# Nanostrukturna svojstva visoko luminiscentnoga poroznoga silicija

**Kosović, Marin**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2015**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:294337

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-24**

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Marin Kosović

# NANOSTRUKTURNA SVOJSTVA VISOKO LUMINISCENTNOGA POROZNOGA SILICIJA

DOKTORSKI RAD

Mentor:
doc.dr.sc. Ozren Gamulin

Zagreb, 2015.

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

Marin Kosović

# NANOSTRUCTURAL PROPERTIES OF HIGHLY LUMINESCENT POROUS SILICON

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Asst. Prof. Ozren Gamulin, PhD

Zagreb, 2015.

*Zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Ozrenu Gamulinu na korisnim savjetima, komentarima i raspravama tijekom izrade doktorskog rada. Veliko hvala dr.sc. Mili Ivandi na pomoći u ključnim trenucima, doc.dr.sc. Maji Balarin na jako velikoj pomoći pri pisanju znanstvenih radova i preuzimanju mog dijela nastave kad mi je to najviše trebalo. Također, zahvaljujem mojoj prvoj cimerici doc.dr.sc Sanji Dolanski Babić, mojoj dragoj „cimi" Kristini Serec te Marku Škrabiću na diskusijama vezanim za doktorat, ali i šire. Zahvaljujem Vedranu Đereku na ugodnim akademskim raspravama i savjetima, Marijanu Marciušu na snimanju SEM slika i UV/VIS spektara katkad i do kasno u noć. Na kraju posebno zahvaljujem svojoj „maloj" obitelji Ivani i Luki jer s njima je život uistinu lijep.*

# Informacije o mentoru

Doc.dr.sc. Ozren Gamulin rođen je 5. ožujka 1964. godine u Zagrebu. Na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu diplomirao je fiziku inženjerskog smjera 1989. godine, a doktorirao 2004. godine. Od 1990. godine zaposlen je na Medicinskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Dužnost pročelnika Zavoda za fiziku i biofiziku obavlja od 2010 godine. Objavio je 36 znanstvenih radova sa 167 neovisnih citata i h-indeksom 7 u bazi Web of Science te je sudjelovao na više od 20 međunarodnih skupova. Osim toga koautor je jednog poglavlja u knjizi i dva laboratorijska priručnika za studente medicine. Njegovo područje znanstvenog interesa je fizika poluvodiča i vibracijska spektroskopija. Bavio se istraživanjima strukture amorfnih i staklastih poluvodiča. Područje svog istraživanja proširio je i na porozni siliciji i njegove primjene u biomedicini. Dio njegovih istraživanja posvećeno je primjeni vibracijske spektroskopije u istraživanju bioloških materijala i različitih vrsta bioloških sustava. Za primjenu Ramanove spektroskopije u proučavanju promjene u embrija sisavaca dobio je posebnu nagradu na 4. međunarodnoj izložbi inovacija, novih ideja, proizvoda i tehnologija ARCA 2006.

# Sažetak

Tema istraživanja ovog doktorskog rada su strukturna i optička svojstva visoko luminiscentnog poroznog silicija (pSi) različitih poroznosti te njegova primjena kao predloška za izradu novih efikasnih SERS podloga. Uzorci nanostrukturnog pSi su izrađeni anodizacijom slabo dopiranih silicijevih pločica p-tipa mijenjanjem parametara jetkanja. Površina pSi se ponaša kao reducens srebrnih iona te se može uporabiti kao predložak za izradu SERS podloga. Nove SERS podloge su dobivene uranjanjem predložaka pSi u vodenu otopinu $AgNO_3$. Uzorci su analizirani Ramanovom spektroskopijom s dvije laserske pobude (rezonantnom na 514,5 nm i nerezonantnom na 1064 nm), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) te s energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS). Snimljeni Ramanovi spektri pSi s nerezonantnom pobudom pokazali su crveni pomak i širenje O(Γ) fononske vrpce što upućuje na jako fononsko zatočenje. Pored toga opažen je i efekt kvantnog zatočenja elektrona u vidu plavog pomaka fotoluminiscentne vrpce. Kako energija fotoluminiscencije u malim nanokristalima ovisi i o kisiku na površini nanokristala, analizom FTIR i EDS spektara nađena je djelomična prekrivenost površine uslijed čega se valna duljina fotoluminiscentne vrpce ne mijenja na način kako bi se to očekivalo prema modelu kvantnog zatočenja. Ti rezultati dodatno ukazuju da pasivizacija površine pSi kisikom uz kvantno zatočenje određuje elektronska stanja silicijevih nanokristala poroznog silicija. SEM mikrografije priređenih SERS podloga pokazale su različite morfologije sa značajnom razlikom u srednjoj veličini čestica i distribuciji veličina srebrnih nanočestica. Aktivnost SERS podloga je testirana koristeći molekule rodamina 6G (R6G) s rezonantnom pobudom. SERS podloga napravljena od predloška makro/mezoporoznog silicija je pokazala veliku SERS aktivnost koja omogućava mjerenje ekstremno niske koncentracije molekula R6G sve do $10^{-15}$ M koja može ukazivati na detekciju jedne molekule.

KLJUČNE RIJEČI: Visoko luminiscentni porozni silicij, fotoluminiscencija, fononsko zatočenje, kvantno zatočenje, površinski pojačano Ramanovo raspršenje (SERS).

# Extended abstract

Light emitting porous silicon is nanostructured semiconductor material with distinguished optical properties. It has sponge-like structure containing silicon nanocrystals and a fairly large surface that can easily be accessed and chemically modified due to its porous characteristics. Unlike crystalline silicon, which is a typical example of the semiconductor with indirect energy bandgap, highly luminescent porous silicon shows the characteristics of a semiconductor with a direct bandgap whose photoluminescence quantum efficiency reaches up to 23%. Therefore, it has great potential to become main material in optoelectronic devices that generate light such as light emitting diodes and lasers. Due to the quantum confinement of charge within a nanocrystal, the reduction of size causes the gradual widening of its energy gap. This means that by changing the size of nanocrystals within the porous silicon the wavelength of the emitted light can be controlled. The aim of this study was to determine the size of porous silicon nanocrystals with different porosity using FT-Raman spectroscopy with non-resonant laser excitation and correlate it with the photoluminescence. Also, the aim was to analyse the molecular groups present on the surface of the nanocrystals and to determine their impact on photoluminescence energy.

On the other hand, porous silicon is known for its very large effective surface which is very suitable for synthesis of nanocrystalline silver. It is possible to cover completely the surface of porous silicon with a thin layer of nanostructured silver, hence giving it a new function. The nanostructured silver is known for localized surface plasmons which generate strong electromagnetic fields in the close proximity of silver nanoparticles. If a probe molecule is located near the silver nanostructures its Raman signal can be enhanced by several orders of magnitude. This effect is called surface-enhanced Raman scattering (SERS). As the amplification of Raman signal is strongly dependent on the morphology of nanocrystalline silver the aim of researchers nowadays is to develop new SERS substrates. The aim of this study was to produce new SERS substrates that are based on highly luminescent porous

silicon. Since the structure of porous silicon affects the morphology and plasmon response of synthesized nanocrystalline silver film, the morphology of the silver film which provides the highest enhancement of Raman signal was investigated.

The thesis is divided into 5 chapters. The first chapter describes the optical properties of crystalline silicon with emphasis on photoluminescence and Raman scattering. In the second chapter these properties are explained on the basis of the nanocrystalline porous silicon. The influence of quantum confinement on the structure of electronic bands was elaborated, in other words the influence of reduced dimensionality on the quantum efficiency and the photoluminescence energy. In addition, the influence of phonon confinement in porous silicon nanocrystals on Raman spectra was elaborated along with models from which the size of the nanocrystals was determined. The third chapter describes the optical properties of nanocrystalline silver and its absorption in visible region. The localised surface plasmons of silver nanocrystals were characterised along with their impact on the SERS effect. Also, the method for production of silver nanoparticles on the surface of porous silicon was described. The fourth chapter overviews the materials and experimental methods used in the investigation. The experimental setup was described along with conditions for porous silicon and silver nanoparticles production. Structural properties were investigated by Raman spectroscopy and scanning electron microscopy. Chemical properties were examined by Fourier transform infrared spectroscopy and Energy-dispersive X-ray spectroscopy. Optical properties were assessed by photoluminescence spectroscopy and ultra-violet/visible spectroscopy. In the fifth section results and discussion were presented.

In this doctoral thesis light emitting porous silicon samples with different porosities i.e. crystalline sizes were produced from the low level doped p-type silicon wafers by the anodisation process. The effects of strong phonon confinement (the redshift and broadening) were found on the O(Γ) phonon mode of the Raman spectra recorded at non-resonant excitation condition using a near infrared 1064 nm laser excitation wavelength. Similarly, the blueshift of the photoluminescence peak was observed by reducing the crystalline sizes. Vibrational and optical findings were analysed within the existing models of confinement on the vibrational and electronic states of silicon nanocrystals. Since the energy of the photoluminescence peak of small nanocrystals also depend on the oxygen content on the surface of nanocrystals, the surface oxidation states were examined using infrared and

energy dispersive spectroscopy. The partial coverage of the surface of nanocrystals was found due to the samples exposure to air. As a consequence the photoluminescence energy did not increase as would be expected from the quantum confinement model. These results further indicate that the oxygen passivation along with the quantum confinement determines the electronic states of the silicon nanocrystals in porous silicon.

Microporous and macro/mesoporous silicon templates for SERS substrates were produced by anodisation of low doped p-type silicon wafers. By immersion plating in $AgNO_3$, the templates were covered with silver metallic film consisting of different silver nanostructures. Scanning electron (SEM) micrographs of these SERS substrates showed diverse morphology with significant difference in an average size and size distribution of silver nanoparticles. UV/VIS/NIR reflection spectroscopy showed plasmonic absorption at 398 and 469 nm which is in accordance with the SEM findings. The activity of the SERS substrates was tested using rhodamine 6G (R6G) dye molecules and 514.5 nm laser excitation. Contrary to the microporous silicon template, the SERS substrate prepared from macro/mesoporous silicon template showed significantly broader size distribution of irregular silver nanoparticles as well as localized surface plasmon resonance closer to the excitation laser wavelength. Such silver morphology has high SERS sensitivity that enables ultra-low concentration detection of R6G dye molecules up to $10^{-15}$ M. To our knowledge this is the lowest concentration detected of R6G dye molecules on porous silicon based SERS substrates which might even indicate the possible single molecule detection.

Based on the investigated properties of different types of produced porous silicon and the SERS substrates, the conditions for photoluminescence enhancment of porous silicon nanocrystals in the proximity of nanostructured silver will be determined. Along with that, new SERS and SEIRA substrates based on tailored surface properties of crystalline surface will be produced and investigated.

KEYWORDS: Light emitting porous silicon, phonon confinement, quantum confinement, photoluminescence, nanostructured silver film, localized surface plasmons, SERS, Raman spectroscopy, SEM, UV/VIS/NIR spectroscopy, FT-IR, FT-Raman.

# Sadržaj

**Informacije o mentoru** ..... **i**

**Sažetak** ..... **ii**

**Extended abstract** ..... **iii**

**Sadržaj** ..... **vi**

**Uvod u doktorski rad** ..... **1**

**Poglavlje 1. Optička svojstva kristalnog silicija** ..... **3**

1.1 Optički procesi ..... 3

1.2 Međuvrpčana apsorpcija i fotoluminiscencija ..... 7

1.3 Ramanovo raspršenje ..... 13

1.4 Infracrvena apsorpcija ..... 18

**Poglavlje 2. Optička svojstva nanostrukturnog poroznog silicija** ..... **21**

2.1 Tipovi nanostruktura ..... 22

2.2 Nanokristali silicija ugrađeni u $SiO_2$ matricu ..... 24

2.3 Nanokristali silicija u nadrešetci $Si/SiO_2$ ..... 25

2.4 Porozni silicij ..... 26

2.4.1 Izrada poroznog silicija ..... 26

2.4.2 Struktura poroznog silicija i poroznost ..... 28

2.4.3 Podesiva svojstva poroznog silicija ..... 30

2.5 Energijski procjep i fotoluminiscencija ..... 32

2.6 Fononsko zatočenje i Ramanova spektroskopija ..... 37

2.6.1 Izračun veličine nanokristala silicija iz Ramanovih spektara ..... 40

2.6.2 Fenomenološki model fononskog zatočenja ..... 41

2.6.3 Mikroskopski model optičkih fonona ..... 44

2.7 Infracrvena apsorpcija ..... 45

**Poglavlje 3. Optička svojstva metalnih nanočestica i SERS** ..... **48**

3.1 Plazmoni i površinski lokalizirani plazmoni ..... 48
3.2 Površinski pojačana Ramanova spektroskopija ..... 51
3.3 SERS podloge ..... 53
**Poglavlje 4. Materijali i metode ..... 57**
4.1 Izrada poroznog silicija ..... 57
4.2 Sinteza nanočestica srebra na poroznom siliciju ..... 61
4.3 Gravimetrijska metoda mjerenja poroznosti ..... 63
4.4 Infracrvena i Ramanova spektroskopija s Fourierovom transformacijom ..... 65
4.5 Mikro-Ramanova spektroskopija ..... 68
4.6 UV/VIS/NIR spektroskopija ..... 70
4.7 Pretražna elektronska mikroskopija i EDS spektroskopija ..... 71
4.8 Uvjeti karakterizacije uzorka ..... 72
**Poglavlje 5. Rezultati i diskusija ..... 74**
5.1 Nanostrukturni visoko luminiscentni porozni silicij ..... 74
5.2 SERS podloge temeljene na poroznom siliciju ..... 94
**Zaključak ..... 109**
**Popis literature ..... 112**
**Životopis ..... 122**
**Popis radova ..... 123**

# Uvod u doktorski rad

Visoko luminiscentni porozni silicij je poluvodički materijal koji ima nanometarsku spužvastu strukturu pora u kojoj se nalaze nanokristali silicija. Prvi put je proizveden početkom devedesetih godina prošlog stoljeća anodizacijom kristalnog silicija. Za razliku od kristalnog silicija koji je tipični predstavnik poluvodiča s indirektnim energijskim procjepom, visoko luminiscentni porozni silicij pokazuje karakteristike poluvodiča s direktnim procjepom čija kvantna efikasnost fotoluminiscencije danas doseže i do 23%. Takav porozni silicij tipično emitira svjetlost u vidljivom spektralnom području. Zbog tih svojstava ima veliki potencijal kao glavni materijal u optoelektroničkim uređajima koji generiraju svjetlost poput svjetlećih dioda i lasera. Uzrok tako izraženih optičkih svojstava jest smanjena dimenzionalnost materijala odnosno prisutnost nanokristalnog silicija. Zbog kvantnog zatočenja naboja unutar nanokristala smanjivanjem veličine energijski procjep se postepeno širi. To znači da se promjenom veličine nanokristala unutar poroznog silicija može kontrolirati valna duljina emitirane svjetlosti. Stoga je iznimno važno dobro odrediti veličinu nanokristala i povezati je s valnom duljinom fotoluminiscencije. S obzirom da visoko luminiscentni porozni silicij ima veoma kompleksnu strukturu, veličinu nanokristala silicija nije jednostavno odrediti. Cilj ovog istraživanja je bio utvrditi veličinu nanokristala poroznog silicija različitih poroznosti pomoću Ramanove spektroskopije s nerezonantnom laserskom pobudom i povezati ih s energijom fotoluminiscencije, odnosno korelirati utjecaj fononskog i elektronskog zatočenja na Ramanove i fotoluminiscentne spektre. Također, cilj je bio analizirati molekulske grupe prisutne na površini nanokristala i odrediti njihov utjecaj na energiju fotoluminiscencije.

S druge strane, porozni silicij je poznat i po svojoj jako velikoj efektivnoj površini koja može imati veličinu i do nekoliko stotina kvadratnih metara po kubičnom centimetru. Velika efektivna površina je jako pogodna za rast nanokristalnog srebra. U kratkom vremenu i na jednostavan način moguće je prekriti površinu poroznog silicija s tankim slojem nanostrukturnog srebra dajući mu novu funkciju. Naime, nanostrukturno srebro je poznato po površinski lokaliziranim plazmonima koji kada se pobude stvaraju jaka elektromagnetska

polja u neposrednoj blizini nanostruktura srebra. Ako se neka probna molekula nalazi u blizini srebrnih nanostruktura njezin Ramanov signal može biti pojačan i za nekoliko redova veličine. Taj efekt pojačanja signala se zove površinski pojačano Ramanovo raspršenje (*eng. surface enhanced Raman scattering* - SERS). S obzirom da pojačanje Ramanovog signala jako ovisi o morfologiji nanostrukturnog srebra danas je istraživanje usmjereno prema razvoju novih SERS podloga. Cilj ovog istraživanja je bio proizvesti nove SERS podloge koje se temelje na visoko luminiscentnom poroznom siliciju. Kako struktura poroznog silicija utječe na morfologiju i plazmonski odgovor sintetiziranog nanostrukturnog srebrnog filma, istražilo se kakva morfologija srebrnog filma na poroznom siliciju daje najbolja pojačanja Ramanovog signala molekula rodamina 6G. S tako napravljenim SERS podlogama izmjeren je Ramanov signal vodene otopine rodamina 6G koncentracije $10^{-15}$ mol/L, što je po našem saznanju najniža detektirana koncentracija molekula na SERS podlogama temeljenih na poroznom siliciju.

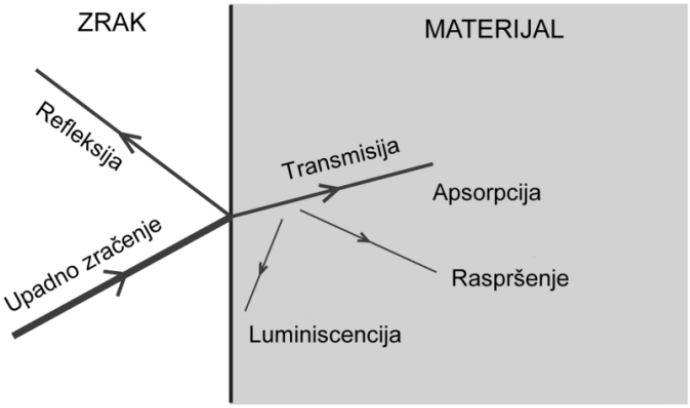
Doktorski rad je podijeljen u 5 poglavlja. U prvom poglavlju su opisana optička svojstva kristalnog silicija s naglaskom na procese fotoluminiscencije i Ramanovog raspršenja. U drugom poglavlju ta svojstva objašnjena su na primjeru nanokristalnog poroznog silicija. Opisan je utjecaj kvantnog zatočenja naboja na strukturu elektronskih vrpci, odnosno utjecaj smanjene dimenzionalnosti materijala na kvantnu efikasnost i energiju fotoluminiscencije. Pored toga, objašnjen je utjecaj zatočenja fonona u nanokristalima poroznog silicija na Ramanove spektre te su opisani modeli pomoću kojih se određuje veličina nanokristala iz Ramanovih spektara. Treće poglavlje opisuje optička svojstva nanokristalnog srebra s naglaskom na procese apsorpcije. Opisani su površinski lokalizirani plazmoni nanokristala srebra te njihov utjecaj na efekt SERS. Pored toga opisan je način sinteze srebrnih nanočestica na površini poroznog silicija. U četvrtom poglavlju su opisani materijali i eksperimentalne metode korištene u istraživanju. Opisan je eksperimentalni postav za anodizaciju pločica kristalnog silicija i način na koji su izrađeni uzorci visoko luminiscentnoga poroznoga silicija. Objašnjen je postupak sinteze srebrnih nanočestica i priprema uzoraka za SERS mjerenja. Uz to dan je pregled i opis korištenih tehnika za karakterizaciju uzoraka te uvjeti pod kojima su se uzorci karakterizirali. U petom poglavlju su opisani i diskutirani rezultati istraživanja, a na kraju su dani zaključci i moguća buduća istraživanja.

# Poglavlje 1. Optička svojstva kristalnog silicija

Silicij je drugi najzastupljeniji element na Zemlji (odmah poslije kisika) i temeljni je materijal u poluvodičkoj industriji još od početaka mikroelektronike, a vjerojatno će ostati tako i u budućnosti. To je poluvodič čija se električna vodljivost dopiranjem može mijenjati u širokom rasponu. Njegovo oksidirano stanje $SiO_2$ je jedan od najboljih i najstabilnijih električnih izolatora. Zbog svojih svojstava silicij je osnovni građevni element većine elektroničnih uređaja, od tranzistora, dioda, do mikroprocesora, solarnih ćelija i sl. S druge strane silicij je poluvodič s indirektnim energijskim procjepom pa je prema tome i loš izvor svjetlosti te se ne može iskoristiti na mjestima gdje su potrebni aktivni izvori svjetlosti kao što su npr. svjetleće diode ili laseri.

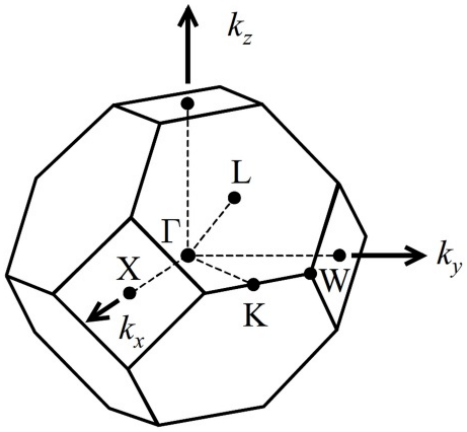
## 1.1 Optički procesi

Optička svojstva materijala određena su u najvećoj mjeri strukturom elektronskih i fononskih vrpci, a ispituju se međudjelovanjem elektromagnetskog (EM) zračenja u vidljivom, infracrvenom ili ultraljubičastom području s tim materijalom. Slika 1 prikazuje neke od najvažnijih optičkih procesa koji se mogu dogoditi kada je materijal obasjan elektromagnetskim zračenjem. Na površini materijala dio upadnog zračenja se reflektira, a ostali dio ulazi u materijal. Unutar materijala dio zračenja može biti apsorbiran ili raspršen dok se ostatak zračenja transmitira kroz materijal. Dio energije apsorbiranog zračenja se može pretvoriti u toplinu ili reemitirati u obliku EM zračenja na nekoj drugoj frekvenciji, što se prepoznaje kao pojava fotoluminiscencije. Zračenje također može biti raspršeno i tada ono mijenja smjer, a može promijeniti i frekvenciju. Prema tome, raspršenje ima isti efekt prigušenja EM zračenja kao i apsorpcija. Općenito, najvjerojatniji optički procesi su refleksija i apsorpcija, dok je raspršenje EM zračenja obično znatno slabiji optički proces.




Slika 1. Tipovi optičkih procesa koji nastaju pri međudjelovanju elektromagnetskog zračenja s materijom.[1]

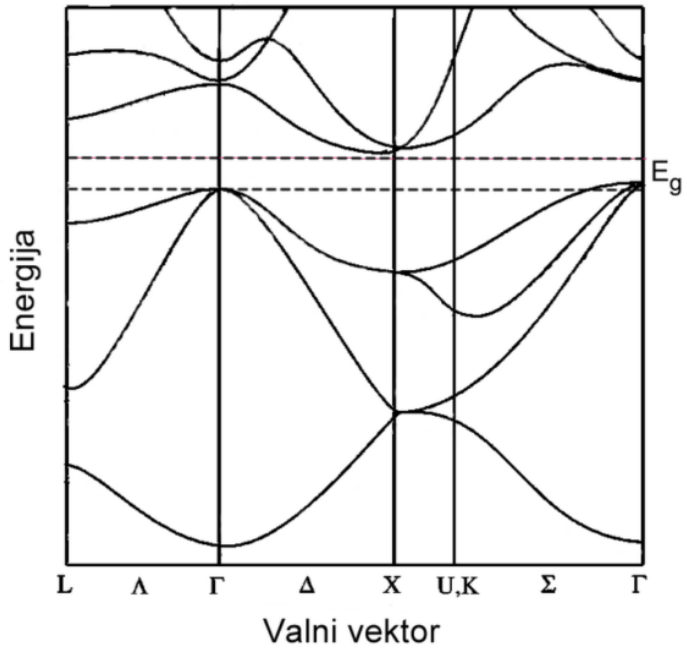
Struktura elektronskih i fononskih vrpci (disperzijske relacije) povezuje energiju elektrona/ fonona s njihovim valnim vektorom. Njihov potpuni prikaz uključuje 4D graf s 3 koordinate valnog vektora unutar Brillouinove zone i jednom koordinatom koja opisuje energiju. Međutim, zbog jednostavnijeg prikaza obično se prikazuje 2D graf ovisnosti energije o valnom vektoru u smjeru točaka visoke simetrije Brillouinove zone koji se dobiju pomoću teorije grupa. Slika 2 prikazuje Brillouinovu zonu u trodimenzionalnom prostoru za kristalni silicij.




Slika 2. Brillouinova zona plošno centrirane kubne (*eng. Face-centered cubic* - FCC) rešetke s točkama visoke simetrije dobivene iz teorije grupa.[2]

Točke visoke simetrije Brillouinove zone za tu elementarnu ćeliju su: $\Gamma$ koja predstavlja centar zone $k = (0,0,0)$, $X = \frac{2\pi}{a}(1,0,0)$, $L = \frac{\pi}{a}(1,1,1)$, itd. Struktura elektronskih vrpci silicija izračunata metodom pseoudopotencijala (Slika 3) jasno pokazuje da postoji razlika u

poziciji minimuma vodljive vrpce koja se nalazi u točki valnog vektora $X$, i maksimuma valentne vrpce u točki $\Gamma$. Ta činjenica silicij stavlja u kategoriju poluvodiča s indirektnim energijskim procjepom što ima važne posljedice na njegova optička svojstva.

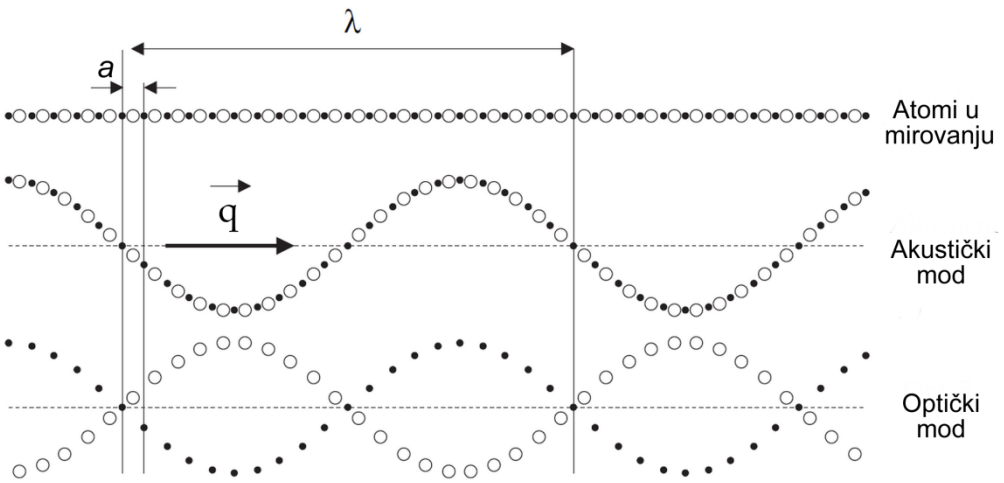



Slika 3. Elektronska struktura vrpci silicija s pripadajućim energijskim procjepom $E_g$ dobivena metodom pseoudopotencijala.[1]

Frekvencije titranja (načini titranja) fonona kod realnih trodimenzionalnih kristala se mogu podijeliti u dvije kategorije[2]:

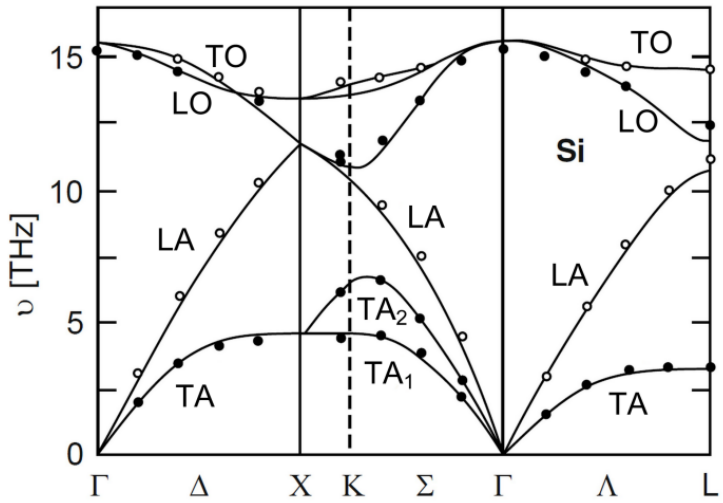
- Akustički i optički
- Transverzalni i longitudinalni

Titranje susjednih atoma unutar jedinične ćelije u fazi se naziva akustičkim fononima dok se titranje u protufazi naziva optičkim fononima. S druge strane, fononi mogu biti transverzalni ili longitudinalni ovisno o tome gibaju li se atomi paralelno ili okomito na smjer širenja fonona (Slika 4). Prema tome, može se govoriti o transverzalnim akustičkim (TA), longitudinalnim akustičkim (LA), transverzalnim optičkim (TO) i longitudinalnim optičkim (LO) fononima.




Slika 4. Transverzalni fononi (TA i TO) valne duljine $\lambda$ i valnog vektora $\vec{q}$ u 1D kristalnoj rešeci s elementarnom ćelijom veličine $a$.[3]

Trodimenzionalni kristal s $k$ elementarnih ćelija i $p$ atoma u svakoj ćeliji ima $N = kp$ atoma odnosno $3kp$ različitih fononskih načina titranja. Fononski načini titranja su prikazani s $3p$ disperzijskih krivulja koje povezuju fononsku frekvenciju s valnim vektorom u odabranom kristalografskom smjeru. Akustički načini titranja su oni kod kojih se frekvencija disperzijske krivulje smanjuje prema centru Brillouinove zone ($\Gamma$) dok se svi ostali zovu optički načini titranja. Također, od $3p$ krivulja tri su akustičke, a $3p$ – 3 optičke. S obzirom da silicij ima 2 atoma u elementarnoj ćeliji karakteriziran je s 6 fononskih disperzijskih krivulja (Slika 5).




