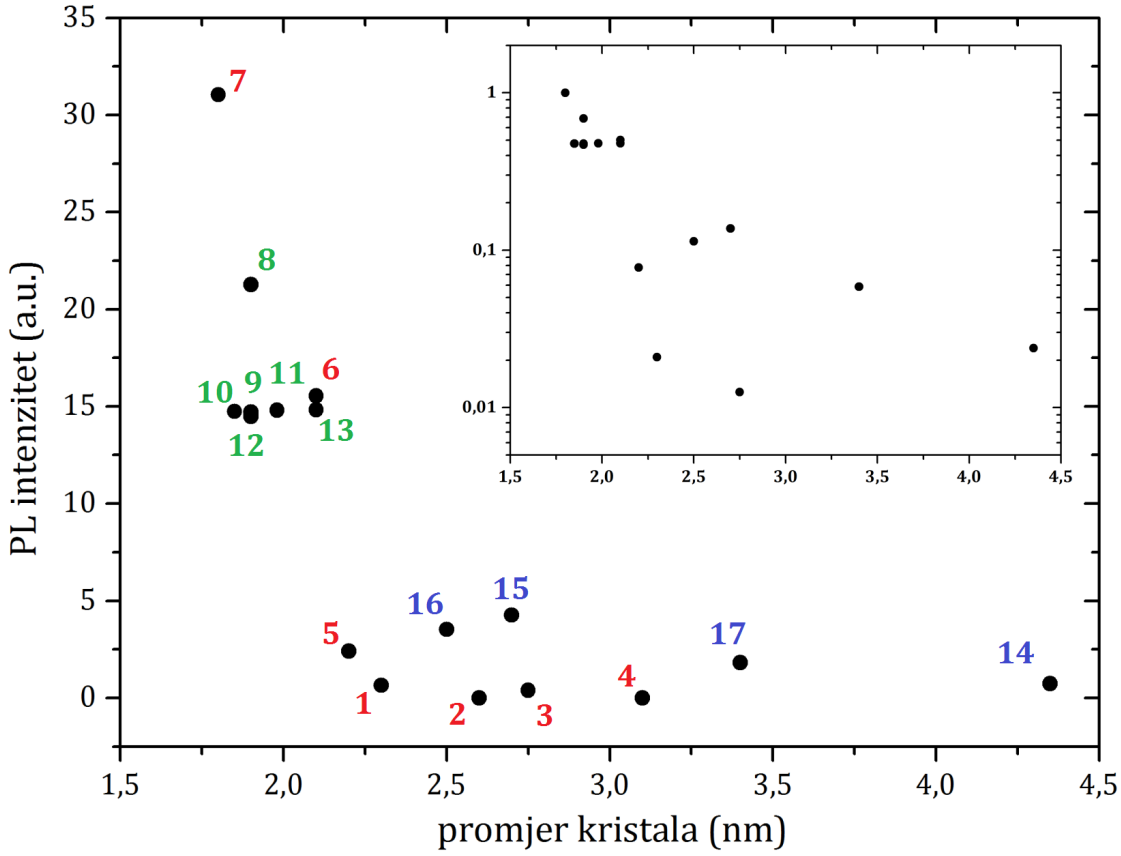


Slika 5.15: Lijevo: fononske vrpce kristalnog silicija, te poroznog silicija. Desno: vrpce fotoluminiscencije.

raste i amorfna vrpca. Intenzitet fotoluminiscencije je veći za veće zatočenje, odnosno veći pomak fononske vrpce.

Na slici 5.16 vidimo ovisnost intenziteta snimljene fotoluminiscencije o promjeru kristalića dobivenog modelom zatočenja. Vidimo trend povećanja intenziteta smanjivanjem kristalića, uz dvije grupacije - visokoluminiscentne uzorke i plato niskoluminiscentnih. Prva serija zauzima najveći raspon intenziteta. Za razliku od praškastih uzoraka, uzorci sa slojem poroznog silicija (1, 2, 3 i 4) imaju vrlo malu ili nikakvu luminiscenciju. Mjerenje 5 i 6 su isti uzorak, samo druga pozicija. Mjerenje 5 je napravljeno na žutom homogenijem sloju, a 6 na crvenoj granuli koja se nalazi na žutom sloju. Razlika u zatočenju između ta dva mjerenja je gotovo nikakva, a razlika u fotoluminiscenciji velika. Ovdje se radi o dvije različite strukture na istom uzorku. Nakon jetkanja uzorka, površinski crveni sloj se raspadne u prah i velik dio usiše digestor, ispadne ili ostane u papiriću u koji smo spremili uzorak. Sloj koji ostane nije toliko luminiscentan. Uzorak 7 pokazuje najveću luminiscenciju, a ovdje se opet radi o crvenoj granuli na žutoj podlozi.

Zanimljiva je druga serija, gdje vidimo da variranje struje nimalo ne utječe na intenzitet fotoluminiscencije. To su sve praškasti uzorci s relativnom velikim intenzitetom fotoluminiscencije. Postoji mala razlika u zatočenju, no ona ne prati trend povećanja intenziteta. Izdvaja se mjerenje 8, koje je pak napravljeno na istom uzorku kao i mjerenje 13, samo je odabrana drugačija granula. To je jasan pokazatelj kako odabir granule koju ćemo snimati utječe na rezultat koji ćemo dobiti. Također to sugerira kako na istom uzorku imamo čitavu distribuciju granula s različitim inten-

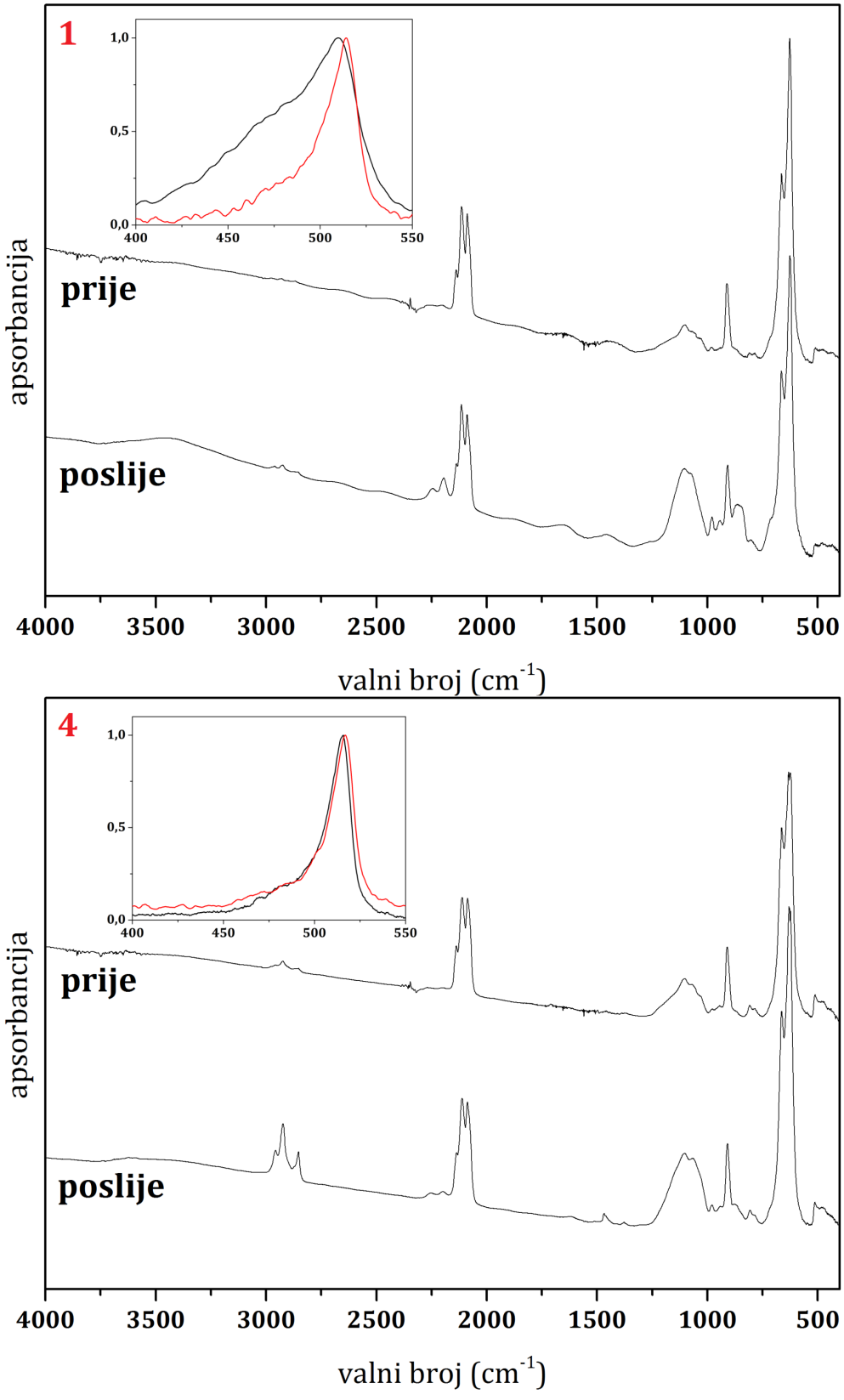


Slika 5.16: Ovisnost intenziteta fotoluminiscencije o promjeru kristalića dobivenog modelom zatočenja. Brojevi pokraj točaka označavaju broj mjerenja, a boja seriju kojoj mjerenja pripadaju. Prva serija je označena crveno, druga zeleno, nulta plavo. Graf unutar je ista ovisnost s logaritamskom y-osi.

zitetom fotoluminiscencije, a kod takvih praškastih uzoraka jakost struje jetkanja ne igra ulogu.

