

Depozicija i karakterizacija nanokristalnog silicija

Ristić, Davor

Doctoral thesis / Disertacija

2010

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:217:605690>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-09**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Davor Ristić

Depozicija i karakterizacija nanokristalnog silicija

Doktorska disertacija
predložena Fizičkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
doktora prirodnih znanosti (fizika)

Zagreb 2010.

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Doktorska disertacija

Fizički odsjek

Depozicija i karakterizacija nanokristalnog silicija

Davor Ristić

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

Sažetak

Deponirani su tanki filmovi silicija, silicijevog dioksida i silicijem bogatog oksida (SiO_x) metodom LPVCD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*). Depozicije su se odvijale pod različitim uvjetima u okviru kojih se varirao sastav i parcijalni tlak radnih plinova i temperatura depozicije. Termičkim oporavkom SiO_x slojeva na temperaturama od 800 do 1200 °C dobile su se različite nanočestice silicija. Navedene nanočestice karakterizirane su pomoću Ramanove, infracrvene i apsorpcijske spektroskopije i pretražne elektronske mikroskopije. Razvijen je i teorijski model za Ramanovo raspršenje na optičkim i akustičkim vibracijama nanočestičnog silicija.

(105 stranice, 50 slika, 11 tablica, 46 literaturnih navoda, jezik izvornika hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj knjižnici za fiziku, PMF – Fizički odsjek, Bijenička cesta 32, 10000 Zagreb

Ključne riječi: amorfni silicij / nanočestice / Ramanova spektroskopija / silicij / silicijem bogati oksid.

Mentor: Dr. sc. Mile Ivanda, znanstveni savjetnik, Institut Ruđer Bošković

Ocjenitelji : Prof.dr.sc. Miroslav Požek

Dr. sc. Mile Ivanda, znanstveni savjetnik, Institut Ruđer Bošković

Dr. sc. Nikola Radić, znanstveni savjetnik, Institut Ruđer Bošković

Prof. dr. sc. Ivo Batistić

Dr. sc. Ivan Kupčić

Rad prihvaćen: 30. ožujka 2010.

University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Physics

Doctoral Thesis

Deposition and characterization of nanocrystalline silicon

Davor Ristić

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

Abstract

Thin silicon, silicon-dioxide and silicon-rich oxide (SiO_x) films were produced using the LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) method. The depositions were made under different conditions, where the composition and the partial pressures of the reactant gasses and the deposition temperature were varied. By thermal annealing of SiO_x films under temperatures from 800 to 1200 °C nanoparticles of different sizes were formed. The nanoparticles were characterised using Raman, infrared and absorption spectroscopy and scanning electron microscopy. The theoretical model of Raman scattering on optical and acoustical vibrational modes of silicon nanoparticles was developed.

(105 pages, 50 figures, 11 tables, 46 references, original in Croatian)

Thesis deposited in The Central Library for Physics, Faculty of Science – Department of Physics, Bijenička cesta 32, 10000 Zagreb

Keywords: amorphous silicon / nanoparticles / Raman spectroscopy / silicon / silicon-rich oxide.

Supervisor: Dr. sc. Mile Ivanda, znanstveni savjetnik, Institut Ruđer Bošković

Reviewers : Prof.dr.sc. Miroslav Požek

Dr. sc. Mile Ivanda, znanstveni savjetnik, Institut Ruđer Bošković

Dr. sc. Nikola Radić, znanstveni savjetnik, Institut Ruđer Bošković

Prof. dr. sc. Ivo Batistić

Dr. sc. Ivan Kupčić

Thesis accepted: Mart 30th 2010

Sadržaj

1. Uvod

2. Eksperimentalni postav

- 2.1. LPCVD uređaj
- 2.2. Ramanova spektroskopija
- 2.3. Infracrvena spektroskopija
- 2.4. Pretražna elektronska mikroskopija i energijski disperzivna spektroskopija X-zraka
- 2.5. Mjerenje debljine metodom kosog izbruska
- 2.6. Apsorpcijska spektroskopija
- 2.7. Elipsometrija

3. Teorijski izračun Ramanovog raspršenja na nanočesticama

- 3.1. Metoda niskofrekventnih akustičkih modova
- 3.2. Prilagodba metode niskofrekventnih akustičkih modova na eksperimentalne spektre
 - 3.2.1. Germanijeve nanočestice u kvarcnoj matrici
 - 3.2.2. Nanočestice CdSeS_x u kvarcnoj matrici
 - 3.2.3. Silicijske nanočestice u kvarcnoj matrici dobivene PVD metodom
- 3.3. Metoda kvantnog zatočenja
 - 3.3.1. Primjena metode kvantnog zatočenja na eksperimentalne Ramanove spektre uzoraka nanočestičnog silicija u kvarcnoj matrici dobivenih PVD metodom

4. Rezultati

- 4.1. Depozicija amornog silicija
- 4.2. Depozicija filmova SiO_x
 - 4.2.1. Depozicija filmova korištenjem 26% SiH₄
 - 4.2.2. Depozicija filmova korištenjem 2% SiH₄

4.2.3. Depozicija filmova na temperaturi od 570 °C

4.3. Termički oporavak uzoraka

4.3.1 Uzorci deponirani na temperaturi od 570 °C

5. Zaključak

6. Literaturna vrela

7. Životpis

8. Popis radova

1. Uvod

Zadnjih godina bili smo svjedoci naglog razvoja optoelektroničke industrije. Glavni je razlog tome bio što su mogućnosti tradicionalne mikroelektronične tehnologije dosegle svoj maksimum. Minijaturizacija mikročipova dosegla je svoje krajnje granice jer bi daljnjim povećanje gustoće logičkih komponenata na mikročipovima termička disipacija na mikročipu bila prevelika. Informacijska industrija krenula je u potragu za drugim, alternativnim tehnologijama. Glavni zahtjev koji informatička industrija postavlja pred nove tehnologije jest kompatibilnost s već postojećom planarnom CMOS tehnologijom. Optoelektronička tehnologija razvila se pokušavajući ponuditi odgovore na probleme koji se danas nalaze pred informacijskom industrijom. Korištenje optičkih vlakana za propagaciju signala već je uvelike rašireno i tu je prijenos signala pomoću svjetlosti u potpunosti zadovoljio potrebe informacijske industrije. Nažalost, na pojavu prvog u potpunosti optoelektroničkog mikročipa morat ćemo još čekati. Glavna kočnica je nepostojanje dovoljno dobrog izvora svjetlosti na bazi silicija. Silicij je najrašireniji materijal u dosadašnjoj mikroelektroničkoj industriji te je tehnologija dobivanja silicija u ultračistom stanju (Chrokalwskijeva metoda) usavršena i stoga bi ekonomski najisplativije bilo da baš silicij bude nositelj optoelektroničke industrije. Nažalost, makroskopski silicij ima indirektni energetski procjep te je stoga radijativna rekombinacija parova elektron-šupljina nadjačana drugim neradijativnim procesima rekombinacije. Ključna prekretnica dogodila se 2000. godine kada je prvi puta opaženo optičko pojačanje kod nanočestičnog silicija [1]. Zbog efekata kvantnog zatočenja i zbog sučeljnih (interface) efekata nanočestični silicij pokazuje značajno različita svojstva od makroskopskog silicija. Nanočestični silicij može se dobivati na različite načine koje je moguće podijeliti na dvije podvrste: direktno dobivanje nanočestica (sol-gel metoda, porozni silicij) te dobivanje nanočestica termičkim oporavkom slojeva silicijem bogatog oksida (SiO_x). Ovaj će se rad baviti drugonavedenom metodom. Sami slojevi SiO_x mogu se dobiti na različite načine: magnetronskim rasprašivanjem [2], ionskom implantacijom [3], PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) [4], HWCVD (*Hot Wire Chemical Vapour Deposition*) metodom [5], LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapour Deposition*) [3] metodom i drugima. Magnetronsko rasprašivanje je metoda gdje se

pomoću jakog električnog i magnetskog polja postiže visok stupanj ionizacije plemenitog plina. Ioni plemenitog plina izbijaju s površine silicijskog wafera atome koji se zatim deponiraju na površinu podmetnutih substrata. Kod ionske implantacije visokoenergetski ioni silicija direktno se zabijaju u substrat i tako tvore tanki silicijski sloj. Metode kemijske depozicije iz pare (CVD) temelje se na depoziciji filmova koje tvore atomi nastali kemijskom reakcijom iz plinovitih reaktanata. PECVD metoda koristi plazmu za poboljšanje kemijske reaktivnosti plinova reaktanata. HWCVD metoda koristi vrući filament za kemijsku razgradnju plinova reaktanata, dok LPCVD metoda vrši depozicije pri niskom tlaku plinova reaktanata. Između svih CVD metoda PECVD metoda najčešće je korištena za depozicije silicijskih filmova jer se prilikom depozicije silicija PECVD metodom automatski provodi pasivizacija silicijskog sloja vodikom što poboljšava električna svojstva deponiranog filma. Međutim, LPCVD metoda, iako rjeđe korištena od PECVD metode, daje filmove visoke homogenosti površine. Homogenost površine postaje nužna prilikom depozicija multislojnih struktura. Glavna prednost CVD metoda jest to što su u potpunosti kompatibilne s planarnom CMOS tehnologijom.

Nanokristalni silicij i njegova optička svojstva već su našla niz primjena u raznim granama industrije. Nađeno je da nanočestice silicija usađene u erbijem dopirana pojačala mogu skladištiti energiju koja može poslužiti za eksitaciju erbijeve atoma [6]. Naime, dok se kod klasičnih erbijem dopiranih pojačala atomi erbija moraju pobuđivati pomoću laserske linije točno određene valne duljine (1480 nm), posredstvom nanočestičnog silicija u takvim pojačalima postaje moguće atome erbija pobuđivati pomoću bijele svjetlosti. Tanki filmovi nanočestičnog silicija također se nanose na solarne ćelije da bi poboljšali njihovu učinkovitost [7]. Silicijske nanočestice našle su svoju primjenu i u medicini kao dijagnostičko sredstvo [8] [9].

Otkriće luminiscencije na nanočestičnom siliciju potaklo je daljnja istraživanja raznih materijala na bazi silicija. Osim u nanokristalnom siliciju, intenzivna luminiscencija opažena je i u Si-SiO multislojevima [10] gdje je efekt kvantnog zatočenja prisutan u samo jednoj dimenziji. Mogućnost korištenja optičkih svojstava nanokristalnog silicija za proizvodnju optičkog lasera potakla je i razvoj planarnih mikrozonatora. Proizvedeni su planarni mikrozonatori u obliku sfera [11] i torusa [12] s vrlo viskim vrijednostima Q-faktora od kojih je potonji proizveden u potpunosti CMOS

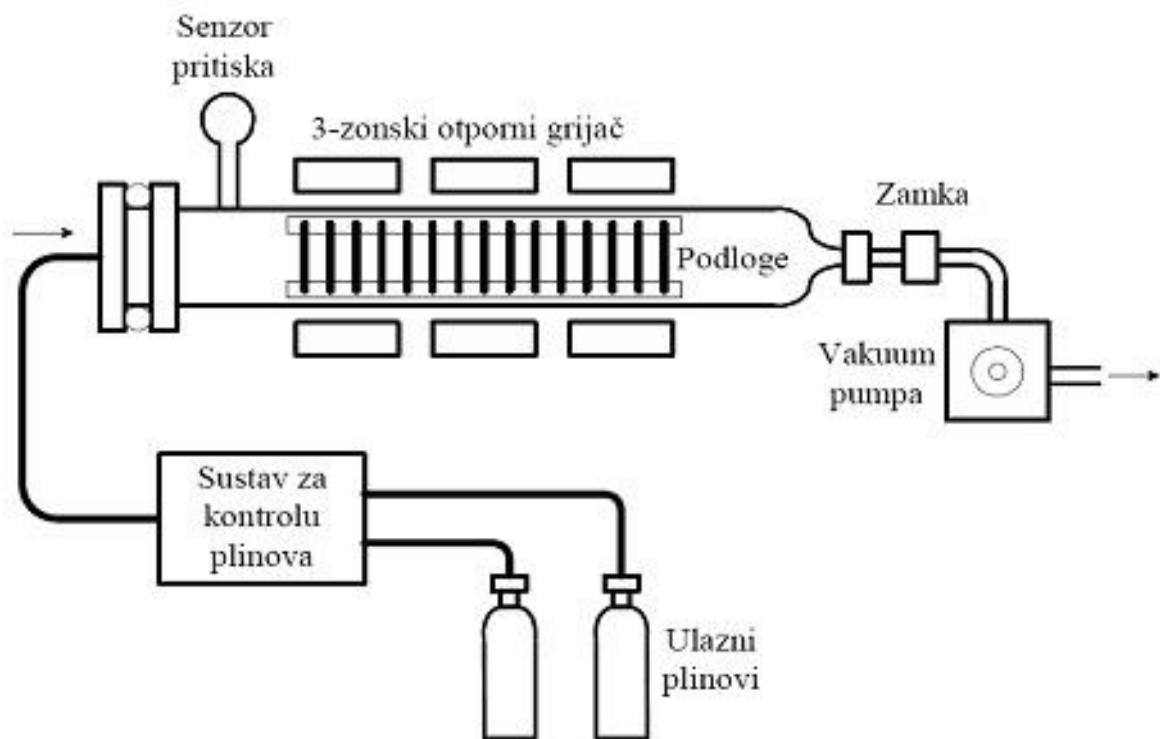
kompatibilnim metodama. Takvi planarni rezonatori već se koriste u proizvodnji erbijem dopiranih optičkih pojačala, dok bi u budućnosti mogli poslužiti i za proizvodnju nanosilicijskog lasera.

Ovaj doktorski rad organiziran je na sljedeći način. Prvo poglavlje sastoji se od kratkog uvoda. U drugom će poglavlju biti riječi o ekperimentalnom postavu odono o samom LPCVD uređaju, o depoziciji uzoraka te o metodama karakterizacije uzoraka (Ramanova spektroskopija, infracrvena spektroskopija, pretražni elektronski mikroskop, mjerenje debljine filmova brušenjem). U trećem će poglavlju biti objašnjen teorijski model Ramanovog raspršenja na nanočesticama silicija te će biti prezentirani rezultati teorijskog računa za Ramanovo raspršenje na kvadrupolnom vibracijskom modu provedenom u okviru ovog dokorskog rada. U četvrtom će poglavlju biti prezentirani rezultati eksperimenta, odnosno bit će prikazana karakterizacija deponiranih filmova. Peto poglavlje sastoji se od zaključka.

2. Eksperimentalni postav

2.1. LPCVD sistem

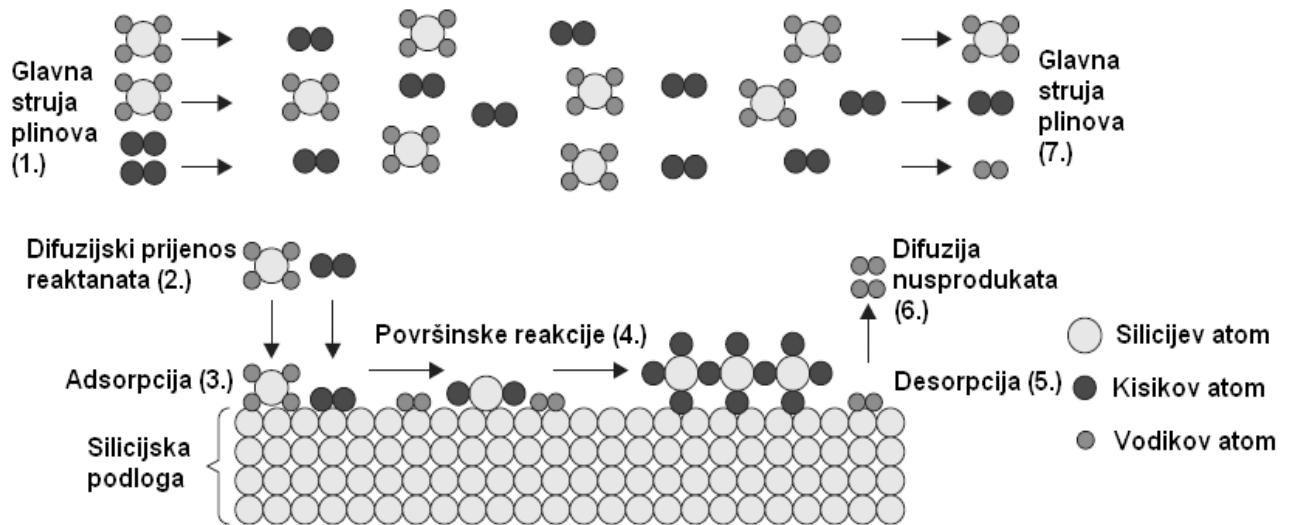
LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) je metoda deponiranja tankih filmova pod niskim tlakom kemijskom reakcijom iz pare. Shema LPCVD uređaja prikazana je na slici 2.1.



Slika 2.1. Shema LPCVD uređaja

Tok reakcije u LPCVD reaktoru je sljedeći. U kvarcnu cijev u kojoj se odvija reakcija stavljaju se podloge na koje će se deponirati filmovi. To su silicijski ili kvarcni waferi koji su prethodno oprani u ultrazvučnoj komori metanolom i acetonom te zatim isprani destiliranom vodom i osušeni u atmosferi dušika. Oni se postavljaju okomito na smjer prolaska plinova kroz reaktor. Zatim se cijev evakuira do tlaka $<10^{-2}$ mbar te se

pomoću trozonskog otpornog grijača zagrije na željenu temperaturu od 400 do 1400 °C. Zonska raspodjela grijača omogućuje stvaranje gradijenta temperature unutar cijevi, što postaje bitno prilikom istovremene depozicije na velikom broju pločica. Naime, pošto plinovi za vrijeme prolaska kroz cijev reagiraju međusobno, parcijalni tlakovi plinova u reaktoru bit će veći na ulasku u cijev nego na izlasku iz cijevi. Da bi se reakcija odvijala jednakom brzinom u svim dijelovima cijevi, potrebno je kompenzirati tu razliku u tlakovima plina. To se postiže tako da se izlaz iz cijevi dovede na nešto višu temperaturu (oko 50 °C) od ulaza u cijev. Budući da brzina reakcije raste s temperaturom, tako osiguravamo jednaku brzinu depozicije unutar cijele cijevi. Nakon što se temperatura u cijevi stabilizirala, upuštamo plinove u reaktor kroz sustav za kontrolu plinova koji se sastoji od pneumatskih ventila čijim zatvaranjem i otvaranjem možemo precizno kontrolirati vrijeme trajanja depozicije. Plinovi se u reaktor uvode kroz kapilare poznatih protočnosti. Mijenjanjem tlaka plina na ulazu u pojedinu kapilaru možemo mijenjati i parcijalni tlak određenog plina u reaktoru. Plinovi korišteni u ovom doktorskom radu jesu SiH_4 , O_2 , N_2 , N_2O , Ar i H_2 . Shema depozicije SiO_2 prikazana je na slici 2.2.



Slika 2.2. Shema depozicije SiO_2 LPCVD metodom

Dio molekula plina koji upuštamo u reaktor difundira u blizinu podloge na koju želimo deponirati film. Kada molekule plina unutar reaktora dođu u kontakt s waferima na kojima želimo deponirati filmove, odvija se prijenos topline s wafera na molekule plina. Ta toplina tada termički aktivira reakciju u kojoj nastaje film koji se taloži na waferu i plinoviti nusprodukti reakcije koji se evakuiraju iz reaktora pomoću vakuumske pumpe. Ovisno o temperaturi depozicije i o parcijalnim tlakovima plinova u reaktoru moguće su različite reakcije. Koriste se sljedeće reakcije:

- termička piroliza silana $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$,
- oksidacija silana kisikom $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$,
- oksidacija silana dušičnim oksidulom $\text{SiH}_4 + 2\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 + 2\text{N}_2$.

Nastali filmovi mogu se podijeliti u tri skupine:

- 1) Si filmovi koji mogu biti polikristalni ili amorfni ovisno o temperaturi depozicije,
- 2) SiO_2 filmovi,
- 3) Filmovi koji nastaju kada se u reaktoru istovremeno odvijaju i termička piroliza silana i jedna od reakcija oksidacije. U tom slučaju deponirat će se film čiji će sastav biti između sastava SiO_2 i Si. Takav spoj naziva se silicijem bogati oksid i označava se sa SiO_x , $0 < x < 2$.

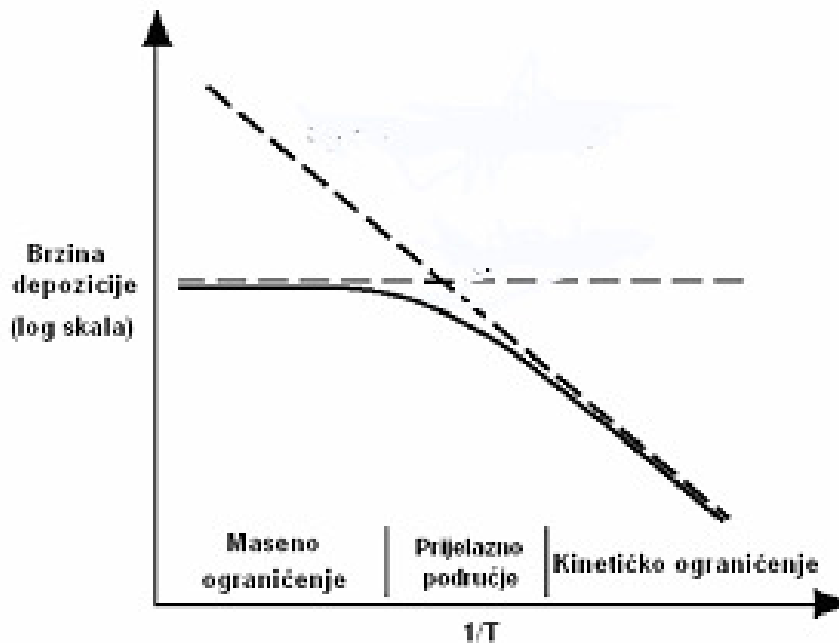
Sama brzina depozicije ovisi o više parametara, naime, pošto se depozicija odvija u više faza, brzina depozicije ovisit će o fazi koja je u danim uvjetima vremenski najzahtjevnija. Na slici 2.2. može se vidjeti da su faze na koje se proces depozicije može podijeliti:

- 1) difuzija reaktanta do površine,
- 2) apsorpcija na površini,
- 3) kemijska reakcija na površini,
- 4) desorpcija s površine,
- 5) difuzija nusprodukata reakcije s područja depozicije.

Sama brzina depozicije ovisit će uglavnom o brzini difuzije reaktanata do površine supstrata na kojemu se film deponira te o brzini same kemijske reakcije u kojoj nastaje spoj čiji film deponiramo. Brzina kemijske reakcije rast će s porastom temperature, pošto temperatura određuje kinetičke energije molekula apsorbiranih na površini supstrata. Što je veća kinetička energija molekula, raste vjerojatnost sudara molekula, a time i vjerojatnost kemijske reakcije. Zbog toga brzina kemijske reakcije eksponencijalno raste s temperaturom depozicije:

$$r \sim e^{-E_A/kT} \quad (2.1.)$$

gdje je r brzina depozicije dok je E_A aktivacijska energija kemijske reakcije. Prema tome pri niskim temperaturama depozicije brzina depozicije uglavnom će ovisiti o temperaturi depozicije jer će brzina kemijske reakcije biti vremenski najzahtjevnija faza depozicije. Stoga se kaže da je u niskotemperaturnom području brzina depozicije kinetički ograničena. Na višim temperaturama brzina depozicije ovisit će uglavnom o brzini difuzije reaktanata na površinu supstrata te je stoga u visokotemperaturnom području depozicija maseno ograničena. Maseno ograničenje javlja se zbog ograničene koncentracije reaktanata u plinu, ali i zato što ti reaktanti moraju difundirati kroz sloj plina koji se nalazi neposredno ispred površine depozicijske podloge (granični sloj), da bi došli do površine depozicijske podloge te tamo reagirali. Zbog toga će na visokim temperaturama brzina depozicije biti temperaturno neovisna kao što je prikazano na slici 2.3.

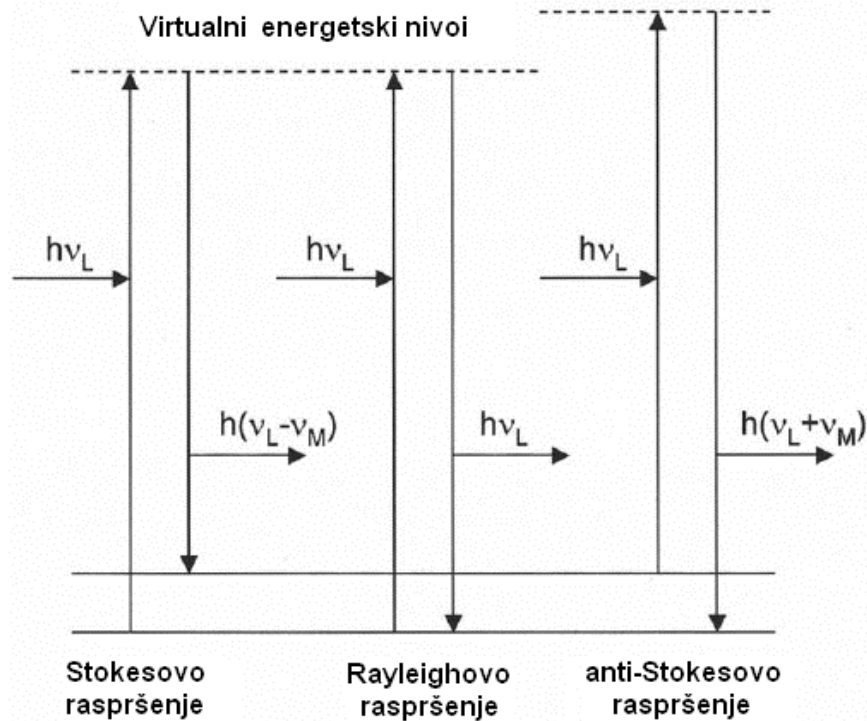


Slika 2.3. Ovisnost brzine depozicije o temperaturi

Osim brzine depozicije i morfologija deponiranih filmova ovisit će o temperaturi depozicije. Naime, pri nižim temperaurama prevladavat će depozicija amorfnih filmova dok će na višim temperaturama prevladavati depozicija polikristalnih filmova.

2.2 Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija je metoda karakterizacije vibracijskih svojstava materijala koja se temelji na neelastičnom raspršenju svjetlosti na modovima vibracija unutar uzorka. Moguća su dva procesa Ramanovog raspršenja, Stokesov i anti-Stokesov. Kod Stokesovog raspršenja foton preda dio svoje energije uzorku tako da u njemu pobudi jedan vibracijski mod. Kod anti-Stokesovog raspršenja pak foton uzme dio termičke energije uzorka tako da jedan termički pobuđeni vibracijski mod iz uzorka prijeđe iz pobuđenog u osnovno stanje. Shema Stokesovog i anti-Stokesovog raspršenja prikazana je na slici 2.4.



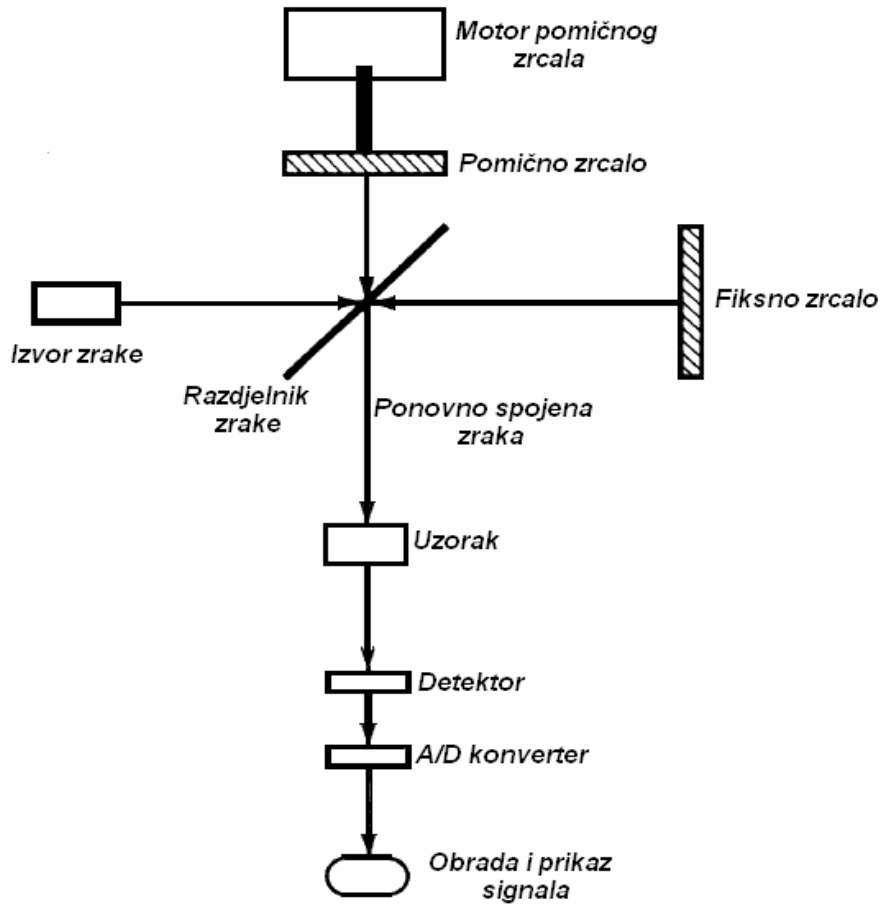
Slika 2.4. Shematski prikaz Ramanovog raspršenja. ν_L je frekvencija pobudnog lasera, dok je ν_M frekvencija vibracijskog moda.

Samo postojanje vibracijskog moda u materijalu nužan je, ali ne i dovoljan uvjet da bi proces Ramanovog raspršenja bio moguć. Dodatni uvjet koji je potreban za Ramanovo raspršenje jest da vibracijski mod uzrokuje promjenu polarizabilnosti sustava. Detaljan teorijski opis mehanizma Ramanovog raspršenja bit će dan u 3. poglavlju. Eksperimentalni Ramanov uređaj koji je korišten jest Horiba Yobin Yvon T64000. Postupak je mjerenja sljedeći. Pobudni laserski snop dovodi se na uzorak. Zatim se raspršena svjetlost prikuplja kroz ulaznu pukotinu spektrometra i propušta kroz trostupanjski monokromator koji spektralno razlaže svjetlost. Monokromator može raditi u subtraktivnom i u 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 kojima raspolaže Ramanov uređaj, odnosno na fotomultiplikator ili na CCD (*Charge Coupled Device*) detektor. U ovome doktorskom 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. Prema tome, kod snimanja CCD detektorom postiže se značajna ušteda u vremenu snimanja. Umetanjem polarizatora u putanju snopa moguće je vršiti i mjerenja ovisnosti Ramanovog spektra o polarizaciji upadne i raspršene svjetlosti. Snimanja spektara u ovom su radu provedena i u VV (upadna i raspršena svjetlost, obje vertikalno polarizirane) i u HV (upadna svjetlost horizontalno i raspršena svjetlost vertikalno polarizirane) geometriji.

2.3. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija je metoda koja mjeri apsorpciju infracrvenog zračenja u uzorku. Naime, vibracijski modovi u materijalima imaju energije reda veličine energije infracrvenog zračenja. Prema tome, 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. Naime, pojedini mod može biti infracrveno aktivan ili neaktivan. Dodatni je uvjet za infracrvenu aktivnost da dotični 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 na taj način infracrveno zračenje frekventno razlaže. Drugi način, a koji je korišten i u infracrvenom spektroskopu korištenom u ovom doktorskom 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 susretnu i prođu kroz uzorak. Takav spektrometar naziva se FTIR (*Fourier Transform InfraRed*) spektrometar. Shema FTIR uređaja dana je na slici 2.5.



Slika 2.5. Shema FTIR uređaja

Pomoću razdjelnika zrake zraka infracrvenog zračenja dijeli se na dva dijela. Pomoću pomičnog zrcala moguće je kontrolirati razliku optičkih putova koje dvije zrake prijeđu prije nego što se ponovno spoje. Intenzitet monokromatskog infracrvenog zračenja valnog vektora k koje pada na uzorak dan je s:

$$I = (E_1 + E_2)^2 = E_1^2 + E_2^2 + 2E_1^* E_2 \cos(kx) = I_0 [1 + \cos(kx)] \quad (2.2.)$$

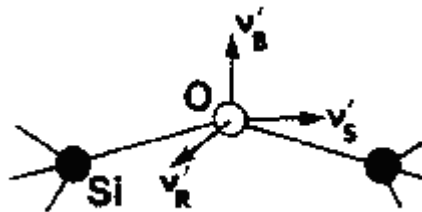
gdje su E_1 i E_2 električna polja dvaju svjetlosnih snopova koji padaju na uzorak, dok je x pomak pomičnog zrcala. Prilikom kontakta infracrvenog zračenja s uzorkom, uzorak će apsorbirati određenu količinu infracrvenog zračenja. Ako obasjamo uzorak

polikromatskim infracrvenim zračenjem, ovisnost intenziteta detektiranog zračenja o pomaku pomičnog zrcala bit će dana s:

$$\begin{aligned}
 I(x) &= \int_0^{\infty} [1 + \cos(kx)] I(k) dk = \int_0^{\infty} I(k) dk + \int_0^{\infty} I(k) \frac{e^{ikx} + e^{-ikx}}{2} dk \\
 &= \frac{1}{2} I_0 + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} I(k) e^{ikx} dk
 \end{aligned}
 \quad (2.3.)$$

Iz jednadžbe 2.3. vidimo da su ovisnost intenziteta detektirane svjetlosti o pomaku pomičnog zrcala i frekventna ovisnost intenziteta detektirane svjetlosti povezane Fourierovim transformatom. Prema tome, ono što FTIR uređaj u stvari mjeri jest ovisnost intenziteta detektirane svjetlosti o pomaku pomičnog zrcala, a zatim se iz mjerenih podataka Fourierovim transformatom izračuna frekventna ovisnost infracrvenog zračenja.