Slika 5. Fononske disperzijske grane silicija. Točkama su označeni eksperimentalni podaci dobiveni neelastičnim neutronskim raspršenjem, a disperzijske grane su izračunate modelom nabijene veze (*eng. Bond-charge model*).[4]

U visoko simetričnim kristalima, kao što je silicij, neki vibracijski načini titranja mogu biti degenerirani, odnosno dva ili više različitih fononskih načina titranja imaju istu frekvenciju. Slika 5 prikazuje optički fononski način titranja u centru Brillouinove zone koji je trostruko degeneriran.

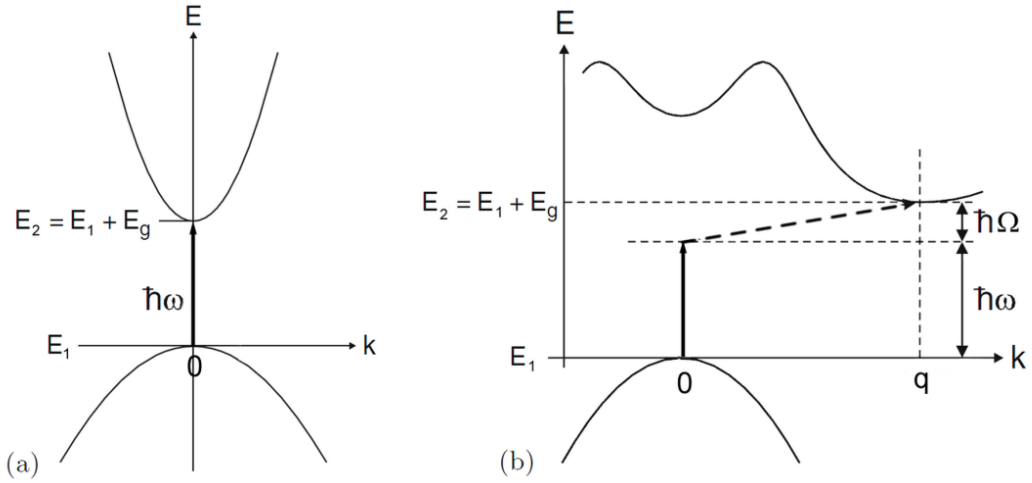
## 1.2 Međuvrpčana apsorpcija i fotoluminiscencija

Naglo povećanje apsorpcije EM zračenja u nekom materijalu javlja se na takozvanom apsorpcijskom pragu koji je definiran kao početak optičkih prijelaza valentnih elektrona preko energijskog procjepa nekog materijala. Drugim riječima energija apsorpcijskog praga je definirana energijskim procjepom $E_g$. Takvi optički prijelazi se zovu međuvrpčani prijelazi, a apsorpcija se zove međuvrpčana apsorpcija. Tijekom međuvrpčane apsorpcije elektron apsorbira foton te prelazi iz popunjene valentne vrpce u praznu vodljivu vrpcu. Pri tom procesu sačuvana je energija prema izrazu:

$$E_2 = E_1 + \hbar\omega, \tag{1}$$

gdje je $E_1$ energija elektrona u valentnoj vrpci, $E_2$ energija elektrona u vodljivoj vrpci, a $\hbar\omega$ energija fotona. Očito je da je minimalna energija fotona koju elektron može apsorbirati jednaka energiji energijskog procjepa pa su međuvrpčani prijelazi jedino mogući u slučaju $\hbar\omega > E_g$. Pobuđenje elektrona ostavlja u valentnoj vrpci nepopunjeno stanje što je ekvivalentno stvaranju šupljine čime nastaje par elektron-šupljina.

Vjerojatnost apsorpcije (iznos koeficijenta apsorpcije $\alpha(\hbar\omega)$) ovisi o strukturi elektronskih vrpci materijala. Poluvodiči se dijele prema vrsti energijskog procjepa na direktne i indirektne, a razlikuju se u relativnoj poziciji minimuma vodljive vrpce i maksimuma valentne vrpce u Brillouinovoj zoni. Kod poluvodiča s direktnim procjepom pozicije minimuma vodljive crpce i maksimuma valentne vrpce nalaze se na istoj vrijednosti valnog vektora, dok kod poluvodiča s indirektnim procjepom se nalaze na različitim mjestima (Slika 6).




Slika 6. Međuvrpčana apsorpcija: a) direktni procjep, b) indirektni procjep. Vertikalne strelice prikazuju apsorpciju fotona, a iscrtkana strelica u b) je apsorpcija ili emisija fonona.[5]

Kod direktnih apsorpcijski prijelaza uz sačuvanje energije prema izrazu (1) sačuvan je i impuls prema izrazu $\hbar k_2 - \hbar k_1 = \hbar k$, gdje je $k_2$ valni vektor elektrona u vodljivoj vrpci, a $k_1$ valni vektor elektrona u valentnoj vrpci dok je $k$ valni vektor fotona. Izraz za sačuvanje impulsa se može dodatno pojednostaviti ako se uzme u obzir činjenica da je iznos valnog vektor fotona ($10^7\ \mathrm{m}^{-1}$) puno manji od širine Brillouinove zone ($10^{10}\ \mathrm{m}^{-1}$) pa se $\hbar k$ može zanemariti. Stoga se direktni apsorpcijski prijelazi označavaju s vertikalnom strelicom na $E(k)$ grafu (Slika 6a). Vjerojatnosti prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu, odnosno iznos apsorpcijskog koeficijenta dan je izrazom:

$$\alpha(\hbar\omega) \sim |M|^2 g(\hbar\omega) \tag{2}$$

gdje je $M$ matrični element elektronskih prijelaza**,** a $g(\hbar\omega)$ gustoća elektronskih stanja. Matrični element opisuje utjecaj smetnje elektromagnetskog vala na elektrone i određuje s kojom vjerojatnošću se neki prijelaz događa. Gustoća stanja opisuje distribuciju elektronskih stanja unutar vrpce. Kod međuvrpčanih prijelaza gustoća stanja uključuje gustoću stanja šupljina i elektrona pa se zove združena gustoća stanja (*eng. Joint density of states*). U blizini $k = 0$ vodljiva i valentna vrpca imaju paraboličnu ovisnost pa je gustoća stanja dana s:

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E} \tag{3}$$

Prema tome, apsorpcijski koeficijent je dan izrazom:

$$\alpha(\hbar\omega) = 0, \qquad \text{za } \hbar\omega < E_g$$
$$\alpha(\hbar\omega) \sim \sqrt{\hbar\omega - E_g}, \qquad \text{za } \hbar\omega > E_g \tag{4}$$

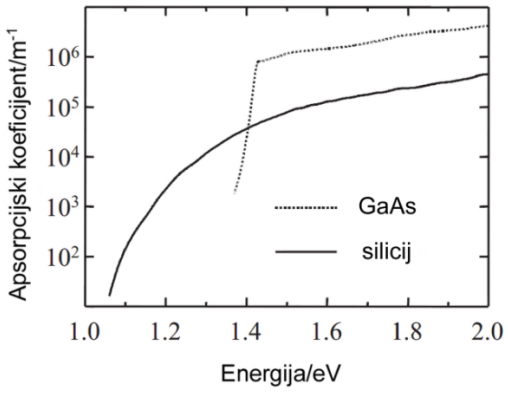
Kod poluvodiča s indirektnim energijskim procjepom minimum vodljive vrpce je daleko od centra Brillouinove zone (Slika 6b). Prijelazi stoga moraju uključiti veliku promjenu valnog vektora elektrona. Fotoni imaju male vrijednosti valnog vektora i nije moguć elektronski prijelaz samo s apsorpcijom fotona, već se zbog sačuvanja impulsa mora uključiti i fonon. Zakon sačuvanja energije za indirektnu međuvrpčanu apsorpciju je:

$$E_2 = E_1 + \hbar\omega \pm \hbar\Omega, \tag{5}$$

gdje je $\hbar\Omega$ energija fonona, dok je zakon sačuvanja impulsa:

$$\hbar k_2 = \hbar k_1 \pm \hbar q, \tag{6}$$

gdje je $\hbar q$ impuls fonona, a operatori $\pm$ označavaju apsorpciju $(+)$ i emisiju $(-)$ fonona. U izrazu (6) se zanemario impuls fotona kao što je to bio slučaj i kod apsorpcije poluvodiča s direktnim procjepom. Kako indirektni prijelazi uključuju i fotone i fonone nazivaju se procesi drugog reda dok se direktni prijelazi koji uključuju samo fotone nazivaju procesi prvog reda. Procesi prvog reda su znatno vjerojatniji pa je i vjerojatnost indirektne apsorpcije znatno manja nego direktne apsorpcije. Slika 7 prikazuje apsorpciju silicija koji je poluvodič s indirektnim procijepom energije 1,12 eV i GaAs kao tipičnog predstavnika poluvodiča s direktnim procjepom na 1,42 eV. Vidljivo je da GaAs ima za red veličine veći apsorpcijski koeficijent od silicija.




Slika 7. Usporedba apsorpcijskih koeficijenata GaAs i silicija blizu apsorpcijskog praga.[6]

Apsorpcijski koeficijent za poluvodiče s indirektnim procjepom je dan s:

$$\alpha(\hbar\omega) \sim \left(\hbar\omega - E_g \pm \hbar\Omega\right)^2 \tag{7}$$

Apsorpcijski prag je blizu $E_g$, ali ne točno na $E_g$ zbog apsorpcije ili emisije fonona energije $\pm\hbar\Omega$. S obzirom da je ovisnost apsorpcije o frekvenciji različita za poluvodiče s direktnim i indirektnim procjepom, iz eksperimentalnih podataka može se zaključiti o prirodi energijskog procjepa.

Fotoluminiscencija je proces emisije svjetlosti uzrokovan prethodnom apsorpcijom svjetlosti veće energije. Kod međuvrpčane fotoluminiscencije foton se spontano emitira pri prijelazu elektrona iz pobuđenog stanja vodljive vrpce u slobodno osnovno stanje u valentnoj vrpci. Prijelaz odgovara poništenju para elektron-šupljina i zove se radijativna rekombinacija para elektron-šupljina. Elektron može prijeći iz pobuđenog u osnovno stanje i bez emisije fotona. Višak energije u obliku topline može se predati kristalnoj rešetci u međudjelovanju s fononima. Takvi prijelazi neradijativno rekombiniraju par elektron-šupljina**.**

Za spontani prijelaz elektrona iz vodljive u valentnu vrpcu je potrebno neko vrijeme pa se za radijativne prijelaze definira radijativno vrijeme života $\tau_r$, a za neradijativne prijelaze neradijativno vrijeme života $\tau_{nr}$. Inverzne vrijednosti $(\tau_r)^{-1}$ i $(\tau_{nr})^{-1}$ su proporcionalne s vjerojatnosti prijelaza. Ukupna vjerojatnost prijelaza je dana s:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \tag{8}$$

Učinkovitost procesa luminiscencije se definira kao kvantna efikasnost:

$$\eta = \frac{\frac{1}{\tau_r}}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_r}{\tau_{nr}}} \leq 1, \tag{9}$$

tj. kao omjer vjerojatnosti radijativnog prijelaza i ukupne vjerojatnosti prijelaza. Za visoko luminiscentne materijale vrijedi $\tau_r \ll \tau_{nr}$, što znači da će se par elektron-šupljina najvjerojatnije radijativno rekombinirati jer je kvantna efikasnost visoka. Općenito, visoko luminiscentni materijali su oni kojima je kvantna efikasnost veća od 10%.

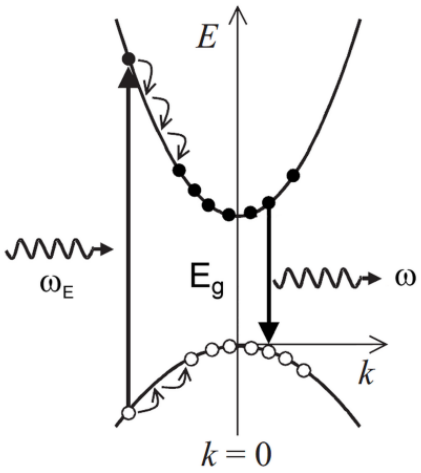
Vrijeme $\tau$ se zove vrijeme gašenja (izraz 8) i predstavlja vrijeme rekombinacije velikog broja parova elektron-šupljina radijativnim i neradijativnim prijelazima. To je vrijeme koje je

potrebno da intenzitet fotoluminiscencije iščezne nakon što je vanjska pobuda isključena. Prema tome, vrijeme gašenja je eksperimentalno mjerljiv parametar. Kvantna efikasnost može se prikazati izrazom:

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_r} \tag{10}$$

i također se može eksperimentalno odrediti, ali ne tako jednostavno kao vrijeme gašenja. To znači da ako se eksperimentalno odrede kvantna efikasnost $\eta$ i vrijeme gašenja $\tau$, onda se radijativno vrijeme rekombinacije $\tau_r$ može jednostavno dobiti iz izraza (10). Recipročna vrijednost radijativnog vremena života $(\tau_r)^{-1}$ je proporcionalna kvadratu modula matričnog elementa elektronskog prijelaza $|M|^2$ što omogućava njegov izračun, jer se iznos matričnog elementa ne može dobiti direktnim mjerenjima, niti ga je jednostavno teorijski izračunati. Radijativno vrijeme života $\tau_r$ za poluvodiče s direktnim procjepom je rada veličine $10^{-9}$ s, dok je za indirektne procjepe $10^{-4} - 10^{-3}$ s.

Kod poluvodiča s direktnim procjepom radijativno vrijeme života $\tau_r$ je malo što znači da je efikasnost jako velika pa takvi poluvodiči imaju velike matrične elemente. Slika 8 pokazuje elektrone koji su nakon apsorpcije svijetlosti prebačeni u stanja visoko iznad minimuma vodljive vrpce.




Slika 8. Shematski dijagram procesa koji se događaju tijekom fotoluminiscencije u poluvodičima direktnog procjepa poslije uzbude frekvencijom $\omega_E$.[6]

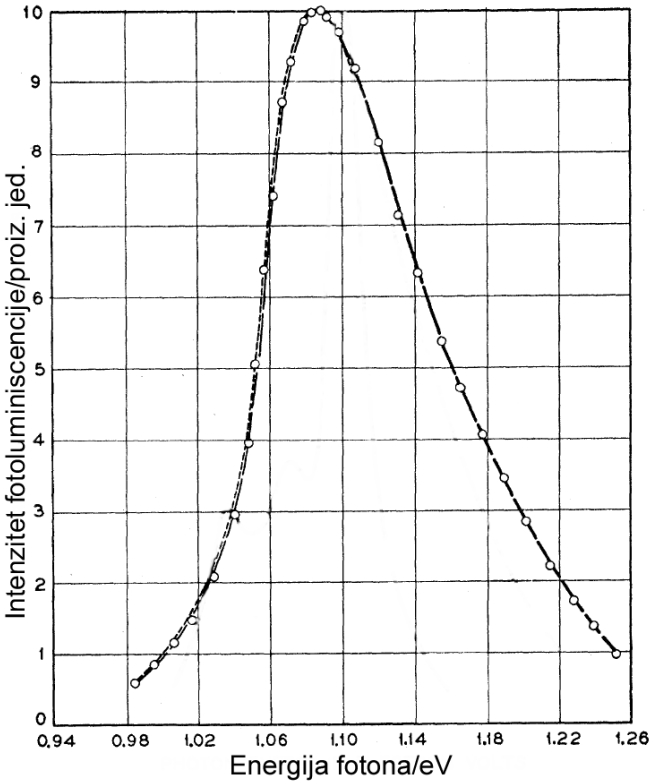
U tim stanjima elektroni ne ostaju dugo jer mogu vrlo brzo predati energiju kristalnoj rešetci tj. emitirati fonone. Takvi procesi su označeni kao kaskadni prijelazi unutar vodljive vrpce.

Kako je elektron-fonon međudjelovanje jako snažno kaskadni prijelazi su jako brzi s vremenom života reda veličine $10^{-13}$ s. To vrijeme je znatno kraće nego radijativno vrijeme života pa se elektroni relaksiraju prema minimumu vodljive vrpce. Isti procesi relaksacije šupljina događaju se u valentnoj vrpci. To uzrokuje raspodjelu elektrona i šupljina po energijama prema Fermijevoj statističkoj raspodjeli $n(\hbar\omega)$ pa je stoga intenzitet fotoluminiscencije dan s izrazom:

$$I(\hbar\omega) \sim |M|^2 g(\hbar\omega)\, n(\hbar\omega) \sim \frac{1}{\tau_r} g(\hbar\omega)\, n(\hbar\omega), \tag{11}$$

gdje je $M$ matrični element, a $g(\hbar\omega)$ gustoća stanja.

Kod poluvodiča s indirektnim procjepom, kao i kod apsorpcije, zakoni sačuvanja zahtijevaju da pri emisiji fotona elektron mora međudjelovati s fononom kristalne rešetke što znači da je fotoluminiscencija proces drugog reda karakteriziran s malom vjerojatnošću. Prema tome radijativno vrijeme života $\tau_r$ je znatno duže nego kod poluvodiča s direktnim procjepom pa prevladavaju neradijativni prijelazi te je prema izrazu (11) intenzitet luminiscencije mali. Za silicij radijativno vrijeme života je $\tau_r = 10^{-3} s$ i gotovo svi prijelazi u osnovno stanje se odvijaju preko neradijativnih procesa što u konačnici daje nisku kvantnu efikasnost od $\eta = 0{,}01\%$. Fononske vibracije koje su uključene u radijativnu rekombinaciju su TO vibracija s energijom $E_{TO} = 56\ \mathrm{meV}$, LO vibracija s $E_{LO} = 53{,}5\ \mathrm{meV}$ te TA vibracija s $E_{TA} = 18{,}7\ \mathrm{meV}$. Najveći doprinos u radijativnoj rekombinaciji ima TO vibracija[7]. Slika 9 prikazuje fotoluminiscenciju kristalnog silicija na sobnoj temperaturi s maksimumom na 1,08 eV.




Slika 9. Fotoluminiscencija silicija na sobnoj temperaturi.[8]

## 1.3 Ramanovo raspršenje

Kod Ramanovog raspršenja elektromagnetsko zračenje se neelastično raspršuje na kristalu. Svjetlost angularne frekvencije $\omega_1$ i valnog vektora $\vec{k}_1$ se raspršuje s fononom kristalne rešetke frekvencije $\Omega$ i valnog vektora $\vec{q}$. Raspršeni foton ima frekvenciju $\omega_2$ i valni vektor $\vec{k}_2$.

Neelastično raspršenje se može podijeliti u dva tipa:

- Stokes raspršenje
- Anti-Stokes raspršenje

Stokes raspršenje je zapravo emisija (stvaranje) fonona dok anti-Stokes raspršenje uključuje apsorpciju (poništenje) fonona. Tijekom raspršenja je sačuvana energija

$$\hbar\omega_2 = \hbar\omega_1 \pm \hbar\Omega, \tag{12}$$

te impuls :

$$\hbar\vec{k}_2 = \hbar\vec{k}_1 \pm \hbar\vec{q} \tag{13}$$

U izrazima (12) i (13) znak $-$ odgovara emisiji fonona jer raspršeni foton ima nižu energiju od početne, dok znak $+$ odgovara apsorpciji fonona jer raspršeni foton ima veću energiju od početne.

Maksimalna fononska frekvencija u tipičnom kristalu jest oko $10^{12}$ do $10^{13}$ Hz što je otprilike dva reda veličine manje od frekvencije fotona u vidljivom dijelu spektra. Stoga iz izraza (12) proizlazi da je maksimalni pomak u frekvenciji raspršenog fotona u odnosu na upadni foton oko 1% odnosno da je $\omega_2 \approx \omega_1$. S obzirom da je veličina valnog vektora fotona proporcionalna s njegovom frekvencijom može se aproksimirati da je:

$$\left|\vec{k}_1\right| \approx \left|\vec{k}_2\right| = \left|\vec{k}\right| = \frac{n\omega}{c}, \tag{14}$$

gdje je $n$ indeks loma kristala, $c$ brzina svjetlosti u vakuumu, a $\omega$ angularna frekvencija upadne svjetlosti. Koristeći tu aproksimaciju može se izračunati maksimalni valni vektor fonona $q_{max}$ koji se može detektirati s vidljivom svjetlošću. Iz izraza (13) se dobije iznos impulsa fonona $|\vec{q}| = \left|\vec{k}_1 - \vec{k}_2\right|$ koji uz aproksimaciju (14) daje izraz:

$$q \approx 2k \sin(\vartheta/2) \tag{15}$$

gdje je $\vartheta$ kut između upadne i raspršene svjetlosti. U geometriji povratnog raspršenja ($\vartheta = 180°$) dobivamo maksimalni valni vektor:

$$q_{max} \approx 2k = 2\frac{n\omega}{c} \tag{16}$$

Ako uvrstimo vrijednosti konstanti u izraz (16), maksimalni iznos valnog vektora fonona koji se može detektirati neelastičnim raspršenjem svijetlosti je reda veličine $10^7\ \mathrm{m}^{-1}$. Kad se to usporedi s veličinom Brillouinove zone u tipičnom kristalu ($\sim 10^{10}\ \mathrm{m}^{-1}$) dolazi se do zaključka da se neelastičnim raspršenjem svjetlosti mogu detektirati fononi s vrlo malim valnim vektorima od $q \approx 0$. Prema tome, Ramanova spektroskopija se uglavnom koristi za detekciju longitudinalnih i transverzalnih optičkih fononskih načina titranja (LO i TO) u blizini centra Brillouinove zone.

Kod klasične teorije Ramanovog raspršenja svjetlost promatramo kao elektromagnetski val, a vibracije kristalne rešetke kao oscilatore koji svojim titranjem induciraju mikroskopsku polarizaciju materijala. Veličina koja opisuje odziv materijala na elektromagnetsko zračenje se zove električna susceptibilnost $\chi$, tenzor drugog reda koji se promatra kao skalar. Upadno elektromagnetsko polje sinusnog oblika

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}(\vec{k},\omega)\cos(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t) \tag{17}$$

uzrokuje indukciju polarizacije $\vec{P}$ materijala:

$$\vec{P}(\vec{r},t) = \chi\big(\vec{k},\omega\big)\vec{E}(\vec{r},t) = \chi\big(\vec{k},\omega\big)\,\vec{E}(\vec{k},\omega)\cos(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t). \tag{18}$$

U materijalu na nekoj temperaturi postoje fluktuacije u susceptibilnosti zbog vibracija kristalne rešetke koje su opisane titranjima u obliku ravnih valova:

$$\vec{\mathrm{Q}}(\vec{\mathrm{r}},\mathrm{t}) = \vec{\mathrm{Q}}(\vec{\mathrm{q}},\Omega)\cos(\vec{\mathrm{q}}\cdot\vec{\mathrm{r}}-\Omega\mathrm{t}) \tag{19}$$

s valnim vektorom $\vec{q}$ i frekvencijom Ω. Kako su vibracijski pomaci atoma na sobnoj temperaturi mali u usporedbi s dimenzijama ćelije kristalne rešetke, onda se $\chi$ može razviti u Taylorov red po vibracijskom pomaku $\vec{Q}(\vec{r},t)$:

$$\chi(\vec{k},\omega,\vec{Q}) = \chi_0\big(\vec{k},\omega\big) + (\frac{\partial\chi}{\partial Q})\vec{Q}(\vec{r},t) + \cdots, \tag{20}$$

gdje $\chi_0$ označava električnu susceptibilnost u materijalu bez fluktuacija. Drugom članu u izrazu (20) se može pridružiti oscilirajuća susceptibilnost inducirana ravninom valovima u rešetci. Ova aproksimacija naziva se harmonijska. Uvrštavajući izraz (20) u (18) polarizacija materijala je dana izrazom:

$$\vec{P}\big(\vec{r},t,\vec{Q}\big) = \vec{P}_0(\vec{r},t) + \vec{P}_{ind}\big(\vec{r},t,\vec{Q}\big) \tag{21}$$

u kojem

$$\vec{P}_0(\vec{r},t) = \chi_0\big(\vec{k},\omega\big)\vec{E}(\vec{k},\omega)\cos(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t) \tag{22}$$

predstavlja polarizaciju koja titra u fazi s upadnim elektromagnetskim poljem. Takva promjena polarizacije materijala uzrokuje emisiju elektromagnetskog zračenja frekvencije $\omega$ i valnog broja $\vec{k}$ koje se još zove Rayleighovo raspršenje.

Drugi član

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r},t,\vec{Q}) = (\frac{\partial\chi}{\partial Q})\vec{Q}(\vec{r},t)\vec{E}(\vec{k},\omega)\cos(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t) \tag{23}$$

predstavlja polarizacijski val uzrokovan vibracijama rešetke. U cilju određenja frekvencije i valnog vektora od $\vec{P}_{ind}$ potrebno je izraz (19) uvrstiti u izraz (23) pa slijedi:

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r},t,\vec{Q}) = \frac{1}{2}(\frac{\partial\chi}{\partial Q})\vec{Q}(\vec{q},\Omega)\vec{E}(\vec{k},\omega)\,(\cos[(\vec{k}+\vec{q})\cdot\vec{r}-(\omega+\Omega)t]+\cos[(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{r}-(\omega-\Omega)t]). \tag{24}$$

$\vec{P}_{ind}$ se sastoji od dva sinusna vala koji imaju pomaknuti valni broj i frekvenciju u odnosu na upadni elektromagnetski val: Stokes pomaknuti val ima valni vektor $\vec{k}_S = \vec{k} - \vec{\mathrm{q}}$ i frekvenciju $\omega_s = \omega - \Omega$ dok anti-Stokes val $\vec{k}_{AS} = \vec{k} + \vec{\mathrm{q}}$ te $\omega_{as} = \omega + \Omega$. Elektromagnetsko zračenje emitirano uslijed inducirane polarizacije $\vec{P}_{ind}$ se naziva Ramanovo raspršenje.

Taylorov razvoj po $\vec{Q}(\vec{r},t)$ u izrazu (19) se može proširiti i s višim članovima razvoja:

$$\chi(\vec{k},\omega,\vec{Q}) = \chi_0(\vec{k},\omega) + \left(\frac{\partial\chi}{\partial Q}\right)\vec{Q}(\vec{r},t) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\chi}{\partial Q^2}\right)\vec{Q}^2(\vec{r},t) + \cdots. \tag{25}$$

Treći član u razvoju (neharmonijska aproksimacija) nam daje induciranu polarizaciju materijala čije su frekvencije pomaknute u odnosu na upadno elektromagnetsko zračenje za $\omega_a \pm \omega_b$, gdje su $\omega_a$, $\omega_b$ frekvencije dva fonona koja su uključena u proces raspršenja. Te inducirane polarizacije nam daju dvofononsko Ramanovo raspršenje**.** Sačuvanje valnog vektora za dvofononsko Ramanovo raspršenje je zadovoljeno kad je $\vec{q}_a + \vec{q}_b \approx 0$, gdje su $\vec{q}_a$ i $\vec{q}_b$ valni vektori dva fonona. U dvofononskom raspršenju nema ograničenja na iznos valnog vektora pojedinačnog fonona, kao kod jednofononskog raspršenja, ali njihova suma mora biti blizu nule.

Intenzitet raspršenog elektromagnetskog zračenja se može izračunati pomoću vremenski usrednjene snage emitirane induciranom polarizacijom $\vec{P}_{ind}$ u prostorni kut.[9] Ovisit će o polarizaciji upadnog $\hat{e}_i$ i raspršenog $\hat{e}_s$ zračenja pa se prema tome za jednofonosko raspršenje može pisati:

$$I \propto \frac{\omega^4}{c} \left| \hat{e}_i \cdot (\frac{\partial \chi}{\partial Q}) \vec{Q}(\Omega) \cdot \hat{e}_s \right|^2 \tag{26}$$

Ako se uvede jedinični vektor $\hat{Q} = \vec{Q}/|\vec{Q}|$ koji je paralelan pomaku atoma iz položaja ravnoteže $\vec{Q}$, može se definirati Ramanov tenzor $R$ [10] čije komponente su dane s:

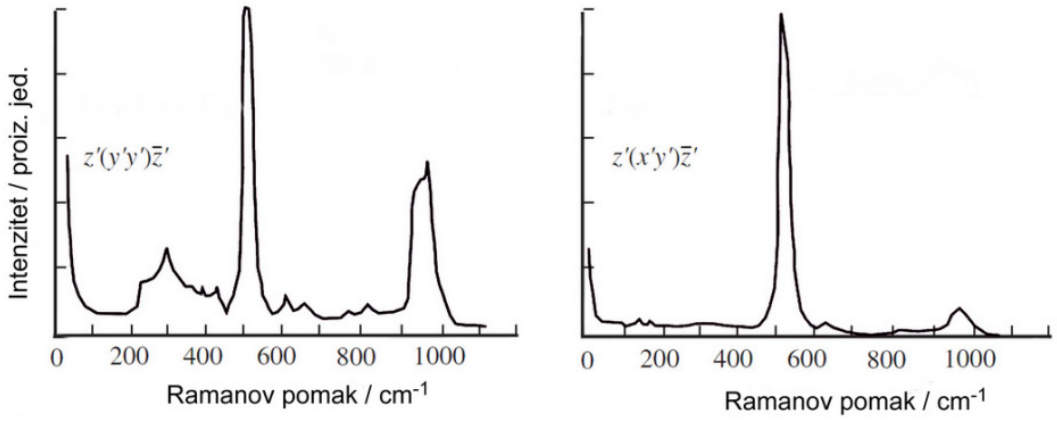
$$R_{lm} = (\partial \chi_{lm}/\partial Q_n)\hat{Q}_n(\Omega). \tag{27}$$

Prema tome intenzitet raspršenog zračenja je:

$$I \propto \frac{\omega^4}{c} | \hat{e}_i \cdot R \cdot \hat{e}_s|^2. \tag{28}$$

Ramanov tenzor definiran na ovaj način je simetrični tenzor drugog reda i njegovi elementi određuju aktivnost Ramanovih vibracija. Drugim riječima, komponente Ramanovog tenzora trebaju biti različite od nule da bi vibracije kristalne rešetke bile Raman aktivne. Intenzitet Ramanovog raspršenja ovisi o četvrtoj potenciji frekvencije $\omega$ upadnog elektromagnetskog zračenja. Prema tome, visoko frekventna svjetlost se raspršuje puno bolje nego niskofrekventna. Takva ovisnost intenziteta o frekvenciji upadnog svjetla nije samo vezana za neelastično Ramanovo raspršenje već i za elastično Rayleighovo raspršenje.