Nulta serija ima velik rasap u zatočenju, no intenzitet fotoluminiscencije se ne mijenja previše. U odnosu na slaboluminiscentne uzorke prve serije, nulta serija pokazuje veći intenzitet. Primjerice uzorci 14 ili 17 imaju relativno slabo zatočenje, odnosno velike kristaliće, a pokazuju određenu luminiscenciju što je u kontrastu s uzorcima 2 i 4 koji imaju puno veće zatočenje a luminiscencija im je ravno nula. Postavlja se pitanje što je uzrok izostanka ili slabe luminiscencije kod uzoraka 1-5 dok u isto vrijeme pokazuju značajno zatočenje i zašto to nije slučaj kod uzoraka 15 i 16. Moguće objašnjenje leži u rekombinacijskim centrima na površini pora koji uguše luminiscenciju. Naime, proces jetkanja može uvesti više defekata na površini koji djeluju kao rekombinacijski centri; npr. vezani kisikovi atomi ili viseće veze koje se povežu.

Stoga smo pokušali funkcionalizacijom površine uzoraka 1 i 4 utjecati na moguće



Slika 5.17: FTIR spektri uzoraka 1 (gore) i 4 (dolje) prije i nakon funkcionalizacije površine oktadeciltriklorsilanom (OTS). Na malim grafovima prikazane su Raman fononske vrpce prije (crno) i nakon (crveno) tretiranja.

površinske efekte koji bi gušili luminiscenciju. Usporedimo FTIR spektre uzoraka 1 i 4 prije i nakon funkcionalizacije oktadeciltriklorsilanom (OTS) (slika 5.17). Vidljivo je povećanje vrpci oko $2900\,\mathrm{cm}^{-1}$, poglavito kod uzorka 4. To je područje $\mathrm{C{-}H}$ titranja, odnosno to je potpis $-\mathrm{CH_2}$ i $-\mathrm{CH_3}$ skupina OTS-a apsorbiranog na površinu silicija [42]. Zatim vidimo pojavu vrpci oko $2200\,\mathrm{cm}^{-1}$ što označava $\mathrm{O_3SiH}$ i $\mathrm{O_2SiH_2}$ skupine i vrpce na $857\,\mathrm{cm}^{-1}$, koja označava $\mathrm{O_3Si{-}H}$ skupinu. Vidljiv je rast široke vrpce na $1090\,\mathrm{cm}^{-1}$ koja je otisak titranja $\mathrm{Si{-}O{-}Si}$ skupina [20]. Ove tri promjene ukazuju na oksidaciju uzorka, što je i očekivano s obzirom na starenje.

Na malim grafovima na slici 5.17 prikazana je fononska vrpca silicija snimljena Ramanom prije (crno) i nakon (crveno) funkcionalizacije. Kod uzorka 1 vidljivo je smanjenje vrpce amorfnog silicija i pomak fononske vrpce udesno. To bi značilo da je OTS utjecao na porozni sloj smanjujući efekt zatočenja. To je u skladu s izmjerenom fotoluminiscencijom čiji se intenzitet smanjio za oko 35% nakon funkcionalizacije. Ono što se ne poklapa s pomakom fononske vrpce je blagi pomak vrha fotoluminiscencije prema većoj energiji (sa $1.726\,\mathrm{eV}$ na $1.775\,\mathrm{eV}$).

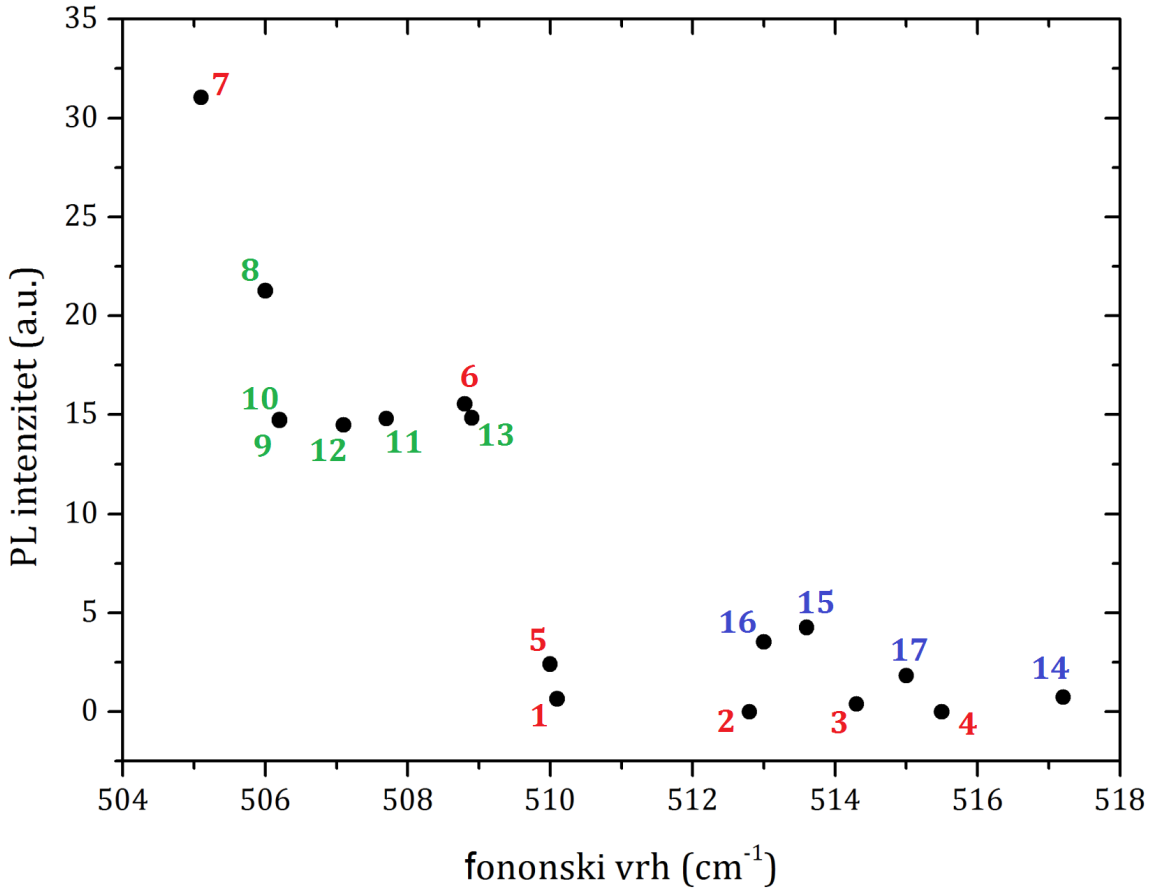
Kod uzorka 5 vidljiv je jako mali pomak fononske vrpce u desno, a fotoluminiscencije nije bilo ni prije ni poslije funkcionalizacije.

Dakle funkcionaliziranje OTS-om je čak smanjilo fotoluminiscenciju, a nije nam niti razjasnilo što je uzrok slabog odnosno izostanka intenziteta prije funkcionaliziranja.

Na slici 5.18 vidimo ovisnost intenziteta fotoluminiscencije o poziciji fononske vrpce. Trend je gotovo isti kao na slici 5.16, što nije iznenađujuće s obzirom na jaku vezu između vrha i promjera kristala prikazanu na slici 5.13.

Ukupno gledajući, postavlja se pitanje zašto bi intenzitet fotolumniscencije ovisio o promjeru kristalića. Prema modelu kvantnog zatočenja, smanjivanjem kristalića opušta se zakon sačuvanja impulsa i radijativna rekombinacija u indirektnim poluvodičima postaje vjerojatnija. Dakle kod manjih kristalića, više je opušten zakon i veća je zastupljenost fotoluminiscencije [5]. Uz to, moguć je doprinos od promijene elektronskih stanja valentne i vodljive vrpce u poroznom siliciju što dovodi do promjene karaktera silicija kao poluvodiča iz indirektnog u direktni. Treći doprinos su površinski efekti, koji pak mogu pojačati ili ugušiti intenzitet.