Modovi vibracija SiO_x strukture sastoje se od vibracija istezanja (S, *stretching*), oko 1000 cm^{-1} , savijanja (B, *bending*), oko 650 cm^{-1} , te ljuljanja (R, *rocking*), oko 540 cm^{-1} . Na slici 2.6. prikazana su tri navedena moda vibracija.



Slika 2.6. Modovi vibracija SiO_x strukture

Za određivanje udjela kisika x u filmovima SiO_x koristi se položaj vrpce koja odgovara modu istezanja. Naime, pokazano je [13,14] da položaj te vrpce linearno ovisi o koncentraciji kisika u uzorku. Za atom kisika u amorfnoj Si matrici frekvencija moda istezanja iznosi 940 cm^{-1} , dok u amorfnom SiO_2 ta frekvencija iznosi oko 1080 cm^{-1} . Linearnim skaliranjem između te dvije vrijednosti može se dobiti ovisnost udjela kisika u uzorku x o položaju vrpce koja odgovara modu istezanja:

$$x = \frac{\nu_s - 940}{70} \quad (2.4.)$$

gdje je ν_s položaj vrpce moda istežanja u cm^{-1} .

2.4 Pretražna elektronska mikroskopija i EDS spektroskopija

Pretražni je elektronski mikroskop (u daljnjem tekstu SEM) uređaj pomoću kojega je moguće dobiti detaljnu mikroskopsku sliku morfologije površine danog uzorka. Ona nastaje tako da se fokusirani snop visokoenergijskih elektrona pomoću sistema elektromagnetskih leća dovodi na površinu uzorka te, zatim, detektor elektrona bilježi intenzitet elektrona izbijenih s površine uzorka. Detektirani elektroni mogu biti elektroni izbijeni iz elektronskog omotača atoma unutar uzorka (sekundarni elektroni) ili raspršeni elektroni iz elektronskog snopa (unatrag raspršeni elektroni). Pretražujući snopom uzorak po njegovoj površini i detektirajući intenzitet raspršenih elektrona, bilo sekundarnih bilo unatrag raspršenih, moguće je stvoriti sliku površine uzorka. Sam elektronski snop može se proizvesti na više načina. Najčešće su korišteni termionsko emisijski (TE) elektronski top, emisijski elektronski top izazvan poljem (FE) i Schottkey-emisijski (SE) elektronski top. Razlika između tri vrste topa jest u načinu na koji se proizvode elektroni od kojih se formira snop. Kod TE topa elektroni nastaju zagrijavanjem žarne niti na visoku temperaturu (oko 2800 K). Kod FE topa pak elektroni nastaju tako da pod utjecajem jakog električnog polja elektroni iz tankog kristala volframa (emitera) tuneliraju izvan emitera. Međukorak između TE i FE topova predstavlja SE top kod kojega se primjenom električnog polja elektroni izbijaju iz emitera zagrijanog na temperaturu od oko 1800 K. Tip topa koji će biti korišten ovisi o upotrebi. TE top proizvodi elektronski snop s velikom strujom, ali i velikog promjera snopa (veliki intenzitet signala, ali i mala prostorna razlučivost slike), dok FE top proizvodi elektronski snop s malom strujom, ali i malog promjera snopa (mali intenzitet signala, ali i velika prostorna razlučivost slike). SE top predstavlja kompromis između iznosa signala i prostorne razlučivosti tako da daje umjerenu struju i umjeren promjer elektronskog snopa. Snop se ubrzava naponom koji

može iznositi 1-30 kV. Pomoću elektromagnetskih leća snop se usmjerava prema površini uzorka. 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 (u daljnjem tekstu EDS) ili uređaj za valno duljinsku spektroskopiju X-zraka (u daljnjem tekstu WDS). Razlika između ta dva tipa uređaja jedino je u tipu detektora koji koristimo za detekciju X-zraka. Kada elektroni iz elektronskog snopa izbiju elektron iz elektronskog omotača nekog atoma u uzorku, elektroni iz viših orbitala od one koju je zauzimaio izbijeni elektron 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 isijane X-zrake, možemo odrediti atomski broj atoma, a time i kemijski sastav uzorka. Razlika između EDS i WDS uređaja jest u tipu detektora X-zraka. Kod EDS uređaja koristi se 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. Kod WDS uređaja X-zrake se prostorno razlažu po valnim duljinama difrakcijom u kristalu. Zakretanjem kristala moguće je dovesti X-zrake točno određene valne duljine na detektor zračenja. Prema tome, moguće je zakretanjem kristala za određeni kut spektroskopski zabilježiti ovisnost intenziteta X-zraka na detektoru u ovisnosti o položaju kristala, a prema tome i u ovisnosti o valnoj duljini X-zraka. Prednost je EDS uređaja u tome što se kod njega cijeli energijski spektar X-zraka mjeri simultano što znatno smanjuje vrijeme potrebno za snimanje pojedinog spektra, dok mu je glavna mana relativno niska energijska razlučivost

(100-125 eV) u usporedbi s WDS-om. WDS uređaj ima jako visoku valno duljinsku razlučivost, ali je, zbog činjenice da se intenzitet X-zraka mora mjeriti posebno za svaku valnu duljinu, vrijeme potrebno za mjerenje pojedinog spektra znatno duže od vremena potrebnog za mjerenje istoga spektra EDS-om. Da bi se dobila razumna vremena mjerenja spektra, kod WDS uređaja potrebna je relativno velika struja elektronskog snopa.

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, bit će opažene i njegove karakteristične X-zrake. U slučaju slojeva SiO_x karakteristične X-zrake pomoću kojih će EDS detektor detektirati prisustvo 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. Kod kvantitativne analize EDS spektara potrebno je obratiti posebnu pozornost na fizikalno značenje rezultata, pogotovo kod analize uzoraka koji se sastoje od tankih filmova. Naime EDS uređaj provodi kvantitativnu analizu tako da uspoređi intenzitet karakterističnih X-zraka dobivenih iz danog uzorka i intenzitet karakterističnih zraka koji je prilikom baždarenja SEM mikroskopa izmjeren na standardu za određeni element. Za kisik i silicij korišteni standard je SiO_2 . Taj postupak vrlo je koristan jer se njime automatski rješava veliki broj problema koji su prisutni prilikom kvantitativne analize EDS spektara (različita osjetljivost detektora za različite energije X-zraka, različiti udarni presjek za emitirane x-zrake za različite napone elektronskog snopa itd.). Međutim, kod analize tankih filmova posebnu pozornost treba posvetiti volumenu interakcije elektronskog snopa s uzorkom. Naime, elektroni ne uzrokuju emitiranje X-zraka samo s površine uzorka, već oni, prodirući u dubinu uzorka, uzrokuju i emitiranje zraka iz dubine uzorka. Ako je dubina prodiranja elektrona u uzorak veća od debljine tankog filma, detektor će detektirati i X-zrake koje nastaju unutar substrata na kojemu je tanki film deponiran. Za mjerenje tankih filmova, prema tome, potrebno je maksimalno smanjiti dubinu prodiranja elektronskog snopa u uzorak, a to se postiže smanjenjem napona ubrzanja elektronskog snopa. Prednosti EDS spektroskopije pod niskim naponima ($V < 5$ kV) elektronskog snopa (LVEDS – *Low Voltage Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) mnogostruke su [15]. Zbog male dubine prodiranja elektrona u uzorak korekcije zbog apsorpcije X-zraka unutar uzorka i zbog X-zrakama

izazvane fluorescence u uzorku koje su potrebne za kvantitativnu analizu signala pri mjerenjima pod visokim naponima elektronskog snopa ($V > 10$ keV) ovdje postaju zanemarive. Glavni problem koji nastaje pri korištenju LVEDS-a je to što smanjenjem napona pada i intenzitet detektiranog signala pa, prema tome, da bi u razumnom vremenu dobili zadovoljavajući signal, moramo držati tolik napon elektronskog snopa da bude barem za 50 % veći od kritičnog napona potrebnog za uzrokovanje proizvodnje X-zraka. Budući da se uzorci analizirani u ovome radu sastoje od silicija i kisika, te budući da silicij ima energiju $K\alpha$ zrake od 1.74 keV, znači da u praksi ne možemo spustiti napon elektronskog snopa niže od 2.5 kV. Budući da za 2.5 kV dubina, do koje elektroni koji prodiru unutar silicija još uvijek imaju dovoljnu energiju za uzrokovanje emisije X-zrake, iznosi 65 nm, to znači da je za filmove tanje od te vrijednosti potrebno odračunati doprinos signalu od X-zraka generiranih unutar substrata na kojemu je deponiran uzorak (Si pločica). Za niske napone (1-5 kV) volumen interakcije ima približno oblik polukugle kojoj je radijus upravo dubina na kojoj elektroni izgube dovoljnu količinu energije da proizvodnja X-zraka više ne bude moguća. Postoji više empirijskih formula za dubinu prodiranja elektrona u uzorak. U našem radu koristili smo Castaingsovu formulu za dubinu prodiranja [16] koja iznosi:

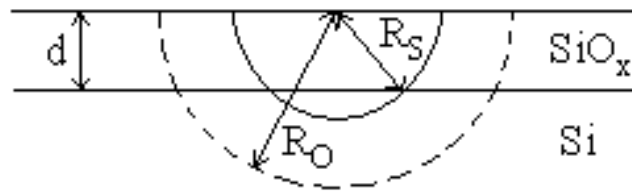
$$R = 0.033(E_0^{1.7} - E_c^{1.7}) \frac{A}{\rho Z} \quad (2.5.)$$

gdje su E_0 i E_c energija elektronskog snopa i energija karakteristične X-zrake koju želimo pobuditi, A i Z su maseni i atomski broj materijala od kojega je uzorak načinjen, a ρ je gustoća materijala od kojega je uzorak načinjen. U tablici 2.1. dane su vrijednosti polumjera interakcijskog volumena za emisiju karakterističnih zraka silicija donosno kiska za vrijednosti napona ubrzanja elektronskog snopa od 2,5 do 10 kV.

	2.5 kV	3 kV	3.5 kV	4 kV	5 kV	8 kV	10 kV
R_S / nm	65	115	170	240	360	940	1430
R_O / nm	120	180	225	300	430	1000	1480

Tablica 2.1. Vrijednosti dubina prodiranja elektrona na kojima će elektron izgubiti dovoljnu količinu energije da proizvodnja karakterističnih $K\alpha$ zraka silicija (R_S) odnosno kisika (R_O) više ne bude moguća .

Na slici 2.7. prikazana je shema prodiranja elektrona unutar tankog filma i substrata koji se nalazi ispod filma.



Slika 2.7. Shema prodiranja elektrona unutar uzorka

Općenito, vjerojatnost emisije X-zraka neće biti jednaka unutar cijelog interakcijskog volumena nego će ona postupno opadati od površine uzorka do maksimalne dubine prodiranja uzorka. U literaturi se koriste različite funkcije koje aproksimiraju opadanje vjerojatnosti emisije X-zraka unutar uzorka. U ovome radu korištena je modificirana Castaingsova formula[16]:

$$\Phi(r) = e^{-r/R_{O,S}}, \quad (2.6.)$$

gdje je $R_{O,S}$ dubina prodiranja na kojoj elektroni izgube dovoljno energije da ne mogu više pobuditi karakteristične X-zrake kisika odnosno silicija. Budući da EDS

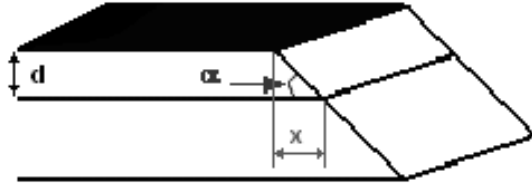
spektrometar uspoređuje mjereni omjer silicija i kisika u uzorku s podacima iz mjerenja makroskopskog standarda, to će izmjereni udio kisika trebati korigirati da bi se dobio pravi udjel kisika. Iz slike 2.7. i koristeći formulu (2.6.) možemo izračunati relaciju koja povezuje udjel kisika x i udjel kisika koji izmjeri EDS spektrometar x_m :

$$x_m = \frac{x \frac{\int_{d/R_O}^1 d(\cos \theta) \int_0^{d/\cos \theta} r^2 \Phi(r) dr + \int_0^{d/R_O} d(\cos \theta) \int_0^{R_O} r^2 \Phi(r) dr}{\int_0^{R_O} r^2 \Phi(r) dr}}{1 + x \left(1 - \frac{\int_{d/R_{Si}}^1 d(\cos \theta) \int_0^{d/\cos \theta} r^2 \Phi(r) dr + \int_0^{d/R_{Si}} d(\cos \theta) \int_0^{R_{Si}} r^2 \Phi(r) dr}{\int_0^{R_{Si}} r^2 \Phi(r) dr} \right)} \quad (2.7.)$$

gdje je d debljina filma, R_O dubina prodiranja elektrona za emisiju karakteristične zrake kisika, te R_S dubina prodiranja elektrona za emisiju karakteristične zrake silicija.

2.5. Mjerenje debljine metodom kosog izbruska

Debljina tankih filmova često se mjeri metodom kosog izbruska. Da bi se ta metoda uspješno koristila potrebno je tanki film deponirati na substratu koji je optički dovoljno različit od deponiranog filma kako bi optički kontrast između dva materijala bio dovoljno vidljiv kada se izbrušeni uzorak promatra pod optičkim mikroskopom. Zatim je na film potrebno još dodatno deponirati tanki film nekoga trećeg materijala koji ima dovoljno različit optički kontrast u odnosu na deponirani film. Nakon toga se uzorak izbrusi pod malim kutom (2.3' ili 4.6') te se nakon toga pogleda pod optičkim mikroskopom. Shema brušenja prikazana je na slici 2.8.



Slika 2.8. Shema mjerenja debljine metodom kosog izbruska

Iz slike 2.8. jasno je da je debljina filma jednaka:

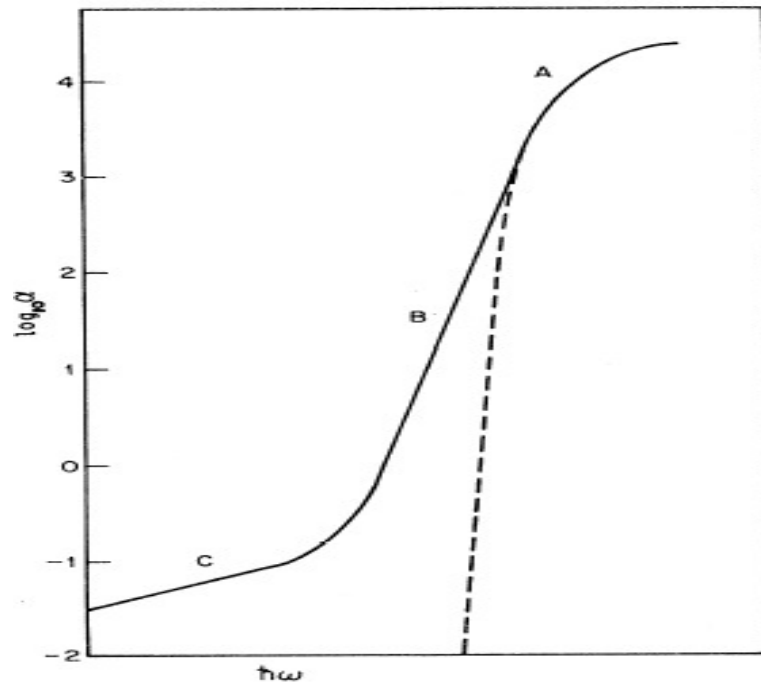
$$d = x \tan \alpha \quad (2.8.)$$

gdje je d debljina filma, x širina filma na izbrusku gledana pod optičkim mikroskopom te je α kut brušenja. Kod naših uzoraka koristili smo kao podlogu silicijske ili kvarcne wafere, ovisno o vrsti filma, te smo na svaki uzorak prije brušenja deponirali tanki sloj amorfne silicija ili SiO_2 , ovisno o vrsti filma, da bi se dobio jasan optički kontrast između podloge, filma i gornje površine.

2.6. Apsorpcijska spektroskopija

Apsorpcijska spektroskopija jedna je od glavnih metoda za karakterizaciju elektronskih svojstava poluvodičkih materijala. Poluvodički i izolatorski materijali za razliku od metala imaju energetski procjep između vodljive i valentne vrpce. Na apsolutnoj nuli valentna vrpca u potpunosti je ispunjena elektronima, a vodljiva vrpca potpuno prazna, dok na višim temperaturama termička energija uzrokuje pobuđenje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu, odnosno stvaranje para elektron-šupljina. Kada elektromagnetno zračenje upadne na poluvodič, ako je energija pojedinog upadnog fotona veća od širine energetskog procjeka između valentne i vodljive vrpce, on može svoju energiju predati elektronskom podsistemu i time pobuditi par elektron-šupljina te je foton apsorbiran. U kristalnim materijalima zbog zakona očuvanja impulsa možemo

razlikovati dvije vrste procesa stvaranja ili poništavanja parova elektron-šupljina. Prvi je tzv. direktni proces u kojemu se impuls pobuđenog elektrona ne mijenja, a drugi je tzv. indirektni proces gdje se impuls pobuđenog elektrona mijenja uz apsorpciju ili emisiju fonona. Kod amornih pak materijala elektronska su stanja lokalizirana zbog nepostojanja dugodosežnog uređenja. U tome je slučaju moguća direktna rekombinacija bilo kojeg elektrona s bilo kojom šupljinom uz sačuvanje ukupne energije. Eksperimentalno se opaža da se rub energetskog procjepa može podijeliti na tri dijela (slika 2.9).



Slika 2.9. Idealizirani apsorpcijski rub amornog materijala[17]

Područje C povezano je s lokaliziranim stanjima, unutar procjepa uzrokovanim defektima, koja djeluju kao rekombinacijski centri. Sama vrijednost energetskog procjepa najčešće se određuje iz područja A na sljedeći način. Pretpostavimo da imamo oštar energetski procjep i da počevši od njega imamo kontinuum elektronskih stanja iznad procjepa u vodljivoj i ispod procjepa u valentnoj vrpci. Za apsorpciju unutar vrpci vrijedi formula[18]:

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{V} \left(\frac{8\pi^2 e^2}{c m^2} \right) \frac{1}{\omega} \sum_{i,f} P_{if}(\omega) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.9.)$$

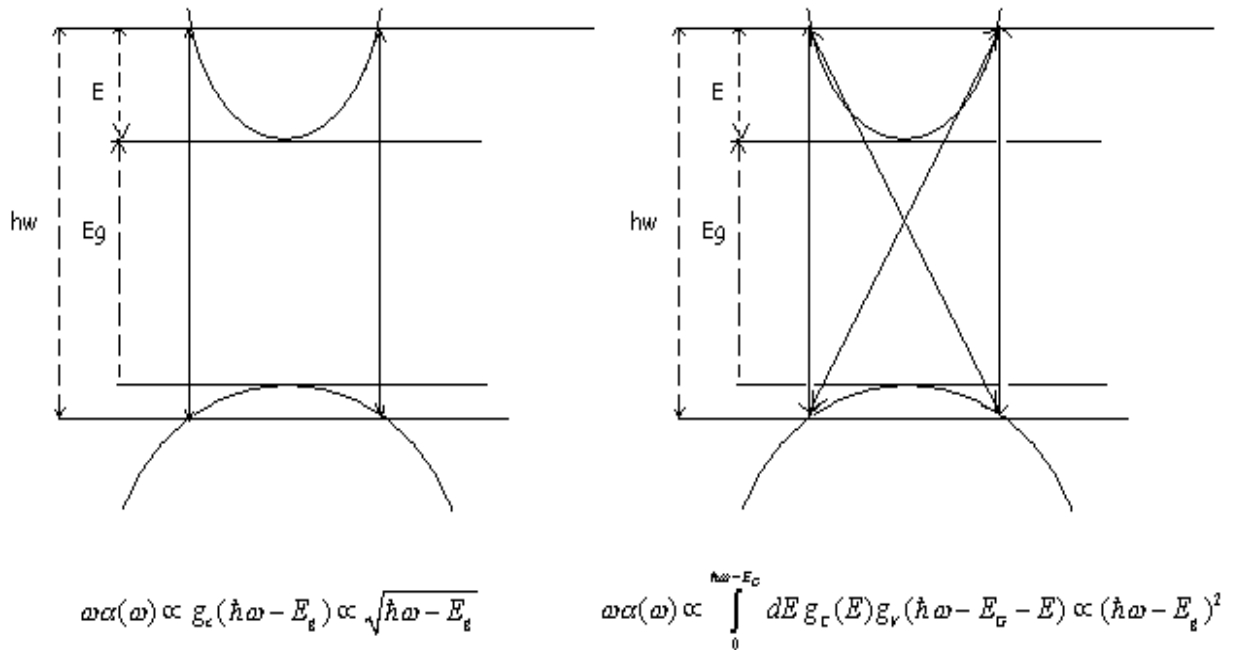
gdje je $P_{am}(\omega)$ matrični element prijelaza između dva elektronska stanja za koji se najčešće pretpostavlja da je neovisan o frekvenciji, a suma ide po svim stanjima i i f od kojih se jedno nalazi u valentnoj, a drugo u vodljivoj vrpici. Ono što je bitno u jednadžbi 2.9. jest da je u njoj prisutan samo zakon očuvanja energije. U slučaju kristalnog materijala u jednadžbi 2.9. morao bi biti dodat član koji odgovara i zakonu očuvanja impulsa. U tom se slučaju suma u jednadžbi 2.9. svodi jednostavno na gustoću stanja za česticu čija je energija jednaka sumi energija elektrona i šupljine te stoga vrijedi:

$$\alpha\omega \sim (\hbar\omega - E_G)^{1/2}. \quad (2.10.)$$

U slučaju amornog silicija zakon očuvanja impulsa nije prisutan u jednadžbi 2.9. te je stoga suma u jednadžbi 2.9. jednaka konvoluciji gustoća stanja elektrona i šupljina s energijama koje zadovoljavaju zakon očuvanja energije te stoga vrijedi:

$$\alpha\omega \sim (\hbar\omega - E_G)^2. \quad (2.11.)$$

Shematski prikaz ta dva slučaja prikazan je na slici 2.10.



Slika 2.10. Shematski prikaz direktnog prijelaza u kristalnom i amorfnom siliciju. Pune linije su dozvoljeni prijelazi.

Širina energetskog procjepa u amorfnim materijalima dobija se tako da se $\sqrt{\alpha\omega}$ nacрта u ovisnosti o ω te se očita odsječak na apscisi dobivenog pravca. U području B na slici 2.9. vidljivo je da u njemu prevladava eksponencijalna ovisnost koeficijenta apsorpcije o frekvenciji te se ona može opisati formulom[19]:

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp[(E - E_1) / E_0] \quad (2.12.)$$

gdje je E_0 mjera brzine eksponencijalnog opadanja koeficijenta apsorpcije koja ovisi o stupnju uređenosti sustava, a E_1 i α_0 konstante koje ne ovise o stupnju uređenosti sustava. Naime, Cody i drugi [19] pokazali su da su dvije karakteristične veličine E_0 i E_G direktni pokazatelji stupnja uređenosti sustava. Eksponencijalna ovisnost u području B na slici

2.9. posljedica je toga što gustoća stanja ne iščezava oštro unutar energetskog procjepa već eksponencijalno trne u njemu na način sličan kao u jednadžbi 2.12. što je posljedica elektronskog nereda u sustavu. Jednadžba 2.12. može se izvesti ako pretpostavimo da energija elektrona u vodljivoj vrpici ovisi o neredu u sustavu [20,21]. Toyozawa [21] je pretpostavio sljedeću ovisnost za promjenu energije elektrona u ovisnosti o lokalnoj dilataciji:

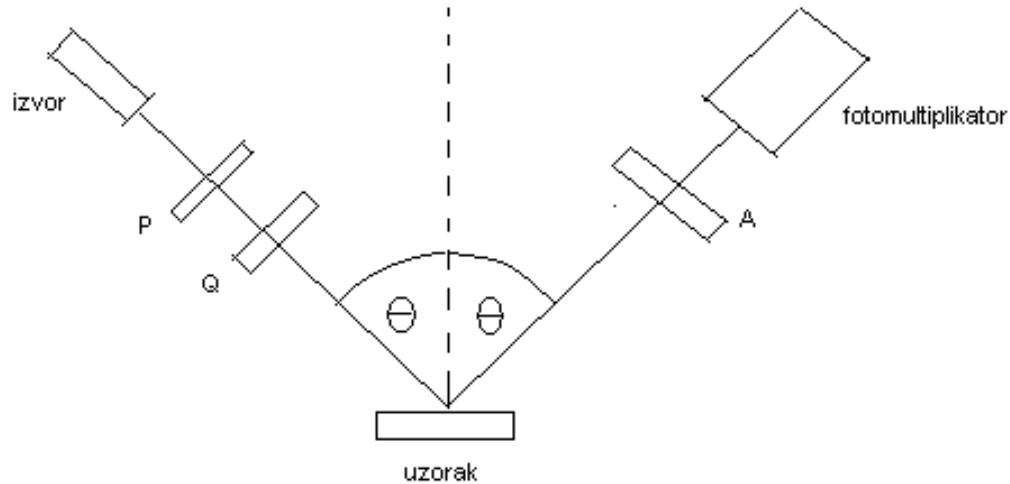
$$\delta E = E_1 \Delta + E_2 \Delta^2 \quad (2.13.)$$

gdje je Δ lokalna dilatacija (koja nam predstavlja parametar uređenja sustava) čija je distribucija (a time i gustoća stanja preko jednadžbe 2.13.) proporcionalna s $\exp(-\Delta^2 / CKT)$ gdje je C odgovarajuća konstanta elastičnosti. Sada je očito da će, ako pretpostavimo da je u jednadžbi 2.13. kvadratni član dominantan, ovisnost koeficijenta apsorpcije biti dana jednadžbom 2.12. Cody i drugi pokazali su da između parametara E_0 i E_G postoji linearna ovisnost i to takva da se povećanjem parametra uređenja E_0 smanjuje vrijednost energetskog procjepa E_G [19]. Prema tome, povećanje nereda u sustavu uzrokuje smanjenje energetskog procjepa.

2.7. Elipsometrija

Elipsometrija je eksperimentalna tehnika određivanja svojstava tankih filmova. Ona mjeri promjenu polarizacije zrake svjetlosti prilikom refleksije od površine uzorka. Shema nul-indikator elipsometra prikazana je na slici 2.11. Monokromatska svjetlost (svjetlost iz halogene lampe propuštena kroz filtar) prolazi kroz polarizator P. Nakon prolaska kroz polarizator svjetlost postaje linearno polarizirana te nakon toga prolazi kroz četvrt-valnu ploču koja linearno polariziranu svjetlost mijenja u eliptički polariziranu. Ta svjetlost pri refleksiji od uzorka mijenja svoju polarizaciju te se može pokazati da je za točno određene položaje polarizatora i četvrt-valne ploče reflektirana svjetlost linearno polarizirana. To znači da je postavljanjem osi analizatora A okomito na smjer polarizacije

reflektirane svjetlosti moguće postići da analizator ne propušta svjetlost. To je bit nul-indikator elipsometrije.



Slika 2.11. Shema nul-indikator elipsometra. Oznaka A predstavlja analizator, P polarizator te Q četvrt-valnu ploču.

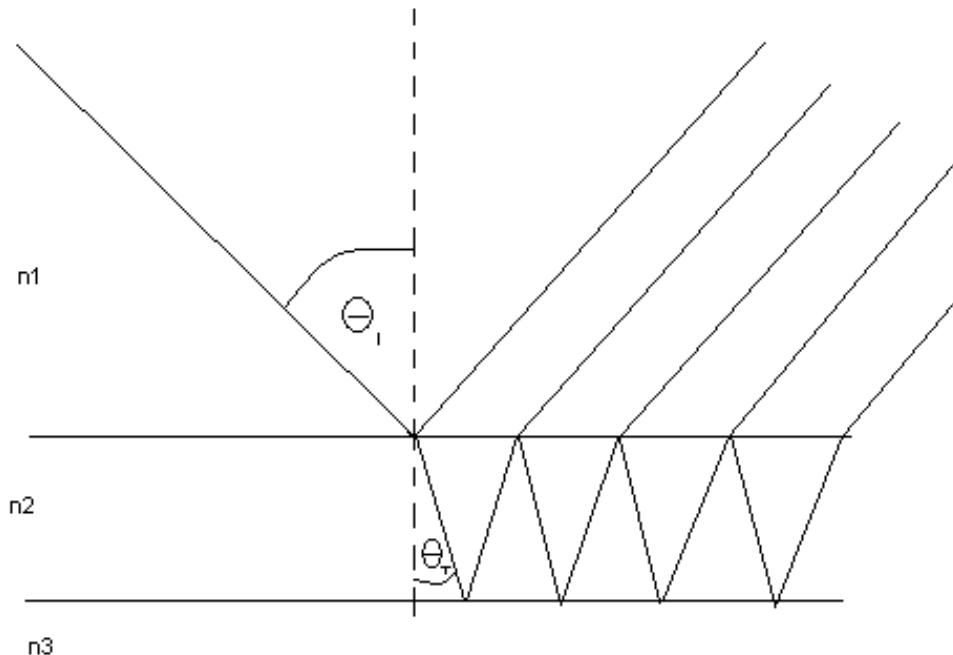
Najčešće se četvrt-valna ploča drži fiksirana tako da joj brza os zatvara kut od $\pm 45^\circ$ s ravninom upadanja, a polarizator i analizator se zakreću dok fotomultiplikator ne registrira minimum intenziteta svjetlosti. Iz položaja polarizatora i analizatora u tom trenutku moguće je izračunati omjer koeficijenata refleksije r_s i r_p (r_s je koeficijent refleksije za komponentu svjetlosti linearno polariziranu okomito na ravninu upada, a r_p koeficijent refleksije za komponentu svjetlosti linearno polariziranu paralelno s ravninom upada). Oni općenito ovise o kutu upada Θ te o svojstvima samog uzorka, pa su općenito kompleksni brojevi (sadrže informaciju o promjenama i amplitude i faze elektromagnetskog vala prilikom refleksije). Nemoguće je jednoznačno odrediti ih iz izmjerenih podataka, ali je moguće odrediti njihov omjer $r = r_s / r_p$. Taj omjer je također kompleksan broj i tradicionalno se piše:

$$r = \operatorname{tg}\Psi e^{i\Delta}. \quad (2.14.)$$

Veličine Ψ i Δ povezane su s položajima polarizatora i analizatora jednostavnim linearnim jednadžbama. Same jednadžbe koje povezuju položaje polarizatora i analizatora s varijablama Ψ i Δ ovise o definiciji domena u kojima se nalaze varijable Ψ i Δ . Najčešće se uzima $0^\circ < \Psi < 90^\circ$ te $0^\circ < \Delta < 360^\circ$. Budući da elipsometrija mjeri dvije međusobno nezavisne veličine (Ψ i Δ), iz toga slijedi da je moguće iz njih odrediti dva međusobno neovisna podatka o svojstvima uzorka. Kod refleksije na površini nekog materijala makroskopske debljine moguće je odrediti realni i imaginarni dio indeksa loma materijala. U tom je slučaju:

$$n_{21}^2 \approx n^2 = \varepsilon = \sin^2 \theta_i \left(1 + \tan \theta_i \left(\frac{r-1}{r+1}\right)^2\right) \quad (2.15.)$$

gdje je $\theta_i = 70^\circ$ upadni kut svjetlosti, a r je koeficijent refleksije iz jednadžbe (2.14.). Kod refleksije na tankom filmu također je moguće odrediti dva međusobno nezavisna podatka.



Slika 2.12. Shema refleksije svjetlosti na tankom filmu

Najčešće su to debljine filma i imaginarni dio indeksa loma, ako nam je prethodno poznat realni dio indeksa loma, ili debljina filma i realni dio indeksa loma, ako nam je prethodno poznat imaginarni dio indeksa loma. U slučaju refleksije na tankom filmu svjetlosna zraka će se višestruko reflektirati između gornje i donje granične plohe filma (Slika 2.12.). U tome će slučaju ukupni koeficijent refleksije biti jednak:

$$r = \frac{r_{12}^s + t_{12}^s r_{23}^s t_{21}^s e^{i\delta} + t_{12}^s r_{23}^s r_{21}^s r_{23}^s t_{21}^s e^{2i\delta} + t_{12}^s r_{23}^s r_{21}^s r_{23}^s r_{21}^s r_{23}^s t_{21}^s e^{3i\delta} \dots}{r_{12}^p + t_{12}^p r_{23}^p t_{21}^p e^{i\delta} + t_{12}^p r_{23}^p r_{21}^p r_{23}^p t_{21}^p e^{2i\delta} + t_{12}^p r_{23}^p r_{21}^p r_{23}^p r_{21}^p r_{23}^p t_{21}^p e^{3i\delta} \dots}$$

$$= \frac{r_{12}^s + r_{23}^s e^{i\delta}}{1 + r_{12}^s r_{23}^s e^{i\delta}} \quad (2.16.)$$

$$= \frac{r_{12}^p + r_{23}^p e^{i\delta}}{1 + r_{12}^p r_{23}^p e^{i\delta}}$$

gdje su r i t koeficijenti refleksije i transmisije na granicama odgovarajućih sredstava te:

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda} d n_2 \cos \theta_i \quad (2.17.)$$

gdje je λ valna duljina upadne svjetlosti, d debljina filma, n_2 kompleksni indeks loma filma te θ_i kut prikazan na slici 2.12. Iz formula (2.16.) i (2.17.) vidimo da nije moguće odrediti apsolutnu debljinu uzorka, već samo njegovu relativnu debljinu u odnosu na tzv. debljinu punog kruga. Naime, elipsometar ne može razlikovati filmove čija je razlika debljina takva da je razlika optičkih puteva δ za ta dva filma točno 180° . Debljina filma koja odgovara promjeni razlike optičkih puteva δ za 180° naziva se debljina punog kruga i za neapsorbirajuće filmove iznosi:

$$d_{fc} = \frac{\lambda}{2\sqrt{n_2^2 - \sin^2 \theta_i}}. \quad (2.18.)$$

U ovome radu korišten je elipsometar AUTO EL4. Kao izvor svjetlosti upotrebljavana je halogena lampa. Umetanjem odgovarajućih filtera u put svjetlosne zrake stvoren je monokromatski snop. Mjerenja su vršena na tri različite valne duljine (405 nm, 632,8 nm te 830 nm).