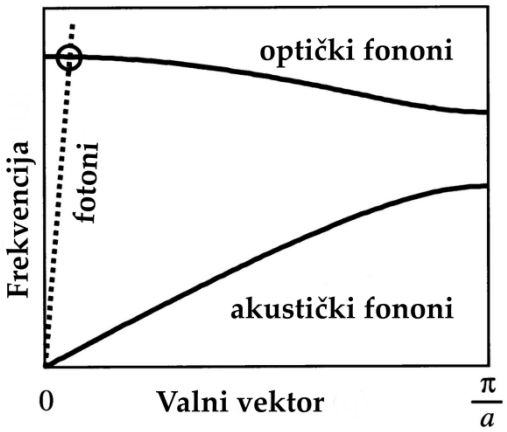
Slika 10 prikazuje Ramanov spektar silicija sniman s dvije različite polarizacijske konfiguracije. Primjećuje se intenzivna fononska vibracija na $519\ cm^{-1}$ koja predstavlja optički fonon u središtu Brillouinove zone, ali i vibracije puno manjeg intenziteta koje su pridružene dvofononskom raspršenju.[11]




Slika 10. Jednofononske i dvofononske vibracije Ramanovih spektra silicija s danim polarizacijskim konfiguracijama.[1]

## 1.4 Infracrvena apsorpcija

Frekvencije vibracija kristalne rešetke se nalaze u infracrvenom području pa ako u međudjelovanju s EM zračenjem rezonantno apsorbiraju, zovu se infracrveno (*eng. Infrared* - IR) aktivne. U procesu apsorpcije zakon sačuvanja energije kaže da foton i fonon moraju imati istu energiju i impuls što je zadovoljeno kod optičkih fonona, ali za akustičke nije. Slika 11 pokazuje disperzijske krivulje za optičke i akustičke fonone u tipičnom kristalu s konstantom rešetke $a$. Disperzijska relacija fotona u kristalu ($\omega = vk$, gdje je $v$ brzina svjetlosti) je prikazana s isprekidanom linijom. Sjecište fotonske disperzijske krivulje i disperzijske krivulje optičkih fonona ukazuje na mogućnost apsorpcije samo kod optičkih fonona.




Slika 11. Prikaz disperzijske krivulje za optičke i akustičke fonone u tipičnom kristalu s konstantom rešetke $a$.[6]

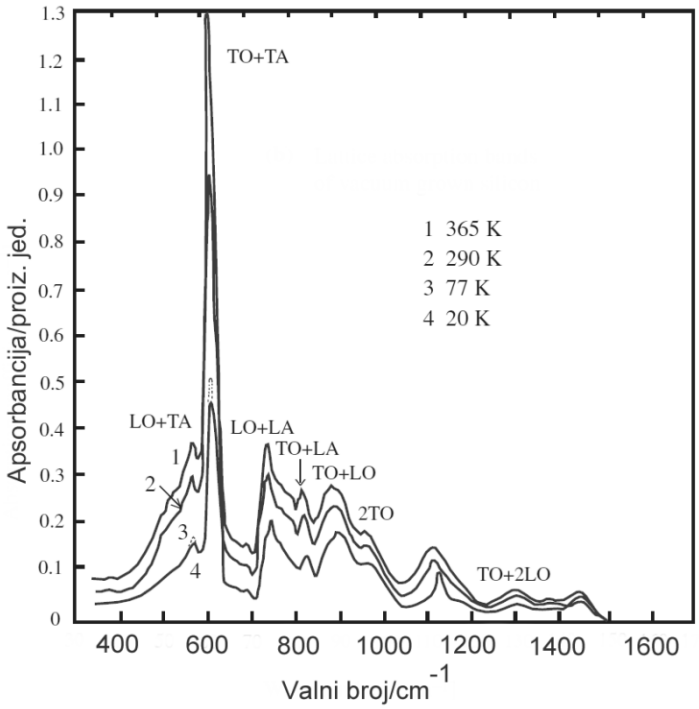
Dodatan uvjet da bi neka fononska vibracija bila aktivna jest da u vremenu mijenja dipolni moment $\mu$ kristalne rešetke. Dipolni moment se može raspisati po $\vec{Q}(\vec{r}, t)$ pa slijedi:

$$\mu(\vec{Q}) = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q}\right)\vec{Q}(\vec{r}, t) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial Q^2}\right)\vec{Q}^2(\vec{r}, t) + \cdots \tag{29}$$

gdje prvi član u razvoju $\mu_0$ predstavlja permanentni dipolni moment koji nema utjecaja na aktivnost vibracija. Drugi član je odgovoran za jednofononsku apsorpciju, a treći i viši članovi za multifononsku apsorpciju.

Zbog kristalne simetrije silicija jednofononski optički načini titranja nisu aktivni pa stoga nisu prisutni u apsorpcijskom spektru. Međutim, silicij ipak apsorbira u infracrvenom području

preko dvofononskih optičkih načina titranja. Slika 12 prikazuje apsorpcijski spektar silicija i njemu pridružene dvofononske načine titranja.




Slika 12. Dvofononski spektar silicija na različitim temperaturama.[1]

Kada dva fonona sudjeluju u apsorpciji infracrvenog zračenja sačuvanje valnog vektora je opisano s

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{k} \approx 0 \tag{30}$$

a sačuvanje energije s:

$$\Omega_1 + \Omega_2 = \omega \tag{31}$$

gdje su $\vec{q}_1$, $\vec{q}_2$, $\Omega_1$, $\Omega_2$ valni vektori i frekvencije fonona, a $\vec{k}$ i $\omega$ valni vektor i frekvencija fotona. Zbog zakona sačuvanja u dvofononskim apsorpcijskim procesima valni vektori fonona nisu ograničeni na centar Brillouinove zone. Dvofononske vibracije (LO+TA, TO+LA, 2TO itd.) kod kristalnog silicija se temelje na zbroju frekvencija nekih od četiri različita fonona s ruba Brillouinove zone $\omega_{TA} = 127{,}4\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\omega_{LA} = 333{,}9\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\omega_{TO} = 482{,}3\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\omega_{LO} = 413.8\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Slika 12).

Slobodni naboji primjesnih atoma silicija također apsorbiraju u infracrvenom dijelu spektra što se kod jako dopiranih silicijevih kristala očituje kao kontinuirana apsorpcija velikog intenziteta.

# Poglavlje 2. Optička svojstva nanostrukturnog poroznog silicija

Kada se jedna ili više dimenzija nekog kristalnog poluvodičkog materijala smanji na nanometarske veličine (1-100 nm), fizikalno-kemijska svojstva novonastalog materijala znatno odstupaju od svojstava početnog kristalnog materijala. Takvi materijali se nazivaju nisko-dimenzionalni materijali ili nanomaterijali. U takvim uvjetima čestice poput elektrona, šupljina ili ekscitona su prostorno ograničene te pokazuju dramatične promjene u ponašanju. Elektronska stanja materijala postaju ovisna o njegovoj veličini što uzrokuje promjenu energijskog procjepa odnosno optičkih svojstava. Uslijed prostornog ograničenja naboja kinetička energija postaje kvantizirana pa se takva pojava zove kvantno ograničenje ili kvantno zatočenje. Obično se efekti kvantnog zatočenja mogu primijetiti kada je veličina poluvodičkog nanomaterijala usporediva s Bohrovim polumjerom ekscitona koji se može izračunati prema:

$$a_X = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{e^2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right) \tag{32}$$

gdje je $\varepsilon$ dielektrična konstanta, $e$ naboj elektrona, a $m_e^*$ i $m_h^*$ efektivne mase elektrona i šupljine. Bohrov polumjer ekscitona za silicij je oko 5 nm.

U prethodnom poglavlju je objašnjeno zašto poluvodiči s indirektnim energijskim procjepom, kao što je kristalni silicij, nisu efikasni izvori svjetlosti. U zadnjih 20 godina[12, 13] velika pažnja posvećena je poboljšanju optičkih svojstava silicija odnosno izradi efikasnih svjetlećih dioda i lasera. Jedan od razloga je vezan za izradu integriranih silicijevih krugova koji danas sadržavaju veliku gustoću tranzistora što zahtjeva velik broj metalnih spojeva koji ih povezuju. Posljedica toga je pregrijavanje i slabije osobine integriranog kruga. Moguće rješenje tog problema jest zamjena metalnih spojeva s optičkim analogonom, odnosno valovodima. Međutim, da bi se realizirala takva zamjena potreban je i izvor svjetlosti koji će se jednostavno integrirati u postojeću tehnologiju. Idealno rješenje bi bio laser ili svjetleća

dioda napravljena od nanostrukturnog silicija, zbog pseudo-direktne naravi njegovog energijskog procjepa.[14]

## 2.1 Tipovi nanostruktura

Nisko-dimenzionalni materijali (strukture) se obično dijele prema broju stupnjeva slobode na:

- 3D strukturu ili kristalnu strukturu: Nema kvantizacije kinetičke energije, tj. čestice su slobodne.
- 2D strukturu ili kvantnu jamu: Energija je kvantizirana u jednom smjeru dok je čestica slobodna u ostala dva smjera.
- 1D strukturu ili kvantnu žicu: Energija je kvantizirana u dva smjera dok je čestica slobodna u jednom smjeru.
- 0D strukturu ili kvantnu točku**:** Energija je kvantizirana u sva tri smjera, prema tome čestice unutar kvantne točke su potpuno lokalizirane. Kvantna točka se često naziva i nanokristal.

Ograničenje gibanja elektrona i šupljina ima dvije posljedice:

1. Kinetička energija čestice se poveća za energiju kvantnog zatočenja

   Iznos energije kvantnog zatočenja se može procijeniti prema Heisenbergovoj relaciji neodređenosti. Ako zatočimo česticu u neki prostor $\Delta x$, to unosi neodređenost u impulsu prema:

$$\Delta \mathrm{p}_x \sim \frac{\hbar}{\Delta x}. \tag{33}$$

   Stoga, čestica s masom $m$ koja je prije bila slobodna, zbog zatočenja u $x$ smjeru dobiva dodatnu kinetičku energiju iznosa

$$\mathrm{E}_z = \frac{(\Delta \mathrm{p}_x)^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2m\,\Delta x^2} \tag{34}$$

Iz izraza je vidljivo da energija zatočenja ovisi o veličini $\Delta x$ što u slučaju nanočestica predstavlja njihov promjer.

2. Funkcijska veza gustoće stanja s energijom se mijenja.

Gustoća stanja elektrona u vodljivoj vrpci za 3D, 2D, 1D i 0D strukture je dana s izrazima:

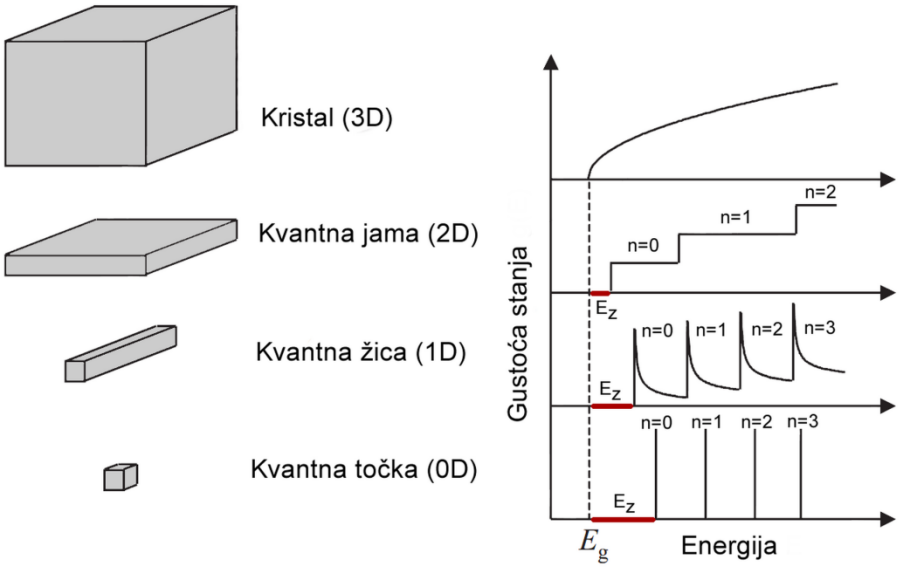
$$g(E)_{3D} = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{E - E_g}$$

$$g(E)_{2D} = \frac{m_e^*}{\pi\hbar^2}\Theta(E) \qquad (35)$$

$$g(E)_{1D} = \frac{(2m_e^*)^{1/2}}{2\pi\hbar}\frac{1}{\sqrt{E - E_g}}$$

$$g(E)_{0D} = \delta(E)$$

gdje je $\delta(E)$ delta funkcija, a $\Theta(E)$ step funkcija. Slika 13 prikazuje pripadajuće oblike krivulja gustoće stanja.




Slika 13. Shematski prikaz gustoće stanja u vodljivoj vrpci 3D, 2D, 1D i 0D poluvodiča. S kvantnim brojem $n$ su označeni kvantni nivoi, a $\mathrm{E}_z$ predstavlja energiju zatočenja.[6]

U kristalnim poluvodičima vodljivi elektroni se gibaju gotovo slobodno u sve tri dimenzije pa se gustoća stanja kontinuirano mijenja s energijom i proporcionalna je s $\left(E - E_g\right)^{1/2}$. Kod kvantne jame gustoća stanja je određena slobodnim gibanjem u dvije dimenzije i zatočenjem

u jednoj dimenziji. Gustoća stanja ne ovisi o energiji, već je konstantna za svaki kvantni nivo. Također, prag energijskog procjepa $E_g$ je za energiju kvantnog zatočenja $\mathrm{E}_z$ efektivno pomaknut prema većim energijama. Za kvantne žice gustoća stanja ima $\left(E - E_g\right)^{-1/2}$ ovisnost što dovodi do maksimuma na svakom kvantnom nivou. Prag energijskog procjepa je još više pomaknut prema većim energijama. Kod kvantnih točaka gibanje je ograničeno u sve tri dimenzije pa se gustoća stanja sastoji od niza delta funkcija na svakom kvantnom nivou. Drugim riječima, kvante točke se ponašaju slično atomima i molekulama u kojima elektroni imaju diskretne energije, a ne kontinuirane vrpce kao kod kristalnih poluvodiča.

Današnja poluvodička tehnologija izrade nanostrukturnog silicija omogućava proizvodnju sva tri tipa nisko-dimenzionalnog silicija.[15] Nanokristale silicija najčešće sadržavaju: $\mathrm{SiO_2}$ matrica, nadrešetka $\mathrm{Si/SiO_2}$ te porozni silicij.

## 2.2 Nanokristali silicija ugrađeni u $\mathrm{SiO_2}$ matricu

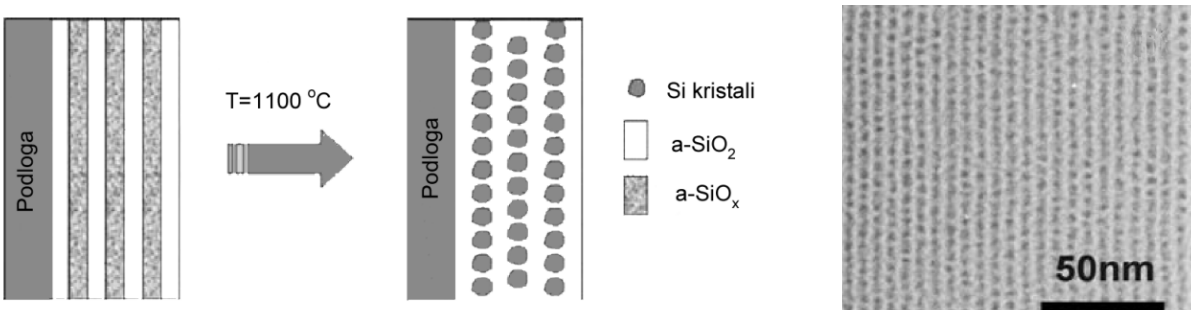
Sinteza nanokristala silicija u $\mathrm{SiO_2}$ matrici se temelji na toplinskom oporavku (*eng. Thermal annealing*) silicija obogaćenog kisikom ($\mathrm{SiO}_x$, sa $1 < x < 2$) što omogućava fazno razdvajanje između nanokristala silicija i $\mathrm{SiO_2}$ matrice. Jedna od tehnika za dobivanje nanokristala silicija je usađivanje Si iona u $\mathrm{SiO_2}$ matricu (*eng. Ion implantation*). Kod te eksperimentalne tehnike početni materijal je $\mathrm{SiO_2}$ pločica koja je izložena akceleriranim $\mathrm{Si^+}$ ionima. Zbog visoke energije ioni prodiru unutar pločice te formiraju zasićenu čvrstu otopinu u obliku tankog površinskog sloja, a toplinskim oporavkom formiraju se nanokristali sferičnog oblika. Druga tehnika je kemijsko taloženje para (*eng. Chemical vapour deposition* - CVD) što je naziv za više sličnih tehnika za izradu tankih poluvodičkih filmova. Izrada nanokristalnog silicija CVD tehnikom se temelji na protoku plina silana ($\mathrm{SiH_4}$) preko zagrijane čvrste podloge gdje toplinska energija inducira kemijsku reakciju: $\mathrm{SiH_4(g) \rightarrow Si(s) + 2H_2(g)}$. Treća tehnika za dobivanje nanokristala silicija je fizička depozicija iz plinovitog stanja (*eng. Physical vapour deposition* - PVD) što je također naziv za više tehnika koje se koriste za depoziciju tankih filmova kao na primjer visoko-temperaturna evaporacija ili raspršenje (*eng. sputtering*) iona plazme. Za izradu nanokristalnog silicija najviše se koristi magnetronsko raspršivanje (*eng. magnetron sputtering*) koje uključuje izlaganje Si i $\mathrm{SiO_2}$ pločica ionima argona. Kontrola veličine nanokristala kod gore navedenih tehnika se obično realizira varirajući količinu silicija

u $SiO_2$ matrici ili naknadnom oksidacijom nanokristala. Međutim, gustoća nanokristala ovisi o njihovoj veličini pa smanjenje veličine nanokristala uzrokuje i smanjenje njihove gustoće. Sve navedene tehnike daju relativno široku distribuciju veličina sintetiziranih nanokristala silicija.

## 2.3 Nanokristali silicija u nadrešetci $Si/SiO_2$

Posljednjih godina razvijene su nove eksperimentalne tehnike kojima se mogu dobiti puno uže distribucije veličina silicijevih nanokristala.[16] Zanimljivo je spomenuti metodu depozicije nanokristala silicija pomoću laserske pirolize silana[17] koja ima dobru kontrolu distribucije veličina nanonočestica u području 3-8 nm. U toj tehnici pulsni $CO_2$ laser proizvodi molekularni snop nanočestica silicija gdje se veće čestice gibaju sporije od manjih. Koristeći rotirajući mehanički prekidač sinkroniziran s laserskim pulsevima mogu se odabrati određene veličine nanočestica koje se deponiraju na različite lokacije podloge.

Još uža distribucija nanokristala silicija se može dobiti sintetiziranjem nanokristala u nadrešetci $Si/SiO_2$. Ta metoda koristi već postojeće metode izrade tankih slojeva (CVD i PVD) da bi se napravili alternirajući slojevi $SiO_x/SiO_2$. Separacijom faza tijekom toplinskog oporavka amorfni slojevi $SiO_x$ se kristaliziraju kreirajući silicijeve nanočestice (Slika 14).




(a) (b)

Slika 14. (a) Shematski prikaz nastanka silicijevih nanokristala u $SiO_x/SiO_2$ nadrešetci. [12] (b) TEM slika nadrešetke s uskom distribucijom nanokristala silicija $d = (2{,}8 \pm 0{,}2)$ nm.[12]

Detaljnije informacije o navedenim tehnikama izrade nanokristalnog silicija ali i tehnikama izrade silicijevih kvantnih žica i jama se mogu pronaći u literaturi.[12, 15, 18, 19]

## 2.4 Porozni silicij

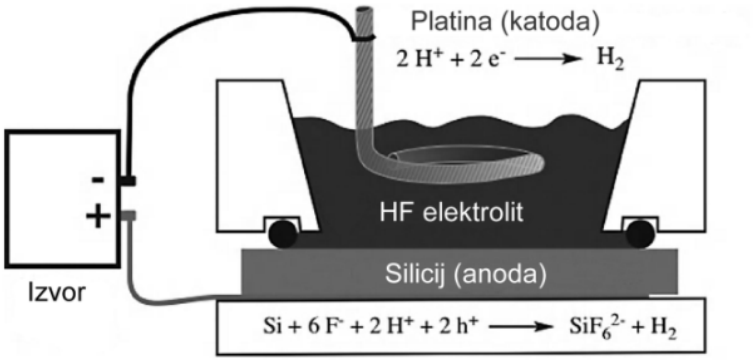
Porozni silicij je nanostrukturni silicij koji je slučajno otkriven sredinom 1950-tih godina u Bell Laboratoriju gdje se razvijala elektrokemijska metoda poliranja silicijevih pločica za mikroelektroničke elemente. Veći interes za porozni silicij pojavio se 1970-tih i 1980-tih godina gdje se njegova velika specifična površina upotrebljavala kao prekursor za dobivanje debelih slojeva silicijeva oksida. Veliki interes za porozni silicij, posebno za njegovu nanostrukturu, se javio ranih 1990-tih godina kada je Leigh Canham objavio rad o efikasnoj crveno-narančastoj fotoluminiscenciji poroznog silicija.[20] Skoro istovremeno, Ulrich Goesele s Duke Sveučilišta prepoznao je efekte kvantnog zatočenja u apsorpcijskom spektru poroznog silicija.[21] Otkrićem efikasne fotoluminiscencije velika većina istraživanja na poroznom siliciju se usmjerila na kreiranje optoelektroničkih uređaja poput lasera, svjetlećih dioda i valovoda. Zbog jedinstvenih svojstava kao što su velika specifična površina, mogućnost kontrole veličine pora, ali i kompatibilnosti s postojećom tehnologijom proizvodnje, početkom 2000-tih započela su istraživanja poroznog silicija izvan područja optoelektronike. Danas se istražuje njegova primjena u medicini (nosači lijekova, tkivno inženjerstvo, medicinsko oslikavanje), optici (biosenzori, kemijski senzori, fotonički kristali), pretvorbi energije (baterije, solarne ćelije, termoelektrici), prehrambenoj industriji, kozmetici itd.

### 2.4.1 Izrada poroznog silicija

Postoji više od 30 načina izrade poroznog silicija, ali u posljednjih 50 godina najviše se upotrebljavala anodizacijska tehnika.[22] Ta tehnika podrazumijeva jetkanje površine silicijeve pločice (p ili n-tipa) u otopini elektrolita baziranog na fluoru, najčešće u fluorovodičnoj kiselini (*eng. Hydrofluoric acid* - HF). Dobiveni porozni silicij je obično vezan na podlogu kristalnog silicija (Slika 15).

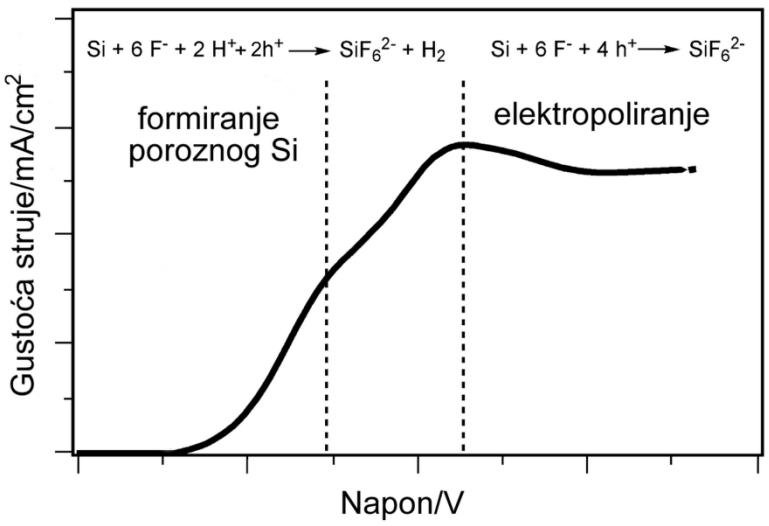
Slika 15. Shematski prikaz poroznog silicija na podlozi kristalnog silicija.

Eksperimentalni postav za anodizacijsku tehniku uključuje dvije elektrode (anoda i katoda) koje su spojene u strujni krug (Slika 16). Silicijeva pločica predstavlja anodu dok se za katodu najčešće rabi platinska žica uronjena u elektrolit koja je udaljena nekoliko milimetara od anode.




Slika 16. Shematski prikaz anodizacijske ćelije s dvije elektrode s pripadnim elektrokemijskim reakcijama za izradu poroznog silicija.[19]

Dovođenjem napona na elektrode započinje jetkanje silicijeve pločice, odnosno stvaranje pora. Međutim, pore ne nastaju za sve primijenjene napone i struje. Slika 17 prikazuje karakterističnu strujno-naponsku krivulju za silicij u HF elektrolitu. Ona se dijeli u tri segmenta: formiranje poroznog silicija, prijelazno područje i elektropoliranje.




Slika 17. Strujno-naponska krivulja za silicij u HF elektrolitu.[19]

Porozni silicij nastaje pri niskim naponima i u slučaju kad je ovisnost struje o naponu dana s eksponencijalnom funkcijom. Elektrokemijske reakcije pri tim uvjetima jetkanja su dvoelektronske. Anoda (silicij) oksidira što znači da predaje dva elektrona katodi (platini) odnosno ekvivalentno na njihovim mjestima ostaju dvije šupljine:

$$\begin{aligned} &\text{Elektrokemijski korak:} \quad \mathrm{Si} + 2\mathrm{F}^- + 2\mathrm{h}^+ \rightarrow \mathrm{SiF}_2 \\ &\text{Kemijski korak:} \; \mathrm{SiF}_2 + 4\mathrm{F}^- + 2\mathrm{H}^+ \rightarrow \mathrm{SiF}_6^{2-} + \mathrm{H}_2 \end{aligned} \tag{36}$$

Prema tome, za formiranje pora odnosno rastvaranje jednog silicijevog atoma su potrebne dvije šupljine. Na platinskoj katodi dvoelektronska reakcija redukcije ima oblik:

$$2\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{H}_2, \tag{37}$$

gdje dva dobivena elektrona reduciraju vodu u molekulu vodika. Na katodi i na anodi se kao produkti reakcije stvaraju molekule vodika što je u obliku mjehurića i eksperimentalno potvrđeno. Elektropoliranje se događa pri višim strujama kada se na anodi događa četveroelektronska elektrokemijska reakcija:

$$\mathrm{Si} + 6\mathrm{F}^- + 4\mathrm{h}^+ \rightarrow \mathrm{SiF}_6^{2-} \tag{38}$$

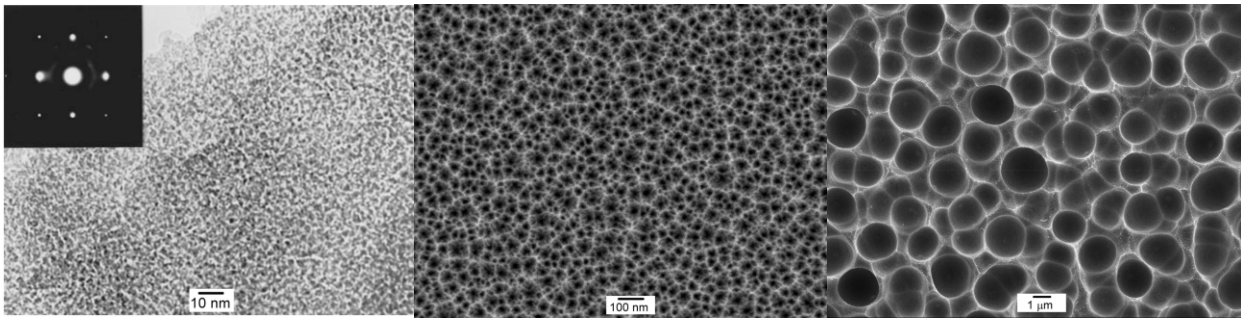
Pri toj reakciji nema stvaranja pora već se silicijeva površina homogeno uklanja ostavljajući glatku ispoliranu površinu. Za uklanjanje jednog atoma silicija su potrebne 4 šupljine. Elektropoliranje se može iskoristiti za odvajanje poroznog sloja silicija od podloge kristalnog silicija. U tom slučaju elektropoliranje se događa na granici poroznog silicija i podloge kristalnog silicija. Odvajanje se postiže tako da se na kraju jetkanja jako poveća gustoća struje u kratkom vremenu.

### 2.4.2 Struktura poroznog silicija i poroznost

Porozni materijali općenito imaju manju gustoću nego materijali od kojih su proizvedeni jer sadržavaju praznine u obliku pora. Po IUPAC-ovoj definiciji pore dijelimo na

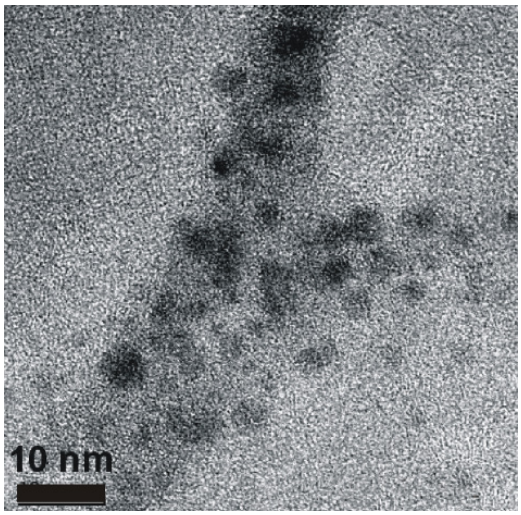
- Mikropore – pore veličine manje od 2 nm
- Mezopore – pore veličine između 2 i 50 nm
- Makropore – pore veličine veće od 50 nm

Elektrokemijskim jetkanjem silicija najčešće se dobiju mezopore (Slika 18b) ili makropore (Slika 18c). Naime, uvjeti i načini dobivanja mezoporoznog i makroporoznog silicija mogu biti različiti, dok se mikroporozni silicij (Slika 18a) najčešće može dobiti iz slabo dopiranog p-tipa silicija, na malim gustoćama struja i s koncentriranom otopinom HF kiseline.