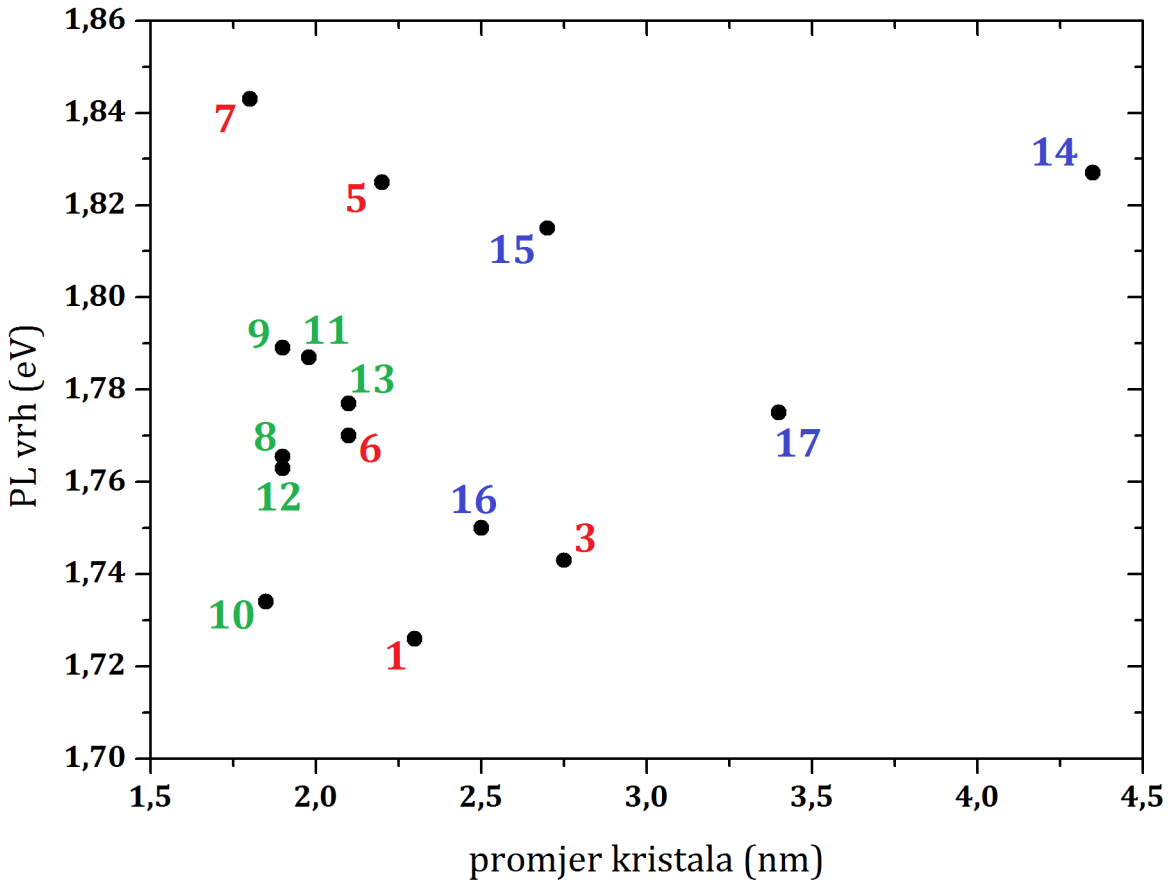
Na intenzitet utječe i broj kristalića: više kristalića - veći intenzitet. No u osvijetljenom dijelu uzorka koji promatramo ne postoji samo kristalinična faza, nego



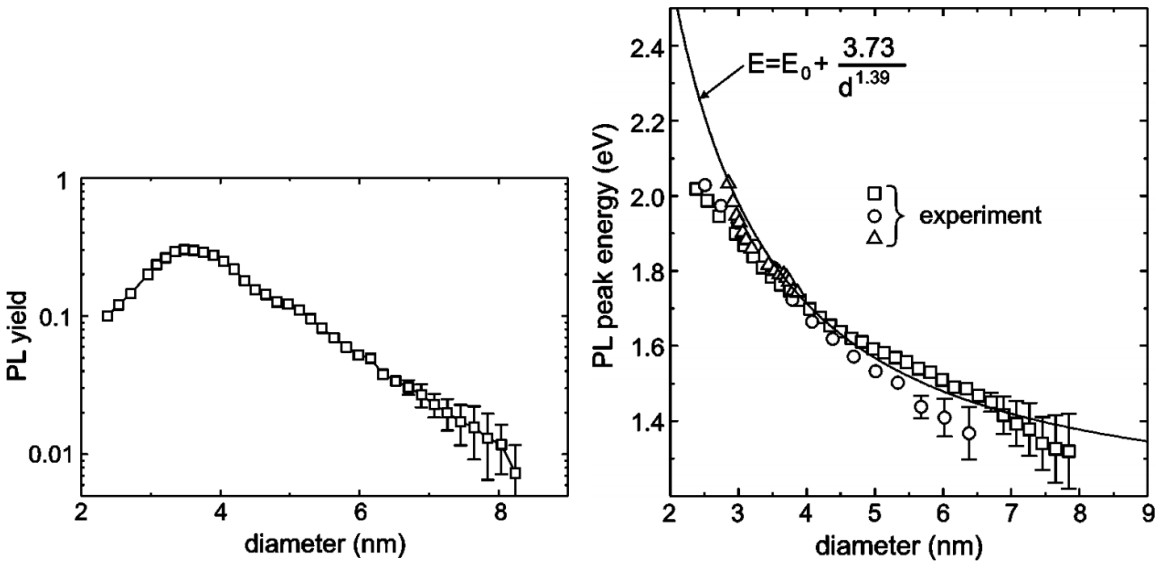
Slika 5.18: Ovisnost intenziteta fotoluminiscencije o poziciji fononske vrpce. Brojevi pokraj točaka označavaju broj mjerenja, a boja seriju kojoj mjerenja pripadaju. Prva serija je označena crveno, druga zeleno, nulta plavo.

i određeni udio neluminiscentog amorfnog silicija. Također, postoje različite poroznosti, te gustoća kristalića može varirati među uzorcima. Tako da broj luminiscentnih centara ne mora biti proporcionalan njihovoj veličini. Stoga smo mi normiranjem na fononsku vrpcu u prvoj aproksimaciji eliminirali utjecaje gustoće kristalinične faze i broja kristalića u osvijetljenom dijelu uzorka. Naime, za mali raspon veličina kristalića, kao što je u našem slučaju, možemo aproksimirati da se intenziteti fononske i luminiscentne vrpce skaliraju na isti način promjenom broja kristalića u osvijetljenom dijelu.

Na slici 5.19 je prikazana ovisnost energije vrha fotoluminiscencije o promjeru kristala. Nije vidljiv nikakav trend. Prva serija ima najveći raspon energija i ugrubo raste energija smanjivanjem kristala. Druga serija je kao i na ostalim grafovima prilično grupirana, te ne pokazuje nikakav trend.



Slika 5.19: Ovisnost energije fotoluminiscencije o promjeru kristalića. Brojevi pokraj točaka označavaju broj mjerenja, a boja seriju kojoj mjerenja pripadaju. Prva serija je označena crveno, druga zeleno, nulta plavo.

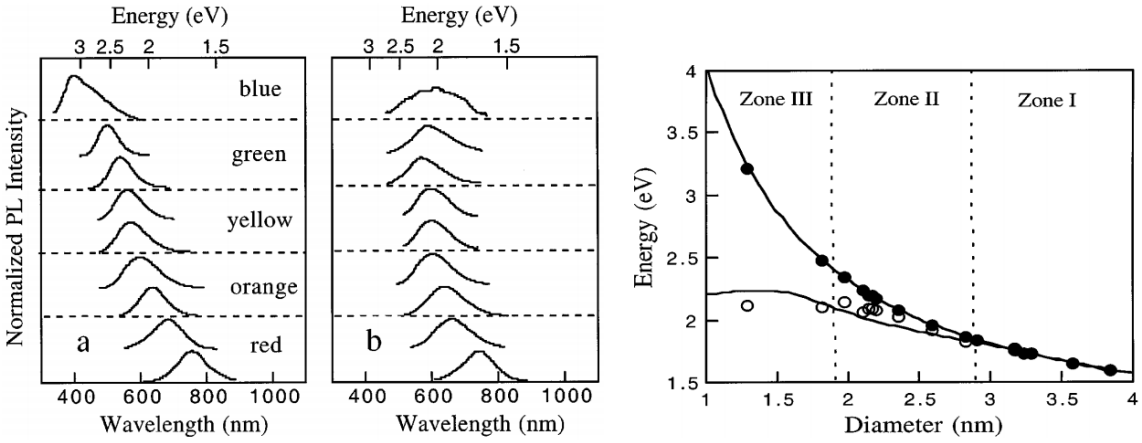


Slika 5.20: Lijevo: ovisnost intenziteta fotoluminiscencije o promjeru kristalića. Desno: ovisnost energije fotoluminiscencije o promjeru kristalića. Kristalići nisu dobiveni jetkanjem poroznog silicija, nego kao samostalne tvorevine uhvaćene na podlogu. Preuzeto iz [9].

Dobivene rezultate možemo usporediti s rezultatima koje su dobili Ledoux i sur. [9]. Na slici 5.20 prikazana je ovisnost intenziteta i položaja vrha fotoluminiscencije o promjeru kristalića. Dobili su porast intenziteta smanjivanjem kristalića do $3.5\,\mathrm{nm}$. To objašnjavaju manjom vjerojatnošću kod sve manjih kristala da se pojavi neradijativni defekt koji će ugušiti fotoluminiscenciju. Smanjivanje intenziteta ispod $3.5\,\mathrm{nm}$ objašnjavaju većom zastupljenošću visećih veza kod sve manjih kristalića koje guše intenzitet. To je u skladu s ukupnom slikom podrijetla fotoluminiscencije da uz kvantno zatočenje, ulogu imaju i površinski efekti, što znači da intenzitet ne bi trebao stalno rasti.