3. Teorijski račun Ramanovog raspršenja na nanočesticama

Ramanovo raspršenje korisna je metoda za karakterizaciju nanočestičnog silicija. Njegova je glavna primjena u određivanju distribucije po veličini nanočestica te stoga predstavlja alternativu ustaljenoj metodi određivanja distribucije po veličini pomoću visoko rezolucijske elektronske mikroskopije (HRTEM – High Resolution Transmission Electron Microscopy). Da bismo odredili distribuciju po veličini nanočestica iz Ramanovog spektra moguća su dva različita pristupa. U oba slučaja koristi se činjenica da je Ramanov spektar nanočestica različit od Ramanovog spektra makroskopskog materijala. Prva metoda naziva se metoda niskofrekventnih akustičkih vibracijskih modova (u daljnjem tekstu NAVM), a druga metoda kvantnog zatočenja (u daljnjem tekstu KZ). Kod NAVM metode distribucija po veličini čestica računa se iz Ramanovog spektra akustičkih, a kod KZ metode optičkih fonona.

3.1. Metoda niskofrekventnih akustičkih vibracijskih modova

Za razliku od makroskopskog silicija akustički modovi nanočestica mogu se detektirati Ramanovom spektroskopijom. Pošto je nanočestica nanometarskih dimenzija, akustički fononi unutar nje zatočeni su u prostoru. To znači da aproksimacija ravnog vala koja se koristi za izračunavanje spektra akustičkih fonona u makroskopskom siliciju ovdje nije opravdana. U slučaju nanočestica akustički modovi posjeduju prostornu simetriju same nanočestice. Ako se nanočestice proizvode termičkim oporavkom pod izotropnim stresom, bit će sferičnog oblika te će i akustički fononi posjedovati sfernu simetriju i bit će matematički opisani sfernim harmonicima. Prvi izračun akustičkih modova nanočestice napravio je Lamb [22]. Svi kasniji izračuni temelje se na njegovom pristupu pa se navedeni modovi često nazivaju i Lambovi modovi. U njegovom se izračunu za nanočesticu pretpostavi da je homogena izotropna elastična sfera. Izračun pomoću te aproksimacije ne uzima u obzir stvarnu simetriju kristalne rešetke materijala od kojega se sastoji nanočestica. Aproksimacija pretpostavlja da su nanočestice dovoljno male da zatoče akustički fonon, ali i dovoljno velike da stvarna simetrija kristalne rešetke

ne utječe na izračun. U praksi ta metoda omogućuje određivanje distribucije po veličini nanočestica za veličinu srednjeg promjera nanočestice od 2 do 10 nm, ovisno o materijalu od kojega se nanočestice sastoje. Za čestice veće od 10 nm akustički modovi postaju slični modovima makroskopskog materijala te se ne mogu detektirati Ramanovom spektroskopijom (ne mogu se razlučiti od Rayleighove linije). Za čestice manje od 2 nm primjereniji bi bio račun koji uzima u obzir diskretnu atomsku strukturu same nanočestice:

$$\rho \ddot{\vec{u}} = (\lambda + \mu) \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) + \mu \Delta \vec{u} \quad (3.1.)$$

gdje je ρ gustoće materijala, λ i μ su Laméove konstante materijala i \vec{u} je vektor pomaka. Vlastiti vektori koji zadovoljavaju tu jednadžbu za sferno simetrični rubni uvjet jesu:

$$\begin{aligned} \vec{u}_1(l, m) &= j_l(kr) \left[-\frac{\partial Y_l^m}{\partial \theta} \hat{\phi} + \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial Y_l^m}{\partial \varphi} \hat{\theta} \right] \\ \vec{u}_2(l, m) &= l(l+1) \frac{j_l(kr)}{r} Y_l^m \hat{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r j_l(kr))}{\partial r} \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial Y_l^m}{\partial \varphi} \hat{\phi} + \frac{\partial Y_l^m}{\partial \theta} \hat{\theta} \right] \\ \vec{u}_3(l, m) &= \frac{\partial j_l(hr)}{\partial r} Y_l^m \hat{r} + \frac{j_l(hr)}{r} \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial Y_l^m}{\partial \varphi} \hat{\phi} + \frac{\partial Y_l^m}{\partial \theta} \hat{\theta} \right] \end{aligned} \quad (3.2.)$$

gdje je Y_l^m sferni harmonik, j_l sferna Besselova funkcija, $h = \omega/v_l$ i $k = \omega/v_t$, gdje je v_l longitudinalna, a v_t transverzalna brzina zvuka u nanočestici. Vlastiti vektor \vec{u}_1 ortogonalan je na druga dva vlastita vektora te se modovi pridruženi vlastitom vektoru \vec{u}_1 nazivaju torzionalni modovi. Vlastiti modovi koji su određeni linearnom kombinacijom vlastitih vektora \vec{u}_2 i \vec{u}_3 nazivaju se sferični modovi. Vektor pomaka torzionalnih modova tangencijalan je u odnosu na površinu nanočestice dok vlastiti vektor sferičnih modova ima i radijalnu i tangencijalnu komponentu, osim $l=0$ moda koji je isključivo radijalan. Da bi se odredile vlastite frekvencije određenog vibracijskog moda potrebno je

koristiti određeni rubni uvjet. Dva najčešće korištena rubna uvjeta jesu rubni uvjet slobodne čestice i rubni uvjet krute matrice. Kod prvog rubnog uvjeta stres na rubu čestice mora iščezavati, a kod drugog rubnog uvjeta pomak na rubu čestice mora iščezavati. Za ta dva rubna uvjeta jednadžbe iz kojih se dobiju vlastite frekvencije vibracijskih modova jesu:

$$A_l D_l - B_l C_l = 0 \quad (3.3.)$$

za sferične modove te

$$E_l = 0 \quad (3.4.)$$

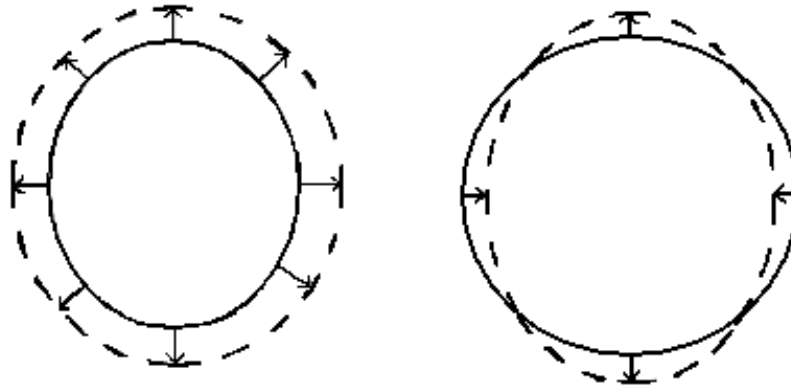
za torzionalne modove gdje su:

$$\begin{aligned} A_l &= \left| -h^2 \frac{\lambda}{\mu} j_l(hr) + 2 \frac{\partial^2 j_l(hr)}{\partial r^2} \right|_{r=R} \\ B_l &= l(l+1) \left| \frac{2}{r} \frac{\partial j_l(kr)}{\partial r} - \frac{2}{r^2} j_l(kr) \right|_{r=R} \\ C_l &= \left| \frac{2}{r} \frac{\partial j_l(hr)}{\partial r} - \frac{2}{r^2} j_l(hr) \right|_{r=R} \\ D_l &= \left| \frac{l(l+1) - 2}{r^2} j_l(kr) + \frac{\partial^2 j_l(kr)}{\partial r^2} \right|_{r=R} \\ E_l &= \left| -\frac{\partial j_l(kr)}{\partial r} + \frac{1}{r} j_l(kr) \right|_{r=R} \end{aligned} \quad (3.5.)$$

za rubni uvjet slobodne čestice i

$$\begin{aligned}
A_l &= \left| \frac{\partial j_l(hr)}{\partial r} \right|_{r=R} \\
B_l &= \left| \frac{l(l+1)}{r} j_l(hr) \right|_{r=R} \\
C_l &= \left| \frac{j_l(kr)}{r} \right|_{r=R} \\
D_l &= \left| \frac{\partial j_l(hr)}{\partial r} + \frac{j_l(kr)}{r} \right|_{r=R} \\
E_l &= \left| j_l(kr) \right|_{r=R}
\end{aligned} \tag{3.6.}$$

za rubni uvjet krute matrice. Iz jednadžaba 3.3. i 3.4. vidljivo je da svojstvene frekvencije pojedinih modova ovise samo o kvantnom broju l , ali ne i o kvantnom broju m . To znači da za svaku vrijednost kvantnog broja l postoji $2l+1$ degeneriranih modova. Također za svaku vrijednost brojeva l i m postoji beskonačno mnogo modova. Ti se modovi numeriraju kvantnim brojem p koji označava broj čvorova u radijalnom smjeru od središta čestice do njenog ruba. Prema tome, svaki će se mod moći opisati pomoću tri kvantna broja: l , m i p . Ako čestica nije sferična nego eliptična događat će se cijepanje $2l+1$ degeneriranih modova što će dovesti do proširenja vrha u Ramanovom spektru. Od svih Lambovih modova Raman-aktivni su samo $l=0$ i $l=2$ sferični modovi[23]. Stoga će se daljna rasprava uglavnom ticati ta dva moda. Skica tih dvaju modova prikazana je na slici 3.1.



Slika 3.1. Shema $l=0$ i $l=2$ modova vibracija sferične nanočestice

Iz slike 3.1. vidi se da je vektor pomaka kod $l=0$ moda radijalan zbog čega se jednačba za određivanje frekvencije svodi na:

$$A_0 = 0. \quad (3.7.)$$

Za $l=2$ mod vektor pomaka ima i radijalnu i tangencijalnu komponentu pa će jednačba za određivanje frekvencije glasiti:

$$A_2 D_2 - B_2 C_2 = 0. \quad (3.8.)$$

Također, posljedica toga što je pomak $l=0$ moda radijalan jest ta što će svjetlost raspršena na $l=0$ modu imati istu polarizaciju kao pobudna svjetlost. Prema tome, doprinos $l=0$ moda Ramanovom spektru moći će biti vidljiv samo u VV spektru uzoraka, dok u HV spektru neće uopće biti prisutan. Što se tiče $l=2$ moda, on će općenito biti prisutan i u VV i u HV spektrima. Dva gore navedena rubna uvjeta, naravno, nikada nisu prisutna u realnom slučaju jer nanočestica nikad nije ni posve slobodna ni u posve krutoj matrici. Uvijek postoji određeni transfer vibracijske energije između matrice i čestice što dovodi do prigušenja vibracijskog moda i time do proširenja vrha akustičkog moda u

Ramanovom spektru. Prikladan rubni uvjet je kontinuitet pomaka i stresa na prijelazu iz čestice u matricu. U tom slučaju kompletni rubni uvjet glasi:

$$\begin{aligned}
 A_S^j(\lambda_p, \mu_p)a + B_S^j(\lambda_p, \mu_p)c &= A_S^j(\lambda_M, \mu_M)a_m + A_S^n(\lambda_M, \mu_M)a'_m + B_S^j(\lambda_M, \mu_M)c_m + B_S^n(\lambda_M, \mu_M)c'_m \\
 C_S^j(\lambda_p, \mu_p)a + D_S^j(\lambda_p, \mu_p)c &= C_S^j(\lambda_M, \mu_M)a_m + C_S^n(\lambda_M, \mu_M)a'_m + D_S^j(\lambda_M, \mu_M)c_m + D_S^n(\lambda_M, \mu_M)c'_m \\
 E_S^j(\lambda_p, \mu_p)b &= E_S^j b_m + E_S^n b'_m
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

$$\begin{aligned}
 A_D^j(\lambda_p, \mu_p)a + B_D^j(\lambda_p, \mu_p)c &= A_D^j(\lambda_M, \mu_M)a_m + A_D^n(\lambda_M, \mu_M)a'_m + B_D^j(\lambda_M, \mu_M)c_m + B_D^n(\lambda_M, \mu_M)c'_m \\
 C_D^j(\lambda_p, \mu_p)a + D_D^j(\lambda_p, \mu_p)c &= C_D^j(\lambda_M, \mu_M)a_m + C_D^n(\lambda_M, \mu_M)a'_m + D_D^j(\lambda_M, \mu_M)c_m + D_D^n(\lambda_M, \mu_M)c'_m \\
 E_D^j(\lambda_p, \mu_p)b &= E_D^j(\lambda_M, \mu_M)b_m + E_D^n(\lambda_M, \mu_M)b'_m
 \end{aligned}$$

gdje su λ_p, μ_p Laméove konstante nanočestice, λ_M, μ_M Laméove konstante matrice, $a, b, c, a_M, b_M, c_M, a'_m, b'_m, c'_m$ međusobno nezavisni koeficijenti, funkcije A, B, C, D, E odgovaraju pripadnim funkcijama iz jednadžbi 3.5. i 3.6. s time da subskript S označava funkciju koja odgovara zahtjevu za kontinuitetom stresa (jednadžba 3.5.), subskript D označava funkciju koja odgovara zahtjevu za kontinuitetom pomaka (jednadžba 3.6.), superskript n označava da u jednadžbama 3.5. i 3.6. treba umjesto sferne Besselove funkcije svugdje koristiti sfernu Neumannovu funkciju, a superskript j da treba koristiti sfernu Besselovu funkciju.

Da bi se riješila jednadžba 3.9. mogu se koristiti dva različita pristupa. Prvi pristup prvi su koristili Tamura i drugi [24], a dalje su ga razvili Murray i Saviot [25]. U njemu se pretpostavlja da vektor pomaka u matrici odgovara izlaznom sferičnom valu (matematički opisanim Hankelovom funkcijom) iste frekvencije kao i Lambov mod unutar čestice. Unutar matrice pretpostavi se da Lambov mod eksponencijalno trne (pretpostavi se kompleksna frekvencija moda). Iz rubnih uvjeta moguće je odrediti realni i imaginarni dio frekvencije takvog moda. Glavna je mana tog pristupa u tome što Ramanova vrpca nužno ima oblik Lorenziana što odbacuje mogućnost asimetričnosti Ramanove vrpce. Kasnije će se u sklopu ovog doktorskog rada pokazati da je ta pretpostavka donekle opravdana jer glavni doprinos asimetričnog proširenja Ramanovog vrha nije efekt matrice nego posljedica prisutnosti distribucije nanočestica u uzorku.

Drugi pristup su prvi razvili Montagan i Dusi [26] i on pretpostavlja da je vektor pomaka u matrici općenita kombinacija sferno simetričnih vibracijskih modova frekvencije Lambovog moda (općenita kombinacija sferne Besselove i sferne Neumannove funkcije). Usrednjujući vektor pomaka preko svih mogućih vrijednosti koeficijenata $a_M, b_M, c_M, a_M', b_M', c_M'$ može se izračunati spektar koeficijenta vezanja vibracijskog moda na svjetlost, a iz njega i Ramanov spektar. U ovom će doktorskom radu biti korišten drugonavedeni pristup. Do sada je korištenjem navedenog načina proveden egzaktan račun Ramanovog raspršenja samo za $l=0$ mod [26]. U ovom će doktorskom radu biti proveden egzaktan izračun i za $l=2$ mod. Ramanov intenzitet je općenito jednak[27]:

$$I_{\alpha\beta}(\omega) \propto \rho(\omega) \frac{n(\omega)+1}{\omega} C_{\alpha\beta} \quad (3.10.)$$

gdje je $\rho(\omega)$ gustoća stanja, $\frac{n(\omega)+1}{\omega}$ je Bose-Einsteinov koeficijent i $C_{\alpha\beta}$ je koeficijent vezanja moda vibracija na svjetlost. U slučaju Ramanovog raspršenja svjetlo se veže na mod vibracija kroz promjenu polarizabilnosti sistema uzrokovanu vibracijskim modom. Promjena polarizabilnosti sistema može se napisati kao suma polarizabilnosti svih jediničkih raspršivača [28]:

$$C_{\alpha\beta} = \frac{\partial \alpha_{\alpha\beta}}{\partial Q_k} = \sum_{i,j} \sum_{\gamma} \frac{\partial \pi_{\alpha\beta}^i}{\partial u_{\gamma}^j} \hat{e}_{\gamma}^j(k) \quad (3.11.)$$

gdje je $\frac{\partial \pi_{\alpha\beta}^i}{\partial u_{\gamma}^j}$ promjena polarizabilnosti i -tog jediničnog raspršivača uzrokovana pomicanjem j -tog jediničnog raspršivača u smjeru γ , a $\hat{e}_{\gamma}^j(k)$ je γ komponenta pomaka j -tog raspršivača u k -tom vibracijskom modu. Koeficijent vezanja moda vibracija na svjetlost je onda:

$$C_{\alpha\beta} = \left| \sum_{i,j} \sum_{\gamma} \frac{\partial \pi_{\alpha\beta}^i}{\partial u_{\gamma}^j} (e_{\gamma}^j(\omega) - e_{\gamma}^i(\omega)) \right|^2. \quad (3.12.)$$

U izrazu 3.12. koristili smo aproksimaciju $\omega_0 - \omega_k \approx \omega_0$ i oduzeli smo faktor e_{γ}^i od faktora e_{γ}^j koristeći činjenicu da translacija cijelog sustava ne mijenja polarizabilnost nijednog jediničnog raspršivača:

$$\sum_j \frac{\partial \pi_{\alpha\beta}^i}{\partial u_{\gamma}^j} = 0. \quad (3.13.)$$

Taj izraz može se dodatno pojednostaviti ako napravimo aproksimaciju kontinuiranosti prostora. Ta je aproksimacija opravdana u slučaju makroskopskog materijala, ali u slučaju nanočestica do izražaja već dolazi i diskretna struktura kristalne rešetke. No, kako ćemo za vibracijske modove nanočestice koristiti Lambove modove, pri čijem smo izračunu već načinili pretpostavku kontinuiranosti prostora, navedenu ćemo aproksimaciju koristiti i ovdje. Tada se izraz 3.12. svodi na:

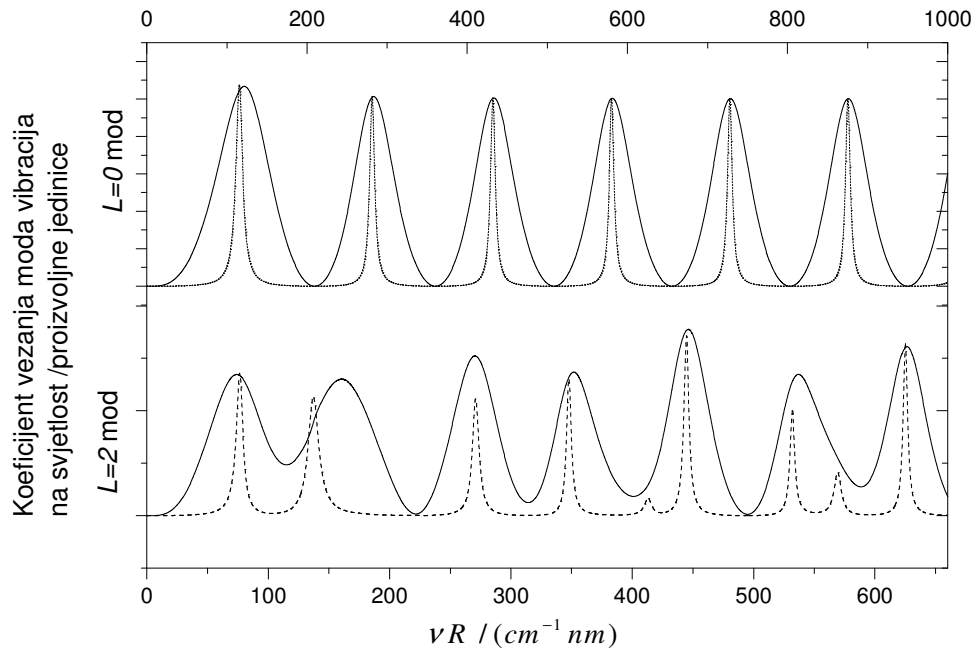
$$C_{\alpha\beta} = \left| \sum_{\gamma,\delta} A_{\alpha\beta\gamma\delta} \int_V \frac{\partial e_{\gamma}}{\partial x_{\delta}} dV \right|^2 \quad (3.14.)$$

gdje se integracija vrši po cijelom volumenu našega sustava, te vrijedi

$$A_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_j \frac{\partial \pi_{\alpha\beta}^i}{\partial u_{\gamma}^j} r_{\delta}^{i,j}. \quad (3.15.)$$

Vidimo da se izraz za koeficijent vezanja moda vibracija na svjetlost prirodno separira na dva dijela. Koeficijenti $A_{\alpha\beta\gamma\delta}$ ovise samo o mikroskopskom mehanizmu raspšivanja svjetlosti, a ne ovise o geometriji samog moda vibracija. Oni prema tome neće utjecati na frekventnu ovisnost Ramanovog raspršenja, već će oni određivati

međusobne intenzitete različitih modova i depolarizacijski omjer unutar pojedinog moda. Integral u jednadžbi 3.14. pak zapravo predstavlja srednju vrijednost naprezanja unutar nanočestice. Ta srednja vrijednost naprezanja pak svojstvo je geometrije samoga moda vibracija i posve je neovisna o mikroskopskom mehanizmu raspršenja. Prema tome, ona će u potpunosti opisivati frekventnu ovisnost Ramanovog spektra pojedinog moda. Izračun koeficijenta vezanja moda vibracija na svjetlost proveden je na sljedeći način. Za $l=0$ mod vektor pomaka svodi se samo na vektor \vec{u}_3 iz jednadžbe 3.2. dok je za $l=2$ mod vektor pomaka linearna kombinacija vektora \vec{u}_2 i \vec{u}_3 . U matrici se za svaki od vektora \vec{u}_2 i \vec{u}_3 javlja dodatni vektor identičan navedenima s razlikom u tome što je sferna Besselova funkcija zamijenjena sfernom Neumannovom funkcijom. Prema tome, vektor pomaka u matrici sastoji se za $l=0$ mod od 2, a za $l=2$ mod od 4 neovisna vektora. Pretpostavka je da je bilo koja kombinacija mogućih vektora u matrici jednako vjerojatna. Usrednjivanjem na takav način, preko svih mogućih kombinacija vektora matrice, dobije se usrednjenja vrijednost prosječnog naprezanja unutar čestice. Za $l=0$ mod egzaktan je račun već proveden [26]. Kao što je već rečeno, vektor pomaka $l=0$ moda radijalan je što znatno pojednostavljuje izračun. Egzaktan proračun za $l=2$ mod prvi je puta proveden u ovome doktorskom radu. Konkretno, rubni uvjet korišten pri proračunu bio je općeniti rubni uvjet za česticu u matrici (jednadžba 3.9.). Iz jednadžbe 3.9. vidi se da za navedeni općeniti rubni uvjet postoje četiri nezavisna koeficijenta a_M, c_M, a_M', c_M' koji međusobno moraju zadovoljavati zahtjev za normiranost vektora pomaka u matrici ($a_M^2 + c_M^2 + a_M'^2 + c_M'^2 = 1$).

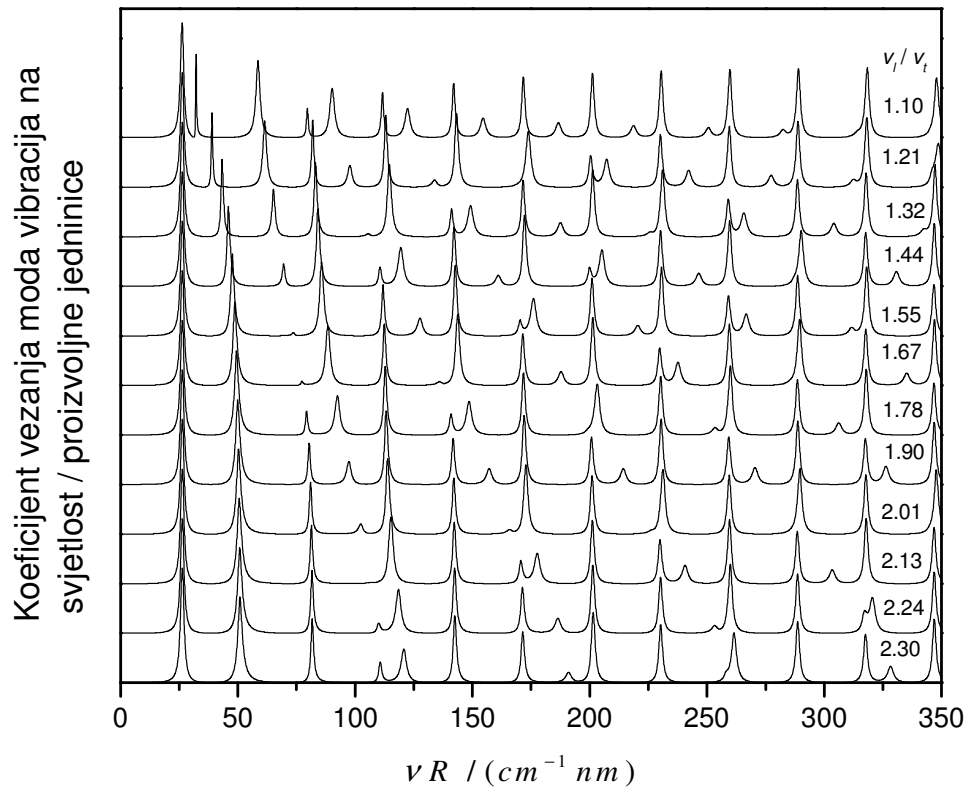


Slika 3.2. Spektar koeficijenta vezanja moda vibracija za silicijsku nanočesticu u kvarnoj matrici (puna linija) i za kvazislobodnu (gustoća matrice deset puta veća od gustoće čestice) silicijsku česticu (crtkana linija). ν je valni vektor dok je R polumjer nanočestice.

Za svaku kombinaciju navedena četiri koeficijenta moguće je izračunati vrijednosti koeficijenata a i c iz jednadžbe 3.9. koji u potpunosti određuju vektor pomaka vibracijskog moda unutar čestice, a time i srednju vrijednost naprezanja unutar čestice koja određuje spektar koeficijenta vezanja moda vibracija na svjetlost. Konačni spektar dobije se usrednjavanjem po svim mogućim vrijednostima koeficijenata a_M, c_M, a_M', c_M' koji zadovoljavaju uvjet normiranosti vektora pomaka u matrici $a_M^2 + c_M^2 + a_M'^2 + c_M'^2 = 1$. U ovom doktorskom radu proveden je potpuni izračun spektra koeficijenta vezanja $l=2$ moda vibracija na svjetlost direktno koristeći općeniti rubni uvjet 3.9.

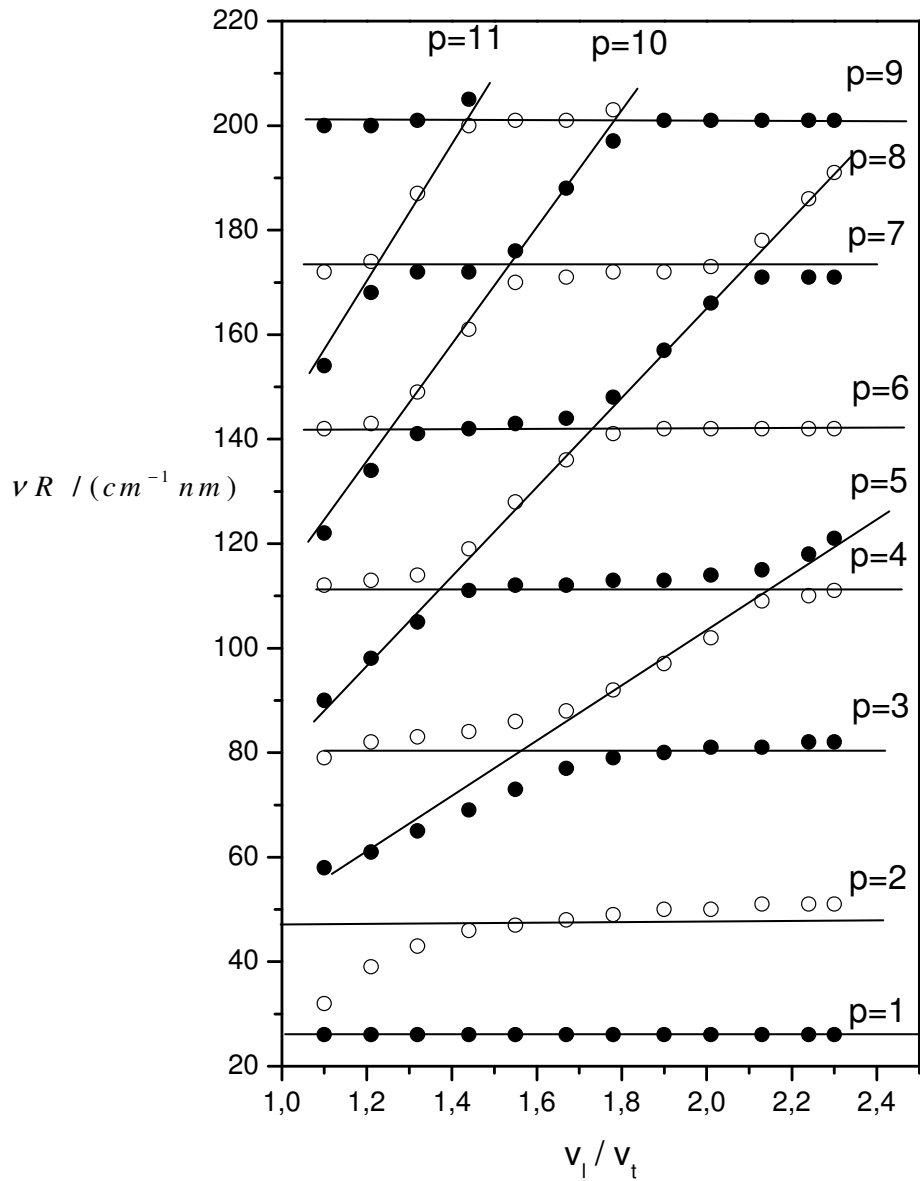
Na slici 3.2. prikazan je spektar koeficijenta vezanja moda vibracija za silicijsku nanočesticu. Na osi apscise nalazi se umnožak valnog vektora moda vibracija i radijusa nanočestice. Općenito to znači da će za dani materijal frekvencija pojedinog vibracijskog moda biti obrnuto proporcionalna radijusu nanočestice. Za $l=0$ mod modovi za različite vrijednosti p nalaze se na otprilike ekvidistantnoj udaljenosti jedan od drugog. Položaj modova čestice u matrici ne razlikuje se bitno od položaja modova za slobodnu silicijsku česticu osim za prvi mod koji se zbog matričnog efekta malo pomiče prema višim frekvencijama. Što se tiče $l=2$ moda, tu modovi nisu ekvidistantno razmaknuti jedan od drugoga. To je posljedica toga što je kod $l=0$ moda pomak isključivo radijalan te stoga u izraz za vektor pomaka ulazi isključivo longitudinalna brzina zvuka u čestici. Kod $l=2$ moda pomak općenito ima i radijalni i tangencijalni doprinos te svaki od ta dva dijela ima dio koji ovisi o longitudinalnoj i dio koji ovisi o transverzalnoj brzini zvuka u čestici. Saviot [29] je prvi pokazao da se sferični Lambovi modovi mogu podijeliti na tzv. longitudinalne akustične sferične modove (LASM) i transverzalne akustične sferične modove (TASM). Pomak LASM modova velikom je većinom radijalan te vlastite frekvencije navedenih modova ovise velikom većinom samo o longitudinalnoj brzini zvuka u čestici dok je pomak TASM modova velikom većinom tangencijalan te njihove vlastite frekvencije ovise uglavnom samo o transverzalnoj brzini zvuka u čestici. Naime, općeniti vlastiti vektor sferičnog moda je linearna kombinacija vektora \vec{u}_2 i \vec{u}_3 iz jednadžbe 3.2. (vektor \vec{u}_1 odgovara torzijskim modovima koji nisu Raman-aktivni). Prema tome, vlastiti vektor općenitog sferičnog moda ovisi i o transverzalnoj i o longitudinalnoj brzini zvuka u čestici. Međutim, u realnom slučaju kvadrupolnih modova uvijek je jedan od dva navedena vektora dominantan te su TASM modovi pridruženi vektoru \vec{u}_2 dok su LASM modovi pridruženi vektoru \vec{u}_3 . Ovaj je doktorat također pokazao da je takva podjela opravdana te da i vektor pomaka LASM modova ovisi velikom većinom o longitudinalnoj brzini zvuka dok vektor pomaka TASM modova ovisi velikom većinom o transverzalnoj brzini zvuka. Kod $l=0$ moda, kao što je već rečeno, pomak ovisi samo o longitudinalnoj brzini zvuka u čestici pa su, prema tome, svi $l=0$ modovi LASM modovi. Kod $l=2$ modova pak prisutni su i LASM i TASM i miješani modovi. Miješani modovi su modovi koji imaju i

transverzalnu i longitudinalnu komponentu. Oni se pojavljuju kada se frekvencije pojedinog LASM i pojedinog TASM moda preklapaju te zbog toga njihovim miješanjem nastaju dva miješana moda koji imaju i longitudinalni i transverzalni karakter. Sam intenzitet miješanih modova ovisi i o transverzalnoj i o longitudinalnoj brzini zvuka u čestici čiji doprinosi ukupnom intenzitetu mogu interferirati bilo konstruktivno bilo destruktivno. Posljedica toga je da neki modovi mogu biti gotovo potpuno Raman-neaktivni zbog destruktivne interferencije između komponenata koje odgovaraju longitudinalnoj i transverzalnoj brzini zvuka u čestici. Primjerice, na slici 3.2. vidljivo je da su prva dva $l=2$ moda TASM, treći i četvrti mod su miješani, s time što je treći mod (koji bi se trebao pojaviti na oko $200 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$) potpuno Raman-neaktivan zbog destruktivne interferencije, peti je mod TASM mod, šesti LASM mod, sedmi TASM mod, a osmi i deveti mod miješani su modovi. Potpuno iščezavanje moda moguće je samo za miješane modove pošto je iščezavanje posljedica poništavanja doprinosa vektora \vec{u}_2 i \vec{u}_3 vektoru pomaka vibracijskog moda. Ako vektori \vec{u}_2 i \vec{u}_3 doprinose srednjoj vrijednosti naprezanja unutar čestice s približno jednakim amplitudama, ali sa suprotnim predznacima, vrh pripadnog moda iščezavati će. Egzaktan izračun daje da je srednja vrijednost naprezanja kod TASM moda znatno veća nego srednja vrijednost naprezanja za LASM mod. Na slici 3.2. tako je vidljivo da je šesti mod, koji je LASM, puno manjeg intenziteta nego sedmi mod koji je TASM. U slučaju nanočestice u matrici zbog proširenja vrhova uzrokovanih matričnim efektom postaje gotovo nemoguće razlučiti LASM modove od puno intenzivnijih TASM modova. Što se miješanih modova tiče, uključivanjem matričnog efekta svaki par miješanih modova bit će spojen u jedan vrh nepravilnog oblika kao što se vidi za sedmi i osmi mod na slici 3.2. Prikaz spektara koeficijenta vezanja moda vibracija na svjetlost u ovisnosti o omjeru longitudinalne i transverzalne brzine zvuka u materijalu prikazan je na slici 3.3.