Slika 18. (a) TEM slika mikroporoznog silicija s umetnutom difrakcijskom slikom.[23] (b) SEM slika mezoporoznog silicija. (c) SEM slika makroporoznog silicija.

Mikroporozni silicij ima nanometarsku ($< 2\,\mathrm{nm}$) spužvastu strukturu pora (poroznu matricu) u kojoj se nalaze nanokristali silicija (Slika 19). Porozna matrica u kojoj se nalaze kristali može imati razne strukture poput amorfnog silicija (a-Si, a-Si:H), amorfnog $\mathrm{SiO_2}$, silicija bogatog kisikom ($\mathrm{SiO}_x$) i slično. Navedene strukture mogu nastati tijekom anodizacije, ali i oksidacijom u zraku. Točnu strukturu mikroporoznog silicija je teško odrediti. Nanokristali imaju široku distribuciju veličina s promjerima od $2$ do $8\,\mathrm{nm}$ iako su dobivene i puno uže distribucije kao npr. $d = (2{,}69 \pm 0{,}03)\,\mathrm{nm}$ u radu [24] grupe Ivana Pelanta.




Slika 19. HRTEM slika poroznog silicija koji sadrži nanokristale silicija u najvjerojatnije amorfnoj $\mathrm{SiO_2}$ poroznoj matrici.[13]

Parametri anodizacije (tip elektrolit, intenzitet svjetla, gustoća struje, vrijeme jetkanja, temperatura, PH vrijednost itd.), ali i tip i otpornost silicijevih pločica određuju koje i kakve porozne strukture će nastati. Razvijeni su različiti modeli koji opisuju mehanizme stvaranja pora, tzv. modeli elektrokemijskog rastvaranja silicija[19]. Općenito je prihvaćeno: (i) pore se iniciraju na površinskim defektima i neravninama, (ii) šupljine su nužne za nastanak pora i elektropoliranje silicija, (iii) površina pora se prekriva s atomima vodika tijekom jetkanja, (iv) uzorci nemaju jedinstvenu veličinu pora već postoji distribucija pora po dimenziji.

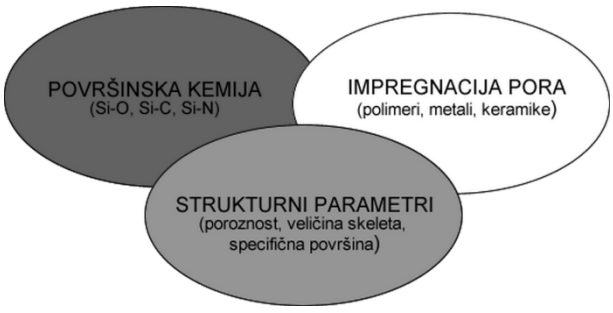
Važno strukturno svojstvo poroznog silicija jest poroznost koja pojednostavljeno daje informaciju o cjelokupnoj morfologiji. Mnoga ostala svojstva se promatraju u ovisnosti o poroznosti. Poroznost se definira kao omjer volumena pora i ukupnog volumena sloja poroznog silicija:

$$\mathrm{P} = \frac{V_{pore}}{V_{ukupni}}. \tag{39}$$

Postoji više metoda za utvrđivanje poroznost, ali uobičajeno se rabi gravimetrijska metoda s jednostavnim mjerenjem masa.[25] Dobivene vrijednosti poroznosti mogu biti manje od 1%, pa sve do 97%. Uz poroznost važan strukturni parametar je i specifična površina koja se definira kao površina poroznog silicija po jedinici mase, a njene vrijednosti su ovisno o tipu poroznog silicija u intervalu $100 - 800\ \mathrm{m}^2/\mathrm{g}$.

### 2.4.3 Podesiva svojstva poroznog silicija

Svojstva poroznog silicija se mogu podešavati na tri načina. Mijenjanjem strukturnih parametara, modifikacijom kemijskih veza na površini ili impregnacijom pora s raznim materijalima (Slika 20).




Slika 20. Tri različita pristupa za podešavanje svojstava poroznog silicija.

S obzirom da je porozni silicij nanostrukturni materijal, mnoga njegova svojstava (optička, termička, mehanička itd. ) ovise o strukturnim svojstvima kao što su: poroznost, specifična površina ili veličine skeleta (zidova pora ili nanokristala). Na primjer, ako su dimenzije pora poroznog silicija nanometarskih veličina tada efekti kvantnog zatočenja postaju značajni, a to se posebno primjećuje kod mikroporoznog i mezoporoznog silicija. U tom slučaju optičko svojstvo fotoluminiscencije jako ovisi o poroznosti i veličini nanokristala poroznog silicija.

Tablica 1 daje usporedbu tri tipa poroznog silicija iste poroznosti od 50%, ali s različitim promjerom pora, gustoćom pora pa i prema tome različitom specifičnom površinom.

Tablica 1. Tri tipa poroznog silicija s idealiziranim homogenim porama dimenzije.

| Tip poroznog Si | Poroznost | Promjer pora | Gustoća pora /$\mathrm{mm}^{-2}$ | Specifična površina/$\mathrm{m}^2\mathrm{g}^{-1}$ | Omjer broja površinskih i unutarnjih atoma |
|---|---|---|---|---|---|
| Makroporozni | 50% | 1 μm | $5 \cdot 10^5$ | 1,7 | 0,0003 |
| Mezoporozni | 50% | 10 nm | $5 \cdot 10^9$ | 170 | 0,03 |
| Mikroporozni | 50% | 1 nm | $5 \cdot 10^{11}$ | 1700 | 0,3 |

Primjećuje se dramatično povećanje broja površinskih atoma s povećanjem specifične površine. Promjenom površinske kemije, odnosno zamjenom površinskih atoma vodika s nekim drugim elementima poput kisika, dušika, ugljika itd. se stoga može jako utjecati na svojstva poroznog silicija.

Impregnacijom poroznog silicija se popunjavaju pore nekim drugim materijalom, npr. metalima ili polimerima te se na taj način dobiva kompozitni materijal koji ima neka drugačija svojstva. Magnetska svojstva, na primjer, koja nisu izražena kod poroznog silicija, mogu se podešavati impregnacijom prikladnih magnetskih materijala.

Svojstva poroznog silicija koja se mogu podešavati u najvećoj mjeri jesu zasigurno: fotoluminiscencija (energijski procjep), indeks loma, električna i toplinska vodljivost, biorazgradivost, optička refleksija, itd. Tablica 2 prikazuje usporedbu svojstva kristalnog silicija s poroznim silicijem.

| Tablica 2. Podesivost nekih svojstava poroznog silicija i usporedba s kristalnim silicijem. | | | |
|---|---|---|---|
| Klasa svojstva | Svojstvo | Kristalni silicij | Porozni silicij |
| Strukturna | Poroznost | nema | $20-95\%$ |
| | Gustoća | $2{,}33\ \mathrm{g/cm^3}$ | $0{,}12-1{,}9\ \mathrm{g/cm^3}$ |
| | Specifična površina | nema | $100-800\ \mathrm{m^2 g^{-1}}$ |
| | Konstanta rešetke | $0{,}543\ \mathrm{nm}$ | $0{,}54-0{,}59\ \mathrm{nm}$ |
| Optička | Energijski procjep | $1{,}1\ \mathrm{eV}$ | $1{,}1-3{,}2\ \mathrm{eV}$ |
| | Fotoluminiscencija | $1000-1200\ \mathrm{nm}$ | $400-1300\ \mathrm{nm}$ |
| | Efikasnost fotoluminiscencije | $10^{-4}\%$ | $1-23\ \%$ (film) |
| | | | $1-60\ \%$ (suspenzije) |
| | Infracrveni indeks loma | $3{,}5$ | $1{,}1-3{,}0$ |
| | Refleksija (500-1000nm) | $10-35\%$ | $0{,}1-10\ \%$ |
| | Boja | Siva | Sve boje (multislojevi) |
| | | | Smeđa-žuta (čestice) |
| Termička | Vodljivost | $150\ \mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$ | $0{,}03-20\ \mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$ |
| | Talište | $1414\ ^\circ\mathrm{C}$ | $800-1414\ ^\circ\mathrm{C}$ |
| Električna | Otpornost | $10^{-2}-10^{3}\Omega\mathrm{cm}$ | $10^{3}-10^{12}\Omega\mathrm{cm}$ |
| | Dielektrična konstanta | 11,5 | 2-8 |
| Mehanička | Youngov modul | $160\ \mathrm{GPa}$ | $1-100\ \mathrm{GPa}$ |
| Magnetska | Feromagnetska koercivnost | nema | $280-500\ \mathrm{Oe}$ (s Ni kompozitom) |
| Ostala | Okrajnji kut (močenje) | $5-96\ ^\circ$ | $<0{,}5-167\ ^\circ$ |
| | Biorazgradivost | nema | Mjeseci (filmovi) |
| | | | Dani (mikorčestice) |
| | | | Sati (nanočestice) |

## 2.5 Energijski procjep i fotoluminiscencija

Osnovni model za računanje energija elektronskih vrpci kristalnih poluvodiča je model efektivne mase koji se često naziva model gotovo slobodnih elektrona. Taj model može se primijeniti i na poluvodičke nanostrukture[26] ako se pretpostavi da struktura elektronskih vrpci te efektivne mase šupljina i elektrona u nanokristalu imaju karakteristike kristalnog

poluvodiča. Energijski nivoi u nanokristalima ovise o efektu kvantnog zatočenja i Coulombovom međudjelovanju elektrona i šupljina. Ovisno koji će od ta dva efekta dominirati razlikuju se: jako i slabo kvantno zatočenje**.**

Kod jakog kvantnog zatočenja polumjer nanokristala $R$ je značajno veći od konstante rešetke kristala $a_L$, ali i znatno manji od Bohrovog polumjera ekscitona $a_X$ ($a_L \ll R \ll a_X$). Kod kristalnog silicija veličina kristalne rešetke je $a_L = 0{,}543\ \mathrm{nm}$, a Bohrov polumjer ekscitona $a_X = 5\ nm$ pa se jako kvantno zatočenje javlja u tom intervalu dimenzija. Energijski nivoi para elektron-šupljina u takvom režimu su dani izrazom:

$$\mathrm{E}_{nl} = E_g + \frac{\hbar^2 C_{nl}^2}{2\mu\, R^2} \tag{40}$$

gdje je $\mu$ reducirana masa, $R$ polumjer nanokristala, a $\mathrm{C}_{nl}$ konstanta koja ovisi o kvantnim brojevima $n$ i $l$, odnosno to su nultočke sferne Besselove funkcije. Za osnovno stanje energije $n = 1$ i $l = 0$ konstanta iznosi $\mathrm{C}_{10} = \pi$ pa je energija procjepa nanokristala opisana izrazom:

$$\mathrm{E} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu\, R^2} \tag{41}$$

U tome izrazu zanemareno je Coulombovo međudjelovanje između elektrona i šupljina. Uzimajući u obziri to međudjelovanje, energija procjepa nanokristala je dana izrazom:

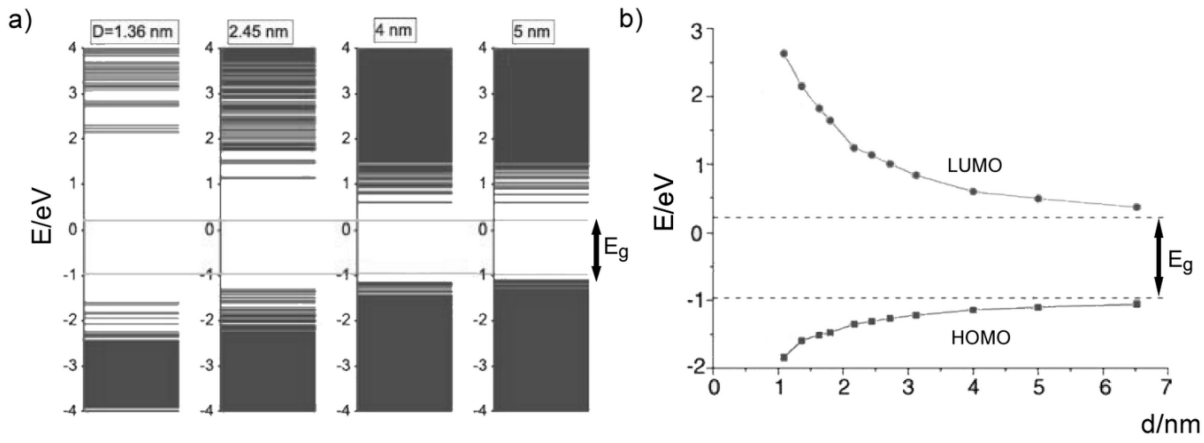
$$\mathrm{E} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu\, R^2} - 1{,}786\frac{e^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0\, \mathrm{R}} \tag{42}$$

Takav model efektivne mase je pokazao dosta dobro slaganje s eksperimentalni podacima, međutim, elektronska stanja nanokristala se danas modeliraju s *ab initio* i empirijskim metodama.[15, 27, 28] Jedna od njih je aproksimacija čvrste veze (*eng. Tight binding* -TB) koju su iskoristili Delerue i sur.[29] za izračun energije procjepa nanokristala silicija i dobili izraz:

$$\mathrm{E} = E_g + \frac{3{,}73}{(2R)^{1{,}39}} \tag{43}$$

gdje $\frac{3{,}73}{(2R)^{1{,}39}}$ predstavlja energiju zatočenja.

Izračunima *ab initio* metodom pokazalo se da smanjenje dimenzije nanokristala silicija uzrokuje pomak osnovnog stanja valentne/vodljive vrpce prema višim/nižim energijama, što za posljedicu ima širenje energijskog procjepa (Slika 21). Osnovno stanje elektrona u vodljivoj vrpci je najniža nepopunjena molekulska orbitala (*eng. Lowest unoccupied molecular orbital* - LUMO), a osnovno stanje šupljine u valentnoj vrpci je najviša popunjena molekulska orbitala (*eng. Highest occupied molecular orbital* - HOMO). Slika 21a pokazuje da su stanja u vodljivoj i valentnoj vrpci kvantizirana te da se energija procjepa povećava sa smanjenjem promjera nanokristala. Sa smanjenjem promjera nanokristala energija LUMO stanja se mijenja brže od energija HOMO stanja (Slika 21b).

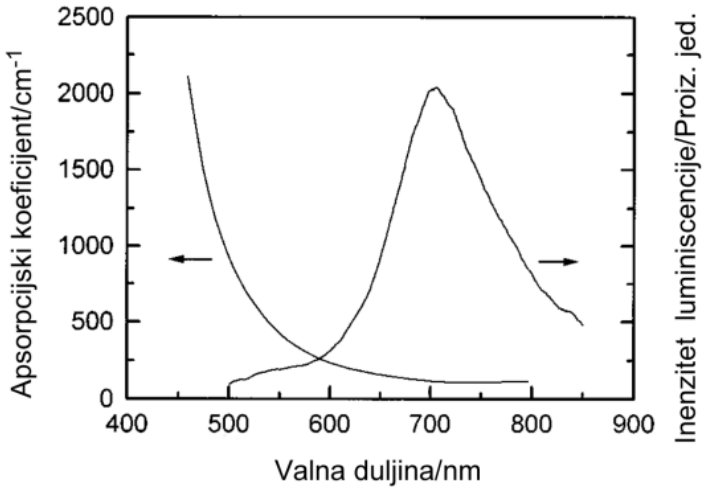



Slika 21. a) Kvantizirana stanja i povećanje energijskog procjepa nanokristala silicija s promjerom. b) Mijenjanje energije LUMO i HOMO stanja s promjerom nanokristala silicija.[12]

Kod većih nanokristala $R \gg a_X$ obično se govori o slabom kvantom zatočenju koje nema veliki utjecaj na energijski procjep poluvodiča.

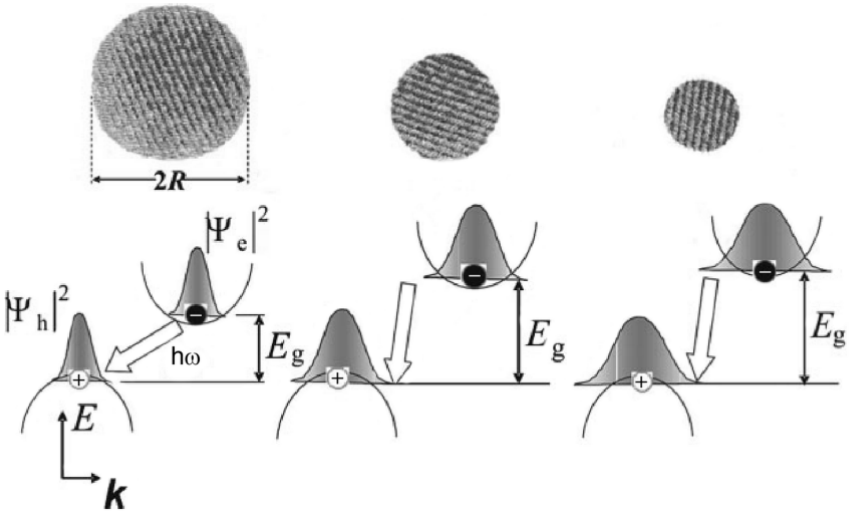
S obzirom da veličina nanokristala silicija određuje veličinu energijskog procjepa, fotoluminiscentna vrpca se može pozicionirati u gotovo bilo koji dio vidljivog spektra. Kod jakog zatočenja je pokazano da su energijske vrpce kvantizirane pa je za očekivati da će apsorpcijski i emisijski spektri biti diskretni. Međutim, kod nanokristala poroznog silicija fotoluminiscentna vrpca je veoma široka, dok apsorpcija ima kontinuiranu ovisnost o energiji (Slika 22). Čak i na niskim temperaturama nema značajnog suženja fotoluminiscentne vrpce što sugerira da je velika širina uzrokovana nehomogenim širenjem odnosno rezultat

distribucije veličina i oblika nanokristala. Dokaz tome su fotoluminiscentni spektri samo jednog nanokristala silicija s uskim vrpcama.[7]



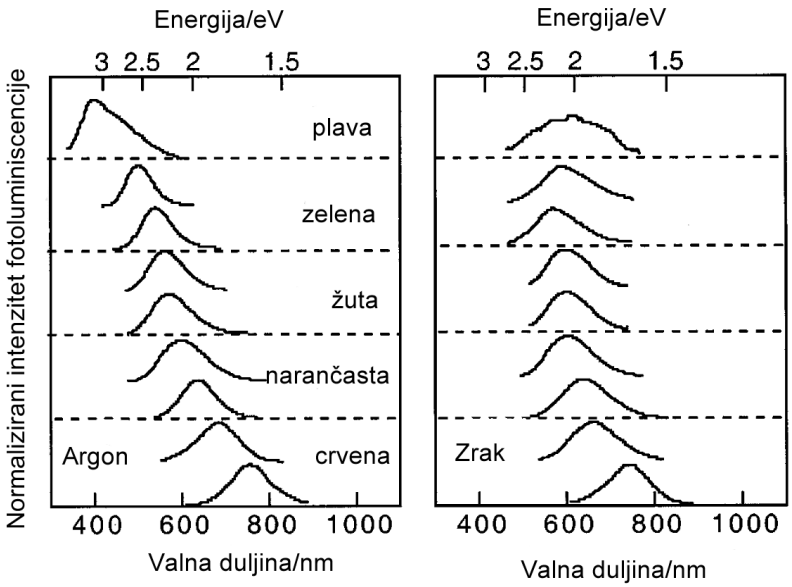

Slika 22. Apsorpcija i fotoluminiscencija nanokristala poroznog silicija na sobnoj temperaturi.[30]

Pored toga, smanjivanjem veličine nanokristala se povećava vjerojatnost radijativne rekombinacije para elektron-šupljina odnosno intenzitet fotoluminiscencije. To je objašnjeno postepenim prijelazom energijskog procjepa iz indirektnog u direktni. Naime, kao rezultat Heisenbergove relacije neodređenosti $\Delta x\,\Delta \mathrm{p} \sim \hbar$ u procesima radijativne rekombinacije događaju se kvazi-direktni prijelazi koji ne uključuju fonone i na taj način povećavaju vjerojatnost radijativne rekombinacije. Drugim riječima, jaka prostorna lokalizacija para elektron-šupljina $\Delta x \to 0$ u nanokristalu dovodi do delokalizacije impulsa odnosno valnog vektora ($p = k\hbar$) $\Delta k \to \infty$. (Slika 23) To uzrokuje povećanje preklapanja valnih funkcija elektrona i šupljina u impulsnom prostoru. S obzirom da je vjerojatnost radijativnog prijelaza, odnosno iznos matričnih elemenata, proporcionalna s preklapanjem valnih funkcija elektrona i šupljina u impulsnom prostoru *k,* to objašnjava kvazi-direktnu narav energijskog procjepa nanokristala silicija.



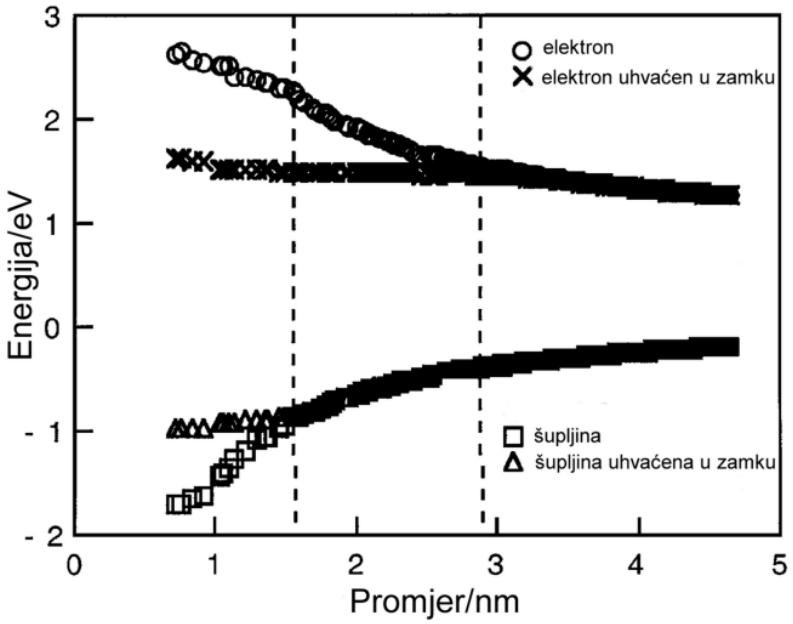

Slika 23. Pojednostavljena shema energijskih vrpci nanokristala silicija različitih veličina. Siva područja pokazuju, u obliku Gaussove funkcije, vjerojatnost impulsa elektrona ili šupljine u nanočestici.[31]

Prekrivanje površine nanokristala poroznog silicija različitim atomima može imati veliki utjecaj na njegovu fotoluminiscenciju. Površina poroznog silicija poslije anodizacije je prekrivena s atomima vodika i energija fotoluminiscentnih vrpci se mijenja u ovisnosti o veličini nanokristala prema modelu kvantnog zatočenja za porozni silicij čuvan u argonu (Slika 24). Međutim, nakon izlaganja zraku opaža se odstupanje od modela kvantnog zatočenja u vidu crvenog pomaka fotoluminiscencije.




Slika 24. a) Fotoluminiscencija uzoraka poroznog silicija s različitim veličinama nanokristala koji su izloženi argonu i zraku.[32]

Vidljivo je da prekrivanje površine nanokristala silicija kisikom utječe na mehanizam fotoluminiscencije. Pokazano je da se rekombinacija para elektron-šupljina u nanokristalima oksidiranih uzoraka događa preko naboja uhvaćenih u zamku oksidnih stanja Si=O veza na površini nanokristala (Slika 25). Si=O veze stvaraju oksidna stanja u energijskom procjepu nanokristala i tako efektivno smanjuju veličinu energijskog procjepa.




Slika 25. Energijski procjep nanokristala poroznog silicija. Podaci označeni kružićem i kvadratom su energije elektrona i šupljina nanokristala silicija čija je površina prekrivena vodikom, koji slijede model kvantnog zatočenja. Podaci označeni križićem i trokutom su energije elektrona i šupljina lokaliziranih u oksidiranim stanjima Si=O veza nanokristala silicija.[32]

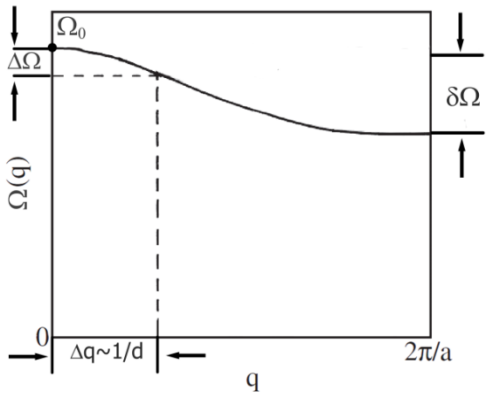
## 2.6 Fononsko zatočenje i Ramanova spektroskopija

Iako se materijali s veličinom čestice manjom od 100 nm mogu definirati kao nanostrukturni, optička, a i vibracijska svojstva se ne mijenjaju u odnosu na kristalni materijal dok kritična veličina čestice nije manja od 20 nm.[33] Također je moguće da se materijal s nanometarskom veličinom struktura za neka svojstva ponaša kao nanomaterijal, dok se za neka druga ponaša kao kristalni materijal. Dodatno, kritična veličina čestice može ovisiti i o metodi sinteze materijala. Prema tome, da bi neki nanostrukturni materijal imao primjenu u industriji mora se dobro utvrditi kako njegova svojstva ovise o veličini čestica. Veličina čestica i njihova distribucija se direktno određuju koristeći mikroskopske tehnike kao npr.

visokorazlučujućom transmisijskom elektronskom mikroskopijom (*eng. High resolution transmision electron microscopy* - HRTEM), ali često i indirektno metodom Ramanove spektroskopije. Kod Ramanovog raspršenja na kristalu iznos valnog vektora fotona je puno manji od veličine Brillouinove zone i može se reći da nema izmjene impulsa fotona s fononom odnosno vrijedi da je $\vec{q} \approx 0$. Stoga, samo fononi s vrlo malim valnim vektorima mogu doprinijeti Ramanovom raspršenju. Ako je veličina kristala konačna, prostiranje fonona može biti prekinuto kada val naiđe na granicu čestice. U izoliranoj čestici fonon se reflektira od takve granice i ostaje zatočen u čestici. Ako je čestica reda veličine nekoliko mikrometara kao kod polikristalnog materijala, fononi se ponašaju kao da se nalaze u beskonačnom kristalu. Međutim, kad je veličina čestice reda veličine $d = 10\ \mathrm{nm}$ fonon se ne može više opisati ravnim valom, već se mora opisati valnim paketom čije će prostorne dimenzije odgovarati veličini nanokristala.[34] Prema Heisenbergovoj relaciji neodređenosti, ako je gibanje fonona ograničeno na dimenziju nanočestice $d$, onda to unosi neodređenost u impulsu fonona $\Delta p$. S obzirom da je impuls fonona povezan s valnim vektorom prema $\Delta p = \Delta q \hbar$ proizlazi da je neodređenost valnog vektora fonona obrnuto proporcionalna s veličinom nanočestice:

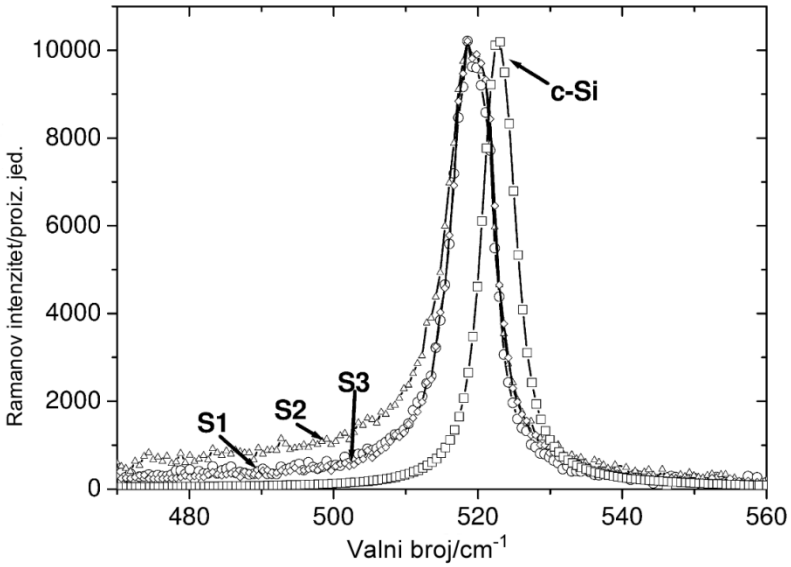
$$\Delta q \sim \frac{1}{d} \tag{44}$$

Drugim riječima što je manja veličina nanočestice to će biti veća neodređenost valnog vektora fonona, a to će pak odgovarati i većoj neodređenosti u frekvenciji fonona $\Delta\Omega$ (Slika 26).




Slika 26. Prikaz fononske optičke disperzijske krivulje. $\Delta q$ prikazuje optičke fonone koji sudjeluju u Ramanovom raspršenju na nanočestici promjera $d$. $\Delta\Omega$ predstavlja fononske frekvencije koje doprinose jednofonoskom Ramanovom raspršenju. $\Omega_0$ je frekvencija optičkog fonona u centru Brillouinove, a $\delta\Omega$ je širina fononske disperzijske grane.[35]

S obzirom da u okolini centra Brillouinove zone disperzijske krivulje nisu ravne, nove frekvencije će se pojaviti u fononskoj vrpci Ramanovog spektra zbog doprinosa raspršenja na fononima valnog vektora od $\vec{q} = 0$ do $\vec{q} = \frac{1}{d}$. Zbog gore navedenih argumenata može se reći da su fononi zatočeni u nanočesticama pa se promatrana pojava zove fononsko zatočenje. Zatočenje fonona ima za posljedicu relaksaciju izbornog pravila $\vec{q} \approx 0$, tako da fononi s većim valnim vektorom (dalje od centra Brillouinove zone) također imaju doprinos u izgledu, ali i poziciji fononske vrpce u Ramanovom spektru. Fononska vrpca postaje asimetrična i proširena, ali se također i njezina frekvencija pomiče prema manjim iznosima, što je vidljivo na primjeru poroznog silicija (Slika 27). Veličina čestice na kojoj su te promjene vidljive ovisi o disperzijskoj krivulji materija i za silicij na sobnoj temperaturi je oko 20 nm.