Naš intenzitet pokazuje stalan rast smanjivanjem kristalića, tj. nema maksimum. Jedno objašnjenje je da se nalazimo zapravo u rasponu kristalića od 3.5 do $6\,\mathrm{nm}$ i da ili model fononskog zatočenja pokazuje manje kristaliće nego što jesu u stvarnosti, ili je sistematska greška u prilagodbi krivulja. Malo je vjerojatno da nam je model fononskog zatočenja pokazao premale kristaliće jer je to u suprotnosti zaključka Ristića i sur. [41] koji su pokazali da model daje u prosjeku 50% veće kristaliće od veličina izmjerenih HRTEM-om (*high-resolution transmission electron microscope*). Sistematska greška je više vjerojatna, jer smo na slici 5.13 vidjeli da smo dobili za oko $1\,\mathrm{nm}$ manje kristaliće od Xia i sur. što znači da je vjerojatno prilagodba krivulja sa samo jednom fononskom vrpcom nedovoljno dobra. Također postoji mogućnost utjecaja grijanja uzorka koji bi modificirao fononske vrpce nekih uzoraka čime bi se dobili lošiji rezultati promjera kristalića. Drugo objašnjenje je u matrici kristalića. Jaka povezanost kristalića s matricom u poroznom siliciju za razliku od samostalnih kristalića kod Ledoux i sur. bi mogla uzrokovati dobru pasivaciju površinskih defekata u obliku $\mathrm{Si{-}H}$ ili $\mathrm{Si{-}O}$ veza i spriječiti gušenje luminiscencije kod jako malih kristalića. Također, treba uzeti u obzir način tumačenja intenziteta. Naš intenzitet je mjera broja događaja u detektoru spektrometra kada uzorak obasjamo upadnim zračenjem normirana na fononsku vrpcu. Ledoux i sur. su mjerili efikasnost fotoluminiscencije, odnosno udio apsorbiranog zračenja u ukupnom.

Ledoux i sur. su pokazali da smanjivanjem kristalića raste energija fotoluminiscencije i tako potvrdili model kvantnog zatočenja parova elektron-šupljina. Rezultati im se dobro slažu s modelom [11]. U našem slučaju nema trenda i energija fotoluminiscencije je prilično malog raspona ($0.12\,\mathrm{eV}$), dok su za sličan raspon veličina kristalića Ledoux i sur. dobili raspon energija od $0.5\,\mathrm{eV}$. Moguće objašnjenje našeg rezultata



Slika 5.21: Lijevo: pomak fotoluminiscencije poroznog silicija prema crvenom uzoraka koji su izloženi zraku naspram onih koji nisu. Desno: različita zastupljenost pomaka. Crne točke su uzorci koji nisu došli u doticaj sa zrakom, bijele točke su uzorci izloženi zraku. Najveći pomak se javio kod manjih kristalića koji bi inače bili više u plavom. Preuzeto iz [43].

je oksidacija uzoraka. Wolkin i sur. [43] su pokazali da se izlaganjem poroznog silicija zraku javlja pomak fotoluminiscencije prema crvenom. Na slici 5.21 prikazan je pomak u crveno i koliko je taj pomak zastupljen s obzirom na veličinu kristalića. Najveći pomak se javio kod manjih kristalića koji bi inače bili više u plavom, tako da na kraju svi uzorci budu na sličnim energijama. Većina pomaka se dogodila u prvih nekoliko minuta izlaganja zraku, a stabilizirao se nakon $200\,\mathrm{min}$. Sličnu opservaciju zabilježio je i Kosović [30] kada se fotoluminiscencija svježe jetkanog uzorka nakon izlaganja zraku u razdoblju od nekoliko sekundi promijenila iz zelene u žutu nakon čega je uzorak presvučen zaštitnim slojem. Naši uzorci su na zraku proveli najmanje sat-dva, dok smo ih stavili u *glove-box* nakon jetkanja, te prilikom snimanja smo ih sve izvadili i držali na zraku. Niti *glove-box* nije bio jamac kontrolirane atmosfere jer smo kasnije ustanovili da je za vrijeme čuvanja uzoraka bila visoka razina vodene pare, daleko iznad dozvoljene. Tako da je vrlo vjerojatno da su naši uzorci oksidirali i da se dogodio crveni pomak.

6 Zaključak

Napravljena je nova funkcionalna komorica koja je olakšala jetkanje uzoraka u radu te će i u budućnosti biti od velike koristi. Izveden je postupak određivanja i zadavanja sastava elektrolita koji daje bolji uvid i kontrolu nad tim parametrom i otvara

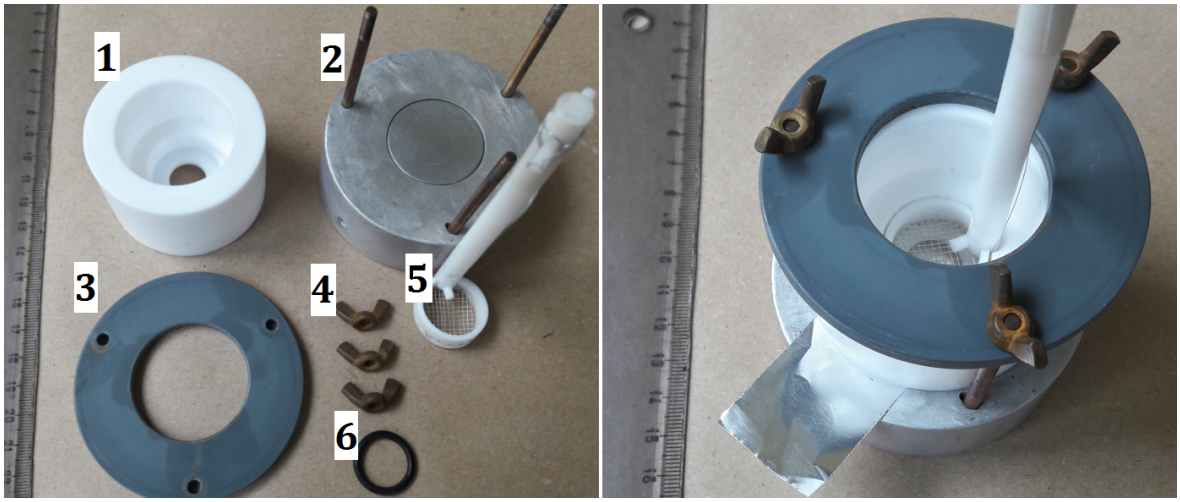
vrata k budućim istraživanjima utjecaja elektrolita na nastanak poroznog silicija.

Prilagodbom modela fononskog zatočenja na eksperimentalne spektre dobiveni su promjeri kristalića čijim smanjivanjem raste intenzitet fotoluminiscencije. Nije dobiven maksimum intenziteta kao u kod Ledoux i sur. [9] najvjerojatnije zbog jakog utjecaja matrice poroznog silicija. Preciznije mjerenje fotoluminiscencije bi se moglo dobiti direktnim mjerenjem udjela apsorbiranog zračenja u ukupnom. Preciznije određivanje promjera kristalića moglo bi se napraviti prilagodbom dvije fononske vrpce na eksperimentalnu kao u radu Xia i sur. [40] umjesto dosadašnje jedne, te HRTEM mikrografima čiji bi rezultati upotpunili informacije dobivene Ramanovom spektroskopijom. Rezultati pokazuju i da bi trebalo više pažnje posvetiti utjecaju grijanja uzoraka na fononsku vrpcu. Kod uzoraka s cjelovitim slojem poroznog silicija moguće rješenje je korištenje objektiva koji bi puno manje fokusirao zraku lasera čime bi se smanjila deponirana snaga po jedinici površine. Kod praškastih uzoraka bi se to moglo postići prelaskom na makro-Raman. Određivanje utjecaja fononskog zatočenja na energiju fotoluminiscencije bi se moglo bolje provesti ako se pazi na oksidaciju uzoraka. Utjecaj površinskih efekata bi se dalje mogao proučavati komplementarno Ramanom i FTIR-om uz daljnje isprobavanje s funkcionalizacijama.

Rezultati i usporedba s literaturom su nam ukazali na probleme i mogućnosti ovakvog načina promatranja zatočenja i fotoluminiscencije koji skupa s popratnim materijalima napravljenima u okviru ovog rada otvaraju mogućnosti za daljnje eksperimente. Rezultati ukazuju da porozni silicij ima određene nedostatke u odnosu na metodu deponiranja kristalića na podlogu kao u radu Ledoux i sur. Nasumična mreža pora i kanalića stvara širok raspon veličina i oblika kristalića, a kemijska i mehanička nestabilnost uzrokuje promjenu svojstava s vremenom. Implementiranje navedenih poboljšanja bi moglo pružiti bolje rezultate mjerenja na poroznom siliciju. Također, mogla bi se razmotriti i alternativna metoda proizvodnje kristalića gdje bi se bolje kontrolirao raspon veličina i oblik kristalića, te podloga odnosno matrica u kojoj se kristalići nalaze. Npr. deponiranje kao u članku Ledoux i sur. ili neke druge metode [44].

Dodaci

Dodatak A Detalji i prednosti nove komorice



Slika A.1: Prijašnja komorica u rastavljenom i sastavljenom obliku. Dijelovi: (1) gornja ćelija, (2) metalna podloga, (3) veliki prsten za zatezanje, (4) matice, (5) držač s platinom i (6) prstenasta brtva.

