

# Elektrokemijsko jetkanje silicija na izolatoru

---

**Balarin, Maja**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2011**

*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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:587903>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-18**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Maja Balarin

# **ELEKTROKEMIJSKO JETKANJE SILICIJA NA IZOLATORU**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2011.



University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF PHYSICS

Maja Balarin

# **ELECTROCHEMICAL ETCHING OF SILICON ON INSULATOR**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2011.



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Maja Balarin

# **ELEKTROKEMIJSKO JETKANJE SILICIJA NA IZOLATORU**

DOKTORSKI RAD

Mentor:  
dr. sc. Mile Ivanda

Zagreb, 2011.



University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF PHYSICS

Maja Balarin

# **ELECTROCHEMICAL ETCHING OF SILICON ON INSULATOR**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:  
Mile Ivanda, PhD

Zagreb, 2011.

Mom tati kojeg ovaj rad čini silno ponosnim  
i mojoj mami koja bi bila jako vesela

*Ovaj rad izrađen ja na Zavodu za fiziku i biofiziku Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i u Laboratoriju za molekulsku fiziku Instituta Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Mile Ivande.*

*Prije svega moram odati priznanje i zahvaliti se svojem mentoru dr. sc. Mili Ivandi koji me vrlo stručno i smireno vodio kroz sve faze izrade ovog doktorata. Nepochjenjivi su bili njegovi savjeti pri eksperimentalnoj izradi rada kao i plodonosne diskusije pri interpretaciji dobivenih rezultata. Pored toga me stalno hrabrio i poticao da ustrajem do kraja kada sam ja već gubila i snagu i volju, na čemu sam mu izuzetno zahvalna.*

*Svojem šefu, doc. dr. sc. Ozrenu Gamulinu zahvaljujem što me oslobodio svih nastavnih obaveza dok sam pisala ovu disertaciju, što je aktivno sudjelovao u svim eksperimentalnim fazama doktorata te korisnim savjetima doprinosa konačnom uobličavanju rada. Doc. dr. sc. Sanji Dolanski Babić zahvaljujem na nesebičnom prijateljstvu i bespogovornom preuzimanju moje nastave te svekolikoj drugoj pomoći. Mladim kolegama sa Zavoda Marinu Kosoviću, prof. i Kristini Serec, prof., zahvaljujem što su mi pomagali u eksperimentalnom i tehničkom dijelu izrade ovog doktorata i što su trpjeli moju odsutnost i nervozu. Prof. dr. sc. Jasminki Brnjas Kraljević i prof. dr. sc. Dubravki Krilov zahvaljujem na višegodišnjoj podršci i poticanju.*

*Mojim prijateljicama: prof. dr. sc. Jasni Lovrić zahvaljujem što mi je stavila na raspolaganje digester sa svog Zavoda i uskakala svaki put kad bih zapela s kemijom, Jasminki Senčar zahvaljujem što mi je otkrila blagodatni programa za unos referenci te mi na taj način olakšala i ubrzala pisanje, dipl. inž. Planinki Pećina zahvaljujem na logističkoj pomoći u komunikaciji s PMF-om i na besprijekorno pročišćenoj zadnjoj verziji teksta.*

*Kolegama iz Laboratorija za molekulsku fiziku, dr. sc. Davoru Ristiću, dipl. inž. Lari Mikac i dipl. inž. Vedranu Đereku zahvaljujem na pomoći pri snimanju Ramanovih spektara i pripremi uzoraka, a kolegama iz Zavoda za kemiju materijala, dr. sc. Miri Ristić i dipl. inž. Marijanu Marciušu zahvaljujem na pomoći pri snimanju SEM slika.*

*Želim se zahvaliti i kemijskim tehničarkama Ani Čačić i Mariji Horvatiček koje su vrlo spretno rukovale fluorovodičnom kiselinom prema čemu ja imam izuzetan respekt.*

*Ne mogu ne spomenuti i svog brata Feliča, koji je kroz sve ovo već prošao pa je znao u pravo vrijeme reći prave riječi i dati prave savjete.*

*Kada bih pojedinačno nabrajala svu rodbinu i prijatelje, koji su me svih proteklih mjeseci trpjeli, hrabрили i poticali da ustrajem, te sve ostale koji su na bilo koji način pridonijeli da ovaj doktorat ugleda svjetlo dana trebalo bi mi još dosta prostora pa ću zato svima reći jedno veliko HVALA.*

## Sažetak

Cilj istraživanja u okviru ove disertacije je utvrditi strukturalna, optička i kemijska svojstva nove vrste poroznog silicija izrađenog na pločicama s različito dopiranim epitaksijalnim slojem kao i na pločicama silicija na izolatoru. U tu svrhu izrađene su dvije komore za jetkanje te je napravljen eksperimentalni postav koji omogućava jetkanje pločica različitih dimenzija s istosmjernom i izmjeničnom strujom. Variranjem koncentracije etanolne otopine fluorovodične kiseline, gustoće struje jetkanja i vremena jetkanja dobile su se porozne strukture različitih morfologija i različitih optičkih svojstava. Uzorci su analizirani Ramanovom spektroskopijom, infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom, fotoluminiscentnom spektroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom.

Jetkanjem monokristalnog silicija n-tipa u području jakih struja dobiven je fraktalni oblik površine velike efektivne površine po jedinici volumena, što može biti interesantno za primjene u biomedicini. Kod jetkanje epitaksijalnog n-tipa silicija različitih debljina od 5 i 20  $\mu\text{m}$  na površini slojeva formiraju se veće pore dislokacijskog tipa koje vrše ulogu ulaznih kanal za  $\text{F}^-$  ione u sloj. Kod produženih vremena jetkanja dolazi do kompletnog odvajanja epitaksijalnog sloja te se tako dobivaju dvije dramatično različite porozne strukture u epitaksijalnom sloju i supstratu. Ovaj postupak je ujedno i nova metoda za izradu samostojećeg sloja makroporoznog silicija koji se može koristiti u budućim istraživanjima razvoja biosenzora i termoelektričnih uređaja. Kod jetkanja supstrata n-tipa debljine 280  $\mu\text{m}$  dobivaju se slojevi poroznog silicija s nano porama. Ovakvi filmovi pokazuju intenzivnu fotoluminescenciju. Najveća pažnja je posvećena jetkanju monokristalnog silicija p-tipa na izolatoru što predstavlja i znanstveni i tehnološki izazov zbog prirode samih proces jetkanja kao i zbog moguće primjene takvog silicija u razvoju novih senzora. Kod jetkanja istosmjernom strujom nastaju duboke pore većih dimenzija, a kod jetkanja izmjeničnom strujom nastaju vlaknaste strukture i otoci koji pokazuju jaku fotoluminescenciju. Stajanjem na zraku ove strukture jako oksidiraju što dodatno ukazuje na njihovu nanometarsku poroznost. Izmjereni intenzitet fotoluminescencije kod uzoraka silicija na izolatoru izuzetno je visok, te je u odnosu na sve uzorke predstavljene u okviru ove disertacije intenzivniji za faktor 100 i više puta.

Na temelju istraženih svojstava različitih tipova proizvedenog poroznog silicija u budućim istraživanjima odredila bi se optimalna svojstva za razvoj biosenzora, termoelektričnih uređaja i podloga za površinski pojačano Ramanovo raspršenje (tzv. SERS).



## Abstract

Nanostructured porous silicon (PS) is a novel material with distinguished structural, electrical and optical properties used in modern high technology devices, such as biological and chemical sensors, drug delivery systems, thermoelectric devices, etc. The aim of this study was to determine structural, optical and chemical properties of a novel type of porous silicon prepared on different silicon epitaxial wafers, as well as on silicon on insulator wafers.

In the theoretical part of the dissertation the description of structural and optical properties of silicon is given. The electronic structure of crystalline silicon was described and the characteristics of the electronic structure which determine its optical properties were explained. The photon-electron interaction was described and the ways of photon emission and absorption were explained. The problem of enhancing the photon emission was also discussed, namely how to get photoluminescence from silicon, since it is an indirect semiconductor and accordingly very inefficient emitter.

The third chapter gives a historical overview of the discovery of porous silicon and an overview of the previous research. The mechanisms of porous silicon formation were described together with the brief overview of silicon electrochemistry. The most important models for porous silicon formation and pore propagation were illustrated, with the special emphasis on the quantum confinement model. In this chapter the chemical and physical properties of porous silicon were specified, together with the experimental techniques used for the determination of them. The effect of different parameters, such as current density, concentration of hydrofluoric acid (HF) solution and etching duration on pore formation was described too. Chemical properties of porous silicon were discussed in terms of infrared spectra where assignment of all vibrational bands was given. As far as physical properties are concerned, special emphasis was given to photoluminescence. The mechanisms that influence its efficiency and the models that describe its origin were given. The model of quantum confinement, as the most accepted model for the explanation of the origin of photoluminescence, was given special emphasis. Raman spectra of porous silicon were described too, together with the model of nanocrystal dimension calculation derived from Raman spectra.

In the experimental part of this work two etching chambers were manufactured and the experimental set up was established which enabled etching of different size wafers with direct and alternating current. The method for porous silicon production from epitaxial wafers, polycrystalline wafers and silicon on insulator wafers was established. Porous structures with

different morphology and optical properties were obtained by varying the concentration of HF ethanol solution, current density and etching duration. In this chapter the experimental procedures for structural and chemical investigations of produced PS were described. Structural properties were investigated by Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). Chemical properties were investigated by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), while photoluminescence was investigated by excitation in visible and infrared region.

Several ways of porous silicon production were investigated: a) etching of n-type monocrystal silicon in high current regime; b) etching of n-type epitaxial silicon with 5 and 20  $\mu\text{m}$  thick epitaxial layer; c) etching of 280  $\mu\text{m}$  thick n-type silicon substrate on an epitaxial layer; d) etching of 40 and 460  $\mu\text{m}$  thick p-type monocrystal silicon on insulator.

In the first case, n-type monocrystal silicon was etched under the illumination from 250 W halogen lamp with currents which were over the critical electro polishing current. Although Raman spectroscopy of these samples confirmed the formation of nanometer structures, observed photoluminescence is of low intensity. This finding indicates that in these structures, some other centers which may cause the nonradiative recombination of excited electrons are generated. Observed fractal surface appearance and expected high specific surface area makes these systems interesting for the application in biomedicine where the porous silicon is used as an inert smart drug carrier.

Interesting results were obtained when etching n-type epitaxial silicon with different thicknesses (5 and 20  $\mu\text{m}$ ) of an epitaxial layer. In the process of etching larger pores of dislocation type were formed on the surface of these layers. They serve as entrance channels for  $\text{F}^-$  etching ions into the layer. So, under still smooth surface a branching network of interconnected micrometer size channels were formed. With prolonged etching the epitaxial layer was completely detached from the substrate and hence two dramatically different porous structures were obtained – thin epitaxial layer with micro-sized pores (macroporous silicon) and etched black layer in the substrate with nanometer size pores (mezzoporous silicon) which has very low reflectivity, so it is called black silicon. The size of pores was regulated by changing the etching parameters and hence the physical and chemical properties of the PS were changed too. This procedure is a novel method for macro porous free standing silicon production which can be used in further investigations and for development of biosensors and thermoelectric devices.

The porous silicon with nano pores was obtained when etching 280  $\mu\text{m}$  thick n-type silicon substrate. The dimension of pores was controlled by the concentration of HF acid solution. At the lowest HF concentration the pores with the highest diameter ( $\sim 40$  nm) were obtained, having the lowest dimension of silicon structures between them, and hence, the most pronounced effects of quantum confinement. These films show intensive photoluminescence which can be interpreted, according to obtained results, as originating from two mechanisms: radiative recombination of free charge carriers on the inner surface of the pores (defect of Si=O type..), and by recombination of electrons and holes, excitones, inside the silicon network between pores.

Special attention was dedicated to the etching of p-type silicon on insulator, which is both scientific and technological challenge due to the nature of etching process itself, as well as due to the possible application of that type of silicon in development of new sensors. The processes of interaction of detected molecules would in that way take place in the thin layer, and the signal, which is controlled electrically, corresponds only to a porous layer. In the other words, the existence of an oxide layer between the active layer and the substrate eliminates the contribution of substrate to a signal.

When etching with direct current the deep and wide pores were formed whose dimension depends only on the etching current. When etching with alternating current the surface exhibits beam-like and island-like structures which show extremely intensive photoluminescence. By aging in the air these structures become highly oxidized which additionally points to their nanometer porosity. Measured intensities of photoluminescence in the porous silicon on insulator is more than hundred times higher than in any other sample presented in this work.

Based on the investigated properties of different types of produced porous silicon, the optimal properties for the development of biosensors, thermoelectric devices and SERS bases will be determined in the further research.

## Ključne riječi

Porozni silicij, porozni silicij na izolatoru, porozni epitaksijalni i polikristalni silicij, Ramanova spektroskopija, infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), FT-Raman spektroskopija, pretražna elektronska mikroskopija (SEM).

# Sadržaj

<u>1. Uvod</u>	<u>1</u>
<u>2. Strukturna svojstva silicija</u>	<u>4</u>
2.1. <u>Elektronska struktura silicija</u>	<u>5</u>
2.2. <u>Fononi u poluvodiču</u>	<u>8</u>
2.3. <u>Interakcija fotona i elektrona</u>	<u>10</u>
<u>3. Porozni silicij</u>	<u>18</u>
3.1. <u>Povijesni pregled</u>	<u>18</u>
3.2. <u>Nastanak poroznog silicija elektrokemijskim jetkanjem</u>	<u>19</u>
3.2.1. <u>Što se dešava na granici silicija i elektrolita</u>	<u>21</u>
3.2.2. <u>Reakcija otapanja</u>	<u>24</u>
3.3. <u>Nastajanje i širenje pora</u>	<u>24</u>
3.3.1. <u>Model osiromašenog sloja</u>	<u>25</u>
3.3.2. <u>Model difuzije naboja</u>	<u>26</u>
3.3.3. <u>Model kvantnog zatočenja</u>	<u>27</u>
3.3.4. <u>Model dinamičkog stresa</u>	<u>29</u>
3.3.5. <u>Model naglog rasta struje</u>	<u>30</u>
3.4. <u>Djelovanje različitih fizikalnih parametara</u>	<u>32</u>
3.5. <u>Kemijska svojstva poroznog silicija</u>	<u>35</u>
3.6. <u>Strukturna svojstva poroznog silicija</u>	<u>38</u>
3.6.1. <u>Fenomenološki model zatočenja</u>	<u>41</u>
3.7. <u>Fizikalna svojstva poroznog silicija</u>	<u>44</u>
3.7.1. <u>Luminiscentna svojstva</u>	<u>45</u>
3.7.2. <u>Modeli fotoluminiscencije</u>	<u>48</u>
3.7.2.1. <u>Model kvantnog zatočenja</u>	<u>49</u>
3.7.2.2. <u>Modeli vezani za kemijske vrste na površini</u>	<u>50</u>
<u>4. Materijali i metode</u>	<u>54</u>
4.1. <u>Eksperimentalni postav uređaja za jetkanje</u>	<u>54</u>
4.2. <u>Metode</u>	<u>58</u>
4.2.1. <u>Određivanje strujno-naponskih karakteristika</u>	<u>58</u>
4.2.2. <u>Analiza površine</u>	<u>59</u>
4.2.2.1. <u>Pretražna elektronska mikroskopija</u>	<u>60</u>
4.2.2.2. <u>Ramanova spektroskopija</u>	<u>62</u>

4.2.2.3. <u>Infracrvena spektroskopija</u>	64
<u>5. Rezultati i diskusija</u>	68
5.1. <u>Jetkanje monokristalnog silicija n-tipa u području jakih struja</u>	68
5.2. <u>Jetkanje epitaksijalnog sloja silicija n-tipa</u>	77
5.2.1 <u>Jetkanje epitaksijalnih slojeva n-tipa debljine 20 <math>\mu\text{m}</math></u>	78
5.2.2 <u>Jetkanje epitaksijalnih slojeva n-tipa silicija debljine 5 <math>\mu\text{m}</math></u>	82
5.2.3. <u>Jetkanje epitaksijalnog sloja n-tipa debljina 5 i 20 <math>\mu\text{m}</math> na monokristalu silicija s produljenim vremenima jetkanja – formiranje samostojećeg poroznog sloja</u>	90
5.2.4. <u>Jetkanje supstrata n-tipa debljine 280 <math>\mu\text{m}</math> na epitaksijalnom sloju silicija</u>	101
5.3. <u>Jetkanje tankog sloja polikristalnog silicija na izolatoru</u>	107
5.4. <u>Jetkanje p-tipa monokristalnog silicija na izolatoru</u>	108
5.4.1. <u>Jetkanje monokristalnog silicija p-tipa debljine 460 <math>\mu\text{m}</math> na izolatoru</u>	109
5.4.2. <u>Jetkanje monokristalnog silicija p-tipa debljine 40 <math>\mu\text{m}</math> na izolatoru</u>	115
5.4.3. <u>Uzorci jetkani 10 minuta sa strane aktivnog sloja</u>	120
<u>6. Zaključak</u>	126
<u>7. Popis literature</u>	129
<u>8. Životopis i popis radova</u>	135

# 1. UVOD

Porozni silicij (PS) je materijal koji se sastoji od niza isprepletenih mikro i nanostrukturnih pora i zidova kristalnog silicija. Morfološki može biti jako različit, od spužvaste strukture pa do niza pravilno raspoređenih kanala i stupova. Prvi put je proizveden prije 55 godina, ali njegovo značajnije istraživanje započinje tek početkom devedesetih godina prošlog stoljeća kada je otkrivena intenzivna fotoluminiscencija u vidljivom dijelu spektra na sobnoj temperaturi [1]. Ovo otkriće posebno je zanimljivo iz tri razloga. Prvo, porozni silicij ima silicijevu (Si) kristalnu strukturu, a poznato je da je monokristalni silicij jako neefikasan emiter svjetlosti. Drugo, nanostrukture koje emitiraju svjetlost mogu se napraviti za par minuta u „kantici“ bez potrebe za skupim litografskim ili epitaksijalnim tehnikama. Treće, silicij je tehnološki najvažniji materijal koji dominira mikroelektronikom pa bi silicijevi uređaji koji emitiraju svjetlost mogli rezultirati novom generacijom silicijevih čipova i tako proširiti uporabu silicijeve tehnologije s mikroelektronike na optoelektroniku [2]. Danas se digitalna obrada podataka obavlja silicijevom elektronikom, međutim ogromne se količine podataka prenose optičkim putem. Za optoelektroničke uređaje, odnosno za uređaje koji generiraju i detektiraju fotone, do sada su se uglavnom koristili III – V poluvodički materijali, dok se silicij upotrebljavao za različite detektore, sklopove s prijenosom naboja (CCD) i solarne ćelije. Otkrićem fotoluminiscencije razvija se mogućnost uporabe silicija u optoelektroničkim uređajima, npr. za diode koje emitiraju svjetlost (LED), lasere, senzore, optička vlakna, a mogao bi i riješiti postojeće probleme informacijske tehnologije vezane za optičku komunikaciju između matičnih ploča i čipova [3]. Mnoga fizikalna svojstva poroznog silicija, kao što su kapacitet, električna otpornost, optička reflektivnost, fotoluminiscencija, koriste se već pri izradi senzora. Najraširenije su optičke metode koje se koriste kod detekcije toksičnih para, hlapljivih organskih spojeva, policikličkih ugljikovodika, eksploziva, DNK i proteina u koncentracijama od nekoliko  $\mu\text{g/L}$  [4]. Kako istraživanja optičkih svojstava još nisu dovela do masovnije proizvodnje ovakvih uređaja, u novije vrijeme istraživanja se okreću i prema primjeni drugih zanimljivih svojstava poroznog silicija kao što su velika efektivna površina (nekoliko stotina kvadratnih metara po kubičnom centimetru), dobra termička svojstva itd. Isto tako istražuje se mogućnost korištenja poroznog silicija u medicini kao okvir za rast kostiju, podloge za rast kulture stanica, za stanične mikrofiziometre itd. Zbog svoje biokompatibilnosti, netoksičnosti te biorazgradivosti može se koristiti i kao nosač lijekova.

Osnovna prednost poroznog silicija je laka i jeftina izrada te mogućnost kontrole svojstava prilagođavanjem određenih parametara jetkanja. Najčešće se proizvodi elektrokemijskim jetkanjem u razrijeđenoj fluorovodičnoj kiselini (HF). Izborom odgovarajuće koncentracije fluorovodične kiseline, duljine jetkanja i gustoće struje jetkanja, mogu se dobiti porozni slojevi različite debljine s porama od veličine nanometara do nekoliko mikrometara, s poroznošću od 20 – 80 % i efektivnom površinom 100 – 600 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>.

Silicij na izolatoru (engl. *silicon on insulator* – *SOI*) se sastoji od tankog monokristalnog silicijskog sloja odijeljenog izolatorskim slojem, npr. silicijevim dioksidom SiO<sub>2</sub>, od podloge koja može, ali i ne mora biti napravljena od silicija. Silicijev dioksid (SiO<sub>2</sub>) stvara izolaciju između aktivnog silicijskog sloja i pločice nosača, odnosno podloge. Obično se proizvodi SIMOX tehnikom (engl. *separation by implanted oxygen*). Ioni kisika su implantirani u silicijevu pločicu gdje u interakciji sa Si formiraju sloj SiO<sub>2</sub>. Nakon aniliranja na visokoj temperaturi sloj unutrašnjeg (zakopanog) oksida (engl. *buried oxide* - *BOX*) može djelovati kao vrlo efikasan izolator [5]. Aktivni sloj silicija na izolatoru je obično od 20 nm – 100 μm deo, a SiO<sub>2</sub> sloj između 80 nm – 3 μm. Prednosti uporabe silicija na izolatoru su povećana brzina mikročipova (do 30 % brži), smanjena potrošnja energije (50% uštede), poboljšana temperaturna tolerancija (tolerira temperature do 350 °C). Zbog svojih dobrih svojstava koristi se za izradu mikroprocesora u računalima, a posebno u prijenosnim računalima, mobitelima i drugim prenosivim uređajima. Postao je i materijal od izbora za izradu mikro-elektro-mehaničkih sistema (MEMS) te za proizvodnju svjetlovoda.

Niz dobrih svojstava koje posjeduje silicij na izolatoru potaknuo je istraživanje i njegovih optičkih svojstva. Wellner i suradnici [6] proizveli su silicijeve nanostožce na pločicama silicija na izolatoru koji su pokazali fotoluminiscenciju. Valna duljina spektra fotoluminiscencije bila je između 650 – 730 nm, a pripisali su je kombinaciji efekata kvantnog zatočenja i doprinosima od stanja na Si/SiO<sub>2</sub> granici. Givant i suradnici [7] predložili su tehniku za proizvodnju lateralno anodiziranog poroznog silicija i primijenili su je za jetkanje silicija na izolatoru. Tako su proizveli optički zatočene strukture SiO<sub>2</sub>/PS/SiO<sub>2</sub> koje su tvorile svjetlovođe zanemarivih gubitaka. Breese i suradnici [8] pokazali su mogućnost dobivanja poroznih struktura na pločicama silicija na izolatoru elektrokemijskom anodizacijom s izmjeničnom strujom.

Cilj ovog istraživanja je utvrditi strukturna, optička i kemijska svojstva novog tipa poroznog silicija izrađenog na pločicama s različito dopiranim epitaksijalnim slojem i na pločicama silicija na izolatoru. Zbog različito dopiranih slojeva kod epitaksijalnih pločica te zbog izolatorskog sloja kod SOI pločica, postiglo se odvajanje poroznih slojeva točno

određene debljine. Odvojeni epitaksijalni sloj pokazao je pore različite strukture na gornjoj i donjoj strani sloja te na gornjoj strani supstrata. Svaka od tih strana imala je različita optička i kemijska svojstva koja mogu biti zanimljiva za različite primjene. Mijenjanjem parametara jetkanja regulirala se veličina pora, a s time i njihova fizikalna i kemijska svojstva. Istražena svojstva proizvedenog poroznog silicija omogućila bi u budućim istraživanjima razvoj biosenzora i termoelektričnih uređaja.

Doktorska disertacija organizirana je na slijedeći način:

Drugo poglavlje započinje s opisom strukturnih svojstva silicija, odnosno opisom elektronske strukture silicija i objašnjenjem mehanizama koji utječu na optička svojstva kristalnog silicija. Opisani su načini apsorpcije i emisije fotona te načini kako poboljšati emisiju fotona odnosno fotoluminiscenciju.

U trećem poglavlju opisan je porozni silicij s različitim aspektima. Dan je povijesni pregled otkrića i dosadašnjeg istraživanja. Potom je predložen način formiranja poroznog silicija te su ukratko opisani najvažniji modeli koji povezuju utjecaj različitih parametara na mehanizam formiranja i širenja pora te na krajnju morfologiju. Opisana su i kemijska i fizikalna svojstva poroznog silicija te eksperimentalne metode istraživanja pojedinih svojstava. Kemijska svojstva su istraživana infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR*), opisani su infracrveni spektri i dane asignacije pojedinih vibracijskih vrpca. Od fizikalnih svojstava u ovom radu istraživana je fotoluminiscencija pa su u ovom poglavlju opisani mehanizmi koji utječu na njenu efikasnost te dani modeli koji objašnjavaju njenu pojavu. Naročita pažnja posvećena je modelu kvantnog zatočenja koji je i najprihvaćeniji model za objašnjenje nastanka fotoluminiscencije.

Četvrto poglavlje opisuje materijale i metode korištene u istraživanju. Opisani su tipovi silicijevih pločica na kojima su proizvedeni slojevi poroznog silicija, opisane su komore za jetkanje, način dobivanja različitih struktura variranjem vremena jetkanja i koncentracije HF, te metode karakterizacije uzoraka. Strukturna svojstva istraživana su Ramanovom spektroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom (engl. *Scanning electron microscopy - SEM*). Opisani su eksperimentalni uređaji za istraživanje strukturnih i kemijskih svojstava. Opisane su metode analize Ramanovih spektara, npr. izračun dimenzije silicijevih nanostrukture te su dobiveni rezultati analizirani u okviru nekoliko različitih modela.

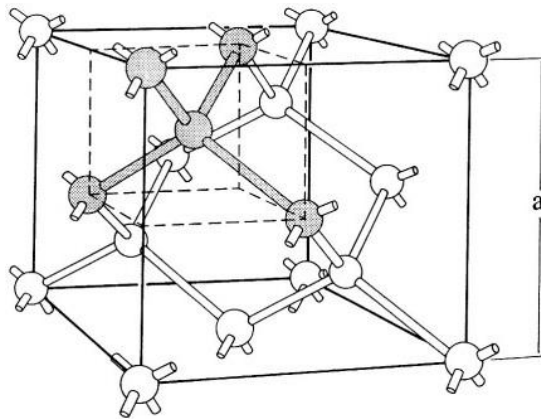
Peto poglavlje daje cjelokupan opis i analizu rezultata, a na kraju su dani zaključci istraživanja.



## 2. STRUKTURNA SVOJSTVA SILICIJA

Silicij (Si) je sveopće priznat kao najznačajniji materijal dvadesetog stoljeća. On je drugi najučestaliji element Zemljine kore, čineći gotovo 28% njezine mase. U prirodi se nikada ne javlja kao slobodan, već uglavnom u mineralima ili kao gotovo čisti silicijev dioksid u različitim kristalnim formama (kvarc, kalcedon, opal) ili u okviru silikata (različiti minerali koji sadrže silicij, kisik i neki od metala). Ovi minerali javljaju se u glini, pijesku i različitim tipovima stijena kao što su granit i pješčanik [9].

Kemijski gledano, silicij tvori četiri kovalentne veze u tetragonalnoj koordinaciji, a tipično kristalizira u dijamantnoj strukturi.



Slika 2.1. Silicijeva kristalna rešetka, dijamantnog tipa, karakterizirana s četiri kovalentno vezana atoma. Konstanta rešetke je  $a = 0,543 \text{ nm}$ , a najbliži susjedi su udaljeni za  $\sqrt{3}a/4$  jedinica. Od 18 atoma prikazanih na slici samo 8 pripadaju volumenu  $a^3$ , što čini da je atomska gustoća  $8/a^3$  odnosno  $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  (preuzeto iz [10]).

Silicij je najzastupljeniji materijal u poluvodičkoj industriji. Nekoliko je osnovnih razloga zašto je to tako. Prije svega zato što osnovne sirovine ima u izobilju, a i tehnologija izrade silicijevih pločica vrlo je razvijena i jeftina. Pored toga silicij posjeduje dobra mehanička i toplinska svojstva. Na visokim temperaturama zadržava poluvodička svojstva, a i njegov se prirodni oksid lagano narasta u pećima pri čemu se formira izvanredno glatka granična površina poluvodič/izolator koja je bolja od bilo koje druge kombinacije materijala. Ovo su osnovni razlozi zašto je silicij postao osnovna komponenta integriranih krugova, a time i „glavni sudionik“ mikroelektroničke revolucije. Ali i silicij ima svoja ograničenja. Monokristalni silicij ne smatra se korisnim za uporabu kao optički ili biomedicinski materijal.

Nedostaje mu sposobnost efikasnog emitiranja svjetlosti, što ograničava njegovu uporabu u optoelektroničkim uređajima.

## 2.1. Elektronska struktura silicija

Kako bi razumjeli zašto monokristalni silicij ima nisku efikasnost emisije svjetlosti treba promotriti njegovu elektronsku strukturu. Treba imati na umu da čvrste tvari sadrže reda veličine  $10^{23}$  atoma/cm<sup>3</sup>, što ih čini jako kompleksnim sistemima za proučavanje. Svrha ovog poglavlja nije da se detaljni izračun temeljnih jednadžbi koje određuju elektronsku strukturu, već da se pokažu osnovne ideje koje omogućavaju razumijevanje fizikalnih osnova elektronske strukture kao i makroskopskih posljedica takove strukture.

Razvijeno je niz metoda za izračun elektronske strukture koje se općenito mogu grupirati u dvije skupine [11]. U prvu skupinu spadaju *ab initio* metode kao što su Hartree-Fock metoda i teorija funkcionala gustoće (engl. *Density Functional theory - DFT*) koje računaju elektronsku strukturu iz prvih principa – osnovnih načela kvantne mehanike. Dakle, bez da se empirijski „fitaju“ parametri, koriste se samo temeljni fizikalni zakoni, a jedini podaci koji su potrebni za račun su tip kristalne strukture i atomski brojevi, odnosno položaj i vrste atoma. Općenito ove metode koriste varijacijski princip da bi se izračunalo energiju osnovnog stanja za sistem mnoštva čestica, a velika složenost rješavanja problema, koja u prvom redu proizlazi iz elektron-elektron interakcije, rješava se razvojem različitih aproksimativnih metoda za rješavanje N-elektronske Schrödingerove jednadžbe. Može se reći da je izračun elektronske strukture vještina koja se uči iskustvom, vrlo često se razvija u grupama i zahtjeva pristup snažnim računalima [12].

Nasuprot tome su empirijske metode kao što su metoda ortogonaliziranih ravnih valova (engl. *Orthogonalized Plane Wave - OPW*), metoda čvrstog vezanja (engl. *tight-binding*) također poznata i kao metoda linearne kombinacije atomskih orbitala (engl. *linear combination of atomic orbitals - LCAO*),  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  metoda (engl. “*k dot p*”) i metoda lokaliziranog ili nelokaliziranog empirijskog pseudopotencijala (engl. *empirical pseudopotential method - EPM*). U ovim metodama se koriste empirijski parametri za „fitanje“ eksperimentalnih podataka, određenih iz optičkih apsorpcijskih eksperimenata, za energijske procijepe u specifičnim točkama visoke simetrije. Dobrobit ovih metoda je da se elektronska struktura može izračunati rješavanjem jedno-elektronske Schrödingerove valne jednadžbe [13].

Hamiltonijan koji opisuje savršeni kristal ne može se riješiti bez velikog broja aproksimacija [11]. U prvoj aproksimaciji podijele se elektroni na valentne elektrone i elektrone čvrsto vezane za jezgru. Elektroni čvrsto vezani za jezgru su oni iz popunjenih orbitala, a to su za Si elektroni iz orbitala  $1s^2$ ,  $2s^2$  i  $2p^6$ . Oni su lokalizirani oko jezgre i zajedno čine tzv. ionsku jezgru. Valentni elektroni su oni iz nepopunjenih orbitala, što su u slučaju Si elektroni iz orbitala  $3s^2$  i  $3p^2$ .

Slijedeća aproksimacija je Born-Oppenheimerova ili adijabatska aproksimacija u kojoj se pretpostavlja da ionske jezgre, koje su gotovo stacionarne prema elektronima i ne mogu pratiti njihovo gibanje, vide samo vremenski usrednjeni elektronski potencijal.

Tako se Hamiltonijan mnoštva čestica može razdvojiti u tri dijela:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ion}}(\mathbf{R}_j) + \mathcal{H}_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{j0}) + \mathcal{H}_{e\text{-ion}}(\mathbf{r}_i, \delta\mathbf{R}_j) \quad (2.1)$$

gdje je s  $\mathbf{r}_i$  označen položaj i-tog elektrona, s  $\mathbf{R}_j$  položaj j-te jezgre, a s  $\delta\mathbf{R}_j$  pomak ionske jezgre iz ravnotežnog položaja.  $\mathcal{H}_{\text{ion}}(\mathbf{R}_j)$  je Hamiltonijan koji opisuje gibanje ionske jezgre pod djelovanjem potencijala ostalih ionskih jezgri i vremenski uprosječenog potencijala elektrona.  $\mathcal{H}_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{j0})$  je Hamiltonijan za elektrone s ionskim jezgrama zamrznutim u ravnotežnom položaju  $\mathbf{R}_{j0}$ .  $\mathcal{H}_{e\text{-ion}}(\mathbf{r}_i, \delta\mathbf{R}_j)$  opisuje promjenu energije elektrona kao rezultat pomaka ionskih jezgri iz ravnotežnog položaja, što je zapravo elektron-fonon interakcija.  $\mathcal{H}_{\text{ion}}(\mathbf{R}_j)$  i  $\mathcal{H}_{e\text{-ion}}(\mathbf{r}_i, \delta\mathbf{R}_j)$  opisuju vibracijska svojstva kristala, a za određivanje elektronske strukture potreban je elektronski Hamiltonian  $\mathcal{H}_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{j0})$  opisan s:

$$H_e = \sum_i \frac{p^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i, i'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} - \sum_{i, j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{j0}|} \quad (2.2)$$

Prvi član u Hamiltonijanu je kinetička energija elektrona, drugi je Coulombska interakcija elektrona, a treći je Coulombska interakcija između ionskih jezgara u ravnotežnom položaju i elektrona. Ovaj Hamiltonijan je još uvijek teško riješiti pa se zato uvodi aproksimacija srednjeg polja tj. pretpostavlja se da svaki elektron osjeća isti srednji potencijal  $V(\mathbf{r})$ . Coulombski članovi zamjenjuju se sa srednjim potencijalom pa će Schrödingerova jednadžba koja opisuje gibanje svakog elektrona biti jednaka i dana s:

$$H_{1e}\phi_n(\mathbf{r}) = \left( \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \phi_n(\mathbf{r}) = E_n \phi_n(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

gdje je  $\mathcal{H}_{1e}$  jedno-elektronski Hamiltonijan,  $\phi_n(\mathbf{r})$  valna funkcija, a  $E_n$  energija elektrona u vlastitom stanju označenom s  $n$  [11].

Imajući u vidu rotacijsku i translacijsku simetriju kristalne strukture, valna funkcija elektrona koji se giba u periodičnom potencijalu rešetke može se opisati s Blochovom funkcijom, umnoškom ravnog vala i periodične funkcije. Stoga se vlastita funkcija Hamiltonijana  $\mathcal{H}_{1e}$  može izraziti kao suma Blochovih funkcija:

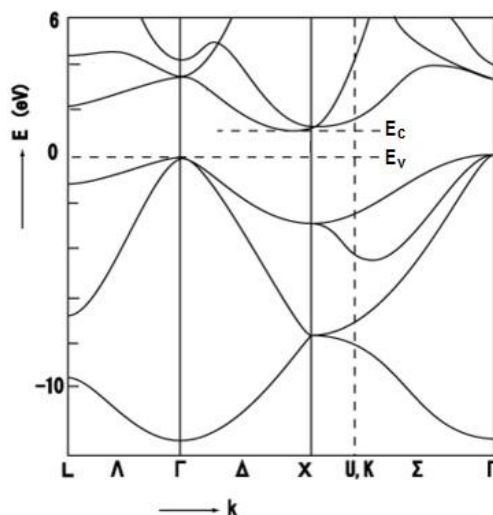
$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_k A_k \phi_k(\mathbf{r}) = \sum_k A_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

gdje je  $A_k$  konstanta, a  $u_k(\mathbf{r})$  ima periodičnost rešetke. Jednoelektronsku valnu funkciju označili smo indeksom  $\mathbf{k}$  što je valni vektor ravnog vala. Rješavanjem jednadžbe 2.3 s ovim valnim funkcijama te uzimajući u obzir rotacijsku i translacijsku simetriju kristalne strukture, dobit će se elektronske energije. Graf ovisnosti elektronskih energija o valnom vektoru  $\mathbf{k}$  predstavlja elektronsku strukturu kristala.

U prvoj aproksimaciji može se pretpostaviti da je srednji potencijal  $V(\mathbf{r})$  jednak nuli i izračunati energiju u modelu skoro slobodnog elektrona. Izračunom je dobiveno da je:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.5)$$

što je u proširenoj zoni prikazano parabolom, a u reduciranoj zoni, prvoj Brilluinovoj zoni, grafom danim na Slici 2.2 za Si.



Slika 2.2. Elektronska struktura silicija izračunata empirijskom metodom (preuzeto iz [14]).  $E_v$  je maksimum valentne vrpce, a  $E_c$  minimum vodljive vrpce.

Ako potencijal  $V(\mathbf{r})$  ne iščezava onda se može izračunati uporabom prvih principa ili semi-empirijskim metodama, a elektronska struktura se izračunava numeričkim proračunima visokih razmjera pomoću super-računala. Elektronska struktura dobivena ovim metodama kvalitativno je vrlo slična onoj dobivenoj u aproksimaciji skoro slobodnog elektrona [11].

Kristalna simetrija zahtjeva da disperzijska relacija,  $E(\mathbf{k})$ , ima ekstreme u centru i na rubovima Brillouinove zone. Tako je najviše energijsko stanje valentne vrpce silicija u  $\Gamma$  točki, centru Brillouinove zone. Ali to nisu jedine točke gdje se mogu pojaviti ekstremi, pa je najniže energijsko stanje vodljive vrpce silicija u blizini X točke, ruba zone, uzduž  $\langle 001 \rangle$  smjera. Sa slike 2.2 vidljivo je da silicij ima indirektni energijski procjep jer maksimum valentne i minimum vodljive vrpce nisu na istom valnom vektoru pa je za prijelaz iz valentne u vodljivu vrpcu potrebna promjena valnog vektora [15].

## 2. 2. Fononi u poluvodiču

Prvi član Hamiltonijana (2.1) opisuje gibanje jezgre [11]. U račun će biti uzeti samo valentni elektroni, jer je dio elektrona čvrsto vezan za jezgru, tvoreći ionsku jezgru, i giba se zajedno s njom. Hamiltonijan koji opisuje gibanja jezgri dan je s:

$$H_{ion} = \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{j,j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.6)$$

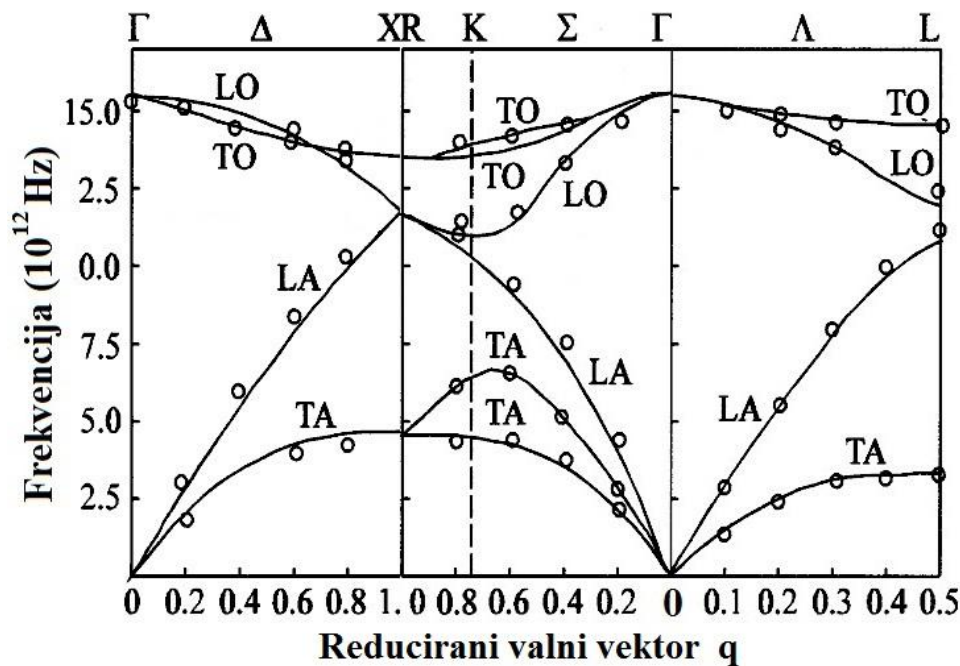
Ovaj Hamiltonijan je isto teško riješiti jer je gibanje ionske jezgre vezano s gibanjem valentnih elektrona. Uvođenjem Born-Oppenheimerove aproksimacije može se riješiti elektronski dio Hamiltonijana pa Coulombske članove zamijenimo s vremenski uprosječenim adijabatskim elektronskim potencijalom što se onda rješava pomoću super-računala. Drugi način je da se  $\mathcal{H}_{ion}(\mathbf{R}_j)$  rastavi na Hamiltonijan gdje su sve jezgre u ravnotežnom položaju i promjenu Hamiltonijana uzrokovanu malim pomacima jezgre iz ravnotežnog položaja  $\delta\mathbf{R}_j$ . Razvojem u red  $\mathcal{H}_{ion}$  oko ravnotežnih položaja i zadržavanjem samo kvadratičnih članova gibanje jezgara opisano je skupom jednostavnih harmoničkih oscilatora odnosno u harmoničkoj aproksimaciji. Za određivanje dinamike rešetke, Hamiltonijan (2.6) se rješava u dva koraka. Prvo se tretira klasično i riješi jednačba gibanja, a u drugom koraku kvantizira se energija kvantima vibracija rešetke, fononima. Za rješenje jednačbe gibanja pretpostavlja se rješenje u obliku ravnog vala sličnog Blochovoj funkciji za elektrone.

$$\mathbf{u}_{kl}(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{u}_{k0} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l - \omega t)} \quad (2.7)$$

gdje je  $\mathbf{u}_{kl}$  pomak  $k$ -te ionske jezgre u  $l$ -toj jediničnoj ćeliji određene vektorom rešetke  $\mathbf{R}_l$ ,  $\mathbf{u}_{k0}$  je pomak  $k$ -te ionske jezgre u jediničnoj ćeliji smještenoj u ishodište,  $\mathbf{q}$  i  $\omega$  su valni vektor i frekvencija vala. Uvrštavanjem jednadžbe (2.7) u jednadžbu gibanja dobije se:

$$|D_{kk'}(\mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{kk'}| = 0 \quad (2.8)$$

gdje je  $D_{kk'}$  dimanička matrica. Ova jednadžba se rješava različitim modelima kao što su model konstante sile, model ljuske, modeli veze ili modeli naboja veze. Rješenja jednadžbe su vibracijske frekvencije čija je ovisnost o valnom vektoru  $\mathbf{q}$  prikazana disperzijskim krivuljama fonona.



Slika 2.3. Izračunate (puna crta) i izmjerene (kružići) vrijednosti fononske disperzijske krivulje silicija uzduž osi visoke simetrije (preuzeto iz [16]). Kako dijamantne strukture imaju 2 atoma po primitivnoj ćeliji dobiveno je 6 fononskih grana (3 akustičke i 3 optičke). U centru zone ( $q = 0$ ) longitudinalne i transverzalne (LO i TO) grane su degenerirane zbog nepolarne prirode veza [17].

Fononske disperzijske krivulje uzduž smjerova visoke simetrije mogu se izmjeriti neelastičnim raspršenjem neutrona ili neelastičnim raspršenjem X-zraka. Slika 2.3 pokazuje fononsku disperzijsku krivulju silicija. Kako rešetke dijamantnog tipa, u čiju skupinu spada i silicij, imaju dva atoma po primitivnoj ćeliji, disperzijske krivulje imaju šest grana; tri su akustičke (A), a tri optičke (O). Uzduž smjerova visoke simetrije kao što su  $\langle 100 \rangle$  ili  $\langle 111 \rangle$

smjer, fononi se mogu klasificirati kao transverzalni (T) ili longitudinalni (L) zavisno od toga je li njihov pomak okomit ili paralelan sa smjerom valnog vektora  $\mathbf{q}$  [17]. I akustička i optička grana sastoje se od dva transverzalna i jednog longitudinalnog moda vibracija. Vibracijske frekvencije atoma u kristalima kreću se između 0 i par stotina THz, odnosno izraženo u valnim brojevima do približno  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Akustički fononi imaju frekvencije od nula do nekoliko stotina valnih brojeva, dok optički fononi imaju više frekvencije [18]. Stoga su za analizu vibracijskih spektara pogodne metode infracrvene i Ramanove spektroskopije. Valni vektor infracrvenog fotona, za ove energije, je reda veličine  $10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Za razliku od toga, u eksperimentu Ramanovog raspršenja iznos raspršenog vektora je  $2k_0 \sin(\theta/2)$ , gdje je  $k_0$  valni vektor upadne svjetlosti, a  $\theta$  kut raspršenja. Prema tome maksimalni iznos raspršenog vektora može biti najviše  $2k_0$  (što odgovara geometriji raspršenja unazad), a ima vrijednost za vidljivu svjetlost  $\sim 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Iz gore navedenog je očito da su valni vektori koji se mogu istraživati ovim metodama znatno manjeg iznosa od valnog vektora  $\mathbf{q}$  fononske disperzijske krivulje, koja se proteže do granica Brillouinove zone ( $\pi/a \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$ , gdje je  $a$  parametar rešetke). Stoga se ovim tehnikama ispituju samo optički fononi u blizini centra zone ( $q \sim 0$ ) [18]. Detaljniji opis uporabe infracrvene i Ramanove spektroskopije u analizi kemijskih i strukturnih svojstava biti će dan u slijedećim poglavljima.

### 2. 3. Interakcija fotona i elektrona

Elektron se može pobuditi na prijelaz iz valentne u vodljivu vrpcu na nekoliko načina: dovođenjem toplinske energije tj. povećanjem temperature, električnom energijom tj. primjenom napona ili apsorpcijom svjetlosti. Dakle, za pobuđenje elektrona potrebna je energija dovedena izvana, a u ovom poglavlju će se razmatrati apsorpcija fotona. Pri apsorpciji fotona mora biti očuvana i energija i impuls. Kako Si ima indirektni energijski procjep onda upadni foton mora imati energiju koja će biti najmanje jednaka širini energijskog procjepa,  $E_g = E_c - E_v$ , te još dodatnu energija potrebnu za promjenu smjera, odnosno impulsa. Tu dodatnu energiju daju fononi - vibracije kristalne rešetke.

Ako s  $\mathbf{p}_p = \hbar \mathbf{k}_p$  označimo impuls elektrona u kristalu prije prijelaza, a s  $\mathbf{p}_k = \hbar \mathbf{k}_k$  nakon prijelaza, onda je  $\mathbf{p}_p - \mathbf{p}_k$  onaj impuls koji se mora predati rešetki. To se može postići ili apsorpcijom fonona impulsa  $-(\mathbf{p}_p - \mathbf{p}_k)$  ili emisijom fonona impulsa  $(\mathbf{p}_p - \mathbf{p}_k)$ . Apsorpcija odnosno emisija fonona potrebni su zbog značajne promjene valnog vektora elektrona koja nastaje pri prijelazu iz  $(E_p, \mathbf{k}_p)$  stanja u valentnoj vrpici u  $(E_k, \mathbf{k}_k)$  stanje u vodljivoj vrpici.

Apsorpcija samog fotona neće dati potrebnu promjenu impulsa jer je  $|\mathbf{k}_{\text{fot}}| \ll |\mathbf{k}_p - \mathbf{k}_k|$  [19]. Ako je  $\mathbf{k}_p = 0$ , a  $\mathbf{k}_k = \mathbf{p}_k/\hbar = \mathbf{k}_{\text{min}}$ , onda fonon s valnim vektorom  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\text{min}}$  mora biti ili apsorbiran ili emitiran [20].

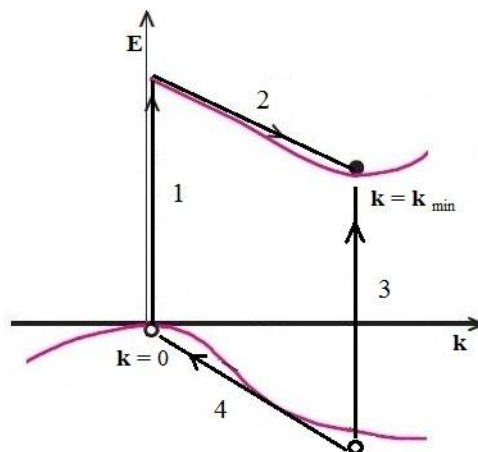
Zakon očuvanja energije može se napisati kao:

$$\hbar\omega_{\text{pob}} = E_g \pm E_{\text{fon}}, \quad (2.9)$$

a zakon očuvanja impulsa kao:

$$\mathbf{k}_p - \mathbf{k}_k = \pm \mathbf{q} \quad (2.10)$$

gdje je  $\hbar\omega_{\text{pob}}$  energija upadnog fotona,  $E_g = E_p - E_k$  širina energijskog procijepa, a s „+“ je označena emisija odnosno s „-“ apsorpcija fonona valnog vektora  $\mathbf{q}$ . Proces koji uključuju nekoliko fonona su također mogući, ali su slabo vjerojatni [11].



Slika 2.4. Proces apsorpcije fotona i pobuđenja elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu (adaptirano prema [20], a preuzeto iz [11]).

Proces apsorpcije fotona odvija se u dva koraka prolazeći pritom kroz kratkoživuće virtualno stanje. Elektron je prvo pobuđen s vrha valentne vrpce u vodljivu vrpcu (označenim s 1 na slici 2.4.) bez značajnije promjene valnog vektora  $\mathbf{k}$  ( $\mathbf{k} = 0$ ), dok u valentnoj vrpći ostaje šupljina s  $\mathbf{k} = 0$ . U ovom prijelazu energija nije očuvana, ali je zato očuvan impuls [11]. Kako to međustanje ima nešto veću energiju nego što je minimum vodljive vrpce, elektron brzo prelazi u stanje blizu minimuma energije (označenim s 2 na slici 2.4.) uz emisiju ili apsorpciju fonona čija je količina gibanja (impuls)  $\mathbf{q}$  gotovo jednak  $\mathbf{k}_{\text{min}}$ . U prvom međustanju elektron boravi toliko kratko da, zbog Heisenbergovih relacija neodređenosti, energija nije dobro definirana nego je očuvana samo u ukupnom dvostrukom prijelazu [20]. U konačnom



stanju imamo elektron u minimumu vodljive vrpce i šupljinu u maksimumu valentne vrpce, a pritom je stvoren ili poništen fonon.

Drugi mogući proces apsorpcije opisan je na slici 2.4. strelicama 3 i 4. Apsorpcijom fotona elektron može biti pobuđen „vertikalno“ gore (označenim s 3 na slici 2.4.) iz dubine valentne vrpce u stanje čija je vrijednost valnog vektora  $\mathbf{k}$  skoro jednaka  $\mathbf{k}_{\min}$ . Istodobno, duboko u valentnoj vrpci ostaje pozitivna šupljina. Tada ta šupljina prelazi u stanje s energijom u blizini maksimuma valentne vrpce emisijom ili apsorpcijom fonona [20]. Postoje i drugi mogući procesi koji doprinose apsorpciji kod indirektnog energijskog procjepa i te članove bi trebalo dodat prethodnim doprinosima prilikom računanja vjerojatnosti prijelaza, ali se može pokazati da su ti doprinosi zanemarivi, pa su procesi prikazani na slici 2.4. obično najvažniji [11].

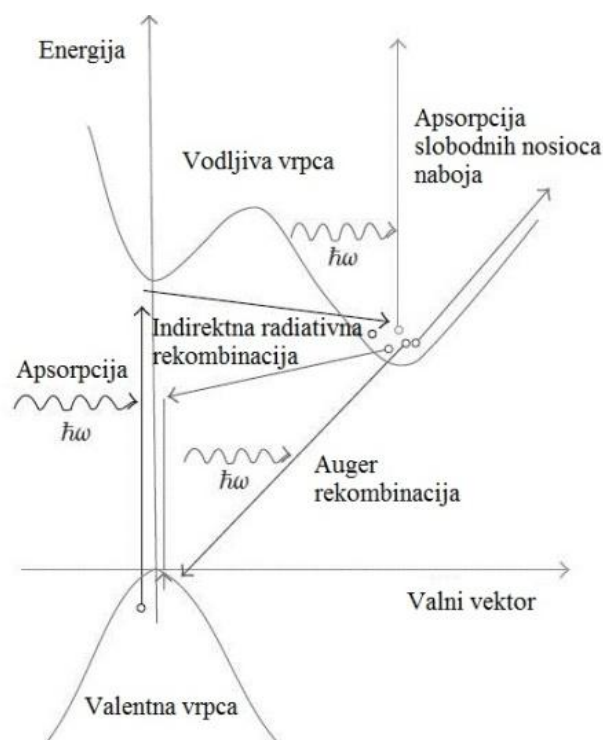
Jednom kad je elektron prešao iz valentne u vodljivu vrpcu, a na njegovom mjestu ostala šupljina, oni se brzo rekombiniraju kako bi se ponovno uspostavilo ravnotežno stanje. Proces rekombinacije može se podijeliti u tri glavne kategorije: a) direktna rekombinacija, b) rekombinacija preko zamki, c) površinska rekombinacija [20].

a) Direktna rekombinacija može se odvijati na više načina:

- i) elektron prelazi iz vodljive u valentnu vrpcu, a višak energije oslobađa se u obliku zračenja. To je rekombinacija iz vrpce u vrpcu.
- ii) elektron prvo može napraviti vezu sa šupljinom tj. formirati eksiton koji se raspada zračenjem nešto manje energije nego što je energija rekombinacije iz vrpce u vrpcu.
- iii) elektron se rekombinira sa šupljinom predajući energiju i impuls drugom elektronu u vodljivoj vrpci ili šupljini u valentnoj. Tako nastaju visoko energijski nosioci naboja koji onda predaju kinetičku energiju ostalim nosiocima u blizini. To je Auger rekombinacija.

b) Rekombinacijom preko zamki (dislokacije, viseće veze, primjese ili defekti) elektron iz vodljive u valentnu vrpcu prelazi u dva koraka koji mogu biti značajno razdvojeni u vremenu. Npr. elektron može biti uhvaćen u duboku zamku (nečistoća ili defekt) čija je energija u blizini sredine energijskog procjepa. Nakon toga, zauzeta zamka može uhvatiti i šupljinu i proces rekombinacije je završen. Ovaj mehanizam se obično naziva Shockley-Read-Hall rekombinacija.

c) Površinska rekombinacija slična je gornjoj samo što su zamke sada na površini poluvodiča, a to su najčešće viseće veze i dislokacije.

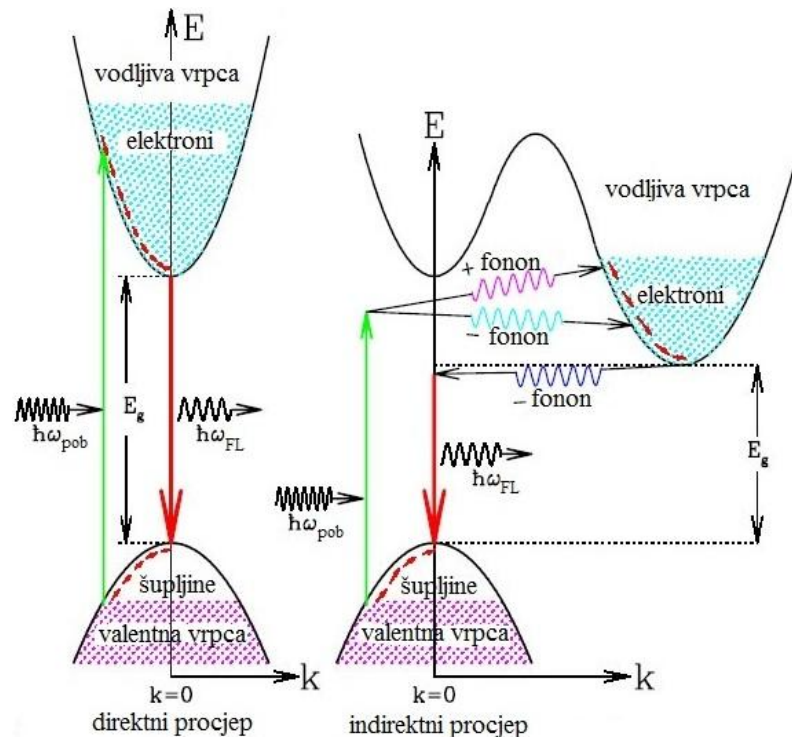


Slika 2.5 Mehanizmi rekombinacije kod Si (preuzeto iz [21]).

Procesima označenim s „a) i“ odnosno „a) ii“ emitira se foton, tj. nastaje fotoluminiscencija, pa se takovi procesi nazivaju radijativni procesi. U preostalim procesima nema zračenja pa se nazivaju neradijativni procesi.

Mehanizam fotoluminiscencije poluvodiča prikazan je na slici 2.6. za materijale direktnog energijskog procjepa (lijevo) i indirektnog energijskog procjepa (desno). Materijali s direktnim energijskim procjepom razlikuju se od onih s indirektnim po relativnom položaju minimuma vodljive vrpce i maksimuma valentne vrpce u Brilluinovoj zoni. Materijali direktnog procjepa imaju obje vrpce u centru zone gdje je  $\mathbf{k} = 0$ , a materijali indirektnog procjepa imaju minimum vodljive vrpce bliže rubu zone. Nakon apsorpcije fotona energije  $\hbar\omega_{\text{pob}} > E_g$ , iz ultraljubičastog ili vidljivog dijela spektra, elektron je pobuđen u stanje visoko u vodljivoj vrpci. U tom stanju se ne zadržava dugo već se vrlo brzo ( $\sim 10^{-13}$  s) relaksira termičkim procesima tj. predajom energije rešetki i prelazi u najniže energijsko stanje unutar vrpce [19]. Kada elektron dođe na dno vodljive vrpce par elektron šupljina se može radijativno rekombinirati emisijom fotona. Kod materijala s indirektnim energijskim procjepom, pobuđeni elektron smješten u vodljivoj vrpci mora promijeniti stanje impulsa prije nego što se rekombinira sa šupljinom u valentnoj vrpci. Očuvanje impulsa zahtjeva da rekombinacija elektrona i šupljine mora biti popraćena emisijom fonona. U usporedbi s apsorpcijom fotona, kada se očuvanje impulsa može ispuniti ili apsorpcijom ili emisijom

fonona, kod rekombinacije elektrona i šupljine proces apsorpcije fonona je zanemariv, a proces emisije postaje dominantan.