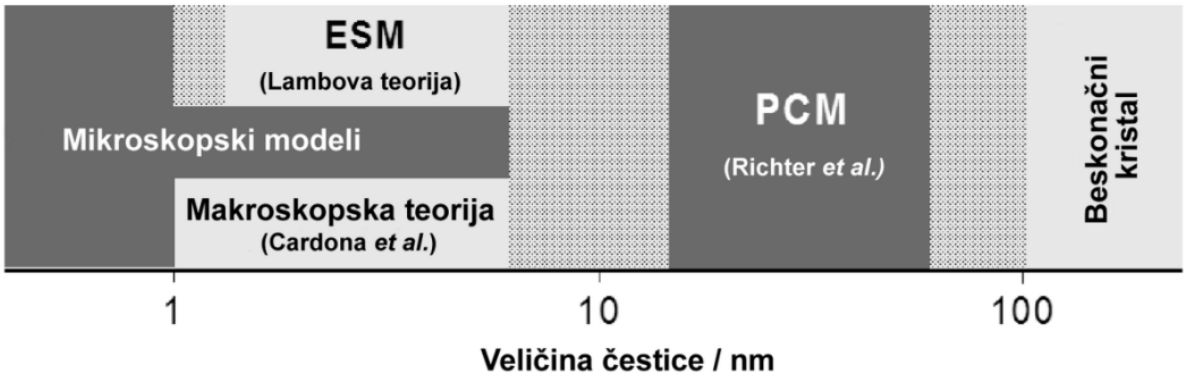

Slika 27. Ramanovi spektri nanostrukturnog poroznog silicija. Vidljiv je crveni pomak i asimetrija optičke vrpce. Veličina nanočestica uzorka S1, S2 i S3 je procijenjena na 6,7 nm, 7,8nm i 7,6 nm. Uzorak označen s c-Si je kristalni silicij.

U nekim slučajevima širenje i asimetrija optičke vrpce su veći nego što je predviđeno teorijom pa se takve pojave vežu za prisutnost defekata, distribuciju veličine nanokristala, varijaciju oblika nanokristala, prisutnost amorfne faze i slično.[33]

### 2.6.1 Izračun veličine nanokristala silicija iz Ramanovih spektara

Efekti fononskog zatočenja u Ramanovim spektrima se mogu iskoristi za izračun veličine nanočestica kod polarnih (GaAs, CdSe, itd.) i nepolarnih (Si, Ge, itd.) poluvodiča. U literaturi se najčešće rabi fenomenološki model fononskog zatočenja (*eng. Phonon confinement model* - PCM) za izračun veličine nanočestica kod raspršenja svjetlosti na optičkim fononima. Taj model uvodi funkciju zatočenja s kojom se opisuje zatočenje fonona u nanočestici**.** Međutim, iako se pokazao jako efikasan u računanju veličina nanočestica raznih tipova poluvodiča fizikalno značenje funkcije zatočenja je ograničeno. Potpunije fizikalno objašnjenje zatočenih optičkih načina titranja u nanočesticama je predloženo u makroskopskim modelima kontinuuma koji su jako korisni za razumijevanje vibracija u nanostrukturnim poluvodičima [36-38]. Za jako male nanočestice reda veličine nekoliko $\mathrm{nm}$ razvijeni su i mikroskopski (*ab initio*) modeli temeljeni na dinamičkim izračunima kristalne rešetke. Veličina nanokristala se također može dobiti i iz zatočenih akustičkih fonona. Akustički načini titranja najčešće se ne povezuju s Ramanovim raspršenjem jer se kod kristala ne mogu opaziti (energija iščezava u centru Brillouinove zone). Međutim, kod nanočestica akustički fononi se pojavljuju u niskofrekventnom dijelu Ramanovog spektra. Za izračun veličine čestica najčešće se upotrebljava makroskopski kontinuum model elastične sfere (*eng. Elastic sphere model* - ESM), ali također kao i kod optičkih fonona za jako male čestice se upotrebljavaju mikroskopski modeli.[39, 40]

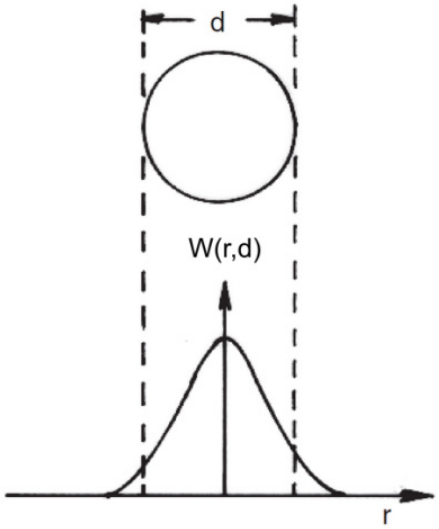
Slika 28 prikazuje područja primjene navedenih modela u procjeni veličine sfernih (ali i drugih oblika) nanočestica iz optičkih i akustičkih načina titranja. Točkaste površine označavaju područje gdje se primjena modela preklapa. Mikroskopski modeli se rabe za čestice manje od nekoliko nanometara jer zahtijevaju puno računalnog vremena. Makroskopske teorije kontinuuma se koriste u području veličina od 1 do 10 nm dok fenomenološki model najčešće gubi značaj za veličine čestica manje od nekoliko nanometara.[3]




Slika 28. Pregled modela s kojima se opisuju Ramanovi fononski načini titranja u nanočesticama.[41]

## 2.6.2 Fenomenološki model fononskog zatočenja

Richter i sur.[42] su predložili intuitivan model fononskog zatočenja (PCM) u nanosferi promjera $d$ koji opisuje širenje, pomak i asimetriju optičke fononske vrpce Ramanovog spektra. Valna funkcija fonona u kristalu opisana ravnim valom ($\phi(q_0, r) = u(q_0, r)e^{iq_0 r}$, gdje funkcija $u(q_0, r)$ ima period kristalne rešetke) ne može egzistirati unutar nanočestice jer se fononi ne mogu širiti izvan njene površine. Stoga je predloženo da se valna funkcija fonona u kristalu pomnoži s funkcijom zatočenja $W(r, d)$. Svrha funkcije zatočenja je prostorno ograničenje fonona unutar nanočestice tako da valna funkcija iščezava na granici (Slika 29).




Slika 29. Gaussova funkcija zatočenja $W(r, d)$ za sferne nanočestice promjera $d$.[35]

Fononsko zatočenje mijenja valnu funkciju beskonačnog kristala $\phi(q_0, r)$ u :

$$\psi(q_0, r) = W(r, d)\phi(q_0, r) = W(r, d)u(q_0, r)e^{iq_0 r} \tag{45}$$

$$\psi(q_0, r) = \psi'(q_0, r)u(q_0, r)\,. \tag{46}$$

Da bi se izračunao Ramanov spektar, $\psi'(q_0, r)$ se razvije u Fourierov red:

$$\psi'(q_0, r) = \int C(q_0, q)e^{iqr}\, d^3q, \tag{47}$$

gdje su Fourierovi koeficijenti $C(q_0, q)$ dani kao:

$$C(q_0, q) = (2\pi)^{-3} \int \psi'(q_0, r)e^{-iqr}\, d^3q. \tag{48}$$

U tom slučaju fononska valna funkcija nanočestice $\psi(q_0, r)$ je superpozicija ravnih valova moduliranih težinskim faktorima $C(q_0, q)$ s valnim vektorom $q$ u intervalu $|q - q_0| < \frac{1}{d}$. Intenzitet optičke vrpce u Ramanovom spektru je dan prema izrazu :

$$I(\Omega) = \int \frac{|C(0, q)|^2 d^3q}{[\Omega - \Omega(q)]^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} \tag{49}$$

gdje je $\Omega(q)$ predstavlja disperzijsku granu pripadajuće optičke jednofononske vibracije, a $\Gamma_0$ prirodnu širinu vibracijske vrpce.

U cilju pojednostavljenja izračuna fononskih vrpci u nanočestici najčešće se upotrebljava sferična Brillouinova zona i izotropna fononska disperzijska krivulja. U tom slučaju disperzijska krivulja može biti aproksimirana analitičkom funkcijom na primjer:

$$\Omega(q) = \Omega_0 - \delta\Omega \sin^2(\mathrm{qa}/4) \tag{50}$$

gdje je $a$ konstanta rešetke, $\Omega_0$ frekvencija optičkog fonona u centru Brillouinove zone, a $\delta\Omega$ širina fononske disperzijske grane.

Za funkciju zatočenja najučestalije se koristila Gaussova funkcija (Slika 29):

$$\mathrm{W(r, d)} = \mathrm{e}^{-\alpha r^2/d^2} \tag{51}$$

gdje parametar $\alpha$ određuje brzinu padanja funkcije s približavanjem rubu nanočestice. Richter i sur. su predložili $\alpha = 2$ što odgovara slučaju kad je kvadrat valne funkcije $|\psi|^2 =$

$1/e$ na rubu nanočestice. Campbell i Fauchet[43] su predložili još jače zatočenje gdje je $\alpha = 8\pi^2 \approx 79$ što odgovara slučaju $|\psi|^2 = 0$ na rubu nanočestice. Korištenjem Gaussove funkcije u PCM modelu se mogu mijenjati dva parametra: parametar zatočenja $\alpha$ i veličina čestice $d$. Prema tome, za odabrani parametra zatočenja $\alpha$, prilagodbom modela eksperimentalnim podacima može se dobiti dimenzija čestice $d$. Međutim, parametar $d$ se, u pravilu, ne bi smio direktno poistovjećivati s dimenzijom nanočestice jer se fononi prostorno mogu ograničiti i s nekim drugim pojavama kao npr. vakancijama, dislokacijama, porama, nečistoćama kristalne rešetke itd. Stoga, parametar $d$ koji je proporcionalan s $1/\Delta q$ predstavlja duljinu koherencije, gdje $\Delta q$ predstavlja raspon fonona koji su aktivirani pri raspršenju. Također i druge analitičke funkcije kao $sinc = {sinx}/{x}$ i eksponencijalna funkcija su predložene kao funkcije zatočenja. U analogiji s osnovnim stanjem elektrona u sfernoj potencijalnoj jami funkcija $sinc$ ima oblik:

$$\begin{aligned} \mathrm{W(r,d)} &= \frac{\sin(2\pi r/d)}{2\pi r/d} && \text{za r} < \frac{\mathrm{d}}{2} \\ \mathrm{W(r,d)} &= 0 && \text{za r} \geq \frac{\mathrm{d}}{2} \end{aligned} \tag{52}$$

dok je prema analogiji sa širenjem vala u sredstvu predložena eksponencijalna funkcija za funkciju zatočenja:

$$\mathrm{W(r,d)} = \mathrm{e}^{-4\pi r/d}. \tag{53}$$

PCM je dosta jednostavan i intuitivan model koji se temelji na nekim aproksimacijama/pretpostavkama:

- Model pretpostavlja izotropnu disperzijsku relaciju, odnosno da je materijal izotropan. Takva pretpostavka je prihvatljiva za gotovo sve materijale samo u blizini centra Brillouinove zone.
- Model pretpostavlja jedinstvenu veličinu i oblik čestica. Međutim, u realnim problemima obično postoji neka distribucija veličina čestica, a čestice mogu biti i raznih oblika.
- Model zanemaruje postojanje površinskih fonona koji se pojavljuju u polarnim nanostrukturnim poluvodičima.

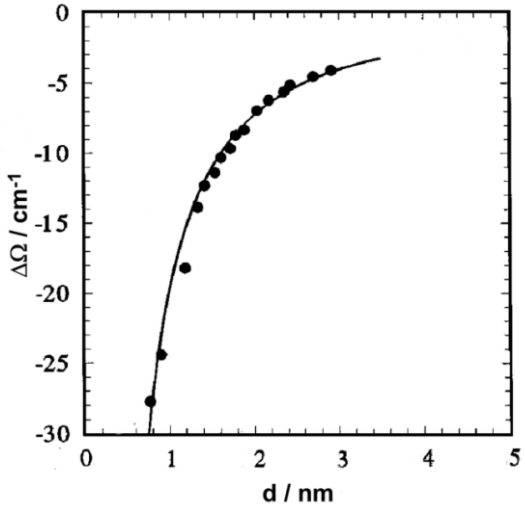
- Funkcija zatočenja nema velikog fizikalnog značaja. Proizvoljnost odabira funkcije zatočenja model čini fenomenološkim. Drugim riječima, teško je očekivati potpuni opis zatočenih fonona u nanočestici ako se pri modeliraju rabe disperzijske krivulje za beskonačni kristal.

### 2.6.3 Mikroskopski model optičkih fonona

Model polarizabilnosti veze (*eng. Bond polarizability model* - BMP) [44] je mikroskopski model koji razmatra pomake optičke vrpce u Ramanovim spektrima nanokristala silicija. U prvom koraku modela su izračunate konstante opruge preko prilagođenog modela djelomične gustoće[45] (*eng. Partial density approach*), gdje je međudjelovanje iona izračunato Ewaldovom metodom, a elektronski dio je dobiven izračunom pseoudopotencijala pomoću teorije linearnog odziva (*eng. Linear-response theory*). U drugom koraku rješavanjem sekularne jednadžbe $|D_{kk'}(\vec{q}) - \Omega^2\delta_{kk'}| = 0$, gdje je $D_{kk'}(\vec{q})$ dinamična matrica, uz izračunate konstante opruge dobivene su frekvencije optičkih vibracija $\Omega$ za sferne nanokristale silicija veličina od 0,77 do 2,35 nm.[46] Za odrediti analitički izraz ovisnosti Ramanovih pomaka $\Delta\Omega$ o veličini nanokristala silicija funkcija

$$\Delta\Omega = \Omega_0 - \Omega(d) = \mathrm{A}\left(\frac{a}{d}\right)^{\gamma} \tag{54}$$

je prilagođena dobivenim frekvencijama optičkih vibracija $\Omega$ iz modela. (Slika 30).




Slika 30. Pomaci optičke fononske vrpce u odnosu na veličinu sfernih nanokristala silicija. Puni krugovi su izračunate vrijednosti dobivene iz BPM modela, dok je krivulja dobivena prilagodbom izraza (54) izračunatim vrijednostima iz modela.[44]

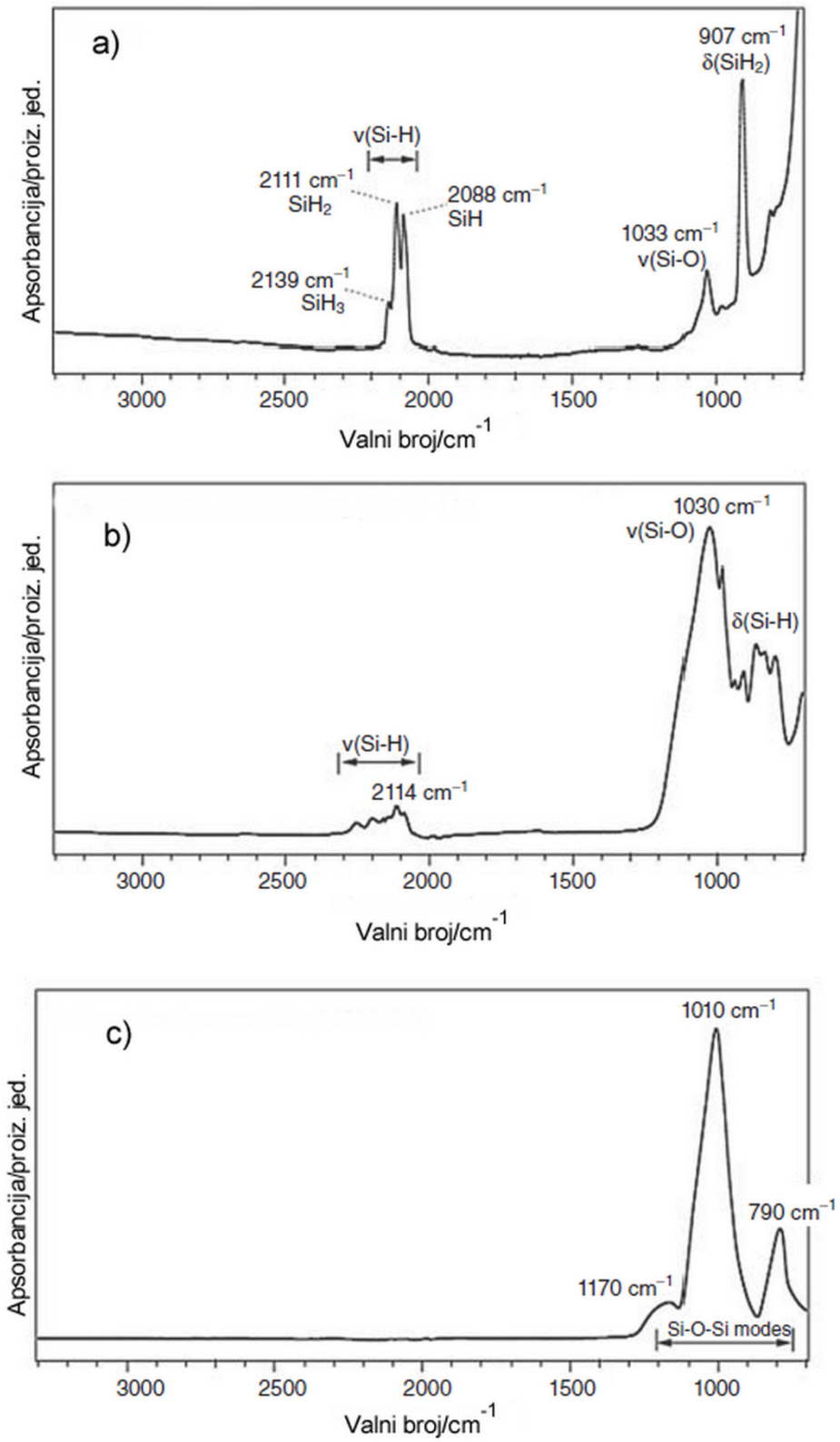
U izrazu (54) $\Omega(\mathrm{d})$ je frekvencija optičkog fonona nanokristala silicija dimenzije $d$, $\Omega_0$ frekvencija optičke vibracije kristalnog silicija, dok je $a$ veličina kristalne rešetke. Parametri koji su dobiveni prilagodbom izraza (54) izračunatim podacima iz modela za sferne čestice su: $A = 47{,}41\ \mathrm{cm}^{-1}$ i $\gamma = 1{,}44$.

Iz BPM modela se može zaključiti da je ovisnost pomaka fononske vrpce s dimenzijom kristala dana s $\frac{1}{d^{1,44}}$ .

## 2.7 Infracrvena apsorpcija

Velika specifična površina poroznog silicija omogućava vezanje velikog broja atoma na površinske atome silicija. Na taj način u infracrvenom spektru poroznog silicija uz fononske vibracije nanokristala prisutne su i vibracije površinskih molekula. Vibracijske vrpce površinskih molekula su dominante u odnosu na fononske vibracije koje se teško mogu razlučiti u spektru. Naime, jednofononske vibracije nanokristala silicija su infracrveno neaktivne, a aktivne dvofononske vibracije su vrlo malih intenziteta.

Apsorpcijski spektar netom izrađenog poroznog silicija pokazuje u velikoj mjeri površinske Si-H vibracije. Oksidacijom na zraku ili termalnom oksidacijom atomi vodika zamjenjuju se s atomima kisika što se može primijetit u apsorpcijskom spektru gdje se intenzitet Si-H vibracija smanjuje, a intenziteta Si-O vibracija povećava (Slika 31). Prema tome, pomoću infracrvene apsorpcije se može pratiti stupanj oksidacije poroznog silicija.




Slika 31. Promjene intenziteta površinskih vibracija poroznog silicija: a) netom pripremljen porozni silicij, b) djelomično termalno oksidirani porozni silicij (200°C, 3 sata), c) potpuno oksidirani porozni silicij (900°C, 3 sata).[19]

Već je rečeno da kristalni silicij dopiran s primjesama apsorbira infracrveno zračenje zbog prisutnosti velike količine slobodnih naboja što se spektralno manifestira kao kontinuirana apsorpcija. S obzirom da se porozni silicij obično nalazi na podlozi od kristalnog silicija apsorpcija slobodnih naboja primjesa u podlozi od kristalnog silicija može zasjenit apsorpciju vibracija površinskih molekula. Stoga se porozni sloj obično odvaja od podloge kristalnog silicija ili se apsorpcija površinskih molekula mjeri refleksijskim tehnikama poput prigušene totalno reflektirajuće spektroskopije (*eng. Attenuated total reflectance* - ATR).

# Poglavlje 3. Optička svojstva metalnih nanočestica i SERS

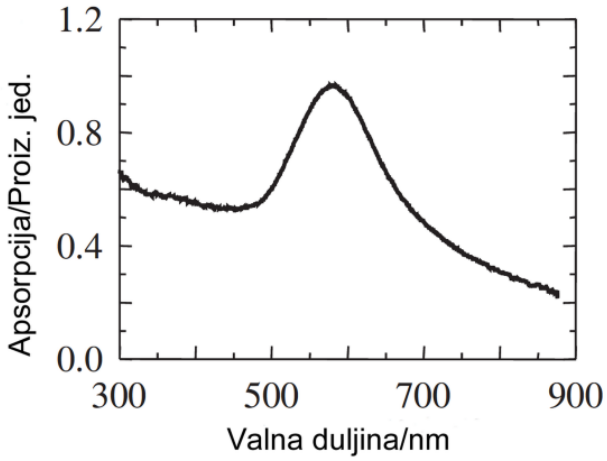
Glavno optičko svojstvo malih metalnih sfera (metalnih nanočestica) je intenzivna apsorpcija u vidljivom području koja se naziva površinska plazmonska rezonancija (*eng. Surface plasmon resonance* - SPR). Ta rezonancija je posebno izražena za nanočestice plemenitih metala poput zlata, srebra i bakra. Spektralna pozicija i širina rezonancije jako ovise o veličini i obliku metalnih nanočestica pa je napredak nanotehnologije i nanoznanosti omogućio njihovu širu primjenu. Uz postojeću primjenu metalnih nanostruktura u biomedicinskoj dijagnostici i medicinskom oslikavanju danas je dosta istraživanja usmjereno ka izradi novih podloga za površinski pojačanu Ramanovu spektroskopiju (*eng. Surface enhanced Raman spectroscopy* - SERS). Porozni silicij zbog svoje velike specifične površine i mogućnosti da se na njoj jednostavno sintetiziraju metalne nanočestice ima veliki potencijal u izradi takvih podloga.

## 3.1 Plazmoni i površinski lokalizirani plazmoni

Metali izrazito reflektiraju vidljivu svjetlost što je uzrokovano velikim brojem slobodnih elektrona, a njihova boja je određena međuvrpčanom apsorpcijom vidljive svijetlosti vezanih elektrona. Oscilacije slobodnih elektrona u metalu, koje se još zovu plazma oscilacije, se ponašaju kao harmonijski oscilatori s rezonantnom frekvencijom $\omega_p$. Izvod tih oscilacija preko Drudeovog modela je potpuno klasičan i oscilatori mogu imati bilo koje energije. Međutim, energija harmonijskih oscilatora je kvantizirana i takve kvantne oscilacije se nazivaju plazmoni.

Kad se dimenzija metala smanji na nanometarske veličine dolazi do promjene optičkih svojstava. Dobar primjer su metalni koloidi koji su napravljeni od velikog broja malih metalnih čestica disperziranih u homogenom mediju. Boja takvih koloida je drugačija od

metala i taj fenomen se pripisuje apsorpciji površinskih plazmona u metalnim nanočesticama (Slika 32).




Slika 32. Apsorpcijski spektar tankog filma zlatnih nanočestica veličine 6-7 nm ugrađenih u homogeni medij. Spektralna pozicija SPR je na 580 nm. [6]

Takvi plazmoni su zatočeni u nanočestici pa se još i zovu površinski lokalizirani plazmoni. Međudjelovanje elektromagnetskog zračenja s malim metalnim česticama je opisano preko polarizabilnost $\alpha$. Ako se promatra mala sferična metalna čestica polumjera $R$, koja je izložena elektromagnetskom polju onda je polarizabilnost čestice dana s:

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} \tag{55}$$

gdje su $\varepsilon_m$ i $\varepsilon_d$ realne komponente kompleksne dielektrične funkcije za metal i medij. Dielektrična funkcija za metal s uključenim doprinosima slobodnih i vezanih elektrona dana je izrazom:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^{MV}(\omega) + \varepsilon^{D}(\omega) = \varepsilon^{MV}(\omega) + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \mathrm{i}\gamma\omega} \tag{56}$$

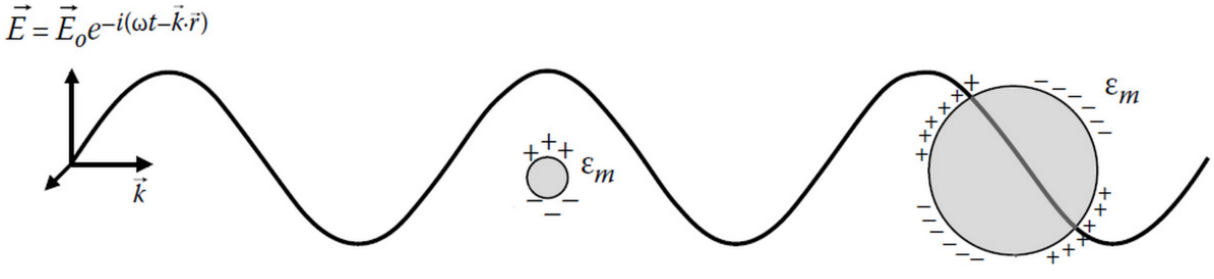
gdje je $\varepsilon^{MV}(\omega)$ dielektrična funkcija vezanih elektrona, $\varepsilon^{D}(\omega)$ dielektrična funkcija slobodnih elektrona, $\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0}\right)$ frekvencija plazme, a $\gamma$ otpor kristalne rešetke (sudari s drugim elektronima, ionima, defektima). Izraz (55) je valjan za čestice čiji je polumjer puno manji od valne duljine elektromagnetskog vala ($R \sim 0.01\lambda$), a aproksimacija se zove kvazi-statična, elektrostatska ili dipolna. Maksimalna polarizabilnost metalne čestice, odnosno maksimum

apsorpcije vanjskog EM polja i najveće inducirano električno polje oko čestice nastaje u uvjetima rezonancije kada je $\varepsilon_m = -2\varepsilon_d$. Također, iznos polarizabilnosti ovisi o volumenu čestice $R^3$: što je on veći, veća je i polarizabilnost čestice odnosno apsorpcija. Kada se čestica nalazi u zraku ($\varepsilon_d = 1$) rezonancija površinski lokaliziranih plazmona nastaje za $\varepsilon_m = -2$ pri frekvenciji:

$$\omega_{lp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon^{MV} + 3}} \tag{57}$$

gdje je $\omega_p$ frekvencija plazme odnosno plazmona metala, a $\varepsilon^{MV}$ realni dio dielektrične funkcije za međuvrpčane prijelaze. Navedeni izraz je u suglasnosti s eksperimentalnim podacima za frekvencije površinski lokaliziranih plazmona $\omega_{lp}$ malih metalnih nanočestica: zlata 2,45 eV (506 nm), srebra 3,5 eV (354 nm) i bakra 2 eV (620 nm).

Izraz (57) je izveden u dipolnoj aproksimaciji iz kojeg proizlazi da frekvencija površinske plazmonske rezonancije $\omega_{lp}$ ne ovisi o veličini čestice za interval od 5 do 15 nm.[47] Za metalne čestice veće od 15 nm dipolna aproksimacija ne vrijedi i potrebno ih je opisati općenitijom Mieovom teorijom**.** Ona pokazuje da se frekvencija $\omega_{lp}$ pomiče prema nižim vrijednostima kako se veličina čestica povećava i to objašnjava retardacijskim elektromagnetskim efektima. U spektrima većih nanočestica mogući su doprinosi i viših načina titranja površinski lokaliziranih plazmona kao npr. pojava kvadrupolnog načina titranja uz dipolni način titranja (Slika 33). Također, kod većih čestica raspršenje svjetlosti na nanočesticama je istaknutije u odnosu na apsorpciju.




Slika 33 Međudjelovanje male i velike metalne sfere s elektromagnetskim poljem. Na male čestice ne djeluju prostorne varijacije vanjskog polja te površinska distribucija naboja stvara dipol. Za velike čestice prostorne varijacije vanjskog polja induciraju mnogo kompleksnije površinske distribucije naboja, koji su ponekad kvadrupolnog karaktera.[48]

Pojava površinske plazmonske rezonancije kod nanometala opisana je klasičnom elektrodinamikom. Kvantizacija stanja u vrpcama metalnih nanočestica zbog kvantnog zatočenja ne unosi velike promjene u optičkom odzivu kao što je to bio slučaj kod nanočestica poluvodiča.

## 3.2 Površinski pojačana Ramanova spektroskopija

Površinski pojačana Ramanova spektroskopija (SERS) je tehnika koja pojačava Ramanovo raspršenje molekula adsorbiranih na neravnim metalnim površinama nanometarskih dimenzija ili na metalnim nanočesticama. Faktor pojačanja (*eng. Enhancement factor* - EF) signala može biti i do $10^{11}$, što omogućava detekciju jedne molekule. Intenzitet SERS signala je dan kao:

$$I_{SERS} = EF\ I_R \tag{58}$$

gdje $I_R$ intenzitet Ramanovog raspršenja.