Prije početka pravljenja uzoraka i ikakvih mjerenja bilo je potrebno napraviti novu generaciju komorice. Stara komorica prikazana na slici A.1 imala je nekoliko nedostataka koji su bili motivacija za izradu nove:

1) Gornja ćelija s bazenom je imala previše slobode u pozicioniranju na uzorak, što znači da je trebalo obratiti posebnu pažnju pri spuštanju na uzorak, i je li uzorak pokrio cijeli otvor na dnu ćelije. U protivnom bi došlo do izlijevanja elektrolita što predstavlja znatnu opasnost s obzirom da se radi o HF kiselini. Također, nisu postojale oznake za pozicioniranje samog uzorka na podlogu što unosi dodatnu nepreciznost za dobro zatvaranje otvora gornje ćelije.

2) Nakon svakog jetkanja, komoricu je bilo potrebno rastaviti i skinuti gornju ćeliju.

3) Podloga, veliki prsten za zatezanje, vodilice i matice su bili načinjeni od čelika što predstavlja problem jer HF kiselina jako nagriza metale, te je dobro izbjeći metalne dijelove gdje god je moguće.

4) Gornja ploha podloge je ravna, te je u slučaju izlijevanja kiselina mogla slobodno curiti s podloge.

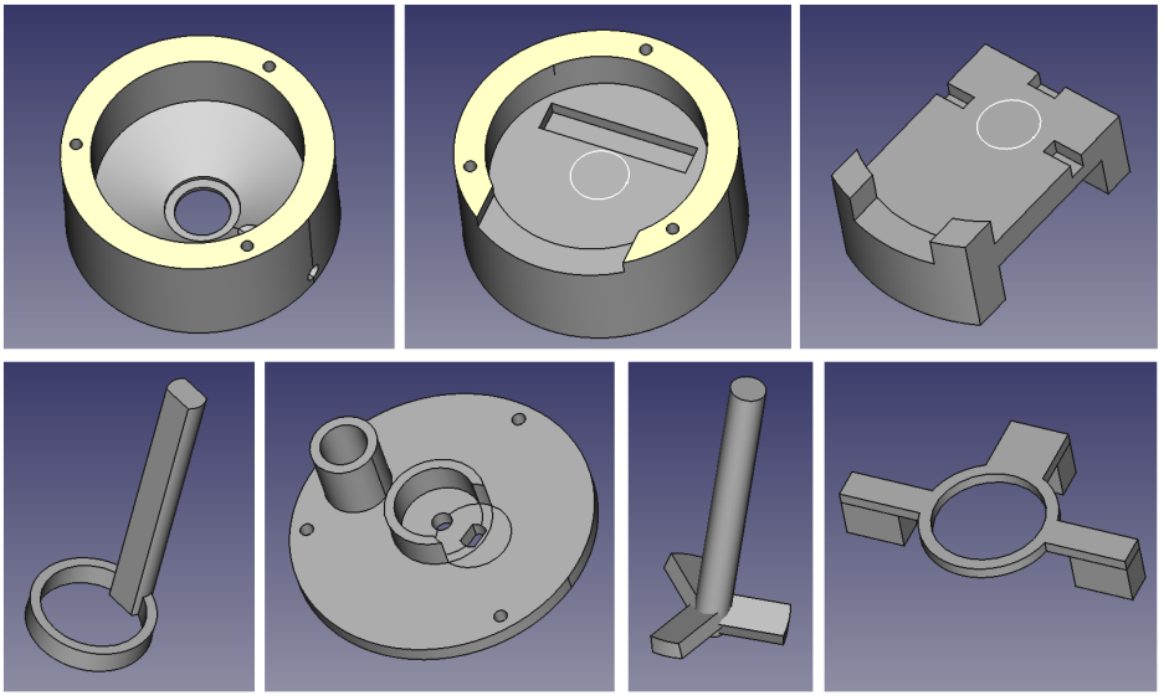
5) Nakon završetka jetkanja, kiselinu je potrebno na siguran način ukloniti iz bazena, što se ovdje radilo pomoću pipete. Zatim je slijedilo ispiranje dva ili tri puta etano-

lom i na kraju ulijevanje pentana i sušenje. Svaki taj korak je uključivao uklanjanje tekućine pipetom, što je oduzimalo dosta vremena i energije.
6) Tzv. reket, odnosno držak platinaste mrežice je imao previše slobodnog prostora kada bi ga pozicionirali iznad uzorka, te se mogao lako nagnuti, što uzorkuje neparalelnost mrežice s uzorkom, a time smanjuje njegovu homogenost.
7) Zatezanje velikog prstena za učvršćivanje se radilo po osjećaju i znalo se dogoditi da uzorak jednostavno pukne od prevelike sile, što je dovodilo do curenja kiseline.
8) Gornja ćelija je s gornje strane bila otvorena zbog čega je bilo potrebno raditi cijeli proces unutar digestora, da ne bi došlo do inhaliranja opasnih HF para.

Sa spomenutim problematičnim točkama na umu, krenulo se u smišljanje i izradu nove komorice. Ostalo se na istom dizajnu, s jednim bazenom, jer je to sigurnije. Znamo da se mogu dobiti dobri uzorci s takvim dizajnom, te imamo iskustvo dobiveno korištenjem stare komorice. Eventualni prelazak na tip s dva bazena bi nepotrebno zakomplicirao prilagođavanje na novu komoricu, bilo bi potrebno imati dvije platinske elektrode, smisliti način kako pozicionirati uzorak i slično. Također, Yaseen i sur. [29] su korištenjem komorice s jednim bazenom dobili bolje uzorke u odnosu na one dobivene drugim tipom komorice.

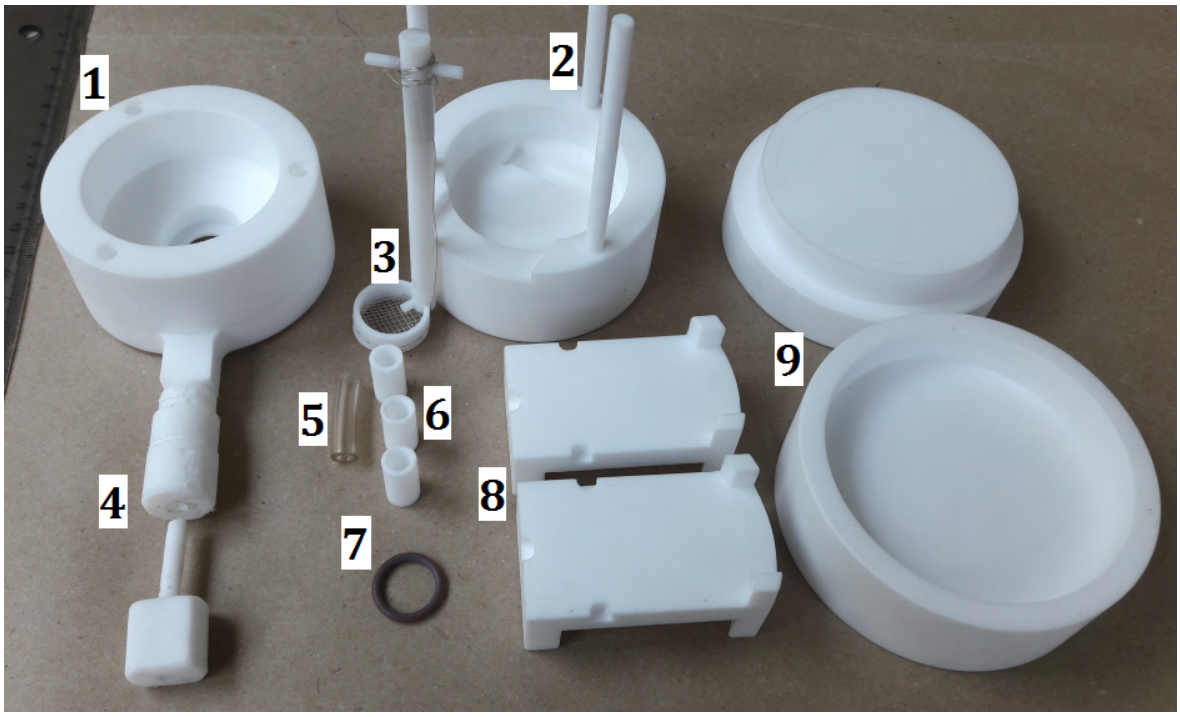
Prvo je bilo potrebno dizajnirati novu komoricu na računalu, u programu za 3D modeliranje FreeCAD (slika A.2). S obzirom da je teflon skup materijal i izrada komorice zahtjevan posao, odlučili smo prije toga napraviti maketu komorice. Tako bismo je testirali s vodom, provjerili kako je s njom rukovati, odgovaraju li dimenzije i stekli općeniti dojam. 3D model na računalu je prilično vjeran prikaz konačnog proizvoda, no neki se nedostaci mogu primijetiti samo neposrednim iskustvom u stvarnom svijetu. Maketa je isprintana u 3D printeru, a načinjena je od polimliječne kiseline (PLA - *polylactic acid*) (slika A.3). Igranjem s maketom smo uočili kako bi dimenzije trebalo malo smanjiti, povećati utor u gornjoj ćeliji za držač platine i na platformi promijeniti utore za masku.