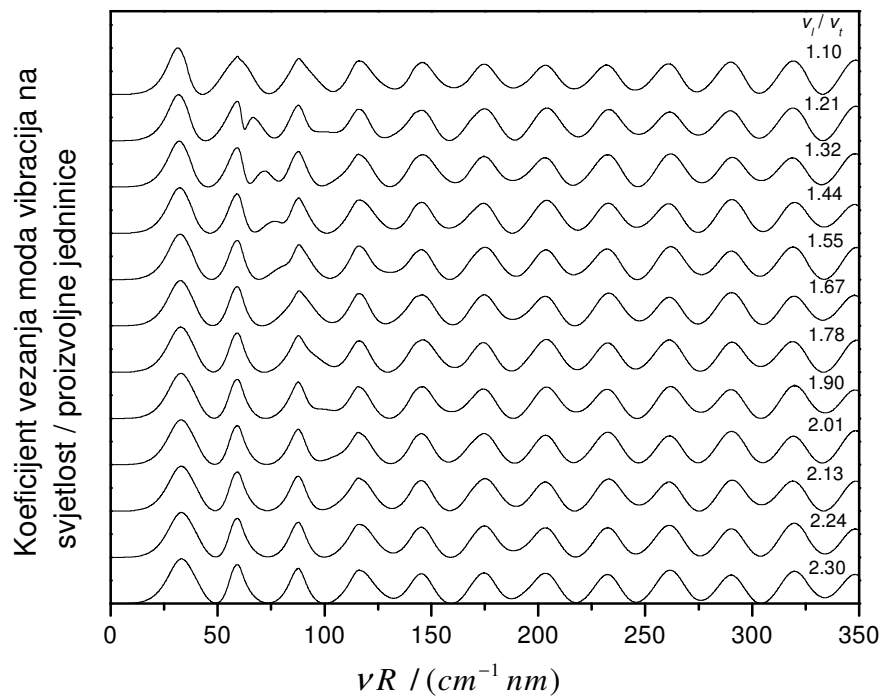
Slika 3.3. Ovisnost koeficijenta vezanja moda vibracija na svjetlost za kvazislobodnu česticu (gustoća čestice 10 puta veća od gustoće matrice). Transverzalna brzina zvuka konstanta je za sve spektre (1740 m/s) dok je longitudinalna brzina zvuka u materijalu varirana tako da je omjer v_l/v_t jednak vrijednostima prikazanim na slici.

Iz slike 3.3. vidljivo je da TASM modovi za sve spektre ostaju na jednakim mjestima u spektru što potvrđuje da frekvencije TASM modova ne ovise o longitudinalnoj brzini zvuka u čestici. Također je vidljivo da se s povećanjem longitudinalne brzine zvuka u čestici frekvencije LASM modova pomiču prema višim frekvencijama. Vrijednosti frekvencija pojedinih modova sa slike 3.3. prikazane su na slici 3.4.



Slika 3.4. Položaji frekvencija $l=2$ modova u ovisnosti o omjeru brzina transverzalne i longitudinalne brzine u materijalu za kvazislobodnu česticu (gustoća čestice 10 puta veća od gustoće matrice). Transverzalna brzina zvuka konstanta je za sve spektre (1740 m/s). TASM modovi označeni su horizontalnim, a LASM modovi kosim linijama.

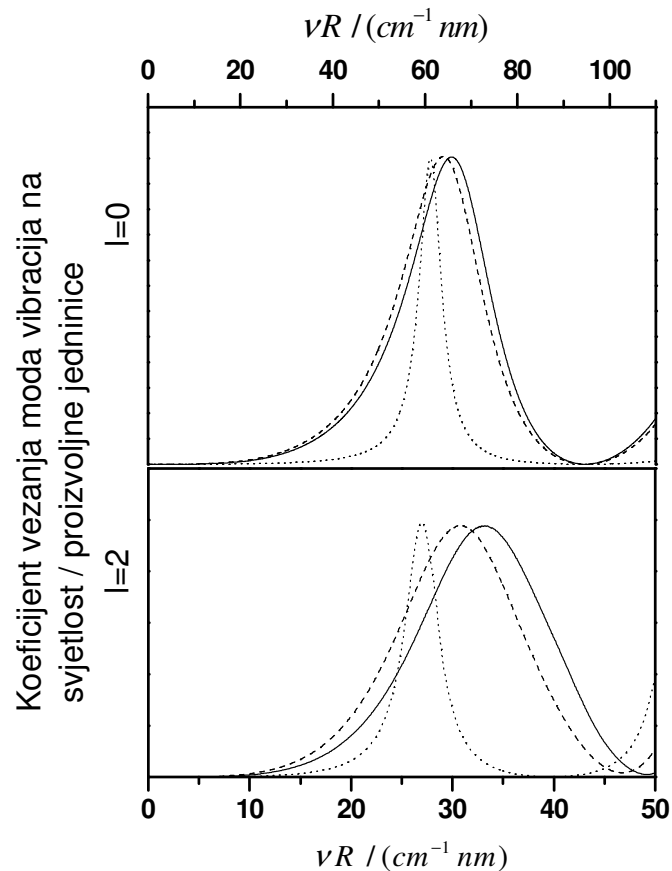
Na slici 3.4. jasno je vidljivo postojanje LASM i TASM modova. Također su vidljiva i mjesta gdje se sijeku linije koje odgovaraju LASM i TASM modovima, a na kojima se nalaze miješani modovi. Utjecaj matrice na spektar koeficijenta vezanja moda vibracija na svjetlost je prikazan na slici 3.5.



Slika 3.5. Koeficijent vezanja moda vibracija na svjetlost za česticu u kvarcnoj matrici. Gustoća čestice je $5,265 \text{ g/cm}^3$, transversalna brzina zvuka je 1740 m/s dok je longitudinalana brzina zvuka u materijalu varirana tako da je omjer v_l/v_t jednak vrijednostima prikazanim na slici.

Vidljivo je da matrica uzrokuje širenje TASM modova, spajanje miješanih modova u jedan vrh te da je zbog širine TASM vrhova potpuno nemoguće razlučiti od njih LASM modove. Zbog Bose-Einsteinove raspodjele, kojoj je općenito proporcionalan

Ramanov spektar općenitog materijala, modovi koji će biti najintenzivniji u Ramanovom spektru jesu $p=0$ modovi. Na slici 3.6. prikazani su spektri vezanja $l=0$, $p=0$ i $l=2$, $p=0$ modova vibracija na svjetlost za slobodnu CdSSe česticu te za CdSSe česticu u kvarcnoj i u borosilikatnoj matrici (za kvarz – $v_l=5950$ m/s, $v_t=3760$ m/s, za borosilikatno staklo - $v_l=5170$ m/s, $v_t=3190$ m/s). Vidljivo je da matrični efekt uzorkuje proširenje, ali i pomak $p=0$ modova prema višim frekvencijama s time da je taj efekt izraženiji za $l=2$ nego za $l=0$ mod. Prema tome, za ispravno određivanje distribucije po veličini nanočestica u uzorku potrebno je uvijek uzeti u obzir i matrični efekt.



Slika 3.6. $P=0$ mod koeficijenta vezanja moda vibracija na svjetlost CdSSe čestice u kvarcnoj matrici (puna linija), u borosilikatnoj matrici (crtkana linija) i za slobodnu CdSSe česticu (točkasta linija).

3.2. Prilagodba modela niskofrekventnih akustičkih modova nanočestica na eksperimentalne spektre

U realnom slučaju nanočestičnih materijala u uzorku je uvijek prisutna distribucija po veličini nanočestica. Posljedice prisutstva distribucije po veličini bit će proširenje vrha niskofrekventnih akustičkih modova vibracija. Matematički se distribucija po veličini najčešće opisuje lognormalnom distribucijom:

$$N(D) = \frac{1}{\sqrt{D}} \exp\left(-\frac{(\ln(D/D_0))^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.16.)$$

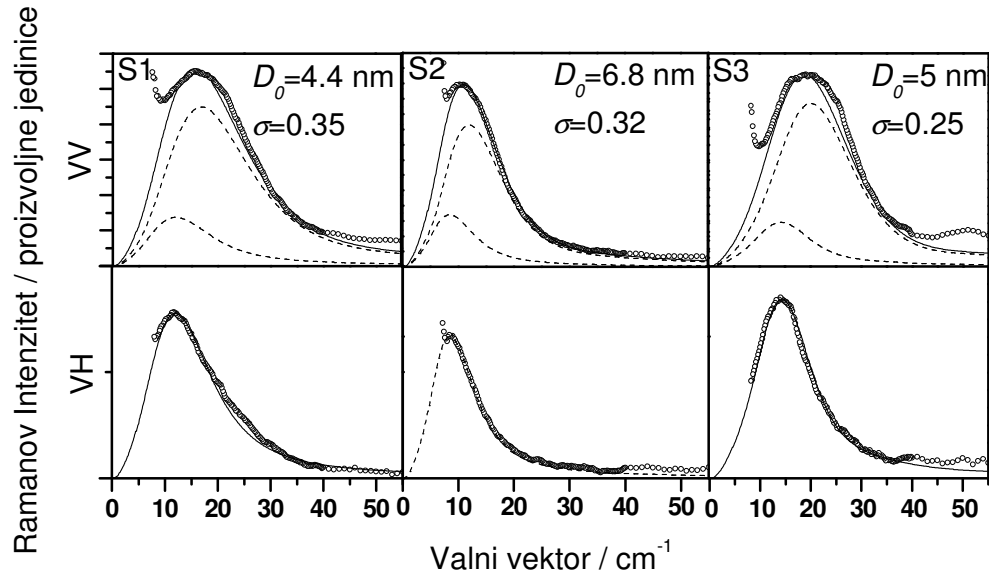
gdje je D promjer nanočestice, D_0 srednja vrijednost promjera nanočestice te σ širina lognormalne distribucije. Ukupni će Ramanov intenzitet biti jednak konvoluciji distribucije po veličini čestica i Ramanovog spektra pojedine čestice promjera D :

$$I(\nu) = \int_0^{\infty} I(\nu, D)N(D)dD. \quad (3.17.)$$

3.2.1 Germanijeve nanočestice u kvarcnoj matrici

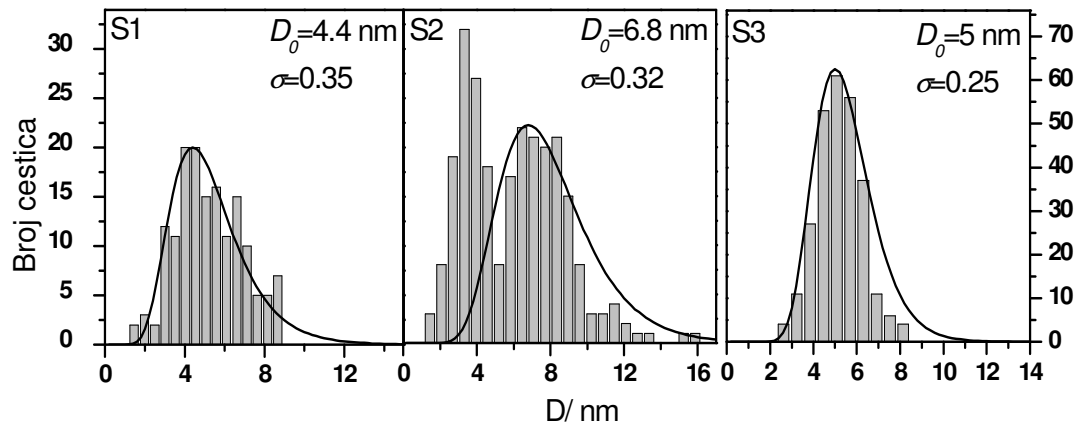
Na slici 3.7. prikazana je prilagodba teorijskog modela niskofrekventnih akustičkih modova na Ramanove spektre uzoraka koji se sastoje od nanočestica germanija u kvarcnoj matrici [30]. Ge nanočestice stvorene su u SiO_2 matrici pomoću magnetronskog rasprašivanja [31]. Kao podloge korištene su SiO_2 i $\langle 111 \rangle$ Si pločice. Temperatura depozicija mijenjana je od sobne temperature do 600 °C. Sustav za magnetronsko rasprašivanje KJLC CMS-18 korišten je za depozicije. Čisti Ge i čisti SiO_2 korišteni su kao mete u DC i RF magnetronima. Deponirani uzorci naknadno su termički oporavljeni u vakuumu u vremenu od 1h na različitim temperaturama da bi se proizvele nanočestice germanija različitih veličina. Prilagodba teorijske krivulje na eksperimentalne podatke vršena je tako da su varijable D_0 i σ korištene kao slobodni

parametri. Iz slike 3.7. vidi se da teorijske krivulje daju izvrsno slaganje s eksperimentalnim spektrima.



Slika 3.7. Ramanovi spektri nc-Ge u kvarcnoj matrici. U VV spektru crtkane su linije izračunati spektri $l=0$ i $l=2$ modova, a puna linija je njihov zbroj, u VH spektru puna je linija izračunati spektar $l=2$ moda i u oba spektra krugovi predstavljaju eksperimentalne podatke.

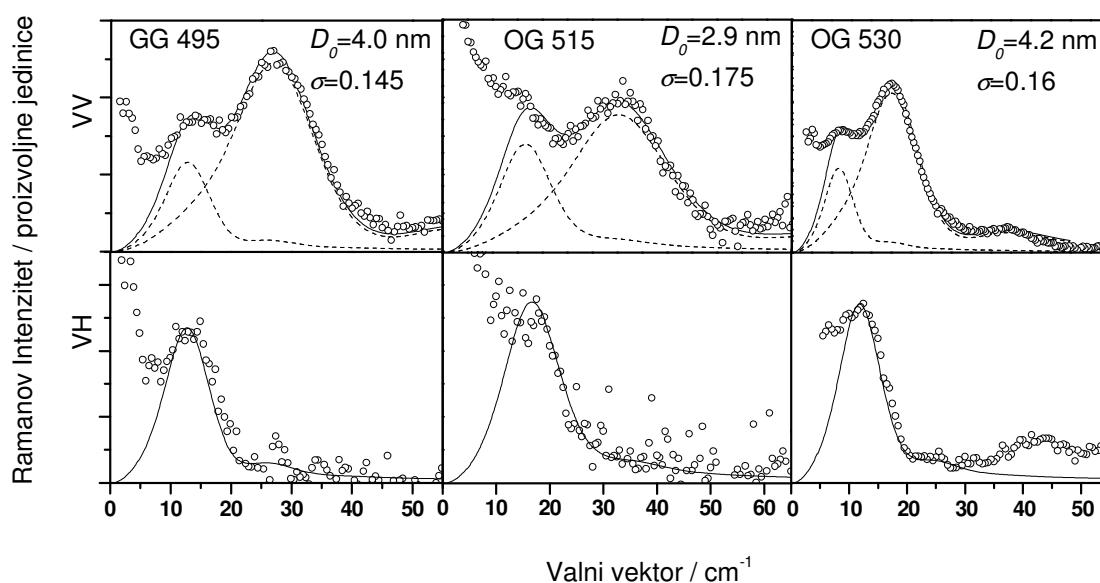
Na slici 3.8. prikazane su distribucije po veličini istih uzoraka dobivene pomoću visokorazlučive elektronske mikroskopije (HRTEM). Vidljivo je da se distribucije po veličini dobivene iz Ramanovih spektara izvrsno slažu s distribucijama po veličini dobivenim pomoću HRTEM-a. U uzorku S2 prisutne su dvije distribucije po veličini čestica s time da distribucija detektirana Ramanovom spektroskopijom odgovara distribuciji s većom vrijednosti srednjeg promjera čestice.



Slika 3.8. HRTEM distribucije po veličini nc-Ge čestica. Stupci predstavljaju experimentalne podatke dok pune linije predstavljaju distribucije po veličini dobivene iz Ramanovih spektara.

3.2.2 Nanočestice CdSeS_x u borosilikatnoj matrici

Na slici 3.9. prikazana je prilagodba teorijskog modela niskofrekventnih akustičkih modova na uzorke koji se sastoje od nanočestica CdSeS_x u borosilikatnoj matrici [30]. Uzorci su komercijalno kupljeni Schott filtri, konkretno GG 495, OG 515 i OG 530. Brojevi kraj slova označavaju odsječnu frekvenciju filtra koja ovisi o sastavu filtera, ali i o veličini nanočestica u filterima. Vrijednosti srednje brzine zvuka u CdSeS_x staklima izračunate su kao srednja vrijednost brzina zvuka CdS i CdSe, uz korištenje koeficijenta x kao težinskog faktora. Vrijednosti varijabli D_0 i σ prikazane na slici 3.9. odgovaraju vrijednostima dobivenim pomoću HRTEM-a. Na slici 3.9. vidljivo je da se korištenjem parametara dobivenih pomoću HRTEM-a dobija dobro slaganje između teorijske krivulje i eksperimentalnih spektara.



Slika 3.9. Ramanov spektar $nc\text{-CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ u borosilikatnoj matrici. U VV spektru crtkane su linije izračunati spektri $l=0$ i $l=2$ modova, a puna je linija njihov zbroj, u VH spektru puna je linija izračunati spektar $l=2$ moda i u oba spektra krugovi predstavljaju eksperimentalne podatke. Tri se uzorka razlikuju po odsječnoj valnoj duljini njihovog apsorpcijskog spektra.

3.2.3. Silicijske nanočestice u kvarcnoj matrici dobivene PVD metodom

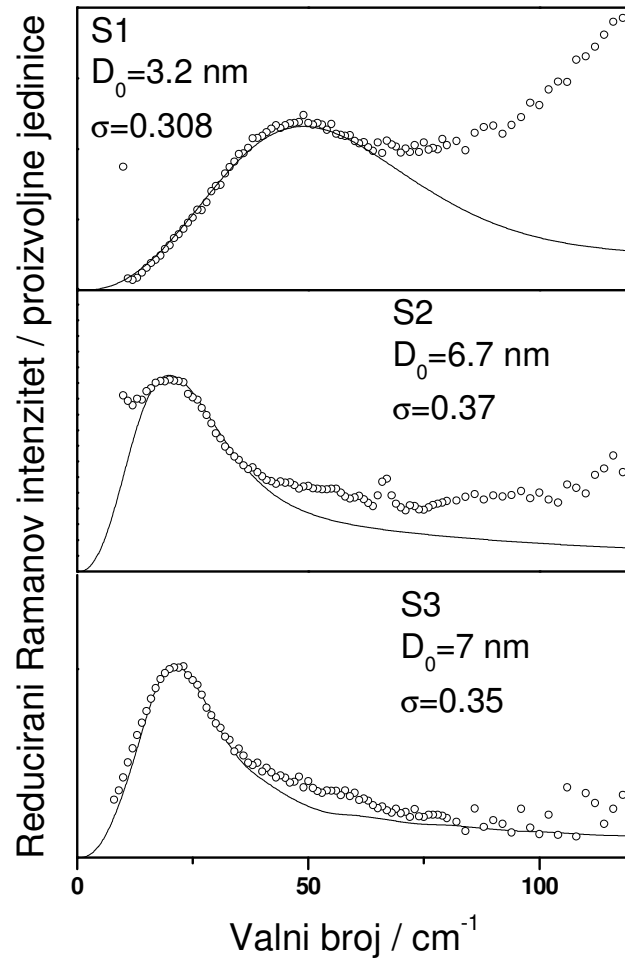
Na slici 3.10. prikazani su reducirani (podijeljeni Bose-Einsteinovim faktorom da bi niskofrekventni modovi bili lakše uočljivi) niskofrekventni Ramanovi spektri silicijevih nanočestica dobivenih termičkim oporavljanjem filmova amorfnog silicija deponiranih PVD (Physical Vapour Deposition) metodom [32]. Uzorci su pripremljeni pomoću Merck KGaA (Darmstadt, Njemačka) koristeći PVD metodu grijanja mješavine Si/SiO_2 na $1400\text{ }^\circ\text{C}$ te naknadne kondenzacije na $600\text{ }^\circ\text{C}$ [33]. Brzina depozicije bila je oko 2 nm/min pri rezidualnom pritisku plina od 10^{-6} bara. Uzorci su pripremljeni na

kvarenim substratima i na kvarcnom substratu presvučenom tankim slojem kroma. Ovdje predstavljeni uzorci deponirani su na kromom presvučenom kvarcu termički oporavljani na 950 °C i 1100 °C (uzorci S1 i S2) te uzorak deponiran na kvarcu termički oporavljan na 1100 °C (uzorak S3). Za navedene uzorke mjerenja visoko razlučivo transmisijskom elektronskom spektroskopijom također su napravljena [33] te su parametri distribucije po veličini uzoraka određeni pomoću HRTEM-a dani u tablici 3.1.:

	D_0 (HRTEM)	σ (HRTEM)
S1	2.35	0.308
S2	4.1	0.37
S3	3.8	0.35

Tablica 3.1 Parametri distribucije po veličini nanočestica u uzorcima nanočestičnog silicija dobivenim PVD metodom

Usporedba slike 3.10. i tablice 3.1. pokazuje da Ramanova spektroskopija daje sistematski veću vrijednost srednjeg polumjera nanočestice od HRTEM-a. Navedeni fenomen već je prije opažen u literaturi [34]. Mogući razlog tome je što HRTEM određuje veličinu nanokristalne čestice, dok Ramanova spektroskopija određuje dimenzije nakupine koja ima različita akustička svojstva od okolne matrice. Kada bi nanokristalna silicijska čestica bila okružena slojem amornog silicija, tada bi HRTEM mjerenja dala veličinu kristalne jezgre nanočestice, dok bi mjerenja Ramanovom spektroskopijom dala veličinu čestice koja se sastoji od kristalne jezgre skupa s amornim omotačem. Navedena pretpostavka potvrđena je i mjerenjima distribucije po veličini nanočestica korištenjem metode kvantnog zatočenja (vidi poglavlje 3.3.1.).



Slika 3.10. Prilagodba metode niskofrekventnih akustičkih modova na reducirane Ramanove spektre nanočestičnog silicija dobivenog PVD metodom. Rezultati prilagodbe prikazani su na slici.

3.3. Metoda kvantnog zatočenja

Ramanov spektar makroskopskog silicija sastoji se od jednog vrha koji odgovara trostruko degeneriranom optičkom fononu. U slučaju nanočestičnog silicija sa smanjenjem srednje veličine čestice mijenjat će se i oblik i položaj vrha optičkog fonona.

U makroskopskom kristalu zbog zakona sačuvanja količine gibanja Ramanovo raspršenje moguće je samo na $\vec{k}=0$ fononu. Naime, valni vektor upadnog fotona je na skali Brillouionove zone približno jednak 0 jer je brzina svjetlosti ($c=3 \times 10^8$ m/s) puno veća od brzine fonona u kristalu koje su reda veličine 10^3 m/s. Sam $\vec{k}=0$ optički fonon u makroskopskom siliciju matematički je opisan beskonačnim ravnim valom. Naravno, u realnom slučaju makroskopskog silicija, zbog prisustva nečistoća, površinskih efekata i drugih nesavršenosti, optički će fonon ipak biti omeđen i u vremenu i u prostoru. Posljedica toga bit će postojanje prirodne širine linije optičkog fonona. U slučaju nanočestičnog silicija fonon će biti zatočen unutar nanočestice te opis fonona ravnim valom neće više biti opravdan. Općeniti će optički fonon u slučaju nanočestice biti kombinacija više ravnih valova. Drugim riječima, smanjenjem dimenzije nanočestice narušava se zakon sačuvanja količine gibanja i osim $\vec{k}=0$ doprinosa optički fonon će se sastojati i od doprinosa $\vec{k} \neq 0$. Ako znamo fononsku disperziju makroskopskog silicija $\omega(k)$, možemo odrediti oblik vrha optičkog fonona u Ramanovom spektru [35,36]. Uzmimo da je valna funkcija optičkog fonona u savršenom kristalu Blochova funkcija:

$$\Phi(\vec{k}_0, \vec{r}) = u(\vec{k}_0, \vec{r}) e^{i\vec{k}_0 \vec{r}} \quad (3.18.)$$

gdje je $u(\vec{k}_0, \vec{r})$ periodička funkcija s periodičnošću rešetke. Pretpostavimo da je naša nanočestica sferična s promjerom D i da promatramo optički fonon u centru Brillouinove zone ($\vec{k}_0 = 0$). Tada možemo pisati da je:

$$\Phi'(\vec{k}_0 = 0, \vec{r}) = W(\vec{r}, D) u(\vec{k}_0 = 0, \vec{r}) \quad (3.19.)$$

gdje je $W(\vec{r}, D)$ funkcija kvantnog zatočenja koja općenito ovisi o radijvektoru \vec{r} . Vidimo da ta valna funkcija više nema određenu vrijednost valnog vektora $\vec{k}=0$ jer funkcija $W(\vec{r}, D)$ nema periodičnost rešetke. Da bismo dobili težinsku ovisnost pojedinih komponenata gornje funkcije u Ramanovom spektru, a koje bi imale periodičnost rešetke,

trebamo napraviti Fourierov transformat gornje funkcije:

$$\Phi'(\vec{k}_0 = 0, \vec{k}) = \sum_{\vec{r}} W(\vec{r}, D) u(\vec{k}_0 = 0, \vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} \quad (3.20.)$$

gdje suma ide po svim vektorima rešetke. Pošto funkcija $u(\vec{k}_0 = 0, \vec{r})$ ima periodičnost rešetke, ima i periodičnost svakog vektora rešetke \vec{r} po kojem sumiramo. To znači da je ona ista za svaku vrijednost vektora \vec{r} , pa je možemo izlučiti izvan sume. Nakon toga možemo i sumu pretvoriti u integral:

$$\Phi'(\vec{k}_0 = 0, \vec{k}) = u(\vec{k}_0 = 0, \vec{r}) \int W(\vec{r}, D) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d\vec{r} . \quad (3.21.)$$

Te nove valne funkcije sada imaju točno određeni valni vektor pa će, prema tome, u Ramanovom spektru sudjelovati s linijom koja odgovara valnoj funkciji beskonačnog kristala s pripadnim valnim vektorom, a s težinskim faktorom koji je jednak Furierovom transformatu funkcije zatočenja. Ako se još uzme u obzir da svaka od tih linija ima svoju prirodnu širinu, dobije se konačni izraz za intenzitet Ramanovog raspršenja na optičkom fononu:

$$I(\omega, D) = 4\pi \int \frac{|C(\vec{k}, D)|^2}{[\omega - \omega(k)]^2 + (\Gamma_0 / 2)^2} k^2 dk \quad (3.22.)$$

gdje se integracija vrši preko cijele Brillouinove zone, a koeficijenti $C(\vec{k}, D)$ jesu jednaki:

$$C(\vec{k}, D) = \int W(\vec{r}, D) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d\vec{r} . \quad (3.23.)$$

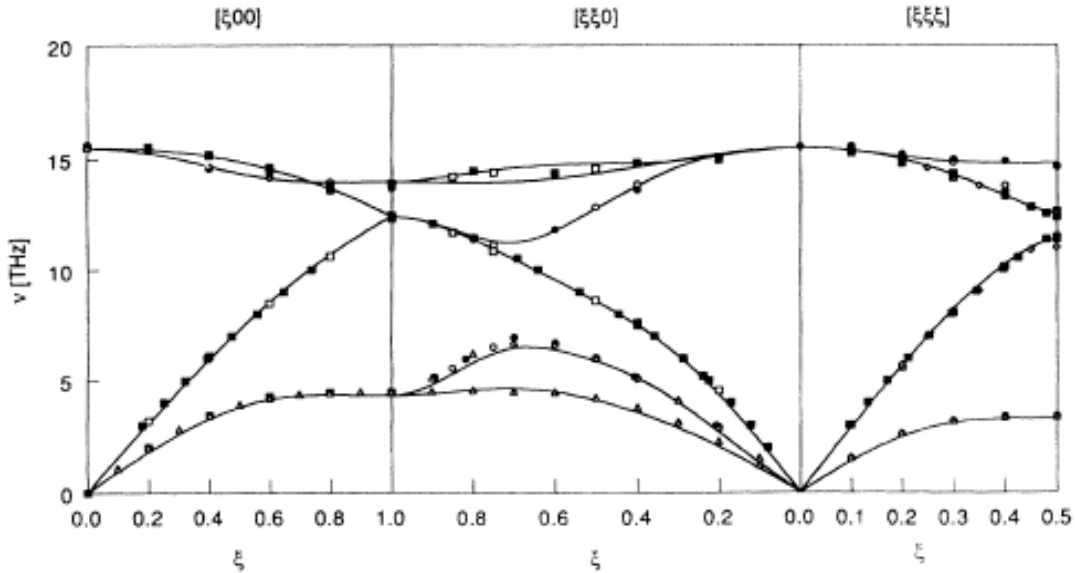
Vidimo da formula (3.22.) podrazumijeva da će svaki fonon doprinosti Ramanovom raspršenju proporcionalno njegovom udjelu u Fourierovom transformatu zatočenog optičkog fonona. Ta pretpostavka uključuje i to da je koeficijent vezanja

fonona na elektromagnetsko zračenje jednak za sve fonone unutar iste grane bez obzira na vrijednost njihovog valnog vektora. Ta pretpostavka, koju su iznijeli Shuker i Gamon [27], nije trivijalna. Ipak, budući da se vrijednost frekvencije optičkog moda ne mijenja puno duž cijele Brillouinove zone, možemo uzeti da je vrijednost koeficijenta vezanja fonona na svjetlost konstantna. Osim toga doprinosa, intenzitet Ramanovog raspršenja proporcionalan je i s $1/\omega$, ali taj se faktor također ne mijenja puno duž optičke grane, pa i njega zanemarujemo. U izrazu (3.22.) pretpostavljena je i puno jača tvrdnja da je prostor izotropan. Ta tvrdnja nije ispunjena za većinu kristalnih sustava u prirodi, pa ni za silicij, ali kako bi uračunavanje anizotropnosti u jednadžbu (3.22.) znatno kompliciralo model, pretpostaviti ćemo da je silicij izotropan, pa ćemo stoga umjesto stvarne fononske disperzije silicija koristiti fononsku disperziju silicija usrednjenu po svim smjerovima. Za vrijednost funkcije $W(\vec{r}, D)$ ima različitih mogućih odabira, ali najčešće su korišteni [37]:

$$\begin{aligned} W(\vec{r}, D) &= \exp(-8\pi^2 r^2 / D^2) & |C(\vec{k}, D)|^2 &= \exp(-k^2 D^2 / 16 \pi^2) \\ W(\vec{r}, D) &= \frac{\sin(2\pi r / D)}{2\pi r / D} & |C(\vec{k}, D)|^2 &= \left(\frac{\sin(kD/2)}{4\pi^2 - k^2 D^2} \right)^2 \end{aligned} \quad (3.24.)$$

Prva je navedena funkcija gausijan centriran oko središta čestica, a druga je valna funkcija slobodne čestice unutar zatvorene kugle. Kvalitativno je moguće predvidjeti ponašanje Ramanove linije u ovisnosti o dimenzijama nanočestice ako znamo kako izgleda fononska disperzija danog materijala. Fononska disperzija silicija prikazana je na slici 3.11. Što je čestica manja, to će veći dio Brillouinove zone pridonositi Ramanovom raspršenju, a, budući da se za silicij disperzijske krivulje za optičke fonone zakreću prema nižim energijama kada se udaljavamo od centra Brillouinove zone, to će se i vrh linije optičkog fonona pomicati prema nižim vrijednostima. Također će se i širina linije povećavati sa smanjenjem čestice. Ako u sredstvu imamo određenu raspodjelu čestica, ukupan intenzitet linije na nekoj frekvenciji bit će jednak zbroju doprinosa svih čestica:

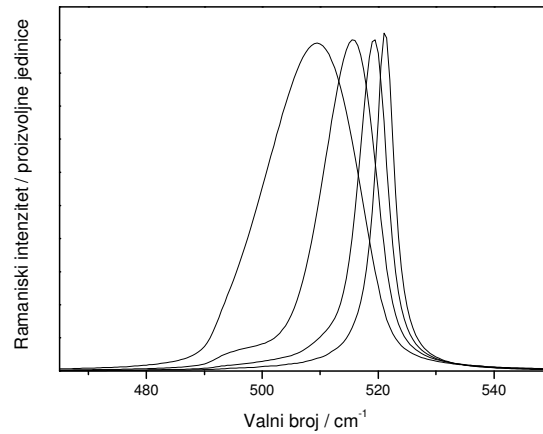
$$I(\omega) = \int_0^{\infty} I(\omega, D) N(D) dD \quad (3.25.)$$



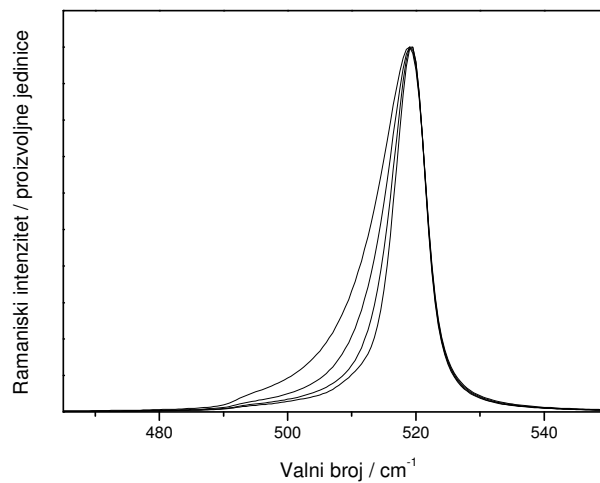
Slika 3.11. Fononska disperzija silicija [38]

gdje je $I(\omega, D)$ iz jednadžbe (3.21.), a $N(D)$ funkcija raspodjele čestica u uzorku. Osim za optički fonon, gore opisani model može se koristiti i za raspršenje svjetlosti na akustičkim fononima. Kao što utjecaj kvantnog zatočenja uzrokuje pomicanje linije optičkog fonona prema nižim ili višim frekvencijama ovisno o smjeru disperzije, tako bi i utjecaj kvantnog zatočenja na akustične fonone pomicao liniju akustičnog moda prema višim frekvencijama. U praksi se kod utjecaja kvantnog zatočenja u Ramanovom spektru materijala uistinu opažaju novi niskofrekventni modovi, ali se za njihov opis u praksi najčešće koriste drugi modeli koji uzimaju da novonastali modovi imaju simetriju čestice (sfernu simetriju), a koji su opisani u poglavlju 3.1. Na slikama 3.12. i 3.13. prikazan je utjecaj kvantnog zatočenja na oblik i položaj linije optičkog fonona u siliciju izračunat po formulama 3.22. i 3.25. te koristeći sinusnu funkciju zatočenja iz jednadžbe 3.24. i koristeći lognormalnu distribuciju kao funkciju raspodjele čestica u uzorku. Slobodni parametri koji su varirani srednja su vrijednost promjera čestice D_0 i širina lognormalne distribucije σ . Iz slika 3.12. i 3.13. vidimo kako će se općenito ponašati Ramanov intenzitet optičkog fonona u ovisnosti o dva parametra lognormalne distribucije, D_0 i σ .