Kod Ramanovog raspršenja kada se vanjsko elektromagnetsko polje $E_0$ rasprši na slobodnoj molekuli iznos raspršenog polja $E_R$ je dan izrazom:

$$E_R \sim \alpha_{R_0} E_0 \tag{59}$$

gdje je $\alpha_{R_0}$ Ramanova polarizabilnost slobodne molekule. Kada se molekula nalazi u blizini metalnih nanostruktura u literaturi se navode dva uzroka povećanja iznosa raspršenog Ramanovog polja $E_R$. Prvi uzrok je elektromagnetskog porijekla i tumači se pojačanjem vanjskog polja $E_0$ u blizini metalnih nanočestica uzrokovano površinski lokaliziranim plazmonima. Drugi uzrok je kemijskog podrijetla, a tumači se povećanjem Ramanove polarizabilnost slobodne molekule $\alpha_{R_0}$ zbog prijenosa naboja iz metala u molekulu.

Prosječni iznos električnog polja oko metalne nanočestice $E_s$ zbog prisutnosti vanjskog polja $E_0$ uzrokovan površinski lokaliziranim plazmonima dan je izrazom:

$$E_s = gE_0 \tag{60}$$

gdje je $g$ prosječni faktor povećanja vanjskog električnog polja $E_0$. Molekule adsorbirane na površini metalnih nanočestica su pobuđene pojačanim poljem $E_s$, a Ramanovim raspršenjem tog polja na molekuli stvara se polje:

$$E_R \sim \alpha_R E_s \sim g \alpha_R E_0 \tag{61}$$

gdje je $\alpha_R$ modificirana Ramanova polarizabilnost molekule zbog utjecaja površine. Polje $E_R$ može biti dodatno pojačano na isti način kako je pojačano vanjsko polje. Na metalnim česticama se raspršeno elektromagnetsko zračenje Ramanovih frekvencija dodatno pojačava za faktor $g'$. Crtica na faktoru pojačanja označava da faktor pojačanja za polje $E_R$ može biti drugog iznosa u odnosu na faktor pojačanja $E_0$. Prema tome prosječno SERS raspršeno polje bit će dano izrazom:

$$E_{SERS} = g' E_R \sim g g' \alpha_R E_0 \tag{62}$$

Prosječni SERS intenzitet je dan kvadratom polja $E_{SERS}$:

$$I_{SERS} \sim |g g'|^2 |\alpha_R|^2 I_0 \tag{63}$$

Za Ramanove vrpce s niskim frekvencijama vrijedi $g \approx g'$ što znači da je SERS intenzitet pojačan četvrtom potencijom faktora $g$. Faktor pojačanja (EF) se definira kao omjer intenziteta Ramanovog raspršenja u prisutnosti i odsustvu metalne nanočestice:

$$EF = \frac{I_{SERS}}{I_R} = \frac{|g g'|^2 |\alpha_R|^2 I_0}{|\alpha_{R_0}|^2 I_0} = \left|\frac{\alpha_R}{\alpha_{R_0}}\right|^2 |g g'|^2 \tag{64}$$

U prethodnom izrazu član $\left|\frac{\alpha_R}{\alpha_{R_0}}\right|^2$ je odgovoran za tzv. kemijsko pojačanje, a $|g g'|^2$ za elektromagnetsko pojačanje Ramanovog signala.

Veliki EF kod SERS spektroskopije su uglavnom uzrokovani elektromagnetskim doprinosom. Za nanočestice srebra s položajem SPR vrpce na 400 nm faktor pojačanja može biti $g = 30$ što daje $EF = 8 \cdot 10^5$ ako se zanemari kemijsko pojačanje. Najveći zabilježeni $EF$ su reda veličine $10^{11}$ na tzv. vrućim točkama (*eng. Hot spots*) gdje su prisutna jako velika pojačanja električnog polja oko metalnih nanočestica. To su mjesta između dvije ili više metalnih nanočestica razmaknutih nekoliko nanometara. Zbog blizine metalnih nanočestica dolazi do

njihovog međudjelovanja i jakog povećanja polja. Također, mjesta oštrih rubova, bridova i vrhova nanočestica su poznata po velikim pojačanjima Ramanovog signala. Kemijsko pojačanje se odnosi na promjenu Ramanove polarizabilnost slobodne molekule u prisutnosti metalne površine. Kada je molekula adsorbirana na površinu metalne nanočestice može se promijeniti iznos, simetrija i rezonantna svojstava Ramanove polarizabilnosti slobodne molekule. Na to najviše utječu procesi prijenosa naboja kao npr. prijenos naboja iz metala u molekulu, iz molekule u metal, ali i mnogi drugi. Koji će procesi prevladavati ovisi o tipu proučavane molekule. Iz tog razloga kemijsko pojačanje ovisi o tipu molekule, dok elektromagnetsko pojačanje ne ovisi. Dosadašnja istraživanja upućuju da kemijsko pojačanje, iako važno u nekim specifičnim eksperimentima, obično nema veliki doprinos u ukupnom EF.

Kada se izvodi SERS eksperiment obično se proučava mnoštvo molekula, a ne samo jedna molekula kao u teorijskim razmatranjima. Prema tome, za izračun EF potrebno je intenzitete $I_{SERS}$ i $I_R$ normirati na broj molekula. Najčešća definicija je:

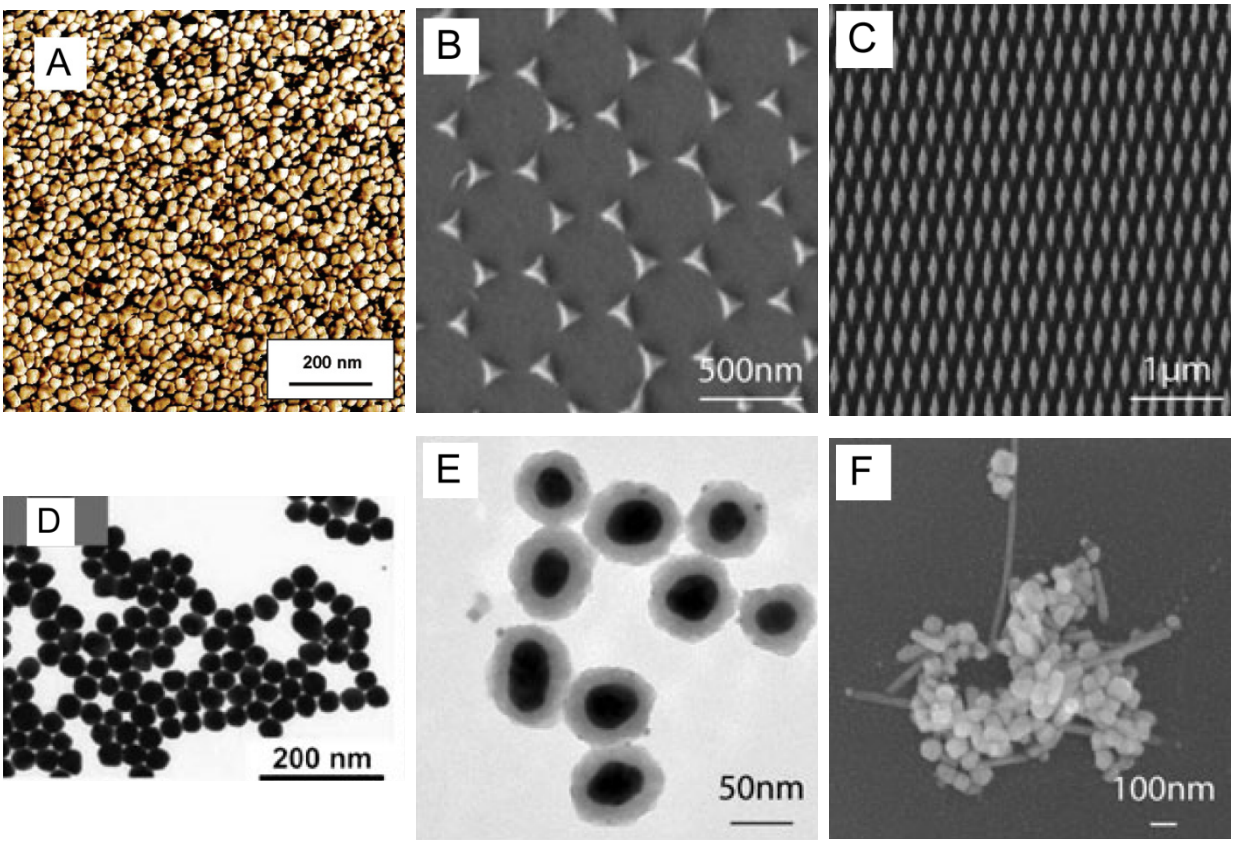
$$EF = \frac{I_{SERS}/N_{pov}}{I_R/N_{vol}} \tag{65}$$

gdje je $I_{SERS}$ površinski pojačani Ramanov signal, $N_{pov}$ broj molekula vezan na površini metalne nanočestice, $I_R$ Ramanov intenzitet, a $N_{vol}$ broj molekula na kojima se odvija Ramanovo raspršenje u nekom volumenu $V$. Broj molekula $N_{vol}$ se može izračunati sa zadovoljavajućom preciznošću, međutim procjena broj molekula na površini metalne čestice je dosta zahtjevna i često netočna. Nesigurnost u poznavanju broja molekula na površini metalnih čestica $N_{pov}$ uzrokuje i nesigurnost u procjeni prosječnog EF.[49] Mjerenje intenziteta Ramanovih spektra $I_R$ također može biti otežano jer neke molekule rezoniraju s Ramanovom pobudom te zbog toga luminisciraju stvarajući pozadinski spektar koji prekriva Ramanov vibracijski signal. Kod pojačanih Ramanovih intenziteta $I_{SERS}$ to nije slučaj jer je luminiscencija molekula suzbijena neradijativnim prijelazima, odnosno brzim prijenosom energije iz pobuđenog elektronskog stanja u površinu metalnih nanočestica.

## 3.3 SERS podloge

Pojačanje Ramanovog signala jako ovisi o tipu SERS podloga.[50] Zadnjih godina veliki broj novih SERS podloga je nastao zahvaljujući razvoju nanoznanosti i nanotehnologije.[51] Neke

od novih metoda izrade SERS podloga su litografija elektronskim snopom, nanosferna litografija, metalni filmovi na nanosferama itd. Karakteristične metalne nanostrukture koje su pokazale SERS efekt se mogu podijeliti u tri grupe: neravne metalne površine, metalni filmovi i metalni koloidi.




Slika 34. a) Metalni film evaporiranih nanočestica srebra.[52] b) Metalni film trokutastih srebrnih nanočestica dobivenih nanosfernom litografijom.[51] c) Metalni film zlatnih nanorombova dobiven litografijom s elektronskim snopom. [51] d) Zlatni sferni koloidi.[53] e) Koloidi zlatne jezgre s ljuskom od silicijevog dioksida. [51] f) Agregati srebrnih koloida.[51]

Neravne metalne površine su podloge na kojima je SERS otkriven i najčešće se proizvode elektrokemijski. Neuređeni metalni filmovi se proizvode metodama depozicije poput CVD, PVD i sl. (Slika 34a), a uređeni metalni filmovi nanosfernom litografijom (Slika 34b) ili npr. litografijom s elektronskim snopom (*eng. Electron beam lithography*) (Slika 34c). Metalne koloidne disperzije se pripremaju redukcijom soli metala s reducensima. Uz standardne zlatne i srebrne koloidne nanočestice (Slika 34d) u zadnje vrijeme često se izrađuju bimetalne nanočestice i tzv. jezgra-ljuska (*eng. Core-shell*) nanočestice (Slika 34e). Također,

koloidi dosta često tvore i agregate (Slika 34f) pomoću kojih se prvi put pokazala mogućnost detekcije jedne molekule[54].

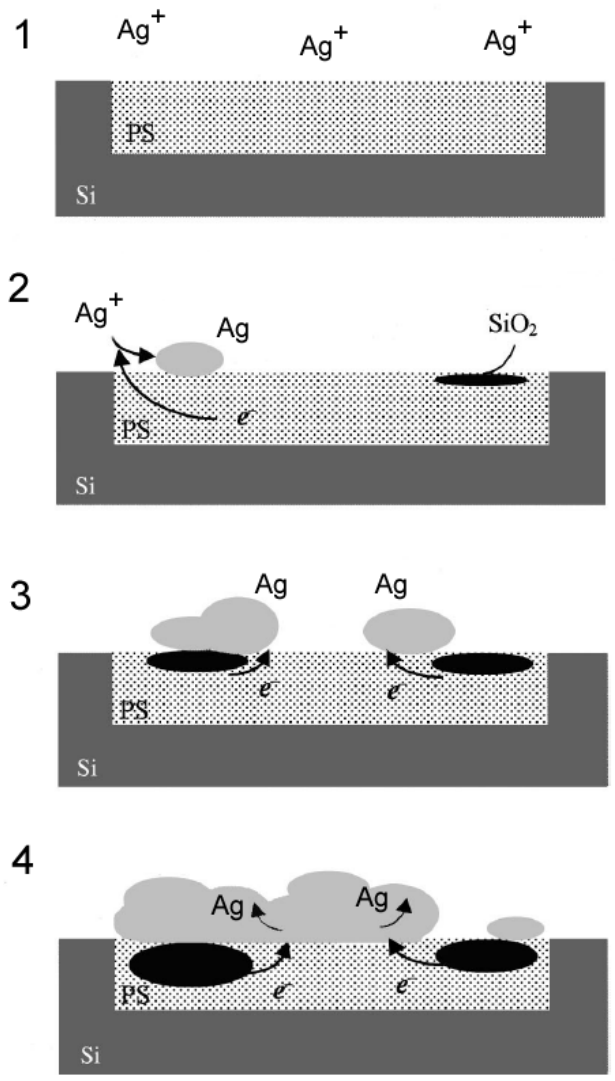
Posljednjih deset godina metalne nanostrukture deponirane na predlošku poroznog silicija (pSi) se pojačano istražuju zbog jeftinog i jednostavnog pristupa izradi SERS podloga.[55-58] Zbog svoje velike specifične površine porozni silicij može poslužiti kao predložak za izradu jako osjetljivih SERS podloga. Za sintezu srebrnih i zlatnih nanočestica na površini pSi se najčešće koristi metoda uranjanja[55, 59], dok su termička dekompozicijska metoda[56], metoda vezanja koloidnih nanočestica[60] i metoda inkjet ispisa[61] korištene u manjem obimu. Metoda uranjanja je jednostavna metoda za sintezu srebrnih nanočestica na površini silicija, a temelji se na uranjanju poroznog silicija u vodenu otopinu $AgNO_3$. Sinteza, odnosno depozicija srebrnih nanočestica odvija se redukcijom srebrnih iona $Ag^+$ pomoću elektrona nastalih oksidacijom poroznog silicija. Oksidacija silicijevih atoma i redukcija srebrnih iona se istovremeno odvija putem vezanih redoks reakcija[62]:

Oksidacija: $Si + 2H_20 \rightarrow SiO_2 + 4H^+ + 4e^-$

Oksidacija: $SiH_x + 2H_20 \rightarrow SiO_2 + (4 + x)H^+ + (4 + x)e^-$

Redukcija: $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$

Depozicija srebra se događa na raznim mjestima po čitavoj površini poroznog silicija (Slika 35). Prema referenci [62] redukcija srebrnih iona se uobičajeno odvija na površinskim defektima kao što su ogrebotine, neravnine itd., što znači da redukcija srebrnih iona jako ovisi o morfologiji poroznog silicija. Stoga, depozicija srebra na poroznom siliciju je puno više izražena u odnosu na kristalni silicij koji ima glatku površinu bez puno površinskih defekata.




Slika 35. Proces nastanka nanostrukturnog srebrnog filma na poroznom siliciju. U prvom koraku srebrni ioni se nalaze slobodni u $AgNO_3$ otopini. Redukcijom srebrnih iona i oksidacijom poroznog silicija nastaje srebro i silicijev oksid. Taj proces se nastavlja te se ubrzo stvara nanostrukturni srebrni film.[62]

Morfologija srebrnih nanočestica koja se dobije metodom uranjanja, a prema tome i pojačanje Ramanovog signala adsorbiranih molekula, ovise o dva faktora. Prvi faktor je morfologija poroznog silicija, odnosno njegova površina, koja je određena tipom silicijeve pločice i uvjetima anodizacije.[19, 63] Drugi faktor su uvjeti deponiranja srebra, među kojima su najvažniji koncentracija soli metala i vrijeme deponiranja.[57, 64]

# Poglavlje 4. Materijali i metode

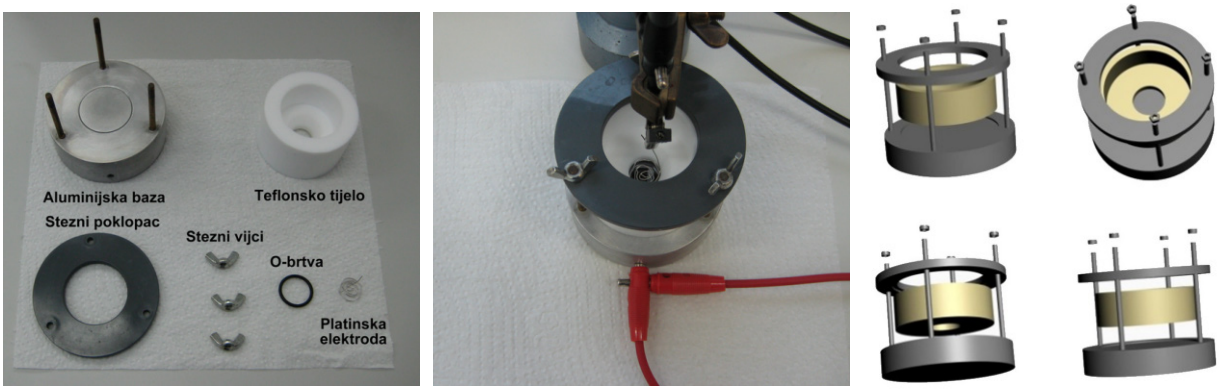
## 4.1 Izrada poroznog silicija

Uzorci poroznog silicija dobiveni su anodizacijom komercijalno dostupnih (*Prime wafers*), silicijevih pločica p-tipa s tri različite otpornosti (Tablica 3). Sva tri tipa silicijevih pločica su dobivene Czochralski metodom (CZ), imaju jednu stranu poliranu, $(100)$ kristalnu orijentaciju, debljinu $(525 \pm 20)\ \mu\mathrm{m}$, promjer $100\ \mathrm{mm}$ i dopirane su borom.

Tablica 3. Otpornost i koncentracija dopanada silicijevih pločica korištenih pri izradi poroznog silicija.

| Otpornost/$\Omega\mathrm{cm}$ | Koncentracija dopanada/$\mathrm{cm}^{-3}$[65] |
|---|---|
| $20 - 30$ | $5 - 7 \cdot 10^{14}$ |
| $0{,}5 - 0{,}75$ | $2 - 3 \cdot 10^{16}$ |
| $0{,}001 - 0{,}002$ | $0{,}6 - 1 \cdot 10^{20}$ |

Silicijeve pločice su se anodizirale u anodizacijskoj ćeliji kućne izrade (Slika 36).




(a) (b) (c)

Slika 36. (a) Dijelovi anodizacijske ćelije. (b) Sastavljena ćelija priključena u strujni krug. (c) Model anodizacijske ćelije.

Glavni dijelovi anodizacijske ćelije su aluminijska baza i teflonsko tijelo. Aluminijska baza služi kao podloga i električni spoj sa silicijevom pločicom. Tijelo anodizacijske ćelije izrađeno je od

teflona koji je otporan na fluorovodičnu (HF) kiselinu. Na dnu teflonskog tijela postoji utor predviđen za O-brtvu, također otpornu na HF kiselinu, koja osigurava da HF kiselina ne iscuri izvan ćelije. Unutarnji promjer O-brtve ($1{,}8\ \mathrm{cm}$) određuje površinu poroznog silicija koja nastaje jetkanjem ($2{,}55\ \mathrm{cm}^2$).

Na aluminijskoj bazi su ugrađene i tri vertikalne šipke na koje se, nakon stavljanja teflonskog tijela, postavi stezni poklopac koji osigurava dobro prianjanje aluminijske baze i teflonskog tijela te malu mogućnost curenja HF kiseline. Platinska elektroda se postavlja okomito u anodizacijsku ćeliju svega nekoliko milimetara od silicijeve pločice te se ulije florovodična kiselina (elektrolit). Aluminijska ćelija je spojena na pozitivan pol, a platinska elektroda na negativan pol izvora struje (Slika 16). Kao izvor električne struje rabio se Keithley 2601B SourceMeter-a (Slika 37a) koji je postavljen u galvanostatski način rada jer se anodizacija poroznog silicija vrši pri konstantnoj struji. Napon i struja u strujnom krugu su se dodatno mjerili pomoću digitalnih multimetara Uni-Trend. Cijeli eksperiment se odvijao u digestoru kućne izrade (Slika 37b) kako bi se odstranile pare jako toksične fluorovodične kiseline.

(a) (b)

Slika 37. (a) Električni izvor Keithley 2601B SourceMeter. (b). Eksperimentalni postav za izradu poroznog silicija uključuje: digestor, anodizacijsku ćeliju, električni izvor, multimetre.

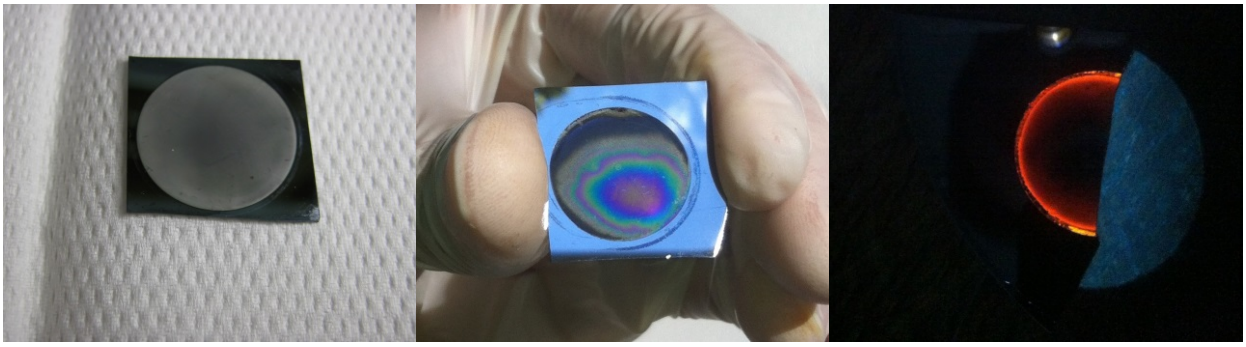
U svim eksperimentima elektrolit je baziran na razrjeđivanju komercijalno dostupne fluorovodične kiseline (*Sigma-Adrich*, $\rho_{HF} = 1{,}14\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{L}}, w_{HF} = 40\ \mathrm{wt.\,\%}, M_{HF} = 20{,}01\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$) s etanolom (*Kemika*, $\rho_{eth} = 0{,}8\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{L}}, w_{eth} = 96\ \mathrm{wt.\,\%}, M_{HF} = 46{,}07\ \mathrm{g/mol}$). Etanol je jeftin surfaktant koji smanjuje površinsku napetost elektrolita i proizvodnju vodikovog plina koji se

proizvodi tijekom jetkanja. Zbog toga dobiveni slojevi poroznog silicija pokazuju veliku površinsku homogenost. Tablica 4 prikazuje izračunate masene udjele i množinske koncentracije etanolne otopine fluorovodične kiseline rabljene pri izradi poroznog silicija.

Tablica 4. Maseni udio $w_{HF}$ i množinska koncentracije $c_{HF}$ fluorovodične kiseline.

| $V_{HF}/\mathrm{mL}$ | $V_{eth}/\mathrm{mL}$ | $w_{HF}/\mathrm{wt.\,\%}$ | $c_{HF}/\mathrm{mol/L}$ |
|---|---|---|---|
| 225 | 75 | 32,4 | 17,09 |
| 150 | 150 | 23,5 | 11,40 |
| 110 | 190 | 18,1 | 8,36 |
| 68 | 232 | 11,8 | 5,17 |
| 10 | 290 | 1,9 | 0,76 |

Da bi se dobili reproducibilni i homogeni slojevi poroznog silicija nužno je da kontakt metal-poluvodič, između aluminija i silicijeve pločice, bude omskog karaktera. To znači da takav kontakt ima linearnu strujno-naponsku krivulju. Kod visoko dopiranih silicijevih pločica otpornosti manje od $0{,}1\ \Omega\mathrm{cm}$ kontakt je omski. Međutim, za otpornosti veće od $0{,}1\ \Omega\mathrm{cm}$ kontakt metal-poluvodič stvara barijeru u elektronskom transportu koja najčešće vodi do nereproducibilnog i nehomogenog sloja poroznog silicija. To je jasno vidljivo prilikom anodizacije kada se mora narinuti veliki napon za postići odgovarajuću struju u strujnom krugu. Slika 38a prikazuje homogeni sloj, a Slika 38b heterogeni sloj poroznog silicija dobiven anodizacijom. Heterogenost sloja se može uočiti po različitoj boji poroznog sloja na različitim mjestima anodizirane površine. To ukazuje na različitu debljinu ali i na različite vrste poroznog sloja. Koncentrične krivulje raznih boja predstavljaju vidljivu interferenciju reflektiranog svjetla na slojevima poroznog silicija debljine od nekoliko stotina nanometara, dok smeđa boja na rubu anodizirane površine sugerira puno deblji sloj. Slika 38c pokazuje narančastu fotoluminiscenciju heterogenog poroznog sloja prisutnu samo na rubovima što ukazuje da svi dijelovi poroznog sloja nemaju istu strukturu.



(a) (b) (c)

Slika 38. Izgled poroznog silicija: (a) homogeni sloj, (b) jako heterogen porozni sloj, c) narančasta fotoluminiscencija heterogenog sloja.

U takvim slučajevima omski kontakt se najčešće postiže nanošenjem nekog metala na kontaktni dio pločice silicija. Za slabo vodljive pločice $(20-30\ \Omega\text{cm}$ i $0{,}5-0{,}75\ \Omega\text{cm})$ korištena je jednostavna i brza metoda mehaničke abrazije pri izradi omskog kontakta. Metoda podrazumijeva da se kontaktna površina pločice silicija lagano izbrusi te se potom premaže s jako tankim slojem galiji-indij eutetika. Korišten je komercijalno dostupan (*Sigma-Adrich*) galij-indij eutetik koji sadržava 75,5% masenog udjela galija i 24,5% indija.

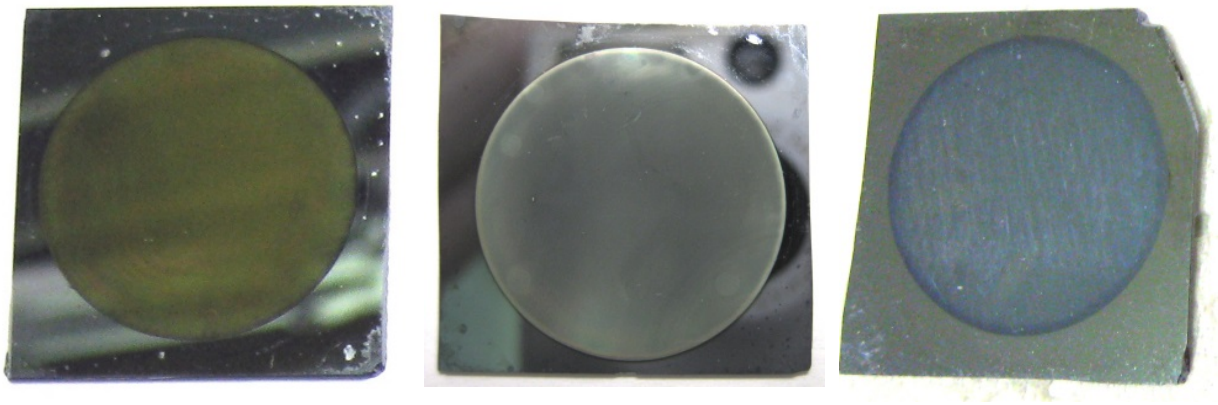
Variranjem koncentracije etanolne otopine fluorovodične kiseline, gustoće struje jetkanja, vremena jetkanja te otpornosti silicijevih pločica dobili su se razni tipovi uzoraka poroznog silicija (Tablica 5).

Tablica 5. Uvjeti jetkanja i tip dobivenog poroznog silicija uzoraka.

| Uzorak | Otpornost/Ωcm | HF/wt% | J/mA/cm$^2$ | t/min | Tip poroznog silicija |
|---|---|---|---|---|---|
| S1 | 0,5-0,75 | 32 | 90 | 10 | Tamno crvena membrana |
| S2 | 0,5-0,75 | 24 | 90 | 30 | Crveno/narančasti prah |
| S3 | 0,5-0,75 | 18 | 35 | 60 | Žuti prah |
| S4 | 0,001-0,002 | 32 | 90 | 10 | Film na podlozi silicija |
| S5 | 0,001-0,002 | 24 | 90 | 30 | Film na podlozi silicija |
| S6 | 0,001-0,002 | 18 | 35 | 60 | Film na podlozi silicija |
| S7 | 0,5-0,75 | 24 | 9 | 10 | Film na podlozi silicija |
| S8 | 20-30 | 12 | 3 | 30 | Film na podlozi silicija |

Svi uzorci su poslije anodizacije isprani dvaput u etanolu te su osušeni na zraku. S obzirom na veliku poroznost uzoraka S1-S3, dobiveni sloj poroznog silicija se u kontaktu sa zrakom

odigao od podloge kristalnog silicija. Uzorak S1 se mogao odvojiti od podloge u obliku membrane, dok su uzorci S2 i S3 imali praškasti oblik. Ti uzorci rabljeni su za istraživanje povezanosti veličine nanokristala poroznog silicija s energijom fotoluminiscencije. Utjecaj otpornosti podloge na strukturna i fotoluminiscentna svojstva poroznog silicija ispitan je s uzorcima S4-S6 koji su proizvedeni od visoko dopiranih pločica silicija pod jednakim uvjetima anodizacije kao i uzorci S1-S3. Kod tih uzoraka nije došlo do odvajanja poroznog sloja. Uzorci S7 i S8 su priređeni kao predlošci za izradu novih SERS podloga. Slika 39 prikazuje neke od dobivenih uzoraka.