Na slici A.4 prikazana je nova komorica. Problem pod točkom 1) je otklonjen gornjom ćelijom koja ima rupe za vodilice, tako da se kreće samo gore dolje po vodilicama umjesto da se može pomicati unutar područja triju vodilica kao u staroj ćeliji. To automatski rješava i problem 2) jer više nije potrebno svaki put skidati gornju ćeliju, nego je jednostavno možemo fiksirati na određenoj visini dok mijenjamo uzorak. Nepreciznost postavljanja uzorka na podlogu nije bilo tako lako otkloniti. Na-



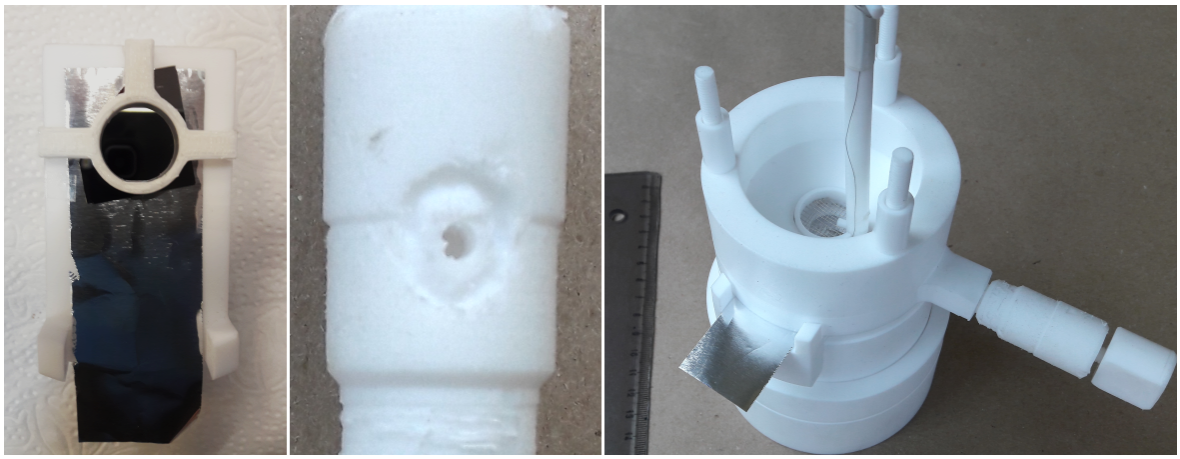
Slika A.2: 3D dizajn nove komorice u računalnom programu FreeCAD. Dijelovi redom: gornja ćelija, donja ćelija, platforma za uzorak, držač platine, poklopac, miješalica i maska za pozicioniranje uzorka.

Slika A.3: Lijevo: printanje makete u procesu. Desno: isprintana maketa uključuje gornju i donju ćeliju, te platformu za uzorke.



Slika A.4: Dijelovi nove komorice: (1) gornja ćelija, (2) donja ćelija, (3) držač s platinom, (4) ventil za odvod, (5) stoper, (6) plastične matice, (7) prstenasta brtva, (8) dvije platforme za uzorke, (9) podloge za povišenje komorice.

ime, zbog toga što je između podloge i uzorka potrebno staviti aluminijsku foliju, bilo kakve grafičke oznake za pozicioniranje na podlozi bile bi prekrivene. Reljefne oznake na podlozi također ne dolaze u obzir jer bi povećale mogućnost pucanja uzorka pritisnutog na podlogu zbog udubina. Stoga je uveden novi element, tzv. platforma za uzorak, koja se uloži na podlogu. Platforma ima tri udubljenja za pozicioniranje tzv. maske. Gledajući odozgo, maska simulira poziciju otvora gornje ćelije nad uzorkom (pozicija otvora je u ovoj komorici jedinstvena jer se gornja ćelija nalazi na vodilicama, za razliku od stare ćelije, čija je pozicija otvora nad podlogom mogla varirati), te se tako točno vidi gdje treba postaviti uzorak na platformu da osiguramo potpuno zatvaranje otvora. Iz toga proizlazi da je potrebno imati nesmetan pogled odozgor na platformu, a unutar digestora je to vrlo nezgodno. Druga mogućnost je iznijeti cijelu komoricu izvan digestora i namjestiti uzorak, ali u tom slučaju nije problem samo u nepraktičnosti, nego postoji i mogućnost neke zaostale kapljice HF-a na komorici koja neprestano isparava. Zbog toga je platforma mobilna; moguće ju je lagano izvaditi s mjesta na podlozi, namjestiti uzorak izvan digestora te vratiti na podlogu (slika A.5 lijevo). Praktičnosti radi, izrađene su dvije identične platforme, tako da je već prilikom jetkanja jednog uzorka moguće pozicionirati i pripremiti idući



Slika A.5: Lijevo: pozicioniranje uzorka na aluminijskoj foliji na platformi pomoću maske. Sredina: detalj donjeg otvora ventila koji je ispupčen radi sprječavanja podlijevanja. Desno: nova komorica sastavljena.

uzorak na drugoj platformi.

Problem 3) je riješen jednostavno izbjegavanjem bilo kakvih metalnih dijelova. Gornja ćelija, platforma za uzorak, podloga i vodilice su načinjene od teflona, a matice su plastične. Problem 4) je otklonjen relativno plitkim bazenom u donjoj ćeliji, čija je svrha skupiti proliveni elektrolit. Dio dna bazena je izdubljen da u njega može sjesti prednja noga od platforme, koja se tako učvrsti na mjestu.

Za rješavanje problema 5) odlučeno je dizajnirati gornju ćeliju s odvodom. Otvor odvoda je smješten što niže unutar ćelije, a da pritom ne ugrožava integritet otvora za uzorak. Odvod je smješten gotovo horizontalno, ima blagi nagib od nekoliko stupnjeva. U nastavku odvoda zašarafljen je teflonski ventil. Unutrašnjost ventila se sastoji od uzdužnog kanala koji je na jednom dijelu uži, a na drugom širi i s navojem. U širem dijelu je poprečno izbušena rupa prema dolje. Princip rada je sljedeći: zatvarač ventila je zapravo cilindar s navojem koji se zašarafljuje u širi kanal ventila dok ne dođe do užeg kanala i zatvori ga. U otvorenom stanju je zatvarač dovoljno odšarafljen tako da tekućina može otjecati kroz poprečnu rupu prema dolje. Otvor te rupe je ispupčen (slika A.5 sredina) tako da mlaz tekućine ne podlijeva. To je naizgled nevažan detalj, no pošto se radi o HF-u, vrlo je bitno da nigdje nema podljevanja i da točno znamo gdje je sve elektrolit prošao.

Problem 6) je djelomično riješen utorom za držač platine koji bolje pristaje, čime je držač bolje fiksiran. Potpuno rješenje problema 6) kao i zadnja dva, postići će se nadogradnjom komorice u budućnosti, kada je planirano napraviti transparentni poklopac za komoricu s ”dimnjakom” za plinove unutar gornje ćelije. Kroz poklo-

pac bi prolazio držak za platinu čime bi se dodatno učvrstio te bi se navojem mogla regulirati visina platinaste mrežice nad uzorkom. Također, u planu je i instaliranje mješalice za elektrolit, čime se želi postići veća homogenost elektrolita prilikom jetkanja. Zatezanje matica bi se amortiziralo oprugama.

Dodatak B Izvod jednadžbi za sastav elektrolita

U literaturi se koriste razne oznake za kompoziciju elektrolita. Može se naići na maseni, volumni ili molarni udio HF-a, a često nije niti specificirano o kakvom se udjelu radi, nego se samo navede omjer smiješane kiseline i etanola [21]. S obzirom da je sa stanovišta potrage za idealnim parametrima jetkanja bitno točno i nedvosmisleno specificirati pojedini parametar, vrijedi dublje proučiti načine kako prikazati kompoziciju elektrolita i otkloniti moguće dubiozne situacije.

Račun koji slijedi ima za cilj za zadane udjele početnih otopina i zadani udio konačne otopine, dati nam koliko je potrebno koje komponente smiješati. Pretpostavljene početne udjele u računu ćemo kasnije poopćiti.
Mase pojedinih komponenti unutar početnih otopina su:

$$m_{\mathrm{HF}} = 0,48 m_{48\,\mathrm{HF}} \tag{B.1}$$

$$m_{\mathrm{H_2O(iz\,48\,HF)}} = 0,52 m_{48\,\mathrm{HF}} \tag{B.2}$$

$$m_{\mathrm{ET}} = 0,9384 m_{96\,\mathrm{ET}} \tag{B.3}$$

$$m_{\mathrm{H_2O(iz\,96\,ET)}} = 0,0616 m_{96\,\mathrm{ET}} \tag{B.4}$$

Gdje su m_{HF}, $m_{48\,\mathrm{HF}}$, $m_{\mathrm{H_2O(iz\,48\,HF)}}$, m_{ET}, $m_{96\,\mathrm{ET}}$ i $m_{\mathrm{H_2O(iz\,96\,ET)}}$ masa čistog HF-a, masa početne otopine HF-a, masa vode unutar početne otopine HF-a, masa čistog etanola, masa početne otopine etanola i masa vode unutar početne otopine etanola, slijedom. Želimo određeni maseni udio HF-a:

$$w_{\mathrm{HF}} = \frac{m_{\mathrm{HF}}}{m_{\mathrm{H_2O}} + m_{\mathrm{ET}} + m_{\mathrm{HF}}} \tag{B.5}$$

$$= \frac{m_{\mathrm{HF}}}{m_{\mathrm{H_2O(iz\,48\,HF)}} + m_{\mathrm{H_2O(iz\,96\,ET)}} + m_{\mathrm{H_2O(dodano)}} + m_{\mathrm{ET}} + m_{\mathrm{HF}}} \tag{B.6}$$

$$= \frac{0,48 m_{48\,\mathrm{HF}}}{0,52 m_{48\,\mathrm{HF}} + 0,0616 m_{96\,\mathrm{ET}} + m_{\mathrm{H_2O(dodano)}} + 0,9384 m_{96\,\mathrm{ET}} + 0,48 m_{48\,\mathrm{HF}}} \tag{B.7}$$