D_0 nije ništa drugo nego srednja vrijednost promjera čestice. Njezinim smanjivanjem pojačavaju se efekti kvantnog zatočenja te se linija optičkog fonona, sukladno tome, pomiče prema nižim frekvencijama i asimetrično širi. S druge strane, ako uz istu srednju vrijednost čestica povećavamo širinu distribucije (slika 3.13.), jedini će efekt biti povećavanje niskofrekventnog repa optičkog fonona.



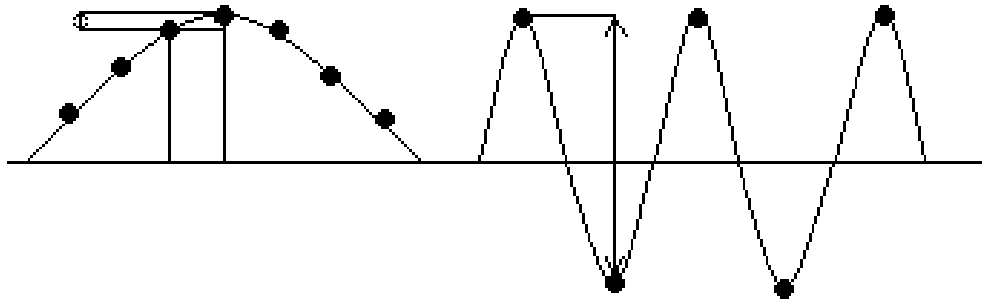
Slika 3.12. Ramanov intenzitet optičkog fonona izračunat po modelu kvantnog zatočenja uz vrijednosti $\sigma=0.01$ te, s lijeva na desno, $D_0=10\text{nm}$, 5nm , 3nm , 2nm . Sve funkcije su normirane.



Slika 3.13. Ramanov intenzitet optičkog fonona izračunat po modelu kvantnog zatočenja uz vrijednosti $\sigma=0.01$ te, s lijeva na desno, $D_0=10\text{nm}$, 5nm , 3nm , 2nm . Sve funkcije su normirane.

kvantnog zatočenja uz vrijednosti $D_0=5$ nm te, s desna na lijevo, $\sigma = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$. Sve funkcije su normirane.

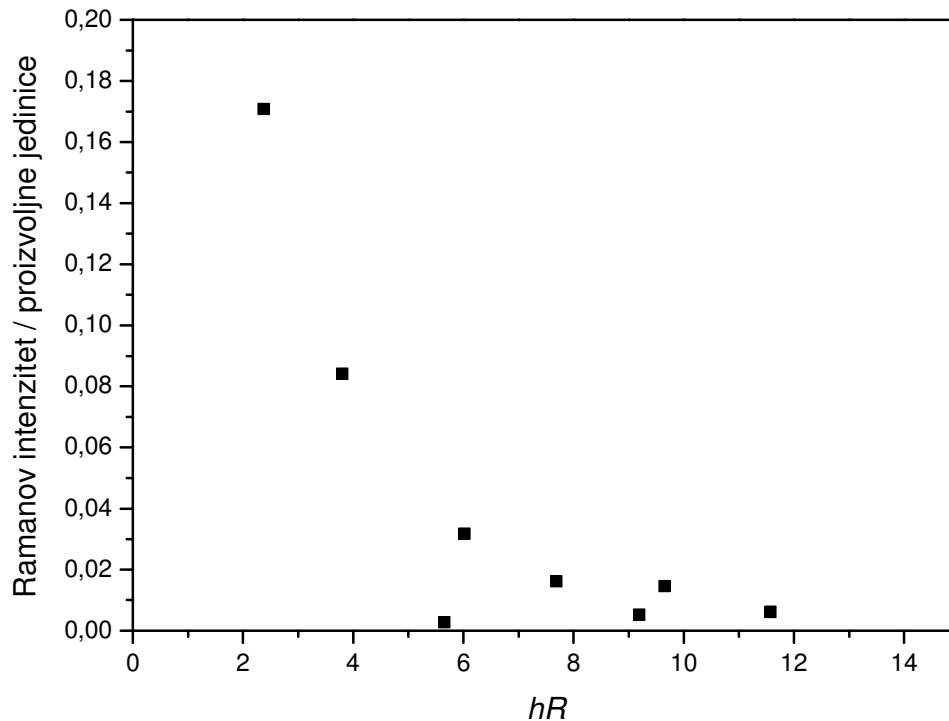
Mehanizam opisan u poglavlju 3.1. i primijenjen na akustičke fonone može se primijeniti i na optičke fonone. Naime, kao što su akustički fononi sferičnih nanočestica posjedovali sferičnu simetriju, tako će i optički fononi posjedovati sferičnu simetriju. Ako se vratimo do jednadžbe 3.12., vidimo da u slučaju optičkog fonona član $e_\gamma^j(\omega) - e_\gamma^i(\omega)$ neće više biti jednak $\frac{\partial e_\gamma}{\partial x_s} dx_s$ kao u slučaju akustičkog fonona jer u optičkom fononu dva susjedna atoma osciliraju u protufazi pa razlika $e_\gamma^j(\omega) - e_\gamma^i(\omega)$ više nije dovoljno mala da bi se moglo prijeći u aproksimaciju kontinuiteta. Navedena razlika u slučaju optičkog fonona približno je $e_\gamma^j(\omega) - e_\gamma^i(\omega) \approx 2e_\gamma^i(\omega)$ odnosno proporcionalna je pomaku atoma na promatranom mjestu u kristalnoj rešetci. Na slici 3.14. prikazana je skica optičkog i akustičkog moda.



Slika 3.14. Skica optičkog i akustičkog moda u nanočestici. Strelicama je označena razlika pomaka dva susjedna atoma $e_\gamma^j(\omega) - e_\gamma^i(\omega)$.

Iz gore navedenoga slijedi da u slučaju optičkog fonona Ramanov intenzitet više neće biti proporcionalan srednjoj vrijednosti naprezanja unutar nanočestice, već srednjoj vrijednosti pomaka unutar nanočestice. Za sam pomak dva atoma optičkog fonona

unutar čestice pretpostavljamo da je proporcionalan pomaku akustičkog moda istog valnog vektora. Direktna posljedica toga je da, dok su za akustičke modove jedini Raman aktivni modovi bili $l=0$ i $l=2$ sferoidalni modovi, za optičke fonone jedini će Raman-aktivni modovi biti $l=1$ sferoidalni modovi. Na slici 3.15. prikazani su Ramanovi intenziteti pripadnih $l=1$ optičkih modova.

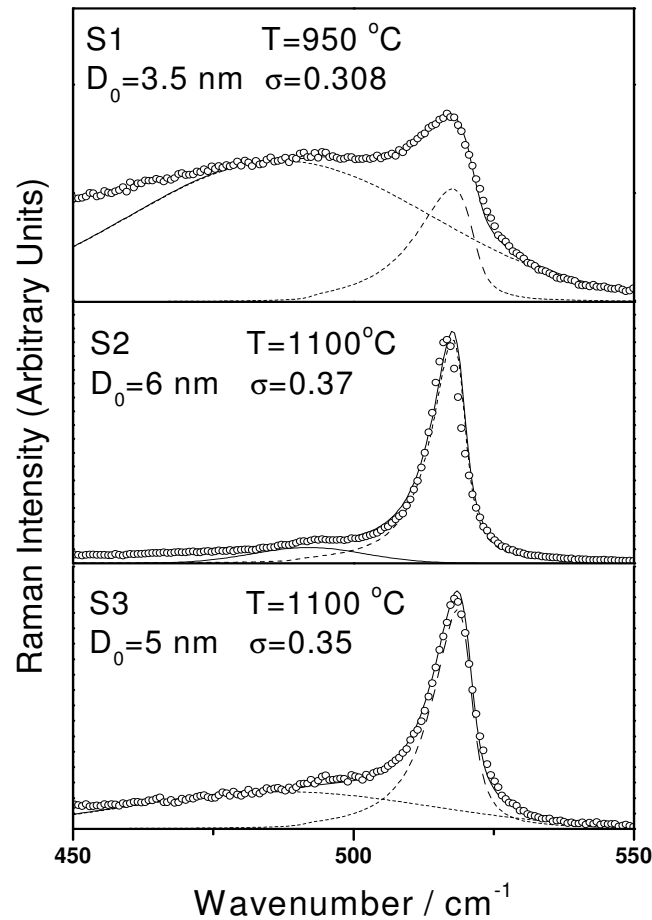


Slika 3.15. Relativni intenziteti $l=1$, $p=0,1,\dots,8$ optičkih modova

Vidljivo je da će glavni doprinos Ramanovom spektru biti od $p=0$ moda. Njegov valni vektor više nije jednak nuli, već ima konačnu vrijednost, odnosno efekt kvantnog zatočenja na Ramanov će spektar prouzrokovati pomak vrha optičkog fonona prema nižim frekvencijama (zbog oblika funkcije fononske disperzije silicija). Iz slike 3.14. također je vidljivo da će i $p=1$ mod biti vidljiv u Ramanovom spektru i to s približno pola intenziteta $p=0$ moda. Utjecaj $p=1$ moda na oblik vrha optičkog fonona bit će pojava niskofrekventnog repa na vrhu $p=0$ moda.

3.3.1. Primjena metode kvantnog zatočenja na eksperimentalne Ramanove spektre uzoraka nanočestičnog silicija u kvarcnoj matrici dobivenih PVD metodom

Detalji o pripremi uzoraka dani su u poglavlju 3.2.3. Ramanovi spektri uzoraka S1, S2 i S3 u frekventnom području od 450 do 500 cm^{-1} prikazani su na slici 3.16.



Slika 3.16. Ramanovi spektri uzoraka nanočestičnog silicija u kvarcnoj matrici dobivenih PVD metodom. Krugovi predstavljaju eksperimentalne spektre, crtkane linije označavaju spektar nanokristalnog silicija izračunat pomoću metode kvantnog zatočenja te široki gausijan centriran na 480 cm^{-1} širine 40 cm^{-1} koji predstavlja TO vrpcu amornog silicijem bogatog oksida, dok puna linija pretstavlja njihov zbroj.

Slika 3.16. pokazuje da nam se teorijske krivulje izvrsno poklapaju s eksperimentalnim podacima. Ako usporedimo vrijednosti parametara distribucije po veličini nanočestica u uzorcima s vrijednostima dobivenim u poglavlju 3.2.3., opažamo da postoji dobro slaganje između rezultata koje daju metoda kvantnog zatočenja i metoda niskofrekventnih akustičkih modova. To potvrđuje pretpostavku iznesenu u poglavlju 3.2.3. da se nanočestice silicija u kvarcnoj matrici sastoje od kristalne jezgre okružene omotačem amornog silicija.

3.4. Ramanov spektar amornog silicija

Ramanov spektar amornog silicija bitno se razlikuje od spektra kristalnog silicija. Kristalni silicij ima jedan izraženi vrh koji odgovara trostruko degeneriranom optičkom fononu na oko 520 cm^{-1} jer je zbog zakona sačuvanja impulsa dozvoljeno Ramanovo raspršenje samo na $q = 0$ fononu. To je posljedica toga što je valna duljina svjetlosti puno veća od parametra rešetke silicija, pa je u recipročnom prostoru valni vektor svjetlosti približno jednak nuli na skali Brillionove zone. Kod amornog silicija nedostatak dugodosežnog reda uvjetuje lokalizaciju svih vibracijskih modova, pa nema smisla govoriti o valnom vektoru moda vibracije. Naime, svi su modovi lokalizirani, pa će svi i biti Raman-aktivni. Ramanov spektar amornog silicija, prema tome, umnožak je gustoće stanja i tzv. koeficijenta vezanja moda vibracija na svjetlost. Za razliku od kristalnog silicija gdje imamo samo jedan izraženi, oštri vrh na oko 520 cm^{-1} , ovdje se spektar raspoređuje kontinuirano preko cijeloga raspona energija jer su, zbog lokalizacije moda vibracija, svi modovi Raman-aktivni. Iako su vibracije u amornom siliciju lokalizirane, te prema tome nema smisla govoriti o valnom vektoru moda vibracija, spektar amornog silicija ipak zadržava sličnost s fononskom gustoćom stanja kristalnog silicija (slika 3.10.). U spektru amornog silicija vidljive su vrpce koje bi u kristalnom siliciju odgovarale TA (transverzalnom akustičkom), LA (longitudinalnom akustičkom), LO (longitudinalnom optičkom) i TO (transverzalnom optičkom) fononu te se i u amornom siliciju koriste te oznake, iako u njemu fononi kao takvi ne postoje. U biti, spektar amornog silicija nije direktno jednak gustoći stanja već je još pomnožen koeficijentom

vezanja moda vibracija na svjetlost, ali pretpostavka koja se često koristi jest da taj koeficijent nije jako frekventno ovisan unutar pojedine vrpce [27].

Sama činjenica da je gustoća stanja amornog i kristalnog silicija slična, vodi na zaključak da je za određivanje frekvencija modova vibracija u navedenim sustavima odgovorno prije svega kratkodosežno uređenje (SRO - short range order). To je posljedica činjenice da u oba sustava svaki atom ima susjede koji su raspoređeni približno u tetraedarsku strukturu te je stoga lokalna geometrija slična. Dvije su glavne razlike u kratkodosežnom uređenju između kristalnog i amornog silicija u odstupanju srednje vrijednosti međusobne udaljenosti dvaju atoma od idealne vrijednosti za tetraedarsku strukturu te u odstupanju diedarskog kuta od idealnog kuta koji odgovara pravilnoj tetraedarskoj strukturi ($\theta = \arccos(1/3) = 70.529^\circ$), s tim da je drugi od ta dva doprinosa puno izraženiji. Srednje odstupanje diedarskog kuta te vrijednosti $\Delta\theta$ može se uzeti kao parametar uređenja sustava koji je za kristalni silicij jednak 0. Teorijski model koji opisuje gore navedeni sustav naziva se model kontinuirane slučajne mreže (CRN – *continus random network*). Teorijski proračuni [39] pokazali su da je za male $\Delta\theta < 6^\circ$ dobiveni sustav nestabilan s obzirom na međuatomske potencijale te se stoga relaksira u kristalno uređenje. Posljedica toga je nepostojanje kontinuiranog prijelaza (u odnosu na parametar uređenja) između kristalnog i amornog silicija već su to dvije različite faze. Prijelaz između amornog i kristalnog silicija (temperaturno aktiviran) vrši se tako da se na pojedinim mjestima stvaraju male nakupine kristalnog silicija unutar matrice amornog silicija koje okrupnjivanjem sve više rastu. Teorijski modeli predviđaju za amorfni silicij parametar uređenja $6^\circ < \Delta\theta < 14^\circ$ [40] dok u praksi eksperimentalni rezultati (neutronska difrakcija) daju raspon parametra uređenja $9.9^\circ < \Delta\theta < 11^\circ$ [41]. Teorijski proračuni pokazali su da se parametar uređenja $\Delta\theta$ može povezati sa širinom vrha optičkog fonona u Ramanovom spektru. Da bi se napravio teorijski proračun Ramanovog raspršenja na amornom siliciju, potrebna su tri sastojka. Kao prvo potrebno je napraviti model mreže amornog silicija. Kao što smo već rekli takav model naziva se CRN model. Druga je potrebna pretpostavka međuatomski potencijal potreban da se dobije dinamička matrica čijom se dijagonalizacijom dobiju frekvencije pojedinih modova vibracija. Za taj se potencijal najčešće upotrebljava Keatingov potencijal [42].

Treći je potreban sastojak model polarizabilnosti sistema. Model koji je prikladan za materijale u kojima prevladava kovalentna veza jest tzv. BP (bond polarizability model) koji pretpostavlja da je ukupna polarizabilnost sistema jednaka sumi polarizabilnosti pojedinih kovalentnih veza između atoma. Prvi su Beeman i drugi [39] iz svojih teorijskih proračuna za modele s različitim stupnjem uređenja došli do zaključka da širina vrha optičkog fonona Γ raste linearno s porastom parametra uređenja ($\Delta\theta$) te su došli do sljedeće formule koja ih povezuje:

$$\Gamma (\text{cm}^{-1})=15+6 \Delta\theta (\text{deg}). \quad (3.26.)$$

Detaljnije analize [39,43] pokazale su da Ramanov spektar amornog silicija nije polarizacijski neovisan te bi za potpunu analizu Ramanovog raspršenja na amornom siliciju bilo potrebno izvršiti polarizacijska mjerenja. No, iako je upotreba jednadžbe (3.26.) za procjenu parametra uređenja $\Delta\theta$ upitna, ono u čemu se svi teorijski i eksperimentalni radovi slažu jest postojanje linearne ovisnosti između širine optičke vrpce i parametra uređenja, iako u različitim radovima postoji neslaganje oko numeričkih faktora u jednadžbi (3.26.) [39,44].

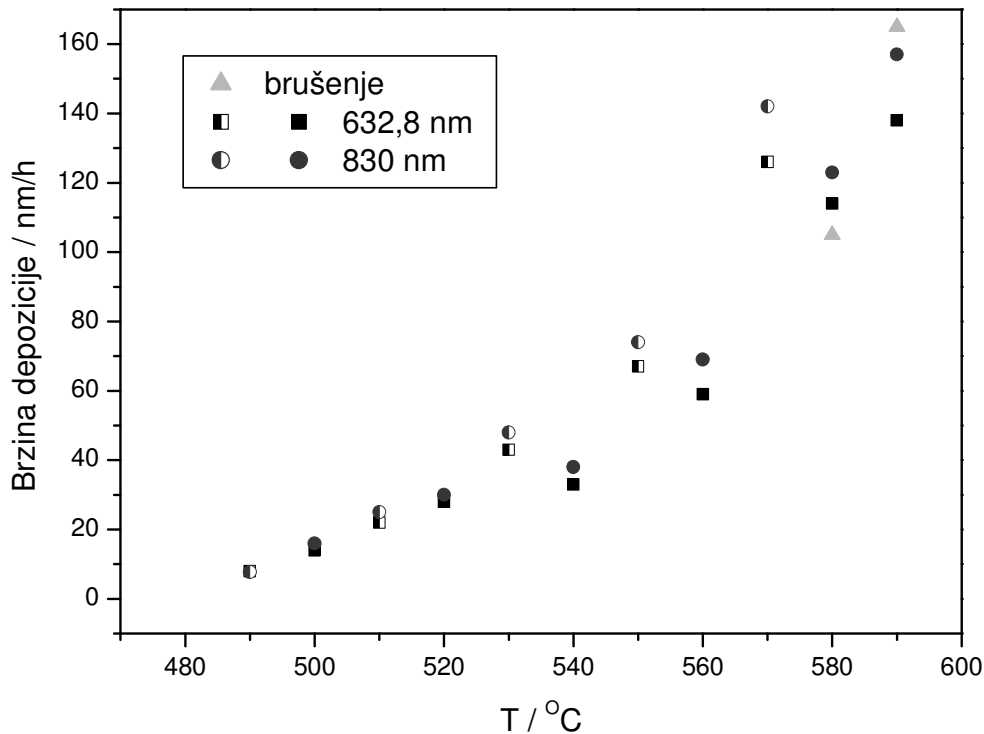
4. Rezultati

4.1 Depozicija filmova amornog silicija

Filmovi amornog silicija deponirani su na temperaturama od 500 do 600 °C u LPCVD reaktoru na silicijskim i kvarcnim podlogama. Korišten je 26% silan razrijeđen u argonu (26% SiH₄, 74% Ar). Protok silana u reaktor bio je konstantan za sve depozicije i iznosio je 350 cm³/min. Vremena depozicije i debljine filmova za sve deponirane uzorke prikazani su u tablici 4.1. Brzine rasta filmova određene elipsometrijom prikazane su na slici 4.1. Uzorci se razlikuju po temperaturama depozicije, a deponirani su na temperaturama od 500 do 600 °C. Osim tih uzoraka deponirana su još dva uzorka na temperaturi od 560 °C s time da je pri tim depozicijama u reaktor dodatno upušten vodik za dvije različite vrijednosti protoka vodika u reaktor. To je učinjeno da bi se vidjelo veže li se plinoviti vodik unutar nastalog amornog silicija. Naime, pri termičkoj pirolizi silana prirodno nastaje plinoviti vodik, pa je bitno utvrditi veže li se on na amorfni silicij jer bi to vezanje uvelike promijenilo elektronska svojstva amornog silicija. Vodik je upuštan kroz kapilaru protočnosti 9 cm³ / (min bar).

T/°C	490	500	510	520	530	540	550	560	570	580	590	600
t / h	1,5	2	1,5	1,5	1	1	1	1	1	1	1	0,5
d _A / nm	12	28	33	42	43	33	67	59	126	114	138	-
d _B / nm	10	32	37	45	48	38	74	69	142	123	157	-

Tablica 4.1. Temperatura i vrijeme depozicije filmova amornog silicija te debljine određene elipsometrijom. d_A je debljina određena korištenjem svjetlosti valne duljine 623,8 nm, a d_B valne duljine 830 nm.

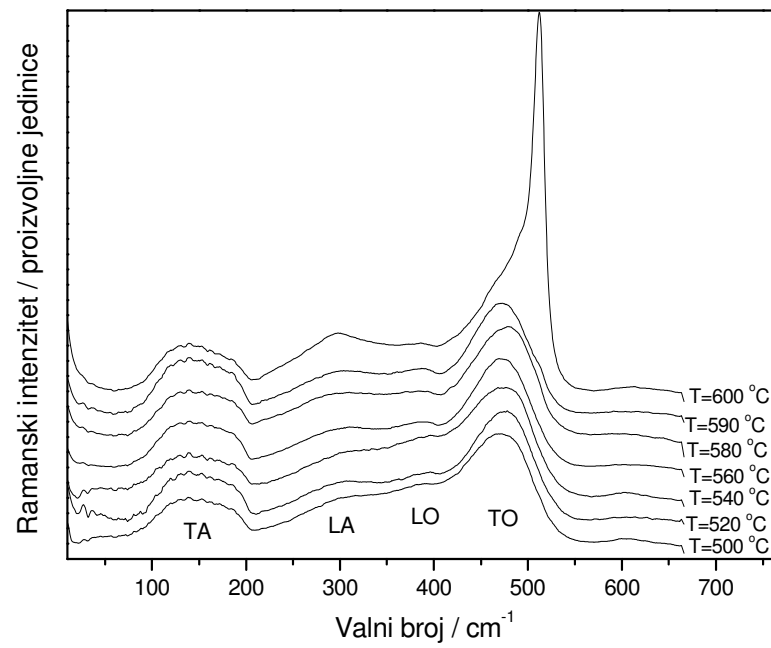


Slika 4.1. Ovisnost brzine depozicije amorfnog silicija o temperaturi depozicije. Kvadarati označavaju vrijednosti dobivene pomoću elipsometra na valnoj duljini od 623,8 nm, dok krugovi označavaju vrijednosti dobivene pomoću elipsometra na valnoj duljini od 830 nm. Trokuti označavaju vrijednosti dobivene metodom kosog izbruska. Puni i polovični simboli označavaju dvije različite serije uzoraka.

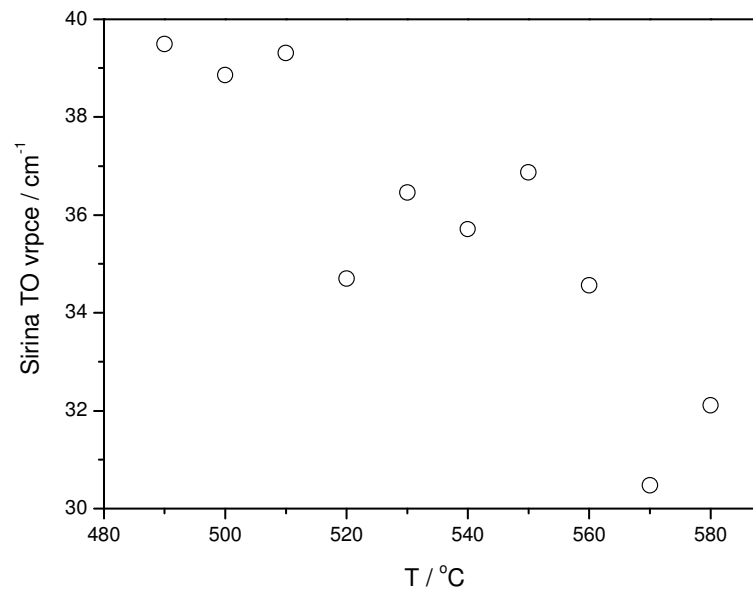
Iz slike 4.1. vidljivo je da brzina depozicije raste s povećanjem temperature depozicije. Mala sistematska razlika u brzinama depozicije dobivenim na različitim valnim duljinama posljedica je greške u vrijednostima imaginarnog i realnog dijela indeksa loma korištenim prilikom prilagodbe elipsometrijskih podataka teorijskim krivuljama. Na slici su također prikazane i vrijednosti debljina filmova dobivene metodom kosog izbruska koje se dobro slažu s rezultatima elipsometrijskih mjerenja. Na

slici su vidljiva dva trenda povećanja brzine depozicije s temperaturom. Jedan je prisutan kod uzoraka deponiranih na 500, 520, 540, 560, 580 i 590 °C dok je drugi prisutan kod uzoraka deponiranih na 510, 530, 550 te 570 °C. Razlog zašto te dvije skupine uzoraka pokazuju različite trendove rasta jest u tome što su bili deponirani u dvije različite serije odnosno pod različitim uvjetima. Slika 4.1. također pokazuje da brzine rasta filmova rastu eksponencijalno s porastom temperature, s aktivacijskom energijom od 1.5 odnosno 1.6 eV, za dva trenda rasta debljine filmova s temperaturom prisutna na slici 4.1.

Na slici 4.2. prikazani su HH Ramanovi spektri uzoraka dobiveni depozicijom amorfnog silicija na kvarcnim podlogama pri rasponu temperatura od 500 do 600 °C. Na slikama se jasno vide četiri strukture. Od 100 do 200 cm^{-1} vidljiva je vrpca koja odgovara TA fononu, dok je na oko 475 cm^{-1} vidljiva vrpca koja odgovara TO fononu. Na oko 300 cm^{-1} nalazi se vrpca LA fonona dok se između TA i TO vrpce nalazi vrpca LO fonona. Kao što je već rečeno, širina TO fononske vrpce mjerilo je neuređenosti sustava. Poluširine naših uzoraka prikazane su na slici 4.3. osim za uzorke deponirane na temperaturama od 590 i 600 °C za koje je nemoguće odrediti širinu zbog postojanja vrha kristalnog silicija u Ramanovom spektru. Poluširine su izmjerene na visokofrekventnom repu vrpce TO fonona jer je niskofrekventni rep zasjenjen vrpcama LO i LA fonona. Vidljivo je da postoji trend uređivanja sustava s povišavanjem temperature depozicije, što smo i očekivali. Koristeći formulu (3.26.) dobivamo da te širine odgovaraju vrijednostima $\Delta\theta$ od 8.2° do 10.5°. Također je vidljivo i postupno uređenje sustava s povećanjem temperature depozicije.