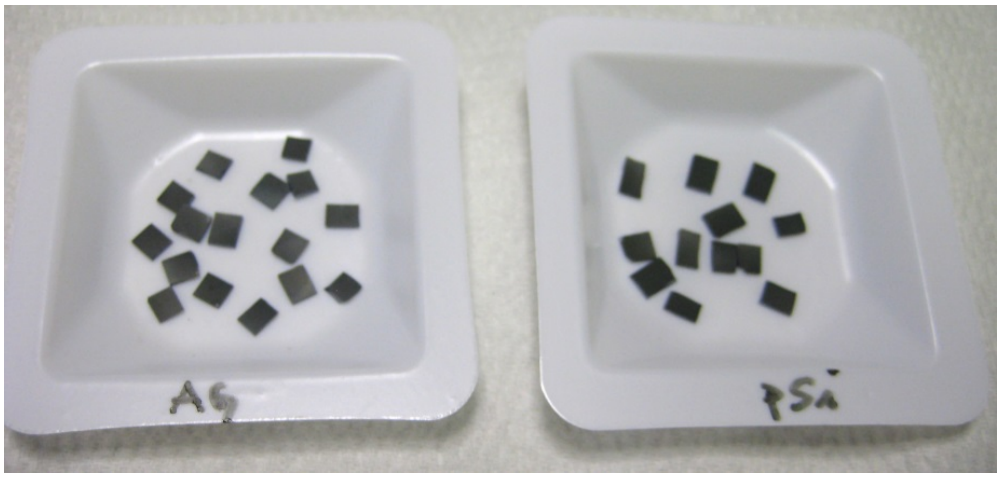
(a) (b) (c)

Slika 39. Fotografije tri tipa poroznog silicija: (a) S7, (b) S8 nakon dodatnog tretmana u 32 wt% HF-u na 60 sekundi i (c) S4. Dobivena površina poroznog sloja je $2{,}55\ \mathrm{cm}^2$, a površina cijele pločice silicija približno $2{,}2\ x\ 2{,}2\ \mathrm{cm}^2$.

## 4.2 Sinteza nanočestica srebra na poroznom siliciju

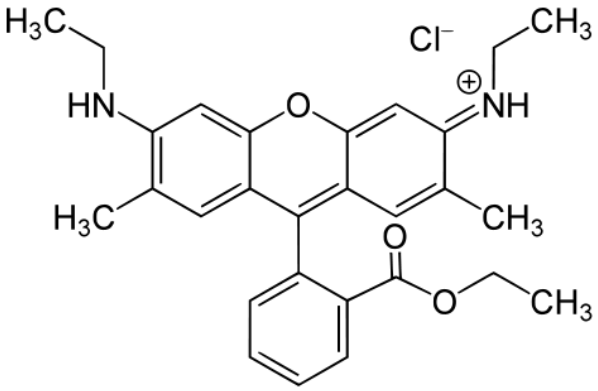
Da bi se sintetizirale nanočestice srebra na površini poroznog silicija korištena je metoda uranjanja poroznog silicija u vodenu otopinu $AgNO_3$ koja se dobila miješanjem komercijalno dostupne srebrne soli $AgNO_3$ (*Sigma-Adrich*, $M = 169{,}87\ \mathrm{g/mol}$) s redestiliranom vodom. Uzorci poroznog silicija S7 i S8 su iskorišteni kao predlošci za sintezu nanočestica srebra na njihovoj površini. Netom nakon jetkanja uzorci su uronjeni u $10^{-2}\ \mathrm{mol/L}$ vodenu otopinu $AgNO_3$. Nakon 6 min na uzorku S7 nastao je tanki homogeni sloj srebra. Za razliku od toga na uzorku S8 sloj je nastao za 3 min. Uzorci su potom isprani u destiliranoj vodi te osušeni u struji dušika. Takvi uzorci predstavljaju SERS podloge koje se temelje na poroznom siliciju.

Nakon sušenja SERS podloge $(2.2\ x\ 2.2\ \mathrm{cm}^2)$ su izrezane, pomoću dijamantnog noža za rezanje stakla, na još manje komadiće veličine oko $3\ x\ 3\ \mathrm{mm}^2$ (Slika 40 - lijevo).



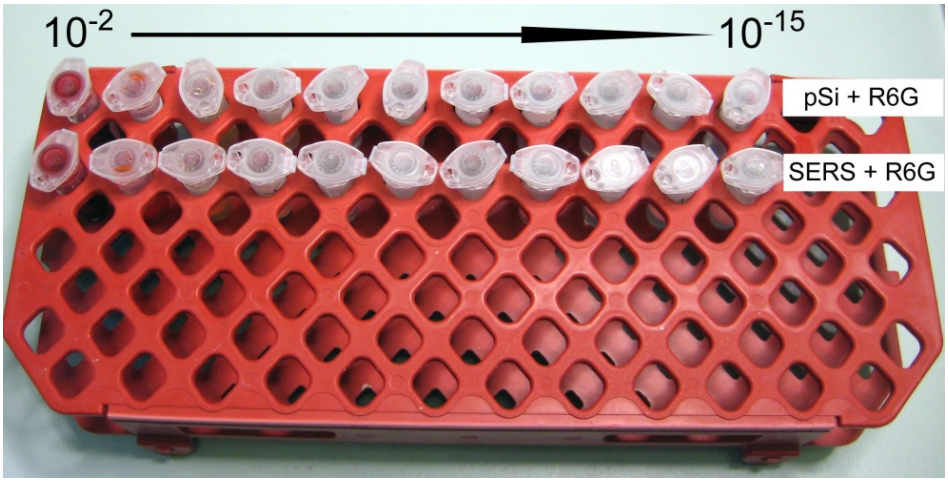

Slika 40. Izrezane SERS podloge (lijevo) i predlošci pSi (desno) za uzorak S8.

Efikasnost SERS podloga se obično testira pomoću dobro okarakteriziranih probnih molekula. Za procjenu Raman aktivnosti SERS podloga i pSi predložaka korištene su molekule rodamina 6G (R6G). Molekula R6G (Slika 41) je izabrana jer ima izvrsnu fotostabilnost i visoku efikasnost fotoluminiscencije.



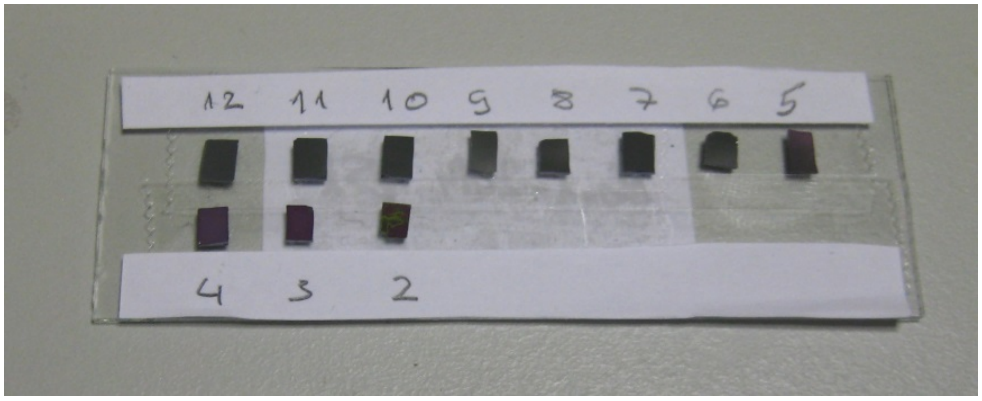

Slika 41. Kemijska struktura molekule rodamina 6G.[66]

SERS podloge i pSi predlošci su uronjeni na 2 sata u 1 mL otopine molekula R6G s koncentracijama u rasponu od $10^{-2}$ do $10^{-15}\ \mathrm{mol/L}$ s korakom $10^{-1}\mathrm{mol/L}$ koje su dobivene miješanjem komercijalno dostupnog praha molekula R6G (*Sigma-Adrich*, $M = 479{,}01\ \mathrm{g/mol}$) s redestiliranom vodom (Slika 42).




Slika 42. Epruvete s vodenim otopinama R6G od $10^{-2}$ do $10^{-15}$ mol/L u koje su uronjeni predlošci pSi i SERS podloge.

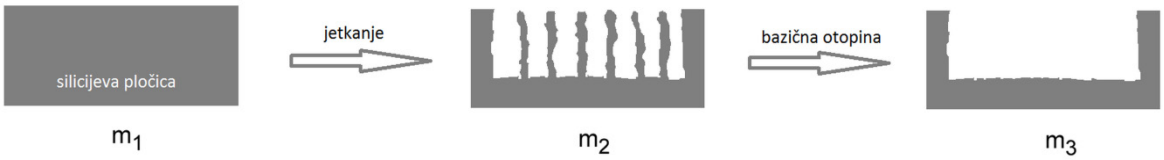
Nakon 2 sata uzorci su osušeni u struji dušika te fiksirani na predmetno stakalce (Slika 43). Važno je napomenuti da se uzorci iz epruveta vade počevši od najniže koncentracije prema većoj jer u suprotnom vjerojatnost zagađivanja manje koncentriranih otopina je velika.




Slika 43. Predmetno stakalce s uzorcima spremnim za snimanje na Ramanovom spektrometru.

## 4.3 Gravimetrijska metoda mjerenja poroznosti

Gravimetrijska metoda je najčešće korištena metoda za mjerenje poroznosti poroznog silicija. Metoda se temelji na mjerenju mase silicijeve pločice prije jetkanja, nakon jetkanja te nakon otapanja poroznog sloja u bazičnom otapalu (Slika 44).




Slika 44. Shematski prikaz gravimetrijske procedure s prikazom silicijevih pločica u presjeku. Oznake $m_1$, $m_2$ i $m_3$ prikazuju mase svakog pojedinog uzorka.

Kristalni silicij se također otapa u bazičnim otapalima međutim puno sporije zbog znatno manje površine. Otapanje silicija u bazičnom mediju slijedi kemijsku reakciju:

$$\mathrm{Si} + 2\mathrm{OH}^- + 2\mathrm{H_2O} \rightarrow [\mathrm{SiO_2(OH)_2}]^{2-} + 2\mathrm{H_2} \tag{66}$$

gdje je $[\mathrm{SiO_2(OH)_2}]^{2-}$ dvostruko protonirana forma silicijeve kiseline koja predstavlja jednu od mnogih formi silicijeva oksida otopljenog u vodi.

Poroznost se definira izrazom:

$$\mathrm{P} = \frac{V_{pore}}{V_{ukupni}} \tag{67}$$

uz pretpostavku da je volumen pora $\mathrm{V}_{pore}$ jednak volumenu otklonjenog silicija tijekom elektrokemijskog jetkanja. Taj volumen se može odrediti mjerenjem masa kristalne pločice prije jetkanja $m_1$ i poslije jetkanja $m_2$:

$$\mathrm{V}_{pore} = \frac{m_1 - m_2}{\rho_{\mathrm{Si}}}, \tag{68}$$

gdje je $\rho_{\mathrm{Si}} = 2{,}33\ \mathrm{g/cm^3}$ gustoća kristalnog silicija. Ukupni volumen poroznog sloja $V_{ukupni}$ se određuje iz mase silicijeve pločice prije jetkanja $m_1$ i mase silicijeve pločice $m_3$ nakon što je odstranjen cijeli porozni sloj pomoću bazičnog otapala:

$$\mathrm{V}_{ukupni} = \frac{m_1 - m_3}{\rho_{\mathrm{Si}}}, \tag{69}$$

Uporabom izraza (67), (68) i (69) dobivamo:

$$\mathrm{P} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}, \tag{70}$$

Rastvaranje sloja poroznog silicija u bazičnoj otopini kao npr. KOH traje relativno kratko, najčešće nekoliko minuta tako da se informacija o poroznosti ovom metodom može dobiti u kratkom vremenu. Tijekom otapanja iz bazične otopine izlaze mjehurići sastavljeni od plinovitog vodika čiji prestanak stvaranja označava kraj otapanja poroznog sloja. Metoda je primjenjiva samo za mikroporozni i mezoporozni silicij jer kod većih, mikronskih pora otapanje poroznog sloja traje znatno duže.

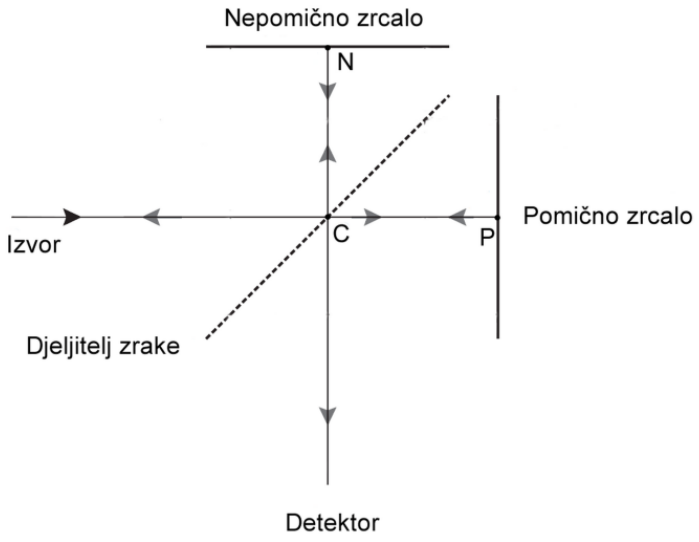
## 4.4 Infracrvena i Ramanova spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Kemijska svojstva površine poroznog silicija istraživana su infracrvenom spektroskopijom, a optička/strukturna svojstva Ramanovom spektroskopijom. To su komplementarne metode vibracijske spektroskopije i predstavljaju dva modula u PerkinElmer GX spektrometru (Slika 45). Središnji dio spektrometra se temelji na Michelsonovom interferometru (MI) kojeg koriste i Ramanov i infracrveni modul pa zato pripada grupi spektrometra s Fourierovom transformacijom (FT-Raman i FT-IR). Optika MI je prilagođena za rad u infracrvenom dijelu spektra pa je kod FT-Ramana izvor svjetlosti 1064nm laserski snop, a kod FT-IR modula izvor je crno tijelo koje pokriva infracrveno područje.

Slika 45. PerkinElmer GX spektrometar Zavoda za fiziku i biofiziku, Medicinskog fakulteta u Zagrebu.

Michelsonov interferometar je uređaj koji dijeli infracrvenu zraku elektromagnetskog zračenja iz izvora na dva dijela i nakon što su zrake prešle različit put ponovno ih skupi. Pod tim uvjetima događa se interferencija dvije zrake. Slika 46 prikazuje najjednostavniji

Michelsonov interferometar koji se sastoji od dva međusobno okomita zrcala, od kojih je jedno pomično, a drugo nepomično. Djelitelj snopa svjetlost iz izvora djelomično reflektira u nepomično zrcalo, a djelomično transmitira do pomičnog zrcala. Kada se zrake vrate u djelitelj snopa one interferiraju i ponovo se djelomično reflektiraju i djelomično transmitiraju. Promjena intenziteta skupljene zrake koja pada na detektor daje spektralnu informaciju spektrometra s Fourierovom transformacijom.




Slika 46. Shema Michelsonovog interferometra s izvorom i detektorom.

Da bi se procesi koji se događaju na Michelsonovom interferometru bolje razumjeli razmotrit će se idealna situacija u kojoj je izvor monokromatski ($\lambda_0$), djelitelj snopa ne apsorbira svjetlost, a refleksija i transmisija su točno po 50%. Optička razlika putova $\delta$ između dvije zrake je dana izrazom $2(CP - CN)$ (Slika 46). Ako su nepomično i pomično zrcalo udaljeni jednako od djelitelja snopa onda je $\delta = 0$, što znači da su zrake u fazi i interferiraju konstruktivno. Uvjet konstruktivne interferencije je $\delta = m\lambda_0$, za $m = 0, 1, 2, \ldots$ Ako je optička razlika putova $\delta = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda_0$, za $m = 0, 1, 2, \ldots$ onda su zrake u protufazi i interferencija je destruktivna. Ako se zrcalo giba konstantnom brzinom, signal na detektoru će se mijenjati prema funkciji sinus, s maksimumom kada je optička razlika putova višekratnik valne duljine izvora $\lambda_0$. Intenzitet zrake na detektoru mjeren u ovisnosti o optičkoj razlici putova je:

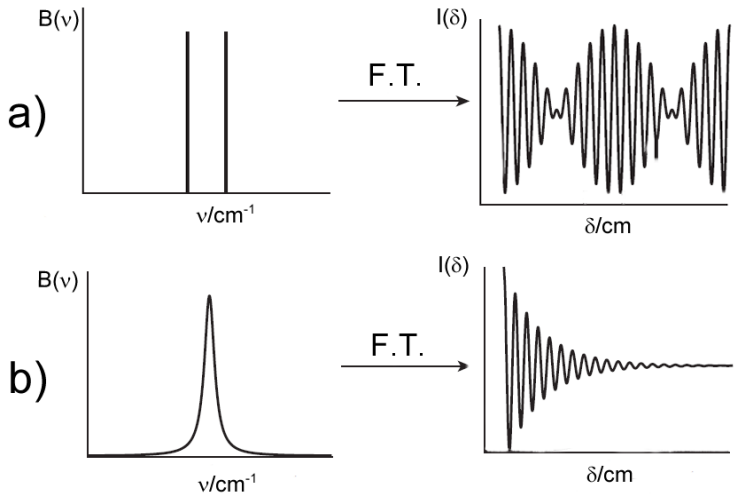
$$I'(\delta) = 0.5\, I(\tilde{v}_0) + 0.5\, I(\tilde{v}_0)\, cos\, 2\pi\, \tilde{v}_0\, \delta \tag{71}$$

gdje je $\tilde{v}_0$ valni broj, a $I(\tilde{v}_0)$ je intenzitet izvora na detektoru. Prvi član u prethodnom izrazu je konstantan, a drugi je moduliran i zove se interferogram $I(\delta)$**.** Kod realnog interferometra intenzitet izvora $I(\tilde{v}_0)$ na detektoru je obično umanjen zbog nesavršenosti djelitelja snopa, detektora i pojačala pa je opisan s:

$$I(\delta) = B(\tilde{v}_0)\, cos\, 2\pi\, \tilde{v}_0\, \delta \tag{72}$$

gdje je $B(\tilde{v}_0)$ intenzitet izvora na detektoru izmijenjen zbog utjecaja osobina spektrometra. Matematički gledano $I(\delta)$ je Fourierova transformacija od $B(\tilde{v}_0)$ pa se infracrveni spektar/intenzitet izvora $B(\tilde{v}_0)$ računa iz inteferograma $I(\delta)$ pomoću inverzne Fourierove transformacije i zato se tehnika zove spektroskopija s Fourierovom transformacijom.

Ako izvor zraka nije monokromatski rezultantni interferogram može biti složen. Slika 47 prikazuje neke primjere spektara s pripadajućim interferogramima.




Slika 47. a) Spektar od dvije spektralne linije s različitim valnim brojevima i pripadajući interferogram. Rezultanti interferogram je zbroj inteferograma pojedine linije i ima oblik udara. b) Spektralna vrpca u obliku Lorentzove funkcije i pripadajući interferogram.

Interferogram polikromatskog izvora se može napisati pomoću integrala:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{v})\, cos\, 2\pi\, \tilde{v}\, \delta\, d\tilde{v} \tag{73}$$

a spektar izvora na detektoru $B(\tilde{v})$ se onda može pisati kao:

$$B(\tilde{v}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta)\, cos\, 2\pi\, \tilde{v}\, \delta\, d\delta \; = 2 \int_{0}^{\infty} I(\delta)\, cos\, 2\pi\, \tilde{v}\, \delta\, d\delta \tag{74}$$

Izraz (74) pokazuje da se pomoću Michelsonovog interferometra može snimiti spektar frekvencija $\tilde{v}$ od $0$ do $\infty$ $\mathrm{cm}^{-1}$ s beskonačno velikom rezolucijom. Da bi se to postiglo pomično zrcalo se treba pomicati prema beskonačnim udaljenostima kako bi se dobila optička razlika putova $\delta$ od $0$ do $\infty$ $\mathrm{cm}$. S obzirom da je optička razlika putova ograničena dimenzijama instrumenta, i rezolucija interferometra jest konačna. Tablica 6 prikazuje neke glavne osobine PerkinElmer GX spektrometra sa Zavoda za fiziku i biofiziku Medicinskog fakulteta u Zagrebu.

Tablica 6. Karakteristike PerkinElmer GX spektrometra Medicinskog fakulteta u Zagrebu.

| | FT-IR | FT-Raman |
|---|---|---|
| Izvor | Nichrome zavojnica | Nd:YAG @1064nm, 1-1000 mW |
| Detektor | DTGS ili MTC | InGaAs |
| Spektralno područje | $30 - 12000\ \mathrm{cm}^{-1}$ | $200 - 3500\ \mathrm{cm}^{-1}$ |
| Rezolucija | $0{,}2 - 64\ \mathrm{cm}^{-1}$ | $0{,}2 - 64\ \mathrm{cm}^{-1}$ |

## 4.5 Mikro-Ramanova spektroskopija

Disperzivnom mikro-Ramanovom spektroskopijom na Horiba Jobin-Yvon T64000 spektrometru proučavana je fotoluminiscencija uzoraka poroznog silicija te aktivnost SERS podloga koje se temelje na poroznom siliciju. Za razliku od PerkinElmer GX FT-Ramana koji snima cijeli spektar odjedanput kod disperznih spektrometara svaka valna duljina se snima odvojeno. Laserski snop koji se dovodi do uzorka kod mikro-Ramana je fokusiran mikroskopom. Raspršeno svjetlo se sakupi mikroskopom i pomoću optike dovede do detektora. Na putu do detektora se nalazi holografski filter koji se rabi za zaustavljanje elastičnog Rayleighovog raspršenja te difrakcijska rešetka (monokromator) koja spektralno razlaže svjetlost prije nego što dođe u detektor. Mikroskop kod Ramanovih spektrometara obično ima veliku numeričku aparaturu (NA) da bi se efikasno sakupila neelastično raspršena svjetlost. Holografski filter je „notch“ filter koji ne propušta svjetlost u uskom području frekvencija oko frekvencije laserske svjetlosti. U tom slučaju se može snimiti Stokes i anti-Stokes Ramanovo raspršenje. Današnji disperzivni mikro-Raman spektrometri kao Horiba

Jobin-Yvon T64000 imaju tri monokromatora i mogu snimati jako niske valne brojeve $< 5\ \mathrm{cm}^{-1}$. Detektori su najčešće CCD (*eng. Charge Coupled Device*) uređaji koji za razliku od fotomultiplikatora mogu snimiti veće spektralno područje odjednom pa se na taj način znatno smanjuje vrijeme snimanja.

Slika 48. Ramanov spektrometar Horiba Jobin-Yvon T64000, Institut Ruđer Bošković, Zavod za fiziku materijala, Laboratorij za molekulsku fiziku.

Snimanje Ramanovih spektara s laserskom pobudom valne duljine 514,5 nm kod nekih, najčešće obojenih, uzoraka može inducirati fotoluminiscenciju. U tom slučaju luminiscentna vrpca obično potpuno prekrije vibracijski spektar jer je njen intenzitet i do $10^4$ puta veći od intenziteta Ramanovih vibracija. Taj nedostatak može biti i prednost u slučaju ako se želi snimiti luminiscencija uzorka kao što je slučaj za luminiscentne uzorke nanostrukturnog poroznog silicija.

Tablica 7. pokazuje glavne karakteristike Horiba Jobin-Yvon T64000 instrumenta Zavoda za fiziku materijala, Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu.

Tablica 7. Karakteristike Horiba Jobin-Yvon T64000 spektrometra Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu.

| | |
|---|---|
| Izvor | Argonski plinski laser @ 514,5 nm |
| Snaga izvora | nekoliko W |
| Detektor | CCD |
| Spektralno područje | $< 5 - 7000\ \mathrm{cm}^{-1}$ |
| Rezolucija | $0{,}6\ \mathrm{cm}^{-1}$ |

## 4.6 UV/VIS/NIR spektroskopija

UV/VIS/NIR refleksijskom spektroskopijom istraživana su optička svojstva srebrnih nanočestica sintetiziranih na predlošcima poroznog silicija. Za snimanje UV/VIS/NIR spektara rabio se Shimadzu spektrometar model UV-3600 (Slika 49) koji je disperzivnog tipa s monokromatorom kao i Horiba Jobin-Yvon T64000. Spektrometar je opremljen s 3 detektora: fotomultiplikator (*eng. Photomultiplier tube* - PMT) za ultraljubičasto i vidljivo područje, a InGaAS i PbS detektorima za infracrveno područje. Za neprozirne uzorke predviđeno je snimanje u reflektirajućoj sferi s upadnim kutom od 7°.

Slika 49. Shimadzu UV/VIS/NIR spektrometar model UV-3600, Institut Ruđer Bošković, Zavod za kemiju materijala.

Tablica 8 pokazuje glavne karakteristike Shimadzu spektrometra Zavoda za kemiju materijala, Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu.

| Tablica 8. Karakteristike Shimadzu spektrometra model UV-3600 Instituta Ruđer Bošković. | |
|---|---|
| Izvor | Halogena i deuterijska lampa |
| Detektor | PMT, InGaAs i PbS |
| Spektralno područje | $185 - 3300$ nm |
| Rezolucija | 0,1 nm |

## 4.7 Pretražna elektronska mikroskopija i EDS spektroskopija

Morfologija uzoraka poroznog silicija te srebrnih nanostrukturnih filmova je istraživana pomoću pretražne elektronske mikroskopije. Pretražna elektronska mikroskopija s emisijom elektrona pomoću polja (*eng. Field emission scanning electron microscopy* - FE-SEM) je tehnika koja omogućava oslikavanje morfologije površine gotovo bilo kojeg materijala. FE-SEM Jeol JSM-7000F mikroskop (Slika 50) izrađuje slike površine nekog materijala tako da ju skenira s fokusiranim snopom elektrona. Elektroni ubrzani naponom do $30\ \mathrm{keV}$ međudjeluju s atomima na površini uzorka stvarajući razne signale koji sadržavaju informacije o morfologiji površine. Kada elektroni udare o uzorak oni se raspršuju unazad tipično pod velikim kutovima. Takvi elektroni se zovu unatrag raspršeni**.** Drugi tip elektrona koji se detektiraju su sekundarni elektroni**.** Takvi elektroni su izbijeni iz atoma uzorka tipično pod malim kutovima i s mnogo manjim energijama nego upadni elektroni. U tom slučaju upadni elektron daje dio svoje kinetičke energije elektronu uzorka koji ako dobije dovoljno energije napušta atom i postaje sekundarni elektron. Sekundarni elektroni se koriste za dobivanje topografskog kontrasta slike koji zapravo odgovara varijacijama signala zbog morfologije površine. Da bi se dobio kompozicijski kontrast koriste se unatrag raspršeni elektroni koji odgovaraju varijacijama signala zbog promjene kemijskog sastava uzorka. Glavna komponenta detektora je scintilator koji pretvara kinetičku energiju elektrona u fotone koji ulaze u fotomultiplikator gdje se njihov broj povećava i do $10^6$ puta.

Slika 50. Skenirajući elektronski mikroskop Jeol JSM-7000F, Institut Ruđer Bošković, Zavod za kemiju materijala.

Pretražni elektronski mikroskop Jeol JSM-7000F je također opremljen i energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (*eng. Energy-dispersive X-ray spectroscopy* - EDS). Elektroni visoke energije proizvedeni u pretražnom elektronskom mikroskopu međudjeluju s elektronima unutrašnjih ljusaka atoma izbacujući ih iz originalnog položaja. Atom se u tom trenutku nalazi u pobuđenom stanju i spontano se vraća u osnovno stanje tako da popunjava to prazno elektronsko stanje s elektronima iz vanjskih ljuski. Vraćanje atoma u osnovno stanje proizvodi karakteristične rendgenske fotone čija energija ovisi o elektronskoj konfiguraciji atoma. Na taj način se može odrediti vrsta i broj prisutnih atoma.

Tablica 9 pokazuje glavne osobine Jeol JSM-7000F mikroskopa sa Zavoda za kemiju materijala, Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu

| Tablica 9. Karakteristike Jeol JSM-7000F pretražnog elektronskog mikroskopa Instituta Ruđer Bošković. | |
|---|---|
| Izvor | Schottkyev elektronski top s emisijom elektrona pomoću polja |
| Detektor | Sekundarni elektroni (Scintilacijsko - fotomultiplikatorski sistem) |
| Povećanje | do $500\,000$ puta |
| Rezolucija | $1{,}2$ nm@$15$ kV |

## 4.8 Uvjeti karakterizacije uzorka

Ramanova mjerenja uzoraka S1-S6 su napravljena u geometriji povratnog raspršenja koristeći 1064 nm laser na PerkinElmer GX FT-Raman spektrometrom. Spektri su snimani rezolucijom od $4\ \mathrm{cm}^{-1}$ usrednjavajući 100 skenova. Snaga lasera je bila 700 mW, a veličina točke lasera na uzorku oko $1\ \mathrm{mm}$ u promjeru. U cilju provjere utjecaja zagrijavanja uslijed laserske pobude Ramanovi spektri su snimljeni koristeći snage lasera u intervalu od $100$ to $700\ \mathrm{mW}$. S obzirom da snimljeni spektri nisu pokazali pomake $O(\Gamma)$ fononske vrpce, a izgled uzoraka je ostao vizualno nepromijenjen zaključeno je da su učinci zagrijavanja neznatni.

Infracrveni spektri uzoraka S1-S3 su snimljeni s PerkinElmer GX FT-IR spektrometrom usrednjavajući 10 skenova s rezolucijom $4\ \mathrm{cm}^{-1}$ u transmijskom načinu snimanja. Uzorci su pripremljeni za snimanje u obliku $100\ \mathrm{mg}$ pastila napravljenih pomoću 15 tonske preše koristeći KBr prah kao nosač.