Specificiramo neki željeni udio vode u otapalu:

$$w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})} = \frac{m_{\mathrm{H_2O}}}{m_{\mathrm{H_2O}} + m_{\mathrm{ET}}} \tag{B.8}$$

Sređivanjem jednadžbe B.8:

$$m_{\mathrm{ET}} = \frac{1 - w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})}}{w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})}} m_{\mathrm{H_2O}} \tag{B.9}$$

Nadalje uvrštavanjem jednadžbi B.2, B.3 i B.4 u jednadžbu B.9:

$$0,9384 m_{96\,\mathrm{ET}} = \frac{1 - w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})}}{w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})}} (0,52 m_{48\,\mathrm{HF}} + 0,0616 m_{96\,\mathrm{ET}} + m_{\mathrm{H_2O(dodano)}}) \tag{B.10}$$

Sređivanjem jednadžbe B.10 dobivamo:

$$m_{96\,\mathrm{ET}} = \frac{1 - w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})}}{w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})} - 0,0616} (0,52 m_{48\,\mathrm{HF}} + m_{\mathrm{H_2O(dodano)}}) \tag{B.11}$$

Ubacivanjem jednadžbe B.11 u B.7 dobivamo:

$$w_{HF} = \frac{0,48 m_{48\,\mathrm{HF}}}{m_{48\,\mathrm{HF}} + \frac{1 - w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})}}{w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})}} (0,52 m_{48\,\mathrm{HF}} + m_{\mathrm{H_2O(dodano)}}) + m_{\mathrm{H_2O(dodano)}}} \tag{B.12}$$

Sređivanjem i poopćavanjem jednadžbe B.12 dobivamo:

$$m_{x\mathrm{HF}} = \frac{y w_{\mathrm{HF}} m_{\mathrm{H_2O(dodano)}}}{x[w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})} - (1-y)] - [x w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})} - (1-y) + (1-x)] w_{\mathrm{HF}}} \tag{B.13}$$

gdje je x početni udio HF-a (što je prije poopćenja bilo 0.48), a y početni udio etanola (prije poopćenja 0.9384). Poopćeno možemo zapisati i jednadžbu B.11

$$m_{y\mathrm{ET}} = \frac{1 - w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})}}{w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})} - (1-y)} ((1-x) m_{x\mathrm{HF}} + m_{\mathrm{H_2O(dodano)}}) \tag{B.14}$$

Za specijalan slučaj kada ne dodajemo dodatnu vodu ($m_{\mathrm{H_2O(dodano)}} = 0$), jednadžba B.12 se svede na $\frac{0}{0}$. Zbog toga je potrebno ručno izvesti specijalan slučaj:

$$w_{\mathrm{HF}} = \frac{x m_{x\mathrm{HF}}}{m_{x\mathrm{HF}} + m_{y\mathrm{ET}}} \tag{B.15}$$

Sređeno jednadžba B.15 glasi:

$$m_{x\mathrm{HF}} = \frac{w_{\mathrm{HF}}}{x - w_{\mathrm{HF}}} m_{y\mathrm{ET}} \tag{B.16}$$

što je pojednostavljena jednadžba B.12. Udio vode u otapalu u specijalnom slučaju se lako dobije da je:

$$w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})} = \frac{(1-x) + (1-y)\frac{x - w_{\mathrm{HF}}}{w_{\mathrm{HF}}}}{(1-x) + \frac{x - w_{\mathrm{HF}}}{w_{\mathrm{HF}}}} \tag{B.17}$$

Jednadžba B.17 ujedno postavlja i uvjet na minimalan udio vode u konačnoj otopini. Vidimo da on ovisi o početnim udjelima HF-a i etanola, te o željenom konačnom udjelu HF-a. Zadnji dio slagalice koji nedostaje je zakon očuvanja masa, koji u našem slučaju glasi:

$$m_{z\mathrm{HF}} = m_{x\mathrm{HF}} + m_{y\mathrm{ET}} + m_{\mathrm{H_2O(dodano)}} \tag{B.18}$$

gdje je $z = w_{\mathrm{HF}}$ konačni udio HF-a. Zakon kaže da je masa konačne otopine HF-a jednaka zbroju masa njezinih konstituenata: masi početne otopine HF-a, masi početne otopine etanola i masi dodane vode.
U praksi je lakše raditi s volumenima, a ne masama, pa je potrebno samo svaku masu preračunati u njezin volumen pomoću gustoće $m = \rho V$.

Recept za pravljenje željenog eletkrolita je naveden u potpoglavlju Sastav elektrolita.

Osvrnimo se nakratko na recept. Jednadžba 3.8 (ili 3.10) je zakon očuvanja masa zapisan preko volumena. Očita primjedba koja se može javiti je da ne postoji zakon očuvanja volumena, odnosno da zbroj volumena konstituenata ne mora biti jednak konačnom volumenu, zbog intermolekulskih sila između konstituenata u konačnom volumenu. To znači da naš volumen konačne otopine $V_{z\mathrm{HF}}$ treba gledati kao čisto matematički zbroj svojih konstituenata i da će stvarni konačni volumen biti jednak ili nešto manji. To ne predstavlja problem osim u slučajevima kada je potrebna vrlo precizno točno određena količina konačnog volumena. U većini slučajeva je bitan omjer pojedinih konstituenata u konačnom volumenu, a to je egzaktno dobiveno u gornjem računu.
Druga moguća primjedba je specificiranje udjela vode u otapalu, a ne u otopini. Tome se lako doskoči na slijedeći način: zbroj udjela vode i etanola u otapalu mora dati 1

(jer samo voda i etanol čine otapalo)

$$w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})} + w_{\mathrm{ET}(u\,\mathrm{otapalu})} = 1 \tag{B.19}$$

Dok za udjele vode, etanola i HF-a u otopini vrijedi:

$$w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otopini})} + w_{\mathrm{ET}(u\,\mathrm{otopini})} = 1 - w_{\mathrm{HF}} \tag{B.20}$$

Dakle da bi iz udjela vode u otapalu dobili udio vode u otopini samo je potrebno pomožiti udio vode u otapalu s $1 - w_{\mathrm{HF}}$:

$$w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otopini})} = w_{\mathrm{H_2O}(u\,\mathrm{otapalu})}(1 - w_{\mathrm{HF}}) \tag{B.21}$$

Za etanol analogno:

$$w_{\mathrm{ET}(u\,\mathrm{otopini})} = w_{\mathrm{ET}(u\,\mathrm{otapalu})}(1 - w_{\mathrm{HF}}) \tag{B.22}$$

Primjerice ako u otapalu 40%-tne otopine HF-a imamo 60% vode i 40% etanola, to znači da su udjeli vode i etanola u otopini redom 36% i 24%.

Dodatak C Sigurnosna priprema

Fluorovodična kiselina (HF) pripada slabim kiselinama. Koristi se za razne upotrebe u industriji i istraživanju, kao početni materijal ili dodatak u industrijskoj kemiji, rudarstvu, obradi stakla, proizvodnji elektroničkih čipova, u čišćenju i slično. To je prozirna, bezbojna tekućina iritirajućeg mirisa, gustoće slične vodi. Jedna je od najopasnijih kiselina te se treba tretirati drugačije od jakih kiselina kao što su sumporna i klorovodična. Posebno je nezgodna za rukovanje jer se eventualna izloženost ne manifestira odmah, nego se simptomi mogu javiti bilo kad unutar 24 sata (za koncentracije do 50%), kada je već najčešće prekasno spriječiti trajnu štetu po organizam. Razlog tomu leži u sposobnosti kiseline da prodre duboko u tkivo, ne pokazujući početne opekline i napadajući živce koji u tom slučaju ne registriraju i ne javljaju bol. Zbog takve odgođene reakcije organizma, pri rukovanju treba konstantno pratiti gdje se nalazi kiselina, što je od posuđa i pribora bilo u kontaktu i je li negdje zaostala koja

Slika C.1: Zaštitna oprema za rukovanje s fluorovodičnom kiselinom. Plave nitrilne rukavice, crne debele rukavice, manšete i vizir za lice. Nisu prikazani kuta i pregača.

kapljica, a svaki kontakt s kiselinom treba odmah medicinski zbrinuti, bez obzira je li se javila bol ili ne. Opekline na koži su vrlo bolne (kad se bol javi) i sporo zarastaju, a moguće je i sistemsko trovanje fluorom te dekalcifikacija kostiju. Zbog svoje vrlo male veličine, molekula HF-a brzo i s lakoćom prolazi kožu i masno tkivo, a u trenutku kada dođe u krvotok postaje otrov. Izloženost kože koncentracijama HF-a višim od 50% odmah uzrokuje ozbiljno i bolno razaranje tkiva. Zabilježeni su i smrtni slučajevi zbog opeklina koje su zahvatile vrlo malu površinu kože kao što je 2.5% od ukupne površine. Izloženost očiju HF-u uzrokuje trajno oštećenje ili sljepoću.