Slika 2.6. Mehanizam fotoluminiscencije kod poluvodiča direktnog i indirektnog energijskog procjeka (preuzeto iz [19]). Elektroni i šupljine nastali su apsorpcijom fotona energije  $\hbar\omega_{\text{pob}} > E_g$ . Crveno obojeni kaskadni prijelaz unutar vodljive i valentne vrpce predstavlja brzu termičku relaksaciju pobuđenih elektrona i šupljina putem emisije fonona. Apsorbirani fonon označen je s „+“ oznakom, a emitirani s „-“, dok je energija izračenog fotona označena s  $\hbar\omega_{\text{FL}}$ .

Treba napomenuti da je energija fonona  $h\nu_{\text{fon}}$  reda veličine 0,01 eV, dakle znatno manja nego što je energija luminiscentnog fotona nastalog rekombinacijom elektrona i šupljine (reda veličine eV). Također, kako se prije rekombinacije elektroni i šupljine akumuliraju na dnu vodljive, odnosno na vrhu valentne vrpce, razlika u energiji između elektrona i šupljina otprilike je jednaka širini energijskog procjeka pa je kod oba tipa poluvodiča (i direktnog i indirektnog) emitirana energija bliska energiji energijskog procjeka  $E_g$ .

Za materijale s indirektnim energijskim procjepom, fotoluminiscentni procesi su procesi s dugačkim radijativnim životom. Za silicij taj se proces odvija vrlo sporo,  $\sim 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , pa je relativno radijativno vrijeme života reda veličine milisekundi [15]. Nasuprot tome, kod materijala s direktnim energijskim procjepom, fotoluminiscentni procesi su znatno kraćeg radijativnog života ( $\sim 10^{-9} - 10^{-8} \text{ s}$ ) [19]. Efikasnost luminiscencije definirana je kao omjer

broja emitiranih fotona prema broju pobuđenih parova elektron - šupljina i za silicij je reda veličine  $10^{-4} - 10^{-5}$ . Za materijale s direktnim energijskim procjepom efikasnost fotoluminiscencije je reda veličine  $10^{-1}$  što pokazuje da je indirektni energijski procjep jedan od uzroka neefikasne fotoluminiscencije kod silicija [15].

Ali, indirektni energijski procjep nije jedini uzrok neefikasne fotoluminiscencije. Efikasnost fotoluminiscencije, zbog spore radijativne rekombinacije, određena je natjecanjem između alternativnih rekombinacijskih procesa elektrona i šupljine. Efikasnost fotoluminiscencije može se definirati kao:

$$\eta = \frac{\tau_{nr}}{\tau_r + \tau_{nr}}, \quad (2.11)$$

gdje je  $\tau_r$  vrijeme života radijativnih prijelaza, a  $\tau_{nr}$  vrijeme života neradijativnih prijelaza. Iz ove jednadžbe jasno je da kako bi imali veliki  $\eta$  mora  $\tau_r$  biti znatno kraći od  $\tau_{nr}$  [15]. Niska vjerojatnost radijativne rekombinacije, odnosno dugačko radijativno vrijeme života za silicij, znači da par elektron - šupljina mora u prosjeku čekati nekoliko milisekundi kako bi se radijativno rekombinirali. Za to su vrijeme i elektron i šupljina unutar volumena reda veličine  $10 \mu\text{m}^3$  pa ako naiđu na defekt ili zamku mogu se neradijativno rekombinirati [21]. Kako je za silicij tipično vrijeme života neradijativnih rekombinacija nekoliko nanosekundi, a radijativnih rekombinacija reda veličine milisekundi, znači da je radijativna efikasnost  $\eta = 10^{-6}$ . Silicij je loš fotoluminiscentni materijal zato što ima jako efikasne neradijativne rekombinacijske procese koje brzo osiromaše pobuđene nosioce naboja.

Postoje različiti načini kako savladati neefikasnu emisiju svjetlosti kod silicija. Jedan od načina je promijeniti prirodu energijskog procijepa iz indirektnog u direktni. Drugi način bi bio ili znatno reducirati vrijeme života neradijativnih putova ili znatno ubrzati radijativne rekombinacije. Idealno bi bilo postići da je  $\tau_{nr} \gg \tau_r$ , što znači da je tada  $\eta \approx 1$ . Poboljšanje efikasnosti fotoluminiscencije može se postići pasivizacijom površine visoko kvalitetnim termalnim oksidima, implantiranjem metalnih površina ili odgovarajućom promjenom teksture površine. Efikasnost se može poboljšati i tako da se brzine neradijativnih rekombinacija smanje ograničavanjem elektrona i šupljina u mali volumen. Na taj se način vjerojatnost nalaženja neradijativnih centara jako smanjuje, a brzina radijativnih rekombinacija povećava. Ako je veličina tog volumena  $\sim 10 \text{ nm}$  ili manje, do izražaja dolaze efekti kvantnog zatočenja (engl. *quantum confinement* - *QC*) s čime se djeluje na energijski

procjep i emisiju svjetlosti. Ovi efekti prisutni su u poroznom siliciju i silicijevim nanostrukturama [15].

Za očekivati je da će se kod struktura nanometarskih dimenzija znatno promijeniti i efikasnost fotoluminiscencije i položaj maksimuma zračenja. Pomak maksimuma zračenja prema kraćim valnim duljinama upućuje na proširenje energijskog procjepa, što se može objasniti temeljnim kvantno mehaničkim modelom čestice u kutiji [15]. U nanometarskim strukturama elektroni i šupljine su prostorno ograničeni pa je njihovo gibanje u sva tri smjera kvantizirano. Prema Heisenbergovim relacijama neodređenosti, prostorno ograničenje čestice mase  $m$  na malo područje duljine  $\Delta x$  (u smjeru  $x$  osi) unijet će neodređenost u njen impuls.

$$\Delta p_x \sim \frac{\hbar}{\Delta x} \quad (2.12)$$

S time će se povećati kinetička energija za:

$$E_{QC} \sim \frac{(\Delta p_x)^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2} \quad (2.13)$$

Jednostavnom analizom čestice u kutiji, koristeći Schrödingerovu jednadžbu i aproksimaciju efektivne mase, može se pokazati da će osnovno stanje energije kvantnog zatočenja biti:

$$E_{QC} \sim \left( \frac{3\hbar^2}{8m^*} \right) \left( \frac{\pi}{d} \right)^2, \quad (2.14)$$

gdje je  $d$  duljina stranice kutije,  $m^* = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$  reducirana efektivna masa para elektron šupljina, a  $m_e^*$  i  $m_h^*$  su efektivne mase elektrona i šupljine [19].

Ako se pretpostavi da čestica ima sferni oblik osnovno stanje energije kvantnog zatočenja biti će:

$$E_{QC} \sim \left( \frac{2\hbar^2}{m^*} \right) \left( \frac{\pi}{d} \right)^2, \quad (2.15)$$

gdje je  $d$  dijаметar kugle. Očito je energija kvantnog zatočenja za čestice sfernog oblika veća od one za čestice kubičnog oblika. Razlog tome je što za danu dimenziju stranice kocke, odnosno dijаметar kugle, „ $d$ “, kugla će imati manji volumen [22]. Detaljni teorijski izračuni pokazali su da je za nanokristale silicija  $E_{QC} \propto d^{-1.39}$  [23], a za nanožice  $E_{QC} \propto d^{-1.5}$  [15], dok su eksperimentalni podaci dobiveni „fitanjem“ krivulja za nanostrukture oblika kugle, kocke i kvadra pokazali da je  $E_{QC} \propto d^{-1.37}$  [24].

Minimalna energija potrebna za stvaranje para elektron šupljina, drugim riječima širina energijskog procjepa za nanometarske strukture, sadrži nekoliko članova:

$$E_g(\text{nanostruktura}) = E_g(c\text{-Si}) + E_{QC} - E_{Coul} + E_{PR} \quad (2.16)$$

Prvi član je energijski procjep kristalnog silicija, drugi član je doprinos energije zatočenja za par elektron - šupljina, treći član uključuje Coulombsku interakciju između elektrona i šupljine ( $E_{Coul} \propto d^{-1}$ ), a četvrti član uključuje promjenu parametara rešetke [22, 25]. Ova relacija predstavlja aproksimaciju očekivanih efekata smanjenja dimenzije na fotoluminiscenciju. Treći i četvrti član u jednadžbi doprinose vrlo malo ukupnoj promjeni energijskog procjepa pa je dominantni član onaj od kvantnog zatočenja.

Očito je da će kvantno zatočenje dovesti do progresivnog širenja energijskog procjepa sa smanjenjem veličine nanočestica. Pored toga, povećat će se prekrivanje između valnih funkcija elektrona i šupljine, a i smanjit će se vjerojatnost da par nađe neradijativne centre rekombinacije, uz uvjet da su površinske viseće veze pasivizirane. Efekt širenja energijskog procjepa pomaknut će maksimum fotoluminiscencije prema većim energijama, odnosno kraćim valnim duljinama. Druga dva efekta će znatno povećati vjerojatnost radijativne rekombinacije elektrona i šupljine što će rezultirati povećanom efikasnošću fotoluminiscencije [19].

Ovo razmatranje za nanočestice primjenjivo je i na porozni silicij, iako treba istaknuti da je struktura poroznog silicija znatno kompliciranija i mijenja se od uzorka do uzorka pa je teško napraviti kvantitativnu usporedbu s teorijskim proračunima. Neizbježno je da teorijski proračuni uključe određene pretpostavke koje pojednostavnjuju račun jer se u uzorcima pronalaze i nanožice neobičnih oblika i veličina i neuređeni materijali i nanočestice [26]. Još uvijek ostaje otvoreno pitanje prirode energijskog procjepa nanožica: je li direktan ili pseudo direktan, iako su istraživanja pokazala da je prije pseudodirektan nego direktan [15].

### 3. POROZNI SILICIJ

Porozni silicij je materijal od izbora za razvoj optoelektroničke tehnologije zato što zadržava prednosti silicijeve tehnologije i k tome dodaje raznolikost u kontroli optičkih svojstava [27]. Svojstva koja su najznačajnije doprinijela zanimanju za ovaj materijal su prije svega efikasna luminiscencija u vidljivom dijelu spektra, što otvara mogućnosti razvoja optoelektroničkih uređaja u potpunosti baziranih na siliciju. Nadalje, to je jednostavna i jeftina proizvodnja kojom se mogu proizvesti strukture malih dimenzija, potom kompatibilnost s postojećim procesima u mikroelektronici, što otvara mogućnost izrade integriranih optoelektroničkih uređaja baziranih isključivo na siliciju i na kraju veoma veliki omjer površine prema volumenu, što čini da je matrica poroznog silicija odličan domaćin za kemijske i biološke vrste [28]. Najjednostavnije opisano porozni silicij je mreža zračnih rupa (praznina) u silicijevoj matrici. Promjenom omjera silicija i zraka mogu se dobiti najrazličitiji indeksi loma.

#### 3. 1. Povijesni pregled

Istražujući mogućnosti elektrokemijskog poliranja silicija i germanija Ingeborg i Arthur Uhlir su, 1956. u Laboratoriju Bell telefona, slučajno otkrili porozni silicij (PS). Primijetili su da kad se primjeni određena struja u elektrolitu koji sadrži fluorovodičnu kiselinu (HF), silicij se ne otapa jednoliko već na površini nastaje film različitih boja sa sitnim rupicama na vrhu. O svom opažanju izvijestili su u tehničkim bilješkama Bell Laboratorija [29] i manje više ova smetnja u elektropoliranju je zanemarena. Istraživanjem kemijskog jetkanja silicija Turner [30] je zaključio da je taj proces zapravo elektrokemijski proces i da će se rupe pojaviti na granicama zrna i dislokacijama na površini kristala te je predložio osnovni mehanizam stvaranja rupa. O poroznoj prirodi filmova nastalih anodizacijom u koncentriranoj fluorovodičnoj kiselini kod struja ispod kritične struje prvi je izvijestio Watanabe [31] s osnovnom namjerom da napravi debeli izolacijski film od oksidiranog poroznog silicija. Sedamdesetih i osamdesetih godina prošlog stoljeća počinje rasti interes za porozni silicij jer se pokazalo da se zbog velike efektivne površine može brzo oksidirati, a oksidirani slojevi PS imaju dobra dielektrična svojstva te se istražuje njihova uporaba za izolaciju između komponenti vrlo velikih integriranih krugova te kao osnova tehnologije silicija na izolatoru [32]. Theunissen [33] je izvijestio o nastajanju izjetkanih kanala u  $n$  – tipu siliciju u ovisnosti o primijenjenom naponu, koncentraciji donora i vremenu jetkanja i pokazao da se ti kanali

šire u monokristalu smjerom kristalnih ravnina. Istraživanja su pokazala ovisnost nastajanja pora i svojstava PS o tipu dopiranja, otpornosti, gustoći struje i HF koncentraciji [34] te su temeljem toga predloženi mogući modeli nastajanja i širenja pora [35, 36] i definirani nužni uvjeti za nastanak pora [37], o čemu će detaljnije biti govora u slijedećem poglavlju.

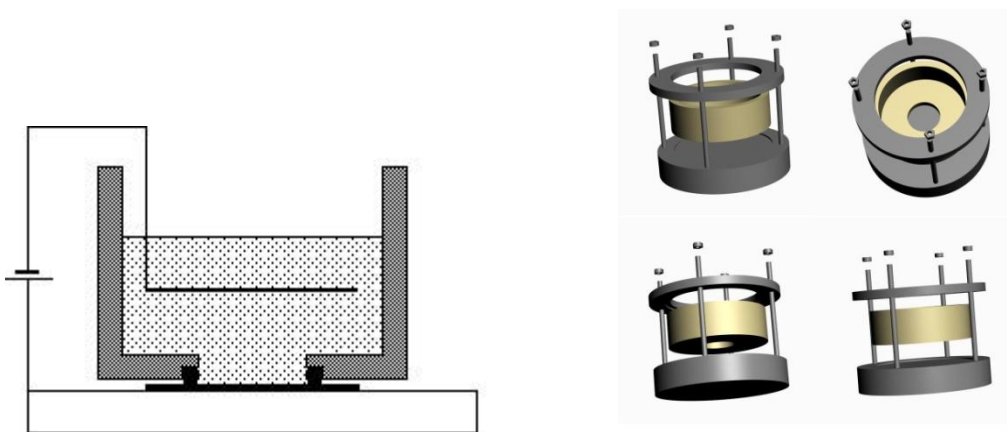
O luminiscenciji poroznog silicija u vidljivom dijelu spektra prvi su izvijestili Pickering i suradnici [38] 1984. godine, ali ovaj rad nije izazvao značajnije zanimanje i to iz nekoliko razloga. Prije svega zato što su mjerenja rađena na kriogenim temperaturama (4,2 K) i nije se shvatilo da se radijativni procesi mogu efikasno događati i na sobnoj temperaturi. Pored toga, luminiscencija je pripisana amorfnoj fazi materijala, a ta pojava je bila poznata od ranija i nije dovela do nastanka praktičnih uređaja koji emitiraju svjetlost [39]. Tek kada je 1990. godine Leigh Canham [1] objavio da porozni silicij može luminiscirati na sobnoj temperaturi u vidljivom području elektromagnetskog spektra i tu pojavu pripisao efektima kvantnog zatočenja, započinje intenzivno istraživanje ovog materijala. Za ilustraciju, o interesu znanstvenika govori i podatak da je od otkrića PS pa do 1990. objavljeno 200-tinjak radova o toj problematici, a samo 1992. više od 200, kako je naveo sam Canham u svom intervjuu 1993. godine [40]. Od otkrića PS pa do danas još uvijek nije u potpunosti rasvijetljena struktura i mehanizam nastajanja pora o čemu postoji niz različitih modela. Isto tako i dalje je prisutna stalna rasprava o mehanizmu i uzrocima nastanka fotoluminiscencije te o prirodi energijskog procjepa poroznog silicija. Ukupan broj radova posljednjih deset godina je u stagnaciji ili čak blagom padu [41], prvenstveno zbog nedovoljnog napretka u praktičnoj primjeni fotoluminiscencije, što je uzrokovano prije svega kemijskom i mehaničkom nestabilnosti materijala i razočaravajuće niskom efikasnosti elektroluminiscencije. Istraživanja su krenula u drugom smjeru, odnosno prema iskorištavanju drugih jedinstvenih svojstava kao što su velika efektivna površina u malom volumenu, pogodna kemija površine, mogućnost kontrole veličine pora i dr., pa se porozni silicij razvija za izradu bioloških i kemijskih senzora te se istražuje primjena u biomedicini [42].

### **3. 2. Nastanak poroznog silicija elektrokemijskim jetkanjem**

Najčešći način dobivanja poroznog silicija je elektrokemijskom anodizacijom, često nazivanom i elektrokemijsko jetkanje, pločica kristalnog silicija (c-Si) u elektrolitu, koji obično sadrži fluorovodičnu kiselinu (HF) i surfaktant (najčešće alkohol - etanol) [43]. Silicijeva pločica je anoda u strujnom krugu s katodom napravljenom od platinske žice. Proces anodizacije, elektrokemijskog otapanja anode, najčešće se provodi uz konstantnu



struju u krugu jer se tako konstantno dovodi naboj, potreban za reakciju, čime nastaju homogeniji i reproducibilniji uzorci. Kako je čista polirana površina silicijeve pločice hidrofobna, u elektrolit se dodaje apsolutni alkohol (etanol) koji povećava kvašenje pločice i pomaže da elektrolit prođe u pore, s čime se postiže održavanje lateralno homogena gustoća struje i omogućava nastajanje jednolikog sloja poroznog silicija. Tijekom jetkanja na površini nastaje plin vodik ( $H_2$ ) koji stvara sitne mjehuriće vezane za površinu. Kada je u elektrolitu i etanol tada ovi mjehurići mogu lagano napustiti površinu pločice zbog smanjene napetosti površine tekućine. Pored toga ključanje tj. proizvodnja mjehurića povećava cirkulaciju u komori za jetkanje, a time pomaže i transportu reaktanata i nusprodukata jetkanja. Komora za jetkanje napravljena je od materijala visoko otpornog na fluorovodičnu kiselinu, a to je politetrafluoretilen (PTFE) poznatiji kao teflon ili polivinilidenfluorid (PVDF).

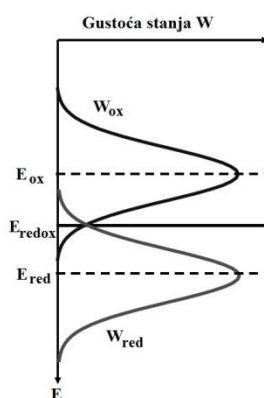


Slika 3.1 Shematski prikaz komore za elektrokemijsko jetkanje. Katoda (platinska elektroda) spojena je na negativni pol izvora struje dok je pozitivni pol spojen s metalnim podnožjem na kojem je anoda (silicijeva pločica). Tijelo komore je od teflona otpornog na HF.

U sklopu ovog istraživanja napravljene su dvije komore za jetkanje. Prva je bila namijenjena za jetkanje pločica dijametra 5,08 cm, a kod druge veličinu pločica određivao je dijametar O-prstena na oko 2,5 cm. Za brtvljenje je kod prve korišten samo dobro pritegnuti teflon, a kod druge vakuumski O-prsten. Katoda je napravljena kao horizontalna spirala od platinske žice. Dobar električni kontakt s podnožjem komore koje je napravljeno od aluminijske postolice postiže se napanjanjem zlata na donju stranu silicijeve pločice ili srebrnom kontakt pastom.

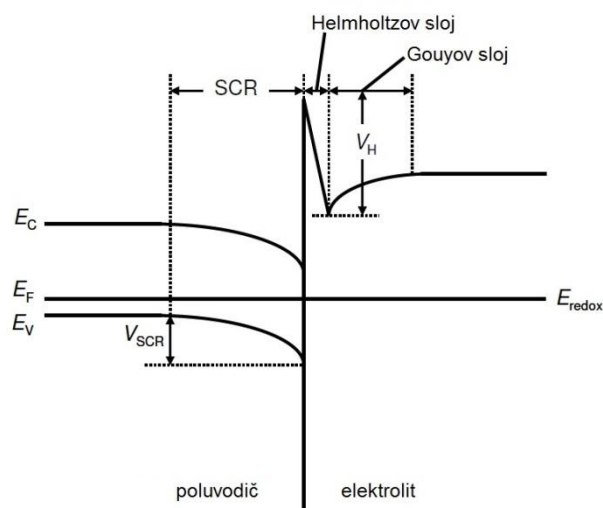
### 3.2.1. Što se dešava na granici silicija i elektrolita

Porozni silicij nastaje elektrokemijskim jetkanjem, što znači otapanjem čvrste tvari u elektrolitu do kojeg dolazi zbog prijenosa naboja između tvari i elektrolita. Za jednostavnije modeliranje granice između poluvodiča i elektrolita uzeta je forma dijagrama energijskih vrpca i napravljena analogija između energijskih nivoa u elektrolitu [10] i energijskih nivoa u poluvodiču [11]. Slično Fermijevom nivou  $E_F$  u poluvodičima, energijski nivoi elektrona u elektrolitu, povezani s ionima, karakterizirani su redoks potencijalom  $E_{\text{redox}}$ . Elektrokemijski redoks potencijal opisuje tendenciju molekula u elektrolitu da otpuste ili prime elektrone i može se smatrati kao efektivni Fermijev nivo u otopini.



Slika 3.2. Različiti energijski nivoi i gustoće stanja u elektrolitu. Redoks potencijal je  $E_{\text{redox}} = (E_{\text{ox}} + E_{\text{red}})/2$  što je matematička srednja vrijednost energijskih nivoa oksidiranih i reduciranih spojeva.  $W_{\text{ox}}$  je gustoća nepopunjenih stanja, a  $W_{\text{red}}$  je gustoća popunjenih stanja (preuzeto iz [44]).

Slika 3.2. prikazuje različite energijske nivoe i gustoće stanja u elektrolitu. Gustoće nepopunjenih  $W_{\text{ox}}$  i popunjenih  $W_{\text{red}}$  stanja imaju Gausovu raspodjelu oko energijskih nivoa oksidiranih  $E_{\text{ox}}$  i reduciranih  $E_{\text{red}}$  molekula. Da bi sistem u kojem je poluvodič u kontakt s elektrolitom bio u termodinamičkoj ravnoteži, njihovi elektrokemijski potencijali moraju biti jednaki,  $E_F = E_{\text{redox}}$ . Ako redoks potencijal elektrolita i Fermijev nivo poluvodiča nisu na istoj energiji, ova ravnoteža se postiže prijenosom naboja preko granice. U n-tipu poluvodiča, Fermijev nivo je obično viši nego što je redoks potencijal elektrolita pa će elektroni prelaziti iz poluvodiča u elektrolit. U slučaju p-tipa poluvodiča za postići ravnotežno stanje elektroni trebaju prelaziti iz elektrolita u poluvodič. Ovaj višak naboja na poluvodičkoj elektrodi prostire se u dubinu poluvodiča do  $\sim 100$  nm i naziva se područje prostornog naboja (engl. *space charge region - SCR*). U ovom području prostorna raspodjela naboja proizvodi lokalno električno polje u blizini površine elektrode čiji potencijal uzrokuje lokalnu promjenu energije naboja što se očituje zakrivljivanjem rubova energijskih vrpca [10].

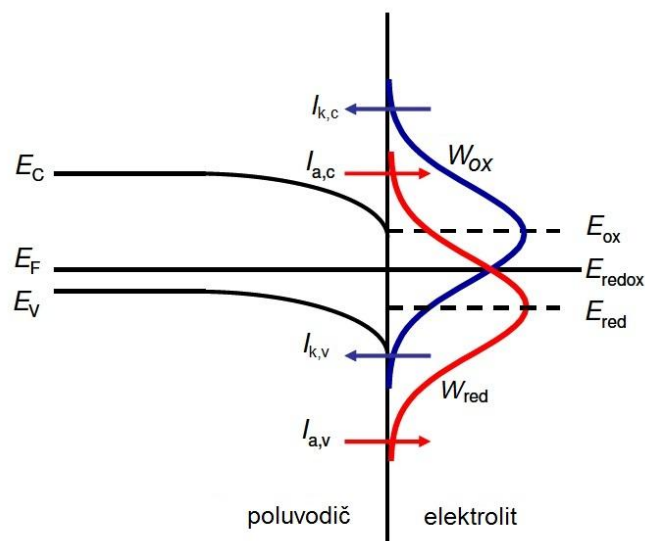


Slika 3.3. Tri nabijena sloja na granici poluvodiča i elektrolita (preuzeto iz [44]). Područje prostornog naboja obilježeno je sa SCR po engleskoj kratlici.

Kako su u n-tipu poluvodiča elektroni prešli s elektrode u elektrolit, u području prostornog naboja postoji višak pozitivnog naboja zbog čega se rubovi energijskih vrpca zakrivljuju prema gore. Kod p-tipa poluvodiča elektroni su prešli iz elektrolita na elektrodu pa u području prostornog naboja postoji višak negativnog naboja što uzrokuje zakrivljanje rubova energijskih vrpca prema dolje, kako je prikazano na slici 3.3. U ovom području postoji manjak jedne vrste naboja (ili elektrona ili šupljina) pa se često ovo područje naziva i osiromašeni sloj [45].

Na strani elektrolita stvara se sloj nazvan Helmholtzov sloj, obično 0,3 nm deo, kojeg čine ioni privučeni na elektrodu zbog viška jedne vrste naboja u području prostornog naboja. Nabijeni ionski sloj nazvan Gouy - Chapmanov sloj stvara se dublje u otopini i proteže se do 30 nm. U jako koncentriranim otopinama, doprinos Gouy - Chapmanovog sloja na pad napona je zanemariv pa se razmatraju samo područje prostornog naboja i Helmholtzov sloj [10]. Neki autori su pokazali da je pad napona preko Helmholtzovog sloja također zanemariv u usporedbi s potencijalom površine poluvodiča [10, 46, 47].

Kinetika elektrokemijske reakcije na poluvodičkoj elektrodi uključuje prijenos naboja između molekula u otopini i nosilaca naboja u poluvodiču. Gerischer [48] je u svojoj teoriji pretpostavio da je prijenos naboja u elektrokemijskoj reakciji najvjerojatiji onda kada se podudaraju energijski nivoi početnog i konačnog stanja sistema. Anodna struja je definirana kao prijenos elektrona iz molekula elektrolita na elektrodu, a katodna struja uključuje elektrone prenesene s elektrode na elektrolit [10, 48].



Slika 3.4. Anodne i katodne struje preko vodljive i valentne vrpce. Anodna struja zavisi o dvije komponenta:  $I_{ac}$  je zbog prijenosa elektrona iz elektrolita na poluvodič preko vodljive vrpce, a  $I_{av}$  je uslijed prijenosa elektrona iz elektrolita na poluvodič preko valentne vrpce. Katodna struja se također sastoji od dvije komponente.  $I_{cc}$  je uslijed prijenosa elektrona iz poluvodiča na elektrolit preko vodljive vrpce, a  $I_{cv}$  je zbog prijenosa elektrona iz poluvodiča na elektrolit preko valentne vrpce. Strelice pokazuju uobičajeni tok struje, tj. elektroni teku u smjeru suprotnom od smjera strelice (preuzeto iz [44]).

Slika 3.4. pokazuje anodne i katodne struje preko vodljive i valentne vrpce. Iznos struja ovisi o preklapanju između nivoa u poluvodičkim vrpce i onima u elektrolitu. Kako anodna struja uključuje prijenos elektrona iz elektrolita na poluvodič uglavnom ovisi o gustoći  $W_{red}$  popunjenih stanja u elektrolitu, a pored toga i o nepopunjenim stanjima u poluvodiču. Nepopunjena stanja u vodljivoj vrpce su predstavljena efektivnom gustoćom stanja  $N_c$  u vodljivoj vrpce. Komponenta vodljive vrpce anodne struje  $I_{a,c}$  ne zavisi o naponu zato što je  $N_c$  konstantan. S druge strane prijenos elektrona iz elektrolita u valentnu vrpce poluvodiča dešava se samo ako su šupljine prisutne na površini poluvodiča. Ovo znači da je gustoća nepopunjenih stanja jednaka gustoći šupljina na površini, koja zavisi o zakrivljenosti vrpce na površini, a time i koncentraciji dopanada kao i o primijenjenom naponu. Zato komponenta valentne vrpce anodne struje  $I_{a,v}$  zavisi o dopiranju i naponu [10]. U slučaju katodne struje, elektroni se prenose iz poluvodiča na nepopunjena stanja u elektrolitu, koji imaju gustoću  $W_{ox}$ . Komponenta vodljive vrpce katodne struje  $I_{k,c}$  zahtjeva da postoje elektroni na površini i zato zavisi o površinskoj koncentraciji elektrona  $N_e$ . Komponenta valentne vrpca katodne struje  $I_{k,v}$  ovisi o efektivnoj gustoći stanja  $N_v$  u valentnoj vrpce [10].

Rezultantna struja je:

$$I = I_0 [e^{(qV/kT)} - 1] \quad (3.1)$$

Ovaj izraz sličan je onome za Schottkijev kontakt [11] na granici metala i elektrolita.

### 3.2.2. Reakcija otapanja

Silicijevi atomi elektrokemijski se otapaju u fluorovodičnoj kiselini na dva moguća načina [49]. Prvi način podrazumijeva direktno otapanje silicijevih atoma, a drugi pretpostavlja elektrokemijsku oksidaciju površine silicijeve pločice praćenu s kemijskom razgradnjom silicijevog oksida zbog fluorovodične kiseline. Obje reakcijske sheme završavaju formiranjem heksa fluor kompleksa ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ), ali se razlikuju po količini stvorenog vodika i potrošenim šupljinama [44].

Direktna reakcija:



zove se još i divalentna reakcija jer su potrošene dvije šupljine ( $\text{h}^+$ ) da bi se otopio jedan silicijev atom. Ova reakcija dominira na niskim strujama i oslobađa jednu molekulu vodika za svaki razgrađeni silicijev atom.

Indirektna reakcija dešava se u dva koraka. Prvi korak je:



anodna oksidacija površine praćena kemijskom razgradnjom  $\text{SiO}_2$  u fluorovodičnoj kiselini



Rezultantna indirektna reakcija:



je tetravalentna jer se troše četiri šupljine i ne proizvodi se vodik. Ova reakcija se događa na visokim strujama i odgovorna je za elektrokemijsko poliranje.

### 3. 3. Nastajanje i širenje pora

U silicijevim pločicama koje su elektrokemijski jetkane u fluorovodičnoj kiselini pod anodnim naponom, zavisno o uvjetima jetkanja, nastaju pore koje su različitih veličina,

obično između 2 nm pa do 20  $\mu\text{m}$  i najrazličitijih oblika. Istraživanja o mehanizmu nastanka pora trebala bi dati odgovore na nekoliko pitanja:

- Koji su sve procesi uključeni tijekom procesa nastanka poroznog silicija? Koje reakcije su po svojoj prirodi kemijske, a koje elektrokemijske, što su međuprodukti, što su produkti i koji spojevi s površine su uključeni u proces?
- Što kontrolira ove procese? Je li Helmholtzov sloj taj koji kontrolira reakciju ili je to područje prostornog naboja? Ima li difuzija ikakav utjecaj na reakciju? Je li nastajanje pora mehanizam valentne ili vodljive vrpce?
- Zašto uopće nastaju pore?
- Kakav utjecaj ima dopiranje (tip i novo)?
- Je li moguće predvidjeti konačnu morfologiju iz uvjeta jetkanja?

Iako se ulažu veliki naponi kako bi se razjasnio mehanizam nastajanja pora na ova pitanja se može samo djelomično odgovoriti [50]. Predložen je veliki broj modela, ali niti jedan od njih ne daje cjelovito i zadovoljavajuće objašnjenje svih uočenih pojava. Ovdje će biti predstavljeni samo najpoznatiji modeli koji opisuju proces nastajanja i širenja pora kod poroznog silicija.

### 3.3.1. Model osiromašenog sloja

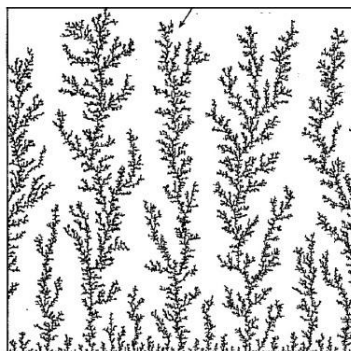
Prvi model nastajanja i širenja pora predstavili su Beale i suradnici [34] 1985. godine. Utemeljen je na pretpostavkama da se materijal otapa samo tamo gdje teče anodizacijska struja, i da velika gustoća površinskih stanja stvara Schottkyjevu barijeru između silicija i elektrolita, što rezultira fiksiranjem Fermijeveg nivoa negdje u blizini sredine energijskog procjepa. Na početku anodizacije defekti na granici silicija i elektrolita vode k lokalnom povećanju gustoće struje i stvaranju malih udubina koje su začetak pora. Mjerenja su pokazala porast električne otpornosti svježe pripremljenog poroznog silicija do vrijednosti bliskih intrinzičnom siliciju ( $\sim 10^6 \Omega\text{cm}$ ). Beale i suradnici su zaključili da u siliciju, preostalom između pora, nema slobodnih nosilaca naboja zbog preklapanja osiromašenog područja dviju susjednih pora. Kako je otpor u zidovima pora znatno veći nego što je i u elektrolitu i u ostatku silicija, vođenje struje i dalje se odvija kroz elektrolit u porama te se nastavlja otapanjem silicija samo u vrhovima pora [37].

Razliku u mikrostrukturi između jako i slabo dopiranih materijala autori objašnjavaju ovisnošću širine osiromašenog područja o dopiranju i načinu prolaska struje kroz tu barijeru.

Za jako dopirane materijale tok struje ide tuneliranjem nosilaca naboja kroz barijeru, a za slabo dopirane materijale termoelektronskom emisija preko barijere. Kod jako dopiranih materijala barijera je najuža na vrhovima pora pa će tu biti najveći tok struje, što rezultira stabilnim rastom vrhova pora i nastajanjem uređenih i usmjerenih struktura. Kod slabo dopiranih materijala svaka smetnja na vrhu pora, uzrokovana nečistoćama, fluktuacijama u gustoći dopiranja ili mikroskopski nasumičnom prirodom jetkanja, dovest će do lokalnog povećanja polja pa će struja teći negdje iznad površine vrha pore i stvarati nasumične razgranate strukture manjih pora [34]. Ovaj model detaljno objašnjava lokalizaciju struje potrebnu za stvaranje sloja poroznog silicija na različitim podlogama i konstruiran je u terminologiji fizike kondenzirane materije s dijagramima energijskih vrpca, Schottkijevom barijerom i osiromašenim područjem. Međutim ostaje upitno da li se analogija s klasičnim Schottkijevim spojem može primijeniti na sistem u kojem postoji granica Si i HF i je li Fermijev nivo zaista fiksiran. Pored toga ovim modelom se ne može objasniti stvaranje mikropora na zidovima makropora u n-tipu silicija [51], kao ni dobro poznatu eksperimentalnu činjenicu da su pore nastale u jako dopiranom siliciju veće i uređenije od onih u slabije dopiranom siliciju [52].

### 3.3.2. Model difuzije naboja

Krajem 1980-ih Smith i suradnici [51] predložili su kompjuterski simulirani model nasumičnog gibanja koji pretpostavlja da šupljine difundiraju iz unutrašnjosti silicija do površinskih atoma gdje oksidativno reagiraju s površinskim atomima silicija i započinju proces otapanja.



Slika 3.5. Kompjuterski generiran (100) porozni silicij uporabom modela difuzije naboja za n-tip silicija uz difuzijsku duljinu od 50 jedinica rešetke. Smjer struje je odozgo prema dolje, a strelica označava grane pora poroznog silicija (preuzeto iz [51]).

Priroda nasumičnog gibanja predviđa da su vrhovi pora najvjerojatnija mjesta kontakta čestica koje difundiraju iz monokristalnog silicija i omogućava slično selektivno otapanje na površinskim neregularnostima poput Bealeovog modela. Karakteristična difuzijska duljina koja ovisi o koncentraciji dopanada, naponu itd., kontrolira različite morfologije pora. Prednost ovog modela je njegova konstrukcija na osnovu fizike difuzije te činjenica da se ovim modelom može objasniti ovisnost gustoće, dijametra i oblika pora o parametrima jetkanja. Međutim, model je previše općenit i ne opisuje različite mehanizme vođenja struje u različitim tipovima Si pločica. Nadalje u modelu difuzije nosilaca naboja nije uzeta u obzir priroda elektrokemijske reakcije na granici silicija i elektrolita [44].

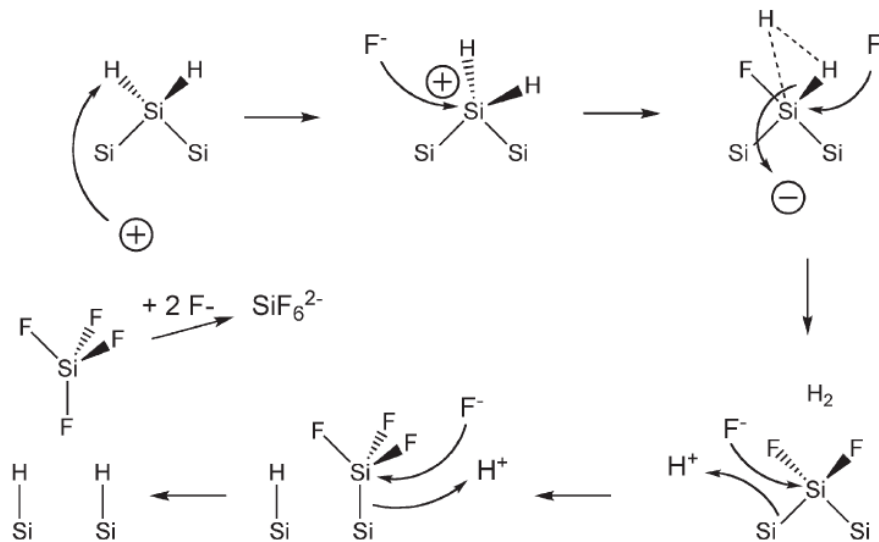
### 3.3.3. Model kvantnog zatočenja

U cilju razumijevanja formiranja sloja poroznog silicija treba razmotriti kemiju otapanja silicija koji je u HF pod anodnim naponom. Na niskim vrijednostima pH, što odgovara niskoj koncentraciji OH<sup>-</sup> iona, površina silicija je inertna na djelovanje HF. Nadalje, reakcija nastanka sloja poroznog silicija pod anodnim naponom u HF, limitirana je količinom slobodnog naboja (šupljina, h<sup>+</sup>) u Si pločici, a ne difuzijom iona u elektrolitu. Dovođenje dovoljne količine naboja na površinu ispunjeno je kada je gustoća struje u krugu ispod određene kritične struje J<sub>PS</sub> koja ovisi o koncentraciji fluorovodične kiseline. Također je opaženo i da je unutrašnja površina pora prekrivena vodikom. Na temelju gore navedenih činjenica i opažanja, Lehmann i suradnici [53-55] razvili su, početkom 1990-ih, modele, razlikujući mehanizme nastanka mikro, mezo i makro pora kod različito dopiranih silicijevih pločica. Prema Lehmann i Gösele [53] modelu za nastajanje sloja PS osnovno je da površina Si, prekrivena vodikom, bude inertna na djelovanje iona fluora F<sup>-</sup>, dok god u blizini površine Si pločice nema dovoljno raspoloživih šupljina (h<sup>+</sup>). To je radi toga jer je elektronegativnost vodika otprilike jednaka kao i od silicija pa je inducirana polarizacija niska. Kada šupljine dođu na površinu, fluorovi ioni nukleofilno<sup>1</sup> napadnu Si-H vezu i stvori se Si-F veza. Zbog polarizacijskog djelovanja vezanog fluora, slijedeći F<sup>-</sup> ion može napasti i vezati se uz nastanak H<sub>2</sub> molekule i ubacivanje jednog elektrona u Si pločicu. Proces traje dok sve četiri silicijeve veze ne budu pokidane kada silicijev atom postaje topljiv i odvoji se od površine, a iza sebe ostavlja udubljenje dimenzija atoma gdje su površinski Si atomi prekriveni vodikom.

---

<sup>1</sup> Nukleofilna supstitucija je osnovna klasa supstitucijskih reakcija u kojima se „elektronom bogat“ nukleofil selektivno veže na ili napadne pozitivni ili djelomično pozitivni naboj atoma.

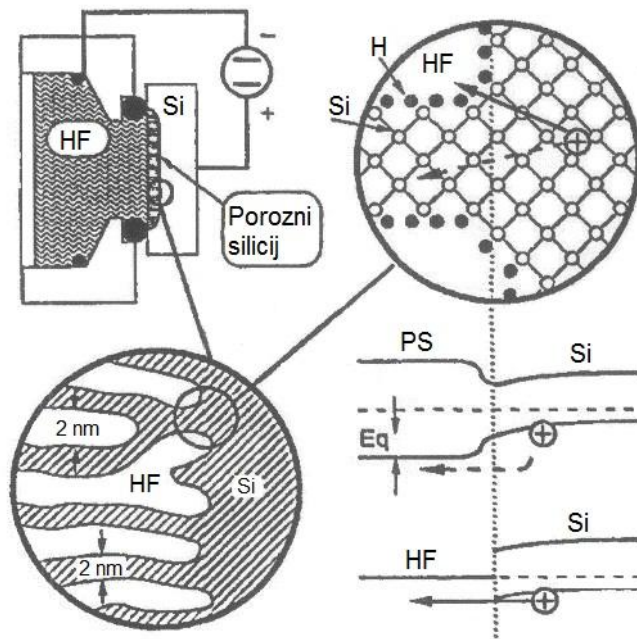




Slika 3.6. Predloženi mehanizam otapanja Si u fluorovodičnoj kiselini. Florovi ioni (F<sup>-</sup>) zamjenjuju vodikove atome vezane za silicij uz pomoć šupljina (h<sup>+</sup>). Nusprodukt je plin vodik. Kad se razbiju sve četiri silicijeve veze, silicijev atom postaje topljiv (preuzeto iz [56]).

Ova će promjena geometrije površine promijeniti distribuciju električnog polja pa će se šupljine radije sakupljati bliže površini nastalih udubljenja što pojačava nehomogenost površine. Ako u zidovima između pora nema šupljina oni se više neće moći otapati.

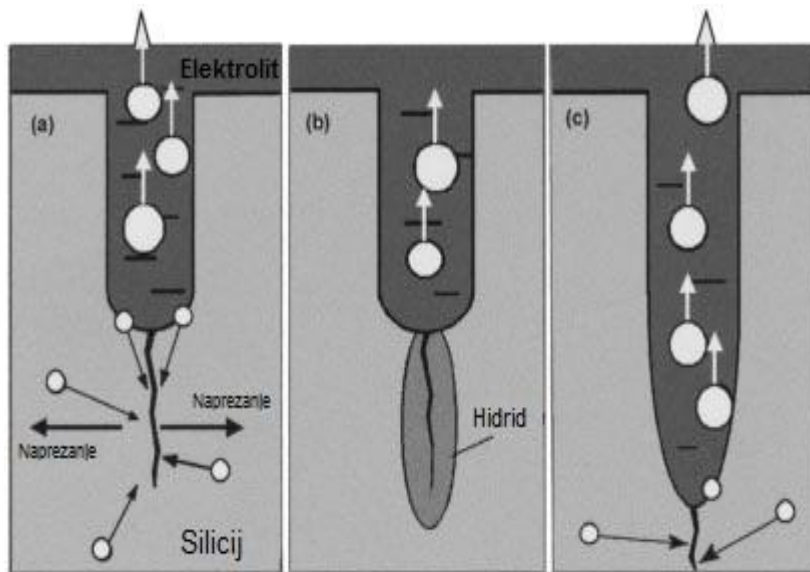
Za nastale pore reda veličine par nanometara, predloženo je da je nestanak šupljina u zidovima pora uzrokovan kvantnim zatočenjem nosilaca naboja zbog vrlo malih dimenzija zidova pora. Prema ovom modelu [53], uslijed kvantnog zatočenja povećava se energijski procjep koji postaje barijera za transport šupljina i elektrona prema silicijevom kosturu, zidovima pora, uslijed čega nastaje osiromašeno područje slično kao u Bealeovom modelu. Porozna struktura je pasivizirana kvantnim efektima i vrhovi pora postaju najvjerojatnija mjesta gdje se akumuliraju šupljine i gdje se nastavlja rast pora. Međutim, ovaj model se ne može primijeniti na strukture čije dimenzije prelaze 10 nm, jer su kod ovih dimenzija kvantni efekti zanemarivi. Za formiranje mezo i makro pora moraju biti odgovorni drugi mehanizmi koji će dovest do osiromašenja zidova pora. Osnovni uvjet za potpuni nestanak šupljina iz zidova pora i općeniti nastanak mezo i makro pora je da su najdeblji dijelovi zidova pora tanji od dvostruke širine područja prostornog naboja. Jetkanje će se nastaviti u onom području gdje postoje šupljine, a to su vrhovi pora [54] (slika 3.7.). Odnos širine zidova pora i dvostruke širine područja prostornog naboja određuje morfologiju nastalog sloja poroznog silicija.



Slika 3.7. Povećani presjek granice silicija s elektrolitom i vrhom pora. Slika gore desno pokazuje preostali zid između dva vrha pora i dva moguća načina (puna i isprekidana strelica) da šupljina ( $h^+$ ) pređe granicu. Donja desna slika pokazuje odgovarajuće energijske dijagrame za granice monokristalni silicij/porozni silicij i monokristalni silicij/elektrolit i dvije različite energijske barijere za prijelaz šupljine u zid (isprekidana strelica) i vrh pore (puna strelica). Energijski povoljniji je prijelaz u vrh pore (preuzeto iz [57]).

### 3.3.4. Model dinamičkog stresa

Krajem 1990-ih Parkhutik je predložio novi model rasta pora [52]. Osnova ovog modela je da širenje pora u kristalnom volumenu ne uključuje samo elektrokemijske faktore već i mehaničko naprezanje i defekte vezane za vodik u Si. Uloga kristalnih defekata na formiranje PS, stvorenih ili *in situ* kao posljedica naprezanja koje postoji između PS/Si strukture, ili postojećih defekata u Si kristalu nije nikada adekvatno razmatrana iako postoji jasan eksperimentalni dokaz usmjerenja rasta pora u smjer defekata Si površine. Oni služe kao lagani putovi za rast pora pa shodno tome rast pora prati reljef površinskih mikro defekata. Drugi važan faktor koji se nije razmatrao je dinamičko naprezanje koje prati rast pora. Na dnu svake pore izlazno gibanje mjehurića plina i produkata razlaganja silicija kombinira se s ulaznim gibanjem svježeg elektrolita. Time se stvara hidrodinamički tlak unutar sloja poroznog silicija koji može biti i 80-100 MPa. Tako je stvoreno naprezanje i u PS filmu (okomito na površinu) i u Si supstratu (lateralan smjer) koje uzrokuje stvaranje horizontalnih mikro puknuća u poroznom siliciju.



Slika 3.8. Mehanizam nastajanja pora (preuzeto iz [52]).

Nadalje, vučno naprezanje uzrokovat će stvaranje mikro defekata u Si pločici točno ispred svake pore koji služe kao lagani putovi za daljnji rast pora. Iznos vučnog naprezanja direktno je povezan s primijenjenim električnim poljem pa s prestankom anodizacije i naprezanje nestaje. Do sada se pretpostavljalo da je naprezanje u materijalu uzrokovano površinskom napetosti, ali prema ovom modelu vodikovi atomi putuju prema mikro puknućima koja nastaju u blizini vrhova pora zbog vučnog naprezanja (Slika 3.8.a), gdje se smanjuje njihov kemijski potencijal u polju vučnog naprezanja što rezultira stvaranjem silicijevih hidrida na vrhovima svake pore (Slika 3.8.b). Pore se nastavljaju širiti u hidridnom području zbog smanjene mehaničke stabilnosti uzrokovane puknućima i povećane kemijske aktivnosti (otapanja). Kao rezultat pore se šire prema unutrašnjosti silicija prateći ne samo smjer linija struje, nego i smjer laganog stvaranja defekata u Si kristalu (obično uzduž  $\langle 100 \rangle$  smjera) i okomito na njega [52].

### 3.3.5. Model naglog rasta struje

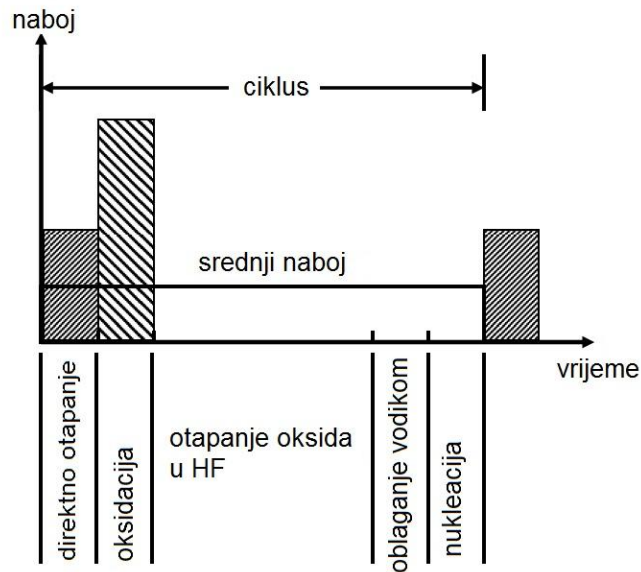
Početkom 2000-te Föll i suradnici [58-60] predložili su model čija je osnovna pretpostavka da se elektrokemijske reakcije koje su uključene u otapanje površine silicija događaju u vrlo kratkim vremenima na ograničenoj površini, dakle može se reći da djeluju u mikroskopskim jedinicama. Nazvali su ga model naglog rasta struje (engl. *current burst* - CB). Prepostavili su da se CB sastoji od četiri osnovna koraka: direktno otapanje (prema relaciji 3.2), stvaranje oksida (prema relaciji 3.3), otapanje oksida (prema relaciji 3.4) i pasivizacija površine.

Ponavljanje ovih koraka u vremenu rezultirat će lokalnim pali/gasi oscilatornim ponašanjem struje. Ovo podrazumijeva da naboji teku uglavnom preko naglih porasta struje za vrijeme direktnog otapanja i stvaranja oksida (pali), a za vrijeme otapanja oksida i pasivizacije gotovo ništa naboja ne prolazi (gasi). Sinhronizacija između CB postiže se preklapanjem susjednih CB s oksidom, tj. okolni CB će doprinositi sa svojim oksidnim izbočinama onima od novo nastalih CB. Tako je njegova točka zaustavljanja već znatno bliže točkama zaustavljanja okolnih CB, jer mora proizvesti manje oksida nego što bi trebalo da nema susjeda. Za realistični model potreban je i mehanizam desinhronizacije. Jednom kad CB započne, gustoća struje lokalno naraste što vodi k porastu omskih i difuzijskih gubitaka, koji lokalno reduciraju napon preko oksidnog sloja. Ovo reducira električno polje u blizini aktivnog CB, i zato reducira vjerojatnost stvaranja novog CB odmah do aktivnog CB [58]. Ovaj proces se može smatrati desinhronizacijom. Zbog činjenice da je stvaranje CB slučajan proces može se dogoditi da je oksid nekog starog CB potpuno otopljen, ali nije nukleiran novi CB na tom mjestu. U tom će slučaju započeti pasivizacijski procesi površine. Vjerojatnost nukleacije ovisit će o tome koliko je snažno nova površina pasivizirana različitim spojevima iz otopine, tj. što je veća pasivizacija to je niža vjerojatnost da će se CB nukleirati na toj površini. Pasivizacija površine s vremenom naziva se starenje. Kako je vjerojatnost nukleacije veća za manji stupanj pasivizacije, a pasivizacija je minimalna odmah nakon uklanjanja oksida, postoji intrinzična sprega između novih CB i onih starih. Ovo će rezultirati stvaranjem klastera CB-a i jedna moguća posljedica će biti stvaranje pora.

Slika 3.9. prikazuje ciklus procesa uključenih u direktno otapanje, stvaranje kisika i njegovo otapanje, zasićenje kisikom i nukleaciju kao jedinicu reakcije na određenom mikroskopskom položaju na rastućim vrhovima pora. Količina konzumiranog naboja oksidacijske reakcije je veće nego od reakcije direktnog otapanja zato što je oksidacijska reakcija, jednadžba (3.3), tetravalentna, a relacija direktnog otapanja, jednadžba (3.2), je divalentna. Otapanje oksida nastaje uslijed kemijske reakcije, kako je pokazano u jednadžbi (3.4), i zato ne konzumira naboj. Ni zasićenje kisikom niti nukleacija također ne konzumiraju naboj. Model naglog rasta struje omogućava koherentno objašnjenje različitih morfologija poroznog silicija i njihovu ovisnost o dopiranju supstrata, kristalnoj orijentaciji i uvjetima jetkanja. Očito je da je formiranje poroznog silicija jako kompliciran proces koji uključuje veliku količinu različitih parametara.

Svaki od gore izloženih modela bavi se jednim aspektom koji utječe na nastajanje pora, a svaki sveobuhvatni model morao bi uključivati selektivno kristalografsko širenje pora,

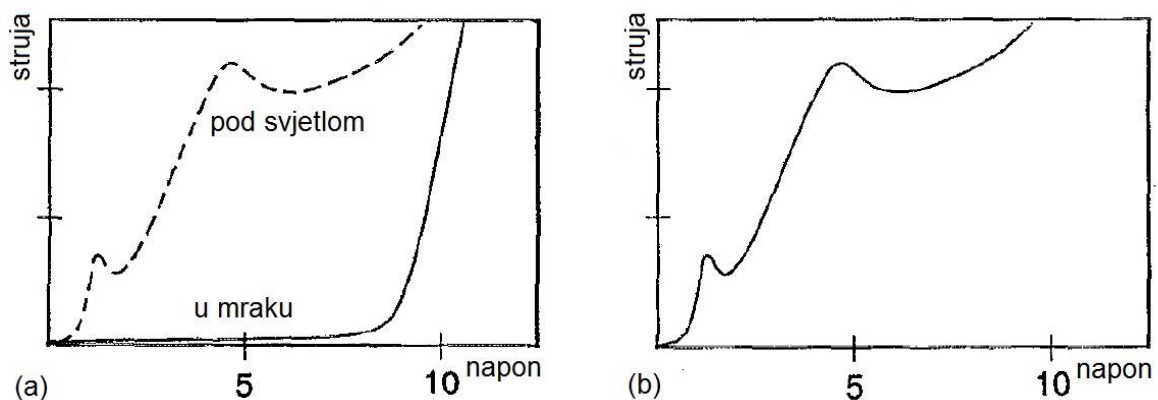
raspored defekata, distribuciju potencijala itd., ali pored toga i osnovnu kemiju rastvaranja i sve druge važne popratne reakcije [51].



Slika 3.9. Vremenska raspodjela naboja na određenom mikroskopskom položaju u vrhovima rastućih pora. Proces uključuje direktno otapanje silicijeve površine pasivizirane kisikom nakon čega slijedi brzo stvaranje silicijevog oksida, vrlo sporo razlaganje stvorenog oksida i na kraju ponovna pasivizacija vodikom. Količina konzumiranog naboja oksidacijske reakcije je veća nego od reakcije direktnog otapanja gdje zasićenje kisikom i nukleacija ne konzumiraju naboj (preuzeto iz [44]).

### 3. 4. Djelovanje različitih fizikalnih parametara

Tri su osnovna parametara jetkanja koji određuju morfologiju pora i debljinu poroznog sloja. To su primijenjena gustoća struje, sastav i koncentracija elektrolita i vrijeme jetkanja [2].



Slika 3.10. I-U karakteristike a) n-tip silicija b) p-tip silicija (preuzeto iz [51]).

U početku istraživanja nastanka poroznog silicija uglavnom su se provodile elektrokemijske karakterizacije njegovih strujno-naponskih (I-U) krivulja. Slika 3.10. prikazuje I-U krivulje n i p tipa silicija koje pokazuju sličnost s uobičajenim ponašanjem Schottkijeve diode, što se očekuje na granici poluvodiča i elektrolita [51]. Međutim, postoje i neke razlike: prije svega iako se tip većinskih nosilaca naboja mijenja između n i p tipa poluvodiča, kemijske reakcije na granici poluvodiča i elektrolita ostaju iste. Drugo, opaženo je da je tamna struja nepropusne polarizacije najmanje tri reda veličine veća od one koja se normalno očekuje kod Schottkyjeve diode [61]. Prvi strujni maksimum na nižim naponima naziva se kritična struja ili karakteristična struja elektropoliranja i odgovara nastajanju površinskog oksida potrebnog za elektropoliranje. Porozni silicij nastaje na gustoćama struje koje su manje od kritične i tipično se kreću između 0,5 i 150 mA/cm<sup>2</sup> [43]. Povećavanje gustoće struje uzrokuje povećanje maksimalnog dijametra pora, širu distribuciju veličina pora i povećanu poroznost uzorka [39].

Poroznost (P) se definira kao dio praznog prostora unutar poroznog sloja prema početnom monokristalnom siliciju. Obično se mjeri gravimetrijskom tehnikom koja uključuje mjerenje početne mase ( $m_1$ ) i konačne mase ( $m_2$ ) uzorka te mjerenje mase nakon što je porozni sloj uklonjen ( $m_3$ ) umakanjem u 3% KOH [61].

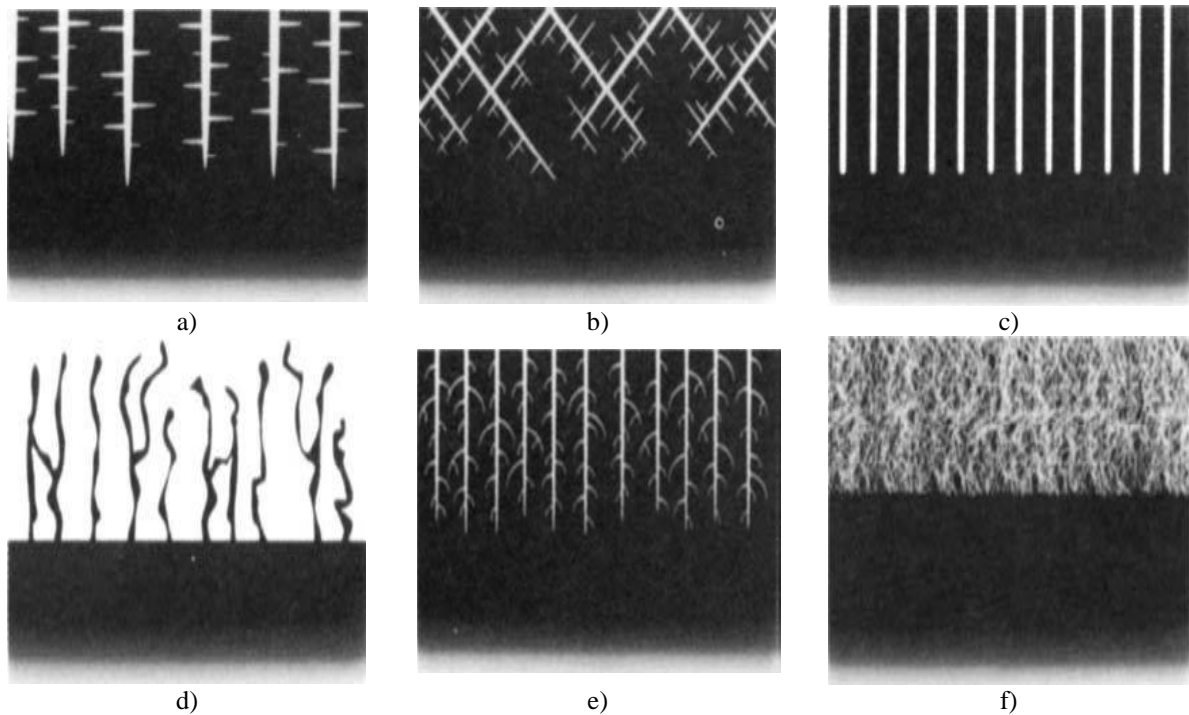
$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (3.6)$$

Jednaki učinak na poroznost ima i smanjenje koncentracije fluorovodične kiseline čije tipične vrijednosti se kreću u rasponu od 2 do 40 težinskih postotaka [43].