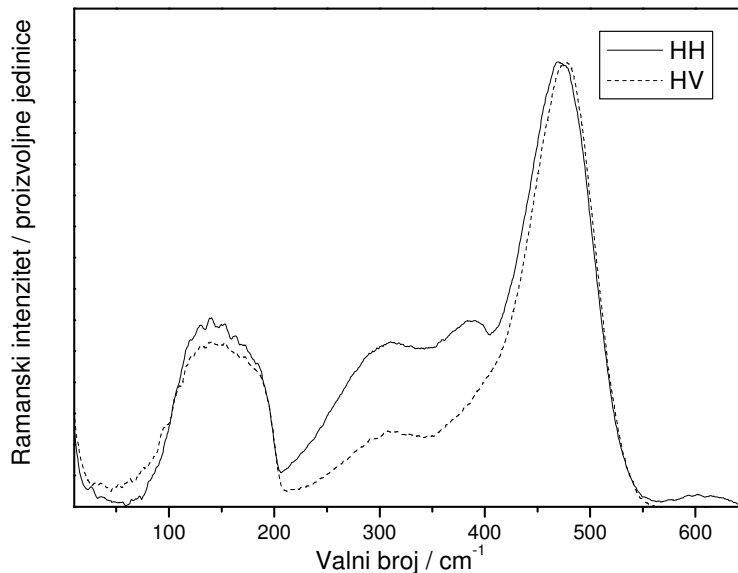


Slika 4.2. HH Ramanovi spektri uzoraka amornog silicija deponiranih na temperaturama od 500 do 600 °C



Slika 4.3. Ovisnost poluširine TO vrpce o temperaturi depozicije

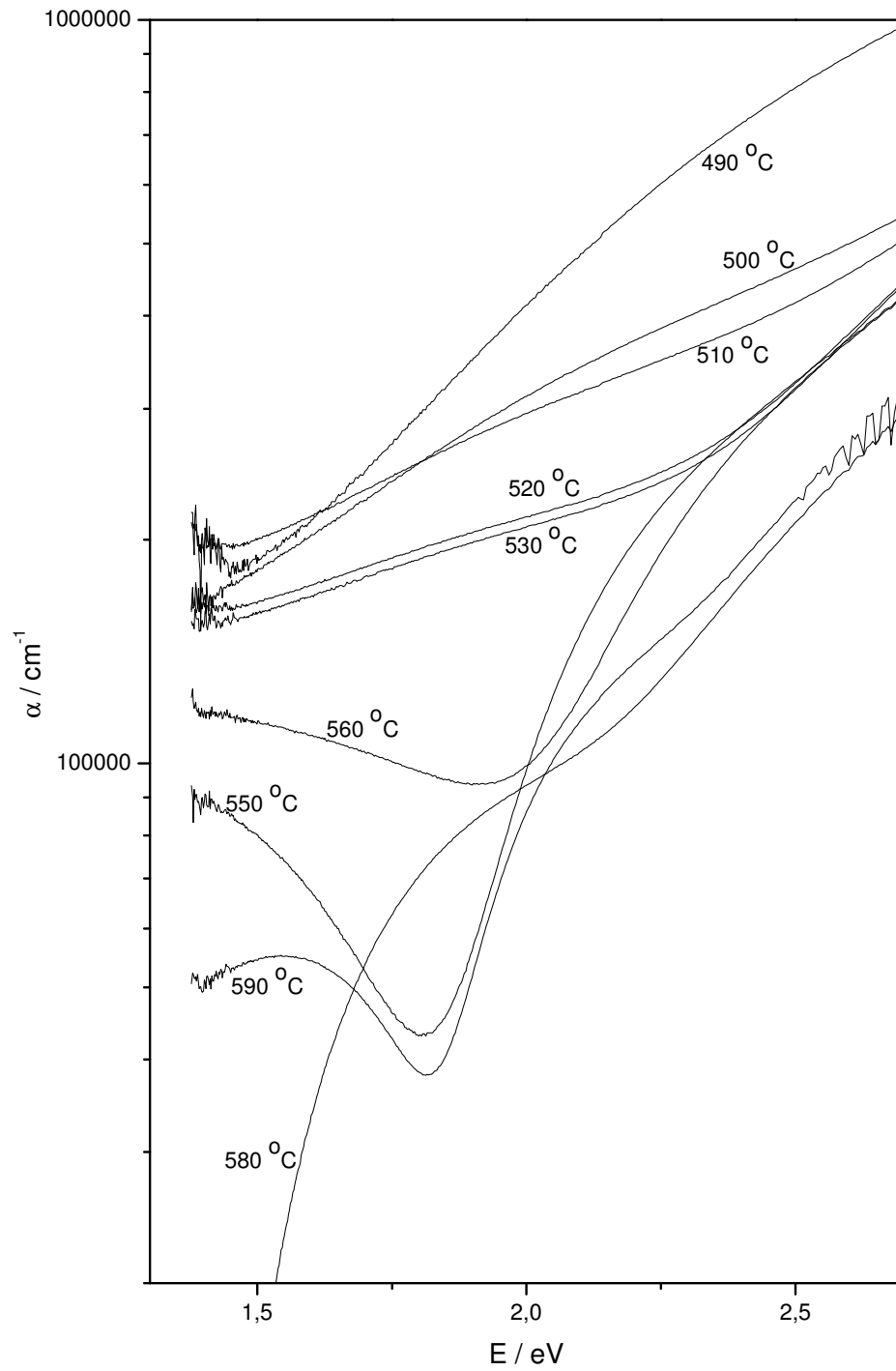
Na uzorcima deponiranim na 590 i 600 °C vidimo da uz amorfni silicij u spektru postoji i doprinos kristalnog silicija. On se u spektru uzorka deponiranom na 590 °C nazire kao mala grba na visokofrekventnom dijelu vrpce optičkog fonona amornog silicija, dok se kod uzorka deponiranog na 600 °C već vidi kao jaki vrh na oko 516 cm⁻¹. Vidimo da je njegov položaj različit od položaja vrha optičkog fonona monokristalnog silicija (koji se nalazi na oko 520 cm⁻¹), ali to se i očekuje iz sljedećih razloga. Prilikom depozicije na oko 600 °C deponirani silicij djelomično prelazi iz amornog stanja u polikristalno, ali pošto je ta kristalizacija samo djelomična, kristalni silicij nalazi se u nakupinama promjera reda veličine nekoliko nanometara. U tome slučaju zbog efekta kvantnog zatočenja optički mod kristalnog silicija pomiče se prema nižim frekvencijama kao što je već navedeno u poglavlju 3.3. Bitno je naznačiti da se amorfni silicij ne može smatrati graničnim slučajem kristalnog silicija kada dimenzija nanokristala teži prema nuli. Naime, samo uređenje tih dvaju fizikalnih sustava bitno je različito. U nanokristalnom siliciju unutar pojedinog kristalića uvijek postoji kristalno uređenje ($\Delta\theta=0$) dok je u slučaju amornog silicija parametar uređenja $\Delta\theta$ uvijek veći od nule. Teorijska istraživanja [40] pokazala su da je nemoguće dobiti amorfni silicij s parametrom uređenja manjim od $\Delta\theta=6.6^\circ$, dok eksperimentalno određene vrijednosti $\Delta\theta$ iz širine Ramanovog vrha pomoću formule Beeman i drugi [39] daju vrijednosti $\Delta\theta$ između 7.7° i 11°. Prijelaz iz amornog u kristalno stanje vrši se postupno, stvaranjem malih kristalića silicija unutar amorfne matrice koji zatim sve više rastu. To se jasno vidi iz slike 4.2. u slučaju uzoraka deponiranih na 590 i 600 °C. Na njima su vidljivi Ramanovi spektri i kristalnog i amornog silicija koji postoje paralelno unutar oba uzorka.



Slika 4.4. HH i HV Ramanovi spektri uzorka deponiranog na 560 °C

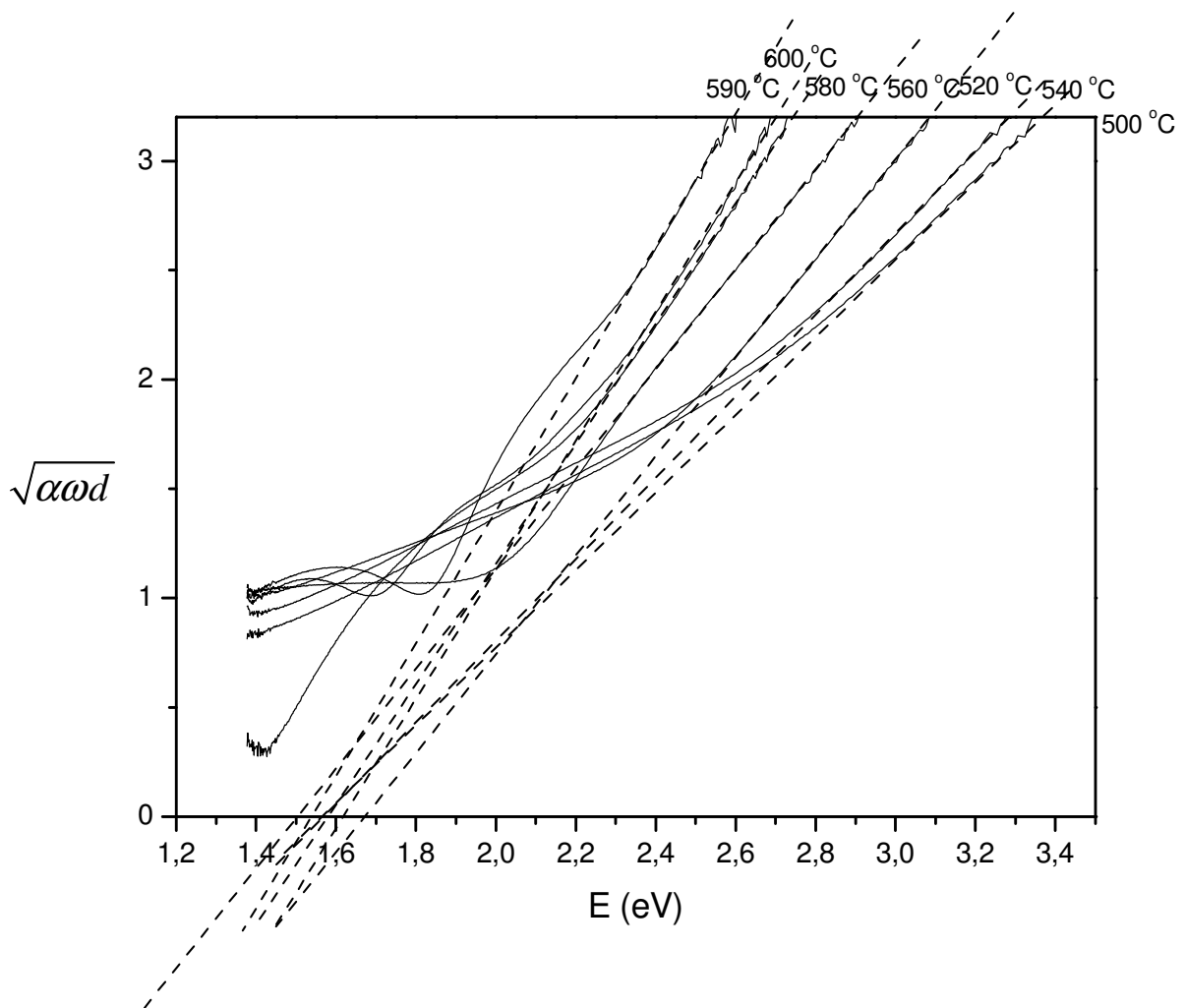
Razlika između HH i HV spektra jednog od naših uzoraka ($T=560\text{ °C}$) prikazana je na slici 4.4. Na njoj se vidi da su u HH spektru puno izraženije LA i LO vrpce nego u HV spektru. To potvrđuje da je mehanizam Ramanovog raspršenja na amorfnom siliciju polarizacijski ovisan [39,43]. Na slici 4.5. prikazan je apsorpcijski spektar naših uzoraka u logaritamskom grafu.

U apsorpcijskim spektrima ne opaža se nagli eksponencijalni pad u koeficijentu apsorpcije koji bi odgovarao Urbachovom repu (očekivane vrijednosti Urbachovog repa bile bi od 50 do 100 meV). To pripisujemo postojanju velikog broja stanja unutar zabranjenog procjepa koja efektivno zasjenjuju Urbachov rep. Za analiziranje stupnja uređenosti pomoću Urbachovog repa potrebno je provesti hidrogenizaciju uzoraka, što namjeravamo napraviti pri budućim mjerenjima. Na slici 4.5. također se vidi da se s povećanjem temperature smanjuje apsolutna vrijednost apsorpcijskog koeficijenta. To pripisujemo postupnom uređenju rešetke amorfnog silicija s povećanjem temperature depozicije, odnosno smanjenju broja defekata koji djeluju kao apsorbanti svjetlosti s postupnim uređenjem rešetke amorfnog silicija.



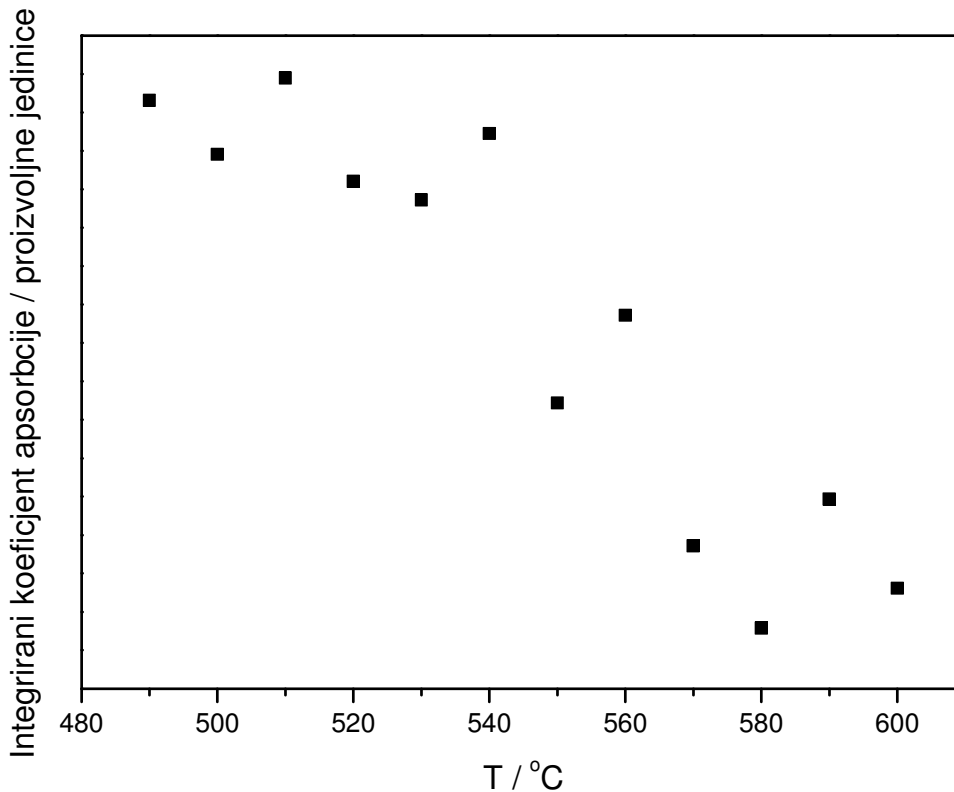
Slika 4.5. Absorpcijski spektri naših uzoraka u log-lin grafu

Na slici 4.6. prikazana je ovisnost $\sqrt{\alpha\omega d}$ o frekvenciji svjetlosti za neke od deponiranih uzoraka. Za uzorak deponiran na 500 °C prikazan je i pravac za demonstraciju određivanja energetskog procjepa po Taucovoj metodi[17]. Vrijednost energetskog procjepa jest vrijednost na kojoj pravac koji se povuče linearnim dijelom spektra koeficijenta apsorbicije na slici 4.6. siječe apscisu.



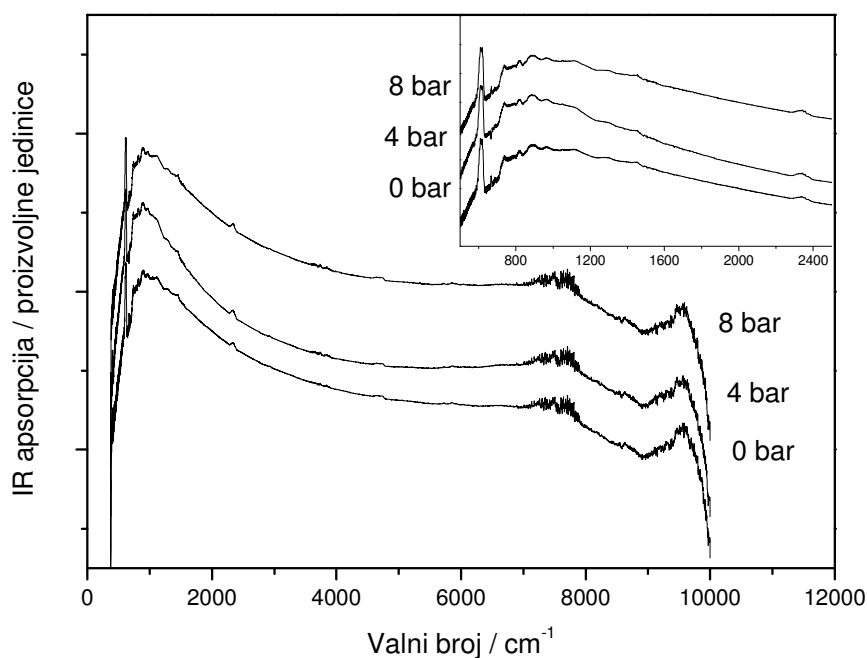
Slika 4.6. Ovisnost $\sqrt{\alpha\omega}$ o energiji svjetlosti. Nacrtni pravci samo su za vizualnu pomoć.

Svi uzorci imaju energetski procjep od 1,5 do 1,65 eV te nije vidljiva korelacija položaja energetskog procjeka s temperaturom deponiranja uzorka, barem ne s našom točnošću mjerenja. Temperaturna ovisnost apsorbiranog koeficijenta apsorpcije u energetskom intervalu od 1,3 do 1,5 eV prikazana je na slici 4.7. Integrirani apsorpcijski koeficijent u navedenom energetskom rasponu trebao bi biti direktno proporcionalan broju lokaliziranih stanja unutar procjeka koji uglavnom odgovaraju nezasićenim (visećim) Si- -vezama. Slika 4.7. pokazuje da se broj lokaliziranih stanja smanjuje s temperaturom depozicije, što se može objasniti postupnim uređenjem kristalne strukture s povećanjem temperature depozicije. Slika 4.7. također pokazuje dva trenda uređenja kristalne rešetke koji odgovaraju dvama serijama uzoraka koje smo deponirali.

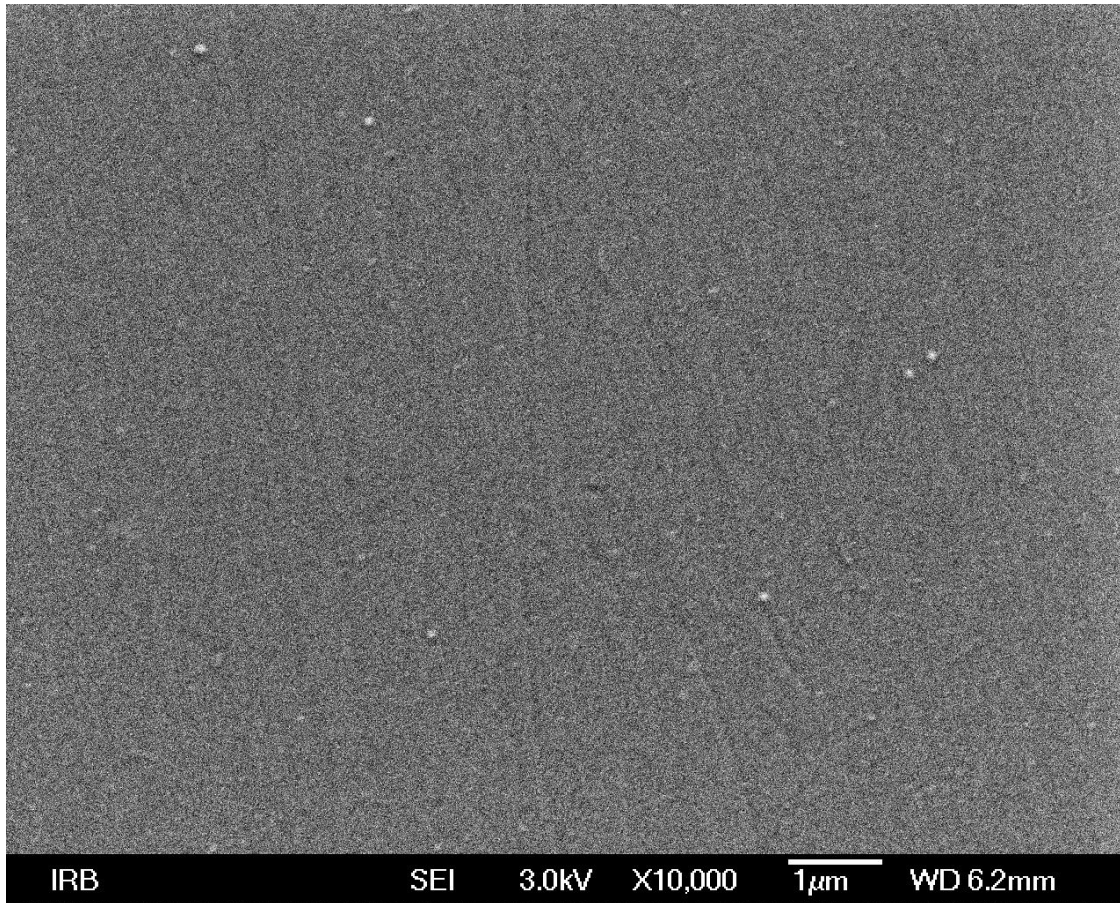


Slika 4.7. Integrirani koeficijent apsorpcije u ovisnosti o temperaturi u energetskom rasponu od 1,3 eV do 1,5 eV.

Na temperaturi od 560 °C, osim uzorka deponiranog samo korištenjem SiH₄, deponirana su dva dodatna uzorka pri čijim je depozicijama uz SiH₄ u reaktor upuštan i vodik. Infracrveni spektri navedenih uzoraka prikazani su na slici 4.8. Iz slike 4.8 vidi se da dodavanje vodika ne uzrokuje nikakvu promjenu u IR spektru tankih filmova amorfnog silicija. Linija Si-H istežanja koja bi, kada bi se vodik ugradio u a:Si matricu, bila prisutna na 2080 cm⁻¹, nije prisutna ni u jednom od tri uzorka. Jedina vidljiva linija je linija Si-Si istežanja na 614 cm⁻¹. Razlog zašto se vodik ne ugrađuje u amorfnu rešetku silicija jest u tome što temperature na kojima su depozicije vršene nisu dovoljno visoke da bi se molekula vodika razbila na dva atoma vodika. Prema tome, za razliku od češće korištene PECVD metode, LPCVD metoda omogućuje deponiranje filmova amorfnih silicija bez vodika ugrađenog unutar a:Si rešetke. Prema tome, da bi se LPCVD a:Si filmovi mogli koristiti u svrhe aktivnog poluvodičkog elementa u mikroelektronici, potrebno je provesti dodatnu pasivizaciju navedenih filmova vodikom.



Slika 4.8. Spektri IR apsorpcije uzoraka deponiranih na 560 °C uz različite tlakove vodika na ulazu u kapilaru. U podslici je prikazan povećani sepkatar IR apsorpcije u rasponu od 600 do 3000 cm⁻¹.



Slika 4.9. SEM slika površine uzorka amornog silicija deponiranog pri temperaturi od 570 °C.

SEM slika uzorka deponiranog na 510 °C prikazana je na slici 4.9. SEM slike svih drugih uzoraka pokazuju sličan nedostatak mikroskopske strukture kao slika uzorka deponiranog na 570 °C. Na slici 4.8. vidljiva je glatka i homogena površina zbog koje je navedeni film prikladan za proizvodnju SiO₂-Si multislojeva. Na temperaturama višim od 580 °C već počinje prijelaz iz amornog silicija u kristalni zbog kojega površina postaje sve nehomogenija i zrnatija. Na temperaturama pak nižim od 570 °C brzina depozicije premala je da bi se proizveli filmovi značajnije debljine. Metodom kosog izbruska određena je brzina depozicije filma deponiranog na 570 °C i ona iznosi 1,4 nm /min.

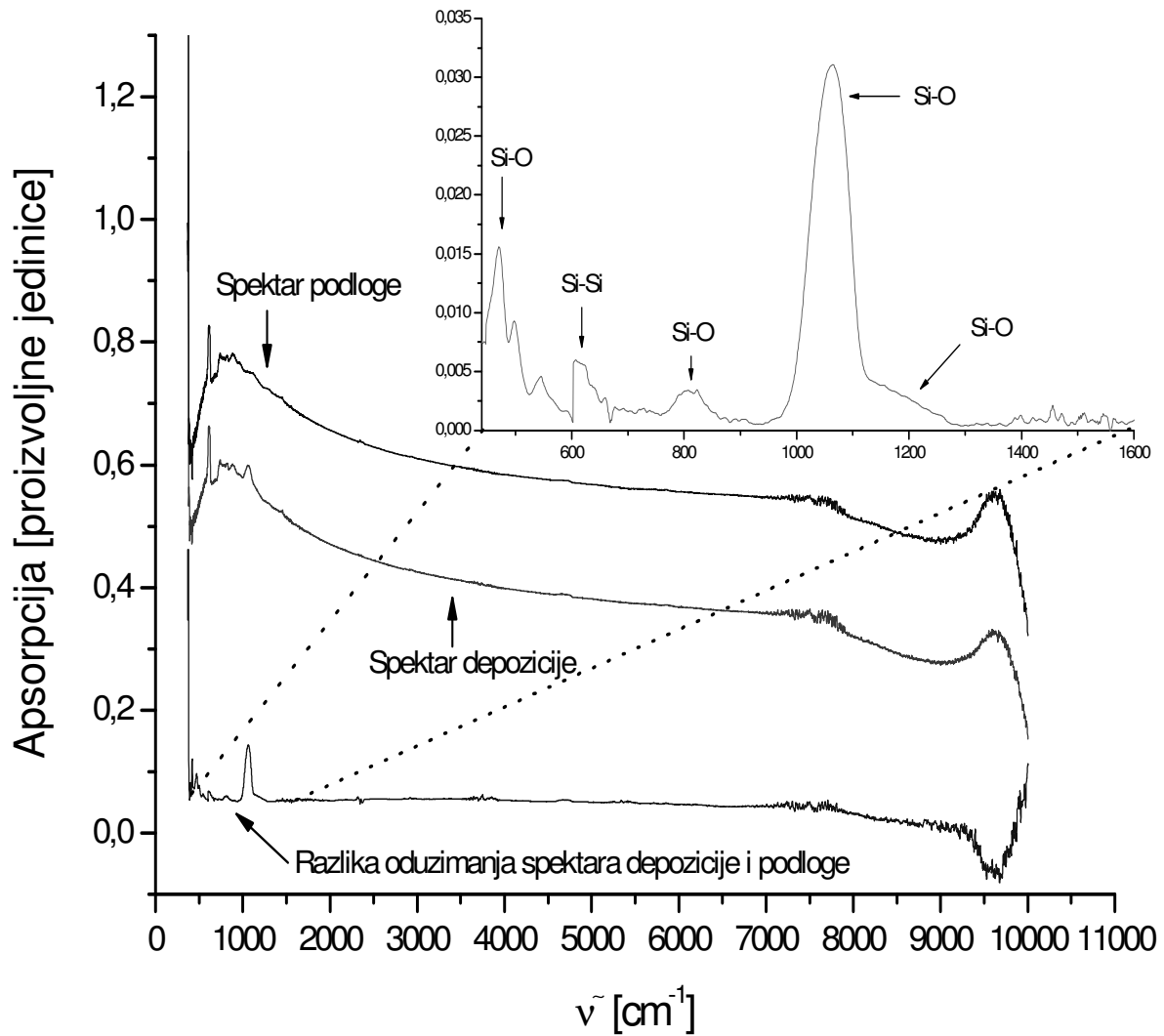
4.2 Filmovi SiO_x

Filmovi SiO_x koji su deponirani u ovome radu mogu se podijeliti u tri grupe. Prve dvije grupe razlikuju se u korištenoj koncentraciji plina silana. Naime, korištene su dvije različite mješavine argona i silana za depozicije: 26% mješavina (26% SiH₄, 74 % Ar) i 2% mješavina (2% SiH₄, 98% Ar) gdje se svugdje radi o volumnim postocima. Treća je grupa deponirana pri konstantnoj temperaturi od 570 °C i pri znatno dužim vremenima depozicije nego kod prve dvije grupe uzoraka. Kod svih depozicija oksidansi su upušteni u reaktor kroz kapilaru protočnosti 9 cm³/(bar min) dok je silan upuštan kroz kapilaru protočnosti 90 cm³/(bar min).

4.2.1. Filmovi deponirani korištenjem 2% silana

Filmovi deponirani korištenjem 2% silana karakterizirani su infracrvenom spektroskopijom na sljedeći način. Od svih snimljenih spektara odbijen je spektar silicijske podloge na kojoj su deponirani filmovi. Zatim je očitana položaj vrpce Si-O istezanja te intenzitet navedene vrpce u odnosu na pozadinu. Kako su infracrveni spektri svih uzoraka snimljeni pod istim uvjetima, intenzitet vrpce Si-O istezanja direktno je proporcionalan debljini filma, dok se iz položaja vrpce Si-O istezanja korištenjem jednadžbe (2.4.) može izračunati udjel kisika u uzorku x . Primjer obrade IR spektra prikazan je na slici 4.10. za jedan od uzoraka.

Parametri varirani prilikom depozicije uzoraka korištenjem 2% silana prikazani su u tablici 4.2. zajedno s vrijednostima koeficijenta x određenog iz položaja linije Si-O istezanja i relativnog intenziteta linije Si-O istezanja. Iz dobivenih vrijednosti koeficijenta x vidljivo je da većina filmova deponiranih korištenjem 2% silana ima sastav silicijevog dioksida. Koeficijent x odstupa od vrijednosti 2 tek za filmove deponirane korištenjem kisika kao oksidansa na temperaturi od 600 °C. Što se tiče brzine depozicije, ona je najveća kod reakcija s N₂O pri temperaturama od 800 °C i 900 °C, a pri reakciji s kisikom na temperaturama od 700 °C.



Slika 4.10. Primjer obrade infracrvenih spektara

Filmovi deponirani korištenjem 2% SiH_4 , prema tome, pogodni su za dobivanje filmova SiO_2 , dok je za filmove SiO_x potrebno koristiti veće koncentracije silana.

Uzorak	Oksidant	P(SiH ₄) / bar	P (Oksidant) / bar	t / min	T / °C	<i>x</i>	Intenzitet vrpce Si-O istezanja
A1	O ₂	3	8	51	500	1.9	0.05
A2	O ₂	3	8	50	600	1.98	0.08
A3	O ₂	3	8	40	700	1.92	0.05
A4	O ₂	4	8	44	800	1.96	0.08
A5	O ₂	4	8	40	700	1.92	0.13
A6	N ₂ O	4	8	41	600	1.98	0.01
A7	N ₂ O	4	8	50	700	1.98	0.01
A8	N ₂ O	4	8	65	800	1.98	0.22
A9	N ₂ O	4	8	40	900	2.06	0.23
A10	N ₂ O	4	4	40	900	1.9	0.04
A11	N ₂ O	4	2	72	900	1.82	0.01
A12	O ₂	4	2	40	600	1.66	0.02
A13	O ₂	4	4	40	600	1.7	0.02
A14	O ₂	4	8	40	600	1.74	0.02

Tablica 4.2 Ulazni tlakovi plinova korištenih u depoziciji, trajanje depozicije, temperatura depozicije, udjel kisika *x* određen iz IR spektara i intenzitet linije Si-O istežanja u IR spektru za deponirane filmove SiO_x korištenjem 2% silana. Intenziteti linije Si-O istežanja normirani su prema intenzitetu najdebljeg uzorka (tablica 4.2)

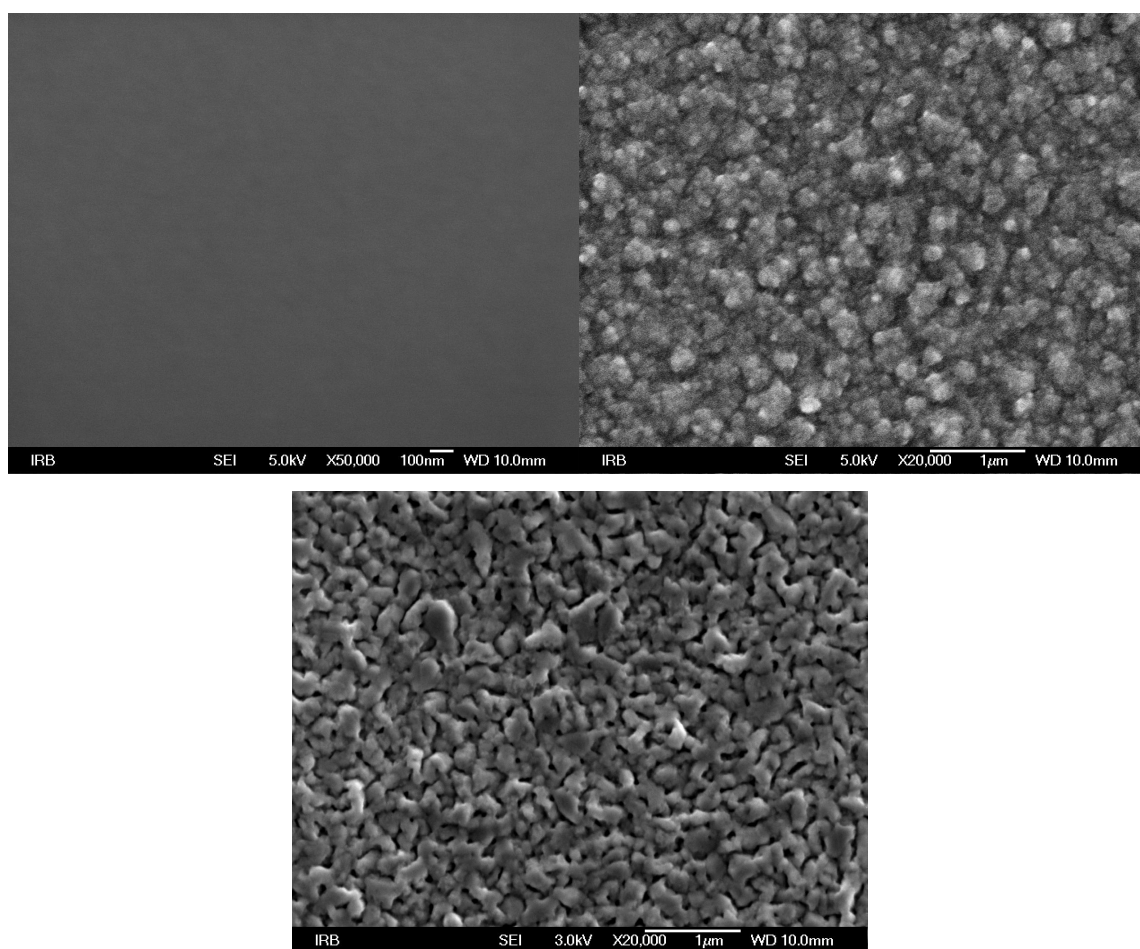
4.2.2. Filmovi deponirani korištenjem 26% silana

Parametri varirani prilikom depozicije uzoraka korištenjem 26% silana prikazani su u tablici 4.3. zajedno s vrijednostima koeficijenta *x* i relativnog intenziteta linije Si-O istežanja.