Inhaliranje para HF-a može uzrokovati ozbiljno oštećenje pluća. Odgođene reakcije koje ne moraju biti registrirane do nekoliko sati nakon izlaganja mogu dovesti do fatalnog plućnog edema (nakupljanje tekućine u plućima).

Dugotrajno kronično izlaganje HF-u može uzrokovati fluorozu, sindrom viška fluora u organizmu popraćen gubitkom tjelesne mase, krhkim kostima, anemijom i općenito narušenim zdravljem.

Rukovanje HF-om treba obavljati unutar digestora sa spuštenim prozorom da bi se minimiziralo udisanje para. Lice je potrebno adekvatno zaštititi plastičnim vizirom, nositi kutu i zaštitnu pregaču. Ruke se zaštićuje prvo jednim ili dvama parima nitrilnh medicinskih rukavica, preko čega idu duže debele rukavice. Naposlijetku se obuku manšete koje štite zapešća i podlaktice (slika C.1). Nužno je nositi duge hlače i zatvorenu obuću [45].

Literatura

[1] Dal Negro, L.; Cazzanelli, M.; Gaburro, Z.; Bettotti, P.; Pavesi, L. Stimulated emission in silicon nanocrystals. // NATO Science Series: Towards the First Silicon Laser / Springer, 2003. str 145-164.

[2] Pavesi, L. Will silicon be the photonic material od the third millenium? // J. Phys.: Condensed Matter. Vol 15, (2003), str. R1169-R1196.

[3] Intel Puts the Brakes on Moore's Law, (23.03.2016.), *MIT Technology Review*, `https://www.technologyreview.com/s/601102/intel-puts-the-brakes-on-moores-law/`, 24.04.2017.

[4] Theiss, W. Optical properties of porous silicon. // Surface Science Reports. Vol. 29, (1997), str. 91-192.

[5] Sa'ar, A. Photoluminescence from silicon nanostructures: The mutual role of quantum confinement and surface chemistry. // Journal of Nanophotonics. Vol. 3, (2009), str. 1-42.

[6] Ristić, D. Depozicija i karakterizacija nanokristalnog silicija. Doktorski rad. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 2010.

[7] Collins, R. T.; Fauchet, P. M.; Tischler, M. A. Porous silicon: from luminescence to LEDs. // Phys. Today. Vol. 50. (1997), str. 24-31.

[8] Foll, H.; Christophersen, M.; Carstensen, J.; Hasse, G. Formation and application od porous silicon . // Materials Science and Engineering. Vol. R 280, (2002), str. 1-49.

[9] Ledoux, G.; Gong, J.; Huisken, F.; Guillois, O.; Reynaud, C. Photoluminescence of size-eparated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement. // Appl. Phys. Lett. Vol. 80, (2002), str. 4834-4836.

[10] Honea, E. C.; Ogura, A.; Murray, C. A.; Raghavachari, K.; Sprenger, W. O.; Jarrold, M. F.; Brown, W. L. Raman spectra of size-selected silicon clusters and comparison with calculated structures. // Nature. Vol. 366, (1993), str 42-44.

[11] Allan, G.; Delerue, C.; Lannoo, M. Theory of optical properties od polysilanes: Comparison with porous silicon. // Physical Review B. Vol. 48, (1993), str. 7951-7959.

[12] Quantum Dots, *Sigma-Aldrich*, `http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html`, 25.04.2017.

[13] Canham, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. // Appl. Phys. Lett. Vol. 57, (1990), str. 1046-1048.

[14] Lehmann, V.; Gosele, U.; Porous silicon formation: A quantum wire effect. // Appl. Phys: Lett. Vol. 58, (1991), str. 856-858.

[15] Proot, J. P.; Delerue, C.; Allan, G. Electronic structure and optical properties of silicon crystallites: Application to porous silicon. // Appl. Phys. Lett. Vol. 61, (1992), str. 1948-1950.

[16] Koch, F.; Petrova-Koch, V.; Muschik, T. The luminescence of porous Si: the case for the surface state mechanism. // Jour. of Luminescence. Vol. 57, (1993), str. 271-281.

[17] Prokes, S. M. Light emission in thermally oxidized porous silicon: Evidence for oxide related luminescence. // Appl. Phys. Lett. Vol. 62, (1993), str. 3244-3246.

[18] Brandt, M. S.; Fuchs, H. D.; Stutzmann, M.; Weber, J.; Cardona, M. Origin of visible luminescence from ”porous silicon”: a new interpretation. // Solid State Comm. Vol. 81, (1992), str. 307-312.

[19] Cullis, A. G.; Canham, L. T.; Calcott, P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon. // J. Appl. Phys. Vol. 82, (1997), str. 909-965.

[20] Sailor, M. J. Porous Silicon in Practice. Weinheim: Wiley - VCH, 2012.

[21] Lehmann, V. Electrochemistry of Silicon. Weinheim: Wiley - VCH, 2002.

[22] Ge, D. H.; Wang, M. C.; Liu, W. J.; Qin, S.; Yan,P. L.; Jiao, J. W. Formation of macro-meso-microporous multilayer structures. // Electrochimica Acta. Vol. 88, (2013), str. 141-146.

[23] Zhang, X. G. Morphology and Formation Mechanisms of Porous Silicon. // Jour. Electrochem. Soc. Vol. 151, (2004), str. C69-C80.

[24] Fauchet, P. M.; Campbell, I. H. Raman spectroscopy of low-dimensional semiconductors. // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. Vol. 14, (1988), str S79-S101.

[25] Richter, H.; Wang, Z. P.; Ley, L. The one phonon spectrum in microcrystalline silicon. // Solid State Comm. Vol. 39, (1981), str. 625-629.

[26] Frey, S. Novel formation regimes and mechanisms for macropores and porous anodic oxides in silicon. Doktorski rad. Kiel: Technischen Fakultat der Christian-Albrechts-Universitat, 2005.

[27] Zhang, X. G.; Collins, S. D.; Smith, R. L. Porous Silicon Formation and Electropolishing of Silicon by Anodic Polarization in HF Solution. // Journal of The Electrochemical Society Vol. 136, (1989), str. 1561-1565.

[28] Bisi, O.; Osscini, S.; Pavesi, L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. // Surface Science Reports. Vol. 38, (2000), str. 1-126.

[29] Yaseen, Z. A.; Yiseen, G. A. Morphology of Porous Silicon Nanostructures in p-type Silicon Based on Novel Comparison between Two Electrochemical Cells Design. // Int. J. Electrochem. Sci. Vol 11, (2016), str. 2473-2485.

[30] Kosović, M. Nanostrukturna svojstva visoko luminiscentnoga poroznoga silicija. Doktorski rad. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 2015.

[31] International organisation of legal metrology. International alcoholometric tables. // Fourth International Conference of Legal Metrology - October 1972. / English Translation by BIML. Paris, 1973.

[32] Swartzendruber, L. J. Correction factor tables for four-point probe resistivity measurements on thin, circular semiconductor samples. // National bureau of standards Vol. 199 (1964)

[33] Smith, E.; Dent, G. Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach. Wiley, 2005.

[34] Raman, C. V. A new radiation. // Indian J. Phys. Vol. 2, (1928), str. 387-398.

[35] American chemical society; Indian association for the cultivation of science. The Raman effect. Calcutta, 1998.

[36] Sole, J. G.; Bausa, L. E.; Jaque, D. An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Wiley, 2005.

[37] Scanning electron microscope, (30.05.2017.), *Wikipedia*, `https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope`, 06.07.2017.

[38] Angelopoulos, E. A.; Ferwana, S.; Zimmermann, M.; Penteker, E.; Burghartz, J. N. Porous Silicon for Micro- and Optoelectronic Applications: Fabrication Technology and Post-Processing Steps. / Institut fur Mikroelektronik Stuttgart, 2008.

[39] Zhang, X. G. Electrochemistry of silicon and its oxide. Kluwer academic publishers, 2001.

[40] Xia, H.; He, Y. L.; Wang, L. C.; Zhang, W.; Liu, X. N.; Zhang, X. K.; Feng, D.; Jackson, H. E. Phonon mode study of Si nanocrystals using micro-Raman spectroscopy. // Journal of Applied Physics. Vol. 78, (1995), str. 6705-6708.

[41] Ristić, D.; Ivanda, M.; Furić, K. Application of the phonon confinement model on the optical phonon mode of silicon nanoparticles. // Journal of Molecular Structure. Vol. 924-926, (2009), str. 291-293

[42] Mirji, S. A. Adsorption of octadecyltrichlorosilane on $\mathrm{Si}(100)/\mathrm{SiO_2}$ and SBA-15. // Colloids and Surfaces A: Physiocochem. Eng. Aspects Vol. 289, (2006), str. 133-140

[43] Wolkin, M. V.; Jorne, J.; Fauchet, P. M.; Allan, G.; Delerue, C. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role od Oxygen. // Phys. Rev. Lett. Vol. 82, (1999), str. 197-200.

[44] Heitmann, J.; Muller, F.; Zacharias, M.; Gosele, U. Silicon Nanocrytals: Size Matters. // Adv. Mater. Vol. 17, (2005), str. 795-803.

[45] Material Safety Data Sheet HYDROFLUORIC ACID, (09.2011.), *Wisconsin center for applied microelectronics*, http://wcam.engr.wisc.edu/Public/Safety/MSDS/Hydrofluoric%20acid,%2049%25.pdf, 06.07.2017.