Nasuprot tome, vrijeme trajanje jetkanja direktno utječe na debljinu stvorenog sloja poroznog silicija. Utjecaj različitih anodizacijskih parametara obično se istražuje eksperimentalnim tehnikama, ali ima i teorijskih analiza morfološke stabilnosti npr. n-tipa poroznog silicija, gdje se istraživalo djelovanje osnovnih parametara jetkanja, kao i dopiranja podloge na morfologiju nastalog poroznog silicija, kako bi se na temelju primijenjenih parametara mogla predvidjeti morfologija i fizikalne osobine sistema [62].

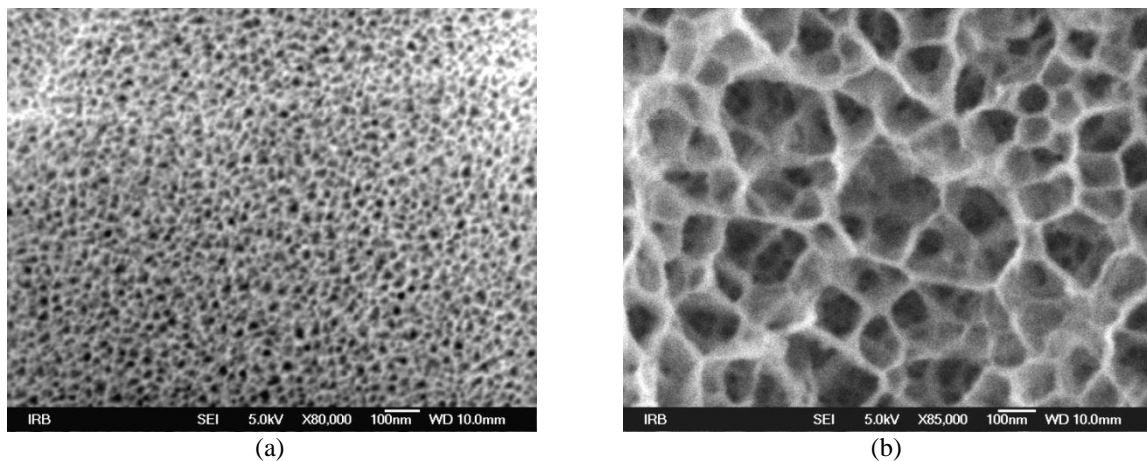
Dopiranje podloge i orijentacija kristala također značajno utječu na morfologiju. Kao što je pokazano na slici 3.11. različiti tipovi poroznog silicija mogu nastati ovisno o podlozi i izboru elektrolita [39]. Tipične vrijednosti otpornosti za podloge silicija su između 0,001 Ωcm za jako dopirani n<sup>+</sup> i p<sup>+</sup> tip silicija i 100 Ωcm za slabo dopirani n i p tip silicija. Mikro pore imaju spužvastu morfologiju i dijametar pora manji od 2 nm. Mezo pore obično imaju razgranatu strukturu pora (poput smreke) s dijametrom između 2 i 50 nm. Makro pore su

obično glatke i ravne s dijametrom pora iznad 50 nm, a pokazane su i pore veće od 10  $\mu\text{m}$  [63]. Ovu klasifikaciju pora prema veličini ustanovilo je Međunarodno društvo za čistu i primijenjenu kemiju (engl. *International Union for Pure and Applied Chemistry* - IUPAC).



Slika 3.11. Shematski prikaz mogućih morfologija PS zavisno o dopiranju i elektrolitu: a) n (100) Si jetkan u mraku, b) n (110) silicij, c) n (100) Si jetkan s pozadinskom rasvjetom, d) p<sup>+</sup> (100) Si jetkan s razrijeđenom etanolskom otopinom HF, e) n<sup>+</sup> (100) Si jetkan s razrijeđenom vodenom otopinom HF, f) p Si jetkan s koncentriranom vodenom otopinom HF (preuzeto iz [39]).

Metoda za evaluaciju morfologije slojeva poroznog silicija je pretražna elektronska mikroskopija (SEM) i tipične mezo i makro pore prikazane su na slici 3.12.



Slika 3.12. SEM slike a) mezo i b) makro poroznog silicija

Temperatura i osvjetljenje utječu na dinamiku rasta pora. Snižavanjem temperature usporava se rast pora, a time se smanjuje i hrapavost granice i omogućava bolja kontrola formiranja pora. Moduliranjem intenziteta rasvjete može se promijeniti struja jetkanja, a time i mijenjati dijаметar pora [27].

Tablica 3.1. Utjecaj anodizacijskih parametara na formiranje poroznog silicija (preuzeto iz [64]).

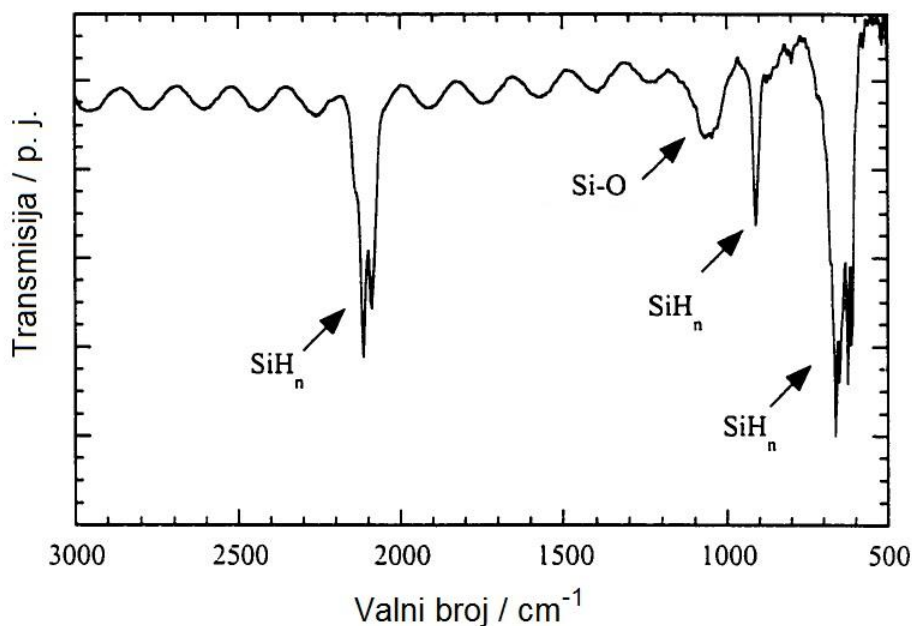
Povećanje / Uzrokuje	Poroznost	Brzina jetkanja	Kritična struja
Koncentracija HF	Pada	Pada	Raste
Gustoća struje	Raste	Raste	-
Vrijeme anodizacija	Malo raste	Malo pada ili ostaje ista	-
Temperatura	-	-	Raste
Dopiranje p-tip	Pada	Raste	Raste
Dopiranje n-tip	Raste	Raste	-

### 3. 5. Kemijska svojstva poroznog silicija

Velika efektivna površina poroznog silicija ( $200 - 800 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ) kao i kemijska svojstva površine utječu na električna, optička i mehanička svojstva proizvedenog poroznog silicija. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je metoda od izbora za analizu kemijskih vrsti koji se nalaze na površini. Tipični infracrveni spektar poroznog silicija dan je na slici 3.13.

Površina pora ima veliku količinu visećih veza silicija za koje se mogu vezati tzv. originalne nečistoće, a to su nečistoće iz elektrolita kao što su vodik i fluor. Pored toga, ako se uzorak ostavi par sati u zraku površina se spontano oksidira tj., vodici se djelomično zamjenjuju kisicima, a pojavljuju se i ugljici [65]. Prisutnost originalnih nečistoća pokazuje infracrveni spektar na slici 3.13. Na površini pripremljenog poroznog silicija vide se  $\text{Si-H}_x$  ( $x = 1, 2, 3$ ) veze u području od  $2090$  do  $2150 \text{ cm}^{-1}$ ,  $630\text{-}670 \text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 910 \text{ cm}^{-1}$ . Svježe izjetkani i osušeni porozni silicij zasićen je vodikom, a  $\text{Si-H}_x$  grupe su prisutne na unutrašnjoj površini pora i par mjeseci nakon jetkanja [66]. Zato se iz omjera broja atoma H/Si, koji se može odrediti sekundarnom ionskom masenom spektroskopijom, može procijeniti efektivna površina poroznog silicija [64].





Slika 3.13. FTIR spektar poroznog silicija (preuzeto iz [28]).

Fluor je također originalna nečistoća na površini. Oblik u kojem je fluor prisutan u poroznom siliciju još je upitan, ali su desorpcijska mjerenja pokazala da su  $\text{Si-F}_x$  ( $x = 1, 2, 3$ ) grupe prisutne na zidovima pora. Prisutnost  $\text{SiF}$  i  $\text{SiF}_2$  grupa pokazano je infracrvenom spektroskopijom, a također je pokazano da njihova koncentracija ovisi o tipu korištenog elektrolita i veća je kod vodenih nego kod etanolnih otopina fluorovodične kiseline. Koncentracija fluora pada s vremenom vjerojatno zato što su  $\text{Si-F}$  veze zamijenjene s  $\text{Si-OH}$  vezama [39].

Ostale nečistoće se obično inkorporiraju nakon anodizacijskog procesa. Prisutnost ugljika opažena je s nekoliko različitih tehnika pa i infracrvenom spektroskopijom u području od  $2800$  do  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Njegova koncentracija u odstajalim uzorcima može biti i do 10%. Mislilo se da je izvor ugljika etanol, ali kada je pronađen i kod uzoraka jetkanih u vodenim otopinama fluorovodične kiseline zaključilo se da su njegov najvjerojatniji izvor ugljikovodici iz atmosfere [64]. Mogući izvor ugljika su i ostaci elektrolita ili otopina za ispiranje u porama [66].

Kisik je najznačajnija neoriginalna nečistoća. Svježe jetkana površina poroznog silicija započinje se oksidirati unutar nekoliko desetaka minuta izloženosti na zraku. Infracrveni spektri su pokazali vibracije  $\text{Si-O-Si}$  grupa na  $1065 \text{ cm}^{-1}$  kod uzoraka snimljenih par sati nakon jetkanja. Na tim uzorcima nisu opažene vibracije  $\text{O}_x\text{-Si-H}$  grupa između  $2200$  i  $2500 \text{ cm}^{-1}$  što znači da je oksidacija samo parcijalna. Ova početna oksidacija je brza ali je sadržaj kisika 1 - 2 % što znači da je samo mali dio površine prekriven  $\text{SiO}_2$  otocima [39].

Tablica 3.2. Valni brojevi položaja i asignacije apsorpcijskih vrpca infracrvenih spektara poroznog silicija (preuzeto iz [64, 67-69]).

Položaj/cm <sup>-1</sup>	Asignacija	Položaj/cm <sup>-1</sup>	Asignacija
3610	OH istezanje u SiOH	1056-1160	SiO istezanje u O-SiO i C-SiO
3452	OH istezanje u H <sub>2</sub> O	979	SiH savijanje u Si <sub>2</sub> -H-SiH
2958	CH simet. istezanje u CH <sub>3</sub>	948	SiH savijanje u Si <sub>2</sub> -H-SiH
2927	CH asimet. istezanje u CH <sub>2</sub>	946	SiF <sub>3</sub> istezanje
2856	CH simet. istezanje u CH <sub>2</sub>	906	SiH <sub>2</sub> škarice
2248	SiH istezanje u O <sub>3</sub> -SiH	880	O <sub>3</sub> -SiH savijanje
2197	SiH istezanje u SiO <sub>2</sub> -SiH	856	SiH <sub>2</sub> mahanje
2136	SiH <sub>3</sub> istezanje	843	SiH (SiO <sub>2</sub> ) savijanje
2116	SiH <sub>2</sub> istezanje u Si <sub>2</sub> H-SiH	832	SiF, SiF <sub>2</sub> istezanje
2106	Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub> istezanje	827	SiO savijanje u O-Si-O
2087	SiH simet. istezanje u Si <sub>3</sub> -SiH	804	SiH <sub>2</sub> uvijanje ili SiH (SiO <sub>2</sub> ) savijanj
2070	SiH asimet. istezanje u Si <sub>3</sub> -SiH	661	SiH mahanje
1720	CO	624	SiH savijanje u Si <sub>3</sub> -SiH
1463	CH <sub>3</sub> asimetrična deformacija	616	Si-Si istezanje
1230	SiCH <sub>3</sub> savijanje	480-520	Si-O-Si ljuljanje i simet. istezanje
1182	CH <sub>3</sub> ljuljanje		

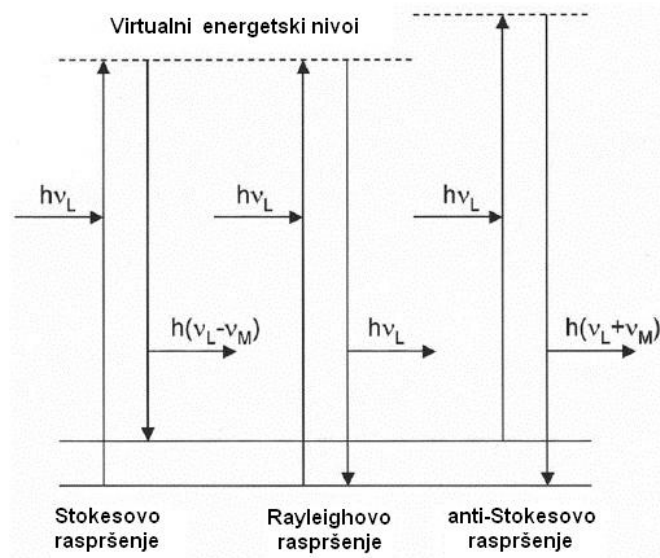
U vremenskom periodu od nekoliko dana nakon anodizacije, oksidacija se nastavlja stvaranjem Si-O-Si grupa kao i O-Si-H i O<sub>3</sub>-Si-H grupa. Stvaranje ovakvih grupa ne modificira originalnu pasivizaciju vodikom. Pokazano je da kisik radije napada Si-Si veze nego Si-H veze s površine koje ostaju stabilne i nekoliko mjeseci, što je pokazano infracrvenom spektroskopijom. Istodobno, omjer kisika prema siliciju može dostići nekoliko desetaka posto što odgovara potpunoj prekrivenosti unutrašnje površine poroznog silicija sa SiO<sub>2</sub>. Formiranje O-Si-H grupa pa čak i na cijeloj unutrašnjoj površini poroznog silicija ne može objasniti toliki sadržaj kisika pa su potrebna daljnja istraživanja kako bi se našlo objašnjenje [39].

### 3.6. Strukturna svojstva poroznog silicija

Općenito govoreći, porozni silicij se može opisati kao mreža silicijevih struktura nanometarskih dimenzija okruženih praznim prostorom-porama (struktura poput spužve). Metode od izbora za analizu morfoloških i strukturnih svojstava su pretražna elektronska mikroskopija (SEM) i Ramanova spektroskopija. Pretražna elektronska mikroskopija biti će opisana u jednom od slijedećih poglavlja, a ovdje će biti opisana analiza strukturnih svojstava Ramanovom spektroskopijom.

Ramanova spektroskopija bazira se na neelastičnom raspršenju svjetlosti na materijalu. Raspršenje svjetlosti može se promatrati kao preusmjerenje svjetlosti koje se dešava kada elektromagnetski val (upadna svjetlost) naiđe na prepreku ili nehomogenost ili tvar (čvrstu, tekuću ili plinovitu) [70]. Klasično gledano, uslijed interakcije elektromagnetskog val s tvari, elektronske orbitale molekula tvari su periodično perturbirane frekvencijom ( $\nu_0$ ) koja odgovara frekvenciji električnog polja upadnog vala. Oscilacija, odnosno perturbacija elektronskog oblaka rezultira periodičkim odvajanjem naboja unutar molekule, što se naziva inducirani dipolni moment. Oscilirajući inducirani dipolni moment se manifestira kao izvor zračenja što rezultira raspršenjem svjetlosti. Većina raspršene svjetlosti ima istu frekvenciju kao upadna svjetlost i taj se proces zove elastično raspršenje. Mali udio svjetlosti ( $\sim 1$  od  $10^7$  fotona) će se neelastično raspršiti na frekvencijama različitima od frekvencije upadnih fotona, što čini Ramanovo raspršenje. Razlika u energiji između upadne i raspršene svjetlosti proporcionalna je vibracijskoj energiji molekula tvari. Može se pokazati da inducirani dipolni momenti mogu imati tri različite frekvencije,  $\nu_0$ ,  $\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$ ,  $\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$ , što rezultira raspršenim zračenjem iste tri frekvencije. Prva frekvencija odgovara frekvenciji upadne svjetlosti i naziva se Rayleigh/Mie raspršenje. Druge dvije frekvencije odgovaraju Ramanovom raspršenju s tim da se pomak prema nižim frekvencijama naziva Stokesovo raspršenje, a pomak prema višim frekvencijama anti-Stokesovo raspršenje.

Kvantno mehanički gledano, raspršenje se objašnjava prijelazima u virtualna stanja, koja su energijski niža od stvarnih elektronskih prijelaza pri čemu dolazi do promjene vibracijske energije. Ovisno o tome gubi li upadni foton energiju, u interakciji s promatranom molekulom, ili se pri tome njegova energija povećava, razlikujemo Stokesove i anti-Stokesove vrpce. Stokesove vrpce nastaju pri pobuđenju molekule na više vibracijsko stanje dok u slučaju anti-Stokesovih vrpce fotoni preuzimaju dio energije od molekule, koja prelazi u niže vibracijsko stanje.



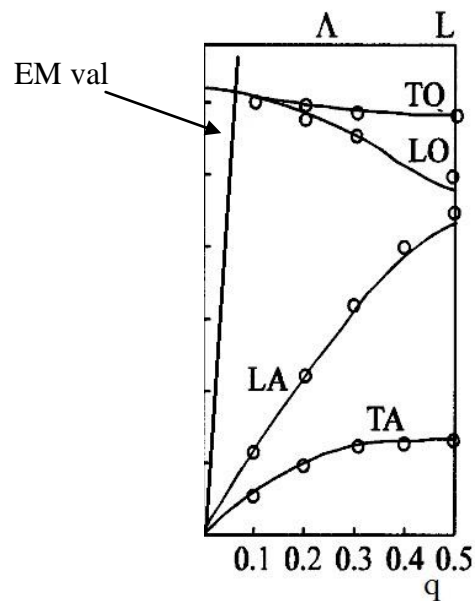
Slika 3.14. Shematski prikaz energijskih prijelaza kod Ramanovog raspršenja

Stokesovo raspršenje je većeg intenziteta zato što je gustoća naseljenosti osnovnog stanja veća od gustoće naseljenosti nekog pobuđenog stanja. Samo postojanje vibracijskih modova u materijalu nužan je, ali ne i dovoljan uvjet da bi proces Ramanovog raspršenja bio moguć. Dodatni uvjet je da vibracijski mod uzrokuje promjenu polarizabilnosti sustava. U kristalima upadni fotoni se neelastično raspršuju na fononima, kvantima vibracija kristalne rešetke. Kako ponašanje fonona reflektira kristalnu strukturu određenu simetrijom, periodičnošću i rasporedom atoma, strukturalna svojstva čvrstih tvari mogu se karakterizirati analizom Ramanovih spektara fonona [71]. Većina poluvodiča imaju kovalentno vezane atome što daje visoku Ramanovu efikasnost. To je zato što vezujući elektroni nisu lokalizirani na okolinu jezgri pa na elektronsku polarizabilnost jako utječu pomaci atoma. To podrazumijeva da je Ramanova polarizabilnost kod poluvodiča visoka. Fononi su određeni frekvencijom  $\omega$ , valnim vektorom  $\mathbf{q}$  i vektorom polarizacije  $\mathbf{e}$ . Disperzijska krivulja silicija, prikazana na slici 2.3., pokazuje šest grana fononskih modova. Tri grane, čija je frekvencija jednaka nuli u  $\Gamma$  točki, gdje je  $\mathbf{q} = 0$ , nazivaju se akustički modovi, a druge tri grane nazivaju se optički modovi. U nuli valnog vektora optički modovi su trostruko degenerirani [71]. Pri Ramanovom raspršenju promatrani valni vektori zadovoljavaju zakon očuvanja impulsa odnosno valnog vektora:

$$\mathbf{k}_u = \mathbf{k}_r \pm \mathbf{q} \quad (3.7)$$

gdje su  $\mathbf{k}_u$  i  $\mathbf{k}_r$  valni vektori upadnog i raspršenog fotona. Predznak + označava stvaranje fonona (anti-Stokesov proces), a predznak – apsorpciju fonona (Stokesov proces). Kada se za

pobudu koristi laser koji emitira fotone iz vidljivog dijela spektra, valni vektori upadnog  $\mathbf{k}_u$  i raspršenog  $\mathbf{k}_r$  fotona su zanemarivo mali ( $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) u usporedbi s veličinom Brilluinove zone ( $\sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ) pa je valni vektor opaženog fonona  $\mathbf{q}$  približno jednak nuli. Dakle, elektromagnetsko zračenje iz vidljivog dijela spektra raspršuje se samo na fononima kojima je  $\mathbf{q} \approx 0$ , pa se zato u Ramanovim spektrima kristala opažaju uske vrpce, iako u kristalu postoje fononi različitih frekvencija i valnih vektora [71]. Slika 3.15. pokazuje da elektromagnetsko zračenje interagira s optičkim fononima, pa je tako u Ramanovom spektru kristalnog silicija najintenzivnija vrpca, centrirana na približno  $522 \text{ cm}^{-1}$ , koja odgovara trostruko degeneriranom optičkom modu.



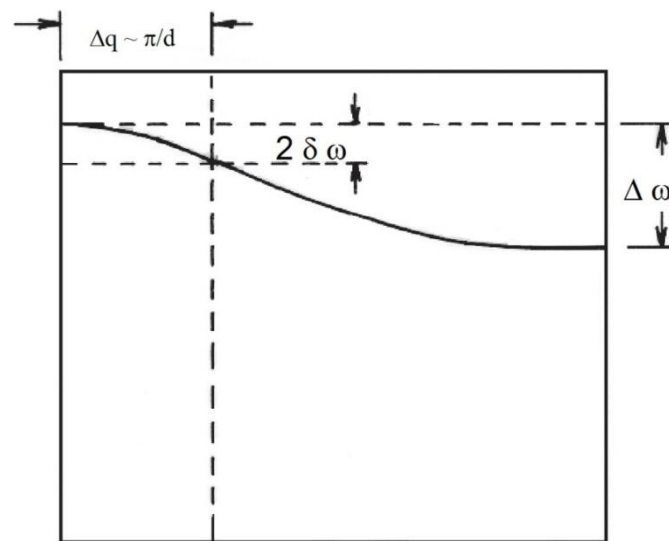
Slika 3.15 Disperzijska krivulja silicija u interakciji s elektromagnetskim (EM) valom (preuzeto iz [17] i modificirano).

Valna funkcija optičkih fonona, u idealnom kristalnom siliciju, može se matematički opisati beskonačnim ravnim valom. U realnom kristalnom siliciju, zbog nečistoća, površinskih efekata i drugih nesavršenosti, optički će fonon biti ograničen i u vremenu i u prostoru pa će zbog toga postojati prirodna širina linije od oko  $3,5 \text{ cm}^{-1}$ . Ako su u uzorku prisutne silicijeve strukture nanometarskih dimenzija, ova vrpca se pomiče prema nižim valnim brojevima, proširuje i postaje asimetrična. To se može objasniti efektima fononskog (kvantnog) zatočenja.

### 3.6.1. Fenomenološki model zatočenja

U idealnom monokristalu, tehnikom Ramanove spektroskopije, mogu se opaziti samo optički fononi centra Brillouinove zone. Ovo  $\mathbf{q} = 0$  izborno pravilo posljedica je beskonačne periodičnosti kristalne rešetke [18]. Ako je periodičnost prekinuta, kao što je slučaj kod nanokristalnog materijala, ovo izborno pravilo se relaksira i fononi koji su dalje od centra Brillouinove zone također doprinose obliku vrpce, opaženom u spektroskopskim mjerenjima.

Kvalitativno, ova se pojava može opisati na slijedeći način. Optička grana fononske disperzijske krivulje silicija prikazana je na slici 3.16.



Slika 3.16. Optička grana fononske disperzijske krivulje (preuzeto iz [18]).

Za česticu dimenzije „d“ fononska valna funkcija u blizini granice zone mora težiti prema nuli. Zbog relacija neodređenosti, ovo prostorno ograničenje u širenju valne funkcije rezultira neodređenošću valnog vektora u centru zone  $\Delta q \sim \pi/d$ , a time i neodređenošću u njegovoj frekvenciji  $2\delta\omega$  [18]. Sad se raspršenje svjetlosti može desiti i na optičkim fononima dalje od centra zone s različitim valnim vektorima  $\Delta q$  sve do  $\pi/d$ . Rezultat ovoga je asimetrično proširenje fononske vrpce.

Kvantitativni model za objašnjenje oblika vrpce zatočenog fonona predložili su Richter i suradnici [72], a kasnije su ga proširili Campbell i Fauchet [73] pa se često naziva RCF model. U modelu se uzima u obzir doprinos fonona iz cijele Brillouinove zone s odgovarajućim težinskim faktorima [18]. Valna funkcija fonona valnog vektora  $\mathbf{q}_0$  u beskonačnom kristalu je:

$$\phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r}} \quad (3.8)$$

gdje  $u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$  ima periodičnost rešetke. U sfernim nanočesticama, promjera  $d$ , valna funkcija fonona se ne može više prikazati ravnim valom jer se fonon ne može širiti izvan granica čestice. Zato se fononska valna funkcija mora pomnožiti s težinskim faktorom, odnosno funkcijom kvantnog zatočenja  $W(\mathbf{r}, d)$  [73]. Stoga se valna funkcija zatočenog fonona može napisati:

$$\Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = W(\mathbf{r}, d) \phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = \Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \quad (3.9)$$

gdje funkcija zatočenja  $W(\mathbf{r}, d)$  općenito ovisi o radijvektoru  $\mathbf{r}$  i nema periodičnost rešetke. Da bi se dobila težinska ovisnost pojedinih komponenti, odnosno izračunalo djelovanje na Ramanov spektar, funkcija  $\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$  se razvije u Fourierov red:

$$\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = \int C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3q \quad (3.10)$$

gdje su Fourierovi koeficijenti dani s:

$$C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) = (2\pi)^{-3} \int \Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3r \quad (3.11)$$

Richter i suradnici [72] predložili su za funkciju zatočenja Gausovu funkciju:

$$W(\mathbf{r}, d) = A e^{\left(-\frac{2r^2}{d^2}\right)} \quad (3.12)$$

uz rubne uvjete da fononska amplituda  $|\Psi|^2 \propto W^2(\mathbf{r}, d)$  postaje jednaka  $1/e$  na granici ( $r = d/2$ ) čestice. Uvrštavanjem (3.9) i (3.12) u (3.11) dobije se izraz za Fourierove koeficijente:

$$C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) \approx e^{\left(-\frac{d^2(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0)^2}{8}\right)} \quad (3.13)$$

Tako  $\Psi'$ , a time i  $\Psi$  nisu više vlastite funkcije fononskog valnog vektora  $\mathbf{q}_0$  nego superpozicija vlastitih funkcija s valnim vektorima  $\mathbf{q}$  u intervalu  $|\mathbf{q} - \mathbf{q}_0| \leq d/2$  centriranim na  $\mathbf{q}_0$  [72]. Lokalizacija fonona je zapravo relaksacija  $\Delta\mathbf{q} = 0$  izbornog pravila. U slučaju silicija, ako su dozvoljeni i prijelazi s  $\mathbf{q} \neq 0$  to će dati doprinos Ramanovom spektru na energijama  $\omega$  koje su određene disperzijskim relacijama  $\omega(\mathbf{q})$  (slika 3.15.). Dalje od  $\mathbf{q} = 0$  optički fononi nisu više degenerirani već su odvojeni u transverzalne i longitudinalne optičke fonone, a disperzije obiju grana su negativne. To znači da se frekvencije fonona smanjuju s porastom

valnog broja pa povećanje intenziteta, u nisko frekventnom krilu Ramanovog spektra, proizlazi od doprinosa fononskih grana dalje od centra zone. Očito je dakle da će dodatni prijelazi s  $\mathbf{q} \neq 0$  dovesti do proširenja Ramanove linije i pomaka njenog maksimuma prema kraćim valnim brojevima [72].

Ramanov spektar prvog reda može se izračunati iz:

$$I(\omega) = \int \frac{|C(0,q)|^2 d^3q}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (3.14)$$

gdje je  $\omega(q)$  fononska disperzijska krivulja, a  $\Gamma_0$  prirodna širina optičkog fonona u centru zone, a integracija se vrši preko cijele Brillouinove zone. Da bi se pojednostavnio račun može se pretpostaviti da je Brillouinova zona ima sferni oblik i da je fononska disperzijska funkcija izotropna. Ove pretpostavke su opravdane zato što samo usko područje Brillouinove zone, centrirano u  $\Gamma$  točki, doprinosi raspršenju [73]. Za sferne kristalne čestice koje su razmatrali Richter i suradnici [72] Fourierovi koeficijenti su:

$$|C(0, q)|^2 \approx e^{-q^2 d^2/4} \quad (3.15)$$

U analogiji s osnovnim stanjem elektrona u sfernoj potencijalnoj jami, Campbell i Fauchet [73] su za funkciju zatočenja predložili:

$$W(r, d) = \frac{\sin(\frac{2\pi r}{d})}{\frac{2\pi r}{d}} \quad (3.16)$$

koja na granici iščezava, s Fourierovim koeficijentima:

$$|C(0, q)|^2 \approx \frac{\sin^2(qd/2)}{(4\pi^2 - q^2 d^2)^2} \quad (3.17)$$

U analogiji s valom u apsorbirajućem sredstvu isti autori su predložili za funkciju zatočenja eksponencijalni pad fononske amplitude:

$$W(r, d) = e^{-4\pi^2 r/d} \quad (3.18)$$

s Fourierovim koeficijentima:

$$|C(0, q)|^2 \approx \frac{1}{(16\pi^4 - q^2 d^2)^4} \quad (3.19)$$



Razmatrane su i druge geometrije zatočenja kao što su oblik štapa ili oblik ploče, koje se razlikuju od onih za čestice po tome što se sa smanjenjem dimenzija zatočenja iznos pomaka maksimuma i proširenje linije značajno smanjuju. Odstupanje od Ramanovog spektra kristalnog silicija je najveće za čestice, a najmanje za tanke filmove iste dimenzije [18].

„Fitiranje“ eksperimentalnih rezultata s oblikom vrpce zatočenog fonona (3.14) često se koristi za procjenu prosječne dimenzije nanočestica u uzorku. Svaka od ovih funkcija zatočenja daje malo različit oblik krivulje, ali im je svima zajedničko da su promjene zanemarive ako su čestica veće od 10 nm [18].

### 3.7. Fizikalna svojstva poroznog silicija

Istraživanja poroznog silicija difrakcijom X-zraka pokazala su da su zidovi između pora također monokristalni silicij iste kristalne orijentacije kao što je i originalni materijal [74]. Međutim, kristalna rešetka poroznog silicija je proširena u odnosu na rešetku podloge pa se javlja neslaganje u dimenzijama rešetke na granici poroznog silicija i podloge što uzrokuje kompresivnu deformaciju sloja poroznog silicija [75]. Istraživanja transmisivskom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (engl. *High Resolution Transmission Electron Microscopy – HRTEM*) pokazala su da je uzrok deformacije jako naprezanje na granici poroznog silicija i podloge uzrokovano velikom gustoćom dislokacija [76].

Youngov modul elastičnosti sloja poroznog silicija pada s porastom poroznosti i nivoom dopiranja [39]. Npr. u slučaju  $p^+$  tipa silicijeve pločice vrijednost Youngovog modula elastičnosti je 162 GPa, a za sloj s 90% poroznosti pada na ~0,87 GPa. Mikročvrstoća također pada s poroznosti [77]. Porozna struktura čini da je ovaj materijal loš toplinski vodič, a toplinska vodljivost se i smanjuje s povećanjem poroznosti pa se za nanoporozni silicij može reći da je dobar toplinski izolator. Uzrok tome je što nanostrukture teško prenose toplinu, a i pore sprječavaju prijenos topline s jednog kristalita na drugi [39]. U literaturi se nalaze jako različite vrijednosti toplinske vodljivosti od  $\sim 150 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , što je vrijednost monokristalnog silicija, pa do  $0,025 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , ali se općenito može zaključiti da se toplinska vodljivost makro i mezoporoznog silicija napravljenog na  $p^+$  tipu silicija može procijeniti iz toplinske vodljivosti monokristalnog silicija i postotka poroznosti sloja. Pored toga, u slučaju nanoporoznih struktura toplinska vodljivost je jako ovisna o procesu pripreme uzorka [39].

Kako je porozni silicij spužvaste strukture s velikom efektivnom površinom električna otpornost je vrlo visoka i ovisna je o okolnoj atmosferi. Zato je teško odrediti točan iznos električne otpornosti pa se navode parametri koji utječu na vođenje struje [39]. Između

ostalog, električna otpornost ovisi o efektima kvantnog zatočenja, pokretljivosti i usmjerenosti gibanja nosilaca naboja, promjeni elektronske strukture i temperaturi te o sredstvu koje ispunjava pore [52]. Materijali niske poroznosti ponašaju se kao intrinzični monokristalni silicij te otpornost ovakvih slojeva raste s porastom poroznosti. Za razliku od toga, kod uzoraka s nanometarskim dimenzijama poroznog sloja efekti kvantnog zatočenja moduliraju efektivni energijski procjep pa je i otpornost ovakvih materijala nekoliko redova veličine veća, od one kod materijala niske poroznosti, i kreće se u rasponu od  $10^{10} - 10^{12} \Omega\text{cm}$  [39].

Osnovna optička svojstva opisana su kompleksnim indeksom loma koji određuje kako se svjetlost širi unutar materijala. Na efektivni indeks loma, koji je ovisan o valnoj duljini, djeluje poroznost, nečistoće vezane za površinu pora i indeks loma materijala koji ispunjava pore. Eksperimentalno se disperzija indeksa loma obično određuje iz optičke refleksije i transmisije, a moguće ju je odrediti i iz spektroskopske elipsometrije. Indeks loma oksidiranog sloja poroznog silicija niži je od indeksa loma neoksidiranog sloja poroznog silicija iste poroznosti [65]. Apsorpcijski koeficijent sloja poroznog silicija pokazuje korelaciju s promjenama energijskog procjepa nastale spužvaste strukture i njenom poroznošću. Mjerenja koeficijenta apsorpcije vrše se optičkom transmisijom, fotoluminiscentnom pobudom i fototermalnom otklonskom spektroskopijom. Na temelju tih mjerenja zaključeno je da apsorpcijska svojstva poroznog silicija određuje jezgra od kristalnog silicija, a da kvantno zatočenje elektrona i šupljina u kristalite nanometarskih dimenzija jako utječe na apsorpciju poroznog materijala. To je zato što kvantno zatočenje uzrokuje, s povećanjem poroznosti, širenje energijskog procjepa i pomak ruba apsorpcije prema kraćim valnim duljinama. Sve do poroznosti veće od 90% nisu se našli dokazi da je energijski procjep prešao iz indirektnog u direktni [64, 78].

### 3.7.1. Luminiscentna svojstva

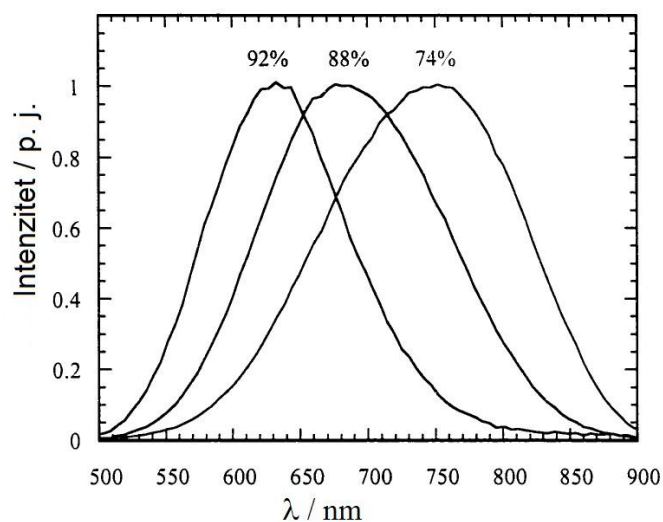
Porozni silicij pokazuje niz različitih luminiscentnih pojava. Efikasna luminiscencija nađena je u širokom području od bliskog infracrvenog dijela elektromagnetskog spektra preko vidljivog područja do bliskog ultraljubičastog dijela spektra. Emisija u ovako širokom spektralnom području rezultat je malog broja dobro razdvojenih luminiscentnih vrpca, različitog izvora, koje su popisane u tablici 3.3. Za tehnologiju je najzanimljivija S vrpca jer se može pobuditi i optički i električki. Oznaku S dolazi od „slow“ – spor, jer joj je brzina emisije na kriogenim temperaturama reda veličine milisekunde. Ova vrpca je najviše istraživana i kada se govori o fotoluminiscenciji poroznog silicija prvenstveno se misli na ovu

vrpca. Mijenjanjem uvjeta jetkanja, s čime se mijenja poroznost uzoraka, maksimum S vrpce se može podešavati od energija bliskih energijskom procjepu monokristalnog silicija pa preko cijelog vidljivog dijela elektromagnetskog spektra [64].

Tablica 3.3. Luminiscentne vrpce poroznog silicija (preuzeto iz [2, 61, 64]).

Spektralno područje	$\lambda$ maksimuma /nm	Naziv	Foto luminiscencija	Elektro luminiscencija
Ultraljubičasto	~ 350	UV vrpca	Da	Ne
Plavo-zeleno	~ 470	F vrpca	Da	Ne
Plavo-crveno	400-1100	S vrpca	Da	Da
Blisko infracrveno	1100-1500	IR vrpca	Da	Ne

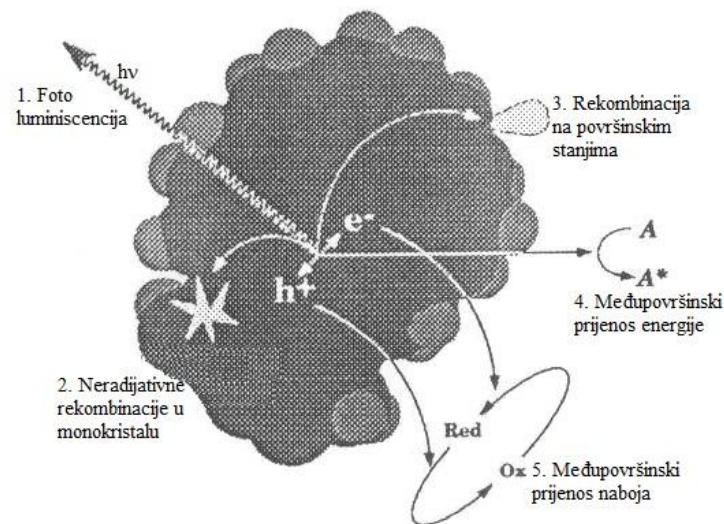
Efikasnost fotoluminiscencije je promjenjiva; u području od crvene do žute je visoka pod plavom i ultraljubičastom pobudom, a plava emisija je niska. Primijećeno je da je potrebna određena granična poroznost prije nego što se uopće može opaziti efikasna fotoluminiscencija.



Slika 3.17. Ovisnost položaja fotoluminiscentnih spektara poroznog silicija o poroznosti. S povećanjem poroznosti maksimum se pomiče prema kraćim valnim duljinama (preuzeto iz [28]).

S povećanjem poroznosti položaj maksimuma S-vrpce pomiče se prema kraćim valnim duljinama, a relativni intenzitet raste [2]. Visoka poroznost je nužna za visoku efikasnost vidljive fotoluminiscencije pa je čak i pokazano da neefikasna luminiscencija, opažena kod nehomogenih materijala niske poroznosti, potječe od mikroskopskih područja

visoke poroznosti [64]. Vrlo brzo nakon što je pokazana efikasna fotoluminiscencija poroznog silicija opaženo je da, pod normalnim uvjetima fotopobude, pokazuje značajnu degradaciju („umor“). Određivanje izvora ove degradacije značajno je za određivanje ne samo optoelektroničkih potencijala poroznog silicija već i za bolje razumijevanje izvora luminiscencije i faktora koji kontroliraju njenu efikasnost. Efekti koji mogu djelovati destruktivno na fotoluminiscenciju kvalificirani su kao fotokemijski, fototoplinski, fotoelektrični i fotostrukturni. Ovi procesi mogu se dešavati istodobno i svima je zajedničko to da se javljaju neradijativni efekti vezani za površinu koji kontroliraju efikasnost fotoluminiscencije. Identificirano je nekoliko pojava koje utječu na gašenje te su shematski prikazane na slici 3.18.



Slika 3.18. Shematski prikaz mogućih neradijativnih putova. Neradijativni putovi 3 - 5 su povezani s kemijskom okolinom oko silicijevog kostura. Svi se događaju paralelno s radijativnim procesima i mogu se modelirati s natječućim kinetičkim mehanizmima (preuzeto iz [2]).

Kemija površine može utjecati na efikasnost fotoluminiscencije, položaj spektra S-vrpce i kinetiku gašenja. Emisija S-vrpce opažena je pod različitim stanjima površine, a utjecaj kemije površine je uglavnom u uvođenju i modifikaciji natječućih neradijativnih procesa [2].

Plavo-zelena fotoluminiscენტna emisija opažena je samo u oksidiranom poroznom siliciju. Ima oznaku F što dolazi od „fast“ - brz, jer je brzina emisije reda veličine nanosekunde. F-vrpca najvjerojatnije potječe od kontaminiranog ili defektnog silicijevog oksida. Aniliranje u vodenoj pari aktivira plavu emisiju, što ukazuje na moguću značajnu ulogu apsorbiranih hidroksila [43].

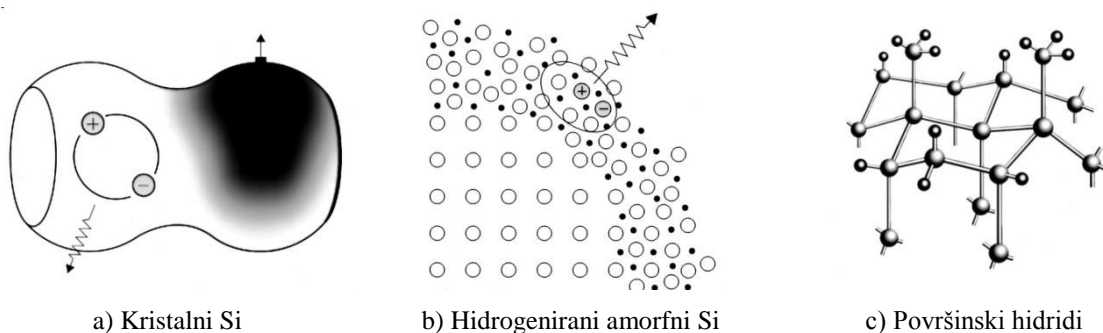
Na sobnoj temperaturi infracrvena vrpca je slaba, a postaje značajno jača na kriogenim temperaturama. Položaj infracrvene vrpce ovisi o načinu pripreme uzoraka, odnosno poroznosti, a intenzitet se smanjuje starenjem. Infracrvena vrpca najvjerojatnije potječe od visećih veza, iako direktna korelacija nije dokazana [64].

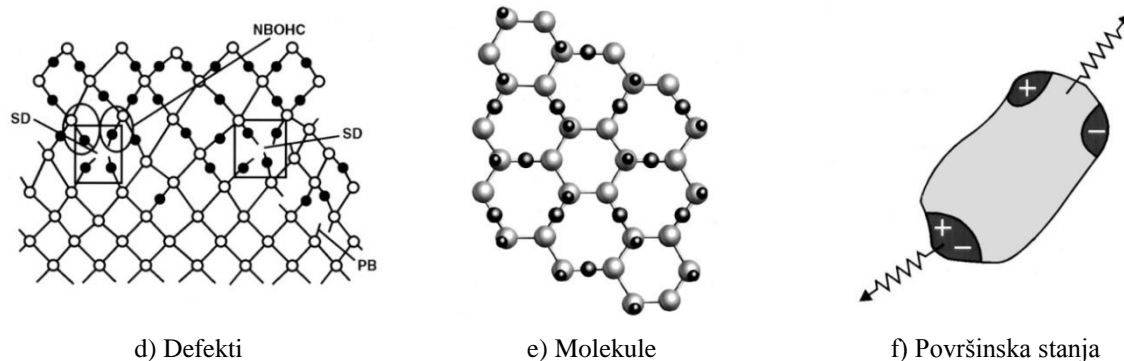
Intenzitet ultraljubičaste vrpce raste s porastom sadržaja kisika u uzorku poroznog silicija. Položaj maksimuma dobro je definiran na 350 nm, a najvjerojatnije potječe od defektne oksidne faze [39].

Elektroluminiscencija se može podešavati primjenom električnog polja na uzorak [79]. Rezultat objavljenih radova ukazuju na to da elektroluminiscentni spektri poroznog silicija pokazuju snažni povratni plavi pomak s porastom katodne struje. Pored toga, fotoluminiscentni spektar je oмотnica svih emitiranih elektroluminiscentnih spektara opaženih u istom uzorku [39]. Kako fotoluminiscentni spektar ovisi o veličini nanokristalita u kosturu poroznog silicija, predlaže se da i elektroluminiscentni spektar također ovisi o veličini silicijevih kristalita. I na kraju da spomenemo da je opažena katodoluminiscencija kod strukturnih istraživanja elektronskim mikroskopom, a i kemoluminiscencija kod oksidirane površine [39].

### 3.7.2. Modeli fotoluminiscencije

Predloženi su različiti modeli za objašnjenje efikasne fotoluminiscencije poroznog silicija, od kvantnog zatočenja preko različitih molekula pa do različitih stanja na površini što je prikazano na slici 3.16.





Slika 3.19. Šest grupa modela predloženih za objašnjenje fotoluminiscencije poroznog silicija. a) dio valovite kristalne kvantne žice. Površinski defekti čine da je jedan val neradijativan dok se eksiton, lokaliziran u susjednom valu, radijativno rekombinira. b) kristalni silicij prekriven sa slojem hidrogeniziranog amornog silicija gdje se događa radijativna rekombinacija. c) silicijeva površina pasivizirana s  $\text{SiH}_x$ . Radijativna rekombinacija javlja se u Si-H vezama. d) djelomično oksidirani silicij koji sadrži defekte koji su predloženi kao radijativni centri; plitki donori kisika (engl. *oxygen shallow donor* – *SD*), nepremošćujući centri kisikovih šupljina (engl. *nonbridging oxygen hole center* – *NBOHC*),  $\text{P}_b$  viseća veza. e) molekule siloksena, polimeri bazirani na siliciju, za koje se pretpostavilo da oblažu veliku unutarnju površinu poroznog silicija i djeluju kao luminiscentni centri. f) točka silicija s površinskim stanjima koja lokaliziraju elektrone i šupljine ili odvojeno (gornji dio) ili zajedno, a ovi nosioci se naknadno radijativno rekombiniraju (donji dio) (preuzeto iz [2, 15, 64]).

### 3.7.2.1. Model kvantnog zatočenja

Kvantno zatočenje nosilaca naboja u žicama kristalnog silicija bio je prvi predloženi model za objašnjenje efikasne, podesive fotoluminiscencije poroznog silicija u vidljivom dijelu spektra na sobnoj temperaturi [1, 53]. Da bi se opazilo kvantno zatočenje veličina kristalita (kristalnih zrna) mora biti manja nego što je dimenzija (Bohrov radijus) slobodnih eksitona što je u slučaju poroznog silicija  $\sim 5\text{nm}$ . Efekti kvantnog zatočenja rezultiraju: i) proširenjem energijskog procjepa, ii) relaksacijom pravila o očuvanju impulsa te iii) ovisnošću energije fotoluminiscencije o dimenziji kristalita [64]. Postoj jako puno eksperimentalnih i teorijskih dokaza koji potvrđuju model kvantnog zatočenja. Prije svega, strukturna karakterizacija je pokazala da je porozni silicij u osnovi kristaliničan te su procijenjene dimenzije nanostrukture u ovom materijalu [2]. Proračuni elektronske strukture kvalitativno su pokazali da je crveni pomak fotoluminiscencije poroznog silicija u skladu s očekivanim pomakom za silicijeve strukture opažene veličine. Apsorpcijskim istraživanjima direktno je opaženo proširenje energijskog procjepa kod silicijevih nanostrukture. Svježe dobivene strukture mogu se modelirati kvantnim žicama, dok su ostarjeli uzorci sličniji točkama [80]. Prostorno zatočenje eksitona u malim nanokristalima unijet će neodređenost u njihov impuls, a time i relaksirati pravilo očuvanja impulsa za indirektno prijelaze. Tako se mogu pojaviti i prijelazi koji nisu

asistirani fononom, a inače su u monokristalnom siliciju zabranjeni, i to s istom vjerojatnošću kao i TO procesi, asistirani fononom, na energijama zatočenja  $> 0,8$  eV [15]. Ipak mali silicijevi nanokristali ne pokazuju direktan energijski procjep. Posljedica direktnije prirode rekombinacija je skraćenje života za dva reda veličine preko cijelog spektralnog područja. Zbog zatočenja para elektron-šupljina (eksiton) u ovako malim prostorima dolazi do povećanog preklapanja njihovih valnih funkcija, što rezultira povećanom vjerojatnosti radijativne rekombinacije.

### 3.7.2.2. Modeli vezani za kemijske vrste na površini

Mnogo je različitih modela koji vidljivu luminiscenciju poroznog silicija pridjeljuju kemijskim vrstama stvorenima za vrijeme procesa anodizacije. Neki od predloženih modela sugeriraju da je vidljiva luminiscencija rezultat prisutnosti amorfne faze u poroznom siliciju [81, 82], površinskih hidrida [83], defekata [84, 85], siloksen vrsta [86] i površinskih stanja [87-89] koja nastaju za vrijeme formiranja poroznog silicija.

Hidrogenirani amorfni silicij a-Si:H (slika 3.16.b) predložen je kao izvor fotoluminiscencije zato što se zna da ima fotoluminiscentnu vrpcu u vidljivom području elektromagnetskog spektra, a i podesivost fotoluminiscencije poroznog silicija se može objasniti efektima legiranja koje unose promjenjive količine vodika i kisika u materijal [15]. Zanimanje za ovaj model povećano je ranim strukturnim istraživanjima [82] koja su pokazala značajne količine amornog materijala u luminiscentnom poroznom siliciju. Pored toga ima i prijedloga da je fotoluminiscencija vezana za visoko neuređene materijale, jer neuređenost igra značajnu ulogu u dinamici rekombinacije [2].

SiH<sub>2</sub> površinski spojevi (slika 3.16.c) predloženi su kao oni koji su odgovorni za fotoluminiscenciju zato što je opaženo da intenzitet fotoluminiscencije dramatično pada kada je vodik toplinski desorbiran s površine svježije anodiziranog poroznog silicija te da se fotoluminiscencija ponovno javlja kratkim jetkanjem u fluorovodičnoj kiselini, koje vraća vodik [90].

U modelu defekata (slika 3.16.d) fotoluminiscencija je posljedica lokalizacije nosilaca naboja u vanjskim centrima ili na siliciju ili na oksidu koji prekriva površinu silicija [84, 91].

Neki autori [92] navode luminiscentne molekule (slika 3.16.e), nastale za vrijeme formiranja poroznog silicija, kao moguće izvore fotoluminiscencije. Prije svega to je siloksen, polimer baziran na Si:H:O, zato što njegova optička svojstva sličje onima od luminiscentnog

poroznog silicija [86]. Fotoluminiscentni spektar siloksena aniliranog na temperaturi od 400 °C u istom je spektralnom području kao i porozni silicij. Pored toga i infracrveni apsorpcijski spektri aniliranog siloksena i odstajalog poroznog silicija pokazuju slične Si-Si, Si-O i Si-H vibracijske vrpce [2].

Vrlo velika unutrašnja efektivna površina poroznog silicija dovela je do prijedloga da je ta površina uključena u procese emisije [64]. U ovom modelu (slika 3.16.f) apsorpcija se događa u kvantno zatočenim strukturama, ali radijativna rekombinacija uključuje lokalizirana površinska stanja [93, 94]. Lokalizirani mogu biti ili elektron ili šupljina ili oboje ili nitko pa je moguća hijerarhija prijelaza s čime se može objasniti različite emisijske vrpce poroznog silicija. Ovim modelom je dobro objašnjena energijska razlika između apsorpcijskog i emisijskog maksimuma jer se nosioci naboja, pobuđeni svjetlošću, relaksiraju u površinska stanja [64].

Većina ovih modela nije dobro prihvaćena zato što ih mnogi eksperimenti dovode u sumnju. Na primjer:

- Istraživanja transmisivnim elektronskim mikroskopom pokazala su da svježe jetkani porozni silicij ima malo ili ništa amornog silicija [2]. Pored toga fotoluminiscentna vrpca a-Si:H je ugašena kad se ide od kriogenih na sobne temperature, za razliku od poroznog silicija gdje se vidljiva vrpca pojačava s porastom temperature. I na kraju, postoje jaki spektroskopski dokazi da luminescentni materijal u poroznom siliciju ima elektronsku strukturu i strukturu vibracijskih vrpce jednaku kristalnom siliciju [2].
- Infracrveni spektri su pokazali da je fotoluminiscencija poroznog silicija potpuno ugašena iako je većina hidrida još uvijek prisutna na površini [95]. Gašenje fotoluminiscencije vjerojatnije je povezano sa stvaranjem visećih veza koje su efikasni neradijativni centri nego s gubitkom površinskih hidrida. Najjednostavniji dokaz da površinski hidridi nisu odgovorni za fotoluminiscenciju je činjenica da kad se hidridi zamijene s visoko kvalitetnim oksidnim slojem, fotoluminiscentni proces je i dalje efikasan [15].
- Luminescentni nanokristalni silicij može biti napravljen na mnogo različitih načina i pasiviziran ili vodikom ili kisikom pa je prilično nevjerojatno da će uvijek iste nečistoće ili defekti biti prisutni, a pored toga postoje i spektroskopski dokazi protiv modela defekata kao izvora fotoluminiscencije poroznog silicija [2].
- Pokazalo se da uzorci poroznog silicija koji nemaju mjerljivog kisika još uvijek pokazuju vidljivu luminescenciju [88]. Također nakon oksidacije na visokoj

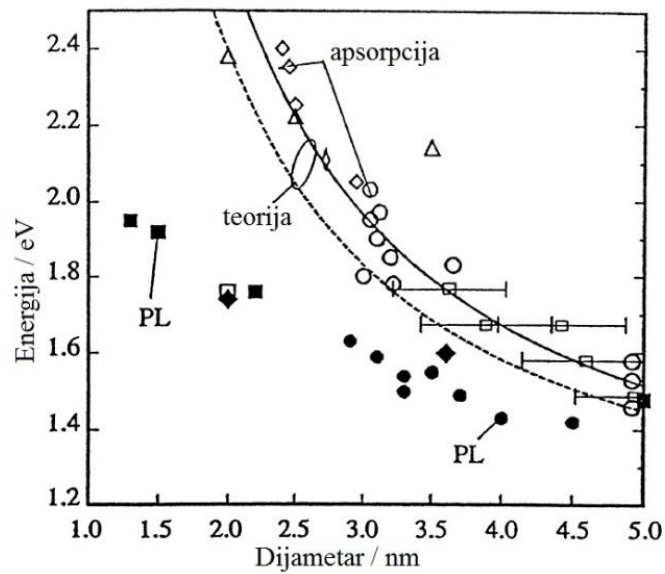


temperaturi, fotoluminiscencija je još uvijek prisutna, a siloksen je uništen [2]. Pored toga, spektroskopska mjerenja ukazuju na kristalnu prirodu emisije, a mjerenja sinhrotonskim zračenjem pokazuju da SiO grupe nemaju nikakvu ulogu u procesu emisije [15].

- Rezultati dobiveni rezonantno pobuđenom fotoluminiscencijom jasno pokazuju da fotoluminiscencija poroznog silicija proizlazi iz sprege eksitona s fononima koji čuvaju impuls. Ovo znači da se eksitonska valna funkcija prostire preko mnogo silicijevih atoma i nije lokalizirana kao što bi bio slučaj da je eksiton lokaliziran u dubokim površinskim stanjima [2]. Ostavljena je mogućnost da postoji određeni stupanj lokalizacije u plitkim stanjima jer ne postoje čvrsti spektroskopski dokazi protiv [2].

Iz svega navedenog jasno je da je model kvantnog zatočenja najprihvatljiviji model za objašnjenje fotoluminiscencije u poroznom siliciju jer ima najviše eksperimentalnih podataka koji ga podupiru. Međutim, postaje sve više jasno da čak ni u okvirima kvantnog zatočenja valna duljina maksimuma emisije nije povezana samo s efektima veličine (slika 3.20.). Energije maksimuma luminiscencije svježe jetkanih i jako poroznih uzoraka, koji nisu bili na zraku, su reda veličine 3 eV. Međutim, čim ti uzorci dođu u doticaj sa zrakom energija maksimuma luminiscencije pomiče se prema nižim vrijednostima [96]. Promjena u pasivizaciji površine, kao i dielektrični efekti, mogu proizvesti pomak valne duljine. Nadalje, spektroskopska istraživanja ne mogu u potpunosti razlikovati stvarna proširena stanja i plitka lokalizirana stanja u kojima se valna funkcija širi preko nekoliko parametara rešetke. Iz tog razloga, iako je sigurno da kvantno zatočenje ima najznačajniju ulogu za određivanje neobičnih svojstava poroznog silicija, neke dopune su potrebne kako bi se uzeli u obzir površinski efekti, posebno kad su nanokristali manji od 3 nm.

Pokazalo se da stanja plitkih površinskih zamki uslijed stvaranja Si=O veza mogu dobro „fitati“ eksperimentalne podatke ovisnosti energije maksimuma fotoluminiscencije o dijametru nanokristalita [64]. Eksperimentalni podaci podupiru ideju da i kvantno zatočenje i površinska stanja mogu biti odgovorni za fotoluminiscentnu emisiju ovisno o veličini silicijevih kristalita i prekrivenosti površine [28].