Uzorak	Oksidant	P(SiH ₄) / bar	P(Oksidant) / bar	t/ min	T/ °C	x	Intenzitet vrpce Si-O istezanja
B1	O ₂	1,5	2,5	40	600	1,3	0.03
B2	O ₂	3	2,5	47	600	1,18	0.03
B3	O ₂	3,9	2,5	40	600	1,06	0.05
B4	N ₂ O	3,8	2,5	40	900	1,62	0.03
B5	N ₂ O	3	2,5	40	900	1,86	0.09
B6	N ₂ O	1,5	2,5	40	900	1,82	0.03
B7	N ₂ O	1,5	4,5	66	900	1,86	0.03
B8	N ₂ O	1,5	8	40	900	2,1	0.14
B9	O ₂ +N ₂ O	1,5	4,5	40	900	1,94	1
B10	O ₂ +N ₂ O	1,5	8	40	900	1,98	0.15
B11	O ₂ +N ₂ O	1,5	2,5	60	900	1,66	0.02
B12	O ₂ +N ₂ O	3	2,5	40	900	1,54	0.02
B13	O ₂ +N ₂ O	3,8	2,5	40	900	1,52	0.02
B14	O ₂	2,5	3,5	60	500	1,66	0.01
B15	N ₂ O	2,5	3,5	40	500	2,06	0.04
B16	O ₂ +N ₂ O	1,5	5,5	40	500	1,44	0.01
B17	O ₂ +N ₂ O	1,5	5,5	32	600	1,7	0.02
B18	N ₂ O	2,5	3,5	48	600	1,28	0.08
B19	O ₂	2,5	3,5	40	600	1,66	0.03
B20	O ₂	2,5	3,5	50	700	1,04	0.12
B21	N ₂ O	2,5	3,5	40	700	1,3	0.02
B22	O ₂ +N ₂ O	1,5	5,5	40	700	1,98	0.03
B23	O ₂ +N ₂ O	1,5	5,5	40	800	2	0.04
B24	N ₂ O	2,5	3,5	40	800	1,28	0.03
B25	O ₂	2,5	3,5	40	800	1,72	0.02
B26	O ₂	2,5	3,5	40	900	1,8	0.03
B27	N ₂ O	2,5	3,5	40	900	1,9	0.05
B28	O ₂ +N ₂ O	1,5	5,5	40	900	2,06	0.35

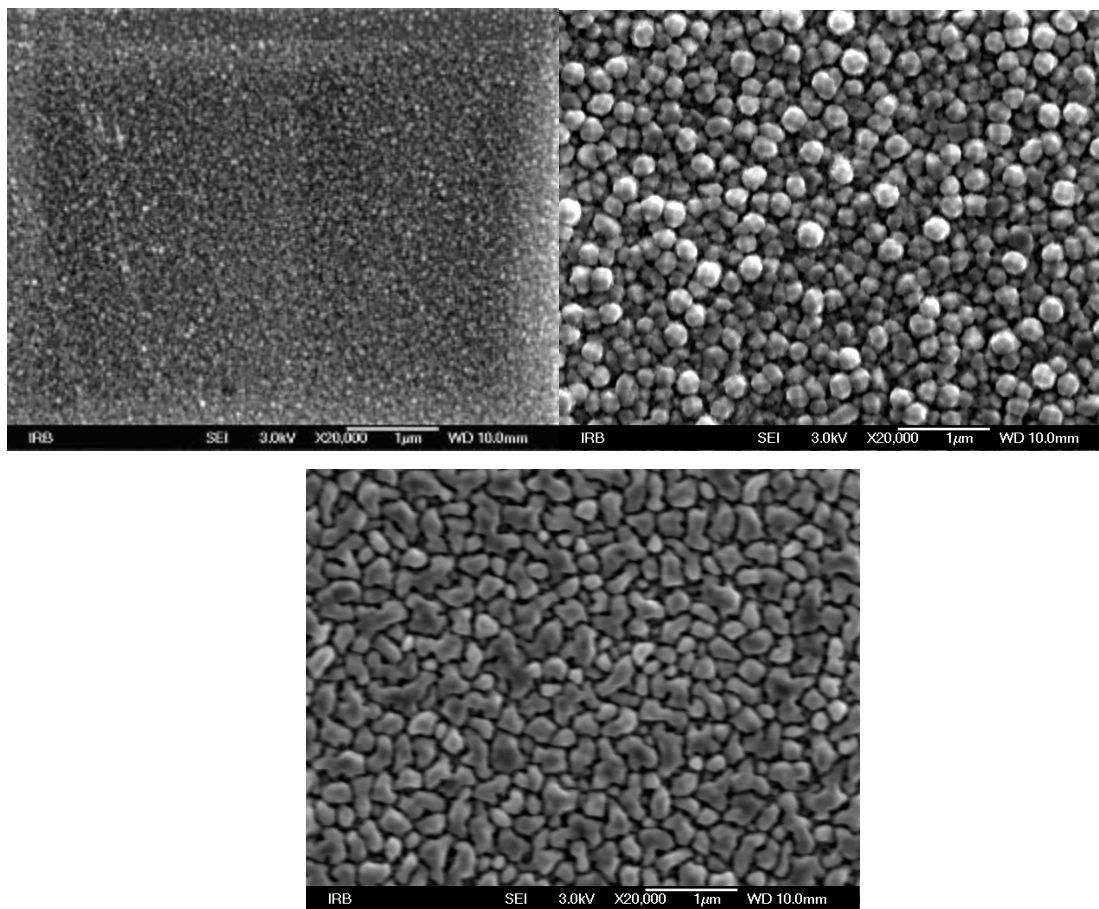
Tablica 4.3. Ulazni tlakovi plinova korištenih u depoziciji, trajanje depozicije, temperatura depozicije, udjel kisika x određen iz IR spektara i intenzitet linije Si-O istezanja u IR spektru za deponirane filmove SiO_x korištenjem 26% silana. Intenziteti linije Si-O istezanja normirani su prema intenzitetu najdebljeg uzorka.

Iz tablice 4.3. vidi se da je ovisno o izboru ulaznih tlakova silana i kisika te temperature depozicije moguće dobiti filmove SiO_x s vrijednostima udjela kisika u uzorku x od 1 do 2. Što se brzine depozicije tiče, najveća brzina depozicije dobije se za depozicije s kisikom na temperaturi od 700 °C te za depozicije s N_2O na 900 °C. Osim depozicija s O_2 i N_2O , napravljene su i depozicije pri kojima su u reaktor istovremeno upušteni silan, kisik i N_2O . Te depozicije napravljene su da bi se proizveli filmovi s razmjerno velikom brzinom depozicije, ali i razmjerno velikom homogenošću površine. Na slici 4.11. prikazane su SEM slike uzoraka deponiranih korištenjem kisika kao oksidansa na temperaturama od 600, 700 i 800 °C.



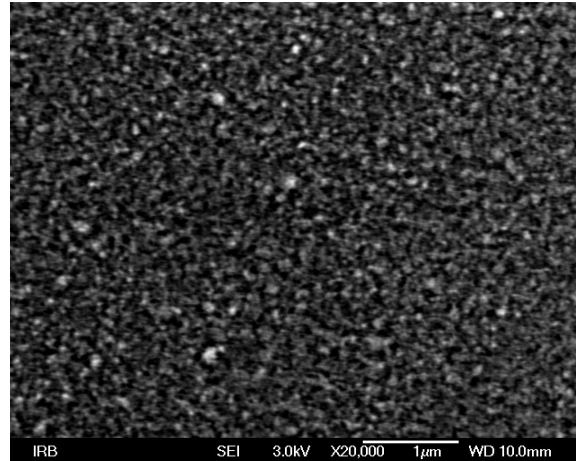
Slika 4.11. SEM slike uzoraka deponiranih korištenjem kisika i 26% silana: B19 (T=600 °C, gore lijevo), B20 (T=700 °C, gore desno) i B25 (T=800 °C, dolje). Uzorak B19 snimljen je na većem povećanju nego uzorci B20 i B25

Na slici 4.11. vidljivo je da s povećanjem temperature raste i nehomogenost površine. Za film deponiran na 600 °C površina je iznimno glatka i homogena.



Slika 4.12. SEM slike uzoraka deponiranih korištenjem N_2O i 26% silana: B18 ($T=600$ °C, gore lijevo), B21 ($T=700$ °C, gore desno) i B6 ($T=900$ °C, dolje)

Na slici 4.12. prikazane su SEM slike uzoraka deponiranih korištenjem N_2O kao oksidansa. Također, kao i kod depozicija s kisikom, vidljiv je porast grubosti površine s povećanjem temperature depozicije, s time da je homogenost površine nešto veća kod uzoraka deponiranih s kisikom nego kod uzoraka deponiranih s N_2O . Jedan od uzoraka deponiranih uz korištenje istovremeno i O_2 i N_2O prikazan je na slici 4.13.



Slika 4.13. SEM slika uzorka deponiranog korištenjem kao oksidansa istovremeno i O_2 i N_2O B28 ($T=900\text{ }^\circ\text{C}$)

Usporedbom slike 4.13. sa slikama 4.11. i 4.12. i tablicom 4.3. vidljivo je da depozicija s kombinacijom plinova O_2 i N_2O daje film kojemu je homogenost površine veća od homogenosti površine uzorka deponiranog na istoj temperaturi, ali korištenjem samo N_2O kao oksidansa, a brzina rasta mu je približno jednaka brzini rasta filma pri depoziciji s N_2O . Prema tome, korištenjem kombinacije plinova O_2 i N_2O moguće je dobiti filmove razmjerno jako homogene površine, ali i razmjerno velike brzine rasta filma. Iz slika 4.11. i 4.12. vidljivo je da se za temperature manje od $600\text{ }^\circ\text{C}$ dobiju filmovi jako visoke homogenosti površine.

4.2.3. Filmovi deponirani na $570\text{ }^\circ\text{C}$ korištenjem O_2 kao oksidansa

Budući da je visoka homogenost površine nužan uvjet na filmove prilikom proizvodnje SiO_2 - SiO_x multislojeva i Si - SiO_x multislojeva te, kako smo u prošlim poglavljima vidjeli, da se filmovi SiO_x i amorfni Si filmovi jako homogene površine mogu proizvesti na temperaturama ispod $600\text{ }^\circ\text{C}$, u ovom poglavlju uzorci su deponirani na temperaturi od $570\text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura od $570\text{ }^\circ\text{C}$ odabrana je zato što su na njoj prisutni i visoka homogenost površine slojeva SiO_x i razmjerno visoka brzina depozicije a:Si

filmova. Filmovi su deponirani duže vrijeme nego filmovi deponirani u prethodna dva poglavlja zato da bi mogli biti analizirani i metodama koje nije bilo moguće provesti za jako tanke filmove iz prethodna dva poglavlja (EDS spektroskopija). Karakteristike deponiranih filmova dane su u tablici 4.4.

P(O ₂) / bar	Razrjeđenje silana	t / min
1	26%	300
1,5	26%	300
2	26%	300
3	26%	300
8	26%	300
3	2%	166
3	8%	120
3	14%	120

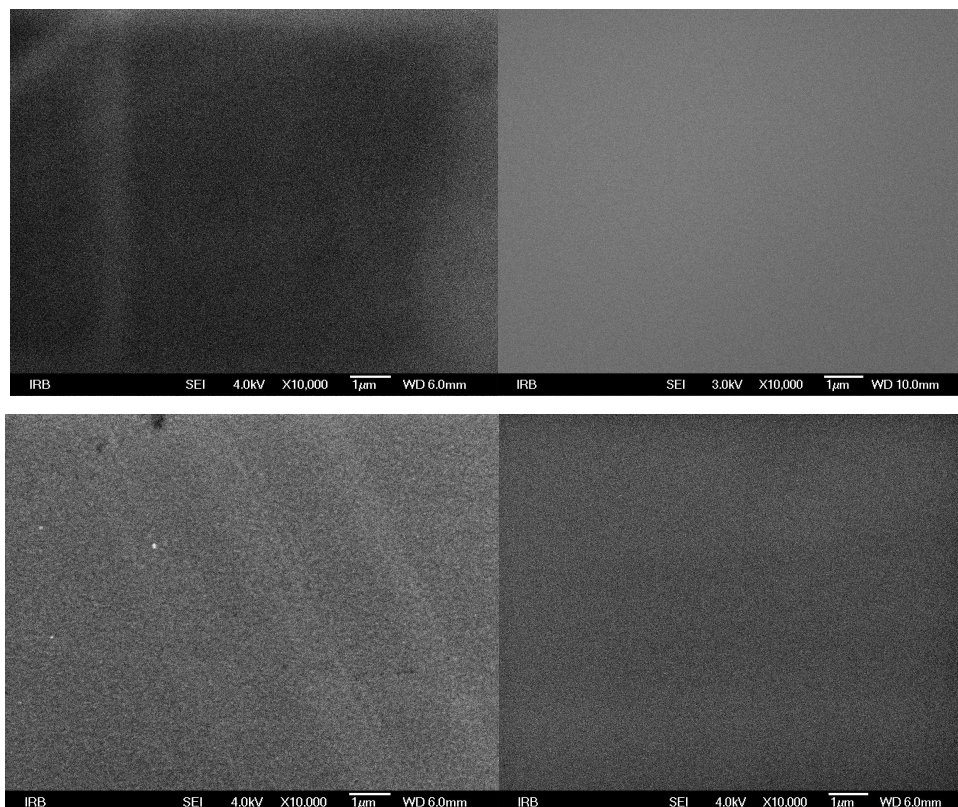
Tablica 4.4. Parametri depozicije filmova deponiranih na temperaturi od 570 °C. Ulazni tlak SiH₄ bio je konstantan za sve depozicije i iznosio je 2,9 bar.

Debljine i ineks loma filmova određeni su elipsometrijom za filmove tanje od 100 nm. Za deblje filmove nije moguće elipsometrijom odrediti debljinu nego samo indeks loma te je debljina takvih filmova određena metodom kosog izbruska. Prije brušenja na svaki od brušenih uzoraka deponiran je tanak sloj SiO₂ da bi nakon brušenja gornji rub filma, gledan pod optičkim mikroskopom, imao dovoljno različit optički kontrast u odnosu na gornju podlogu. Debljine dobivene elispometrijom i metodom kosog izbruska dane su u tablici 4.5., a fotografije brušenih uzoraka snimljene pod optičkim mikroskopom prikazane su na slici 4.13. Za uzorak deponiran pri ulaznom tlaku kisika od 2 bar kosi izbrusak nije napravljen. Za dva uzorka na kojima su vršena i elipsometrijska mjerenja i koso brušenje (uzorci deponirani pri 3 bar kisika korištenjem 2 % i 26 % silana) vrijednosti debljine dobivene pomoću dvije navedene metode dobro se slažu.

P(O ₂) / bar	1*	1,5*	2	3	8	3 (2% SiH ₄)	3 (8% SiH ₄)	3 (14% SiH ₄)
Debljina / nm	480±40	160±40		70±10	60±10	70±20	50±20	60±20

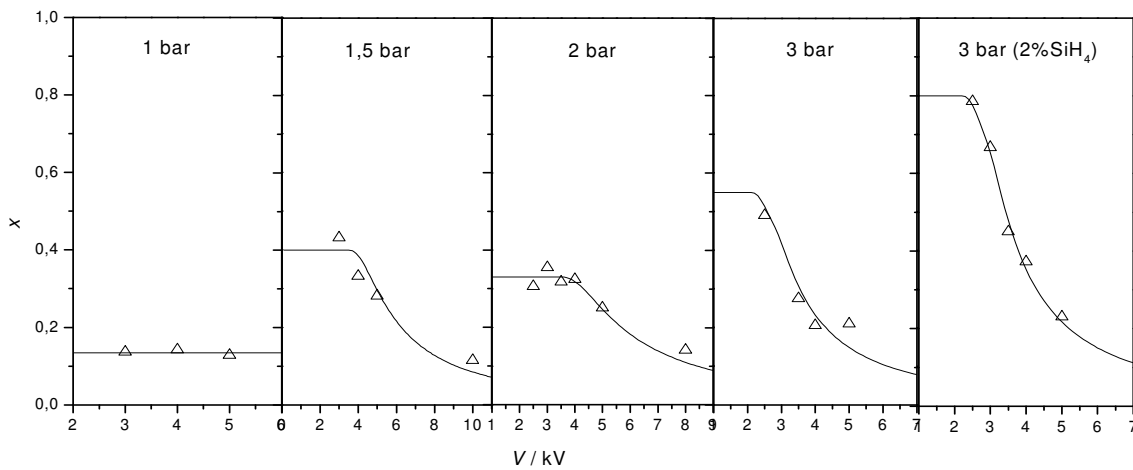
Tablica 4.5. Debljine filmova dobivene elipsometrijom. Debljine uzoraka označenih s * nisu izmjerene elipsometrijom već metodom kosog izbruska.

Opadanje debljine filma u ovisnosti o povećanju tlaka kisika posljedica je reagiranja silana s kisikom i prije nego što plinovi dođu na površinu uzorka što rezultira stvaranjem kvarcnog praha koji biva evakuiran iz reaktora pomoću vakuumske pumpe. SEM slike uzoraka prikazane su na slici 4.14.



Slika 4.14. SEM slike uzoraka deponiranih pri 1 (gore lijevo), 1,5 (gore desno), 2 (dolje lijevo) i 3 bar (dolje desno) kisika korištenjem 2 % silana

Na slici 4.14. vidljivo je da uzorci imaju homogenu glatku površinu kao što smo i očekivali za uzorke deponirane na temperaturi od 570 °C. EDS mjerenja izvršena su na navedenim uzorcima za različite vrijednosti napona elektronskog snopa da bi se mogao procijeniti utjecaj podloge od kristalnog silicija na EDS signal. Svaki EDS spektar snimljen je simultanim mjerenjem s područja površine uzorka presjeka 3 μm x 3 μm . Ovisnost izmjenjenog udjela kisika x o naponu elektronskog snopa prikazan je na slici 4.15.



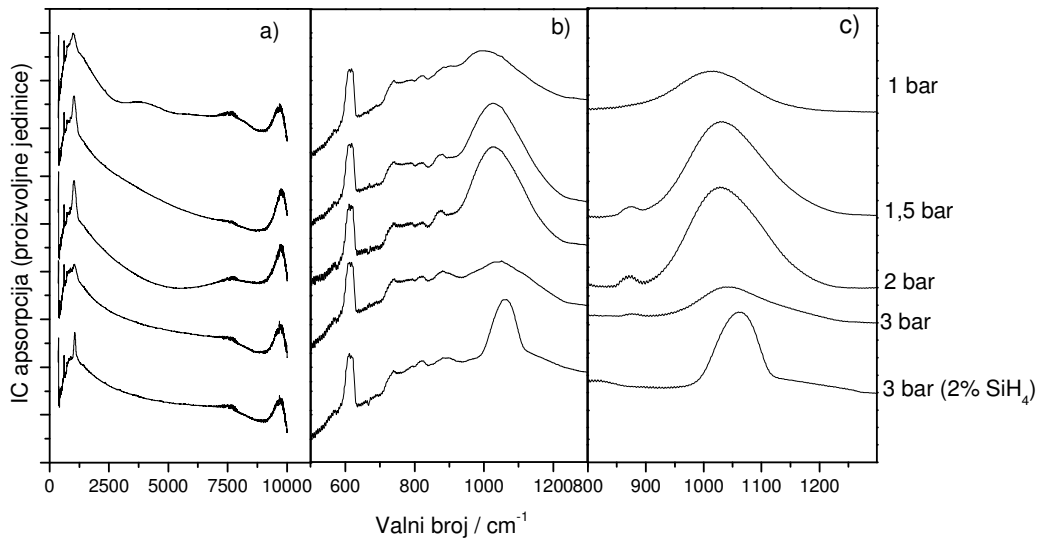
Slika 4.15. Vrijednosti udjela kisika x izračunati iz EDS spektara. Trokuti označavaju vrijednosti udjela kisika x izmjerene pomoću EDS spektrometra dok linija predstavlja prilagodbu eksperimentalnih podataka na jednadžbu 2.7.

Ono što je vidljivo iz slike 4.15. jest da nam eksperimentalni podaci slijede ponašanje koje predviđa jednadžba 2.6. Za vrijednosti napona elektronskog snopa manje od kritične vrijednosti za koju elektroni iz snopa počinju prodirati do silicijskog substrata, na kojemu je film deponiran, mjereni udjel kisika u uzorku je konstantan. Povećanjem napona elektronskog snopa preko te kritične vrijednosti mjereni udjel kisika naglo opada. To je posljedica toga što spektrometar detektira $K\alpha$ zrake silicija iz područja filma SiO_x , ali i iz područja silicijskog substrata što efektivno smanjuje vrijednost mjenjenog udjela kisika u uzorku x . Za uzorak deponiran pri ulaznom tlaku kisika od 1 bar, mjereni je udjel

kisika u uzorku konstantan u rasponu napona na kojima su provedena mjerenja, dok za ostale uzorke mjereni udjel kisika u uzorku počinje opadati već pri naponima od 2 do 3 kV. Eksperimentalni podaci prilagođeni su jednadžbi 2.6. s time da su debljina filma i pravi udjel kisika u uzorku x korišteni kao slobodni parametri. Rezultati prilagobe prikazani su u tablici 4.6. Zbog činjenice da je pri malim naponima slab i intenzitet detektiranih karakterističnih X-zraka, standardno odstupanje pri određivanju udjela kisika x minimalno je 10%.

$P(O_2)$ / bar	1	1.5	2	3	3 (2% SiH_4)
x	0.13	0.4	0.33	0.55	0.8
d / nm		250	250	100	110

Tablica 4.6. Rezultati prilagodbe eksperimentalnih EDS podataka na jednadžbu 2.7.



Slika 4.16. IR spektri LPCVD uzoraka. Podsluka a) prikazuje cjelokupne IR spektre od 0 do 10000 cm^{-1} , podsluka b) prikazuje povećani dio snimljenih spektara od 400 do 1300 cm^{-1} , dok podsluka c) prikazuje povećanu vrpcu Si-O istezanja od 800 do 1300 cm^{-1} nakon oduzimanja spektra podloge.

Usporedbom tablica 4.5. i 4.6. vidljivo je da je debljina filma izračunata iz EDS spektara uvijek veća od debljine filma dobivene metodom kosog izbruska. Mogući je uzrok tome neslaganju oblik funkcije 2.5. Debljina filma d koja ulazi u tu jednadžbu nije nužno realna debljina filma d , nego debljina filma za koju prodiranje elektrona iz elektronskog snopa unutar substrata silicija postaje dovoljno veliko da značajno utječe na rezultate EDS mjerenja. Prema tome, i očekuje se da će debljina filma koja ulazi u jednadžbe 2.5. i 2.6. biti veća od realne debljine filma. Za film deponiran pri ulaznom tlaku kisika od 1 bar debljina filma veća je od dubine prodiranja za cijeli raspon napona pri kojima su vršena mjerenja pa, prema tome, vrijednosti udjela kisika koje je izmjerio EDS spektrometar odgovaraju realnim vrijednostima udjela kisika x . Na slici 4.16. prikazani su IR spektri deponiranih uzoraka. U tablici 4.7. prikazane su izračunate vrijednosti udjela kisika x iz položaja vrpce linije Si-O istezanja pomoću jednadžbe 2.4.

P(O ₂) / bar	1	1,5	2	3	3 (2% SiH ₄)	3 (8% SiH ₄)	3 (14% SiH ₄)
ν_s / cm ⁻¹	1012	1026	1026	1037	1060	1036	1037
x	1	1.2	1.2	1.4	1.7	1.4	1.4

Tablica 4.7. Položaji vrpca koje odgovaraju modu istezanja i pomoću njih izračunate vrijednosti udjela kisika u uzorku x

Pomoću elipsometrije izmjereni su indeksi loma uzoraka. Pomoću Bruggemanove aproksimacije efektivnog sredstva [45] moguće je odrediti udjel kisika u uzorku x ako pretpostavimo da se filmovi SiO _{x} sastoje od dvije odvojene faze, odnosno od Si i SiO₂. U tom slučaju vrijedi [46]:

$$f_{SiO_2} \frac{\epsilon_{SiO_2} - \epsilon_{eff}}{\epsilon_{SiO_2} + 2\epsilon_{eff}} + f_{Si} \frac{\epsilon_{Si} - \epsilon_{eff}}{\epsilon_{Si} + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad (4.1.)$$

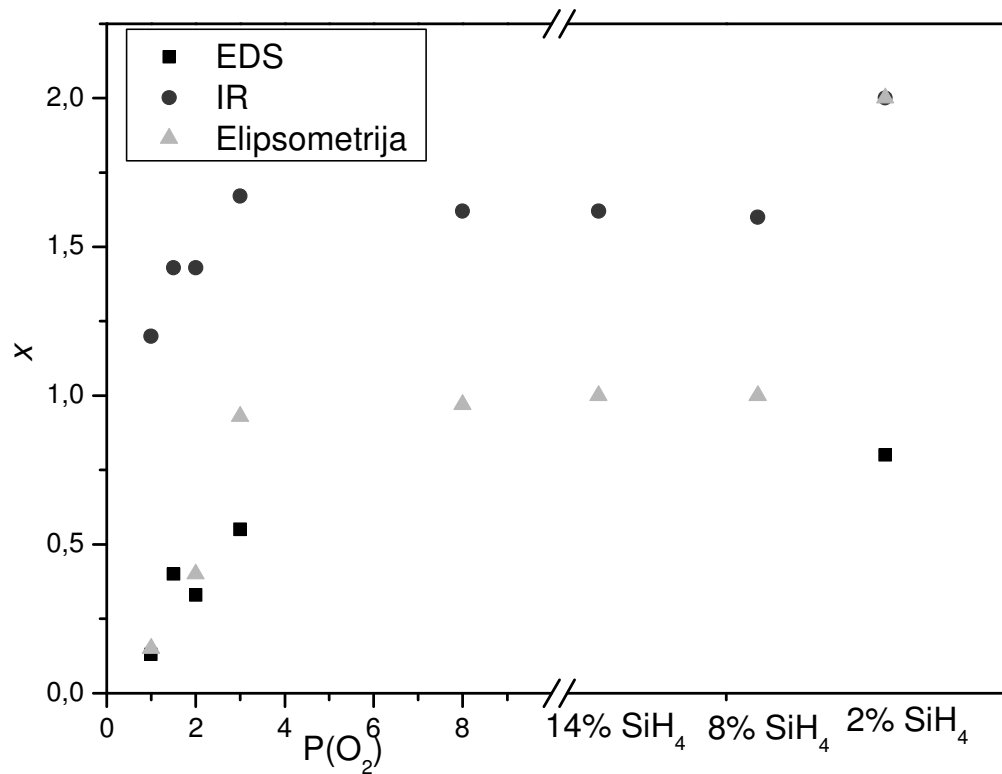
gdje su f_{SiO_2} i f_{Si} volumni udjeli silicijevog dioksida i silicija u uzorku, ϵ_{SiO_2} i ϵ_{Si} su dielektrične funkcije dva navedena materijala te je ϵ_{eff} efektivna dielektrična konstanta uzorka. Aproksimacija efektivnog sredstva standardno se koristi pri analizi silicijevih oksinitrida (SiO_xN_y) jer se u tome slučaju uzorak sastoji od dvije izolatorske faze (SiO_2 i Si_3N_4) [46]. U našem slučaju uzorak se sastoji od jedne izolatorske i jedne vodljive faze pa će efektivna dielektrična konstanta u jednadžbi (4.1.) općenito biti kompleksan broj. Volumni je udjel silicija u uzorku tada:

$$f_{Si} = \frac{2\epsilon_{eff} - \frac{\epsilon_{Si} \epsilon_{SiO_2}}{\epsilon_{eff}} - (2\epsilon_{SiO_2} - \epsilon_{Si})}{3(\epsilon_{Si} - \epsilon_{SiO_2})}. \quad (4.2.)$$

U tablici 4.8. prikazane su vrijednosti realnog i imaginarnog indeksa loma uzoraka određene pomoću elipsometrije uz korištenje svjetlosti valne duljine od 405 nm te vrijednosti udjela kisika x u uzorku izračunate pomoću jednadžbe (4.2.). U jednadžbi (4.2.) dielektrične konstante na desnoj strani jednadžbe kompleksni su brojevi, dok je vrijednost udjela silicija u uzorku f_{Si} realan broj. Stoga je moguće provjeriti suvislost eksperimentalnih podataka tako da se provjeri iščezava li imaginarni dio razlomka na desnoj strani jednadžbe (4.2.) za naše eksperimentalno mjerene vrijednosti dielektrične konstante. U našem je slučaju imaginarni dio desne strane jednadžbe (4.2.) u svim slučajevima bio puno manji od realnog dijela ($Im < 8 \% Re$) te stoga zaključujemo da je korištenje aproksimacije efektivnog sredstva u našem slučaju opravdano.

P(O ₂) / bar	1	2	3	8	3 (2% SiH ₄)	3 (8% SiH ₄)	3 (14% SiH ₄)
n	3,84	3,18	2,25	2,3	1,45	2,3	2,2
k	1,91	1,5	0,6	0,45	0	0,43	0,5
x	0,15	0,40	0,93	0,94	2	1	1

Tablica 4.8. Indeksi loma uzoraka izmjereni pomoću elipsometrije korištenjem valne duljine od 405 nm te vrijednosti udjela kisika u uzorcima izračunati pomoću njih.



Slika 4.17. Vrijednosti udjela kisika x za LPCVD uzorke u ovisnosti o tlaku kisika unutar reaktora prilikom depozicije. Krugovi predstavljaju vrijednosti izračunate iz IR spektara, kvadrati predstavljaju vrijednosti izračunate iz EDS spektara, dok trokuti predstavljaju vrijednosti izračunate iz indeksa loma izmjerenih elipsometrijom.

Iz slike 4.17. vidljivo je da se rezultati EDS-a i IR-a slažu relativno, ali ne i apsolutno. Trend rasta udjela kisika x s povećanjem parcijalnog tlaka kisika vidljiv je kod obadvije metode, no prisutan je apsolutni pomak između vrijednosti udjela kisika izračunatih pomoću dvije navedene metode koji iznosi oko 0,85. Razlika između rezultata dobivenih pomoću dvije navedene metode može se objasniti ako uzmemo u obzir da EDS spektroskopija mjeri makroskopski udjel kisika x , odnosno makroskopski

omjer broja kisikovih i silicijevih atoma u određenom volumenu interakcije elektrona iz snopa s elektronima u uzorku, dok IR spektroskopija mjeri mikroskopski udjel kisika x , odnosno pomak vrpce vibracijskog moda uzrokovanog promjenom u lokalnoj konfiguraciji atoma oko nekog mjesta u kristalnoj rešetci. Pošto IR spektroskopija u našem slučaju pokazuje veći postotak kisika na mikroskopskoj razini nego što EDS spektroskopija pokazuje na makroskopskoj razini, zaključujemo da kisik unutar slojeva SiO_x nije homogeno raspoređen, već da se nalazi grupiran u nakupine SiO_x unutar silicijske matrice. Prema tome, EDS spektroskopija mjeri udjel kisika cijeloga uzorka dok IR spektroskopija mjeri udjel kisika mikroskopskih nakupina SiO_x unutar silicijske matrice. Rezultati dobiveni elipsometrijom slažu se s rezultatima dobivenim EDS-om za male vrijednosti udjela kisika x , dok se za velike vrijednosti udjela kisika x slažu s vrijednostima dobivenim iz IR-spektara.

4.3. Termički oporavljeni uzorci

Odabrani uzorci iz prethodnog poglavlja termički su oporavljeni na temperaturama od 800, 900, 1000 i 1100 °C u trajanju od 1 h.

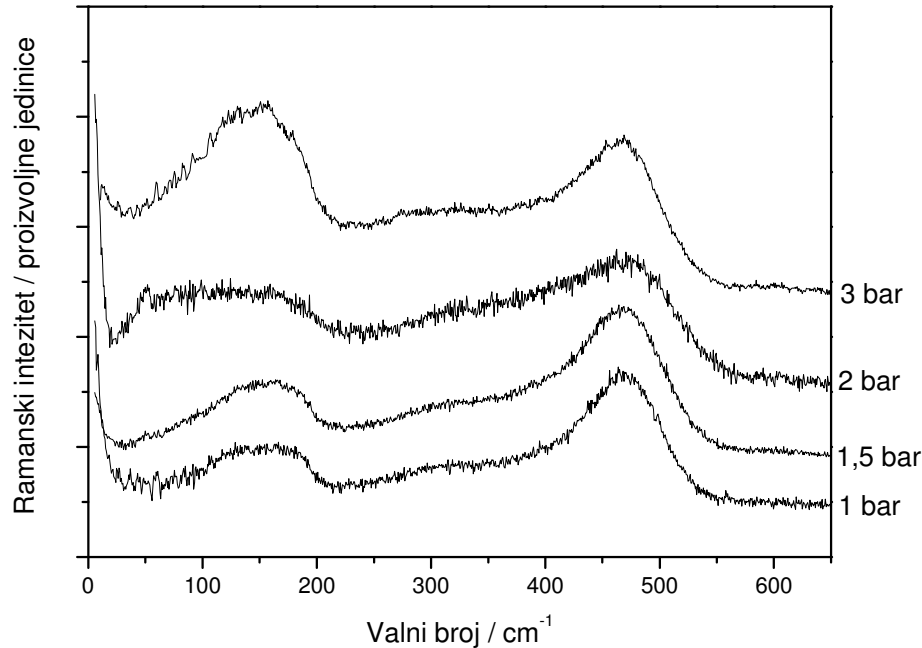
4.3.1. Uzorci deponirani na temperaturi od 570 °C.

U tablici su prikazani detalji o uzorcima deponiranim na temperaturi od 570 °C koji su naknadno termički oporavljeni na temperaturama od 800 °C, 900 °C, 1000 °C te 1100 °C.