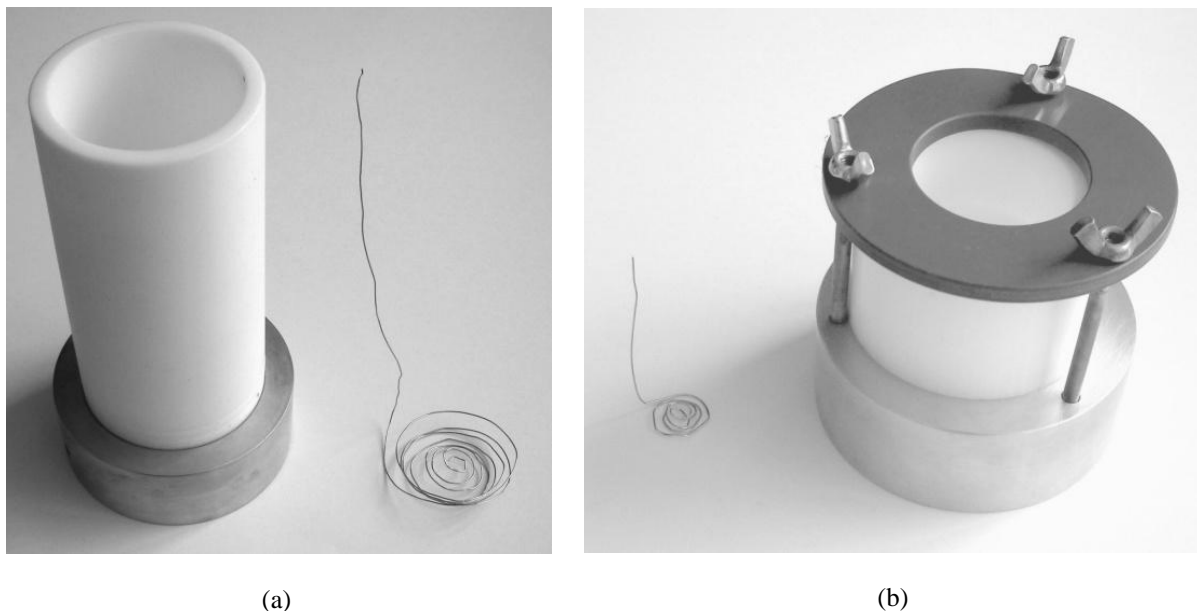


Slika 3.20. Kompilacija optičkih energijskih procjepa silicijevih kristalita i uzoraka poroznog silicija dobivenih optičkom apsorpcijom (nepopunjeni simboli) i luminiscencijom (popunjeni simboli). Linije predstavljaju izračunate vrijednosti sa (isprekidana linija) i bez (puna linija) eksitonske korekcije (preuzeto iz [64]).

## 4. MATERIJALI I METODE

### 4.1. Eksperimentalni postav uređaja za jetkanje

Razvoj metode dobivanja poroznog silicija na pločicama silicija na izolatoru započet je konstrukcijom i izradom komora za elektrokemijsko jetkanje. Izabran je vertikalni tip komore gdje pločica silicija leži na podnožju od aluminijske folije na kojeg je pričvršćen gornji dio komore (kućište) napravljen od teflona. Prva komora je izrađena tako da su se u njoj mogle jetkati samo 2“ ( $\phi = 50,8$  mm) pločice silicija, a brtvljenje se postizalo snažnim zavijanjem teflonskog kućišta na podnožje od aluminijske folije u širini 1 cm od ruba pločice. Dobar električni kontakt između silicijevе pločice i podnožja je nužan za dobivanje homogenih uzoraka poroznog silicija. Stoga je istražena mogućnost ostvarivanja dobrog kontakta napanjanjem zlata na stražnju stranu pločice, premazivanjem stražnje strane pločice srebrnom kontakt pastom i na kraju postavljanjem listića aluminijske folije između pločice silicija i podnožja. Zlato stvara najbolji kontakt, ali se pokazalo da se dobar kontakt može postići i premazivanjem stražnje strane pločice srebrnom kontakt pastom što je znatno jednostavnija i jeftinija metoda.



Slika 4.1. Komore za elektrokemijsko jetkanje, napravljene u okviru ovog rada, za dobivanje poroznih uzoraka površine (a)  $12,54$  cm<sup>2</sup> i (b)  $3,14$  cm<sup>2</sup>.

Kako bi se mogli jetkati i manji uzorci izrađena je druga komora kod koje se teflonsko kućište pričvršćuje za aluminijsko podnožje preko prstena napravljenog od tvrdog polietilena

kroz kojeg se provuku tri šipke zavijene za aluminijsku podlogu i pričvrste s tri leptir-matice. Kućište ima s donje strane utor za O-prsten s kojim se postiže dobro brtvljenje između pločice i kućišta i sprječava curenje kiseline. O-prsten je napravljen od materijala otpornog na kiselinu i određuje površinu silicijeve pločice izloženu jetkanju. S prvom komorom dobili su se uzorci površine 12,56 cm<sup>2</sup>, a s drugom 3,14 cm<sup>2</sup>.

Platinska elektroda izrađena je u obliku horizontalno savijene spirale čime se omogućuje što homogeniji tok električne struje kroz elektrolit do silicijeve pločice. Otvor u teflonskom kućištu, kod obje izvedbe komora, ima u svom donjem dijelu ljevkastu oblik pa su platinske elektrode uvijek na jednakoj udaljenosti od uzorka.

Za elektrolit je korištena otopina 40% fluorovodične kiseline u 96% etilnom alkoholu u koncentracijama između 3 i 35 volumnih postotaka.

Uzorci su pripremani jetkanjem s istosmjernom i s izmjeničnom strujom. Na početku razvoja metode izvor istosmjerne struje imao je stalni napon od 25 V, a konstantnost struje u krugu osiguravana je serijski spojenim reostatom. Nakon što su nabavljena dva podesiva ručno upravljana naponska izvora istosmjerne struje, napon se mogao podešavati od 0 do 60 V, što nam je omogućilo preciznije reguliranje struje jetkanja i određivanje I-U karakteristika jetkanja. Svi uzorci pripremani su u anodnom režimu, što znači da je silicijeva pločica bila radna elektroda. Komora za jetkanje spajana je u strujni krug tako da je platinska elektroda spojena na negativni pol izvora napona, a pozitivni pol izvora na aluminijsko podnožje, jer su za proces jetkanja potrebne šupljine na površini silicijeve pločice. Izvor izmjenične struje je gradska mreža na koju je spojen reostat pomoću kojeg je prilagođavan napon na komori i osiguravana konstantnost struje jetkanja.

Sušenje poroznog sloja predstavlja ključan korak u procesu pripreme uzoraka. Vrlo često se opažaju puknuća nastala nakon formiranja visoko poroznog ili debelog sloja poroznog silicija i to dok elektrolit isparava iz pora. Uzrok tim puknućima je snažno kapilarno naprezanje povezano s isparavanjem iz pora nanometarskih dimenzija [39, 64, 97]. Zbog napetosti površine na granici plina i tekućine, javlja se dodatni tlak koji uzrokuje sniženje tlaka u kapilarnoj tekućini. Promjena tlaka dana je Laplaceovom jednadžbom:

$$\Delta p = - \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad (4.1)$$

gdje je  $\Delta p$  pad tlaka u tekućini,  $\sigma$  napetost površine granice tekućina-plin,  $\theta$  kontaktni kut s površinom, a  $r$  radijus kapilare [97]. Prosječni radijus se često računa iz efektivne površine,  $S$ , poroznog sloja poroznosti,  $P$ , iz izraza:

$$S = \frac{2P}{r} \quad (4.2)$$

pa slijedi:

$$\Delta p = - \frac{S \sigma \cos \theta}{P} \quad (4.3)$$

Pad tlaka  $\Delta p$  uzrokovat će jednako veliku silu po jedinici površine na zidovima kapilare, koji su u kontaktu s kapilarnom tekućinom. Kako je pad tlaka ograničen na pore, prosječno naprezanje u sloju je otprilike jednako umnošku pada tlaka  $\Delta p$  i poroznosti  $P$ . Izmjereno naprezanje za pore efektivne površine  $600 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ , ispunjene etanolom ( $\sigma = 22 \text{ mJ m}^{-2}$ ) imat će najveću vrijednost za  $\theta = 0$ , u iznosu od  $13,2 \text{ MPa}$  [97].

Različite su metode sušenja uzoraka kojima se nastoji reducirati ili eliminirati kapilarno naprezanje uključujući; superkrično sušenje, sušenje pentanom, sušenje zamrzavanjem i sušenjem sporim isparavanjem [39, 64]. Osnovna ideja superkričnog sušenja je uklanjanje tekućine iz pora iznad kritične točke tako da se izbjegne granica tekućine i plina [98]. Pretvarajući tekućinu u superkrični fluid, a onda u plin, izbjegava se prijelaz između tekuće i plinovite faze, a s time je i kontrakcija struktura koje se suše svedena na minimum. Superkrično sušenje bazirano je na činjenici da kad tlak naraste, granica između tekuće i plinovite faze nestaje, a pojavljuje se mješavina dviju faza (superkrična tekućina). Ovo je najefikasnija metoda sušenja u kojoj se HF otopina zamijeni odgovarajućom „tekućinom“ obično ugljikovim dioksidom pod visokim tlakom [98]. Povišenjem temperature i tlaka sistem se podigne iznad kritične točke ( $31 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pa se plin ukloni superkričnom tekućinom. Ovom tehnikom mogu se proizvesti slojevi vrlo velike debljine i poroznosti do 95% uz poboljšanje optičke ravnoće i homogenosti [39]. Međutim, ova tehnika je skupa i komplicirana za primjenu pa je odlučeno rabiti sušenje pentanom. Sušenje pentanom je najjednostavnije za primijeniti. Pentan ima nisku napetost površine i ne pokazuje nikakvu kemijsku interakciju s poroznim silicijem. Uporaba pentana omogućava veliko sniženje kapilarne napetosti. Uporabom ove tehnike sušenja dobiveni slojevi poroznog silicija s poroznošću od 90% i debljinom do  $5 \text{ }\mu\text{m}$  nisu pokazali nikakva puknuća [43]. Kako se pentan ne miješa s vodom kao posrednici moraju se upotrijebiti etanol ili metanol pa su stoga uzorci ispirani prvo dva puta u etanolu da se pokupi zaostala HF u porama, a potom dva puta u pentanu, s time da je zadnji pentan ostavljan u komori 5 minuta kako bi se osiguralo očuvanje finih struktura poroznog silicija. Uzorci su sušeni u zraku i čuvani u eksikatoru.

Tablica 4.1. Tablica pripremljenih uzoraka

Oznaka uzorka	Tip i orijentacija, debljina, električna otpornost	Koncentracija HF : etanol po volumenu	Gustoća struje/ (mA/cm <sup>2</sup> )	Vrijeme/ min	Rasvjeta
N11	n-tip (111), 280 (μm), 5,95-8,06 (Ωcm)	3:1	64	25	Lampa 250 W
N13		1:1	37		
N14		1:3	37		
N15		1:7	13		
N22	Epitaksijalni n-tip (111), Epi: 20-24 (μm), 1,8-2,2 (Ωcm) Sup: 280 (μm), 0,015 (Ωcm)	1:1	8	40	Mrak
N23		1:1		20	
N24		1:1		10	
EPI 2	Epitaksijalni n-tip (111), Epi: 4,8-5,3 (μm), 0,8-1 (Ωcm) Sup: 280 (μm), 0,015 (Ωcm)	1:1	13	10	Svjetlo digestora
EPI 3		1:1		40	
EPI 4		1:1		80	
M3	Epitaksijalni n-tip (111), Sup: 280 (μm), 0,015 (Ωcm) Epi: 20-24 (μm), 1,8-2,2 (Ωcm)	1:3	13	45	Danje svjetlo
M9		1:1	12	35	
N25		1:1	16	80	Mrak
EPI11	Epi: 4,8-5,3 (μm), 0,8-1 (Ωcm)	1:1	13	50	Svjetlo digestora
M5	Epitaksijalni n-tip(111), Epi: 20-24 (μm), 1,8-2,2 (Ωcm) Sup: 280 (μm), 0,015 (Ωcm)	1:7	12	30	Danje svjetlo
M6		3:5			
M7		5:3			
SOI1	Silicij na izolatoru	1:1	4 DC	60	Svjetlo digestora
SOI2	Aktivni sloj: 40 (μm)		13 DC	30	
SOI3	p-tip (100) 20 (Ωcm)		30 AC	15	
SOI7	Podloga: 460 (μm)			7,5	
SOI10	p-tip (110) 10 (Ωcm)		13 AC	5	
SO 12	Izolator: SiO <sub>2</sub> 1,5 (μm)		30 AC		
SOI9			1,5 AC	10	
SOI15			13		

Istraživanje je započeto jetkanjem n-tipa pločica monokristalnog silicija električne otpornosti 5,95-8,05 Ωcm. Izabrali smo n-tip zato što pokazuje bolju strukturnu stabilnosti, a i optička svojstva su stabilnija nego kod p-tipa [99]. Da bi se povećala koncentracija šupljina

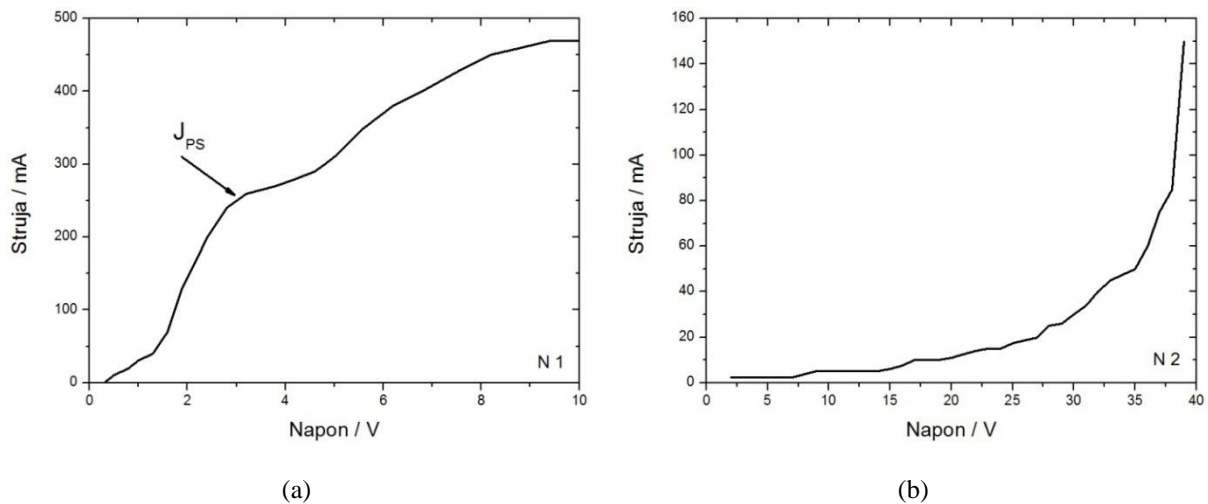
na površini jetkanje je provođeno pod jakim svjetlom halogene lampe snage 250 W na udaljenosti dvadesetak centimetara od pločice, mijenjajući koncentraciju fluorovodične kiseline uz konstantnu gustoću struje jetkanja i vrijeme jetkanja. Uočeno je da jaka lampa zagrijava otopinu, a kako je temperatura jedan od parametara koji utječe na poroznost [39], slijedeće serije uzoraka pripremane su ili pod svjetlosti iz digestora ili u mraku. Rabljene su epitaksijalne pločice silicija različitih debljina i otpornosti epitaksijalnog sloja i supstrata. Željelo se posredno ispitati utjecaj diskontinuiteta u jetkanju na dobivena strukturna i optička svojstva te utjecaj izolatorskog sloja na proces jetkanja. Za neposredno ispitivanje utjecaja izolatorskog sloja na strukturna i optička svojstva silicija na izolatoru korištene su pločice koje su imale jedan sloj debeo 40  $\mu\text{m}$  p-tipa silicija (dopirano borom) orijentacije (100) i otpornosti 20  $\Omega\text{cm}$ , odijeljen od drugog sloja 1,5  $\mu\text{m}$  debelim izolatorskim slojem  $\text{SiO}_2$ . Drugi sloj je bio 460  $\mu\text{m}$  debeo p-tip (110) orijentacije s otpornosti 10  $\Omega\text{cm}$ .

## 4. 2. Metode

### 4.2.1. Određivanje strujno – naponskih karakteristika

Za osnovno razumijevanje mehanizma nastanka poroznog silicija treba analizirati strujno-naponske karakteristike sistema silicij-fluorovodična kiselina. I-U karakteristike se obično određuju u konfiguraciji metode četiri šiljka s referentnom elektrodom u blizini površine radne elektrode-silicijeve pločice [100]. Zasebnim naponskim i strujnim izvodima mjeri se pad napona između referentne i radne elektrode te se tako eliminira pad napona na drugoj platinskoj elektrodi. Namjera ovih mjerenja nije bila detaljna analiza strujno-naponskih karakteristika, već samo određivanje odgovarajuće struje jetkanja koja odgovara režimu nastanka pora. Zato su I-U karakteristike mjerene na samoj komori, između aluminijskog podnožja i platinske elektrode, bez dodavanja referentne elektrode, tako da su tu uključeni i ostali uzroci napona kao što su pad napona između Si radne elektrode i aluminijske baze i pad napona na elektrolitu. Napon na komori znatno je veći od onog koji se mjeri referentnom elektrodom, ali su mjerenja dostatna za određivanje maksimalne struje jetkanja kod koje nastaje porozni sloj. Kod malih anodnih napona struja eksponencijalno raste s naponom. Daljnjim povećanjem napona struja pokazuje maksimum i dalje ostaje relativno konstantna. Porozni silicij nastaje u eksponencijalnom dijelu, ali ne na naponima većim od maksimuma struje  $J_{PS}$ . Uzorci označeni s N1 su monokristalni silicij n-tipa pa je jetkanje rađeno pod jakim svjetlom te su izmjerene struje pokazivale velike vrijednosti. Mjerenjem I-U karakteristika na

tim uzorcima nađena je maksimalna struja  $J_{PS}$  iznad koje nastaje elektropoliranje. Određeno je da kada se struje kreću u rasponu do 200 mA, da je jetkanje u režimu nastanka pora pa su za sva daljnja mjerenja izabrane struje jetkanja iz eksponencijalnog dijela krivulje između 150 i 200 mA.



Slika 4.2. a) I-U karakteristika uzoraka N1 jetkanih pod jakim svjetlom. Na grafu je označena  $J_{PS}$ , maksimalna struja kod koje još nastaje porozni sloj. b) I-U karakteristike uzoraka N2 jetkanih u mraku pokazuju eksponencijalni rast struje.

U tom dijelu I-U karakteristike pokazuju eksponencijalni porast struje s naponom što je vrlo slično lavinskom procesu koji se dešava u diodama. Za svaku daljnju seriju uzorka provjereno je da se jetkanje vrši u režimu formiranja pora. Uzorci označeni s N2 su epitaksijalne pločice silicija n-tipa jetkane u mraku. Pokazano je da u režimu formiranja pora I-U karakteristike imaju isti oblik kao i kad se jetka pod svjetlom, ali je potreban znatno veći napon za postizanje odgovarajuće gustoće struje. Napon koji odgovara maksimalnom nagibu I-U krivulje je gornja granica za formiranje uniformnog sloja poroznog silicija [10].

#### 4.2.2. Analiza površine

Površina pripremljenih uzoraka analizirana je optičkim mikroskopom i pretražnim elektronskim mikroskopom. Optičkim mikroskopom može se postići razlučivanje do reda veličine 200 nm pa stoga nije pogodan za analizu struktura koje obično nastaju jetkanjem, a reda veličine su par desetaka nanometara. Optičkim mikroskopom s plavim filtrima snimljene su fotografije površine, kod različitih povećanja, koje pokazuju vidljivu fotoluminiscenciju na pojedinim dijelovima uzoraka.



#### 4.2.2.1 Pretražna elektronska mikroskopija

Morfološka istraživanja radila su se pretraživačkim elektronskim mikroskopom (SEM) kako bi se dobila slika mikrometarskih i nanometarskih struktura uzoraka poroznog silicija. Elektronski top stvara stabilan izvor elektrona koji se ubrzavaju prema anodi pod radnim naponom od 1-30 kV. Magnetske leće fokusiraju snop elektrona na točku malog dijametra na uzorku, što određuje rezoluciju mikroskopa. Fokusirani točkasti snop, pomoću zavojnica za skeniranje, pomiče se preko površine uzorka, a detektor elektrona bilježi intenzitet elektrona izbijenih s površine uzorka. Detektirani elektroni mogu biti izbijeni iz elektronskog omotača atoma unutar uzorka (sekundarni elektroni) ili raspršeni iz elektronskog snopa (unatrag raspršeni elektroni). Emitirani sekundarni elektroni se sakupljaju s fotomultiplikatorom i tvore sliku. Istraživanja su se provodila s JEOL JSM-7000F mikroskopom koji omogućava snimanje površine detekcijom sekundarnih elektrona uz maksimalno povećanje od 500 000 puta i maksimalno razlučivanje od 1,2 nm pri radnom naponu od 30 kV.



Slika 4.3 SEM iz Zavoda za kemiju materijala Instituta Ruđer Bošković

Elektroni emitirani s površine uzorka detektiraju se detektorom koji se sastoji od scintilatora na kojega se nadovezuje fotomultiplikator. Detektor je priključen na napon koji iznosi oko 10 kV i koji služi za prikupljanje svih elektrona izbijenih iz uzorka. Prilikom udara elektrona na scintilator iz njega zrači svjetlost čiji se intenzitet dalje pojačava pomoću fotomultiplikatora. Pomicanjem elektronskog snopa uzduž i poprijeko uzorka i bilježenjem intenziteta u ovisnosti o položaju snopa na uzorku, može se odrediti površinska slika uzorka.

U sklopu SEM-a najčešće se nalazi i uređaj za energijski disperzivnu spektroskopiju X-zraka (EDS). Kada elektroni iz elektronskog snopa izbiju elektron iz elektronskog omotača

nekog atoma u uzorku, elektroni iz viših energijskih nivoa mogu se uz zračenje kvanta elektromagnetskog zračenja spustiti u stanje koje je zauzimaio izbijeni elektron. Elektromagnetsko zračenje koje tada nastaje, a koje ima valnu duljinu od 0,01 nm do 10 nm, naziva se X-zrakama. Sama energija pojedine X-zrake svojstvo je elektronske konfiguracije samog atoma te prema tome, mjereći energiju emitirane X-zrake, možemo odrediti atomski broj atoma, a time i kemijski sastav uzorka. Kod EDS uređaja za detekciju se koristi poluvodički detektor koji se sastoji od reverzno polarizirane pin diode. Kada X-zraka udari u osiromašeni sloj poluvodičkog detektora, generira parove elektron-šupljina koji onda bivaju izvučeni iz osiromašenog sloja pomoću reverznog napona na diodi. Intenzitet tako generiranog električnog signala proporcionalan je energiji X-zrake. Za kvalitativnu analizu EDS spektra dovoljno je odrediti koje se linije pojavljuju u spektru X-zraka koje bilježi detektor. Naime, svaki element ima svoje karakteristične X-zrake te, prema tome, ako je prisutan u uzorku, biti će opažene i njegove karakteristične X-zrake. U slučaju slojeva  $\text{SiO}_x$ , karakteristične X-zrake pomoću kojih će EDS detektor detektirati prisutnost kisika i silicija jesu  $K\alpha$  zraka silicija s energijom od 1,74 keV te  $K\alpha$  zraka kisika s energijom od 0,525 keV. Ukoliko su strukture na površini jako sitne treba voditi računa i o dubini prodiranja elektronskog snopa. Naime, elektroni ne uzrokuju emitiranje X-zraka samo s površine uzorka, već oni, prodirući u dubinu uzorka, uzrokuju i emisiju zraka iz dubine uzorka. Ako je dubina prodiranja elektrona u uzorak veća od debljine struktura, detektor će detektirati i X-zrake koje nastaju unutar podloge. Za mjerenje nanostrukture treba maksimalno smanjiti dubinu prodiranja elektronskog snopa u uzorak, a to se postiže smanjenjem napona ubrzanja elektronskog snopa, pa su sva mjerenja rađena na naponu od najviše 5 kV. Više je empirijskih formula za izračunavanje dubine prodiranja elektrona u uzorak, a u ovom radu koristila se Castaingsova formula pomoću koje se određivalo je li opažena koncentracija elementa iz same nanočestice ili postoje i doprinosi od podloge:

$$R = 0,033(E_0^{1,7} - E_c^{1,7})A/\rho Z \quad (4.4)$$

gdje je  $E_0$  energija upadnog elektronskog snopa,  $E_c$  energija karakteristične X-zrake koja se želi pobuditi,  $A$  i  $Z$  su maseni i atomski broj materijala od kojega je uzorak načinjen, a  $\rho$  je gustoća materijala [101]. Sva mjerenja rađena su na vrijednosti napona ubrzanja elektronskog snopa od 5 kV, što za dubinu prodiranja u siliciju iznosi 360 nm, a u kisiku 430 nm.

#### 4.2.2.2. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija je brza i nedestruktivna metoda koja zahtjeva vrlo malu ili gotovo nikakvu pripremu uzoraka. Osnova Ramanove spektroskopije je neelastično raspršenje monokromatske svjetlosti na molekularnim vibracijama, fononima ili drugim pobuđenjima u sustavu. Valne duljine raspršene svjetlosti, bliske upadnoj laserskoj liniji, koje potječu od elastičnog Rayleighovog raspršenja se filtriraju, dok se ostatak svjetlosti raspršuje na difrakcijskoj rešetki i šalje prema detektoru. Kako se samo 0,1 % svjetlosti rasprši, a elastično Rayleighovo raspršenje je dominantno, vjerojatnost dobivanja Ramanovog raspršenja je vrlo mala. Fotoni emitirani Ramanovim raspršenjem mogu imati ili nižu energiju od pobude (Stokesovo raspršenje) ili višu (anti-Stokesovo raspršenje). Intenzitet Stokesovog raspršenja je znatno veći nego što je od anti-Stokesovog i zato se preferira u konvencionalnoj Ramanovoj spektroskopiji. Fluorescencija može interferirati s Ramanovim signalom. Općenito je Ramanov intenzitet slabiji za faktor  $10^{-7}$  u odnosu na intenzitet upadnog zračenja pa je glavna poteškoća Ramanove spektroskopije odvajanje slabog signala neelastičnog raspršenja od intenzivnog Rayleighovog raspršenja. To se obično postiže višestrukim stupnjevima disperzije svjetlosti u monokromatorima ili učinkovitim holografskim filtrima. Ako uzorak fluorescira u optičkom području tj. ako se dešavaju elektronski prijelazi, Ramanov spektar može biti u potpunosti zasjenjen i nemjerljiv. U cilju dobivanja zadovoljavajućeg nivoa intenziteta, za upadnu svjetlost, koristi se laser. Osjetljivost ovisi o valnoj duljini lasera i općenito kraće valne duljine daju bolju osjetljivost. Ipak se intenzitet ne može beskonačno povećavati skraćivanjem valne duljine jer skraćivanje valne duljine može potaknuti fluorescenciju ili pregoriti uzorak.

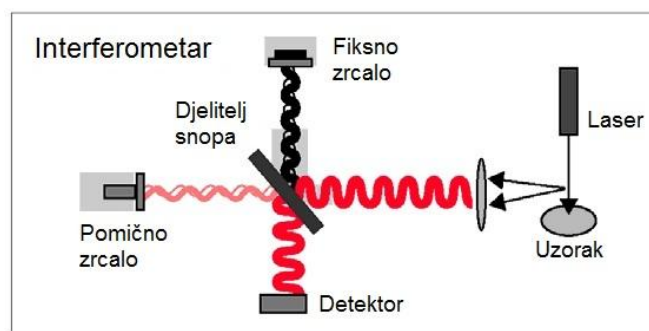
Ramanovi spektri snimani su Horiba Jobin Yvon T64000 Ramanovim spektrometrom u Laboratoriju za molekulsku fiziku Instituta Ruđer Bošković.



Slika 4.4. Ramanov uređaj u Laboratoriju za molekulsku fiziku Instituta Ruđer Bošković

Za pobudu Ramanskih modova korišten je argonski laser Coherent INNOVA 400 na valnoj duljini 514,5 nm u mikro i makro Raman modu. Pobudni laserski snop raspršen na uzorku prikuplja se kroz ulaznu pukotinu spektrometra pod kutom ili  $90^\circ$  ili  $180^\circ$  i propušta kroz trostupanjski monokromator kojim spektrometar razlaže svjetlost. Monokromator može raditi u subtraktivnom i aditivnom modu, odnosno monokromatori mogu biti tako posloženi da sva tri povećavaju disperziju svjetlosti ili tako da se disperzije prva dva monokromatora poništavaju. Tako razložena svjetlost dovodi se na jedan od dva detektora u Ramanovom uređaju, odnosno na fotomultiplikator ili na CCD (engl. *Charge Coupled Device*) detektor. U ovome radu mjerenja su vršena CCD detektorom. Prednost CCD detektora pred fotomultiplikatorom jest u tome što se kod korištenja CCD detektora snima veće frekvencijsko područje odjednom, dok se kod fotomultiplikatora mora svaka pojedina točka u Ramanovom spektru snimati pojedinačno, pa se snimanjem CCD detektorom postižu značajne uštede u vremenu snimanja [101]. Kad uređaj radi u mikroskopskom modu laserski snop je fokusiran na uzorak preko objektiva mikroskopa. Mikro Raman je korisna metoda za detektiranje spektra molekula koje su apsorbirane na površini. Mikroskop također pomaže u izboru točaka mjerenja ako je potrebno izbjeći nehomogenost uzorka [56]. Tijek spektralnog zapisa kontroliran je programskim paketom LabSpec .

FT Raman sistem obično se sastoji od bliskog infracrvenog (NIR) lasera koji emitira na 1064 nm, interferometra i posebnog softvera koji vrši Fourierovu transformaciju signala da bi napravio spektar. Interferometar sadrži djeliteľ snopa optimiziran za NIR zračenje koji dijeli upadno Ramanovo raspršenje u dva snopa od kojih je jedan transmitiran, a drugi reflektiran.



Slika 4.5. Shema interferometra u FT Raman uređaju

Reflektirani snop putuje prema nepomičnom zrcalu i reflektira se od njega, a transmitirani snop ide prema i reflektira se od pomičnog zrcala koje se giba konstantnom frekvencijom u ograničenom području gibanja. Dva snopa se ponovno spajaju u djeliteľu snopa i, ovisno o

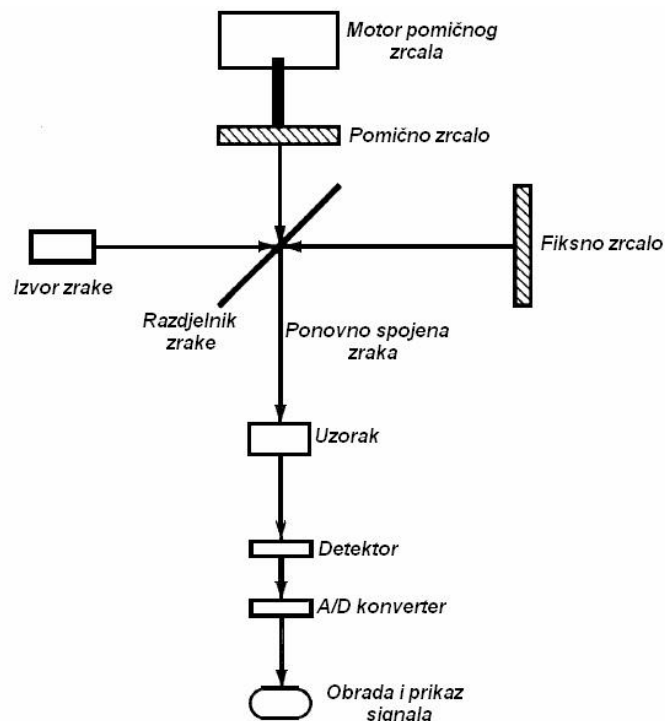
razlici u duljini putova, interferiraju ili konstruktivno ili destruktivno. Konstantna frekvencija i ograničeno područje gibanja pomičnog zrcala moduliraju interferencijski oblik pa rezultirajući interferogram ima jedinstveno svojstvo da svaka izmjerena točka (funkcija položaja pomičnog zrcala) ima informaciju o frekvenciji Ramanovog raspršenja skupljenog iz uzorka. Primjena algoritma Fourierove transformacije na interferogram pretvara rezultat u uobičajeni Ramanov spektar. Za ukloniti intenzivno Rayleighovo raspršenje, PerkinElmer Spectrum GX Raman uređaj korišten u ovom radu, opremljen je optičkim filtrima koji režu na  $9195\text{ cm}^{-1}$  i omogućavaju snimanje samo Stokesovog spektra. Prednost FT-Ramana pred disperznim sistemom je u tome da Nd:YAG (Itrij Aluminij Granat kristal dopiran s trostruko ioniziranim Neodimijem) laser koji emitira na 1064 nm gotovo uopće ne pobuđuje fluorescenciju u uzorcima, ali je zbog obrnute proporcionalnosti intenziteta s četvrtom potencijom valne duljine,  $I \propto 1 / \lambda^4$ , intenzitet vrlo slab (16 puta manji nego kod disperzivnih sistema) pa se za detekciju koriste vrlo osjetljivi Indij Galij Arsenid (InGaAs) detektori. Prednost je i u izuzetno velikoj točnosti x-osi (pomaka valnog broja) što je rezultat kalibracija interferometra s ugrađenim He-Ne laserom.

#### 4.2.2.3. Infracrvena spektroskopija

Pored Ramanove spektroskopije i infracrvenom spektroskopijom (IR) se detektiraju molekulske vibracije pa se metode često rabe zajedno [56]. Infracrvena spektroskopija je metoda koja se bazira na apsorpciji infracrvenog zračenja u uzorku. Vibracijski modovi u materijalima imaju energije reda veličine energije infracrvenog zračenja pa ako obasjamo uzorak takvim infracrvenim zračenjem da jedan foton ima energiju jednaku energiji pojedinog vibracijskog moda, dogodit će se apsorpcija fotona u uzorku popraćena pobuđenjem vibracijskog moda. Jednakost energije vibracijskog moda i fotona nužan je, ali ne i dovoljan uvjet za apsorpciju. Pojedini mod može biti infracrveno aktivan ili neaktivan. Dodatni je uvjet za infracrvenu aktivnost da taj vibracijski mod proizvodi modulaciju dipolnog momenta kristalne rešetke. U praksi se infracrveni spektroskopi izvode na dva načina. Prvi je način klasičnim elementima spektroskopa (prizma ili rešetka) gdje se koristi monokromator u kojem se svjetlost propušta kroz optički disperzivan element te se tako infracrveno zračenje frekventno razlaže. Drugi način, a koji je primijenjen i u infracrvenom spektrometru korištenom u ovom radu, jest takav da se pomoću Michelsonovog interferometra infracrveno zračenje dijeli na dva snopa od kojih svaki prolazi različiti optički put prije nego se ponovno

susretu i prođu kroz uzorak [101]. Takav spektrometar naziva se FTIR spektrometar. FTIR je moćna tehnika koja može odrediti kemijske spojeve prisutne u materijalu [28]. Ova tehnika mjeri količinu zračenja koju apsorbiraju kemijske veze u materijalu dok se valna duljina upadnog zračenja mijenja unutar infracrvenog područja. Specifične kemijske veze apsorbirat će zračenje različitih frekvencija ovisno o jakosti veze. Različiti dijelovi, gdje veze apsorbiraju, služe kao otisak prsta za identificiranje prisutnih kemijskih vrsti. Tehnika je osjetljiva na prepoznavanje površinskih spojeva uz uvjet da uzorak koji se istražuje ima veliku efektivnu površinu. U slučaju kristalnog Si, mala efektivna površina sprječava da ova tehnika može efektivno promatrati površinske vrste. U slučaju poroznog Si, vrlo velika efektivna površina čini da je FTIR izvrsna tehnika za određivanje spojeva kojima je prekrivena površina.

Shema FTIR uređaja dana je na slici 4.5. Pomoću djelatitelja snopa upadno infracrveno zračenje dijeli se na dva dijela. Polovina zračenja ide prema pomičnom zrcalu, koje se stalno giba na putu od otprilike 2,5  $\mu\text{m}$ , i koje kontrolira razliku optičkih putova koje prijeđe zraka reflektirana od pomičnog zrcala i zraka reflektirana od nepomičnog zrcala kada se ponovno spoje.



Slika 4.6. Shema FTIR spektrometra (preuzeto iz [101]).

Intenzitet monokromatskog infracrvenog zračenja valnog vektora  $\mathbf{k}$  koje pada na uzorak dan je s:

$$I = (E_1 + E_2)^2 = E_1^2 + E_2^2 + 2 E_1^* E_2 \cos(kx) = I_0 [1 + \cos(kx)] \quad (4.5)$$

gdje su  $E_1$  i  $E_2$  električna polja dvaju svjetlosnih snopova koji padaju na uzorak, a  $x$  je pomak pomičnog zrcala. Uzorak obasjan infracrvenim zračenjem apsorbirat će određenu količinu zračenja. Ako obasjamo uzorak polikromatskim infracrvenim zračenjem ovisnost intenziteta detektiranog zračenja o pomaku pomičnog zrcala biti će dana s:

$$\begin{aligned} I(x) &= \int_0^\infty [1 + \cos(kx)] I(k) dk = \int_0^\infty I(k) dk + \int_0^\infty I(k) \frac{e^{ikx} + e^{-ikx}}{2} dk = \\ &= \frac{1}{2} I_0 + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty I(k) e^{ikx} dk \end{aligned} \quad (4.6)$$

Iz jednadžbe 4.6 slijedi da su ovisnost intenziteta detektirane svjetlosti o pomaku pomičnog zrcala i frekventna ovisnost intenziteta detektirane svjetlosti povezane Fourierovom transformacijom [101]. Prema tome, ono što FTIR uređaj zaista mjeri jest ovisnost intenziteta detektirane svjetlosti o pomaku pomičnog zrcala, odnosno interferogram. Ovaj interferogram ima jak signal tamo gdje je razlika optičkih putova jednaka nuli, a signal naglo pada na obje strane. FTIR spektar uzorka, koji pokazuje ovisnost energije o valnom broju, dobije se iz interferograma matematičkim računom Fourierove transformacije.

Infracrvena mjerenja izvodila su se PerkinElmer GX spektrometrom. Instrument je opremljen MIR izvorom koji emitira u području od  $10 \text{ cm}^{-1}$  do  $15600 \text{ cm}^{-1}$  te široko pojasni KBr djelitelj snopa koji propušta područje od  $370 \text{ cm}^{-1}$  –  $10000 \text{ cm}^{-1}$ . Dva snopa, reflektirana od zrcala, koji se vraćaju na djelitelj snopa moraju se točno poklapati kako bi dali interferogram. Interferogram se mjeri snimanjem signala s detektora kao funkcija razlike optičkih putove između dva snopa. U ovom instrumentu koristi se Deuterirani Tri Glicin Sulfat (DTGS) detektor koji mjeri raspon valnih brojeva od  $220 \text{ cm}^{-1}$  do  $10000 \text{ cm}^{-1}$ , a ima i znatno precizniji MCT (Mercury Cadmium Telluride) detektor. Signal se mora uzorkovati u točno određenim intervalima koji odgovaraju jednakim koracima u razlici optičkih putova. Za usrednjavanje signala, uzastopni interferogrami se moraju mjeriti u točno istim točkama. Ovo se postiže uporabom referentnog He-Ne lasera čije monokromatsko zračenje na  $632,99 \text{ nm}$  prelazi isti optički put kao i infracrveni snop. Posebni detektor mjeri interferogram koji

proizvodi laser, a koji je sinusni signal. Ovaj signal se koristi za aktiviranje vrlo reproducibilnog uzorkovanja infracrvenog signala.



Slika 4.6. FTIR spektrometar sa Zavoda za fiziku i biofiziku Medicinskog fakulteta



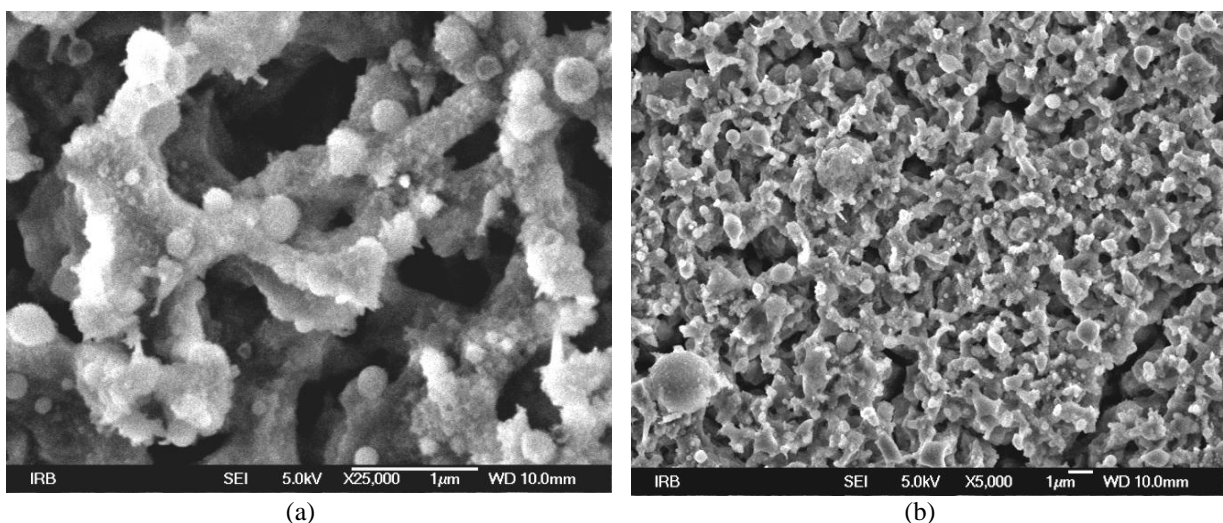
## 5. REZULTATI I DISKUSIJA

### 5.1. Jetkanje monokristalnog silicija n-tipa u području jakih struja

Uvjeti jetkanja poroznog silicija u najvećoj mjeri određeni su I-U karakteristikom opisanom u poglavlju 4.2.1. Pored karakterističnih vrijednosti struje i napona, ova krivulja određuje i očekivane morfologije poroznog silicija koje su uglavnom poznate za struje čija vrijednost je niža od karakteristične struje poliranja ( $J_{PS}$ ). U okviru ovog poglavlja prikazat će se rezultati jetkanja, na monokristalu silicija n-tipa, s jakostima struja većim od  $J_{PS}$ . Ovo područje je u velikoj mjeri nepoznato te ga u okviru ove disertacije, pored mogućih novih temeljnih spoznaja, istražujemo i radi određivanja radnih uvjeta koji se mogu očekivati u eksperimentima s kompleksnijim slojevima (eptaksijalni sloj, SOI, itd.).

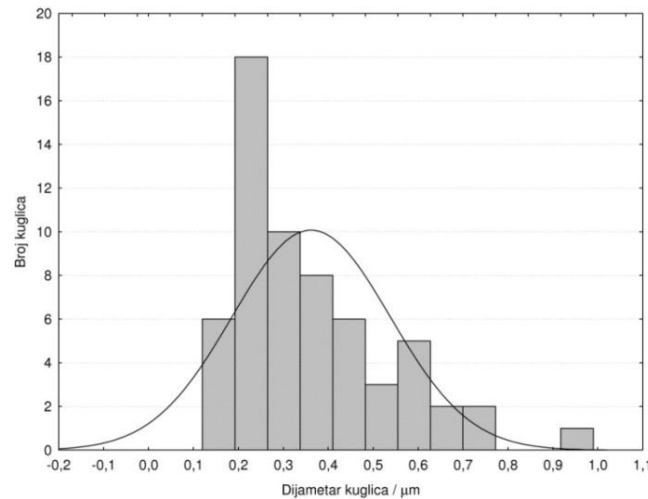
Maksimalna struja  $J_{PS}$ , kod koje je jetkanje u režimu nastajanja pora određena je iz I-U karakteristika uzoraka N1. Iz tablice 4.1 vidi se da su to pločice monokristalnog silicija n-tipa jetkane jednako dugo vremena uz svjetlost lampe snage 250 W, s različitim koncentracijama otopine fluorovodične kiseline (HF) u etanolu te uz različite gustoće struje.

Uzorak označen s N11 jetkan je kod koncentracije HF:etanol = 3:1, pri naponu od 30 V i struji od  $\sim 800$  mA (gustoća struje  $j = 64$  mA/cm<sup>2</sup>). Dobiveni uzorci su tamnožute-okere boje. Kako se vidi iz I-U karakteristika (slika 4.2.) vrijednost jakosti struje je iznad karakteristične vrijednosti za nastanak pora, tj. u području nastanka tzv. strujnih oscilacija [100]. Uočeno je da su oscilacije struje nastale oko osme minute jetkanja pa je nakon toga vrijednost jakosti struje držana konstantnom, reguliranjem vanjskih otpora, sve do 25. minute jetkanja.



Slika 5.1.1. SEM slike uzorka N11 pri povećanju od a) 25000 puta i b) 5000 puta.

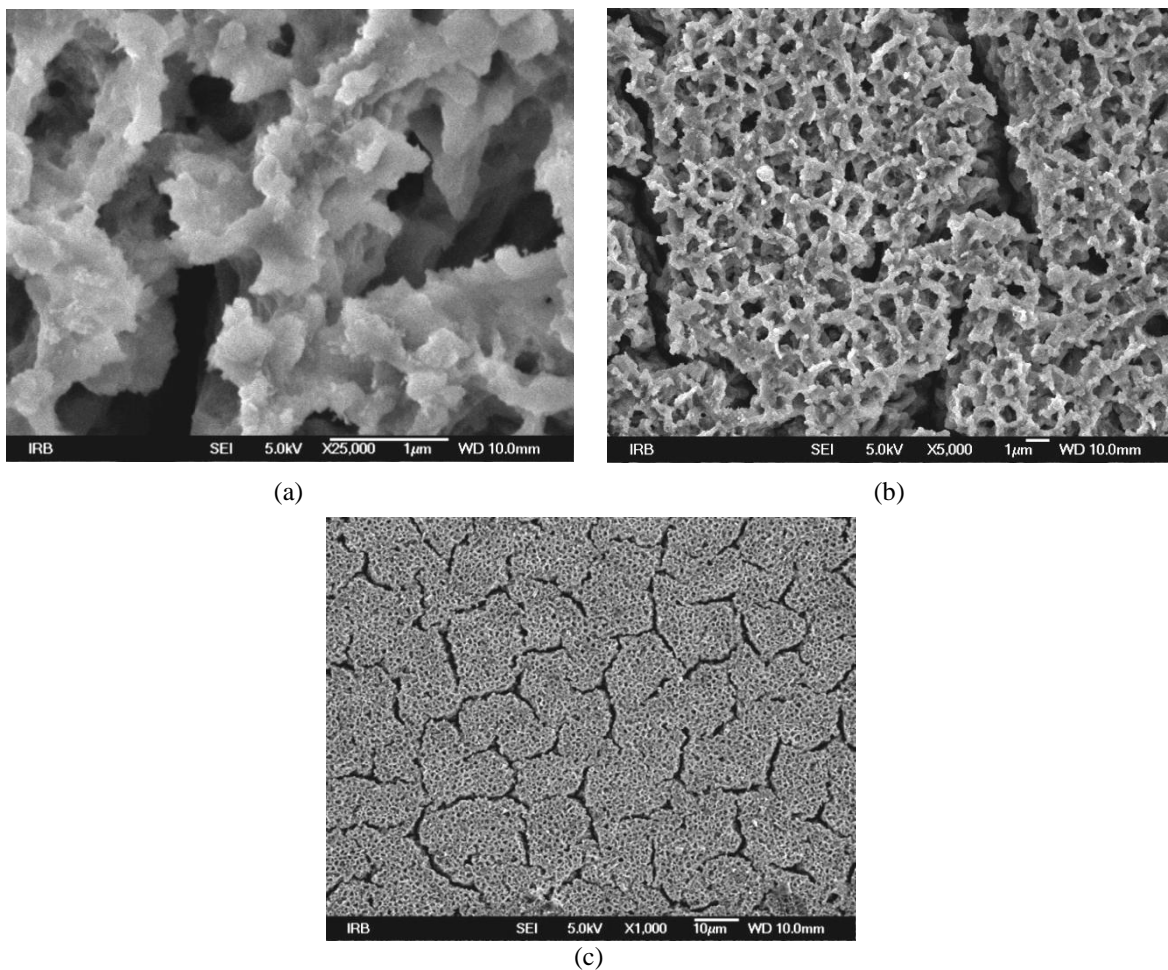
Na SEM slikama (slika 5.1.1.) vidljivi su duboki krateri i pore prosječnih dimenzija ( $1,08 \pm 0,33$ )  $\mu\text{m}$  što bi, prema IUPAC klasifikaciji, svrstavalo ove uzorke u makro porozni silicij. Pored toga uočava se jetkanje uzastopnih slojeva, odnosno jetkanje u 3-D tako da na površini nastaju kuglice različitih veličina sa srednjim dijametrom ( $0,36 \pm 0,18$ )  $\mu\text{m}$  i distribucijom prikazanom na slici 5.1.2.



Slika 5.1.2. Distribucija kuglica po veličini za uzorak N11

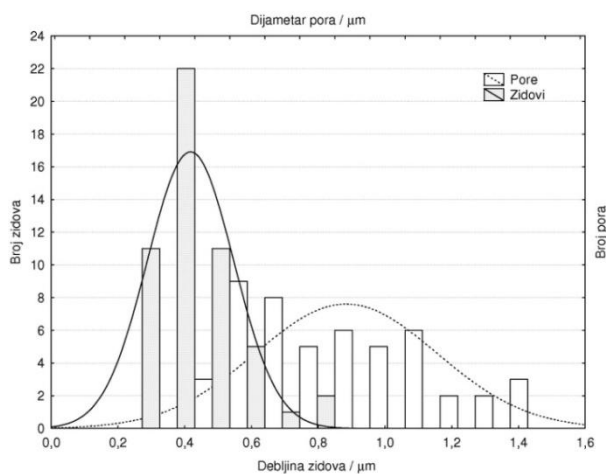
Zbog velike jakosti struje jetkanja, a naročito zbog blizine halogene lampe, komora se jako grijala tako da je čak pentan, s kojim se ispiralo uzorke nakon jetkanja, uzavreo ( $t_{\text{vrelišta}} = 36$  °C). Zato je lampa odmaknuta na dva puta veću udaljenost od podloge te je smanjena volumna koncentracija HF:etanol na omjer 1:1.

Dobiveni uzorak označen s N13 jetkan je 25 minuta kod gustoće struje  $j = 37$  mA/cm<sup>2</sup>. Iako je površina nakon jetkanja imala gotovo jednaku boju kao i prethodni uzorak, SEM slike (slika 5.1.3.) pokazuju različitu morfologiju. Izostaje 3-D jetkanje pa se na površini više ne uočavaju kuglice. Za razliku od prijašnjeg uzorka, nastale pore su usmjerene znatno okomitije prema unutrašnjosti te se povezuju u brazde, pa površina dobiva izgled ispucale zemlje (slika 5.1.3.c). Kako je gustoća struje u režimu elektropoliranja na SEM slikama (slika 5.1.3.a i b) se vidi slojevito jetkanje, odnosno skidanje slojeva te nastanak različitih struktura po slojevima.



Slika 5.1.3. SEM slike uzorka N13 pri povećanju od a) 25000 puta, b) 5000 puta i c) 1000 puta

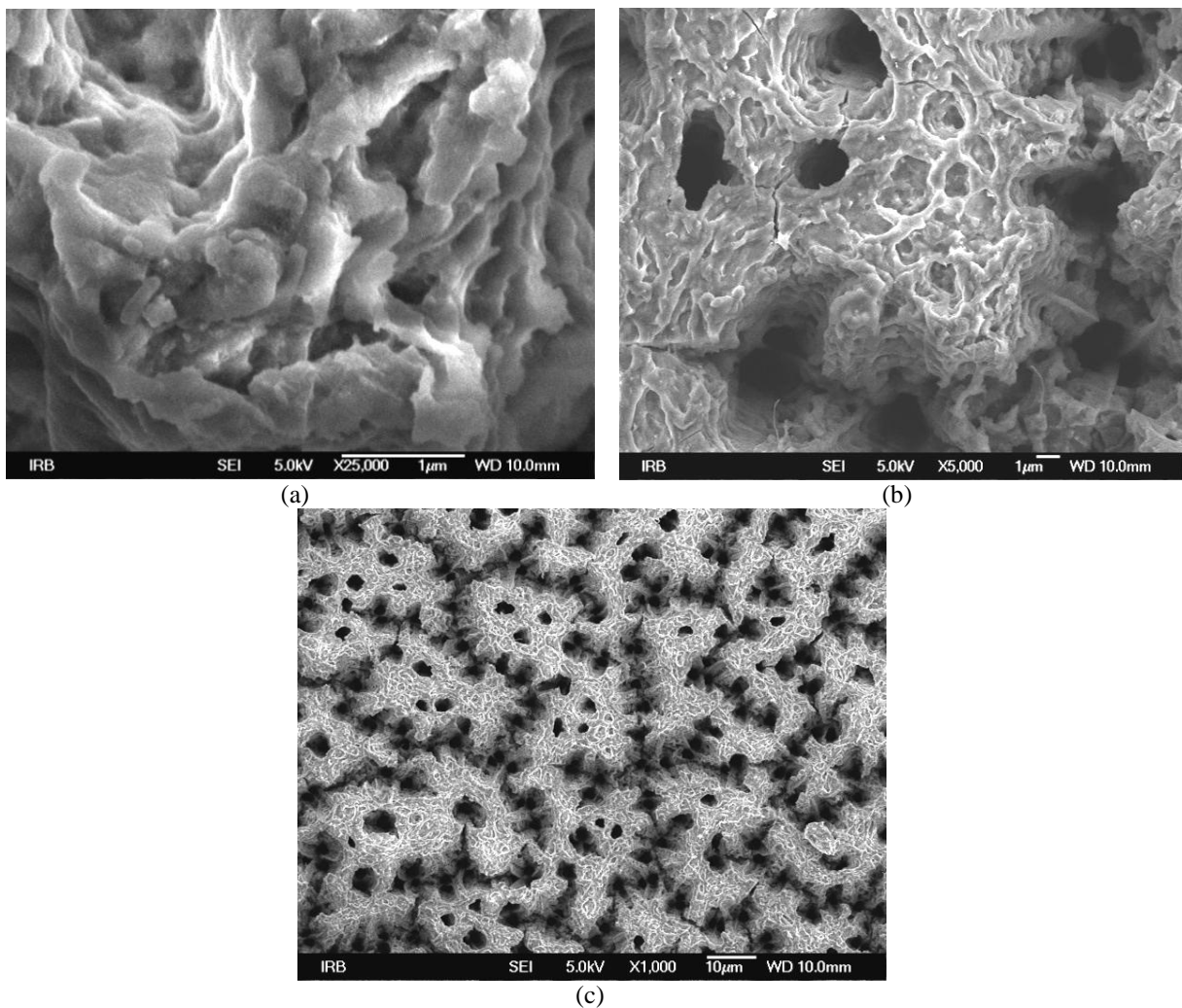
Prosječni dijametar pora izmjeren sa SEM slike 5.1.3.b je  $(0,88 \pm 0,27) \mu\text{m}$ , a debljina zidova između pora je  $(0,42 \pm 0,13) \mu\text{m}$ . Distribucija dijametara pora i debljine zidova dana je na slici 5.1.4.



Slika 5.1.4. Distribucija dijametara pora (crtkana linija) i debljina zidova (puna linija) za uzorak N13

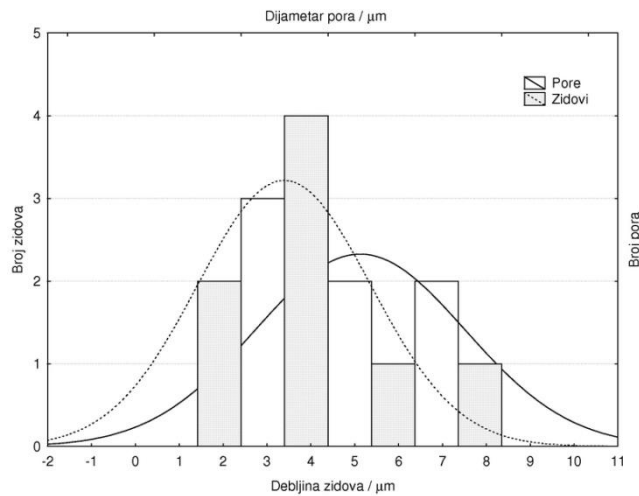
Distribucija pokazuje približno jednaki broj pora različitih dijametara koji se kreću od 0,4 do 1,4  $\mu\text{m}$ , dok zidovi imaju znatno užu distribuciju.

Smanjivanjem koncentracije HF kiseline na volumni omjer HF:etanol = 1:3, uz istu gustoću struje od  $j = 37 \text{ mA/cm}^2$  i uz isto vrijeme jetkanja, dobiveni su uzorci označeni s N14 i prikazani na SEM slikama 5.1.5. Površina je iste boje kao i kod prethodnih uzoraka, ali su pore još izraženije i dublje te se i dalje, zbog velike vrijednosti jakosti struje, vidi slojevito jetkanje. U unutrašnjosti pora vidljive su strukture različitih debljina. Pored toga uočljivo je kako se pore još više međusobno spajaju što dovodi do nastanka razgranatije mreže kanala s manjim površinama prekrivenim porama između njih. Sa SEM slika izmjerena je prosječna debljina zidova između pora od  $(3,37 \pm 1,96) \mu\text{m}$  i prosječni dijametar pora  $(5,09 \pm 2,38) \mu\text{m}$ , a njihova distribucija po dimenziji prikazana je na slici 5.1.6.



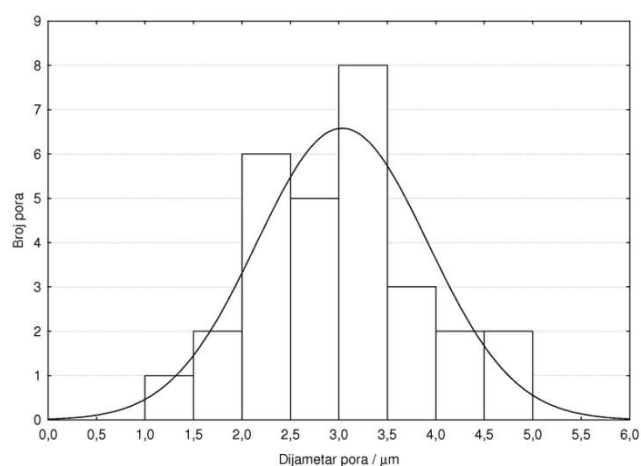
Slika 5.1.5. SEM slike N14 uzorka pri povećanju od a) 25000 puta, b) 5000 puta i c) 1000 puta

Očito je da smanjenje koncentracije HF kiseline povećava poroznost uzorka [102] kako je i prikazano u Tablici 3.1.