SiH ₄ / bar	O ₂ / bar	Razrjeđenje silana	Vrijeme dep. /min
2,9	1	26%	300
2,9	1,5	26%	300
2,9	2	26%	300
2,9	3	26%	300

Tablica 4.9 Parametri depozicija uzoraka deponiranih na 570 °C koji su bili termički oporavljeni

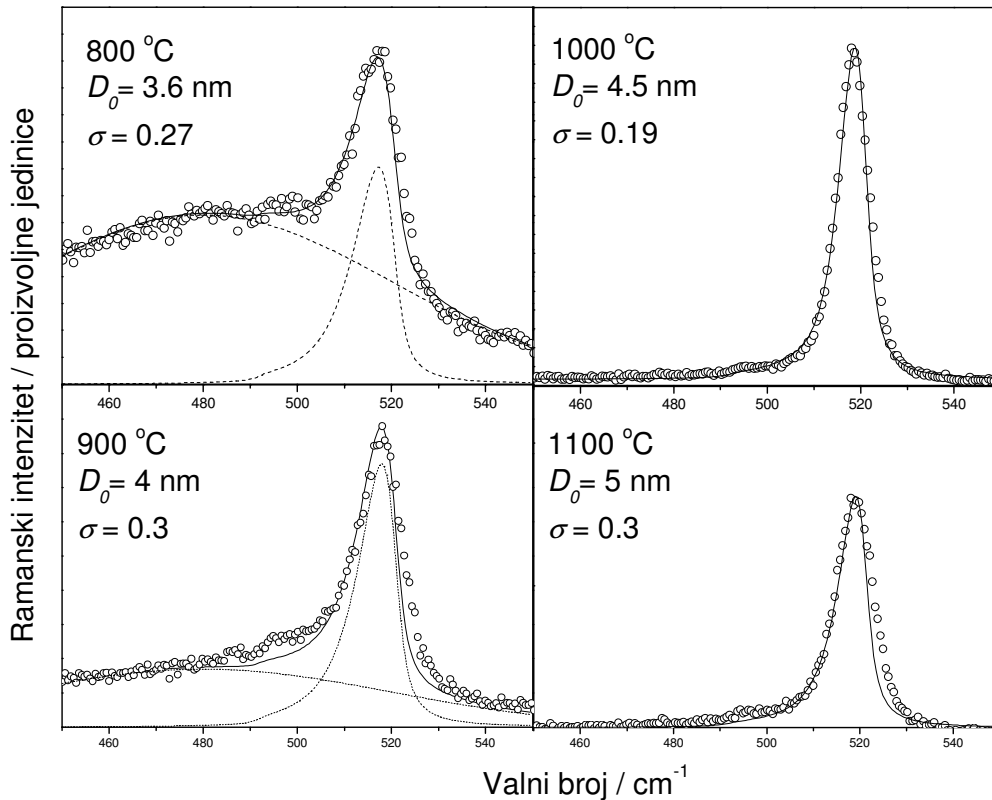
Budući da su navedeni uzorci deponirani na temperaturi od 570 °C, ta je temperatura dovoljno niska da deponirani filmovi budu u amorfnom stanju, što je vidljivo i iz njihovih Ramanskih spektara. Na slici 4.18. prikazani su Ramanski spektri tek deponiranih uzoraka.



Slika 4.18. Ramanovi spektri tek deponiranih uzoraka silicijem bogatog oksida deponiranih na 570 °C uz različite tlakove kisika na ulazu u reaktor.

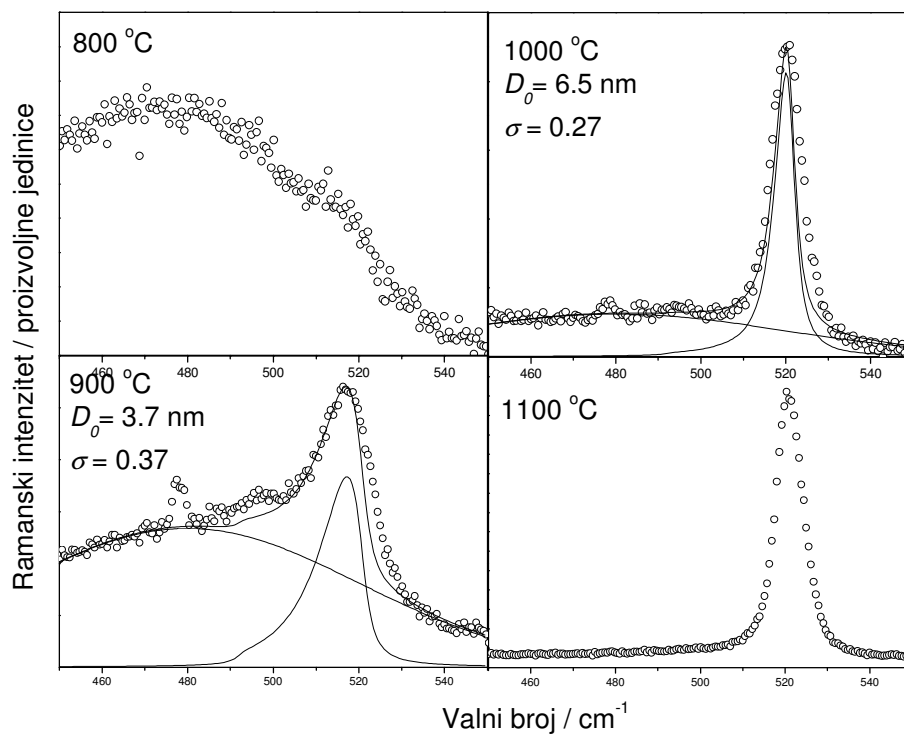
Na slici 4.18. vidljivo je posvemašnje odsustvo linije kristalnog silicija na 520 cm⁻¹ te su vidljive široke vrpce koje odgovaraju spektru amorfnog materijala. Prema tome, zaključujemo da su uzorci deponirani na temperaturi od 570 °C amorfni. Na slici 4.19. prikazani su spektri uzorka deponiranog pri 1 bar kisika nakon termičkih oporavaka na različitim temperaturama. Ono što je jasno vidljivo postupna je kristalizacija uzorka prilikom termičkog oporavka na visokim temperaturama. Dok je tek deponirani uzorak u potpunosti amorfni, prilikom termičkog oporavka postaje sve izraženiji vrh kristalnog silicija između 500 i 520 cm⁻¹. Amorfna faza vidljiva je u spektru nakon termičkih

oporavaka na 800 °C i 900 °C, dok je nakon termičkih oporavaka na 1000 °C i 1100 °C u Ramanskim spektrima prisutan samo spektar kristalnog silicija. Također je iz slike vidljivo da se s povećanjem temperature termičkog oporavka vrh kristalnog silicija sužava i pomiče prema višim valnim brojevima. Koristeći prilagodbu metode kvantnog zatočenja (poglavlje 3.3.) na eksperimentalne spektre određena je distribucija po veličini čestica u uzorku. Parametri distribucije prikazani su na slici (D_0 je srednja vrijednost promjera čestice, dok je σ širina lognormalne distribucije). Vidljivo je da se srednja vrijednost promjera čestice povećava s povećanjem temperature termičkog oporavka.



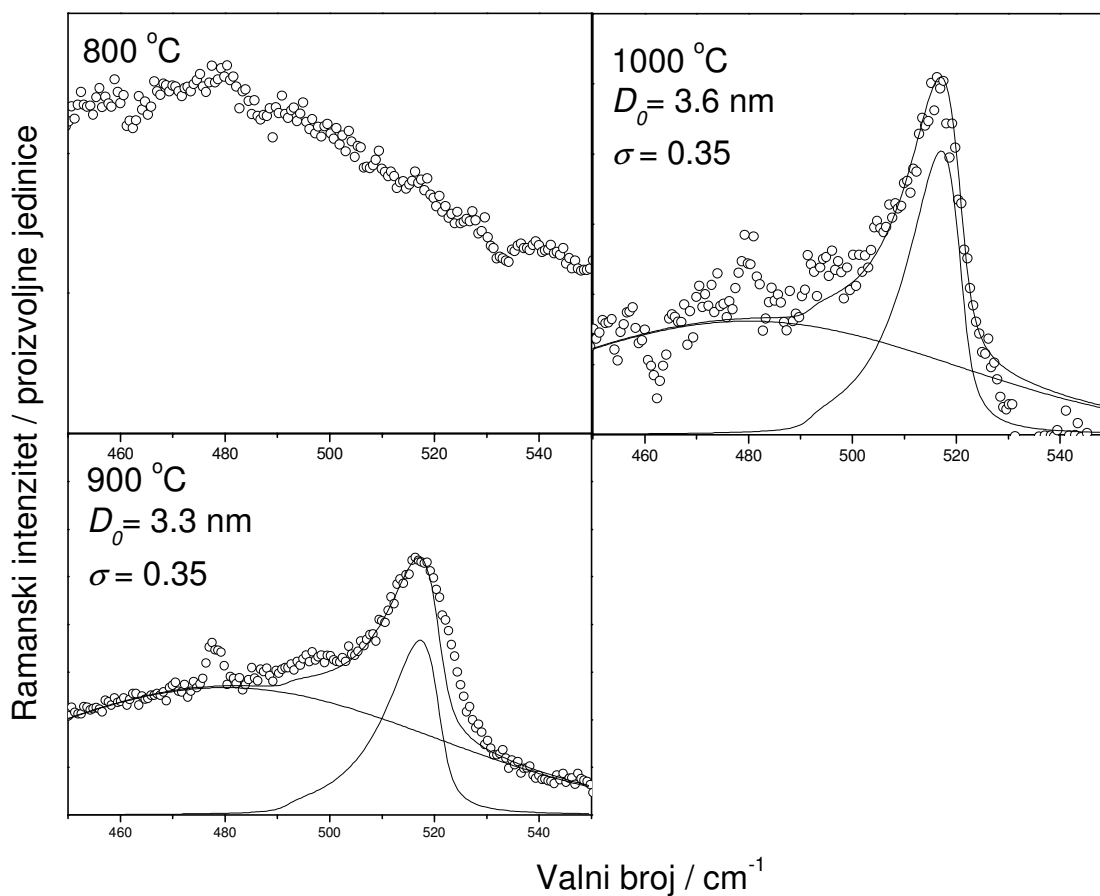
Slika 4.19. Ramanovi spektri uzorka deponiranog na 570 °C pri 1 bar kisika nakon termičkih oporavaka na temperaturama od 800 °C, 900 °C, 1000 °C i 1100 °C. Krugovi predstavljaju eksperimentalne spektre, crtkane linije označavaju spektar nanokristalnog silicija izračunat pomoću metode kvantnog zatočenja te široki gausijan centriran na 480 cm^{-1} širine 40 cm^{-1} koji predstavlja TO vrpcu amornog silicijem bogatog oksida, dok puna linija pretstavlja njihov zbroj.

Na slici 4.20. prikazani su spektri uzorka deponiranog pri 1,5 bar kisika nakon termičkih oporavaka. Tu je također vidljiva postupna kristalizacija. Naime, kod uzorka termički napušanog na 800 °C, uzorak je još uvijek amorfan (kristalna faza u spektru nije dovoljno izražena da bi bilo moguće odrediti distribuciju po veličini nanočestica iz Ramanskog spektra). Kod uzorka termički oporavljenih na 900 °C i 1000 °C vidljive su i amorfna i kristalna faza. Kod uzorka koji je termički oporavljan na 1100 °C prisutna je samo kristalna komponenta u Ramanovom spektru koja je po položaju i širini gotovo identična s linijom kristalnog silicija.



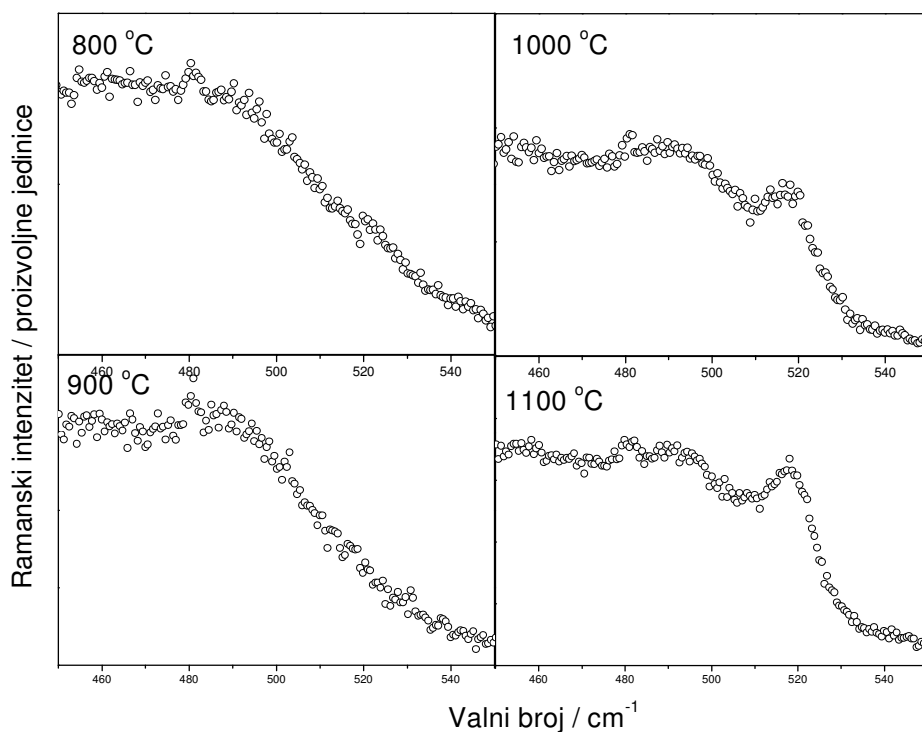
Slika 4.20. Ramanovi spektri uzorka deponiranog na 570 °C pri 1,5 bar kisika nakon termičkih oporavaka na temperaturama od 800 °C, 900 °C, 1000 °C i 1100 °C. Krugovi predstavljaju eksperimentalne spektre, crtkane linije označavaju spektar nanokristalnog silicija izračunat pomoću metode kvantnog zatočenja te široki gausijan centriran na 480 cm⁻¹ širine 40 cm⁻¹ koji predstavlja TO vrpcu amorfno silicijem bogatog oksida, dok puna linija pretstavlja njihov zbroj.

Na slici 4.21. prikazani su Ramanski spektri uzorka deponiranog pri 2 bar kisika. Kod njega je također vidljiva pojačana kristalizacija s povećanjem temperature termičkog oporavka. Kao i kod uzorka deponiranog pri 1,5 bar, i ovdje je moguće odrediti distribuciju po veličini čestica u uzorcima termički oporavljanim na 900 °C i 1000 °C.



Slika 4.21. Ramanovi spektri uzorka deponiranog na 570 °C pri 2 bar kisika nakon termičkih oporavaka na temperaturama od 800 °C, 900 °C, 1000 °C i 1100 °C. Krugovi predstavljaju eksperimentalne spektre, crtkane linije označavaju spektar nanokristalnog silicija izračunat pomoću metode kvantnog zatočenja te široki gausijan centriran na 480 cm^{-1} širine 40 cm^{-1} koji predstavlja TO vrpcu amornog silicijem bogatog oksida, dok puna linija pretstavlja njihov zbroj.

Na slici 4.22. prikazani su Ramanovi spektri uzorka deponiranih pri 3 bar kisika nakon termičkih oporavaka. Na njima se vidi da su oni pretežno amorfni na svim temperaturama termičkog oporavka sve do 1100 °C. Na slici 4.22. vidljivo je da na uzorcima termički oporavljanim na 1000 °C i 1100 °C počinje kristalizacija, ali je kristalni vrh preslab da bi se iz njega mogla odrediti distribucija po veličini čestica. Slab Ramanov signal nanokristalnog silicija ovdje je uvjetovan također i činjenicom da je dotični uzorak dovoljno tanak da u Ramanovom spektru bude prisutan i Ramanov spektar kvarcne podloge na kojoj je uzorak deponiran, a koja ima sličan oblik Ramanovog spektra kao SiO_x struktura te, prema tome, dodatno zasjenjuje spektar nanokristalnog silicija.



Slika 4.22. Ramanovi spektri uzorka deponiranog na 570 °C pri 3 bar kisika nakon termičkih oporavaka na temperaturama od 800 °C, 900 °C, 1000 °C i 1100 °C. Krugovi predstavljaju eksperimentalne spektre, crtkane linije označavaju spektar nanokristalnog silicija izračunat pomoću metode kvantnog zatočenja te široki gausijan centriran na 480 cm⁻¹ širine 40 cm⁻¹ koji predstavlja TO vrpcu amornog silicijem bogatog oksida, dok puna linija predstavlja njihov zbroj.

Iz slika 4.19. do 4.22. vidi se da za pojedini uzorak veličina nanočestice raste ovisno o temperaturi termičkog oporavka. Osim korelacije temperature termičkog oporavka s veličinom nanočestica, vidljiva je i korelacija veličine nanočestica s tlakom kisika pri kojemu je vršena depozicija. Kod uzorka deponiranog pri 1 bar kisika uzorak kristalizira već pri termičkom oporavku na 800 °C dok kod uzoraka deponiranih pri višim tlakovima kisika na reaktoru kristalizacija počinje na višim temperaturama (kod uzoraka deponiranih pri 1,5 i 2 bar kisika na 900 °C te kod uzorka deponiranog pri 3 bar kisika na 1100 °C). To je posljedica činjenice što s porastom tlaka kisika u reaktoru opada udio silicija u uzorku. Što je manje silicija prisutno u uzorku, manja je vjerojatnost grupiranja silicija u veće nakupine. Prema tome, veličina nanočestica u termički oporavljenim SiO_x filmovima ovisit će i o temperaturi termičkog oporavka i o udjelu kisika u uzorku *x*.

5. Zaključak

U teorijskom dijelu ovoga rada proveden je egzaktan izračun Ramanovog raspršenja na kvadrupolnom ($l=2$) akustičkom modu vibracija nanočestice u matrici. Nađeno je da za razliku od simetričnog ($l=0$) moda, gdje se utjecaj matrice svodi na simetrično proširenje Ramanovog vrha, kod kvadrupolnog moda utjecaj matrice osim proširenja uzrokuje i značajan pomak vrha Ramanovog moda prema višim frekvencijama. Zbog toga pomaka nužno je uzeti u obzir matrični efekt prilikom određivanja distribucije po veličini nanočestica iz Ramanovog spektra nanočestičnog materijala. Također je nađeno da se kvadrupolni modovi prirodno grupiraju u dvije grupe (LASM i TASM) te da će oblik Ramanovog spektra uglavnom biti određen TASM modovima. Gore navedeni teorijski model primijenjen je na niskofrekventne modove germanijevih nanočestica u kvarcnoj matrici, CdSSe čestica u borosilikatnoj matrici te silicijevih nanočestica u kvarcnoj matrici. Distribucije po veličini dobivene iz Ramanovih spektara u dobrom su slaganju s distribucijama po veličini dobivenim pomoću HRTEM-a za germanijeve i CdSSe čestice, dok za silicijeve nanočestice u kvarcnoj matrici postoji odstupanje između rezultata dobivenih pomoću Ramanove spektroskopije i HRTEM-a koje objašnjavamo postojanjem amornog silicijskog omotača oko kristalne silicijske jezgre silicijevih nanočestica. To dodatno potvrđuju Ramanovi spektri optičkog fonona nanočestičnog silicija.

U eksperimentalnom dijelu ovoga rada deponirani su filmovi amornog silicija i filmovi silicijem bogatog oksida. Nađeno je da brzina depozicije amornog silicija raste s povećanjem temperature depozicije sve do temperature od 600 °C na kojoj počinje depozicija polikristalnog silicija. Porastom temperature raste i stupanj uređenosti amorfne rešetke što je potvrđeno Ramanovom spektroskopijom i apsorpcijskom spektroskopijom. Infracrvena spektroskopija potvrdila je da se vodik koji nastaje kao nusprodukt depozicije amornog silicija ne veže u rešetku amornog silicija.

Filmovi SiO_x deponirani su korištenjem dva različita razrjeđenja silana u argonu (2% i 26%) te korištenjem različitih ulaznih tlakova kisika u reaktor na različitim temperaturama od 500 °C do 900 °C. Traženi su uvjeti povoljni za proizvodnju

nanočestičnog silicija te je temperatura od 570 °C odabrana kao povoljna zbog visoke homogenosti deponiranih filmova i razmjerno velike brzine depozicije. Uzorci deponirani na toj temperaturi analizirani su energijski disperzivnom spektroskopijom X-zraka, infracrvenom spektroskopijom i elipsometrijom s ciljem točnog određivanja udjela kisika x u SiO_x filmova. Nađeno je da je x određen EDS-om i iz vrijednosti dielektričnih konstanti uzoraka određenih elipsometrijom sustavno veći od vrijednosti udjela kisika x dobivenih infracrvenom spektroskopijom. Moguće je objašnjenje da se atomi silicija i kisika ne nalaze homogeno raspoređeni unutar amorfne rešetke SiO_x već da se grupiraju u nakupine SiO_x unutar Si matrice što uvjetuje da je lokalni udjel kisika u SiO_x nakupinama (koji mjeri infracrvena spektroskopija) veći od makroskopskog udjela kisika.

Odabrani uzorci termički su oporavljani na temperaturama od 800 °C, 900 °C, 1000 °C i 1100 °C, te su analizirani Ramanovom spektroskopijom. Veličine nanočestica u termički oporavljanim uzorcima jesu od 3 do 6 nm. Nađeno je da srednji promjer nanočestice raste s porastom temperature depozicije, ali i s porastom udjela kisika x u uzorcima.

U budućnosti planiramo koristiti navedene silicijeve nanočestice i slojeve SiO_x i amorfno silicija za dobivanje Si- SiO_x multislojeva. Navedeni će se slojevi deponirati na kvarcne mikrosfere te će se na taj način koristiti kao optički mikrozonaatori. Namjeravamo proučavati utjecaj ovih slojeva na svojstva mikrozonaatora kroz istraživanje luminiscencije, stimulirane emisije kao i stimuliranog Ramanovog efekta. Također će deponiranje navedenih slojeva na kvarcnim mikrosferama omogućiti i proučavanje nelinearnih optičkih fenomena u navedenim materijalima. Sve navedene slojeve namjeravamo dopirati i europijem u svrhu proučavanja optičkog pojačanja takvih materijala. Optičke karakterizacije namjeravamo izvršiti u suradnji s Institutom za fotoniku i nanotehnologiju u Trentu u Italiji.

5. Literaturna vrela

- [1] L. Pavesi , J. Phys, Condens. Matter, **15**, R1169 (2003).
- [2] P. Tomchuk, D. Dan'ko, O. Kiyayev, Physics of the Solid State, **42**, 2017 (2000).
- [3] Y. Zhu, H. Wang, P. P. Ong, J. Phys. D: Appl. Phys., **33**, 1965 (2000).
- [4] A. Morales-S´anchez, J. Barreto, C. Dom´inguez-Horna, M. Aceves-Mijares, J.A. Luna-L´opez, Sensors and Actuators, **A 142**, 12 (2008).
- [5] P.Roura, J. Farjas, A. Pinyol, E. Bertran, Nanotechnology, **18**, 175705 (2007).
- [6] J. Lee, J. H. Shin , N. Park, Journal of Lightwave Technology, **23**, 19 (2005).
- [7] University of Illinois at Urbana-Champaign (2007, August 21). Silicon Nanoparticles
- [8] J. H. Park, L. Gu, G. von Maltzahn, E. Ruoslahti, S. N. Bhatia, M. J. Sailor, Nature Materials 8, 331 (2009).
- [9] J. Choi, Q. Zhang, V. Reipa, N. S. Wang, M. E. Stratmeyer, V. M. Hitchins, P. L. Goering, Journal of Applied Toxicology **29**, 52 (2008).
- [10] V. Ovchinnikov, A. Malinin, S. Novikov, O. Kilpelä, J. Sinkkonen, Optical Materials **17**, 103 (2001).
- [11] C. Arnaud, M. Boustimi, P. Féron, G. Nunzi Conti, G. Righini, J. Phys. IV **119**, 115 (2004).
- [12] B. Min, T. J. Kippenberg, L. Yang, K. J. Vahala, J. Kalkman, A. Polman, Phys. Rev. A **70**, 033803 (2004).
- [13] G. Lukovsky, J. Yang, S.S. Chao, J.E. Tayler, W. Czubatyj, Phys. Rev. B, **28**, 3225 (1983).
- [14] D.V. Tsu, G. Lukovsky, B. N. Davidson, Phys Rev. B, **40**, 1795 (1989).
- [15] E. Newbury, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. **107**, 605–619 (2002).
- [16] R. Castaings, Advances in electronics and electron physics, **8**, 317 (1960).
- [17] D. L. Wood , J. Tauc, Phys. Rev. B **5**, 3144 (1970).
- [18] J. Tauc, R. Grigorovici , A. Vancu, Phys. Stat. Sol. 15, **627** (1966).
- [19] G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks , Y. Goldstein, Phys. Rev. Lett. **47**,1480 (1981).
- [20] D. L. Dexter, Nouvo Cimento **7** (1958), Supplement.
- [21] Y. Toyozawa, Prog. Theor. Phys. (Kyoto) **22**, 455 (1959).

-
- [22] H. Lamb, Proc. London Math Soc. **13**, 189 (1882).
- [23] E. Duval, A. Boukenter, B. Champagnon, Phys. Rev. Lett. **56**, 2052 (1986).
- [24] A. Tamura, K. Higeta, T. Ichinokawa, J. Phys. C **15**, 4975 (1982).
- [25] L. Saviot, D. B. Murray, M. C. M. de Lucas, Physical Review B **69**, 113402 (2004).
- [26] M. Montagna, R. Dusi, Phys. Rev. B **52**, 10080 (1995).
- [27] R. Shuker, R. W. Gammon, Phys. Rev. Lett. **25**, 222 (1970).
- [28] P. Benassi, O. Pilla, V. Mazzacurati, M. Montagna, G. Roucco, G. Signorelli, Phys. Rev. B **45**, 2126 (1992).
- [29] L. Saviot, D. B. Murray, Phys. Rev. B **72**, 205433 (2005).
- [30] D. Ristić, M. Ivanda, K. Furić, U. V. Desnica, M. Buljan, M. Montagna, M. Ferrari, A. Chiasera, Y. Jestin, J. Appl. Phys. **104**, 073519 (2008).
- [31] U.V. Desnica, K. Salamon, M. Buljan, P. Dubček, N. Radić, I.D. Desnica-Franković, Z. Siketić, I. Bogdanović-Radović, M. Ivanda, S. Bernstorff, Superlattices and Microstructures **44**, 323-330 (2008).
- [32] D. Ristić, M. Ivanda, K. Furić, Journal of Molecular Structure, **924**, 291 (2009).
- [33] M. Ivanda, A. Hohl, M. Montagna, G. Mariotto, M. Ferrari, Z. Crnjak Orel, A. Turković, K. Furić, J. Raman Spectr. **37**, 161 (2006).
- [34] M. Fujii, T. Nagareda, S. Hayashi, K. Yamamoto, Phys. Rev. B **54**, R8373 (1996).
- [35] H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley, Solid State Commun. **36**, 625 (1981).
- [36] P. H. Fauchet, I. H. Campbell, Critical Rev. Solid State Mat. Sc. **14**, S79 (1988).
- [37] I. H. Campbell, P. M. Fauchet, Solid State Commun. **39**, 625 (1981).
- [38] Y. Kulda, D. Strauch, P. Pavone, Y. Ishii, Phys. Rev. B **50**, 13347 (1994).
- [39] D. Beeman, R. Tsu, M. F. Thorpe Phys. Rev. B **32**, 874 (1985).
- [40] R. Alben, D. Weaire Phys. Rev. B **11**, 2271 (1975).
- [41] J. Fortner, J.S. Lannin, Phys. Rev. B **39**, 5527 (1989).
- [42] P. N. Keating Phys. Rev. **149**, 674 (1966).
- [43] M. Ivanda, O. Gamulin, W. Kiefer, J. Mol. Struct. **480-481**, 651 (1998).
- [44] R. L. C. Vink, G. T. Barkema, W.F. van der Weg, Phys. Rev. B **63**, 115210 (2001).
- [45] D. A. G. Bruggeman, Ann. Phys. **24**, 636 (1935).
- [46] B. Hajji, P. Temple Boyer, F. Olivie, A. Martinez, Thin Solid Films **354**, 9 (1999).

7. Životopis

Zovem se Davor Ristić, rođen sam 7. prosinca 1982. u Osijeku gdje završavam osnovnu školu i matematičku gimnaziju. Upisujem 2001. godine na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu studij diplomirani inženjer fizike. 2006. godine diplomirao sam s diplomskim radom «Ramanova spektroskopija nanočestica silicija» kod mentora dr. sc. Mile Ivande. Od 15. 12. 2006. zaposlen sam na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu, Zavod za fiziku materijala, Laboratorij za molekulska fiziku u statusu znanstvenog novaka. 2006. sam upisao i poslijediplomski studij na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, smjer «Fizika kondenzirane materije».

8. Popis radova

Znanstveni radovi u časopisima:

D. Ristić, M. Ivanda, K. Furić, **Application of the phonon confinement model on the optical Phonon mode of silicon nanoparticles**, Journal of Molecular Structure, **924-926**, 291-293 (2009).

D. Ristić, M. Ivanda, K. Furić, U.V. Desnica, M. Buljan, M. Montagna, M. Ferrari, A. Chiasera, Y. Jestin, **Raman scattering on quadrupolar vibrational modes of spherical nanoparticles**, Journal of Applied Physics, **104**, 073519 (2008).

M. Ivanda, H. Gebavi, D. Ristić, K. Furić, S. Musić, M. Ristić, S. Žonja, P. Biljanović, O. Gamulin, M. Balarin, M. Montagna, M. Ferrarri, G. C. Righini, **Silicon Nanocrystals By Thermal Annealing Of Silicon Reach Oxide Prepared By LPCVD Method**, Journal of Molecular Structure, **834-836**, 461 (2007).

M. Ivanda, K. Furić, S. Musić, M. Ristić, M. Gotić, D. Ristić, A.M. Tonejc, I. Djerdj, M. Montagna, M. Ferrari, A. Chisaera, Y. Jestin, G. C. Righini, W. Kiefer, **Low Frequency Raman Scattering of Nanoparticles and Nanocomposite Materials**, The review paper in the Special Issue: Raman Spectroscopy on Nanomaterials, J. Raman Spectroscopy **38**, 647-659 (2007).

M. Balarin, O. Gamulin, M. Ivanda, M. Kosović, D. Ristić, M. Ristić, S. Musić, K. Furić, D. Krilov, J. Brnjac-Kraljević, **Structural, optical and electrical characterization of porous silicon prepared on thin silicon epitaxial layer**, Journal of molecular structure, **924-926**, 285-290 (2009).

Priopćenja na znanstvenim skupovima:

D. Ristić, M. Ivanda, K. Furić, M. Montagna, M. Ferrari, A. Chiasera, Y. Jestin, **Raman scattering on the $l=2$ spheroidal mode of spherical nanoparticles**, Advances in Science and Technology **55**, 132-137 (2008).

M. Ivanda, M. Buljan, U. V. Desnica, K. Furić, D. Ristić, G. C. Righini, M. Ferrari, **Low Frequency Coherent Raman Scattering of Spherical Acoustical Vibrations of Three-Dimensional Self-Organized Germanium Nanocrystals**, Advances in Science and Technology **55**, 127-131 (2008).

M. Ivanda, H. Gebavi, D. Ristić, K. Furić, S. Musić, M. Ristić, S. Žonja, P. Biljanović, O. Gamulin, M. Balarin, M. Montagna, M. Ferrari, G. C. Righini, **Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Different Silicon Nanostructures**, Proceedings of the MIPRO 2006 29th International Convention, Edited by P. Biljanovic and K. Skala, pp. 27-33 (2006).

D. Ristić, M. Ivanda, P. Biljanović, S. Žonja, K. Furić, S. Musić, M. Ristić, M. Montagna, M. Ferrari, and G. C. Righini, **Structural and optical properties of silicon nanocrystals prepared by phase separation of Si-rich silicon oxide**, Proceedings of the MIPRO 2007, 30th Jubilee International Convention, Edited by P. Biljanovic and K. Skala, pp. 40-44 (2007).

M. Ivanda, D. Ristić, K. Furić, S. Musić, M. Ristić, M. Buljan, U.V. Desnica, M. Montagna, M. Ferrari, A. Chiasera, **Spherical Vibrational Modes of Nanoparticles**, Proceedings of MIPRO 2008, 31th International Convention, Edited by P. Biljanovic and K. Skala, pp. 56-60 (2008).

M. Ivanda, D. Ristić, K. Furić, S. Musić, M. Ristić, M. Buljan, U.V. Desnica, M. Montagna, M. Ferrari, A. Chiasera, **Spherical Vibrational Modes of Nanoparticles**, Proceedings of MIPRO 2008, P. Biljanović, K. Skala (ed.), Rijeka, Denona, 56 (2008).

V. Vilman, M. Ivanda, P. Biljanović, O. Gamulin, D. Ristić, K. Furić, M. Ristić, S. Musić, **Low pressure chemical vapor deposition of thin SiO_x films by chemical reaction of SiH₄, O₂ and N₂ gaseous: preparation and characterization**, Proceedings of MIPRO 2008, 31th International Convention, Edited by P. Biljanovic and K. Skala, pp. 35-37 (2008).

V. Vilman, D. Ristić, M. Ivanda, P. Biljanović, O. Gamulin, K. Furić, M. Ristić, S. Musić, **Low pressure chemical vapor deposition of thin SiO_x films in oxygen and nitrogen atmospheres** Proceedings of MEET and GVS conferences, MIPRO 2009, 32nd International Convention, Edited by P. Biljanovic and K. Skala, pp. 41-45 (2009).

M. Ivanda, B. Balarin, O. Gamulin, D. Ristić, S. Musić, M. Ristić, M. Kosović, K. Furić, **Raman scattering on porous silicon**, Proceedings of MEET and GVS conferences, MIPRO 2009, 32nd International Convention, Edited by P. Biljanovic and K. Skala, pp. 56-61 (2009).

H. Gebavi, M. Ivanda, D. Hršak, D. Ristić, K. Furić, S. Musić, M. Ristić, S. Žonja, P. Biljanović, O. Gamulin, M. Balarin, M. Montagna, M. Ferrari, G.C. Righini, **The Preparation Of Thin Silica Layers By Wet Thermal Oxidation**, Proceedings of VIIth International Conference, Preparation Of Ceramic Materials, Ed. B. Plešingerova, T. Kuffa, Košice, Slovačka, pp. 105-107 (2007).

S. Žonja, P. Biljanović, M. Ivanda, H. Gebavi, D. Ristić, K. Furić, S. Musić, M. Ristić, O. Gamulin, **Low Pressure Chemical Vapour Deposition of Silicon and Silicon Dioxide Thin Films for Thin Thermal Heater**, 42nd International Conference on Microelectronics, Device and Materials and the Workshop on MEMS and NEMS, D. Vrtačnik, S. Amon, I. Šorli (ed.), Ljubljana, Slovenia, MIDEM, pp. 297-302 (2006).