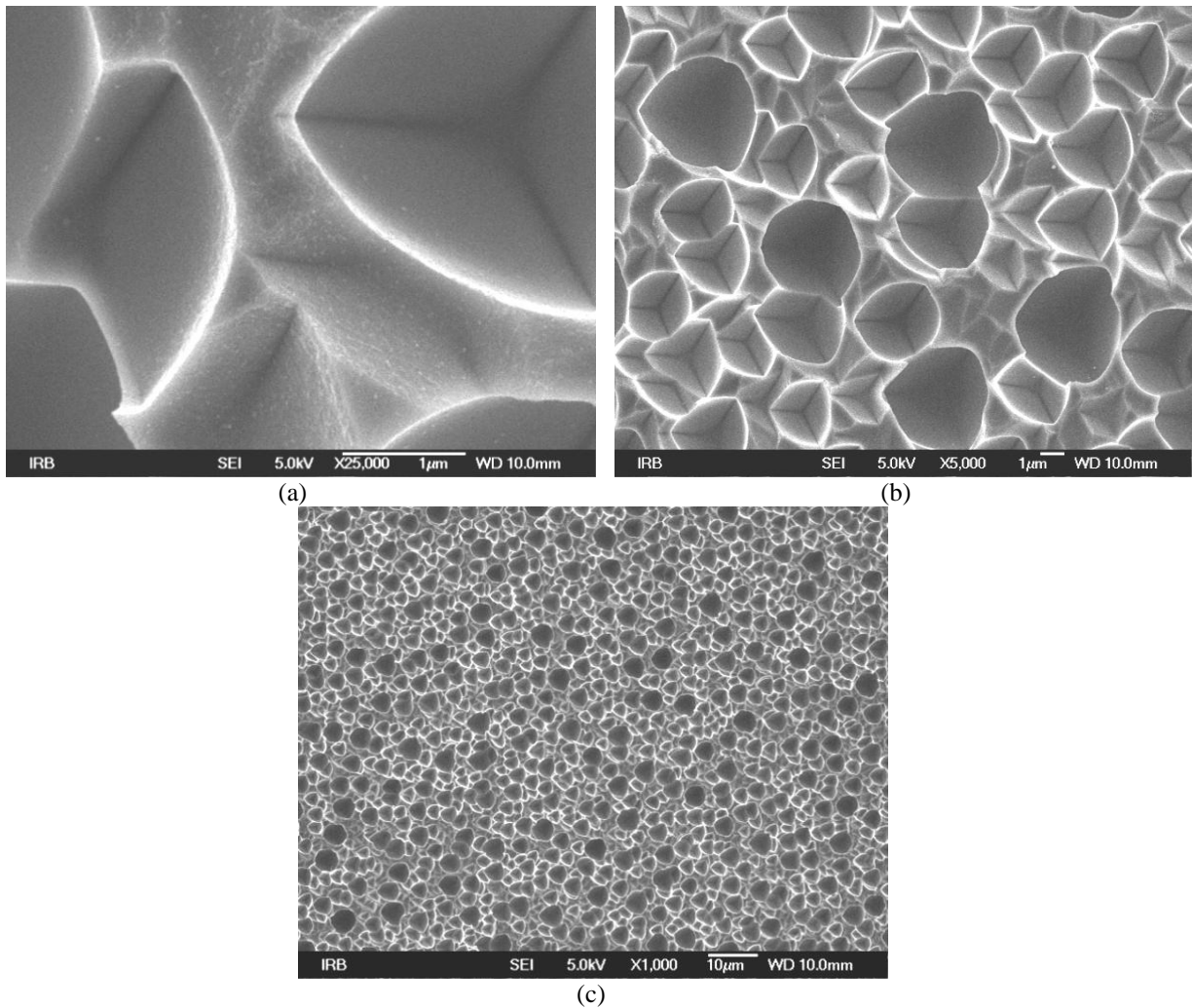


Slika 5.1.6. Distribucija dijametra pora i debljina zidova za uzorak N14

Na osnovu I-U karakteristika prikazanih na slici 4.2., određena je karakteristična struja poliranja  $J_{PS} = 160 \text{ mA}$ , s kojom je jetkan posljednji uzorak označen s N15. Uzorak je znači jetkan uz gustoću struje od  $13 \text{ mA/cm}^2$  i koncentraciju HF:etanol u volumnom omjeru 1:7 u vremenu od 25 minuta. Dobiveni uzorci su svjetlije do tamnije sive boje, a na SEM slikama (slika 5.1.8.) uočavaju se udubine oblika obrnutog stošca koje su karakteristične za jetkanje n-tipa silicija pod svjetlom. Sa SEM slika izmjeren je prosječni dijametar udubina od  $(3,02 \pm 0,88) \mu\text{m}$ , a njihova distribucija prikazana je na slici 5.1.7.



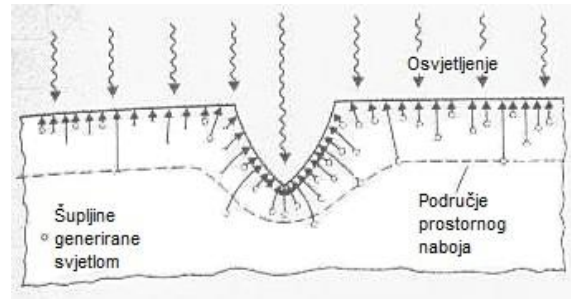
Slika 5.1.7. Distribucija dijametra udubina za uzorak N15



Slika 5.1.8. SEM slika uzorka N15 pri povećanju od a) 25000 puta, b) 5000 puta i c) 1000 puta

Kako su za jetkanje potrebne šupljine, n-tip silicija se osvjetljava. Međutim, fotostruja inducirana svjetlom nije direktno određena brojem stvorenih šupljina, niti raste linearno sa svjetlosnim tokom. Razlog tome je što za svaku šupljinu, generiranu kvantom svjetlosti, koja dođe na granicu s elektrolitom, do tri elektrona mogu biti injektirana pa je ukupna struja do četiri puta veća od struje šupljina generiranih svjetlošću [100]. Unutar silicija nastaje područje prostornog naboja pa zakrivljivanje ekvipotencijalnih ploha, oko površinskih neravnina, lokalno fokusira ili defokusira električnu struju. Slojevito jetkanje opaženo u uzorcima N11 - N14, za struje veće od  $J_{PS}$  može biti uzrokovano promjenom mehanizma jetkanja, odnosno poništavanjem područja prostornog naboja. Za struje manje od  $J_{PS}$  interakcija početnih neravnina na površini, s područjem prostornog naboja, uzrokuje koncentriranje struje na vrhove malih udubina kako je prikazano na slici 5.1.9. Nukleacija makro pora započinje u (111) fasetiranim udubinama piramidalnog oblika, kako se vidi na slici 5.1.8.a, koje onda čine

vrhove pora. Zbog pojačanja električnog polja na oštrim rubovima, (111) fasete u fazi nukleacije i na vrhovima pora za vrijeme stabilnog rasta, mogu djelovati kao dodatni stabilizirajući faktor makro pora. Oštri vrhovi pora pomažu i kod stvaranja šupljina potrebnih za jetkanje u mraku [103, 104].



Slika 5.1.9. Shematski prikaz toka struje oko udubina kada su manjinski nosioci naboja generirani u blizini gornje površine (preuzeto iz [100]).

Uslijed koncentracije šupljina na dnu udubina ono raste brže nego okolni zidovi pa je rezultatni efekt hrapava površina. Na slici 5.1.9. vidi se da se šupljine generiraju i u blizini okolnih zidova nastalih udubina, što uzrokuje i lateralni rast pora. Važno je imati na umu da je površina udubina, koje su stvorene djelovanjem prostornog naboja na fokusiranje struje, prekrivena slojem poroznog silicija. To znači da sam ovaj mehanizam nije dovoljan za objašnjenje nastajanja sloja poroznog silicija, ali se može pretpostaviti da je djelovanje prostornog naboja na fokusiranje struje prvi korak u tom procesu. Sloj poroznog silicija nastaje samo zato što su zidovi između pora stabilizirani protiv eventualnog otapanja. To je zato što ispod kritične debljine oni tvore „kvantne žice“ s energijskim procjepom oko 1,5 eV pa unutar zidova nema raspoloživih slobodnih nosilaca naboja potrebnih za kemijske reakcije. Posljedica toga je da iako struje postanu veće od  $J_{PS}$  nastali sloj poroznog silicija se ne otapa već se ljušti kako se opaža kod slojevitog jetkanja [100].

Kao što je već pokazano u poglavlju 3.6. kada su u uzorku prisutne kristalne strukture nanometarskih dimenzija, maksimum Ramanovog transverzalnog optičkog (TO) vibracijskog moda pomiče se prema manjim valnim brojevima. Uz to vrpca se proširuje i postaje asimetrična što se pripisuje efektima fononskog (kvantnog) zatočenja [105]. Za određivanje dimenzija nanokristala u uzorcima izmjereni Ramanovi spektri „fitani“ su prema modelu fononskog zatočenja, uporabom jednadžbe (3.14), po programu kojeg su razvili D. Ristić i suradnici [106]. Za funkciju zatočenja izabrana je funkcija koju su predložili Campbell i Fauchet [73] po analogiji s osnovnim stanjem elektrona u sferičnoj potencijalnoj jami (jednadžba 3.16, s Fourierovim koeficijentima danima jednadžbom 3.17). Kako u uzorcima

postoji određena raspodjela čestica po dimenzijama, ukupni intenzitet vrpce jednak je zbroju doprinosa sa svih čestica [101]:

$$I(\omega, d) = \int_0^{\infty} I(\omega) N(d) d d \quad (5.1)$$

gdje je  $I(\omega)$  dano jednačbom (3.14), a za funkciju raspodjele čestica u uzorku,  $N(d)$ , uzeta je log-normalna raspodjela:

$$N(d) \propto \exp \left[ - \frac{\left( \ln \frac{d}{d_0} \right)^2}{2 \sigma^2} \right] \quad (5.2)$$

pri čemu je  $d_0$  dijаметar koji odgovara maksimumu raspodjele, odnosno, srednja vrijednost dijametra čestica, a  $\sigma$  je širina raspodjele.

Paillard i suradnici [107] su pokazali da je za precizno određivanje veličine nanokristala po modelu fononskog zatočenja važniji izbor fononske disperzijske krivulje  $\omega(q)$  od izbora funkcije zatočenja  $W(r, d)$  zbog visoke anizotropije fononskih disperzijskih krivulja silicija. Predložili su metodu izračuna fononskih disperzijskih krivulja koja istodobno uzima u obzir i prevladava problem njihove anizotropije. Za fitanje Ramanovih spektara u ovom radu rabila se fononska disperzijska funkcija dana s [107]:

$$\omega(q) = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{126100 q_r^2}{|q_r| + 0,53}} \quad \text{s } |q_r| < 0,5 \quad (5.3)$$

gdje je  $\omega_0$  frekvencija optičkog fonona silicija u centru Brilluinove zone,  $q_r$  reducirani valni vektor u jedinicama  $2\pi/a$ , a „a“ je parametar rešetke.

„Fitani“ spektri normirani na jedinicu prikazani su na slici 5.1.10, a rezultati fitanja sa slobodnim parametrima  $\sigma$  i  $d_0$  su dani u tablici 5.1.1.

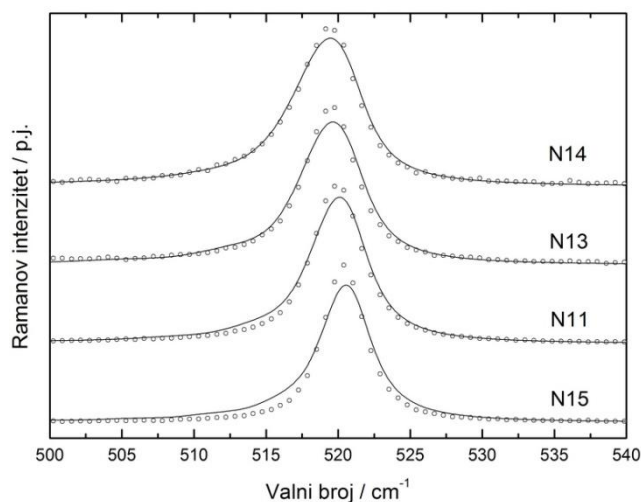
Tablica 5.1.1. Položaji maksimuma, širine raspodjele i dimenzije nanočestica

Oznaka uzorka	Položaj maksimuma/ $\text{cm}^{-1}$	$\sigma$	$d_0/\text{nm}$
N11	520,12	0,058	6,1
N13	519,6	0,046	5,4
N14	519,45	0,126	5,2
N15	520,55	0,005	7,1



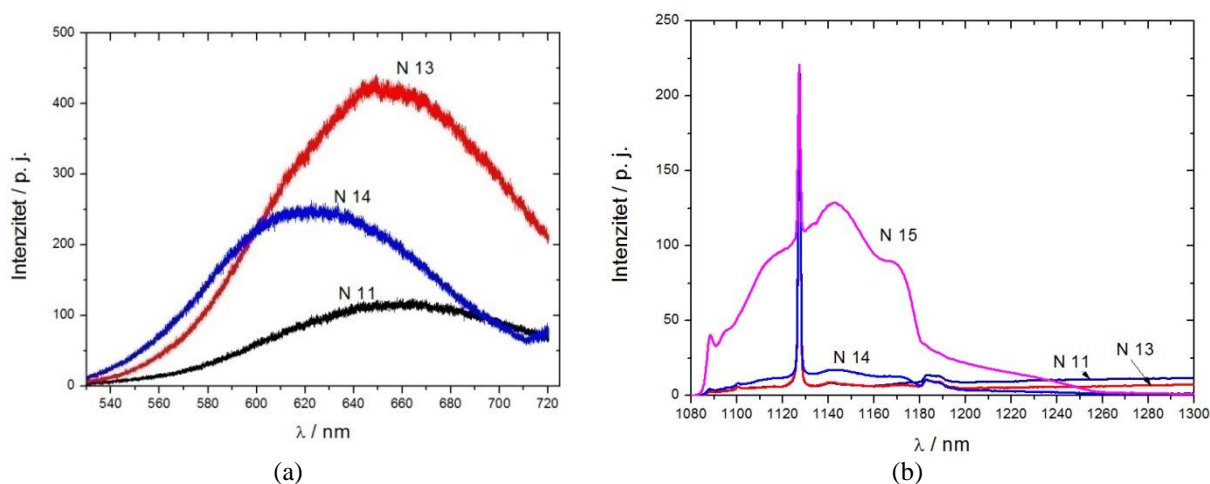
Ramanovi spektri uzoraka pokazali su mali pomak i proširenje u odnosu na c-Si. Najlošije slaganje s modelom fononskog zatočenja pokazuje uzorak N15 čije se i SEM slike znatno razlikuju od ostalih.

Iako SEM slike pokazuju znatno veće dimenzije pora mišljenja smo da su to zapravo strukturne udubine karakteristične za jetkanje pod svjetlom, čija je površina prekrivana slojem poroznog silicija kako navodi Föll [100]. Taj sloj nije vidljiv SEM-om, ali ga osjetljiva Ramanova tehnika opaža.



Slika 5.1.10. Ramanovi spektri „fitani“ po modelu kvantnog zatočenja

Kako Ramanovi spektri pokazuju vrlo slabo zatočenje za očekivati je da će i fotoluminiscencija biti slaba. S laserskom pobudom u vidljivom dijelu spektra ( $\lambda = 514,5$  nm) navedeni uzorci daju fotoluminiscentni spektar slabog intenziteta (slika 5.1.11.a). Sa smanjenjem prosječne veličine nanočestica, maksimum fotoluminiscencije se pomiče prema kraćim valnim duljinama [25]. Uzorak N14 je pokazao najveći Ramanski pomak TO moda iz



Slika 5.1.11. Fotoluminiscentni spektri snimljeni s pobudom od a) 514,5 nm i b) 1064 nm

čega je izračunato da ima najmanju osnovnu jedinicu strukture na osnovu čega se i očekuje i najveći pomak maksimuma fotoluminiscencije što je vidljivo na slici 5.1.11.

Fotoluminiscentni spektri snimljeni s infracrvenom pobudom prikazani su na slici 5.1.11b. Spektri su normirani na oštru vrpcu na 1127 nm koja se pripisuje TO vibracijskoj vrpce (uz pobudu od 1064 nm). Kako su ovi spektri snimljeni FT Raman spektrometrom, struktura vrpce u spektru na valnim duljinama ispod 1100 nm je u najvećoj mjeri rezultat nepotpunog uklanjanja spektralnih artefakata nastalih od filtriranja Rayleigheve linije, odnosno, vezani su za specifičnu konfiguraciju instrumenta [108]. Spektralno područje na valnim duljinama većim do 1100 nm je u potpunosti fizikalnog karaktera. Relativno slabiji primarni fotoluminiscentni maksimum na 1134 nm, odgovara kristalnom siliciju na 25 K, te se nalazi u blizini njegovog energijskog procjepa pa je stoga rezultat rekombinacije intrinzičnih eksitona. Još su najmanje dvije ako ne i tri fotoluminiscentne vrpce u spektru, kao i rep fotoluminiscentne emisije na valnim duljinama većim od 1134 nm koje se povezuju s dislokacijskim defektima vezanim za deformaciju, zatim za nečistoće ili granice zrna u siliciju [108, 109]. Spektri prikazani na slici 5.1.11b u skladu su s navedenim, jer uzorak N15 gdje se očekuje najveća koncentracija defekata različite vrste pokazuje vrlo intenzivan spektar, za razliku od drugih uzoraka ove serije.

U zaključku možemo istaknuti da je monokristalni silicij n-tipa jetkan pod utjecajem svjetla sa strujama jednakim i iznad kritične struje poliranja. Iako Ramanova spektroskopija ukazuje da su najmanje strukturne jedinice poroznog silicija reda veličine 10-tak nm, opažena fotoluminiscencija je malog intenziteta što ukazuje da se u strukturi generiraju i neki drugi centri koji mogu uzrokovati neradijativnu rekombinaciju pobuđenih elektrona. Bez obzira na slabi intenzitet fotoluminiscencije (zbog čega ovakav način dobivanja poroznog silicija vjerojatno nije privukao veću pažnju), evidentni fraktalni oblik površine i time očekivana velika vrijednost razvijene površine po jedinici volumena može biti interesantna za neke primjene, npr. u biomedicini.

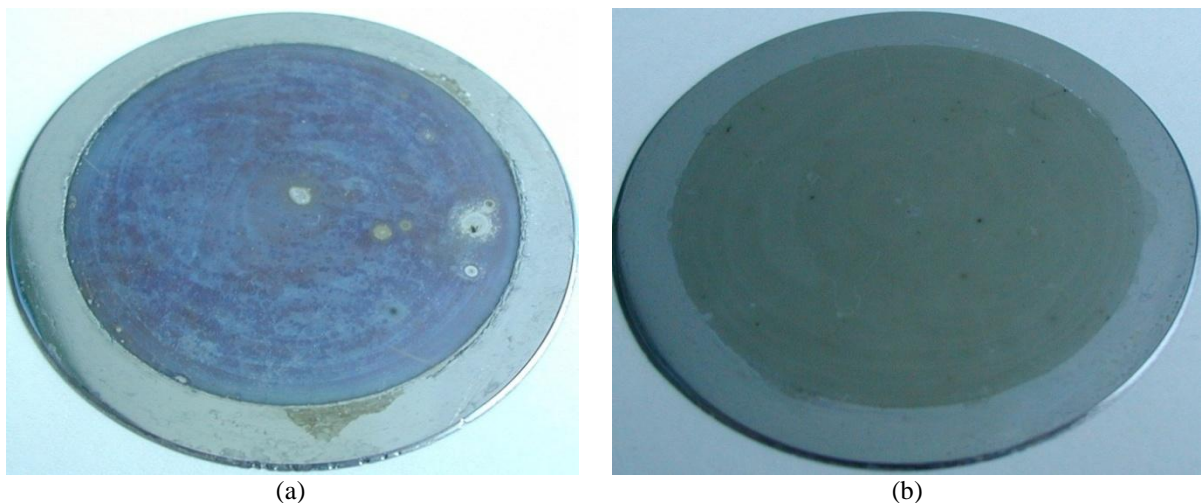
## **5.2. Jetkanje epitaksijalnog sloja silicija n-tipa**

Epitaksijalni sloj je monokristalni sloj iste kristalne orijentacije, ali drugačije vrijednosti dopiranja koji se dobiva epitaksijalnim rastom silicija u posebnim reaktorima na temperaturama iznad 1200 °C. Jetkanje epitaksijalnog sloja silicija nije do sad dovoljno istraživano. Sloj je u potpunom kontaktu s podlogom istog tipa, ali drugačije koncentracije

dopiranja, te tako predstavlja najjednostavniji diskontinuitet za proces jetkanja. U okviru ovog poglavlja biti će prikazani rezultati jetkanja epitaksijalnog sloja n-tipa silicija različitih debljina (5 i 20  $\mu\text{m}$ ) izraslog na monokristalu silicija.

### 5.2.1 Jetkanje epitaksijalnih slojeva n-tipa debljine 20 $\mu\text{m}$

Za određivanje utjecaja strukturnog diskontinuiteta na poroznost pri jetkanju u siliciju rabljene su pločice epitaksijalnog silicija debljine 20  $\mu\text{m}$  označene u tablici 4.1 s N22-24. Kako osvjetljavanje uzoraka može utjecati na nastali sloj poroznog silicija zbog dodatnih efekata zagrijavanja i generiranja fotostruje, navedeni uzorci jetkani su u mraku. Obzirom da se radi o n-tipu silicija očekuje se da će bez rasvjete šupljine potrebne za jetkanje znatno teže doći do površine. Maksimalna gustoća struje koja se mogla postići u uvjetima jetkanja u mraku je 8  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Uzorci su jetkani u različitim vremenima od 10 do 40 minuta. Prvo što je uočeno je da su uzorci promijenili boju: uzorak N22 postao plav, a uzorci N23 i N24 su dobili svjetlo zlatnu boju.

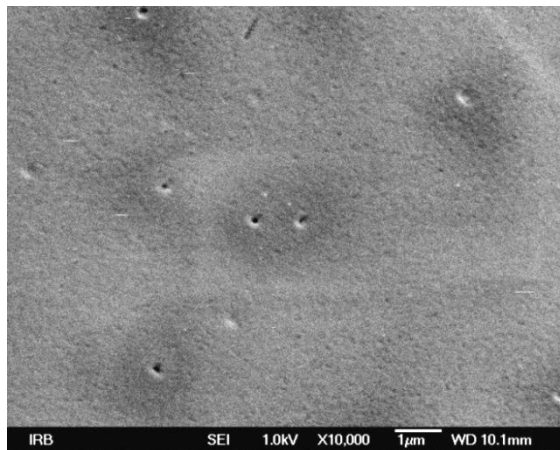


Slika 5.2.1. Fotografije uzoraka a) N22 i b) N23

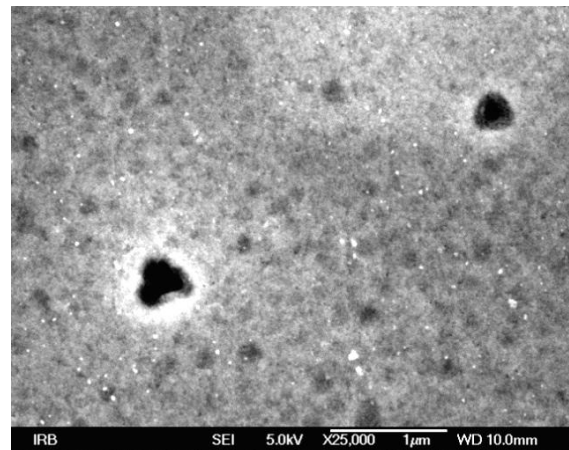
SEM slike gornje površine epitaksijalnog sloja pokazuju brojne makro pore koje su ulazna mjesta  $F^-$  iona i to je najvjerojatnije na područjima dislokacija što zaključujemo na osnovu karakterističnog trokutastog oblika koji se dobiva jetkanjem. S povećanjem trajanja jetkanja veličina pora se povećava kako je prikazano u tablici 5.2.1.

Tablica 5.2.1. Promjena dijametra pora s vremenom jetkanja

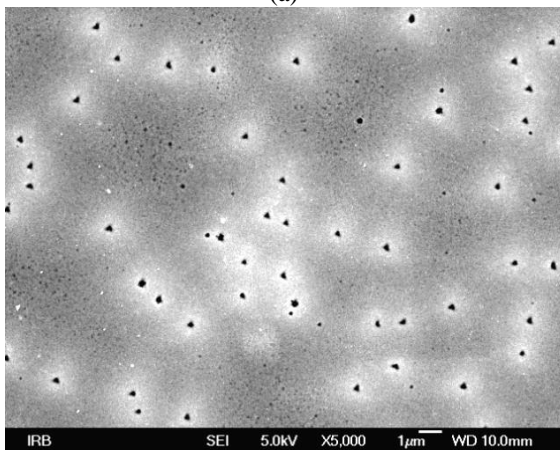
Uzorak	Vrijeme jetkanja / min	Dijametar pora / nm
N22	40	240 ± 80
N23	20	200 ± 90
N24	10	150 ± 30



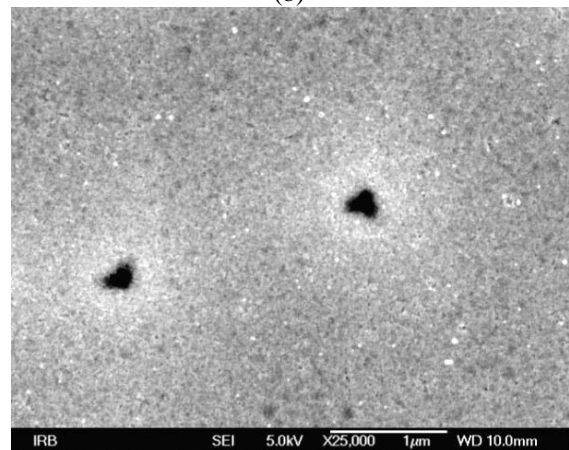
(a)



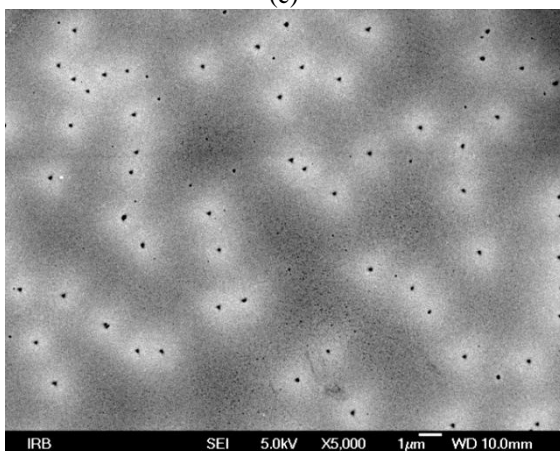
(b)



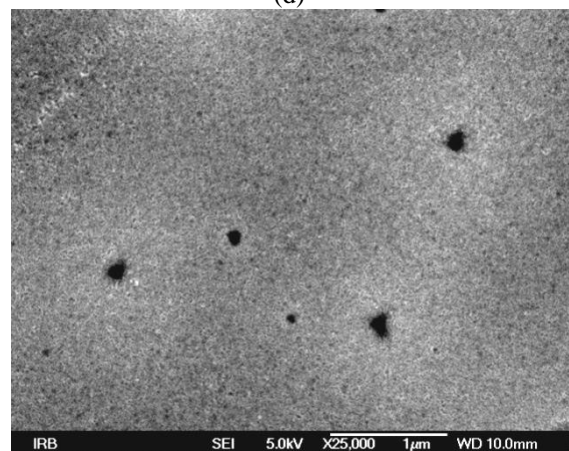
(c)



(d)



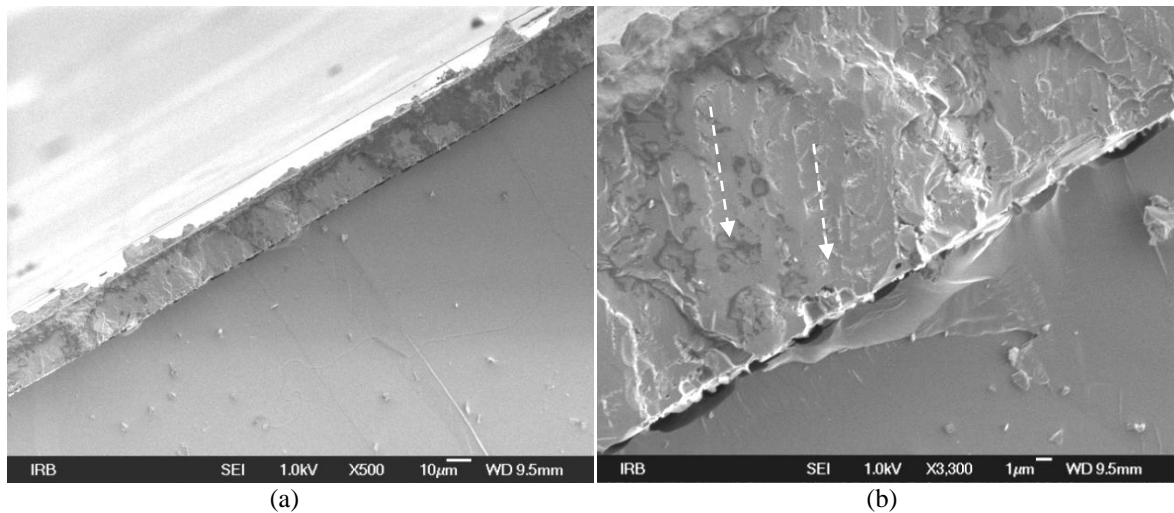
(e)



(f)

Slika 5.2.2 SEM slika gornje strane epitaksijalnog sloja a) i b) uzorak N22 (jetkan 40 min) kod povećanja 10000 i 25000 puta, c) i d) uzorak N23 (jetkan 20 min) kod povećanja 5000 i 25000 puta, e) i f) uzorak N24 (jetkani 10 min) kod povećanja 5000 i 25000 puta.

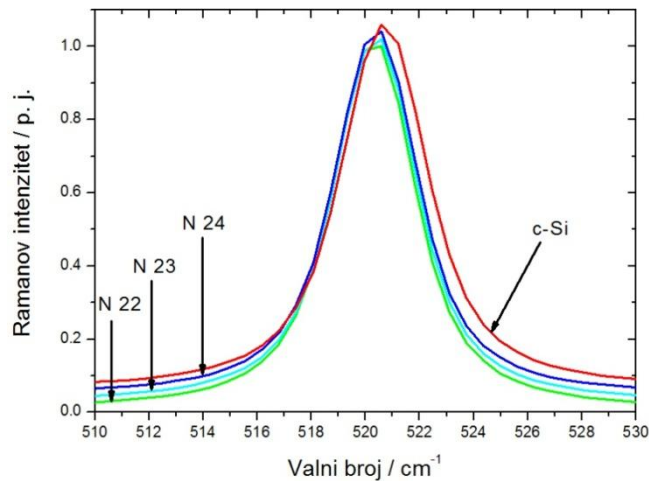
SEM slike poprečnog presjeka uzorka N22 (Slika 5.2.3.) pokazuju 20  $\mu\text{m}$  debeli epitaksijalni sloj koji je jetkan sve do granice sa supstratom. Uočava se da je započelo jetkanje i supstrata, ali su slojevi još uvijek međusobno čvrsto vezani. Razlog diskontinuiteta u jetkanju može biti u dva reda veličine boljoj vodljivosti supstrata u odnosu na epitaksijalni sloj pa s time i znatno manjem broju raspoloživih šupljina. S druge strane jetkanje preko dislokacija u epitaksijalnom sloju je znatno brži proces (veći promjer kanala što omogućava lakši ulazak fluoridnih iona) u usporedbi s monokristalnim silicijem u supstratu, pa se proces jetkanja na granici usporava, odnosno supstrat predstavlja barijeru prodiranju  $\text{F}^-$  iona.



Slika 5.2.3. SEM slika poprečnog presjeka uzorka N22 kod povećanja a) 500 i b) 3300 puta.

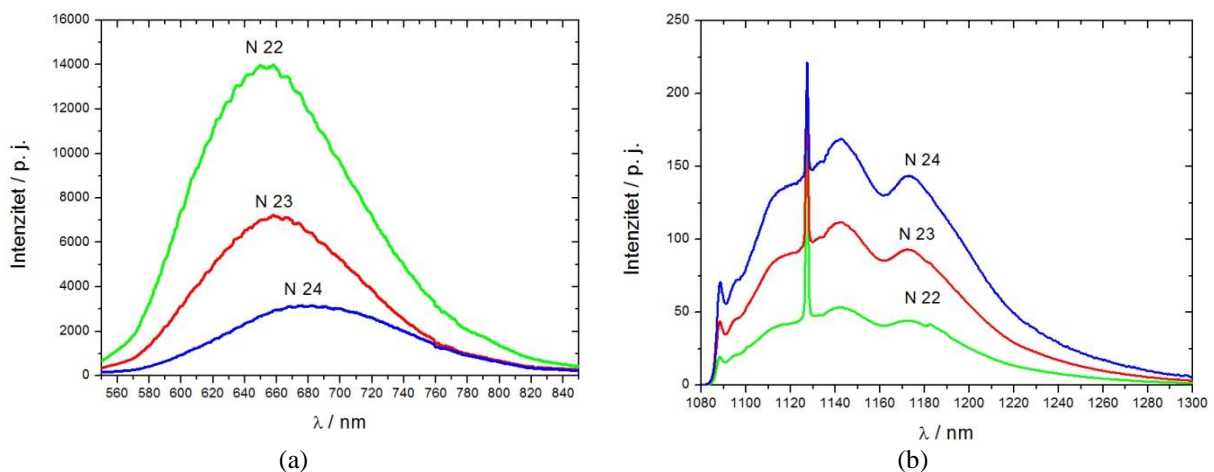
Bazirano na istraživanjima transmisijskom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HRTEM), Martin-Palma i suradnici [76] predložili su da strukturni defekti stvoreni uklanjanjem Si atoma generiraju dislokacije u Si matrici. Kroz ove ulazne točke proces jetkanja se nastavlja kroz ona područja koja su elektronski aktivnija, što vodi na odvajanje individualnih nanokristala silicija koji tvore porozni silicij. Chuang i suradnici [110] su pokazali da se pore šire samo  $\langle 100 \rangle$  smjerom i kod p-tipa i kod n-tipa silicija, a mnogi drugi autori [51] su potvrdili  $\langle 100 \rangle$  usmjerenost pora u n-tipu silicija. Zidovi pora u n-tipu materijala orijentirani su uzduž (100) ravnina, a sve grane pora su usmjerene okomito na zidove pora tj. u  $\langle 100 \rangle$  smjeru. Na slici 5.2.3.b strelicom su označeni smjerovi širenja pora koji upravo odgovaraju  $\langle 100 \rangle$  smjeru.

Ramanovi spektri snimljeni su u mikro - konfiguraciji Ramanovog spektrometra s veličinom spota od 6  $\mu\text{m}$  i snagom lasera od 20 mW. Na slici 5.2.4. vidi se da se snimljeni spektri uzoraka, uz opaženi mali pomak i malo proširenje linije, ne razlikuju značajno od spektra kristalnog silicija.



Slika 5.2.4. Ramanovi spektri uzoraka N22, N23 i N24 uspoređeni sa spektrom c-Si

Iako Ramanovi spektri nisu pokazali fononsko zatočenje, što se navodi kao jedan od uzroka fotoluminiscencije u vidljivom dijelu spektra, uzorci su ipak pokazali značajnu fotoluminiscenciju (slika 5.2.5.a). Najjaču fotoluminiscenciju pokazuje uzorak koji je jetkan najduže vrijeme, a jednako tako spektar tog uzorka pokazuje najveći pomak prema kraćim valnim duljinama, što je u skladu s literaturom [111], a povezano je s poroznosti strukture. Povećanje intenziteta fotoluminiscencije trebalo bi ukazivat na smanjenje veličine nanokristala što bi se očitovalo u pomaku Ramanove vrpce. Izostanak pomaka može biti uzrokovan i razvijenim naprezanjem na vlak u uzorku koje može pomaknuti Ramanovu vrpcu prema većim valnim brojevima [112] i kompenzirati pomak uslijed fononskog zatočenja, o čemu će biti više govora u idućem poglavlju.



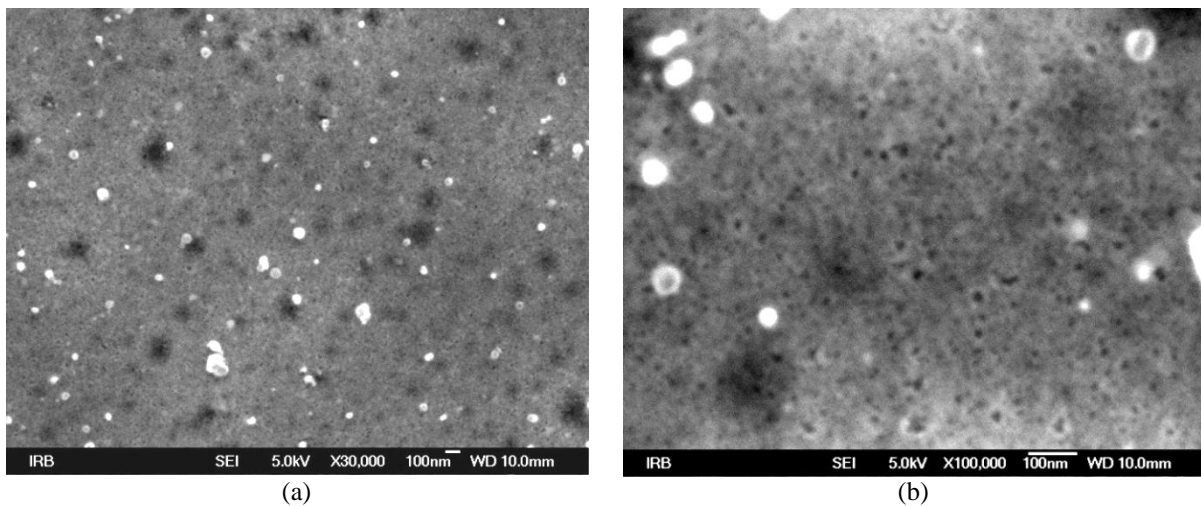
Slika 5.2.5. Fotoluminiscentni spektri snimljeni s pobudom a) 514,5 nm i b) 1064 nm. Spektri snimljeni s infracrvenom pobudom normirani su na TO fononsku vrpcu na 1127 nm.

S druge strane, kad se pogledaju fotoluminiscentni spektri snimljeni s infracrvenom pobudom (slika 5.2.5.b) uočava se da upravo spektar uzorka jetkanog najduže vrijeme (N22) pokazuje

najmanju fotoluminiscenciju u tom području. Kako je taj spektra povezan s dislokacijskim defektima i visećim vezama [108, 113], koji su neradijativni rekombinacijski centri, to znači da njihov manji broj ili njihova bolja pasivizacija uzrokuju intenzivniju fotoluminiscenciju tog uzorka u vidljivom dijelu spektra.

### 5.2.2 Jetkanje epitaksijalnih slojeva n-tipa silicija debljine 5 $\mu\text{m}$

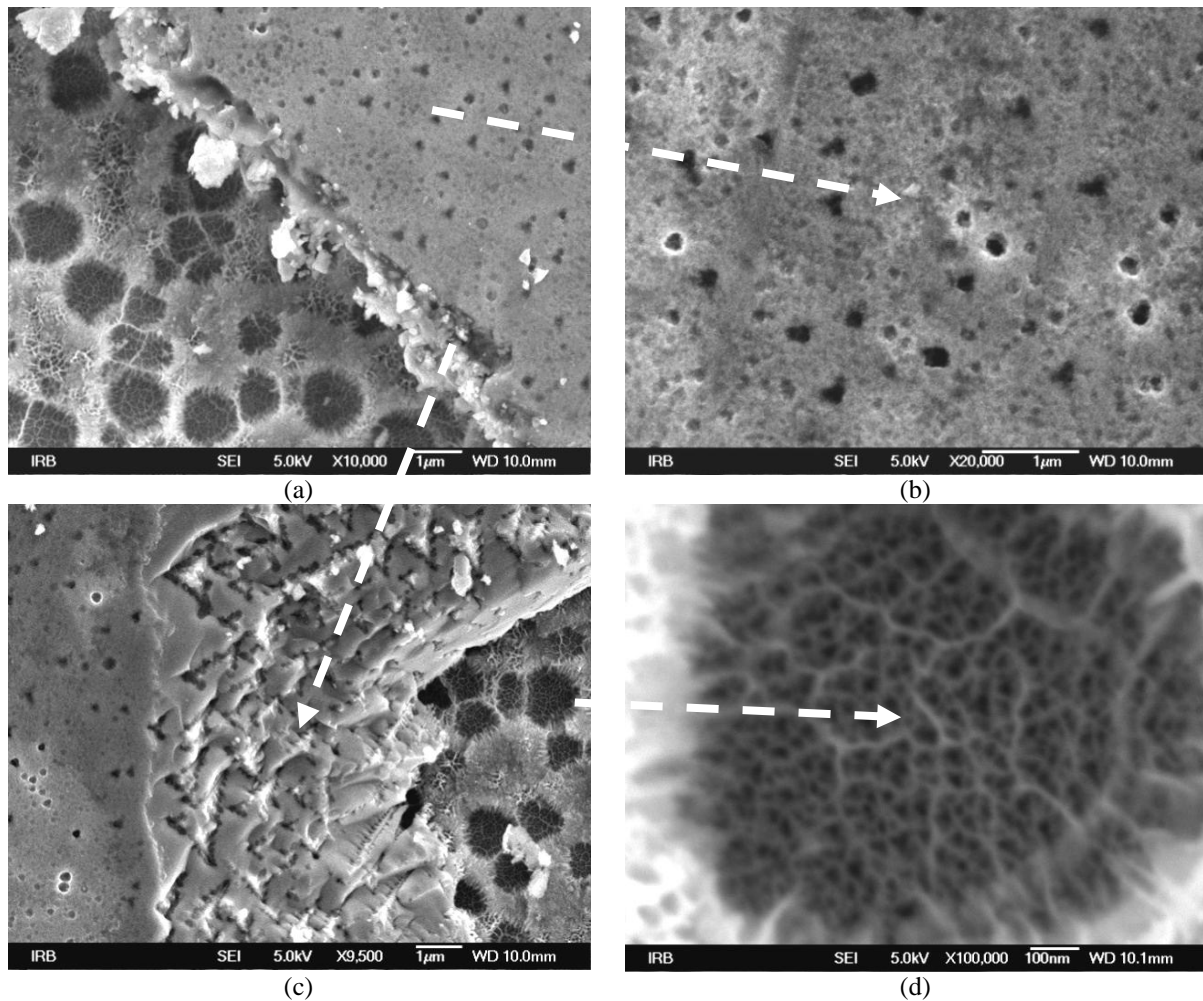
Druga skupina epitaksijalnih pločica silicija n-tipa, označenih s EPI 2 - EPI 4, ima tanji epitaksijalni sloj u odnosu na prethodne uzorke, kako je navedeno u tablici 4.1. Uzorci su jetkani uz iste uvjete kao i uzorci prethodne serije, ali s drugačijim vremenima jetkanja koja su sada od 10, 40 i 80 minuta.



Slika 5.2.6. SEM slika gornje površine uzorka označenog s EPI 2 kod povećanja a) 30000 puta i b) 100000 puta

SEM snimka površine uzorka EPI 2 jetkanog najkraće vrijeme (slika 5.2.6.a) pokazuje pore dimenzija  $(120 \pm 30)$  nm, te sferične čestice prosječnog dijametara  $(24 \pm 8)$  nm. EDS mjerenja su pokazala da se čestice sastoje od 53% Si, 35% O i 12% C, pa su to najvjerojatnije  $\text{SiO}_2$  nanočestice. Uzrok veća količine Si može biti u tome što je dubina prodiranja elektrona kod EDS tehnike veća nego što je dimenzija čestica pa se, zbog doprinosa podloge, u postotku dobije relativno veći broj atoma silicija. Podloga se sastoji od 69% Si, 21% O i 10% C. Može se pretpostaviti da ugljik potječe od ostataka pentana kojim su ispirani uzorci, ili od kontaminacije iz zraka što je manje vjerojatno. Kisik najvjerojatnije dolazi od prirodnog oksida koji nastaje oksidacijom silicija na zraku. Na većim povećanjima (slika 5.2.6.b) pokazuju se još sitnije pore srednjeg dijametara  $(10 \pm 3)$  nm.

Produljenim jetkanjem na gornjoj površini epitaksijalnog sloja uzorka EPI 3 (slika 5.2.7.b) uočavaju se pore prosječne dimenzije  $(110 \pm 40)$  nm gotovo jednakih dimenzija kao i kod četiri puta kraćeg jetkanja.

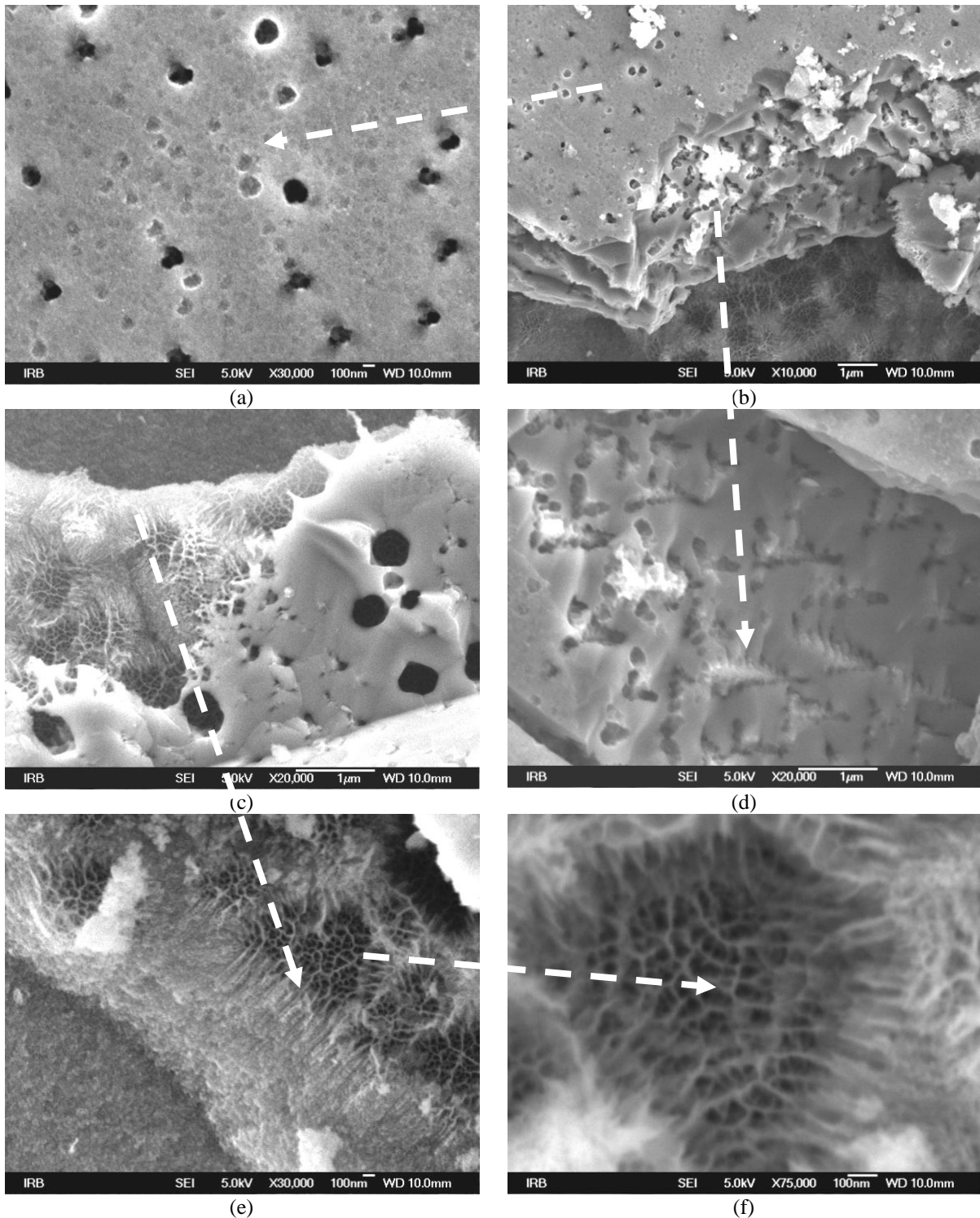


Slika 5.2.7. SEM slike uzorka EPI 3: a) epitaksijalni sloj i supstrat kod povećanja 10000 puta, b) gornja strana epitaksijalnog sloja kod povećanja 20000 puta, c) koso rezani epitaksijalni sloj i supstrat kod povećanja 9500 puta, d) gornja površina supstrata kod povećanja 100000 puta.

Sada se na površini ne uočavaju sferične čestice, a pore su poprimile trokutasti oblik. Moguće je da kod kraćeg jetkanja nastaju udubine na mjestima dislokacija gdje  $F^-$  ioni ulaze u sloj, iz kojih produženim jetkanjem nastaju dublje pore. Ukloni li se epitaksijalni sloj (slika 5.2.7.a) u supstratu se vide područja s finom paučinastom strukturom. Kod velikog povećanja (slika 5.2.7.d) izmjerene su pore dimenzije  $(40 \pm 10)$  nm međusobno odijeljene finim žicama debljine  $(9,8 \pm 2,4)$  nm. Poprečni presjek epitaksijalnog sloja (slika 5.2.7.c) pokazuje da jetkanje ide po (100) kristalnim ravninama.

Produljenim jetkanjem na 80 min na gornjoj površini epitaksijalnog sloja uzorka EPI 4 (slika 5.2.8.a) i dalje nastaju jednako velike pore prosječnih dimenzija  $(130 \pm 40)$  nm.





Slika 5.2.8. SEM slike uzorka EPI 4: a) gornji dio epitaksijalnog sloja kod povećanja 30000 puta, b) koso rezani epitaksijalni sloj i supstrat kod povećanja 10000 puta, c) donji dio epitaksijalnog sloja i gornji dio supstrata kod povećanja 20000 puta d) poprečni presjek epitaksijalnog sloja kod povećanja 20000 puta, e) i f) supstrat kod povećanja 30000 puta i 75000 puta.

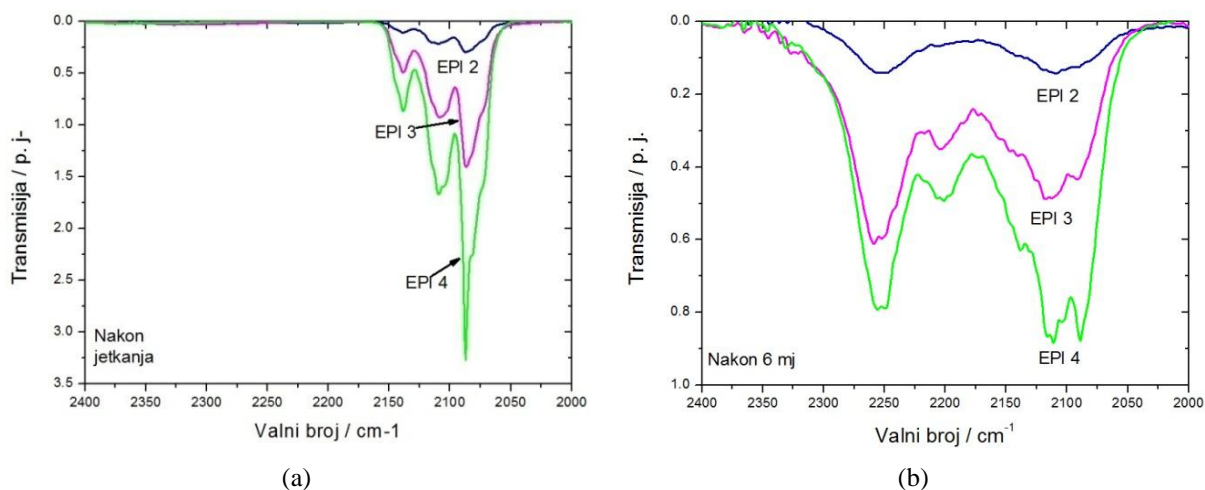
Koso rezani epitaksijalni sloj (slika 5.2.8.b i d) pokazuje da jetkanje i dalje ide  $\langle 100 \rangle$  smjerom i okomito na njega pa nastaju trokutaste strukture, zbog toga što to odgovara

smjerovima najbržeg jetkanja. Donja strana epitaksijalnog sloja prikazana na slici 5.2.8.c pokazuje povećanje dijametra pora kako se ide u dubinu pa u tom dijelu, pri dnu epitaksijalnog sloja, nastaju pore reda veličine 3  $\mu\text{m}$ . Poprečni presjek supstrata pokazuje razgranatu strukturu (slika 5.2.8.e) prosječne debljine grana od  $(16 \pm 3)$  nm, što upravo odgovara debljini žica koje tvore paučinastu strukturu gornje površine supstrata (slika 5.2.8.f). Dimenzije nastalih pora u supstratu su veće od 50 nm što znači da je, prema IUPAC klasifikaciji, nastao makro porozni silicij.

Osnovna razlika između epitaksijalnog sloja i supstrata je u gotovo dva reda veličine boljoj vodljivosti supstrata koja iznosi 0,015  $\Omega\text{cm}$ . Ovom metodom postiglo se da se u jako dopiranoj podlozi n-tipa silicija može dobiti nanostrukturni porozni silicij.

Uzorci su dalje analizirani Ramanovom spektroskopijom s dvije različite pobudne linije na  $\lambda = 514,5$  nm i  $\lambda = 1064$  nm, fotoluminiscentnom spektroskopijom i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom i to neposredno nakon jetkanja i nakon što su uzorci šest mjeseci bili pohranjeni na zraku. Infracrveni spektri snimljeni neposredno nakon jetkanja pokazuju vibracijske vrpce na  $2089\text{ cm}^{-1}$ ,  $2110\text{ cm}^{-1}$  i  $2140\text{ cm}^{-1}$  koje redom odgovaraju vibracijama Si-H, Si-H<sub>2</sub> i Si-H<sub>3</sub> veza. Intenzitet ovih vrpce značajno se mijenja s duljinom trajanja jetkanja. Uzorak EPI 2 koji je jetkan najkraće vrijeme pokazuje vrpce vrlo slabog intenziteta za razliku od uzorka EPI 4 koji je jetkan najduže vrijeme i ima znatno intenzivnije vrpce (Slika 5.2.9.a). Ovo ukazuje da produženo jetkanje generira više Si-H<sub>x</sub> veza ( $x = 1, 2, 3$ ). To se može povezati s povećanim brojem pora i unutrašnjih praznina s čime se produljenim jetkanjem povećava efektivna površina. Usporede li se relativni intenziteti ove tri vrpce vidi se da se i njihov omjer mijenja s duljinom trajanja jetkanja. Intenzitet Si-H vrpce na  $\sim 2089\text{ cm}^{-1}$  raste relativno prema drugim vrpcama što ukazuje da se produljenim jetkanjem stvara više Si-H nego Si-H<sub>2</sub> i Si-H<sub>3</sub> veza.

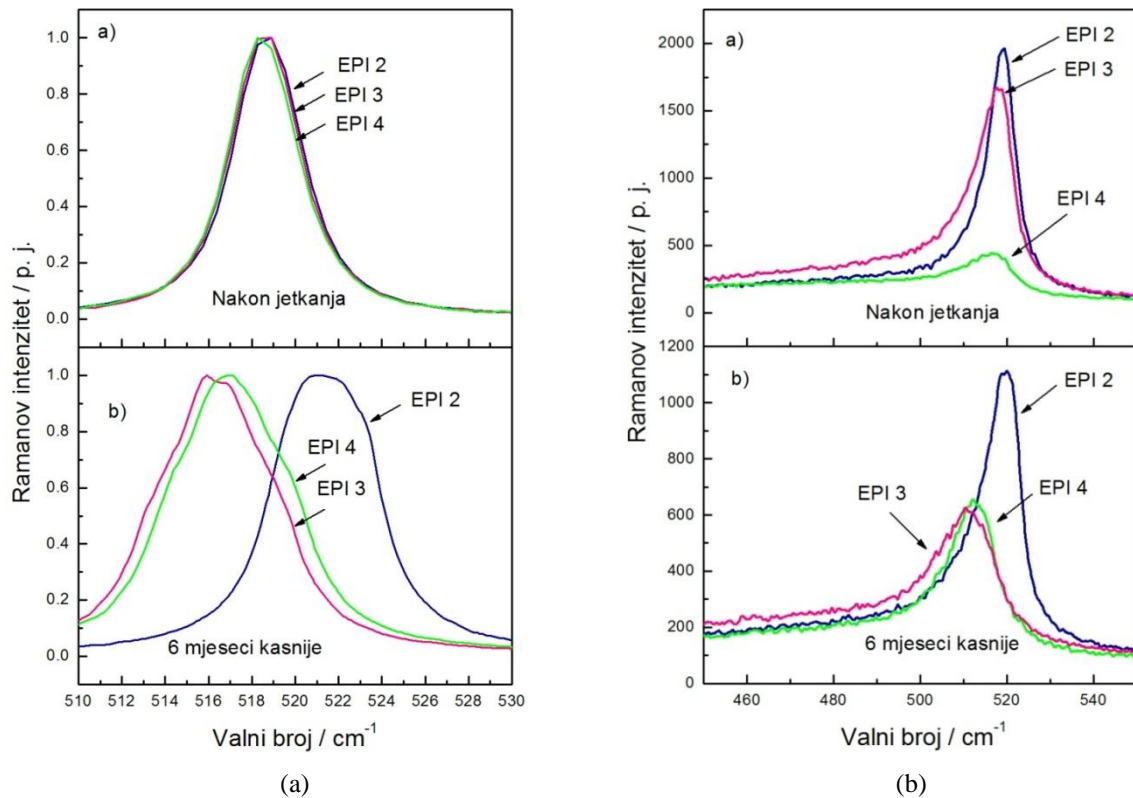
Infracrveni spektri snimljeni nakon šest mjeseci (Slika 5.2.9.b) pokazuju dvije dodatne vibracijske vrpce na  $2200$  i  $2250\text{ cm}^{-1}$ . Istodobno su se intenziteti Si-H<sub>x</sub> vrpce značajno smanjili. Dvije nove vrpce potječu od rastežućih modova Si-O-Si-H vrsti. One su nastale na račun Si-H veza oksidacijom uzoraka [64, 93, 114]. Promijenili su se i relativni intenziteti tri Si-H<sub>x</sub> vibracijske vrpce.



Slika 5.2.9. FTIR spektri uzoraka snimljeni a) odmah nakon jetkanja i b) nakon 6 mjeseci boravka na zraku

Vrpce na  $2110\text{ cm}^{-1}$  intenzitet se povećao relativno prema vrpce na  $2089\text{ cm}^{-1}$  što ukazuje da se u procesu oksidacije za nastanak Si-O-Si-H veza troši više Si-H veza nego Si-H<sub>2</sub> i Si-H<sub>3</sub> veza.

Ramanovi spektri poroznih uzoraka snimljeni su s gornje strane epitaksijalnog sloja i s gornje strane supstrata koji se dobije uklanjanjem epitaksijalnog sloja (slika 5.2.10. a i b). Ramanovi spektri snimljeni neposredno nakon jetkanja pokazuju da su na tim površinama nastale znatno različite strukture, što je u skladu sa SEM slikama. Uzrok tome može biti u vrlo tankom epitaksijalnom sloju koji je izjetkan u prvih par minuta pa nastale pore dođu do granice epitaksijalnog sloja i supstrata. Proces jetkanja preko dislokacija je značajno brži u usporedbi s onim kod monokristalnog silicija pa zato jetkanje supstrata ide sporije rezultirajući pojačanim lateralnim jetkanjem na granici ova dva sloja. Drugim riječima podloga djeluje kao brana prodiranju F<sup>-</sup> iona. Iz tog razloga se epitaksijalni sloj odvaja od supstrata te se tako može lagano fizički ukloniti. S druge strane, kako je otpornost epitaksijalnog sloja skoro sto puta veća od otpornosti podloge u epitaksijalnom sloju ima značajno više raspoloživih šupljina nego u podlozi [20]. Ovo također može biti uzrok pojačanom lateralnom jetkanju koje uzrokuje odvajanje epitaksijalnog sloja od supstrata. Maksimum TO vibracijske vrpce Ramanovog spektra snimljenog s gornje strane epitaksijalnog sloja, neposredno nakon jetkanja, je na  $519\text{ cm}^{-1}$  kod sva tri uzorka (slika 5.2.10.a-a) neovisno o vremenu jetkanja. Nasuprot tome spektri snimljeni s gornje strane supstrata (slika 5.2.10.b-a) značajno se razlikuju. S produljenim jetkanjem vrh TO vrpce pomiče se prema kraćim valnim brojevima, što je u skladu s literaturom, jer produljeno jetkanje povećava poroznost uzoraka, a s time se smanjuju i dimenzije nanokristalita [43, 115].



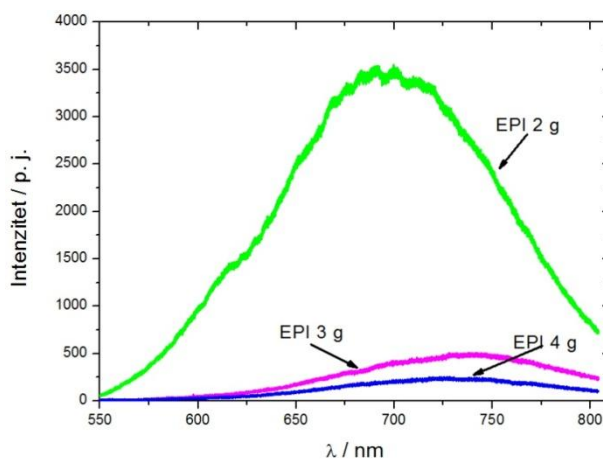
Slika 5.2.10. Ramanovi spektri snimljeni s a) gornje strane epitaksijalnog sloja i b) gornje strane supstrata

Međutim, Ramanovi spektri snimljeni šest mjeseci nakon jetkanja (slika 5.2.10.a,b-b) pokazuju znatno drugačije pomake vrha TO vrpce. Može se spekulirati da postoje dva paralelna procesa koji uzrokuju pomak TO vrpce u suprotnim smjerovima. Smanjenje dimenzije kristalita uzrokuje pomak prema kraćim valnim brojevima, dok naprezanje na vlak, koje se razvija u uzorcima s povećanjem poroznosti zbog razlike u dimenziji rešetke na granici poroznog i monokristalnog sloja, pomiče vrh TO vrpce prema većim valnim brojevima [75, 116]. To može kompenzirati pomak uslijed smanjenja nanokristalita pa vrh TO vrpce ostaje na istom mjestu kod Ramanovih spektara snimljenih s gornje strane epitaksijalnog sloja odmah nakon jetkanja (slika 5.2.10.a-a). Nakon što su uzorci bili šest mjeseci na zraku snimljeni Ramanovi spektri pokazuju da se TO vibracijska vrpca, kod spektara snimljenih s gornje strane epitaksijalnog sloja (slika 5.2.10.a-b), značajno promijenila u odnosu na spektar snimljen odmah nakon jetkanja i to po obliku i po položaju. Položaj vrha kod uzoraka jetkanih 10 min pomaknuo se na  $521\text{ cm}^{-1}$ , a položaji vrha TO vrpce druga dva uzorka (jetkani 40 i 80 min) pomaknuo se prema  $516\text{ cm}^{-1}$ . Kako se promjena položaja vrha TO vrpce može pripisati promjeni dimenzija nanokristalita, promjeni uzrokovanoj naprezanjem uslijed oksidacije uzorka [117] ili oboma, to može biti objašnjenje za pomak vrha u suprotnim smjerovima. Zbog kratkog vremena jetkanja poroznost uzorka

EPI 2 je niska s malim volumenom pora tako da oni djeluju kao nanodefekti. Produljeno jetkanje uzrokuje porast poroznosti i nastajanje nano i mikro praznina. Infracrveni spektri (slika 5.2.9.) pokazuju da svježe jetkani uzorak EPI 2 ima najmanje  $\text{SiH}_x$  veza, a njihov broj se još više smanjio, nakon šest mjeseci oksidacije u zraku, stvaranjem Si-O-Si-H vrsta. Pretpostavka je da su nanodefekti u uzorku EPI 2 prešli u  $\text{SiO}_2$  spoj koji prirodno nastaje oksidacijom silicija uslijed stajanja na zraku [64], a upravo ti spojevi su potvrđeni EDS mjerenjima. Nanostrukturni  $\text{SiO}_2$  zauzima znatno više volumena nego nanodefekti s  $\text{SiH}_x$  spojevima pa se kompresivno naprezanje razvijeno u poroznom sloju povećava, što uzrokuje pomak TO vrpce prema većim valnim brojevima. Nasuprot tome kod uzoraka EPI 3 i EPI 4, formiraju se veće praznine saturirane  $\text{SiH}_x$  vezama pa se kisik iz atmosfere veže s postojećim vodicima te formira relativno veći broj Si-O-Si-H veza. Ove veze će privući elektronski oblak od Si-Si veza prema kisikovom atomu, a kao posljedica oslabit će sile između silicijskih atoma, što će se manifestirati pomakom na niže frekvencije vrha TO vibracijske vrpce.

Svježe jetkani uzorci pokazali su zanemarivu ili nikakvu fotoluminiscenciju (slika 5.2.11.). Iz infracrvenih spektara vidljivo je da svježe jetkani uzorci nisu oksidirani, a kako je poznato da je u neoksidiranom poroznom siliciju potrebna granična poroznost za efikasnu fotoluminiscenciju [2], izostanak fotoluminiscenčnih spektara može upućivati na zaključak da svi pripremljeni uzorci imaju relativno malu poroznost. S druge strane moguće je da zbog diskontinuiteta u jetkanju koncentracija neradijativnih rekombinacijskih centara, kao što su viseće veze, bude visoka što povećava neradijativnu rekombinaciju odnosno smanjuje fotoluminiscenciju. Nakon oksidacije viseće veze mogu postati saturirane kisikom koji djeluje kao radijativni rekombinacijski centar te povećava intenzitet fotoluminiscencije koja je naročito izražena kod uzorka EPI 2.

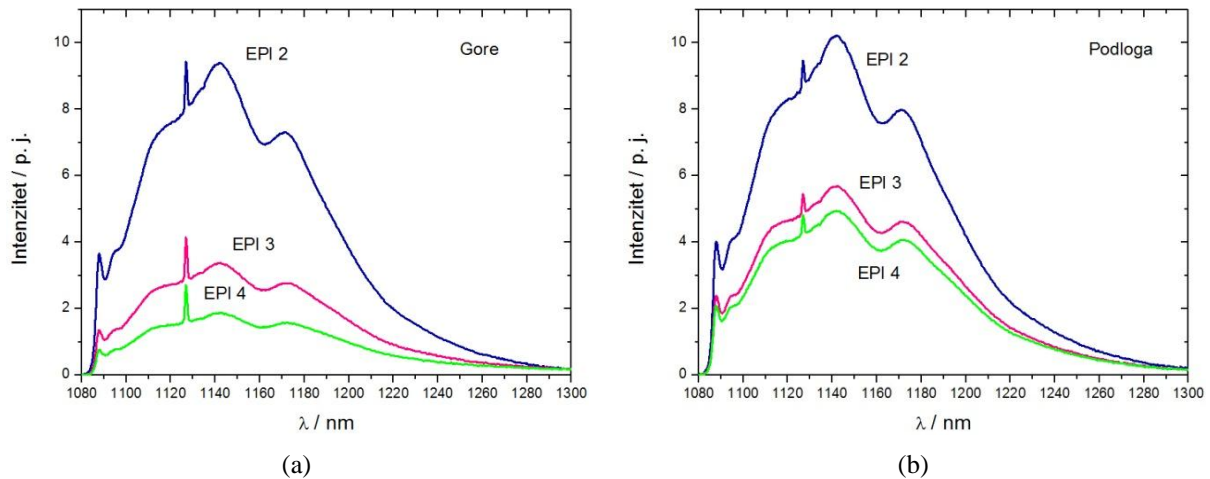
Fotoluminiscencija poroznog silicija pripisuje se mnogim pojavama od kvantnog zatočenja do površinskih stanja nanokristala povezanih sa specifičnim defektima. Prema tome može se pretpostaviti da su strukturni defekti, nastali na početku procesa jetkanja, odgovorni za opaženu fotoluminiscenciju jer mogu sudjelovati u radijativnim rekombinacijskim procesima.



Slika 5.2.11. Fotoluminiscencija snimljena na uzorcima nakon šest mjeseci izlaganja na zraku

Najjača fotoluminiscencija opažena je kod uzorka EPI 2 koji ima najmanju količinu  $\text{SiH}_x$  i Si-O-Si-H veza i najnižu poroznost. U literaturi [2] se navodi da bi se upravo obrnuto trebalo opaziti, ali je moguće da je uzrok ovakvog ponašanja slojevita struktura n-tipa uzoraka. Pored toga položaj maksimuma TO vibracijske vrpce u Ramanovom spektru oksidiranog uzorka (slika 5.2.10.a-b) pokazuje da je oksidacija unijela dodatno naprežanje u uzorak EPI 2 koje također može doprinijeti pojavi efikasne fotoluminiscencije [118]. Dodatni doprinos efikasnoj fotoluminiscenciji može biti i formiranje Si=O veza za vrijeme oksidacije uzorka EPI 2 što bi povećalo broj radijativnih rekombinacijskih centara te rezultiralo intenzivnom fotoluminiscencijom. Kako EDS mjerenja zajedno sa SEM-om pokazuju da je površina EPI 2 uzorka prekrivena sferičnim kuglicama koje sadrže puno kisika to bi posljednja navedena pretpostavka mogla biti najtočnija.

Pretpostavka povećanog broja defekata u uzorku EPI 2 podržana je infracrvenim fotoluminiscentnim spektrom prikazanim na slici 5.2.12. U literaturi [39] se navodi da se kod p-tipa materijala maksimum infracrvene fotoluminiscentne vrpce može mijenjati s kontrolom poroznosti, međutim za n-tip silicija položaj fotoluminiscentne vrpce je fiksiran. Uzrok vrpce infracrvene fotoluminiscencije još nije u potpunosti shvaćen, ali nekoliko autora navodi da je povezan s točkastim defektima u poroznom materijalu [39, 64, 109, 117]. Slika 5.2.12.a i b. prikazuje infracrveni fotoluminiscentni spektar snimljen s gornje strane epitaksijalnog sloja i s gornje strane supstrata kod oksidiranih uzoraka koji su 6 mjeseci bili na zraku. Obje slike prikazuju da najintenzivniju fotoluminiscenciju ima uzorak EPI 2 što podržava pretpostavku da je intenzivna fotoluminiscencija uzrokovana defektima stvorenima procesima oksidacije.

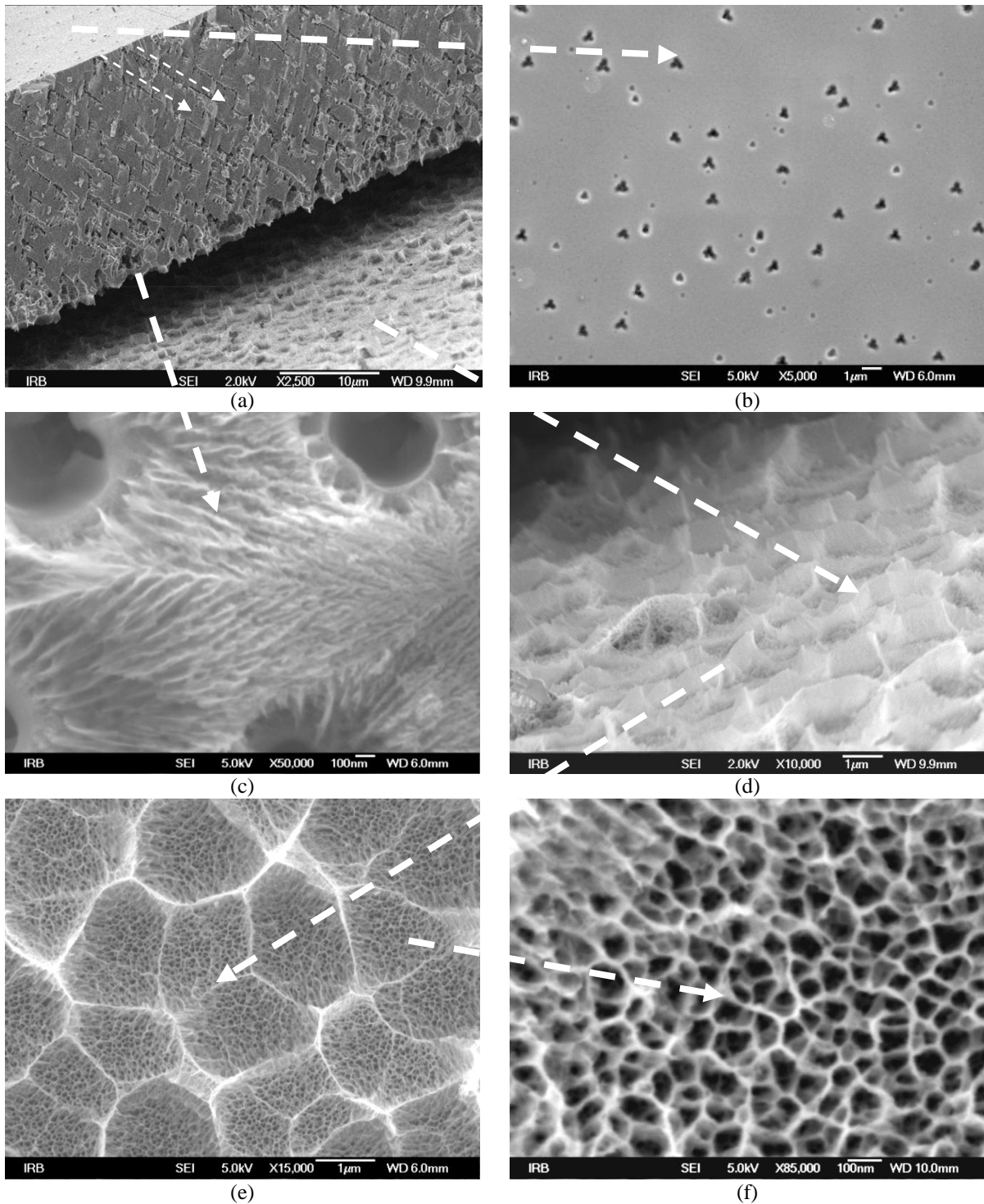


Slika 5.2.12. Infracrveni fotoluminiscentni spektri snimljeni s a) gornje strane epitaksijalnog sloja i b) gornje strane supstrata

### 5.2.3. Jetkanje epitaksijalnog sloja n-tipa debljina 5 i 20 $\mu\text{m}$ na monokristalu silicija s produljenim vremenima jetkanja – formiranje samostojećeg poroznog sloja

Kod određenih uvjeta jetkanja n-tipa epitaksijalnog silicija dolazi do potpunog odvajanja epitaksijalnog sloja te se tako dobivaju dramatično različite porozne strukture koje se nalaze na gornjoj i donjoj strani epitaksijalnog sloja kao i na površini supstrata. Uobičajeni postupak za izradu samostojećeg sloja poroznog silicija je da se nakon anodizacije naglo poveća gustoća struje na oko  $700 \text{ mA/cm}^2$ , pa tako na određenom mjestu u dubini nastupa elektropoliranje te se odvaja gornji porozni sloj od supstrata [91]. U ovom radu predložena je nova metoda za izradu samostojećeg sloja poroznog silicija jetkanjem pločica epitaksijalnog silicija s osnovnom prednosti da se uvijek dobije porozni sloj točno određene debljine i određenog tipa makroporoznosti koji može biti zanimljiv za određene primjene.

Kod jetkanja većih uzoraka (pločice dijametra 5 cm površine  $12,54 \text{ cm}^2$ ) i uz koncentracija HF:etanol = 1:1, kao u slučaju uzoraka M3, M9 i N25, tada je osnovni uvjet za odvajanje epitaksijalnog sloja da se jetkanje vrši dulje od 30 minuta. Ukoliko se smanji koncentracija kiseline ili se jetka u mraku, duljina jetkanja mora se produžiti. Uzorak M3 pripremljen je s volumnom koncentracijom HF : etanol = 1:3 i uz jetkanje od 45 min. SEM slika gornje površine epitaksijalnog sloja (slika 5.2.13.) pokazuje ulazna mjesta jetkajućih  $\text{F}^-$  iona trokutastog oblika dimenzije  $(0,36 \pm 0,8) \mu\text{m}$ . Takav tip pora obično se pojavljuje kada proces jetkanja ide preko dislokacija. Kroz epitaksijalni sloj debljine 20  $\mu\text{m}$  pore se šire  $\langle 100 \rangle$  smjerom i višestruko umnažaju dok ne dođu do supstrata.



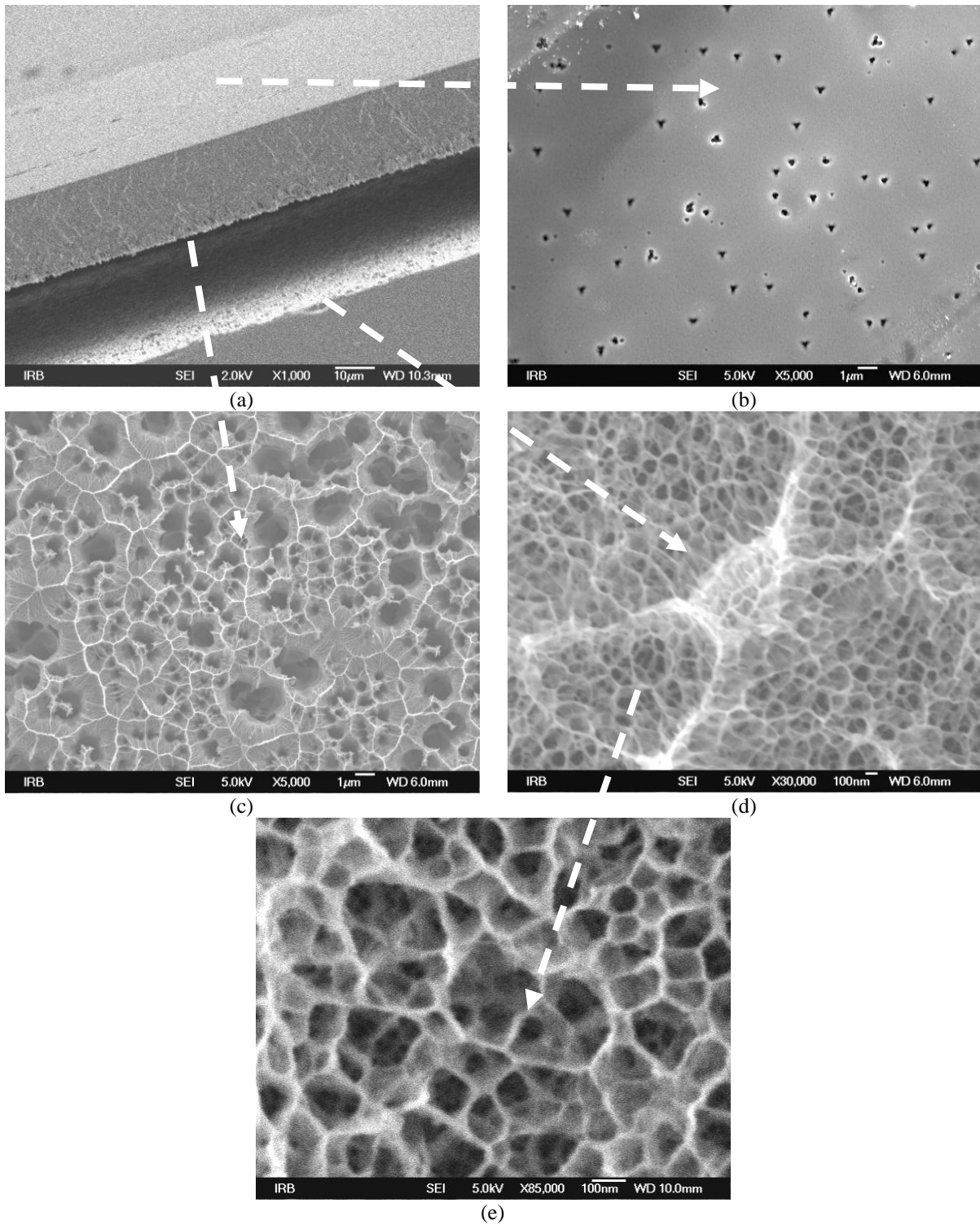
Slika 5.2.13. SEM slike uzorka M3 a) poprečni presjek kod povećanja 2500 puta, b) gornja površina epitaksijalnog sloja kod povećanja 5000 puta, c) donja površina epitaksijalnog sloja kod povećanja 50000 puta, d) gornja površina supstrata kod povećanja 10000 puta, e) 15000 puta i f) 85000 puta.

Kako je jetkanje preko dislokacija znatno brže nego kroz monokristalni sloj podloge, na granici dolazi do lateralnog jetkanja te na donjoj strani epitaksijalnog sloja (slika 5.2.13.c) nastaju pore s dijametrom reda veličine 1  $\mu\text{m}$  kao i silicijeve nanožice debljine 10-15 nm.



Pored toga prodiranjem u dubinu pora koncentracija fluorovodične kiseline se smanjuje [39] čime raste poroznost pa na površini supstrata nastaje paučinasta struktura (slika 5.2.13.e). Uočava se da je paučinasta struktura nastala u domenama što je rezultat grananja primarnih pora u epitaksijalnom sloju [119]. Početno udubljenje nukleira se na površini defekata i širi se supstratom tvoreći povezanu kristalografsku mrežu. Pogled sa strane pokazuje (slika 5.2.13.d) da površina supstrata nije ravna već se sastoji od niza ispupčenih struktura odlika stupova ili stožaca. To pokazuje da jetkanje ne ide jednako brzo po cijelom volumenu epitaksijalnog sloja, već zavisno o rasporedu dislokacija po dijelovima ide brže i sporije. Mogući uzrok ovakvoj površini može biti i u dva reda veličine boljoj vodljivosti supstrata, u odnosu na epitaksijalni sloj, čime je znatno smanjen broj raspoloživih šupljina u supstratu pa predstavlja barijeru za prodiranje jetkajućih  $F^-$  iona i promovira lateralno (bočno) jetkanje. Slika supstrata pod velikim povećanjem pokazuje (slika 5.2.13.f) paučinastu strukturu koju čine pore dijametra ( $53 \pm 14$ ) nm, međusobno odvojene zidovima debljine ( $12 \pm 3$ ) nm. Dakle, ovom metodom dobio se, prema IUPAC klasifikaciji, makro porozni silicij u epitaksijalnom sloju točno određene debljine, kao i mezo porozni silicij u jako dopiranom supstratu.

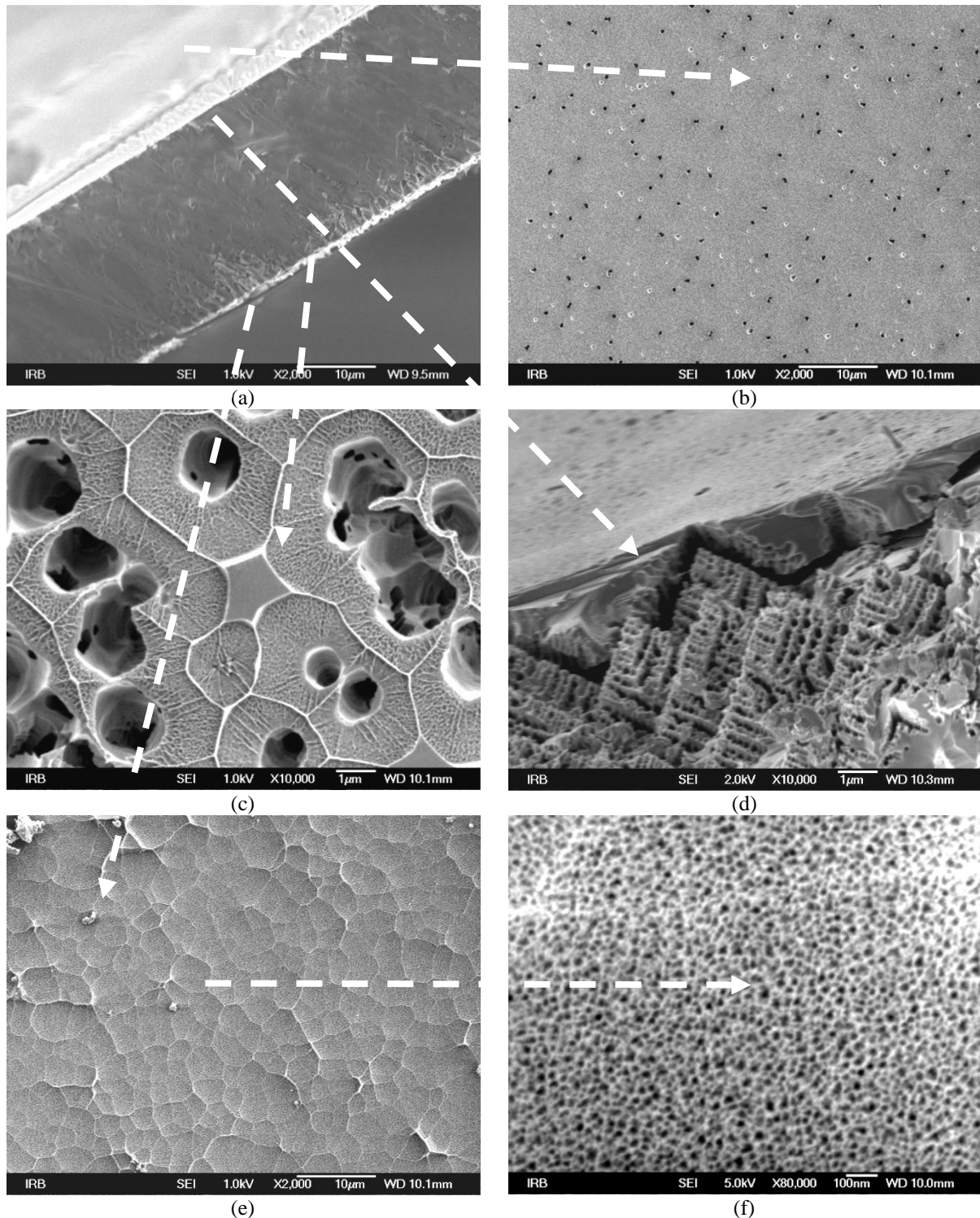
Uzorak M9 pripremljen je kod koncentracije HF:etanol = 1:1 i vremena jetkana od 35 minuta. Ponovno se odvojio epitaksijalni sloj (slika 5.2.14.a) debljine 20  $\mu\text{m}$  koji s gornje strane ima nešto malo manje pore, u odnosu na prethodni uzorak, dimenzije ( $0,24 \pm 0,06$ )  $\mu\text{m}$ , ali isto tako trokutastog oblika (slika 5.2.14.b). Smanjenje poroznosti u skladu je s povećanjem koncentracije fluorovodične kiseline, u odnosu na prethodni uzorak, kako je i prikazano u tablici 3.1. S donje strane epitaksijalnog sloja nastale su pore različitih dimenzija u rasponu od 0,2 – 2  $\mu\text{m}$ . Uočava se jetkanje po domenama [119] i pucanje zidova između pora te njihovo povezivanje u veće. Ponovno je na supstratu nastala paučinasta struktura, ali su sada pore nešto većih dimenzija ( $80 \pm 20$ ) nm, a i zidovi su nešto deblji ( $21 \pm 5$ ) nm u usporedbi s prethodnim uzorkom.



Slika 5.2.14. SEM slike uzorka M9 a) poprečni presjek kod povećanja 1000 puta, b) gornja površina epitaksijalnog sloja kod povećanja 5000 puta, c) donja površina epitaksijalnog sloja kod povećanja 5000 puta, d) gornja površina supstrata kod povećanja 30000 puta i e) 85000 puta.

Uzorak N25 jetkan je u mraku pa je stoga vrijeme produženo na 80 min. Epitaksijalni sloj

debljine 20  $\mu\text{m}$ , koji se potpuno odvojio od supstrata (slika 5.2.15.a i b), pokazuje s gornje strane jednoliko raspoređene pore prosječnih dimenzija ( $0,40 \pm 0,08$ )  $\mu\text{m}$ .

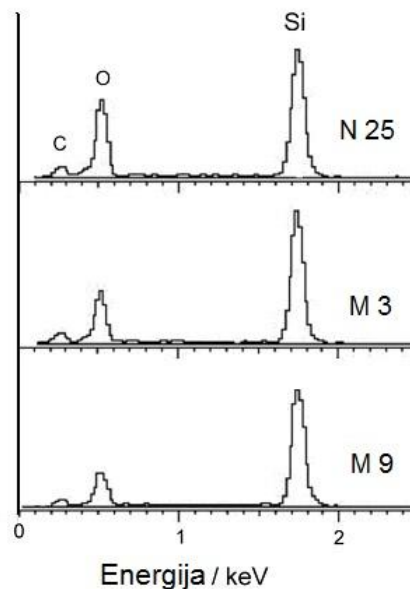


Slika 5.2.15. SEM slike uzorka N25 a) poprečni presjek kod povećanja 2000 puta, b) gornja površina epitaksijalnog sloja kod povećanja 2000 puta, c) donja površina epitaksijalnog sloja kod povećanja 10000 puta, d) poprečni presjek epitaksijalnog sloja kod povećanja 10000 puta, e) gornja površina supstrata kod povećanja 2000 puta i f) 80000 puta.

Donja strana epitaksijalnog sloja pokazuju (slika 5.2.15.c) znatno drugačiju strukturu. Pore su reda veličine  $1,5 \mu\text{m}$  i vidljivo je da se prema granici sa supstratom šire te da se susjedne pore počinju spajati. Unutar pora se uočava i jetkanje okomito na smjer širenja pora što se naročito lijepo vidi na slici 5.2.15.d. Bez obzira na orijentaciju površine, pore rastu prvenstveno  $\langle 100 \rangle$  smjerom. Pored ovih glavnih pora opažaju se i sporedne koje rastu paralelno površini. Ove sporedne pore rastu iz kutova glavnih pora u  $\langle 001 \rangle$  i  $\langle 010 \rangle$  smjerovima, ali se ne susreću sa sporednim porama susjednih glavnih pora  $[120]$ . Slika 5.2.15.d pokazuje da su te pore manjih dimenzija od glavnih pora. Na površini supstrata (slika 5.2.15.e i f) nastaju gusto raspoređene pore prilično pravilnog kružnog oblika s dijametrom  $(17,4 \pm 4,1) \text{ nm}$ , međusobno odvojene zidovima debljine  $(14 \pm 4) \text{ nm}$ . Očito je da smo u supstratu dobili mezo porozni silicij kako ovu dimenziju pora klasificira IUPAC klasifikacija.

Kod svih uzoraka površina izjetkanog supstrata je crne boje što znači da potpuno apsorbira svjetlo, odnosno da je moguće da je nastao takozvani „crni silicij“ (engl. *black silicon*).

Srednje vrijednosti i standardne devijacije dijametara žičastih struktura u supstratu uzoraka M3, M9 i N25, izmjerenih sa SEM slika, dani su u tablici 5.2.2, zajedno s omjerom silicijevih i kisikovih atoma određenih iz EDS spektra prikazanog na slici 5.2.16.



Slika 5.2.16. EDS spektri uzoraka N25, M3 i M9

Ovi spektri su snimljeni s istog dijela uzorka i pod istim povećanjem kao i SEM slike prikazane na slikama 5.2.13.f, 5.2.14.e i 5.2.15.f. Relativno velika koncentracija kisika rezultat je prirodne oksidacije žičastih struktura supstrata kod uzoraka koji su bili izloženi

zraku dugo vremena. Debljina prirodnog kisika, izražena u nm, izračunata je po formuli koju su predložili Gräf i suradnici [121]:

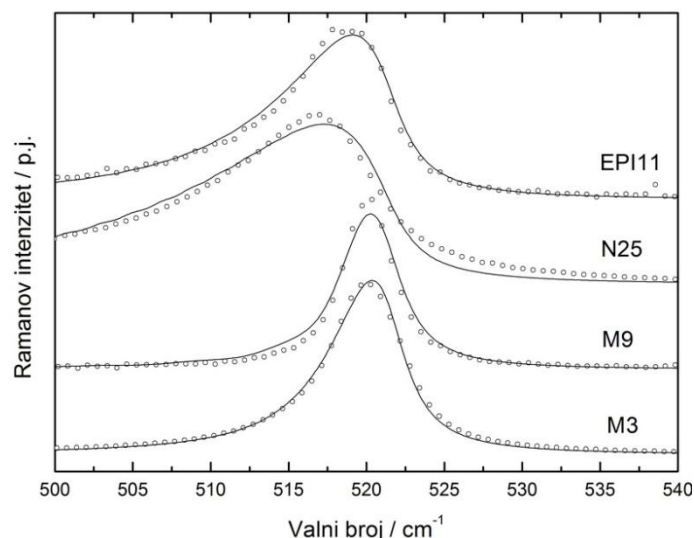
$$d_c(\text{SiO}_2) = 0,1 + 0,45 \cdot \log[t(\text{min}) - 10000] \quad (5.4)$$

Po modelu oksidacije silicijevog cilindra izračunat je dijametar silicijeve jezgre  $D_c(\text{Si})$  tako da omjer silicijevih i kisikovih atoma odgovara omjeru određenom iz EDS-a. Također je izračunat i ukupni dijametar oksidiranog cilindra  $D_c$ , a rezultati su dani u tablici 5.2.2. Rezultati dobiveni za ukupni dijametar oksidiranog cilindra slažu se, do na granicu pogreške mjerenja, s dijametrima izmjerenima sa SEM slika.

Tablica 5.2.2. Usporedba dijametara žičastih struktura izračunatih iz broja Si i O atoma dobivenih EDS-om, izmjerenih sa SEM slika i određenih „fitanjem“ Ramanovih spektara

Uzorak	M3	M9	N25
Izloženost zraku - t / min	2298240	2001600	557280
Iz EDS-a - $N_{\text{Si}} / N_{\text{O}}$	1,49	3,13	2,39
Iz (5.4) - $d_c(\text{SiO}_2) / \text{nm}$	2,96	2,93	2,68
Izračunato - $D_c(\text{Si}) / \text{nm}$	6,9	23,4	14,7
$D_c = D_c(\text{Si}) + 2d_c(\text{SiO}_2) / \text{nm}$	12,9	29,2	20,1
$D_{\text{SEM}} / \text{nm}$	$15,1 \pm 4,6$	$22,2 \pm 5,4$	$16,8 \pm 6,7$
$D_{\text{Raman}} / \text{nm}$	7,68	6,39	3,91

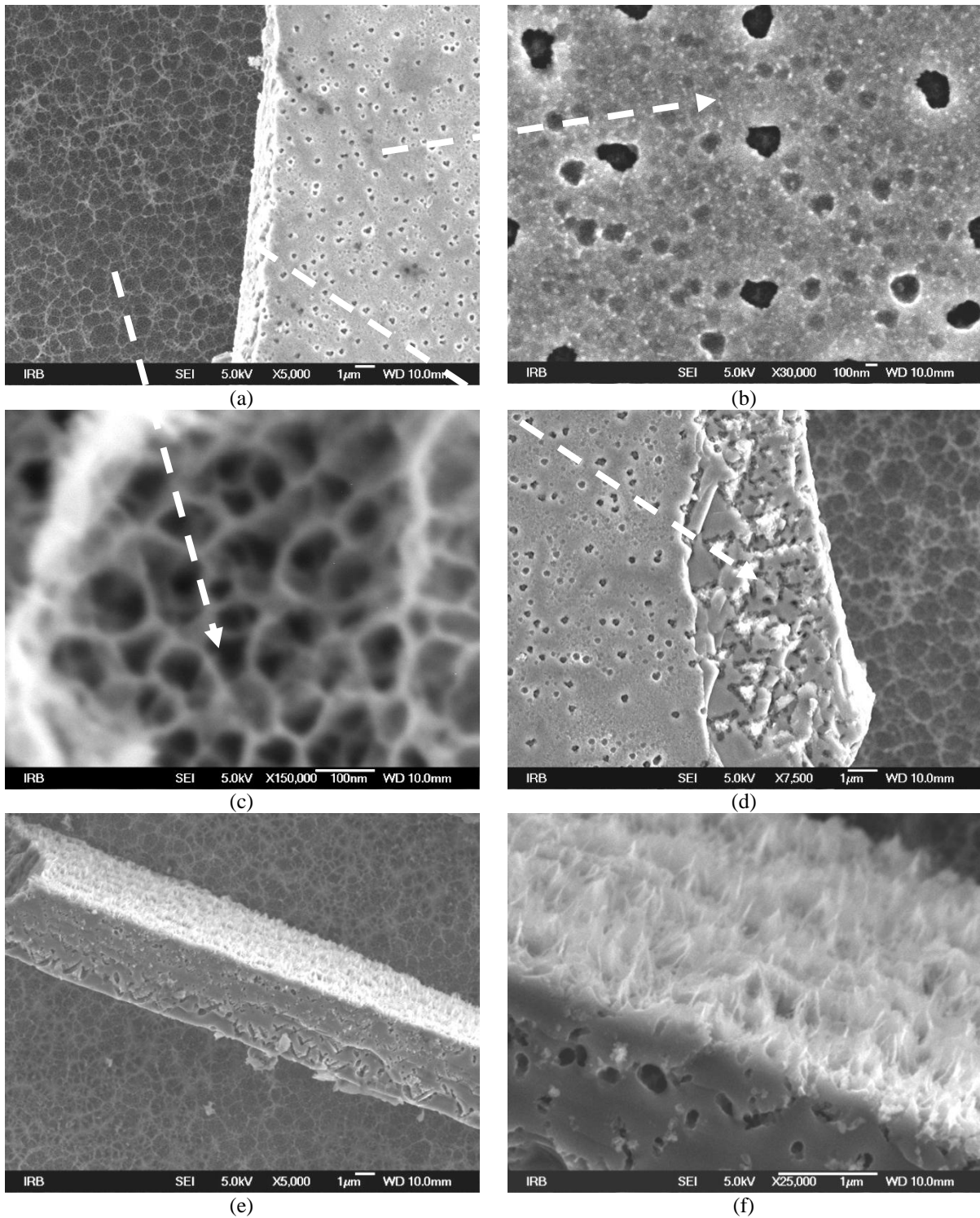
U tablici 5.2.2. dane su i vrijednosti dijametara nanostrukture izračunatih „fitanjem“ Ramanovih spektara po modelu fononskog zatočenja, kako je prikazano u poglavlju 5.1. Najveći pomak i proširenje Ramanove vrpce pokazuje uzorak N25 (slika 5.2.17.) pa shodno tome u tom uzorku su i najmanje silicijeve strukture. Međutim, usporede li se dobivene vrijednosti za veličinu nanostrukture iz Ramanovih spektara s onima izmjerenim sa SEM slika i izračunatim iz EDS spektara, uočava se da su vrijednosti dobivene Ramanom još uvijek 3-4 puta manje.



Slika 5.2.17. Ramanovi spektri uzoraka „fitani“ po modelu kvantnog zatočenja

Dva su moguća objašnjenja za uočenu pojavu. Jedno je da pomak TO Ramanove vrpce nije uzrokovan samo kvantnim zatočenjem već i naprezanjem unutar sloja. Dugi vjerojatniji uzrok je u tome da vlaknasta silicijeva struktura ima podstrukturu koja se ne vidi sa SEM-om. S toga, jedan od idućih koraka će biti provjera postojanja fine strukture visoko rezolucijskim transmisijskim elektronskim mikroskopom.

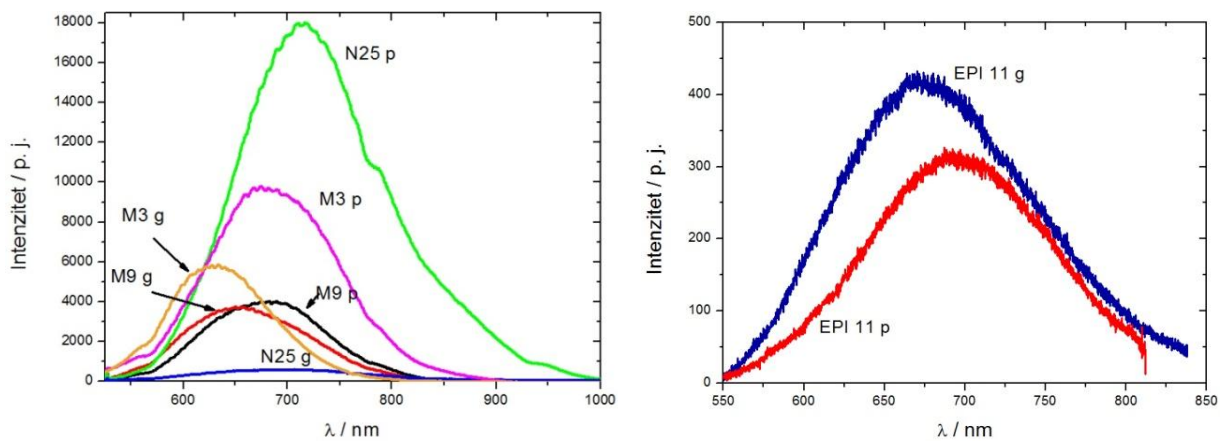
Odvajanje epitaksijalnog sloja dobiveno je i kod uzoraka manjih površina  $3,14 \text{ cm}^2$  i tanjeg epitaksijalnog sloja (EPI11). Na gornjoj površini epitaksijalnog sloja uočavaju se, isto kao i na prethodnim uzorcima, pore dijametra  $(0,21 \pm 0,06) \mu\text{m}$ , dok supstrat ima ponovno značajno drugačiju strukturu (slika 5.2.18.a i b). EDS spektri gornje površine epitaksijalnog sloja pokazali su da na površini pored silicija ima i preko 30% ugljika, koji je vjerojatno zaostao od ispiranja uzoraka pentanom, dok se u porama pojavljuje i značajnija količina (oko 30%) kisika, što bi upućivalo da je unutarnja površina pora pasivizirana kisikom. Na gornjoj površini supstrata izmjerene su pore dimenzije  $(55 \pm 13) \text{ nm}$  odvojene zidovima debljine  $(13,9 \pm 2,6) \text{ nm}$ , što znači da je ponovno dobiven makro porozni silicij na podlozi koja je jako dopirana n-tipom nosilaca naboja. Poprečni presjek (slika 5.2.18.d) pokazuje preferirani  $\langle 100 \rangle$  smjer jetkanja i smjerove okomite na njega, što čini karakteristične trokutaste oblike. Slika 5.2.18.e i f pokazuju komad otkinutog epitaksijalnog sloja koji se okrenuo tako da se vidi njegova bočna strana. Površina je prekrivena stupovima debljine reda veličine 20 nm koji se izdižu s površine.



Slika 5.2.18. SEM slike uzorka EPI11 a) gornja površina epitaksijalnog sloja i gornja površina supstrata kod povećanja 5000 puta, b) gornja površina epitaksijalnog sloja kod povećanja 30000 puta, c) gornja površina supstrata kod povećanja 150000 puta, d) poprečni presjek epitaksijalnog sloja kod povećanja 75000 puta, e) donja strana otkinuti epitaksijalnog sloja kod povećanja 5000 puta i f) 25000 puta.

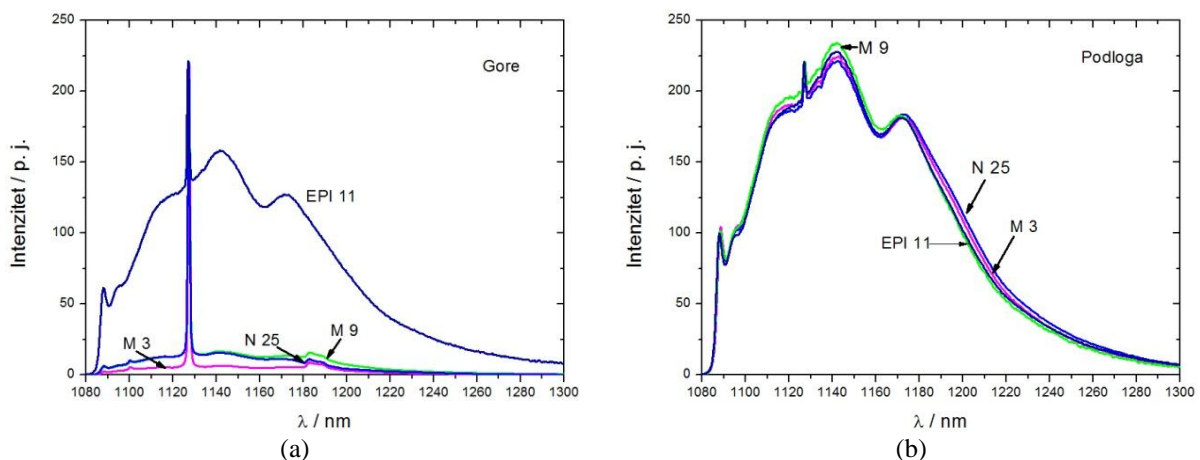
„Fitanjem“ Ramanovih spektara (slika 5.2.17.) po modelu kvantnog zatočenja određena je dimenzija nano struktura na površini supstrata  $d_0 = 5,42$  nm što je ponovno više od dva puta manje nego što je određena dimenzija mjerenjem iz SEM slika.

Pored toga što uzorak EPI11 pokazuje efekte kvantnog zatočenja u Ramanovom spektru, fotoluminiscencija je vrlo slaba, kao što se vidi na slici 5.2.19. Značajniju fotoluminiscenciju pokazuju uzorci M3, M9, i N25 s time da je ona snimljena s površine supstrata (označeno s p) znatno intenzivnija od one snimljene s gornje površine epitaksijalnog sloja (oznaka g).



Slika 5.2.19. Fotoluminiscentni spektri uzoraka snimljeni s 514,5 nm pobudom s gornje strane epitaksijalnog sloja (oznaka g) i s gornje strane supstrata (oznaka p).

Fotoluminiscentni spektri, snimljeni s 1064 nm pobudom, s gornje strane epitaksijalnog sloja (slika 5.2.20.a) i s površine supstrata (slika 5.2.20.b) normirani su na 1127 nm vrpca (TO vibracijski mod silicija), i ukazuju na postojanje defekata ili visećih veza u uzorcima. Postojanjem neradijativnih rekombinacijskih centara u uzorku EPI11 može se objasniti slaba fotoluminiscencija.

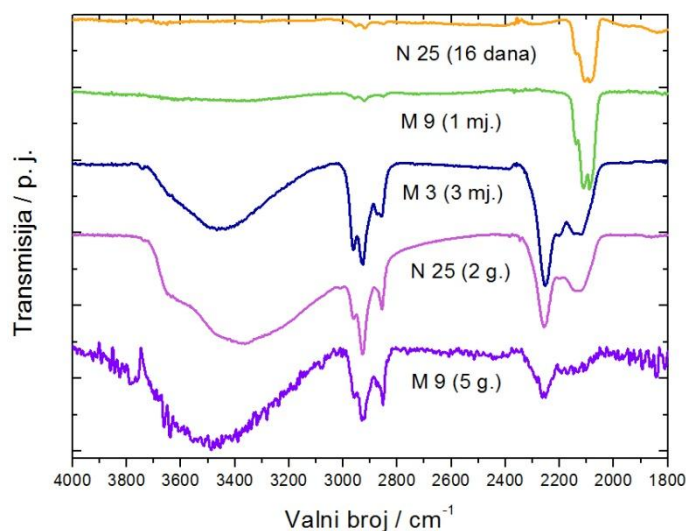


Slika 5.2.20. Fotoluminiscentni spektri snimljeni s 1064 nm pobudom s a) gornje strane epitaksijalnog sloja i b) gornje strane supstrata.



Međutim, gornje strane supstrata također pokazuju značajnu količinu defekata, a istodobno i značajnu fotoluminiscenciju i efekte kvantnog zatočenja u Ramanovim spektrima. Sve to ide u prilog pretpostavci da ne postoji jedinstveni uzrok fotoluminiscencije nego više procesa koji se međusobno natječu.

Slika 5.2.21. pokazuje kemijsku promjenu površinskih stanja uzoraka koji su dugo vremena bili izloženi zraku. Neposredno nakon jetkanja površina je prekrivena vodikom pa infracrveni spektri pokazuju vrpce na oko  $2100\text{ cm}^{-1}$  koje se pripisuju istezanju  $\text{SiH}_x$  veza ( $x = 1, 2, 3$ ).



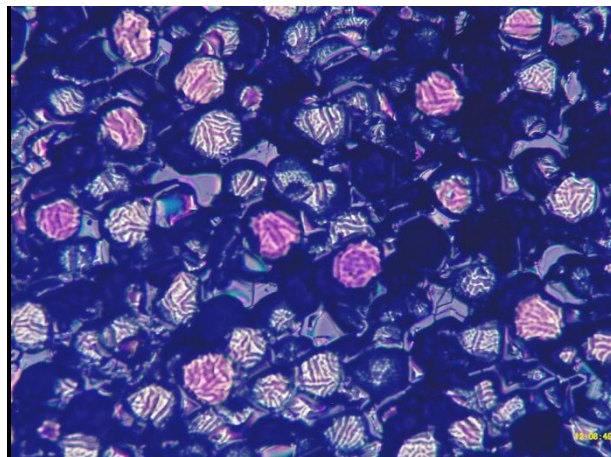
Slika 5.2.21. Infracrveni spektri snimljeni u različitim vremenskim periodima

Pored toga vide se i značajno slabije vibracije na oko  $2900\text{ cm}^{-1}$  koje se pripisuju  $\text{CH}_x$  istezanju ( $x = 1, 2, 3$ ). Prisutnost ugljika u uzorcima opažena je i u EDS spektrima (slika 5.2.16), a uzrok može biti ili pentan kojim su ispirani uzorci ili ugljik iz molekula ugljikovodika koje su prisutne u zraku [64]. Nakon 3 mjeseca vidi se da je površina prekrivena kisikom iz zraka što se očituje širokom vrpcom između  $3100$  i  $3700\text{ cm}^{-1}$ . Izvor ovih vibracija su OH istezanja u  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3452\text{ cm}^{-1}$ ) i u Si-OH ( $3610\text{ cm}^{-1}$ ), kako je navedeno u tablici 3.2. Prodiranje kisika u rešetku i prekidanje Si-Si veze očituje se u proširenju Si-H<sub>x</sub> vibracija istezanja i njihovom pomaku prema većim valnim brojevima [121]. Nakon 5 godina Si-H<sub>x</sub> grupe su još uvijek prisutne, ali im je maksimum pomaknut na  $2220\text{ cm}^{-1}$  i pripisuje se vibracijama  $\text{O}_3\text{-Si-H}$  veza.

#### 5.2.4. Jetkanje supstrata n-tipa debljine 280 $\mu\text{m}$ na epitaksijalnom sloju silicija

Kako bi se posredno istražio mogući utjecaj izolatorskog (slabije vodljivog) supstrata na nastanak poroznog silicija na gornjem vodljivom sloju silicija, pločica silicija je okrenuta za  $180^\circ$ , u komori za jetkanje. Tako je nepolirani sloj n-tipa ( $\rho = 0,015 \Omega\text{cm}$ ) usmjeren prema platinskoj elektrodi, a nasuprotni, tanki, slabije vodljivi ( $\rho = 2 \Omega\text{cm}$ ) epitaksijalni sloj je postao supstratom na kojeg je naparen sloj zlata. Jetkana je dakle nepolirana strana silicijevih pločica, u vremenu od 30 minuta kod različitih koncentracija fluorovodične kiseline pri svjetlosti fluorescentne lampe iz digestora, uz konstantnu gustoću struje od  $12 \text{ mA/cm}^2$ , kako je navedeno u tablici 4.1

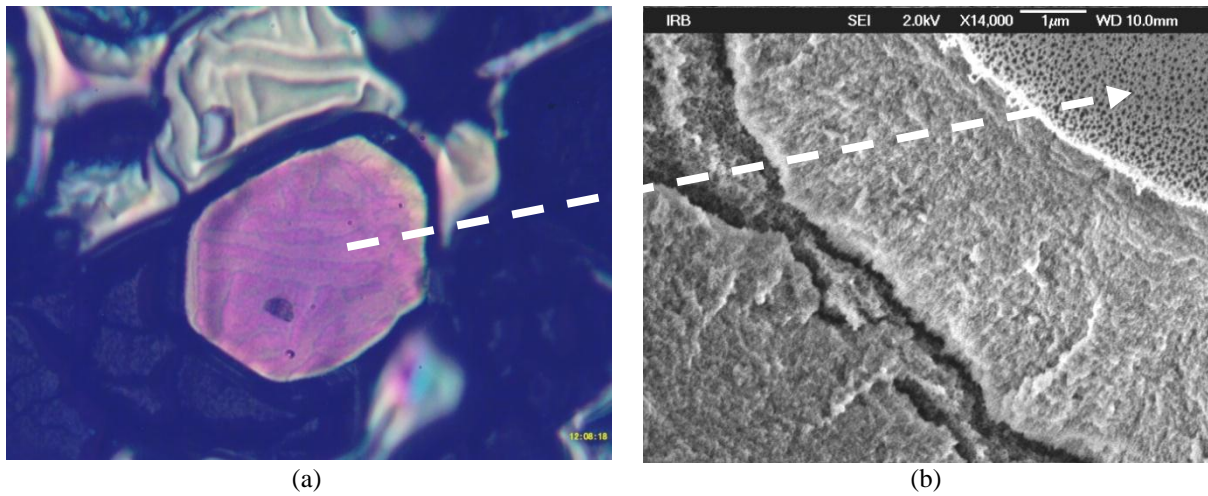
Zbog same tvorničke izrade pločica, nepolirana strana je nastala tako da je nakon izrezivanja pločice dijamantskim nožem, pločica jetkana u hidroksidu s ciljem da se neravnine na pločici (zrna) poravnaju. Jetkanjem većih zrna nastali su platoi s dijametrima između 10 i 50  $\mu\text{m}$ . Slika 5.2.22. pokazuje sliku platoa nakon jetkanja u fluorovodičnoj kiselini snimljenu optičkim mikroskopom s plavom rasvjetom, odnosno bijelom svjetlosti s plavim filtrom. Uočavaju se platoi na zrnima različitih dimenzija koji luminisciraju u vidljivom dijelu spektra.



Slika 5.2.22. Površina uzorka M5 snimljena optičkim mikroskopom s plavom rasvjetom (povećanje objektiva 10 puta).

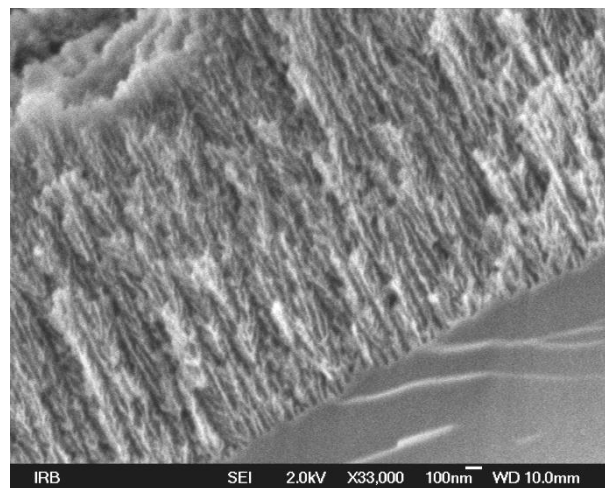
Slika 5.2.23.a pokazuje plato snimljen optičkim mikroskopom s plavom rasvjetom (bijela svjetlost s plavim filtrom). Čak i pri pobudi s vidljivom svjetlosti uzorak pokazuje jasno uočljivu intenzivnu luminiscenciju, koja je najintenzivnija upravo na platoima. Pogleda li se istodobno SEM slika (slika 5.2.23.b) uočava se upravo na platoima veliki broj homogeno raspoređenih pora nanometarskih dimenzija. Jednako tako se uočava da su se granice između zrna jetkanjem izravnale, ali su još prisutne, te da zbog većeg nagiba imaju različitu

orijentaciju površine u odnosu na platoe. Uslijed toga su se i različito izjetkale, što je uzrokovalo da im se i fotoluminiscencija razlikuje u odnosu na platoe.



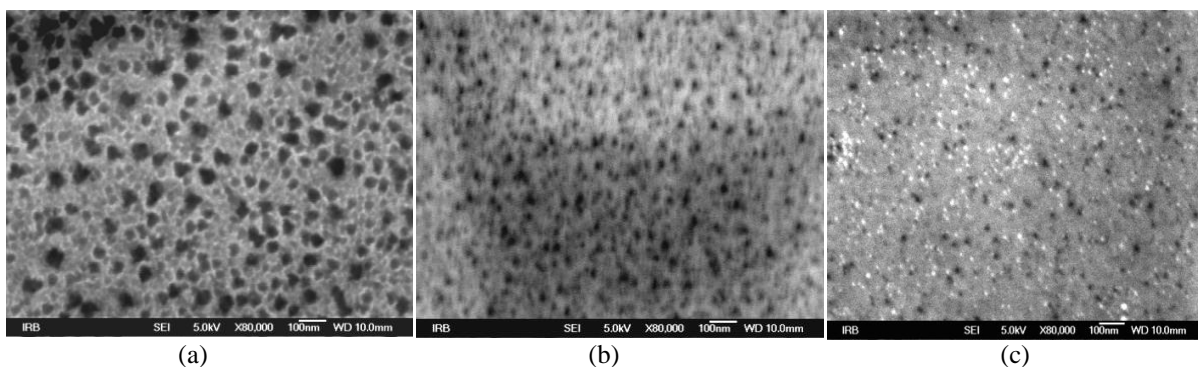
Slika 5.2.23. Slika zrna snimljena a) optičkim mikroskopom s plavim svjetlom (bijela svjetlost s plavim filtrom, povećanje objektiva 50 puta) i b) SEM-om (povećanje 14000 puta). Strelica upućuje na isto područje na slikama.

SEM slika poprečnog presjeka istog uzorka (slika 5.2.24) pokazuje da pore imaju razgranatu strukturu. Iz slike je izmjerena prosječna debljina grana, što odgovara dijametru pora, od  $(18 \pm 5)$  nm, pa se prema IUPAC klasifikaciji ovakav porozni sloj svrstava u mezo porozni [2].



Slika 5.2.24. SEM slika poprečnog presjeka uzorka M5

Na slici 5.2.25. pokazane su SEM slike sredine platoa za uzorke M5, M6 i M7 na kojima se vidi velik broj pora, što su zapravo mjesta na kojima su fluorovi ioni  $F^-$  ušli u sloj.



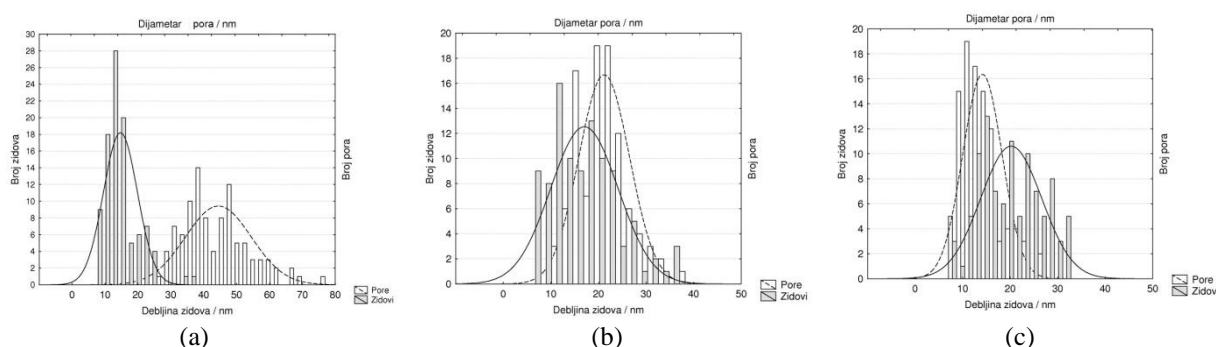
Slika 5.2.25 SEM slike platoa kod povećanja od 80000 puta za uzorke a) M5, b) M6 i c) M7

Distribucija dijametara pora i distribucija debljine zidova pora određena iz SEM slika prikazana je na slici 5.2.26., a prosječni dijametri pora (DP) i prosječne debljine zidova (DZ) dani su u tablici 5.2.3. U istoj tablici navedena je i relativna količina crnih piksela na slici, što predstavlja relativnu površinu koju zauzimaju pore (PP).

Tablica 5.2.3. Koncentracija etanolne otopine fluorovodične kiseline, prosječni dijametri pora (DP), prosječne debljine zidova (DZ) i relativnu površinu koju zauzimaju pore (PP)

Uzorak	c(HF) / (mol/L)	DP / nm	DZ / nm	PP / %
M5	3,42	44 ± 10	15 ± 5	23,3
M6	10,26	21 ± 5	17 ± 7	17,8
M7	17,09	14 ± 4	20 ± 6	13,6

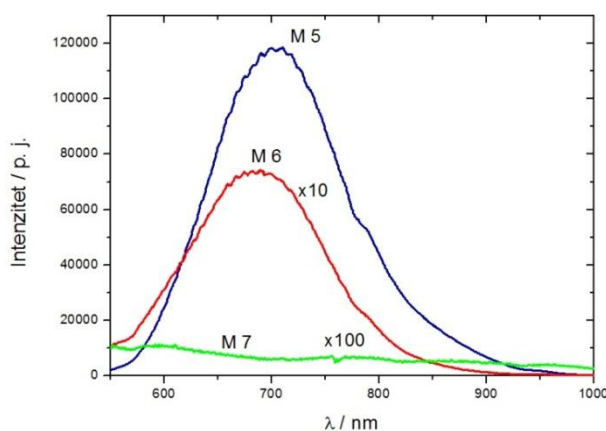
Uočava se da se s povećanjem koncentracije fluorovodične kiseline smanjuje relativna površina koju zauzimaju pore kao i prosječni dijametar pora.



Slika 5.2.26. Distribucija dijametara pora (isprekidana linija) i debljina zidova (puna linija) za uzorke a) M5, b) M6 i c) M7

Kako koncentracija fluorovodične kiseline raste, mijenjaju se distribucije dijametara pora i debljina zidova tako da je za uzorak M7 debljina zidova veća od dijametara pora, dok je za uzorak M5 obrnuto.

Najveću fotoluminiscenciju (slika 5.2.27.) pokazuje upravo uzorak M5 gdje je dijametar pora otprilike tri puta veći od debljine zidova i gdje je relativna površina koju zauzimaju pore najveća, kako se vidi iz tablice 5.2.3.



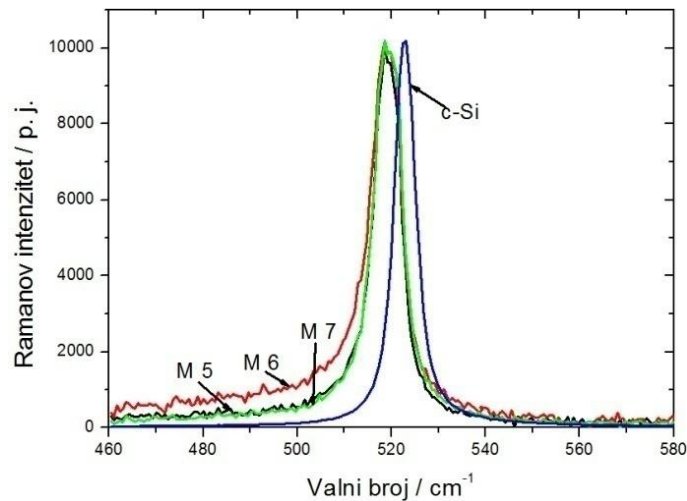
Slika 5.2.27. Fotoluminiscentni spektri uzoraka M5, M6 i M7

U literaturi je navedeno da se izmjereni fotoluminiscentni spektri mogu dobro „fitati“ s Gausovom krivuljom [93, 122], što daje položaj maksimuma fotoluminiscencije ( $\lambda$ ) kao i intenzitet maksimuma (I) kako je prikazano u tablici 5.2.4.

Tablica 5.2.4. Položaj vrha ( $\lambda$ ) i intenzitet (I) fotoluminiscencije određeni „fitanjem“ Gausovom krivuljom te dimenzije nanokristala određene „fitanjem“ Ramanovog spektra RCF modelom i izračunate iz MVP modela

Uzorak	$\lambda$ / nm	I / p. j.	$d_0$ /nm (RCF)	d /nm (MPV)
M5	704	117 146	5,9	6,7
M6	686	7397	7,7	7,8
M7	594	110	6,5	7,6

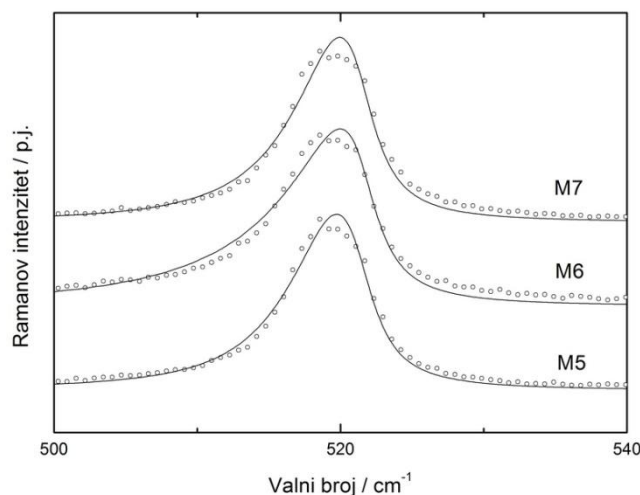
Prema modelu kvantnog zatočenja, opisanom u poglavlju 3.6.1., kada se jetkanjem smanje dimenzije zidova, u kristalnom siliciju nastaju kvantne žice. Tada kvantni efekti postaju odgovorni za pomak vrha fotoluminiscencije prema kraćim valnim duljinama [43], odnosno većim energijama, a istodobno se vrh Ramanove vrpce TO fonona pomiče prema nižim energijama [123]. Nasuprot tome su Sodo i suradnici [124] pokazali da nema korelacije između plavog pomaka fotoluminiscencije i crvenog pomaka TO Ramanove vrpce u poroznom siliciju. Rezultati naših mjerenja su u skladu s ovim nalazom. Naime, kako se vidi na slici 5.2.28. fononska TO vrpca Ramanovog spektra pokazuje za sva tri uzorka jednaki crveni pomak. Istodobno se fotoluminiscentni maksimum uzorka M5, koji ima najmanju debljinu zidova, pomakao najmanje kako se vidi iz slike 5.2.27 i tablice 5.2.4.



Slika 5.2.28. Ramanovi spektri uzoraka M5, M6, M7

Međutim, kada se u istoj tablici pogleda intenzitet fotoluminiscencije vidi se da taj uzorak pokazuje više od deset puta veći intenzitet u usporedbi s drugim uzorcima. Pored toga dijametar pora kod tog uzorka je skoro dva puta veći nego kod uzorka M6, a tri puta veći nego kod uzorka M7, dok je relativna površina koju zauzimaju pore kod njega najveća (tablica 5.2.3.). Činjenica da je relativna površina koju zauzimaju pore u uzorku M5 približno 1,7 puta veća nego u uzorku M7, dok je dijametar pora tri puta veći, upućuje na to da je broj pora u M7 približno 5 puta veći nego u M5. Prema tome, jedno moguće objašnjenje relativno jake fotoluminiscencije u uzorku M5 može biti i rekombinacija pobuđenih nosilaca naboja na različitim centrima površine praznina i to u slučaju ako su radijativni. Ako površinski centri nisu radijativni, izvor snažne fotoluminiscencije u M5 može biti i rekombinacija na radijativnim rekombinacijskim centrima vezanim za nanometarske strukture, indirektno opažene na osnovi svojstava TO fononske vrpce, koja ukazuje na nano-strukture gotovo iste veličine u sva tri uzorka. U tom bi slučaju uzorak M7, s najvećim brojem pora, trebao pokazati najmanju fotoluminiscenciju, jer pobuđeni nosioci naboja imaju relativno veću vjerojatnost neradijativne rekombinacije na površini praznina. Po našem mišljenju ne postoji samo jedan mehanizam koji je izvor fotoluminiscencije u poroznom siliciju nego nekoliko međusobno kompetitivnih mehanizama, a pronalaženje uvjeta kod kojih će prevladati jedan od njih ostaje zadatak za buduća istraživanja.

Za određivanje dimenzije nanokristala u uzorku Ramanovi spektri „fitani“ su RCF modelom kvantnog zatočenja prema jednadžbi (3.14), a prema proceduri opisanoj u poglavlju 5.1. Rezultati fitanja prikazani su na slici 5.2.29.



Slika 5.2.29. „Fitani“ Ramanovi spektri uzoraka M5, M6 i M7 prema modelu kvantnog zatočenja

Nekoliko autora smatra da fenomenološki model kvantnog zatočenja ima nekoliko nedostataka [107, 125]. Navode da je izbor funkcije zatočenja prilično proizvoljan, te da se obično samo TO fononska disperzija razmatra u „fitanju“. Stoga su uporabili model polarizacije veza da bi izračunali Ramanove spektre. Po tom modelu polarizabilnost cijelog sistema izračunata je kao suma neovisnih doprinosa pojedinačnih veza bazirano na izračunatim vlastitim vrijednostima i vlastitim vektorima [126]. Zi i suradnici [126] su predložili jednadžbu (MPV model) za izračunavanje Ramanovog pomaka uslijed efekata zatočenja:

$$\omega(d) - \omega_0 = -A(a/d)^\gamma \quad (5.5)$$

gdje je  $\omega(d)$  frekvencija Ramanovog fonona u nanokristalitu dimenzije  $d$ ,  $\omega_0$  je frekvencija optičkog fonona u centru Brilluinove zone ( $\sim 521 \text{ cm}^{-1}$ ), a „ $a$ “ je konstanta rešetke silicija (0,543 nm). Parametri  $A$  i  $\gamma$  se koriste za opisivanje vibracijskog zatočenja uslijed konačne veličine nanokristala i za sfere iznose  $A = 47,41 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma = 1,44$ . Korištenjem RCF i MPV modela određena je srednja veličina nanokristala i rezultati su prikazani u tablici 5.2.4. Modeli pokazuju dobro slaganje što je u skladu s nalazima Pallarda i suradnika [107]. Međutim, ovi rezultati značajno odstupaju od onih dobivenih mjerenjem iz SEM slika (tablica 5.2.3). Razlog tome može biti u pogrešnom izboru funkcije zatočenja ili u lošem izboru fononske disperzijske krivulje, ali je najvjerojatniji razlog postojanje substrukture na uzorcima koja nije vidljiva SEM-om ali je vibracijska metoda Ramanove spektroskopije detektira.

U zaključku možemo reći da se jetkanjem supstrata n-tipa debljine 280  $\mu\text{m}$  na epitaksijalnom sloju silicija debljine 20  $\mu\text{m}$  dobivaju slojevi poroznog silicija s nanoporama čije dimenzije se kontroliraju koncentracijom HF kiseline. Kod najmanjih koncentracija dobivaju se pore najvećih dimenzija (oko 40 nm) s najmanjom dimenzijom silicijskih struktura (zidovi između pora) i najjačim efektima fononskog zatočenja. Ovakvi filmovi pokazuju i najintenzivniju fotoluminiscenciju koja se na osnovu dobivenih rezultata interpretira radijativnim rekombinacijama slobodnih nosilaca naboja ili na zidovima pora (defekti tipa Si=O dvostruka veza, itd.), ili se radi o e-h rekombinaciji eksitona unutar zidova između pora.

### 5.3. Jetkanje tankog sloja polikristalnog silicija na izolatoru

Uzorci za jetkanje polikristalnog silicija dobiveni su depozicijom sloja p-tipa polikristalnog silicija na podloge epitaksijalnog silicija n-tipa, označene u tablici 4.1 s EPI. Na njihovu površinu prvo je deponiran 0,7  $\mu\text{m}$  debeo sloj oksida, postupkom termičke oksidacije u vodenoj pari. Polikristalni sloj dobiven je metodom kemijske depozicije iz parne faze pri sniženom tlaku (*engl. Low Pressure Chemical Vapor Deposition - LPCVD*). Ovakvo pripremljene podloge polikristalnog silicija imale su značajno različite otpornosti pa su za svaki uzorak, prije jetkanja, izmjerene I-U karakteristike te određena karakteristična struja elektropoliranja  $J_{PS}$ . Uzorci su jetkani 3, 5, 10, 15, 30 i 75 minuta, u mraku, na gustoćama struje koje su bile  $\frac{1}{2} J_{PS}$ . Uzorci jetkani istosmjernom strujom do 15 minuta pokazuju sličan izgled površine tamne boje, dok su uzorci jetkani duže vrijeme tamno žute boje. Svi uzorci imaju mat površinu uz pojavu lokalnih nehomogenosti na pojedinim uzorcima koje su objašnjene lokalnim defektima u sloju polikristalnog silicija, ali i slabijom kvalitetom kontakta između silicijske podloge i baze komore. Boja površine uzorka povezana je s morfologijom tako da se slična morfologija opaža kod uzoraka crne površine, plave i zelene površine te žute površine. Morfologija pripremljenih uzoraka analizirana je pretražnim elektronskim mikroskopom. Kod uzoraka crne površine vidljive su makro-pore promjera stotinjak nanometara na granicama konglomerata, kao i selektivnost u jetkanju pojedinih konglomerata, vjerojatno uzrokovana njihovim različitim kristalnim orijentacijama. Uzorci plave i zelene površine pokazuju da se jetkanje pora nije događalo samo duž granice konglomerata kristalnih zrna, već i po samim polikristalnim konglomeratima, po granici kristalnih zrna. Pore između nakupine zrna promjera su stotinjak nanometara, kao i kod



uzoraka crne površine, dok je promjer pora na nakupinama oko 50 nm. Kod uzoraka žute boje uočeno je znatno rastvaranje nakupina kristalnih zrna silicija. U presjeku se vide široke pore koje se protežu cijelom dubinom polikristalnog sloja i završavaju udubinama širokima oko mikrometar u monokristalnoj podlozi. Kod uzorka jetkanog najduže vrijeme uočava se mnoštvo kristalića silicija odvojenih od podloge, a površina nema porozni karakter. Uslijed dugog jetkanja došlo je do odvajanja i smanjenja kristalića. Ramanovi spektri uzoraka poroznog polikristalnog silicija pokazuju blago proširenje TO Ramanove vrpce u odnosu na kristalni silicij, ali većina uzoraka pokazuje suženje u odnosu na polikristalni silicij iz kojeg je uzorak napravljen. Najveći pomak vrpce od približno  $1 \text{ cm}^{-1}$  pokazao se kod uzorka jetkanog najduže vrijeme što je po modelu kvantnog zatočenja uzrokovano nanokristalima silicija veličine od oko 8 nm. Svi uzorci pokazali su slabu fotoluminiscenciju Gausijanskog profila širine približno 0,4 eV s maksimumom na oko 1,8 eV. Ovako slaba luminiscencija može se objasniti vrlo malom koncentracijom nanokristala najmanjih dimenzija u pripremljenim uzorcima. Jetkanjem kod većih gustoća struja došlo je do odvajanja komadića poroznog silicija nakon jetkanja. Iz intenziteta TO Ramanove vrpce, debljina sloja može se grubo procijeniti na manje od 40 nm. Kako je ovako tanke izdvojene slojeve silicija teško pripremiti, planira se njihova daljnja karakterizacija kako bi im se ustanovila točna debljina, kristalna struktura i morfologija površine.

Polikristalni silicij je izrađen i jetkan u okviru diplomskog rada Vedrana Đereka pa se detalji o izradi i analizi mogu naći u tom radu.

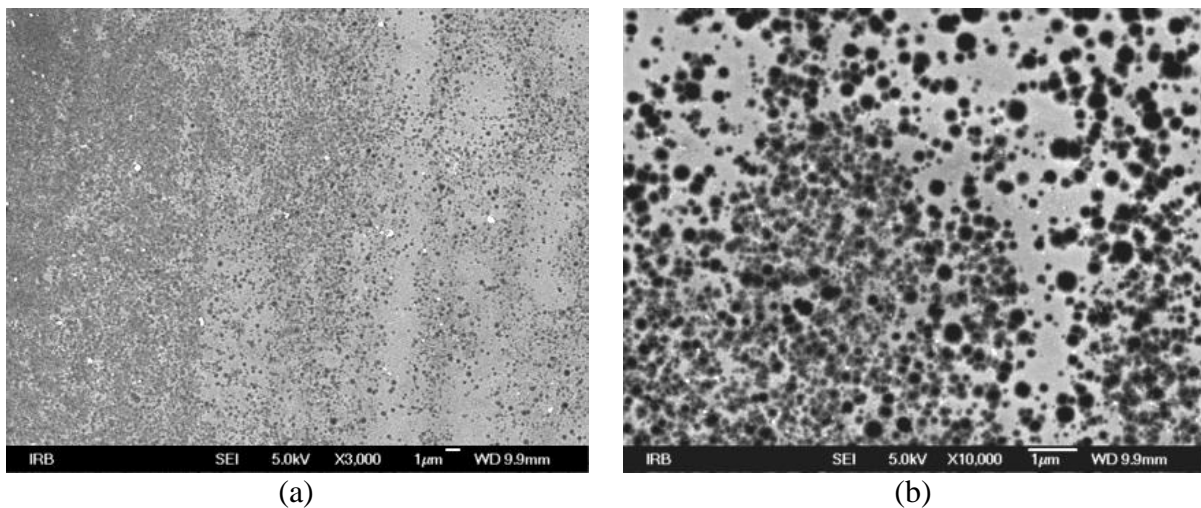
#### **5.4. Jetkanje p-tipa monokristalnog silicija na izolatoru**

Dobivanje poroznog silicija na izolatoru predstavlja i znanstveni i tehnološki izazov zbog prirode samih proces jetkanja kao i zbog moguće primjene takovog silicija u razvoju novih senzora gdje se procesi vezanja detektirane molekule odvijaju u tankom filmu, a signal koji se kontrolira električnim putem se odnosi samo na porozni sloj, odnosno postojanjem oksidnog sloja između aktivnog sloja i podloge odstranjen je doprinos u signalu koji dolazi od podloge. U našem eksperimentu koristile su se komercijalne pločice silicija na izolatoru (SOI) koje se sastoje od aktivnog sloja silicija, debljine 40  $\mu\text{m}$ , koji je od podloge, debljine 460  $\mu\text{m}$ , odijeljen slojem  $\text{SiO}_2$  debljine 1,5  $\mu\text{m}$ . I podloga i aktivni sloj su p-tipa silicija s orijentacijom (110), odnosno (100). Otpornost aktivnog sloja je 20  $\Omega\text{cm}$ , a podloge 10  $\Omega\text{cm}$ . Uzorci su

pripravljani jetkanjem i aktivnog sloja i podloge kod koncentracije HF:etanol = 1:1 u različitim vremenima i pri različitim gustoćama struje.

#### 5.4.1. Jetkanje monokristalnog silicija p-tipa debljine 460 $\mu\text{m}$ na izolatoru

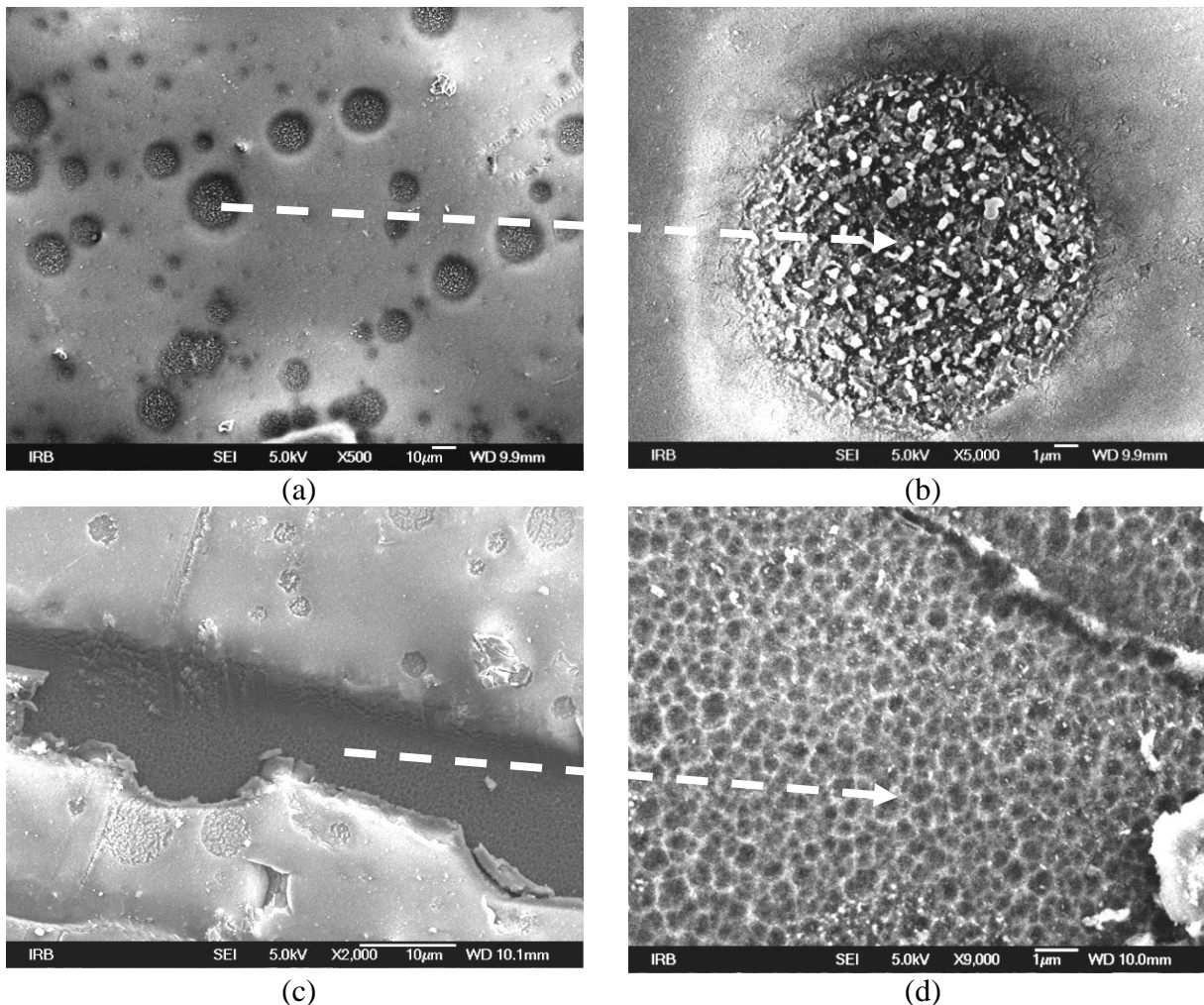
Uzorci SOI1 i SOI2 jetkani su istosmjernom strujom pri gustoći struje i vremenu od 4  $\text{mA}/\text{cm}^2$  i 60 minuta, odnosno 13  $\text{mA}/\text{cm}^2$  i 30 minuta pri čemu su nastali uzorci poroznog silicija boje koja je mješavina tamno smeđe, starog zlata i tamo crvene. Perez-Rogriguez i suradnici [109] su pokazali da pri izradi silicija na izolatoru u aktivnom sloju i  $\text{SiO}_2$  sloju nastaju velike količine defekata. U aktivnom sloju to su uglavnom dislokacije, a u  $\text{SiO}_2$  sloju ti defekti su uglavnom otoci silicija locirani u blizini gornje i donje granice silicija s  $\text{SiO}_2$ .



Slika 5.4.1. SEM slike uzorka SOI1, jetkanog 60 min, kod povećanja a) 3000 puta, b) 10000 puta.

Moguće je da putem tih otoka struja prolazi kroz izolatorski sloj te elektrokemijskim jetkanjem na površini nastaju pore različitih dimenzija prosječnog dijametra oko 50-500 nm u uzorku SOI1 (slika 5.4.1.) i 5-50  $\mu\text{m}$  u uzorku SOI2 (slika 5.4.2.). Uočava se da je gustoća tih pora veća pri rubu uzorka, a smanjuje se kako se ide prema sredini. Efekti geometrije, odnosno električnog polja stražnjeg kontakta, su veći prema rubovima kontaktne površine elektrolita [127] pa je tu i gustoća struje veća što uzrokuje i jače jetkanje, a s time i veće pore. EDS spektri pokazali su da je površina koja je bliže sredini uzorka sastavljena od 92% Si, 3% O i 5% C, dok je na rubu sadržaj potpuno drugačiji. Tamo je 52% Si, 23% O i 25% C, što bi značilo da se na jače poroznu površinu lakše vežu molekule kisika iz atmosfere i ugljika kod pranja pentanom. Kad je uzorak jetkan upola kraće vremena, tj. 30 minuta, vidi se da se sloj

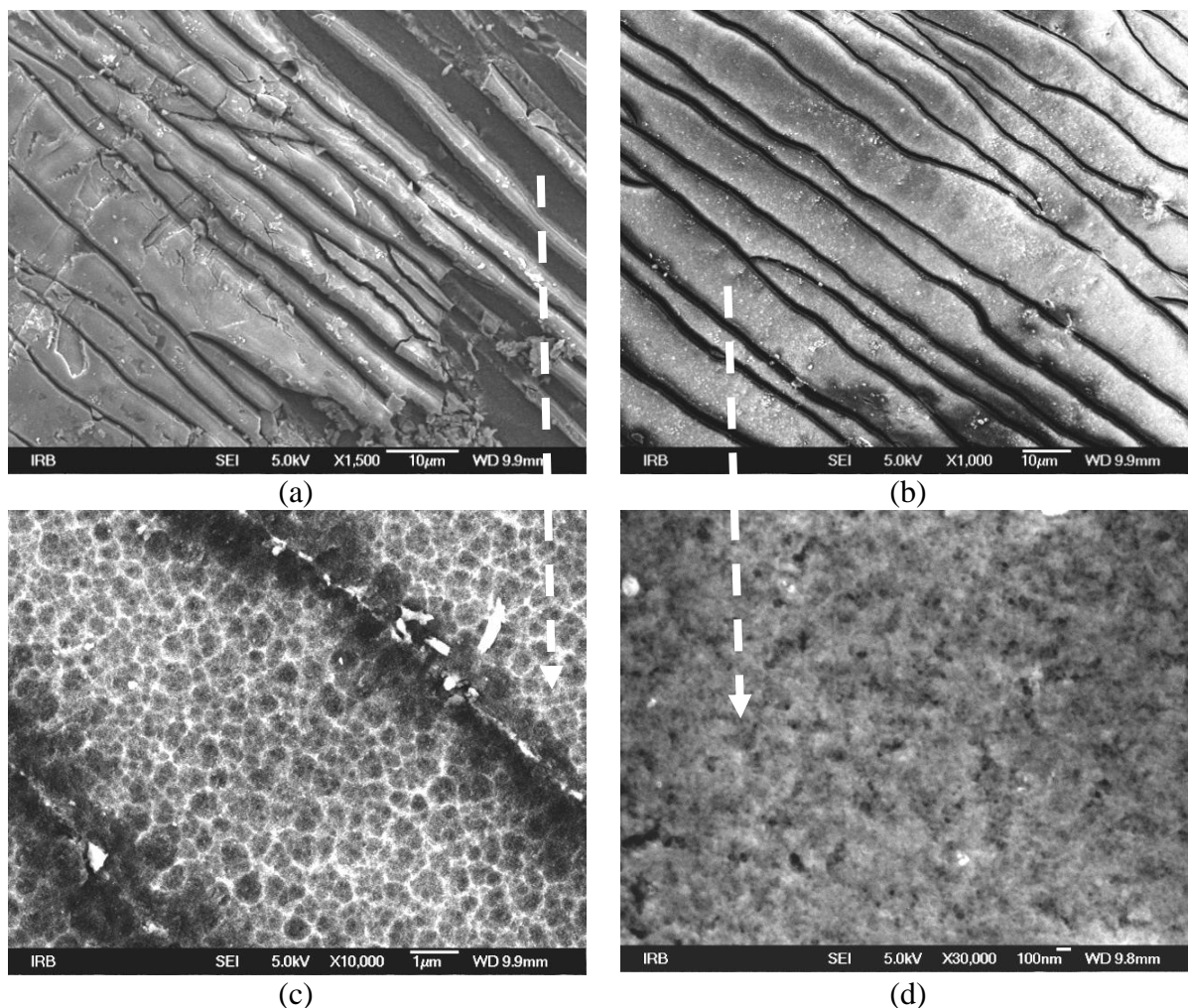
SiO<sub>2</sub> još nije izjetkao nego je ostao na površini pora srednjeg dijametra 8 μm (slika 5.4.2.a i b). EDS spektri pokazuju da je dno pora prekriveno sa SiO<sub>2</sub>, ali i da je cijela ostala gornja površina prekrivena sa SiO<sub>2</sub> te nešto ugljika.



Slika 5.4.2. Površina uzorka SOI2 kod povećanja a) 500 puta, b) 5000 puta, c) površina ispod SiO<sub>2</sub> kod povećanja 2000 puta i d) 9000 puta.

Na pojedinim mjestima pore su se spojile i izolatorski sloj je odjetkan pa je počelo jetkanje donjeg sloja, kako se vidi na slikama 5.4.2.c i d. Na površini još nisu nastale pore nego tek početna udubljenja ili plitke pore iz kojih bi daljnjim jetkanjem nastala karakteristična paučinasta struktura. EDS spektri pokazuju da je površina sačinjena gotovo potpuno od silicija s 2-3% kisika i ugljika iz zraka.

Isti tip pločica jetkan je i izmjeničnom strujom pri čemu su nastale značajno različite strukture. Uzorci SOI3 i SOI7 jetkani su pri gustoći struje od 30 mA/cm<sup>2</sup> u vremenu od 15 odnosno 7,5 minuta. Na površini su nastale štapičaste strukture (slika 5.4.3.a i b) širine desetak mikrometara i međusobno razmaknute brazdama mikrometarske širine. Kako se ide prema rubu tako se štapičaste strukture sve više usitnjavaju, a brazde proširuju.

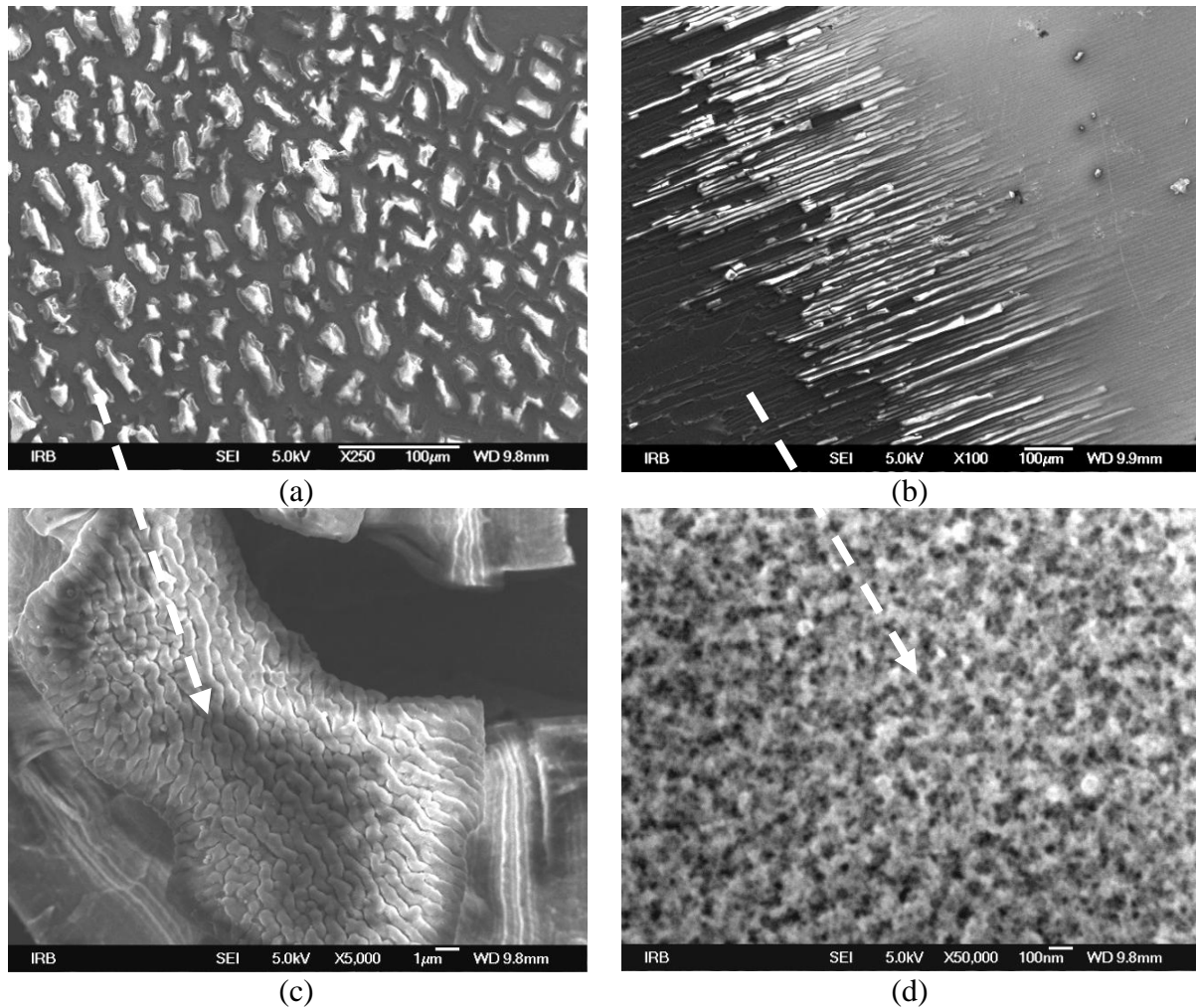


Slika 5.4.3. Površina uzorka SOI3 nakon jetkanja izmjeničnom strujom a) bliže rubu kod povećanja 1500 puta, b) prema sredini kod povećanja 1000 puta, c) brazda između štapićastih struktura kod povećanja 10000 puta i d) površina štapićastih struktura kod povećanja 30000 puta.

Slika 5.4.3.c pokazuje da su na površini brazdi pored udubljenja nastale i pore prosječnog dijametra ( $120 \pm 30$ ) nm s karakterističnom paučinastom strukturom. Po sastavu površina je čisti silicij s vrlo malo (4 - 5%) ugljika i kisika. Kod većeg povećanja vidi se da je površina štapićastih struktura (slika 5.4.3.d) također porozna s porama veličine ( $33 \pm 13$ ) nm, a na površini se vide i nanostrukture (svjetlije točkice) veličine ( $23 \pm 5$ ) nm.

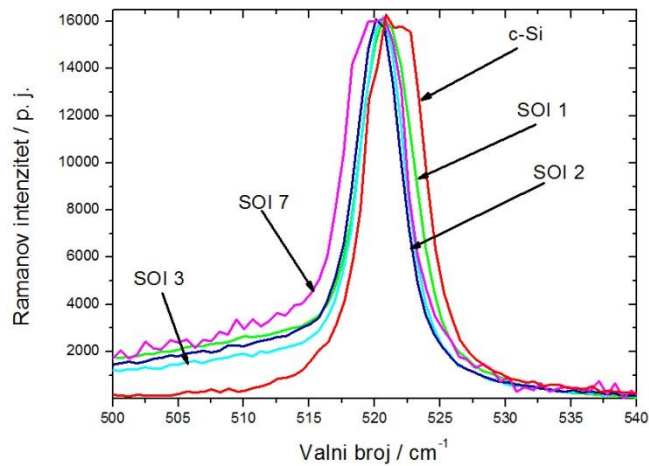
Na samom rubu štapićaste strukture su popucale i pretvorile se u otoke dijametra ( $30 \pm 10$ )  $\mu\text{m}$  kako se vidi na slici 5.4.4.a kod uzorka SOI7. Slika 5.4.4.b pokazuje da je ispucala i površina prema centru pločice, ali u tom dijelu se ne vidi da su nastale brazde ili su vrlo uske. Mogući uzrok puknuću površine je piezoelektrični efekt. Kako je  $\text{SiO}_2$  poznat kao piezoelektrični materijal moguće je da promjene njegove dimenzije, pod djelovanjem izmjeničnog napona, uzrokuju naprezanje u silicijskom sloju pa s time i pucanje. Kako je

električno polje najjače na rubovima, tu je i gustoća struje najveća što, najvjerojatnije, uzrokuje dodatno pucanje štapićastih struktura i formiranje otoka.



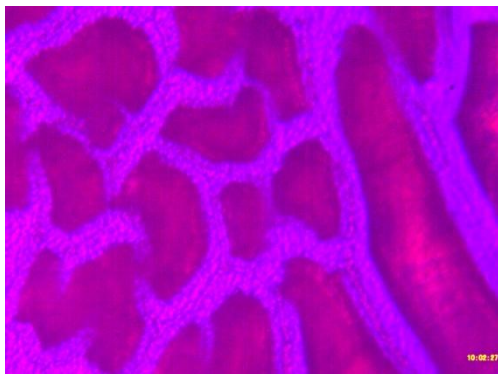
Slika 5.4.4. Površina uzorka SOI7 nakon jetkanja izmjeničnom strujom: a) otoci pri rubu kod povećanja 250 puta, b) štapićaste strukture prema sredini kod povećanja 100 puta, c) površina otoka kod povećanja 5000 puta, d) površina ispod odjetkanog sloja kod povećanja 50000 puta.

Površine otoka imaju vrlo neobičnu vijugavu strukturu, poput moždane (slika 5.4.4. c). EDS spektri su pokazali da su otoci sastavljeni od 7% C, 67% O, 21% Si i 5% Cu. Po sastavu to je očito  $\text{SiO}_2$  s nešto ugljika iz zraka. Brazde između otoka i štapićastih struktura su porozne kako je prikazano na slici 5.4.4.d. Dijametar pora izmjeren sa SEM slike je  $(21 \pm 5)$  nm, a na površini su vidljive i nanostrukture dijametra  $(34 \pm 5)$  nm. EDS spektri pokazuju da su sastavljene od 97% Si i 3% kisika.



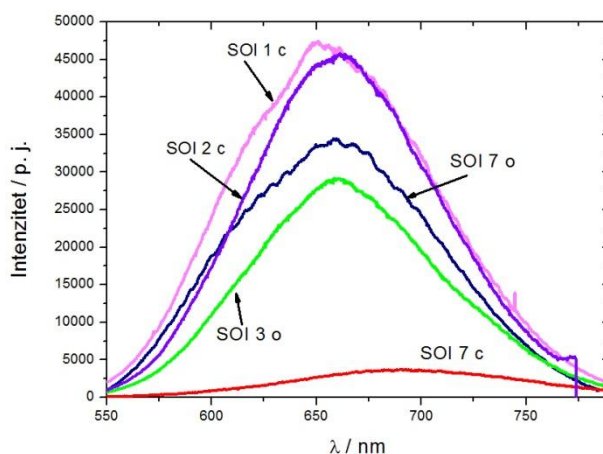
Slika 5.4.5. Ramanovi spektri uzoraka SOI1, SOI2, SOI3, SOI7. Za usporedbu je prikazan spektar c-Si, a spektri su normirani na njegov intenzitet.

Ramanovi spektri ovih uzoraka nisu pokazali značajnije efekte kvantnog zatočenja. Spektri su vrlo malo pomaknuti u odnosu na c-Si i prilično simetrični. Ovaj pomak može biti uzrokovan i kompresivnim naprezanjem koji postoji i u nejetkanim SOI uzorcima [109]. Pored postojanja naprezanja u uzorku i efekata kvantnog zatočenja, uzrok opaženog pomaka Ramanovog spektra može biti i efekt slobodnih nosilaca ili dopiranja, ali pri tome koncentracija slobodnih nosilaca mora biti jako velika [109]. Uzorci su po rubovima pokazali izrazitu fotoluminiscenciju vidljivu i optičkim mikroskopom. Slika 5.4.6 pokazuje slike otoka snimljene optičkim mikroskopom s plavim svjetlom (bijelo svjetlo s plavim filtrom).



Slika 5.4.6. Optičke slike «otočnih» struktura uzorka SOI7 snimljene optičkim mikroskopom s plavim filtrom kod povećanja objektiva 100 i 500 puta.

Vidljivo je da otoci koji se uglavnom formiraju na rubnim dijelovima jetkanog kruga izrazito luminisciraju. Ovi spektri su snimljeni nekoliko sati nakon pripreve, tj. u vremenu koje nije dovoljno za formiranje značajnije debljine SiO<sub>2</sub> pa to ne može biti uzrok ovako intenzivne fotoluminiscencije.



Slika 5.4.7. Fotoluminiscentni spektri poroznih SOI slojeva debljine 460  $\mu\text{m}$  (o - označava spektar otoka, c - spektar centra).

Fotoluminiscentni spektri snimljeni s 514,5 nm pobudom potvrđuju izrazitu luminiscenciju i kod uzoraka jetkanih istosmjernom strujom (SOI1 i SOI2) i kod uzoraka jetkanih izmjeničnom strujom (SOI3 i SOI7). Jedina razlika je u tome što je fotoluminiscencija kod uzoraka jetkanih istosmjernom strujom gotovo jednaka po cijeloj površini uzorka, dok je kod onih jetkanih izmjeničnom strujom fotoluminiscencija po rubovima znatno intenzivnija. Fotoluminiscentni spektri se mogu „fitati“ Gausovom krivuljom pa su iz toga određeni položaji maksimuma i intenziteti fotoluminiscencije koji su dani su u tablici 5.4.1.

Tablica 5.4.1. Položaji maksimuma i intenziteti fotoluminiscencije

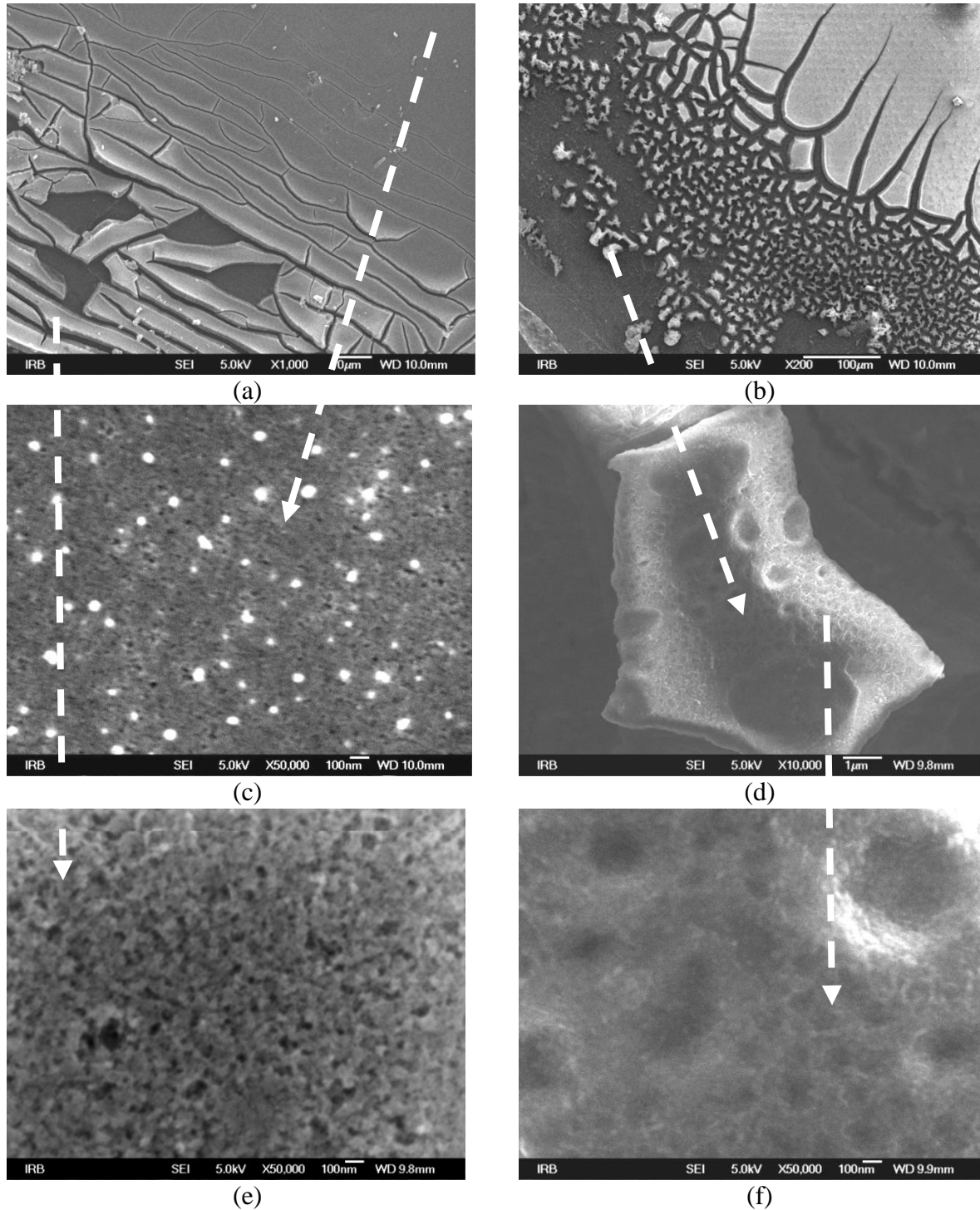
Uzorak	$\lambda$ / nm	I / p. j.
SOI1	653	46700
SOI2	658,5	45700
SOI3	660	28556
SOI7 o	655	33478
SOI7 c	686,4	3008

Položaji vrhova fotoluminiscencije kod svih uzoraka otprilike su na istom mjestu i čine tzv. „S“ vrpcu, osim za spektar snimljen s centra uzorka SOI7 koji je pomaknut prema većim valnim duljinama, ali mu je intenzitet najslabiji.

U zaključku ističemo da se i od debljeg sloja silicija na izolatoru (SOI) mogu dobiti porozni slojevi različitih morfologija. Kod jetkanja istosmjernom strujom nastaju duboke pore većih dimenzija čije dimenzija izgleda najviše ovisi o struji jetkanja. Kod jetkanja izmjeničnom strujom nastaju vlaknaste strukture i otoci koji pokazuju jaku fotoluminiscenciju. Stajanjem na zraku ove strukture jako oksidiraju što dodatno ukazuje na njihovu nanometarsku poroznost.

#### 5.4.2. Jetkanje monokristalnog silicija p-tipa debljine 40 $\mu\text{m}$ na izolatoru

U ovom slučaju aktivni sloj pločica silicija na izolatoru deset puta je tanji te ima dvostruko veći otpor u odnosu na prethodne uzorke. Dva uzorka SOI10 i SOI12 jetkani su 5 minuta kod konstante koncentracije HF : etanol = 1:1, ali uz različite gustoće izmjenične struje od uzastopno 13  $\text{mA}/\text{cm}^2$  i 30  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

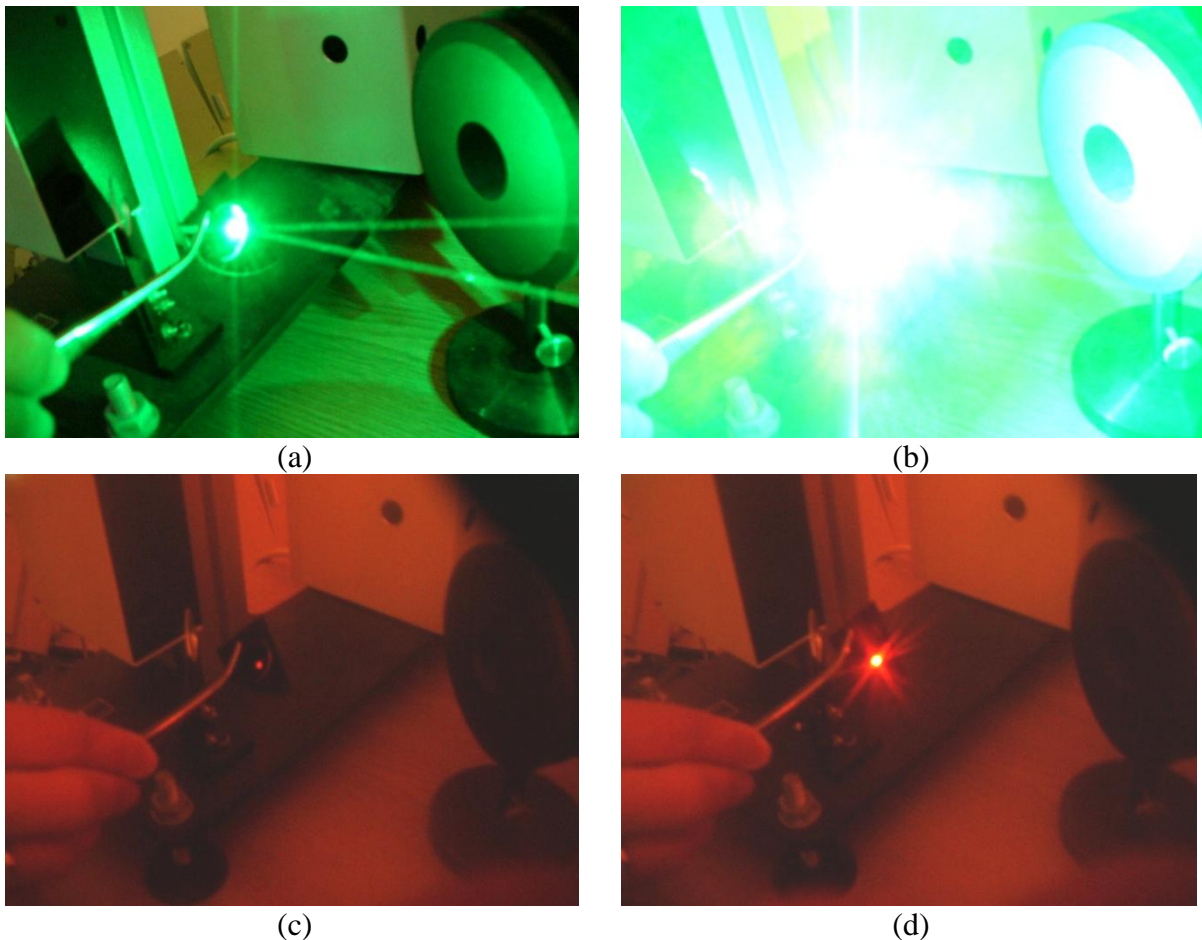


Slika 5.4.8. SEM slike uzorka SOI10 a) štapićaste strukture prema sredini kod povećanja 1000 puta, b) otoci na rubu kod povećanja 200 puta, c) površina po sredini kod povećanja



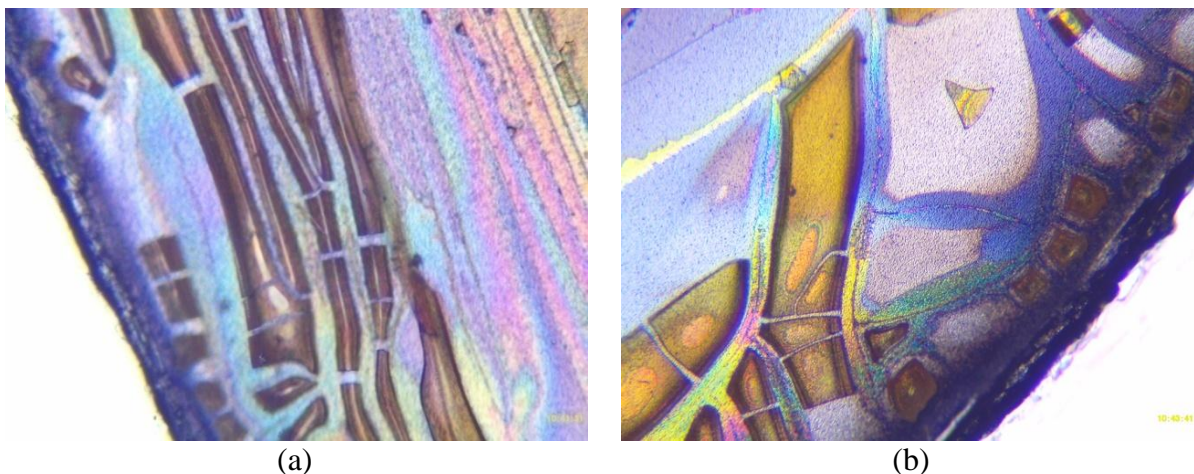
50000 puta, d) površina otoka kod povećanja 10000 puta i f) 50000 puta, e) površina štapićastih struktura kod povećanja 50000 puta.

Ukoliko je uzrok puknuća sloja naprezanje uzrokovano promjenom dimenzija silicijevog dioksida uslijed piezoelektričnog efekta, za očekivati je da će, na tanjem aktivnom sloju usitnjavanje struktura biti jače i to naročito po rubu. To je i opaženo u uzorku SOI10 gdje je izmjerena dimenzija otoka reda veličine 8  $\mu\text{m}$ . Slike 5.4.8.a i b pokazuju da i dalje prema centru nastaju štapićaste strukture, a po rubu velika količina sitnih otoka. Međutim, sam centar uzorka nije ispucan već pokazuje poroznu strukturu (slika 5.4.8.c). Dijametar pora izmjeren sa SEM slike je  $(19 \pm 4)$  nm, a na površini se uočavaju i silicijeve nanostrukture (bljeđe svijetle točkice) gotovo istog dijametra, i nanočestice silicijevog dioksida (jače svijetle točkice) dijametra  $(40 \pm 9)$  nm, što je potvrđeno iz EDS spektara. Otoci (slika 5.4.8.d i f) su pokazali znatno drugačiju strukturu u odnosu na prethodni uzorak. Vide se udubljenja različitih dimenzija, ali se nije uočila porozna struktura. Za razliku od toga štapićaste strukture (slika 5.4.8.e) pokazuju poroznu strukturu s dijametrom pora  $(25,7 \pm 7,2)$  nm.



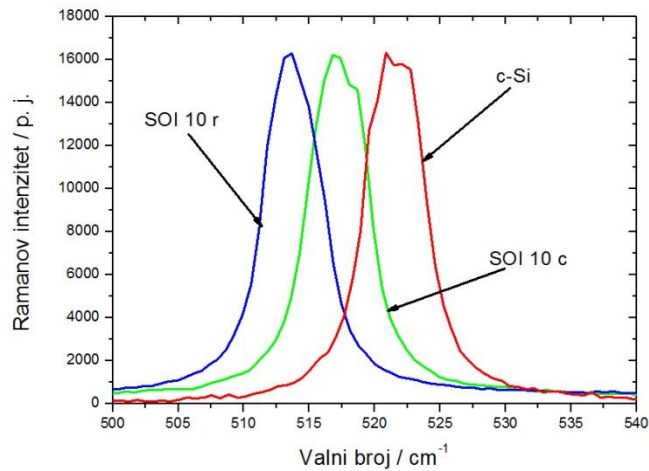
Slika 5.4.9. Luminiscencija uzorka SOI10 snimljena laserskom pobudom u a) i c) sredini uzorka bez i s filtrom i na b) i d) na rubu gdje je velika koncentracija otoka - bez i s filtrom.

I na otocima i u sredini ovaj uzorak pokazuju vrlo jaku fotoluminiscenciju vidljivu čak i prostim okom. Slike 5.4.9. pokazuju fotoluminiscenciju slikanu kamerom kad je uzorak pobuđen s laserskom svjetlosti valne duljine 514,5 nm. Slike 5.4.9.a i b snimljene su direktno, s laserskom eksitacijom, uzastopno na sredini i rubu uzorka, a slike 5.4.9.c i d snimljene su s istog mjesta kroz zaštitne laserske naočale koje u potpunosti eliminiraju lasersko svjetlo. Znatno izraženija fotoluminiscencija opaža se kad se obasja rub uzorka kao što se vidi na slikama 5.4.9. b i d. Vrlo interesantne slike ruba pripremljenih uzoraka snimljene su optičkim mikroskopom s plavim filtrom. Slika 5.4.10.a pokazuje da je gornji sloj pripremljenog uzorka po rubu ispucao, a na slici (b) se vidi da su područja oko otoka također izjetkana. Neobičnost koja je opažena kod ovog uzorka je da su se po rubu pokazali koncentrični krugovi različitih boja slično prugama interferencije. Sam rub je žute boje pa se smjenjuju tanke pruge crvene i plave, a sredina je smeđe boje.



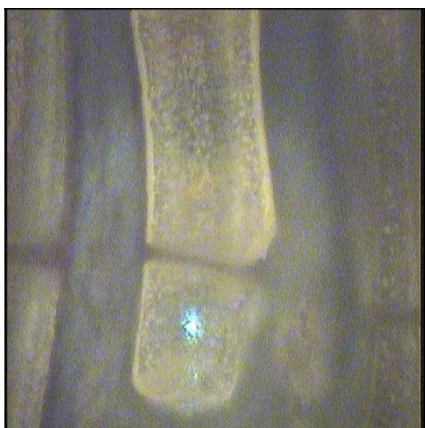
Slika 5.4.10. Slike uzorka SOI10 na rubnom području jetkanja snimljene optičkim mikroskopom s plavim filtrom kod povećanja objektiva od 100 puta.

Ramanovi spektri pokazuju izraziti pomak u odnosu na spektar c-Si, ali su zadržali simetričan oblik (slika 5.4.11). Simetrični oblik linija potvrđuje kristalnu prirodu centra i ruba uzorka, a njihovo proširenje ukazuje na postojanje distribucije deformacija [109]. Ovako veliki pomak najvjerojatnije je uzrokovan i nanostrukturama opaženima na površini uzorka i naprezanjem koje je vlačno u aktivnom sloju, a tlačno u podlozi zbog oksidacijskih reakcija [109]. Kako kvantno zatočenje nije jedini uzrok promjenama u Ramanovom spektru tako se taj model i nije mogao primijeniti za analizu spektara, pa s toga nisu izračunate dimenzije nanostrukture.

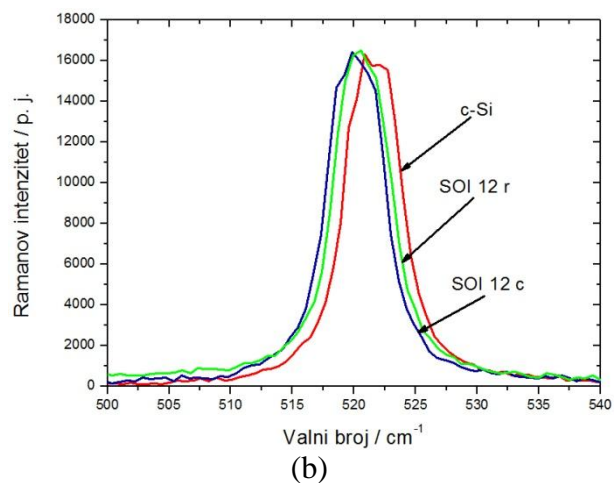


Slika 5.4.11. Ramanovi spektri uzorka SOI10 snimljeni s ruba i iz centra uspoređeni sa spektrom c-Si. Spektri su normirani na intenzitet c-Si.

Uzorak SOI12 jetkan je kod veće gustoće struje u odnosu na prethodni uzorak. Opaženo je da je u tom slučaju, između raspucanog ruba i središnjeg dijela uzorka, po cijelom opsegu, nastao kanal širine 280  $\mu\text{m}$ . Površina kanala je porozna kako se vidi na slikama 5.4.13.c i e s dijametrom pora reda veličine 90 nm. Javlja se paučnasta struktura zbog razgranatog jetkanja po domenama [119]. Poprečna debljina otoka je reda veličine 10  $\mu\text{m}$  s poroznom površinom kako je prikazano na slikama 5.4.13.d i f. Prosječni dijametar ovih pora, izmjeren sa SEM slika, je  $(96 \pm 38)\text{nm}$ , a međusobno su odijeljene zidovima debljine  $(64 \pm 24)\text{nm}$ . Kako površina otoka nije ravna tako se pore, zbog različitog nagiba, šire pod različitim kutovima. Ramanovi spektri (slika 5.4.12.) snimljen s otoka i iz centra uzorka ne pokazuju nikakav ili vrlo mali pomak u odnosu na spektar c-Si, ali pored toga uzorci pokazuju vrlo jaku fotoluminiscenciju prikazanu na slici 5.4.14.

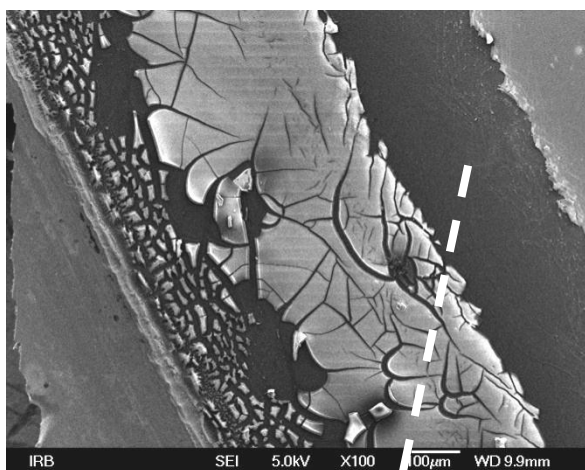


(a)

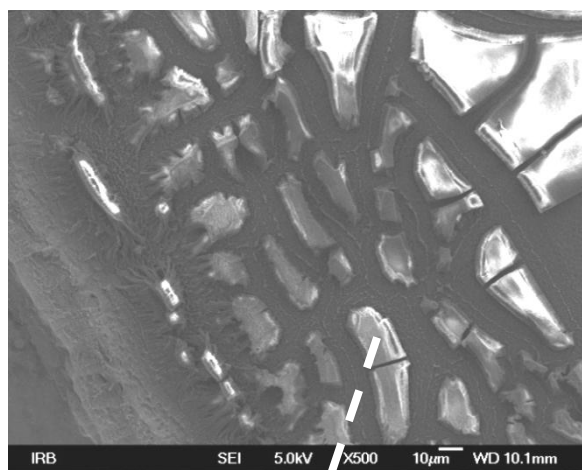


(b)

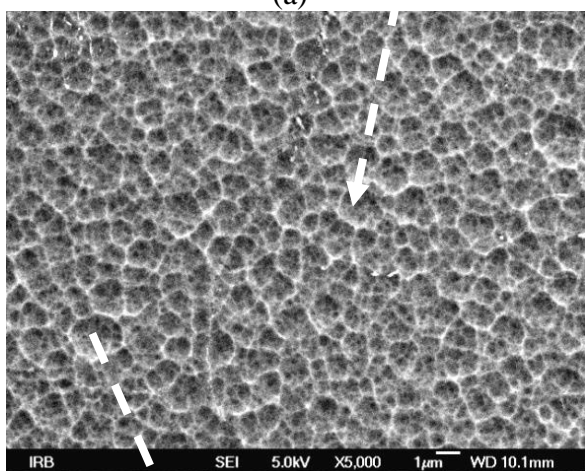
Slika 5.4.12. a) Fotografija ruba s kojeg je snimljen Ramanov spektar uzorka SOI12 i b) Ramanovi spektri snimljeni s ruba i iz centra uzorka uspoređeni sa spektrom c-Si. Spektri su normirani na intenzitet c-Si.



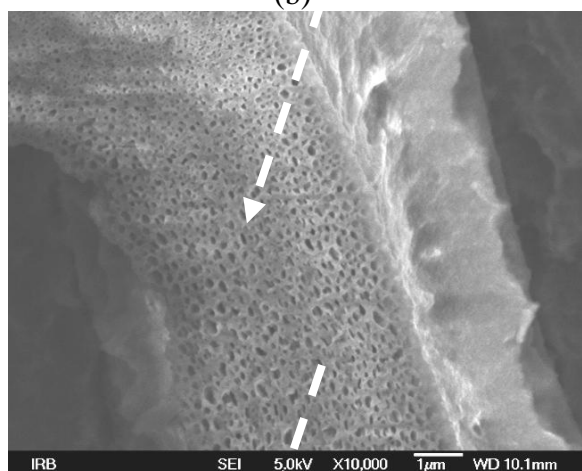
(a)



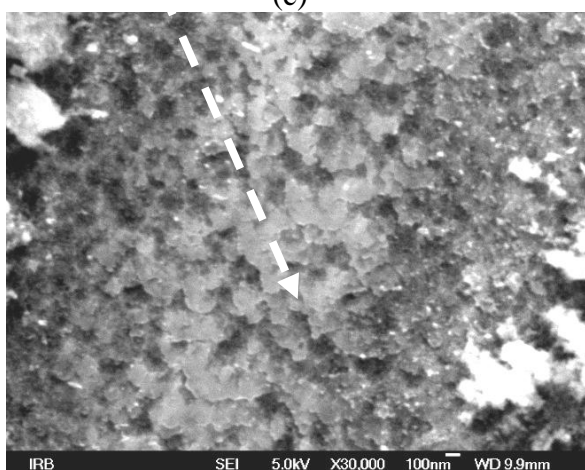
(b)



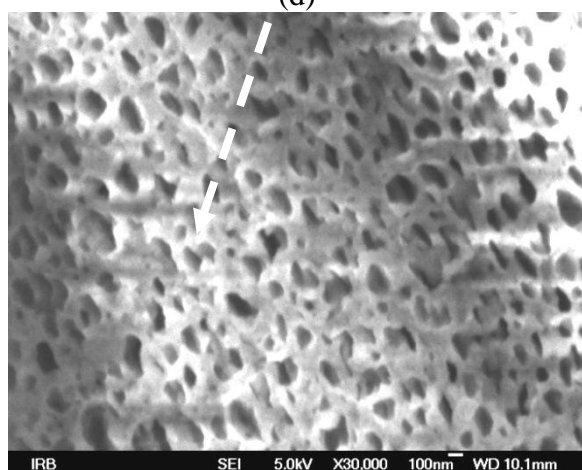
(c)



(d)



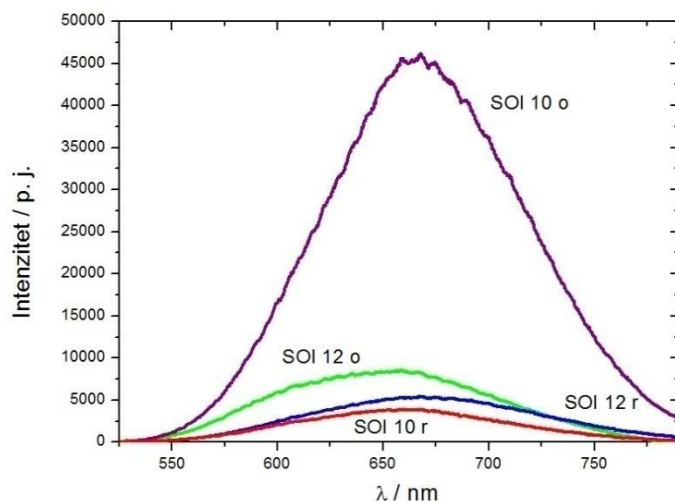
(e)



(f)

5.4.13. SEM slike uzorka SOI12 a) rub kod povećanja 100 puta, b) otoci kod povećanja 500 puta, c) kanal kod povećanja 5000 puta i e) 30000 puta, d) otok kod povećanja 10000 puta i f) 30000 puta.

Najintenzivnija fotoluminiscencija izmjerena je na otoku uzorka SOI10 dok je fotoluminiscencija znatno poroznijeg otoka SOI12 bila nešto manjeg intenziteta.



Slika 5.4.14. Fotoluminiscentni spektri uzoraka jetkanih 5 minuta. Oznaka „o“ označava spektre snimljene s otoka, a „r“ s rubnog kanala.

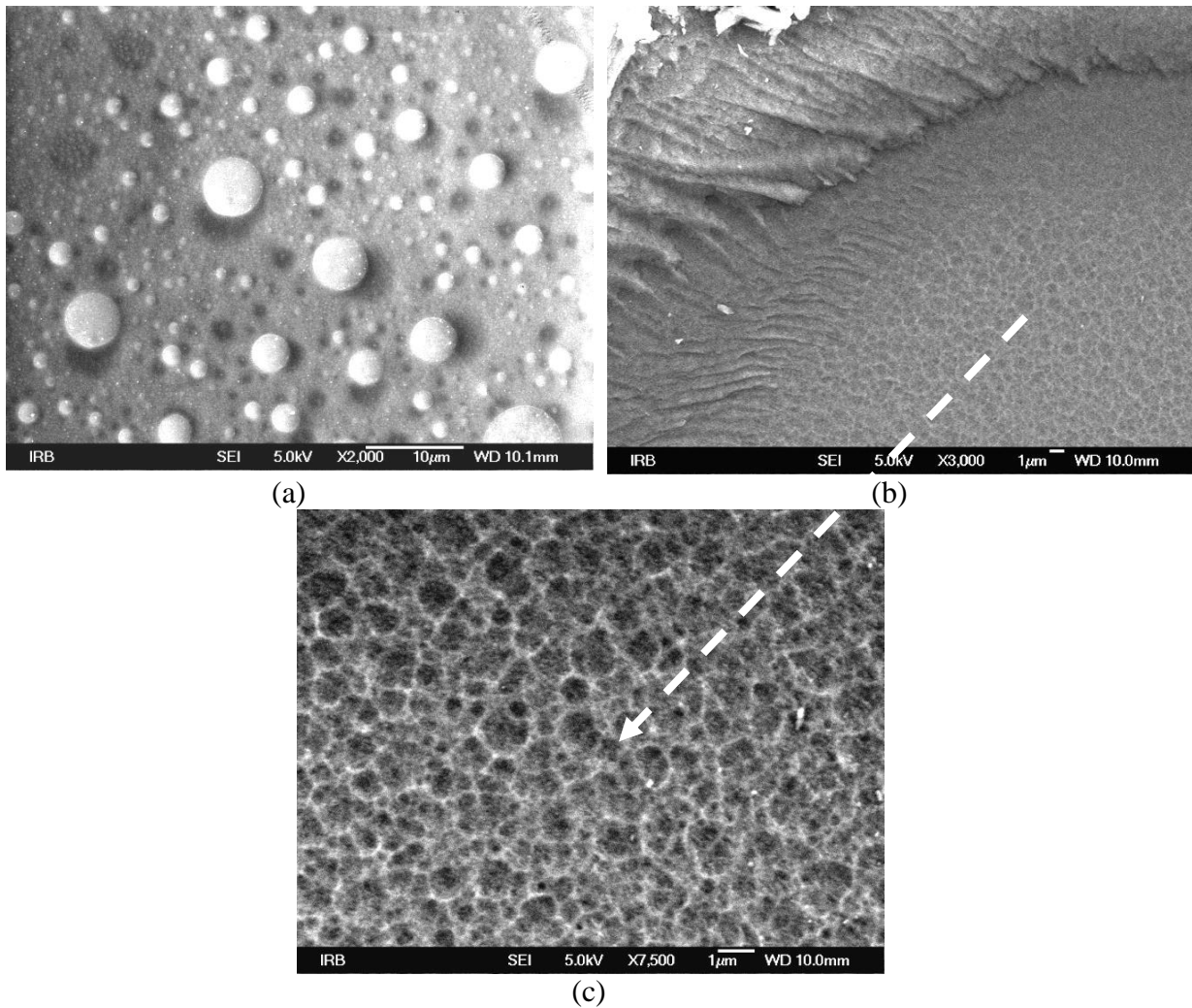
Spektri fotoluminiscencije mogu se dobro „fitirati“ Gausovom krivuljom pa su izračunati položaji maksimuma fotoluminiscencije i njihovi intenziteti te prikazani u tablici 5.4.2.

Tablica 5.4.2. Položaju maksimuma i intenziteti fotoluminiscencije.

Uzorak	$\lambda$ / nm	I / p. j.
SOI10 o	666	45200
SOI10 r	657,6	3910
SOI12 o	648,6	8451
SOI12 r	665,3	4939

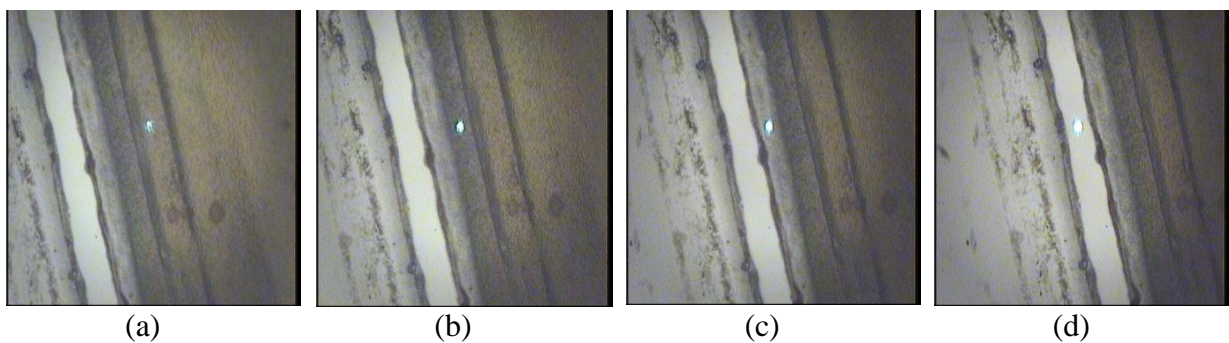
#### 5.4.3. Uzorci jetkani 10 minuta sa strane aktivnog sloja

Uzorak SOI9 jetkan je s najslabijom strujom od  $1,5 \text{ mA/cm}^2$ , 10 minuta. Kod ovako slabe struje ne opaža se pucanje aktivnog sloja po rubovima već izgleda kao da su nastale „kuglice“ različitih dimenzija (slika 5.4.15.a). EDS spektri tih kuglica pokazali su da im je sastav 59% C, 15% O i 26% Si, a jednako tako i okolina kuglica sastoji se od 66% C, 10% O i 26% Si. Najvjerojatnije su to zapravo početna udubljenja na površini u kojima je zaostalo organsko otapalo, etanol ili pentan, kojim su ispirani uzorci nakon jetkanja.



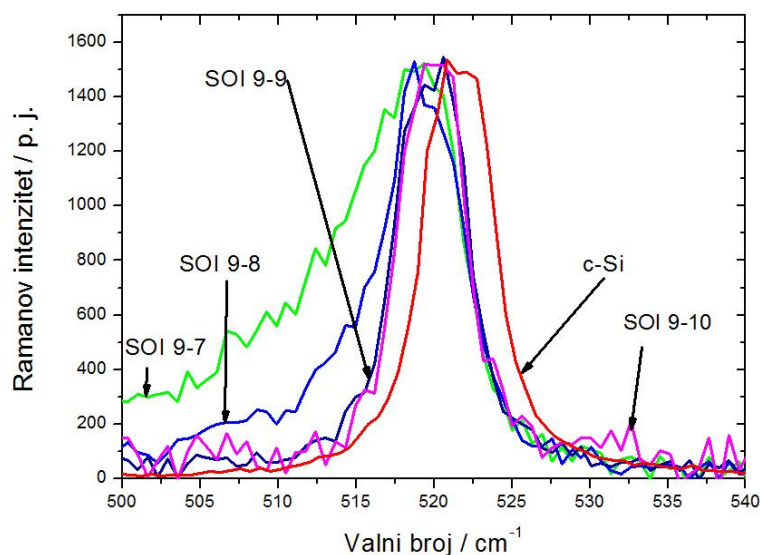
Slika 5.4.15. SEM slike uzorka SOI9 a) kuglice kod povećanja 2000 puta, b) površina podloge kod povećanja 3000 puta i c) 7500 puta.

Na samom rubu uzorka ponovno je nastao kanal koja ide cijelim opsegom. Dno kanala je porozno, kako se vidi na slikama 5.4.15.b i c, ponovno s karakterističnom paučinastom strukturom. Ramanovi spektri snimljeni su na različitim mjestima od kanala prema središtu uzorka kako je prikazano na slici 5.4.16.



Slika 5.4.16. Fotografije položaja s kojih su snimljeni Ramanovi spektri oznake a) SOI9-7, b) SOI9-8, c) SOI9-9, d) SOI9-10.

Ramanov spektar snimljen u kanalu (SOI9-10) ne razlikuje se značajno od spektra c-Si. Maksimum je vrlo malo pomaknut, a spektar je simetričan. EDS spektri su pokazali da je sastav kanala 96% Si i 4% C, dakle vrlo malo zaostalog ugljika ili od ispiranja ili iz zraka.



Slika 5.4.17. Ramanovi spektri uzorka SOI9 snimljeni na različitim mjestima uspoređeni sa spektrom c-Si. Spektri su normirani na intenzitet c-Si.

Kako se ide bliže centru to se maksimumi pomiču prema sve kraćim valnim brojevima i postaju asimetrični što bi upućivalo na efekte kvantnog zatočenja u nanometarskim strukturama. „Fitanjem“ spektara po modelu kvantnog zatočenja kako je opisano u poglavlju 5.1 dobiveni su dijametri nanostrukture dani u tablici 5.4.3.

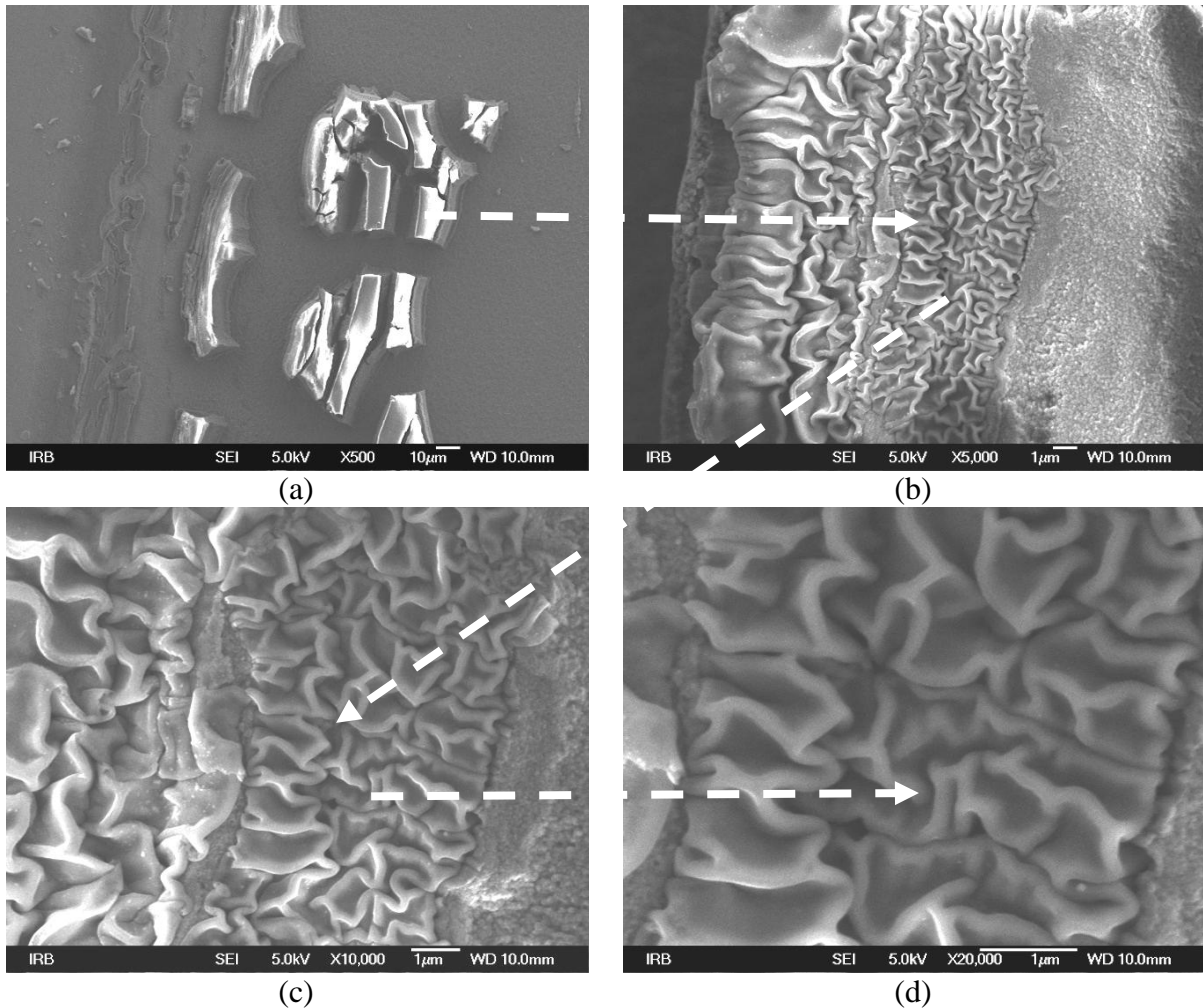
Tablica 5.4.3. Širine raspodjele i dijametri nanostrukture dobiveni „fitanjem“ po modelu kvantnog zatočenja

Položaj na uzorku	$\sigma$	$d_0$ / nm
SOI9-7	0,68	7,21
SOI9-8	0,45	6,81
SOI9-9	0,18	6,36
SOI9-10	0,15	6,27

Ramanovi spektri „fitani“ modelom kvantnog zatočenja pokazali su da se najmanje strukture nalaze upravo u kanalu (SOI9-10) gdje je porozna struktura opažena i elektronskim

mikroskopom. Proširenje i pomak spektara na drugim mjestima uzduž ruba uzrokovano je dodatnim naprežanjem koje postoji na tim mjestima.

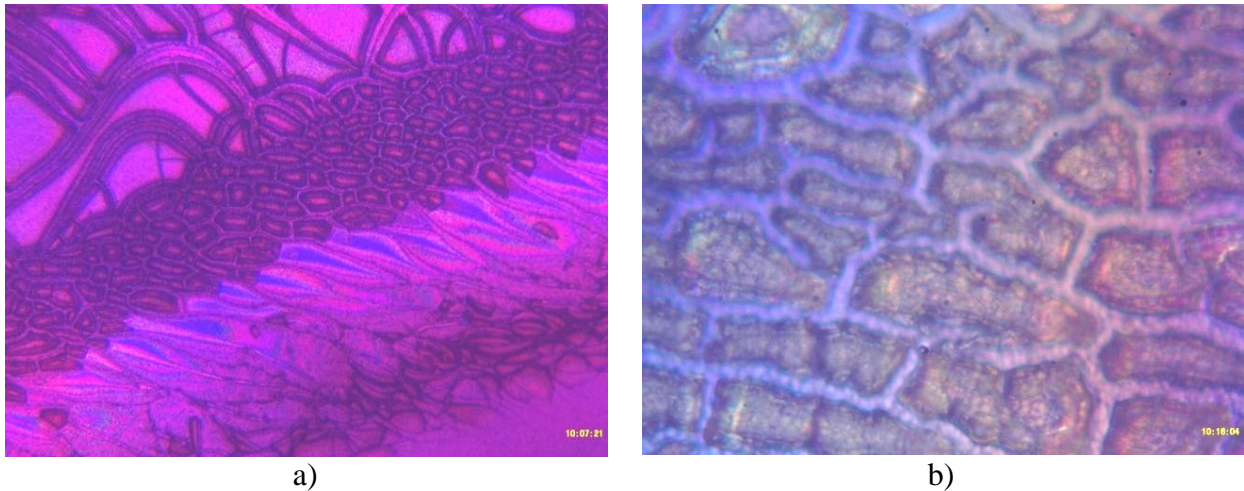
Uzorak SOI15 napravljen je pod istim uvjetima kao i prethodni uzorak samo je struja bila skoro deset puta jača ( $15 \text{ mA/cm}^2$ ). Sada se ponovno opaža pucanje uzorka po rubovima i nastajanje otoka.



Slika 5.4.18. SEM slike uzorka SOI15 a) otoci uz rub kod povećanja 500 puta, b) površina otoka kod povećanja 5000 puta, c) 10000 puta i d) 20000 puta.

Slike 5.4.18.b, c i d pokazuju na otocima neobičnu valovitu strukturu za koju je EDS-om nađeno da se sastoji od 13% C, 52% O i 35% Si. Očito su ove strukture sastavljene od silicijevog dioksida koji je onda i uzrok opažene snažne fotoluminiscencije na otocima.

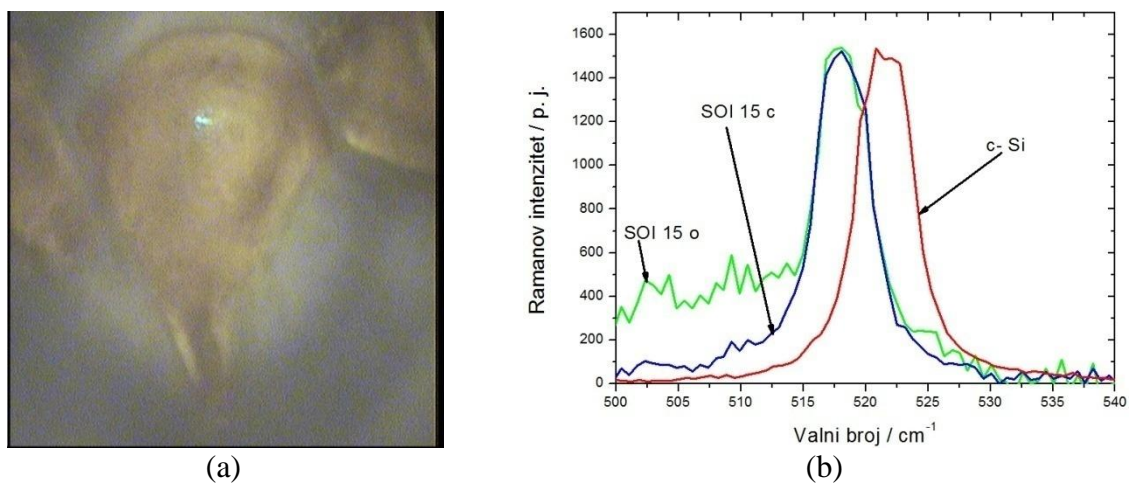




Slika 5.4.19. Fotografije uzorka SOI15 snimljene optičkim mikroskopom s plavim filtrom, a) povećanje 100 puta, b) povećanje 500 puta.

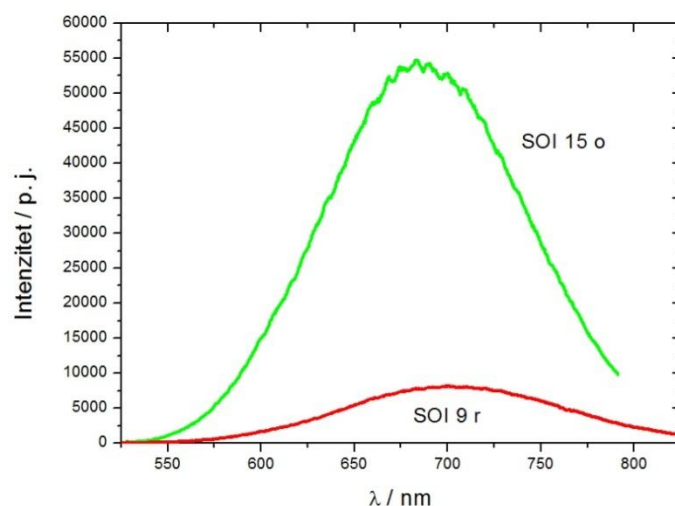
Fotografije 5.4.19. snimljene optičkim mikroskopom s plavim svjetlom (bijelo svjetlo s plavim filtrom) pokazuju neobične strukture na rubu uzorka te otoke koji luminisciraju.

Ramanovi spektri (slika 5.4.20 ) snimljeni s otoka i iz centra uzorka pokazuju pomak vrha prema kraćim valnim brojevima, ali ne pokazuju asimetriju.



Slika 5.4.20. a) Slika otoka s kojeg je snimljen Ramanov spektar uzorka SOI15 i b) Ramanovi spektri uzorka snimljeni s otoka (o) i iz centra (c) uspoređen sa spektrom c-Si. Spektri su normirani na intenzitet c-Si.

Pomak vrha Ramanovog spektra vjerojatno je uzrokovan naprezanjem pa ih stoga nismo „fitali“ modelom kvantnog zatočenja. Spektar snimljen s otoka podignut je na lijevom kraju što bi moglo upućivati na postojanje široke amorfne vrpce na oko  $480\text{ cm}^{-1}$ .



Slika 5.4.21. Fotoluminiscentni spektri uzoraka jetkanih 10 minuta

Fotoluminiscentni spektri snimljeni s otoka uzorka SOI15 pokazali su vrlo jak intenzitet luminiscencije. Uzorak jetkan slabijom strujom (SOI9) pokazuje slabiju fotoluminiscenciju. U tablici 5.4.4 dani su položaji maksimuma fotoluminiscencije i intenziteti.

Tablica 5.4.4. Položaji maksimuma fotoluminiscencije i intenziteti spektara

Uzorak	$\lambda$ / nm	I/ p. j.
SOI15	682,5	54500
SOI9	699,9	8000

Izmjereni intenziteti fotoluminiscencije kod uzoraka silicija na izolatoru znatno su veći u odnosu na sve druge uzorke predstavljene u ovom radu, za faktor 100 i više puta. Jedini uzorak iz drugih serija koji pokazuju dobru fotoluminiscenciju je M5 koji je isto imao „izolatorski“ sloj odozdo, a i sniman je makro Ramanom pa nije dobar za usporedbu. Može se zaključiti da izolatorski sloj promovira fotoluminiscenciju u jetkanim uzorcima.

## 6. ZAKLJUČAK

Nanostrukturni porozni silicij predstavlja novi materijal s posebnim strukturnim, električnim i optičkim svojstvima na osnovu kojih se razvijaju moderni proizvodi visoke tehnologije: biološko/kemijski senzori, nosači za lijekove, termoelektrici, itd. Cilj istraživanja u okviru ove disertacije je utvrditi strukturna, optička i kemijska svojstva nove vrste poroznog silicija izrađenog na pločicama silicija s različito dopiranim epitaksijalnim slojem kao i na pločicama silicija na izolatoru.

U teorijskom dijelu disertacije opisana su strukturna i optička svojstva silicija. Objašnjena je elektronska struktura i mehanizmi koji utječu na optička svojstva kristalnog silicija. Opisani su načini apsorpcije i emisije fotona te načini kako poboljšati emisiju fotona, odnosno fotoluminiscenciju, kod silicija koji ima indirektni energetski procjep. Prikazan je i povijesni pregled otkrića i dosadašnjih istraživanja na poroznom siliciju. Opisana su i kemijska i fizikalna svojstva poroznog silicija te eksperimentalne metode istraživanja. Predočen je način formiranja poroznog silicija te su ukratko opisani najvažniji modeli koji povezuju utjecaj različitih parametara na mehanizme formiranja i širenja pora ta na konačnu morfologiju. Od fizikalnih svojstava poseban naglasak je dan na pregled istraživanja fotoluminiscencije. Opisani su mehanizmi koji utječu na njenu efikasnost te su dani modeli koji objašnjavaju njenu pojavu. Naročita pažnja posvećena je modelu kvantnog zatočenja koji je i najprihvaćeniji model za objašnjenje nastanka fotoluminiscencije.

U okviru eksperimentalnog dijela izrađene su dvije komore za jetkanje poroznog silicija te je napravljen eksperimentalni postav koji omogućava jetkanje pločica različitih dimenzija s istosmjernom i izmjeničnom strujom, tj. razvijana je metoda dobivanja poroznog silicija na pločicama epitaksijalnog silicija različitih debljina epitaksijalnog sloja, pločicama polikristalnog silicija i pločicama silicija na izolatoru. Variranjem koncentracije etanolne otopine fluorovodične kiseline, gustoće struje jetkanja i vremena jetkanja dobile su se porozne strukture različitih morfologija i različitih optičkih svojstava.

Opisani su eksperimentalni uređaji za istraživanje strukturnih i kemijskih svojstava. Strukturna svojstva istraživana su Ramanovom spektroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Opisane su i metode analize Ramanovih spektara, npr. izračun dimenzije silicijevih nanostrukture te su dobiveni rezultati analizirani u okviru nekoliko različitih modela. Kemijska svojstva su istraživana infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR). Opisani su infracrveni spektri i dane asignacije

pojedinih vibracijskih vrpca. Fotoluminiscencija je istraživana uz upotrebu laserskih pobuda u vidljivom i infracrvenom području.

Istraženo je nekoliko načina dobivanja poroznog silicija: a) jetkanje monokristalnog silicija n-tipa u području jakih struja; b) jetkanje epitaksijalnog sloja silicija n-tipa debljina 5 i 20  $\mu\text{m}$ ; c) jetkanje silicijskog supstrata n-tipa debljine 280  $\mu\text{m}$  na epitaksijalnom sloju silicija; d) jetkanje monokristalnog silicija p-tipa na izolatoru debljina 40 i 460  $\mu\text{m}$ .

U prvom slučaju monokristalni silicij n-tipa jetkan je pod utjecajem svjetla s jakim strujama koje su bile iznad kritične struje poliranja. Iako Ramanova spektroskopija ovih uzoraka potvrđuje formiranje nanometarskih struktura, opažena fotoluminiscencija je malog intenziteta što ukazuje da se u strukturi generiraju i neki drugi centri koji mogu uzrokovati neradijativnu rekombinaciju pobuđenih elektrona. Opaženi fraktalni oblik površine i očekivana velika vrijednost razvijene površine po jedinici volumena ovakvih sistema može biti interesantna za primjene u biomedicini gdje se porozni silicij koristi kao inertni nosač aktivne ljekovite supstance.

Interesantni rezultati su dobiveni kod jetkanje epitaksijalnog sloja n-tipa različitih debljina od 5 i 20 mikrometara na monokristalu silicija. Na površini ovakvih slojeva procesom jetkanja formiraju se veće šupljine dislokacijskog tipa koje vrše ulogu ulaznih kanal za  $\text{F}^-$  ione u sloj. Tako ispod još uvijek glatke površine formira se razgranata mreža isprepletenih mikrometarskih kanala. Kod produženih vremena jetkanja dolazi do potpunog odvajanja epitaksijalnog sloja te se tako dobivaju dvije dramatično različite porozne strukture – tanki epitaksijalni sloj s mikronskim porama (makroporozni silicij) i izjetkani crni sloj podloge s nanometarskim porama (mezoporozni silicij) s vrlo slabom reflektivnošću (tzv. black silicon). Mijenjanjem parametara jetkanja regulirala se veličina pora, a s time i njihova fizikalna i kemijska svojstva. Ovaj postupak je ujedno i nova metoda za izradu samostojećeg sloja makroporoznog silicija koji će može koristiti u budućim istraživanjima vezanim za razvoj biosenzora i termoelektričnih uređaja.

Kod jetkanja supstrata n-tipa debljine 280  $\mu\text{m}$  na epitaksijalnom sloju silicija dobivaju se slojevi poroznog silicija s nano porama čije dimenzije se kontroliraju koncentracijom HF kiseline. Kod najmanjih koncentracija kiseline dobivaju se pore najvećih dimenzija (oko četrdesetak nanometara) s najmanjom dimenzijom silicijskih struktura između njih i najjačim efektima fononskog zatočenja. Ovakvi filmovi pokazuju i intenzivnu fotoluminiscenciju koja se na osnovu dobivenih rezultata interpretira s dva moguća mehanizma: radijativnom rekombinacijom slobodnih nosilaca na unutrašnjosti šupljina (defekti tipa  $\text{Si}=\text{O}$  dvostruka

veza, itd), odnosno s rekombinacijama elektrona i šupljina, eksitona unutar mreže silicija između pora.

Najveća pažnja je posvećena jetkanju monokristalnog silicija p-tipa na izolatoru što predstavlja i znanstveni i tehnološki izazov zbog prirode samih proces jetkanja kao i zbog moguće primjene takovog silicija u razvoju novih senzora gdje se procesi interakcije detektiranih molekula odvijaju u tankom filmu, a signal koji se kontrolira električnim putem odnosi se samo na porozni sloj, odnosno postojanjem oksidnog sloja između aktivnog sloja i podloge odstranjen je doprinos u signalu koji dolazi od podloge. Kod jetkanja istosmjernom strujom nastaju duboke pore većih dimenzija čija dimenzija, izgleda, najviše ovisi o struji jetkanja. Kod jetkanja izmjeničnom strujom nastaju vlaknaste strukture i otoci koji pokazuju jaku fotoluminiscenciju. Stajanjem na zraku ove strukture jako oksidiraju što dodatno ukazuje na njihovu nanometarsku poroznost. Izmjereni intenzitet fotoluminiscencije kod uzoraka silicija na izolatoru izuzetno je visok, te je u odnosu na sve uzorke predstavljene u okviru ove disertacije intenzivniji za faktor 100 i više puta.

Na temelju istraženih svojstava različitih tipova proizvedenog poroznog silicija u budućim istraživanjima odredila bi se optimalna svojstva za razvoj biosenzora, termoelektričnih uređaja i podloga za površinski pojačano Ramanovo raspršenje (tzv. SERS).

## 7. POPIS LITERATURE

- [1] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, 57 (1990) 1046-1048.
- [2] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, *J. Appl. Phys.*, 82 (1997) 909-965.
- [3] S. Godefroo, M. Hayne, M. Jivanescu, A. Stesmans, M. Zacharias, O.I. Lebedev, G.V.Tendeloo, V.V. Moshchalkov, *Nature Nanotechnology*, 3 (2008) 174-178.
- [4] M.J. Sailor, J.R. Link, *Chem. Commun.*, 11 (2005) 1375-1383.
- [5] G.K. Celler, S. Cristoloveanu, *J. Appl. Phys.*, 93 (2003) 4955-4978.
- [6] A. Wellner, R.E. Palmer, J.G. Zheng, C.J. Kiely, K.W. Kolasinski, *J. Appl. Phys.*, 91 (2002) 3294-3298.
- [7] A. Givant, J. Shappir, A. Sa'ar, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 182 (2000) 419-424.
- [8] M.B.H. Breese, S. Azimi, Y.S. Ow, D. Mangaiyarkarasi, T.K. Chan, S. Jiao, Z.Y. Dang, D.J. Blackwood, *Electrochem. Solid St.*, 13 (2010) H271-H273.
- [9] B. Anyamesem-Mensah, u: Master Thesis, Texas State University-San Marcos, San Marcos, Tx, 2007.
- [10] X.G. Zhang, *Electrochemistry of silicon and its oxide*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001.
- [11] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer, Heidelberg, 2010.
- [12] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.
- [13] S. González, u: Master Thesis, Arizona State University, 2001.
- [14] [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Band\\_structure\\_Si\\_schematic.svg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Band_structure_Si_schematic.svg), 2008.
- [15] S. Ossicini, L. Pavesi, F. Priolo, *Light Emitting Silicon for Microphotonics*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003.
- [16] Silicon, u: <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/mechanic.html>.
- [17] J.S. Reparaz, u: Doctoral Thesis, Universidad Autonoma de Barcelona, Barcelona, 2008.
- [18] A.K. Arora, M. Rajalakshmi, T.R. Ravindran, *Phonon Confinement in nanostructured Materials*, u: H.S. Nalwa (Ed.) *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, American Scientific Publishers, 2004, pp. 499-512.
- [19] A. Li, in: A.N. Witt, G.C. Clayton, B.T. Draine. (Eds.) "Astrophysics of Dust" Symposium, Astronomical Society of the Pacific, East Park, Colorado, 2003, pp. 417.
- [20] R.A. Smith, *Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, 1978.
- [21] L. Pavesi, *Advances in Optical Technologies*, 2008 (2008) 1-12.
- [22] S. Rusponi, K. Kern, u: <http://lns.epfl.ch/lectures/nanoscience/lecturenotes/Nanoscience-I-MBE.pdf>, Lausanne.

- [23] C. Delerue, G. Allan, A.M. Lannoo, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 11024-11036.
- [24] A. Zunger, L.-W. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 102 (1996).
- [25] G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huisken, B. Kohn, V. Paillard, *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 15942-15951.
- [26] A.D. Yoffe, *Adv Phys*, 50 (2001) 1-208.
- [27] S.M. Weiss, u: PhD Thesis, University of Rochester, Rochester, NY, 2005.
- [28] H.A. Lopez, u: PhD Thesis, University of Rochester, Rochester, NY, 2001.
- [29] A. Uhler, *Bell System Tech. J.*, 35 (1956) 333-347.
- [30] D.R. Turner, *J. Electrochem. Soc.*, 107 (1960) 810-816.
- [31] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama, Y. Igarashi, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975).
- [32] G. Bomchil, A. Halimaoui, R. Herino, *Microelectron Eng*, 8 (1988) 293-310.
- [33] M.J.J. Theunissen, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 351-360.
- [34] M.I.J. Beale, N.G. Chew, M.J. Uren, A.G. Cullis, D. Benjamin, *Appl. Phys. Lett.*, 46 (1985) 86-88.
- [35] T. Unagami, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 476-483.
- [36] V.P. Parkhutik, L.K. Glinenko, V.A. Labunov, *Surf Technol*, 20 (1983) 265-277.
- [37] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis, *J. Cryst. Growth*, 73 (1985) 622-636.
- [38] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 17 (1984) 6535-6552.
- [39] L.T. Canham, *Properties of Porous Silicon*, INSPEC, London, 1997.
- [40] L. Canham, *Intervju*, [http://archive.sciencewatch.com/interviews/leigh\\_canham1.htm](http://archive.sciencewatch.com/interviews/leigh_canham1.htm), 1993.
- [41] V. Parkhutik, *J. Porous Mat*, 7 (2000) 363-366.
- [42] [http://sailorgroup.ucsd.edu/research/porous\\_Si\\_intro.html](http://sailorgroup.ucsd.edu/research/porous_Si_intro.html), u: Sailor Research Group: Porous Silicon.
- [43] Z. Gaburro, N. Dalosso, L. Pavesi, *Porous Silicon*, u: F. Bassani, J. Liedl, P. Wyder (Eds.) *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, Elsevier Ltd, 2005, pp. 391-401.
- [44] O. Tobail, u: PhD Thesis, Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart, Stuttgart, 2008.
- [45] A.W. Bott, *Current Separations*, 17 (1998) 87-91.
- [46] A. Valance, *Phys. Rev. B*, 55 (1997) 9706-9715.
- [47] I. Ronga, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 1403-1407.

- [48] H. Gerischer, *Surf. Sci.*, 18 (1969) 97-122.
- [49] V. Lehman, *Electrochemistry of Silicon*, Wiley – VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
- [50] F. Ronkel, J.W. Schultze, *J. Porous Mat.*, 7 (2000) 11-16.
- [51] R.L. Smith, S.D. Collins, *J. Appl. Phys.*, 71 (1992) R1-R22.
- [52] V. Parkhutik, *Solid State Electron*, 43 (1999) 1121-1141.
- [53] V. Lehman, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, 58 (1991) 856-858.
- [54] V. Lehmann, *Thin Solid Films*, 255 (1995) 1-4.
- [55] V. Lehmann, R. Stengl, A. Luigart, *Mat. Sci. Eng. B*, B9-70 (2000) 11-22.
- [56] S. Ojanen, u: Master's Thesis, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta 2008.
- [57] V. Lehmann, B. Jobst, T. Muschik, A. Kux, V. Petrova-Koch, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (1993) 2095-2099.
- [58] J. Carstensen, M. Christophersen, G. Hasse, H. Föll, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 182 (2000) 63-69.
- [59] H. Föll, J. Carstensen, M. Christophersen, G. Hasse, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 182 (2000) 7-16.
- [60] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse, *Mater. Sci. Eng. R*, 39 (2002) 93-141.
- [61] C. Vinegoni, M. Cazzanelli, L. Pavesi, *Porous silicon microcavities*, u: H.S. Nalwa (Ed.) *Silicon based materials and devices volume 2: Properties and devices*, Academic press HSTC, USA, 2001, pp. 123-192.
- [62] Y. Kang, J. Jorne, *Appl. Phys. Lett.*, 62 (1993) 2224-2226.
- [63] V. Lehmann, U. Grüning, *Thin Solid Films*, 297 (1997) 13-17.
- [64] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.*, 38 (2000) 1-126.
- [65] A.E. Pap, u: Faculty of technology, Dpt. Electrical and information engineering, University of Oulu, Oulu, 2005.
- [66] L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pickering, J.M. Keen, *J. Appl. Phys.*, 70 (1991) 422-431.
- [67] V.P. Tolstoy, I.V. Chernyshova, V.A. Skryshevsky, *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2003.
- [68] P. Rivolo, F. Geobaldo, M. Rocchia, G. Amato, A.M. Rossi, E. Garrone, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 197 (2003) 217-221.
- [69] J.A. Glass, E.A. Wovchko, J.T. Yates, u: *Mater Res Soc Symp P*, 1994, pp. 6.
- [70] D.W. Hahn, in: <http://plaza.ufl.edu/dwhahn/Raman%20Scattering%20Theory.pdf> (Ed.), 2007.



- [71] S. Nakashima, H. Harima, Raman spectroscopy of semiconductors, u: Handbook of vibrational spectroscopy, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [72] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley, Solid State Commun., 39 (1981) 625-629.
- [73] I.H. Campbell, P.M. Fauchet, Solid State Commun., 58 (1986) 739-741.
- [74] A. Albu-Yaron, S. Bastide, J.L. Maurice, C. Levy-Clement, J. Luminescence, 57 (1993) 67-71.
- [75] R.J. Martin-Palma, L. Pascual, A. Landa, P. Herrero, J.M. Martinez-Duart, Appl. Phys. Lett., 85 (2004) 2517-2519.
- [76] R.J. Martin-Palma, L. Pascual, A.R. Landa-Canovas, P. Herrero, J.M. Martinez-Duart, Mat. Sci. Eng. C, 25 (2005) 595-598.
- [77] S.P. Duttagupta, X.L. Chen, S.A. Jenekhe, P.M. Fauchet, Solid State Commun., 101 (1997).
- [78] J. vonBehren, M. Wolkin-Vakrat, J. Jorne, P.M. Fauchet, J. Porous Mat, 7 (2000) 81-84.
- [79] A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herina, M. Ligeon, F. Mulier, Appl. Phys. Lett., 59 (1991) 304-306.
- [80] S. Ossicini, C.M. Bertoni, M. Biagini, A. Lugli, G. Roma, O. Bisi, Thin Solid Films, 297 (1997) 154 - 162.
- [81] J.M. Perez, J. Villalobos, P. McNeill, J. Prasad, R. Cheek, J. Kelber, J.P. Estrera, P.D. Stevens, R. Glosser, Appl. Phys. Lett., 61 (1992) 563 - 565.
- [82] R.P. Vasquez, R.W. Fathauer, A.K. T. George, T.L. Lin, Appl. Phys. Lett., 60 (1992) 1004-1006.
- [83] C. Tsai, K.-H. Li, D.S. Kinosky, R.-Z. Qian, T.-C. Hsu, J.T. Irby, S. K. Banerjee, A.F. Tasch, J.C. Campbell, B.K. Hance, J.M. White, Appl. Phys. Lett., 60 (1992).
- [84] S.M. Prokes, Appl. Phys. Lett., 62 (1993) 3244-3247.
- [85] Y. Zhao, Z. Lv, Z. Li, X. Liang, J. Min, L. Wang, W. Shi, Y. Liu, Solid State Electron, 54 (2010) 452-456.
- [86] M.S. Brandt, H.D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber, M. Cardona, Solid State Commun., 81 (1992) 37-312.
- [87] V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B.K. Meyer, F. Koch, V. Lehmann, Appl. Phys. Lett., 61 (1992).
- [88] M.A. Tischler, R.T. Collins, J.H. Stathis, J.C. Tsang, Appl. Phys. Lett., 60 (1992).
- [89] T. Dittrich, E.A. Konstantinova, V.Y. Timoshenko, Thin Solid Films, 255 (1995) 238-240.
- [90] C. Tsai, K.-H. Li, J. Sarathy, S. Shih, J.C. Campbell, B.K. Hance, J.M. White, Appl.

- Phys. Lett., 59 (1991) 2814-2816.
- [91] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Matsumoto, T. Futagi, H. Mimura, Phys. Rev. B, 48 (1993) 2827-2830.
- [92] Z.Y. Xu, M. Gal, M. Gross, Appl. Phys. Lett., 60 (1992) 1375-1377.
- [93] K. Goda, R. Tanaka, Y. Honda, K. Inoue, H. Ohno, Mat. Res. Soc. Symp. P., 638 (2001) F5.30.31-F35.30.36.
- [94] G. Qin, G.G. Qin, J. Appl. Phys, 82 (1997) 2572-2579.
- [95] M.B. Robinson, A.C. Dillon, S.M. George, Appl. Phys. Lett., 62 (1993) 1493-1496.
- [96] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delure, Phys. Rev. Lett., 82 (1999) 197-200.
- [97] U. Grüning, A. Yelon, Thin Solid Films, 255 (1995) 135-138.
- [98] L.T. Canham, A.G. Cullis, C. Pickering, O.D. Dosser, T.I. Cox, T.P. Lynch, Nature, 368 (1994) 133-135.
- [99] C.H. Chen, Y.F. Chen, Solid State Commun., 111 (1999) 681-685.
- [100] H. Föll, Appl. Phys. A, 53 (1991) 8-19.
- [101] D. Ristić, u: Doktorski rad, Prorodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2010.
- [102] E. Nossarzewska-Orlowska, A. Brzozowski, Acta Physica Polonica A, 84 (1993).
- [103] X.Q. Bao, J.W. Jiao, Y.L. Wang, K.W. Na, H. Choi, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) D175-D181.
- [104] M. Christophersen, J. Carstensen, H. Föll, Phys. Stat. Sol. (a), 182 (2000) 45-50.
- [105] A.K. Arora, M. Rajalakshmi, T.R. Ravindran, V. Sivasubramanian, J. Raman Spectrosc., 38 (2007) 604-617.
- [106] D. Ristić, M. Ivanda, K. Furić, J Mol. Struct., 924-926 (2009) 291-293.
- [107] V. Paillard, P. Puech, M.A. Laguna, R. Carles, B. Kohn, F. Huisken, J. Appl. Phys., 86 (1999) 1921-1924.
- [108] J.D. Webb, D.J. Dunlavy, T.Ciszek, R.K. Ahrenkiel, M.W. Wanlass, R. Noufi, S.M. Vernon, Appl. Spec., 47 (1993) 1814-1819.
- [109] A. Perez-Rodriguez, A. Cornet, J.R. Morante, J. Jimenez, P.L.F. Hemment, K.P. Homewood, J. Appl. Phys, 70 (1991) 1678-1683.
- [110] S.-F.-. Chuang, S.D. Collins, R.L. Smith, Appl. Phys. Lett., 55 (1989) 675-677.
- [111] D.J. Lockwood, Solid State Commun., 92 (1994) 101-112.
- [112] C. Ossadnik, S. Veprek, I. Gregora, Thin Solid Films, 337 (1999) 148-151.
- [113] P.M. Fauchet, J. Luminescence, 70 (1996) 294-309.

- [114] Y.H. Ogata, T. Tsuboi, T. Sakka, S. Naito, *J. Porous Materials*, 7 (2000) 63-66.
- [115] I. Gregora, B. Champagnon, A. Halimaoui, *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 3034-3039.
- [116] S. Manotas, F. Agulló-Rueda, J.D. Moreno, F. Ben-Hander, J.M. Martínez-Duart, *Thin Solid Films*, 401 (2001) 306-309.
- [117] S. Manotas, F. Agulló-Rueda, J.D. Moreno, F. Ben-Hander, R. Guerrero-Lemus, J.M. Martínez-Duart, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 182 (2000) 245–248.
- [118] Y.M. Huang, F.-F. Zhou, B.-G. Zhai, *Proc. SPIE*, 7375 (2009).
- [119] L. Santinacci, T. Djenizian, *C. R. Chimie*, 11 (2008) 964-983.
- [120] P.C. Searson, J.M. Macaulay, F.M. Ross, *J. Appl. Phys.*, 72 (1992) 253-258.
- [121] D. Gräf, M. Grundner, R. Schulz, L. Mühlhoff, *J. Appl. Phys.*, 68 (1990) 5155-5161.
- [122] A. Roy, K. Jayaram, A.K. Sood, *Solid State Commun.*, 89 (1994) 229-233.
- [123] R. Tsu, H. Shen, M. Dutta, *Appl. Phys. Lett.*, 60 (1992) 112-114.
- [124] A.K. Sood, K. Jayaram, D. Victor, S. Muthu, *J. Appl. Phys.*, 72 (1992) 4963-4965.
- [125] Z. Ma, X. Liao, G. Kong, J. Chu, *Sci. China Ser. A*, 43 (2000).
- [126] J. Zi, H. Büscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang, X. Xie, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 200-202.
- [127] S.E. Foss, u: *Doctoral Thesis, University of Oslo, Oslo, 2005.*

## 8. ŽIVOTOPIS I POPIS RADOVA

Maja Balarin rođena je u Splitu 1. svibnja 1959. godine gdje je završila osnovnu školu i Klasičnu gimnaziju. Godine 1977. upisala je nastavni smjer fizike na Fizičkom odsjeku PMF-a Sveučilišta u Zagrebu i 1984. godine stekla diplomu Profesora fizike. Od 1985. godine zaposlena je na Zavodu za fiziku i biofiziku Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, prvo kao stručni suradnik, a od 2003. godine kao asistent. Od 1996. do 1998. godine pohađala je poslijediplomski studij biomedicinskog inženjerstva na University of Northern California, Petaluma, CA te radila u "Biomedical Engineering Department, Kaiser Permanente, Berkeley, CA". Magistrirala je s temom „Technique for Retina Imaging and Measurements Using Looping Interferometer“ pod mentorstvom S. Jutamulie, PhD. Godine 1999. Senat Sveučilišta u Zagrebu priznao je potpunu istovjetnost diplome s domaćom diplomom o završenom znanstvenom poslijediplomskom studiju iz prirodnih znanosti te akademski stupanj magistra prirodnih znanosti.

Znanstvena istraživanja usmjerena su na vibracijsku spektroskopiju, a prije svega pripremu poroznog silicija te njegovu karakterizaciju uporabom Ramanove spektroskopije, FTIR i FT Raman spektroskopije i pretražne elektronske mikroskopije. Suraduje i na istraživanjima strukture i funkcije bioloških makromolekula FTIR i FT Raman spektroskopijom. Suradivala je na dva završena znanstvena projekta Ministarstva znanosti obrazovanja i športa i jednom sada aktivnom. Suradivala je i na tri e-projekta. Nagrađena je posebnim priznanjem na 4. međunarodnoj izložbi inovacija, novih ideja, proizvoda i tehnologija ARCA 2006. godine za rad ; Changes Induced by Heat Shock in *in vitro* Culture of Gastrulating Mamalian Embryo-Application of FTIR and Raman Spectroscopy.

Sudjeluje u izvođenju nastave iz fizike za studente I. i IV. godine medicine na hrvatskom i engleskom jeziku te za studente I. godine stomatologije.

Objavila je 18 znanstvenih radova od kojih je 10 u CC časopisima. Sudjelovala je na 10 konferencija i kao autor ili koautor objavila 25 sažetaka u zbornicima konferencija i dva nastavna teksta.

### CC časopisi:

1. **Balarin M.**, Gamulin O., Ivanda M., Kosović M., Ristić D., Ristić M., Musić S., Furić K., Krilov D., *Optical properties of porous silicon on an insulator layer*, Journal of Molecular Structure **993** (2011), 1-3, 208-213.

2. Gamulin O., Ivanda M., Mitsa V., **Balarin M.**, Kosović M., *Monitoring structural phase transition of  $(Ge_2S_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$  chalcogenide glass with Raman spectroscopy*, Journal of Molecular Structure **993** (2011), 1-3, 264-268.
3. Krilov D., Kosović M., **Balarin M.**, Gamulin O., Brnjas-Kraljević J., *Interaction of high density lipoprotein with nicotine – an IR and Raman study*, Croatica Chemica Acta **83** (2010), 4, 387-393.
4. **Balarin M.**, Gamulin O., Ivanda M., Kosović M., Ristić D., Ristić M., Musić S., Furić K., Krilov D., Brnjas-Kraljević J., *Structural, optical and electrical characterization of porous silicon prepared on thin silicon epitaxial layer*, Journal of Molecular Structure **924-926** (2009), 285-290.
5. Krilov D., **Balarin M.**, Kosović M., Gamulin O., Brnjas-Kraljević J., *FTIR spectroscopy of lipoproteins – A comparative study*, Spectrochimica Acta Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy **73** (2009), 4, 701-706.
6. Krilov D., **Balarin M.**, Kosović M., Brnjas-Kraljević J., *Location of PRODAN in lipid layer of HDL particle: a Raman study*, European Biophysics Journal **37** (2008), 7, 1105-1110.
7. **Balarin M.**, Gamulin O., Ivanda M., Đerek V., Čelan O., Musić S., Ristić M., Furić K., *Structure and Optical Properties of Porous Silicon Prepared on Thin Epitaxial Silicon Layer on Silicon Substrates*, Journal of Molecular Structure **834** (2007), 465-470.
8. Barčot O., **Balarin M.**, Gamulin O., Ježek D., Romac P., Brnjas-Kraljević J., *Investigation of spermatozoa and seminal plasma by Fourier transform infrared spectroscopy*, Applied Spectroscopy **61** (2007), 3, 309-313.
9. Ivanda M., Gebavi H., Ristić D., Furić K., Musić S., Ristić M., Žonja S., Biljanović P., Gamulin O., **Balarin M.**, Montagna M., Ferarri M., Righini G. C., *Silicon nanocrystals by thermal annealing of Si-rich silicon oxide prepared by the LPCVD method*, Journal of Molecular Structure **834** (2007), 461-464.
10. Gamulin O., Ivanda M., Mitsa V., Pašić S., **Balarin M.**, *Spectroscopy studies of structural phase transitions of chalcogenide glass thin films  $(Ge_2S_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$  at coordination number 2.67*, Solid State Communications **135** (2005), 753 – 758.

#### **Ostali časopisi:**

1. Ivanda M., **Balarin M.**, Gamulin O., Ristić D., Musić S., Ristić M., Kosović M., Furić K., *Raman scattering on porous silicon*, Proceedings of MIPRO (2009), 58-61.

2. **Balarin M.**, Gamulin O., Ivanda M., Ristić M., Musić S., Furić K., *Porous Silicon Prepared on a Thin Epitaxial Silicon Layer: Structure and Optical properties*, Proceedings of MIPRO (2007), 31-35.
3. Gebavi H., Ivanda M., Hršak D., Ristić D., Furić K., Musić S., Ristić M., Žonja S., Biljanović P., Gamulin O., **Balarin M.**, Montagna M., Ferarri M., Righini G.C., *The preparation of thin silica layers by wet thermal oxidation*, Proceedings of VIIth International Conference Preparation Of Ceramic Materials (2007), 105-107
4. Ivanda M., Gebavi H., Ristić D., Furić K., Musić S., Ristić M., Žonja S., Biljanović P., Gamulin O., **Balarin M.**, Montagna M., Ferarri M., Righini G.C., *Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Different Silicon Nanostructures*, Proceedings of MIPRO (2006), 27-32.
5. Bulić-Jakuš F., Katušić A., **Balarin M.**, Vlahović M., Gamulin O., Jurić-Lekić G., Brnjas-Kraljević J., *Changes induced by heat shock in in vitro culture of gastrulating mammalian embryo- application of FTIR and RAMAN spectroscopy*, ALTEX. Alternativen zu Tierexperimenten **22** (2005), 298.
6. Brnjas – Kraljević J., **Balarin M.**, Dolanski – Babić S., *Principles of Magnetic Resonance Imaging*, Medicinski Vjesnik **31** (1999), 27-32.
7. **Balarin M.**, Jutamulia S., *Ocular Imaging and Measurements using Looping Interferometer*, Proceedings of the 8th International IMEKO Conference on Measurement in Clinical Medicine, (1998), 2-46 - 2-48.
8. **Balarin M.**, Jutamulia S., *Optical Coherence Tomography Using an Interferometer with Temporal Output*, Proceedings of SPIE **3246** (1998), 54-60.

#### **Nastavni tekstovi:**

1. Vježbe iz fizike, Urednici: **M. Balarin**, D. Broz, Zagreb 1999.
2. Physics Laboratory Manual, Urednici: **M. Balarin**, J. Brnjas-Kraljević, O. Gamulin, Zagreb 2004.