Mikro-Raman spektri molekula R6G na SERS podlogama S7 i S8 su dobiveni koristeći Horiba Jobin Yvon T64000 Ramanov spektrometar u geometriji povratnog raspršenja. Uzorci su postavljeni pod mikroskop opremljen s objektivom povećanja $x50$, aperture $0{,}5$ i osvijetljeni s $514{,}5\ \mathrm{nm}$ $Ar^+$ laserskom pobudom. Promjer laserske zrake na uzorcima je bio $\sim 0{,}8\ \mu m$, što daje površinu raspršenja od $\sim 0{,}5\ \mu m^2$. Vremena snimanja uzoraka su podešena u intervalu od 1 do 5 s ovisno o uzorku s intenzitetima lasera $10^{-8} - 10^{-6}\ W/\mu m^2$.

Fotoluminiscentni spektri uzoraka S1-S3 su dobiveni pomoću Horiba Jobin Yvon T64000 Ramanovog spektrometra. Uzorci su postavljeni ispod mikroskopa s objektivom povećanja $x50$ i numeričke aperture 0,5. Uzorci su osvijetljeni defokusiranim laserskim snopom da bi se izbjeglo zagrijavanje uzoraka. Laserski snop je bio promjera $1\ \mu\mathrm{m}$, valne duljine $532\ \mathrm{nm}$ te snage manje od $2\ \mathrm{mW}$.

Fotografije vidljive fotoluminiscencije uzoraka poroznog silicija S1-S3 su snimljene digitalnom kamerom s optički dugovalno-propusnim filterom iznad 455 nm, a uzorci su osvijetljeni difuznom plavom svjetlošću valne duljine od 405 nm.

UV/VIS/NIR spektri SERS podloga S7 i S8 su snimljeni u totalnom reflektirajućem modu s integriranom sferom upadnog kuta od 7 stupnjeva, rezolucije 1 nm te spektralnom području od 220 do 2600 nm.

Morfologija uzoraka S1-S4 te S7 i S8 je dobivena koristeći Jeol JSM-7000F pretražni elektronski mikroskop s emisijom elektrona pomoću polja (FE-SEM) s $5 - 15\ \mathrm{kV}$ ubrzavajućim naponima i $10\ \mathrm{mm}$ radne udaljenosti pri povećanjima do 150 000 puta.

# Poglavlje 5. Rezultati i diskusija

## 5.1 Nanostrukturni visoko luminiscentni porozni silicij

Uzorci visoko luminiscentnog poroznog silicija S1-S3 su dobiveni anodizacijom slabo dopiranih 0,5-0,75 Ωcm silicijevih pločica. Variranjem parametara anodizacije (gustoće struje, vremena jetkanja i koncentracije HF kiseline) dobili su se uzorci različitih poroznosti i intenzivne fotoluminiscencije vidljive golim okom. Zbog velike poroznosti dobiveni uzorci su se mogli odvojiti od podloge kristalnog silicija u obliku praška ili membrane (Tablica 10).

Tablica 10. Uvjeti jetkanja i tip dobivenog poroznog silicija.

| Uzorak | HF/wt% | J/mA/cm$^2$ | t/min | Tip poroznog silicija |
|---|---|---|---|---|
| S1 | 32 | 90 | 10 | Tamno crvena membrana |
| S2 | 24 | 90 | 30 | Crveno/narančasti prah |
| S3 | 18 | 35 | 60 | Žuti prah |

Poroznost uzoraka određena je gravimetrijskom metodom prema izrazu (70), mjereći mase uzoraka: $m_1$ i $m_2$ prije i poslije jetkanja, i $m_3$ nakon rastvaranja poroznog sloja s 1M etanolnom otopinom KOH (Tablica 11).

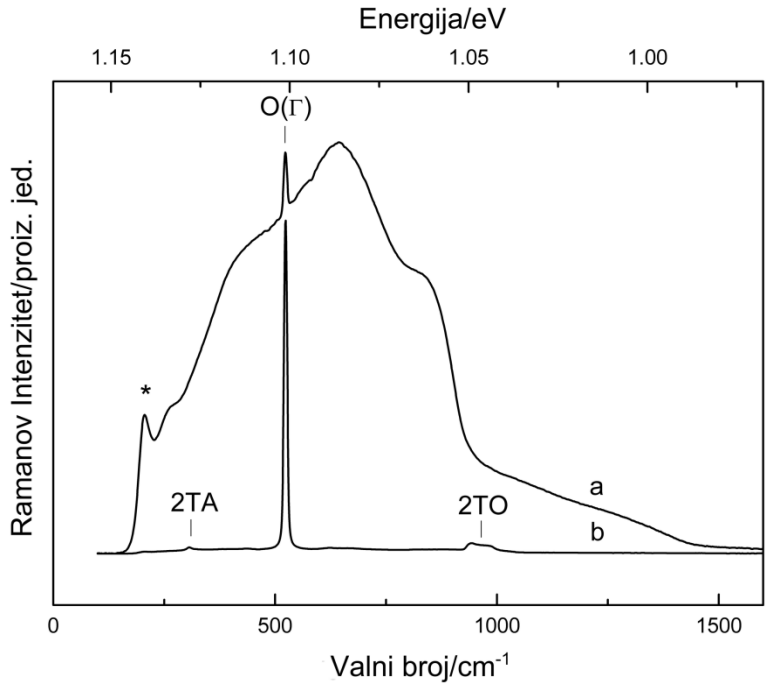
Tablica 11. Poroznost uzorka s pripadajućim masama određenim gravimetrijskom metodom.

| Uzorak | $m_1$/g | $m_2$/g | $m_3$/g | Poroznost/% |
|---|---|---|---|---|
| S1 | 0,5582 | 0,5392 | 0,5312 | 70 |
| S2 | 0,5506 | 0,4923 | 0,4869 | 91 |
| S3 | 0,5211 | 0,4732 | 0,4712 | 96 |

Ramanova spektroskopija je metoda osjetljiva na atomska uređenja i vibracije što ju čini jako pogodnom za analizu kratko dosežnih struktura i nanostrukturnih materijala.[3, 33, 67] U strukturnoj karakterizaciji predstavlja komplementarnu metodu transmisijskoj (TEM) ili pretraženoj (SEM) elektronskoj mikroskopiji. Za karakterizaciju nanostrukturnog silicija i poroznog silicija se uglavnom rabi Ramanova spektroskopija s pobudom u vidljivom dijelu

spektra.[68, 69] U ovom radu rabila se pobuda valne duljine 1064 nm koja ima dvije važne prednosti u odnosu na pobudu u vidljivom području. Prvo, vidljiva fotoluminiscencija poroznog sloja ne može biti inducirana jer je energija fotona uzbude manja od energije procjepa poroznog silicija. Stoga, fotoluminiscentna vrpca ne smeta analizi $O(\Gamma)$ fononske vrpce. Drugo, zbog puno manjeg apsorpcijskog koeficijenta silicija u infracrvenom području efekti zagrijavanja su puno manje izraženi. To je iznimno važno s obzirom da zagrijavanje uzoraka obično ima za rezultat pomicanje $O(\Gamma)$ vrpce ili čak kemijsku degradaciju što može navesti na pogrešne zaključke posebno kada se promatraju osjetljive silicijeve nanostrukture.[3] Prema saznanjima iz literature ovo je prvi put da se 1064 nm pobuda koristi u karakterizaciji učinaka fononskog zatočenja u nanostrukturama poroznog silicija.

Prisutnost nanostruktura u poroznom siliciju, zbog smanjene dimenzionalnosti, uzrokuje zatočenje fonona što za posljedicu ima pomak i širenje $O(\Gamma)$ vrpce u odnosu na $O(\Gamma)$ vrpcu kristalnog silicija. Stoga je važno dobro definirati poziciju $O(\Gamma)$ vrpce kristalnog silicija. Energija procjepa kristalnog silicija iznosi $1{,}11\ \mathrm{eV}$ pa se snimanjem Ramanovog spektra s laserom valne duljine 1064 nm $(1{,}17\ \mathrm{eV})$ induciraju procesi međuvrpčane fotoluminiscencije. Posljedica toga je široki spektar fotoluminiscencije[70, 71] s maksimumom intenziteta na $1{,}09\ \mathrm{eV}$ (Slika 51 - spektar *a*).

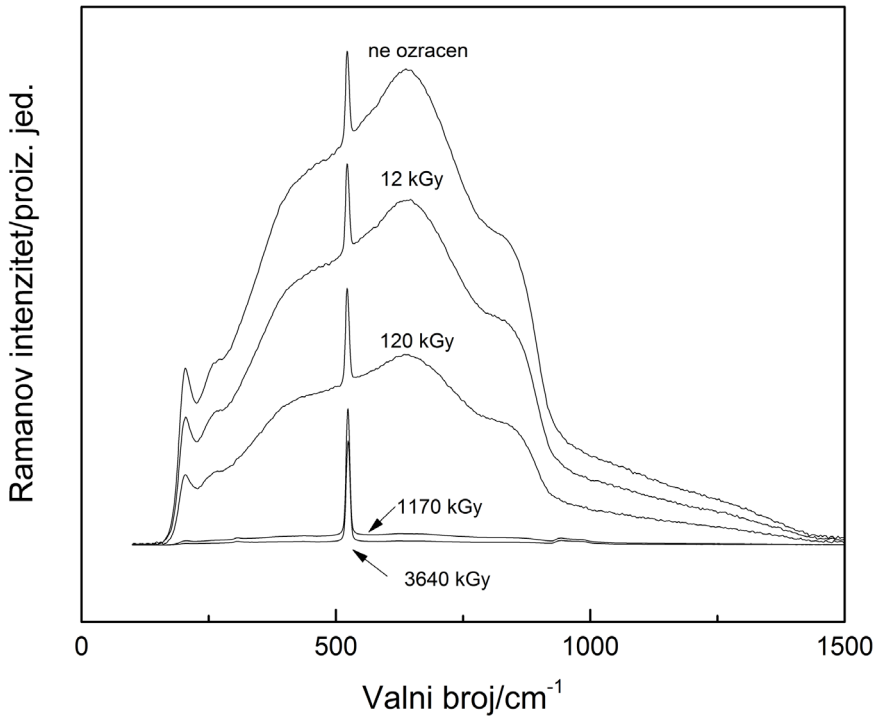



Slika 51. (a) Ramanov spektar pločice kristalnog silicija s maksimumom fotoluminiscencije na $1{,}09\ \mathrm{eV}$. (b) Ramanov spektar mljevene pločice kristalnog silicija. Vrpca označena sa zvjezdicom je instrumentalna greška.

Ta široka vrpca luminiscencije skoro potpuno zasjenjuje fononsku $O(\Gamma)$ vrpcu kristalnog silicija koja ima vrlo mali intenzitet s maksimumom intenziteta na $1{,}10\ \mathrm{eV}$. Stoga, takav spektar nije pogodan kao referentni spektar za praćenje promjena oblika i pozicije fononske $O(\Gamma)$ vrpce nanostrukturnog poroznog silicija.

U cilju uklanjanja fotoluminiscencije kristalnog silicija u Ramanovim spektrima, pločice kristalnog silicija su mehanički samljevene. Snimljeni Ramanov spektar (Slika 51 - spektar *b*) pokazuje karakterističnu jednofononsku $O(\Gamma)$ vrpcu na $523{,}6\ \mathrm{cm^{-1}}$ te dvofononske vrpce $2\mathrm{TA}$ i $2\mathrm{TO}$ na $305\ \mathrm{cm^{-1}}$ i $942\ \mathrm{cm^{-1}}$.[72] Zbog kalibracije instrumenta pozicija $O(\Gamma)$ vrpce kristalnog silicija na $523{,}6\ \mathrm{cm^{-1}}$ je pomaknuta u odnosu na poziciju $520{,}6\ \mathrm{cm^{-1}}$ koja se standardno spominje u literaturi. Mehaničko mljevenje silicija stvara puno površinskih defekata (visećih veza) na površini silicija koji su poznati kao efikasni neradijativni rekombinacijskih centri što u potpunosti smanjuje intenzitet međuvrpčane fotoluminiscencije.

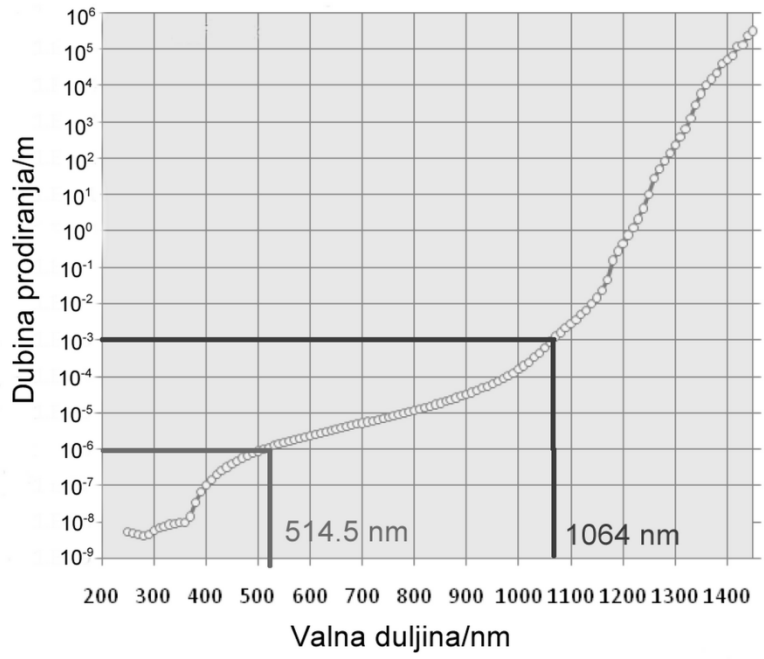
Jednako efikasno uklanjanje fotoluminiscencije je postignuto izlaganjem uzoraka gama zračenju izvora $^{60}\mathrm{Co}$ u različitim vremenima. Slika 52 pokazuje kako se povećanjem apsorpcijske doze zračenja intenzitet fotoluminiscencije smanjuje.




Slika 52. Smanjenje intenziteta fotoluminiscencije kristalnog silicija s apsorpcijskom dozom gama zračenja.

Zbog velike energije gama fotona unutar kristalne rešetke silicija induciraju se defekti koji predstavljaju neradijativne centre rekombinacije pa je stoga efikasnost fotoluminiscencije smanjena.

Anodizacijom pločica kristalnog silicija obično se dobivaju slojevi poroznog silicija debljine reda veličine 10 mikrometara. Kako je apsorpcijski koeficijent silicija u infracrvenom području znatno manji nego u vidljivom području, dubina prodiranja 1064 nm laserskog svjetla u kristalni silicij je oko 1 mm (Slika 53).

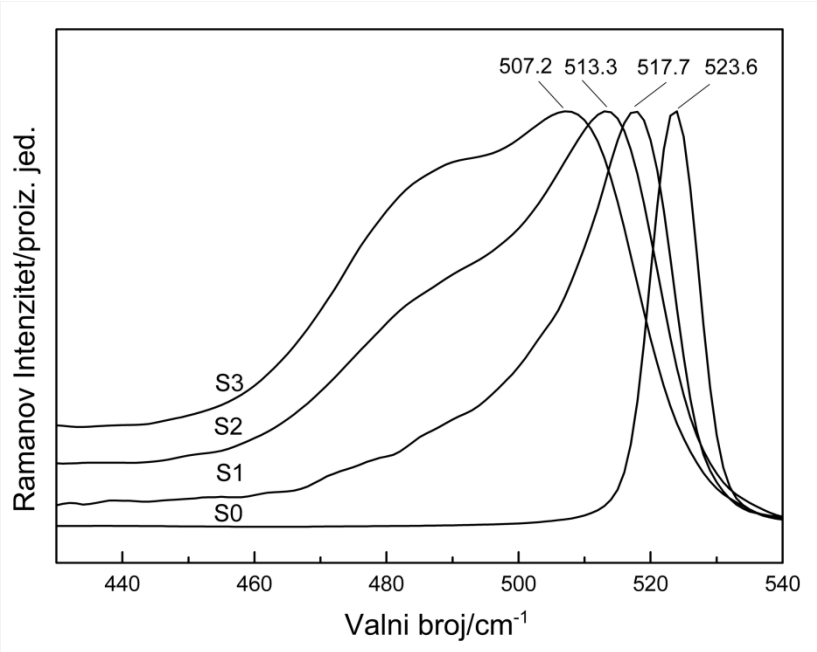



Slika 53. Dubina prodiranja laserskog svjetla u silicij u ovisnosti o valnoj duljini svjetlosti. Dubina prodiranja se definira kao debljina za koju se intenzitet svjetlosti smanji na 36% (1/e) od svoje početne vrijednosti. [72]

Stoga se u Ramanovim spektrima inducira fotoluminiscencija podloge kristalnog silicija pa je nužno odvojiti sloj poroznog silicija od podloge. Izborom uvjeta jetkanja (Tablica 10) dobiveni su uzorci poroznog silicija $S1 - S3$ koji su se mogli odvojiti od podloge u obliku membrane ili praška.

Slika 54 prikazuje normirane Ramanove spektre uzoraka poroznog silicija $S1 - S3$ koji pokazuju značajan crveni pomak i asimetrično širenje $O(\Gamma)$ vrpce s poroznošću. U jednofononskom Ramanovom spektru kristalnog silicija zbog sačuvanija fononskog impulsa $\vec{q}$

jedina aktivna vibracija je optički fonon $O(\Gamma)$ u blizini centra Brillouinove zone ($\vec{q} = 0$). Lokalizacija fonona u nanokristalima silicija utječe na $\vec{q} = 0$ izborno pravilo dopuštajući i fononske frekvencije za $\vec{q} \neq 0$ što dovodi do širenja i crvenog pomaka $O(\Gamma)$ vrpce.[42] Pomaci $O(\Gamma)$ vrpce ($\Delta\Omega$) od referentnog spektra kristalnog silicija $S0$ za uzorke $\mathrm{S1}, \mathrm{S2}$ i $\mathrm{S3}$ su redom: $-5{,}9\ \mathrm{cm}^{-1}$, $-10{,}3\ \mathrm{cm}^{-1}$ i $-16{,}4\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Tablica 12).




Slika 54. Normirani Ramanovi spektri uzoraka poroznog silicija $S1 - S3$ i kristalnog silicija $S0$.

Ramanovi spektri također pokazuju i vrpcu na oko $490\ \mathrm{cm}^{-1}$ koja se obično pridružuje amorfnoj strukturi [73]. Intenzitet te vrpce raste s povećanjem poroznosti uzoraka što ukazuje na veću prisutnost neuređenih struktura. Pomak i proširenje $O(\Gamma)$ vrpce te povećanje intenziteta amorfne vrpce s porastom poroznosti ukazuju istovremeno na smanjenje dimenzije nanokristala i povećavanje neuređene strukture poroznog silicija.

Pomak i proširenje $O(\Gamma)$ vrpce može se iskoristiti za određivanje veličine nanostruktura u nekom materijalu. Različiti modeli fononskog zatočenja su predloženi za odrediti dimenziju nanokristala i njihovu distribuciju.[74-77]. Za određivanje srednje veličine nanokristala uzoraka poroznog silicija $S1 - S3$ korištena su dva modela: mikroskopski model polarizabilnosti veze (BPM) kojeg su predložili Zi i sur. [44] i fenomenološki model (PCM) kojeg su predložili Richter i sur.[42] Prema V. Lehmannu[65] nanokristali koji se nalaze u

poroznom siliciju su obično sfernog oblika pa su prema tome uzorci poroznog silicija modelirani s BPM i PCM modelima za nanokristale silicija sfernog oblika.

U nanokristalima silicija fononi su ograničeni na dimenziju kristala pa fononska valna funkcija mora iščezavati na rubu nanokristala. Stoga je u PCM modelu valna funkcija kristalnog silicija pomnožena s funkcijom zatočenja $W(r)$. Ramanovi spektri uzoraka su modelirani s poboljšanim PCM modelom predloženim od Paillard i sur.[75]. Taj model koristi funkciju zatočenja

$$W(r) = sin(2\pi r/d)/(2\pi r/d) \tag{75}$$

u analogiji s osnovnim stanjem elektrona u sfernoj potencijalnoj jami promjera $d$, te disperzijsku relaciju fonona

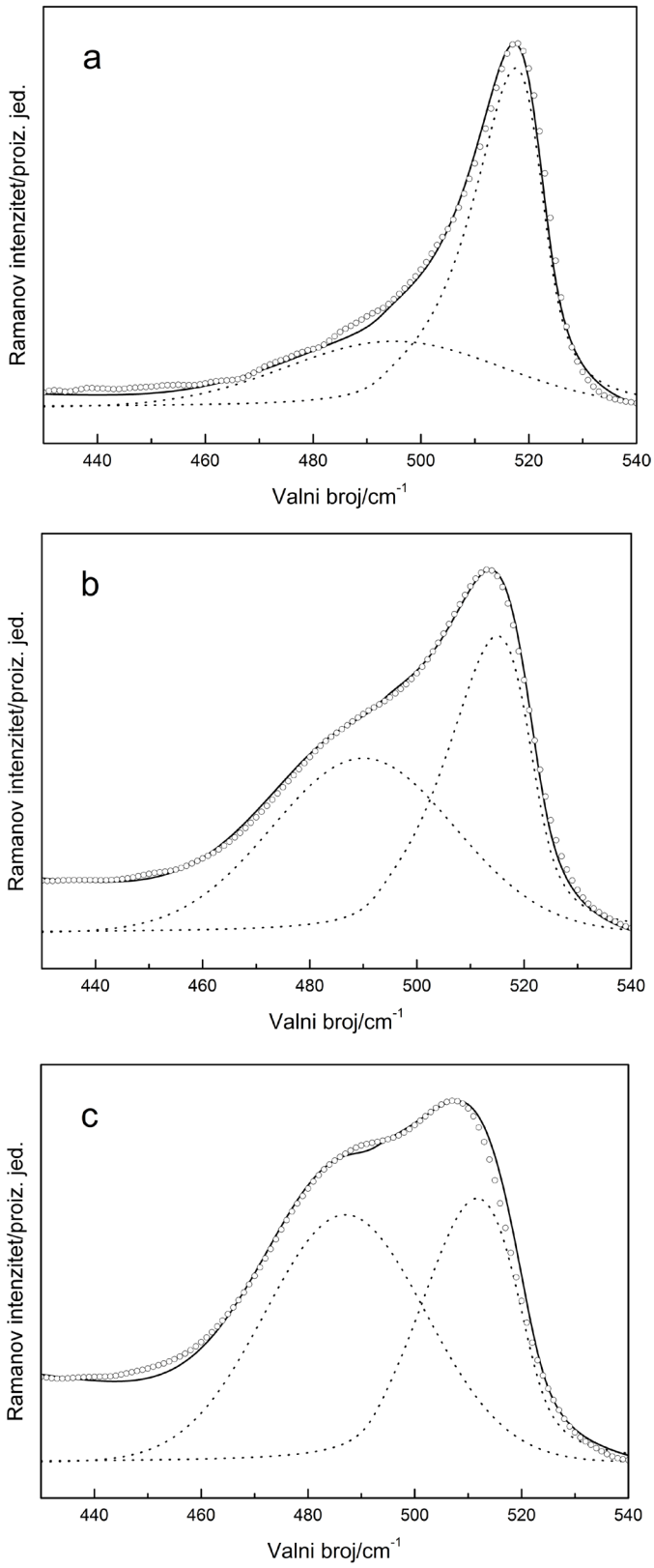
$$\Omega(q) = (\Omega_0{}^2 - 126110\ q/(|q| + 0.53)\ )^{1/2} \tag{76}$$

koja prevladava problem anizotropije fononskih disperzijskih krivulja, gdje je $\Omega_0$ frekvencija optičkog fonona u centru Brillouinove zone. Intenzitet optičke fononske vrpce $O(\Gamma)$ standardno se računa prema izrazu:

$$I(\Omega) = \int \frac{|C(0,q)|^2 d^3q}{[\Omega - \Omega(q)]^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} \tag{77}$$

gdje je $\Omega(q)$ predstavlja disperzijsku granu pripadajuće optičke jednofononske vibracije, $\Gamma_0$ prirodnu širinu vibracijske vrpce, a $|C(0,q)|^2$ težinske faktore.

Slobodni parametar tog modela (dimenzija nanočestice d) je mijenjan da bi se model što bolje prilagodio Ramanovim spektrima $S1 - S3$ u području od $430 - 545\ cm^{-1}$. Međutim, da bi se dobila dobra prilagodba, uz asimetričnu Lorentzovu funkciju iz PCM modela, korištena je i Gaussova funkcija za prilagodbu amorfne strukture te linearna funkcija za pozadinski signal (Slika 55).[69, 75]




Slika 55. Eksperimentalni Ramanovi spektri uzorka $S1 - S3$ su označeni s otvorenim kružićima. Krivulje prilagodbe (Lorentzova funkcija - kristalna fononska vrpca $O(\Gamma)$, Gaussova funkcija – amorfna struktura, linearna funkcija – pozadinski signal) su označene isprekidanom krivuljom. Puna krivulja je njihov zbroj.

Tablica 12 prikazuje izračunate srednje veličine nanokristala prema modelu PCM u stupcu „$d$/nm (PCM)“. Iz krivulja prilagodbe (Slika 55) se jasno vidi da intenzitet amorfne strukture raste u odnosu na kristalnu strukturu kako poroznost uzoraka raste. To znači da anodizacija kristalnog silicija koja stvara jako porozne uzorke uzrokuje porast amorfne strukture, dok je kristalna struktura zadržana u nanokristalima silicija.

Drugi model koji se upotrijebio za izračun veličina nanočestica poroznog silicija jest mikroskopski model polarizabilnosti veze (BPM). On pokazuje da se pomaci $O(\Gamma)$ vrpce zbog fononskog zatočenja u sfernim nanokristalima silicija mogu opisati izrazom:

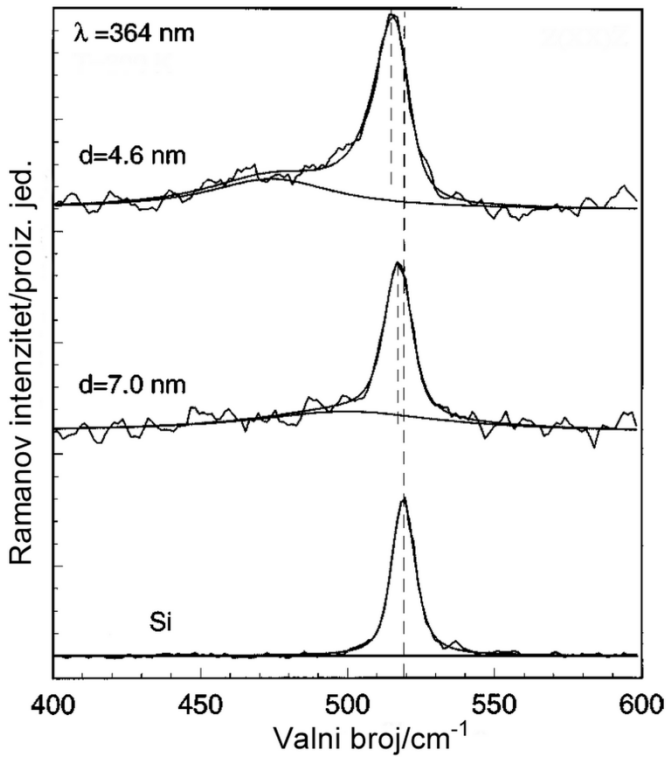
$$\Delta\Omega = 47.41\ \mathrm{cm}^{-1}\left(\frac{0{,}543\ \mathrm{nm}}{d}\right)^{1.44} \tag{78}$$

Tablica 12 prikazuje izračunate vrijednosti dimenzija nanokristala poroznog silicija s BPM modelom u stupcu „$d$/nm (BPM)“.

Tablica 12. Promjer $d$ nanokristala poroznog silicija određenog prema PCM[63, 75] i BPM[44] modelima za uzorke $\mathrm{S1}-\mathrm{S3}$ s pripadajućim pomacima $\Delta\Omega/\mathrm{cm}^{-1}$ valnog broja fononske vrpce $O(\Gamma)$ i poroznošću.

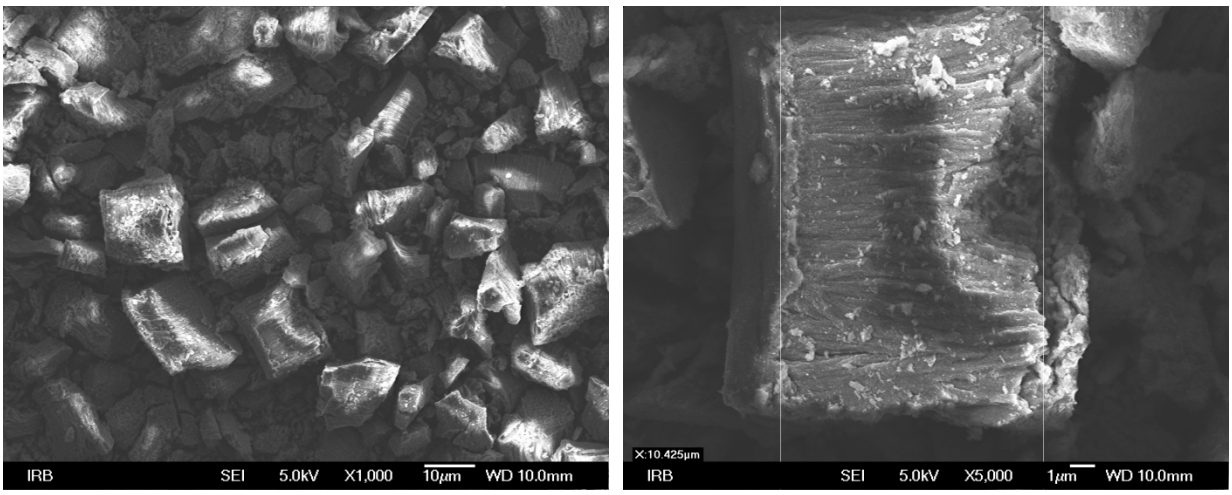
| Uzorak | Poroznost/% | $\Delta\Omega/\mathrm{cm}^{-1}$ | $d$/nm (PCM) | $d$/nm (BPM) |
|---|---|---|---|---|
| S1 | 70 | -5.9 | 2.8 | 2.32 |
| S2 | 91 | -10.3 | 2.3 | 1.57 |
| S3 | 96 | -16.4 | 1.9 | 1.14 |

Oba modela pokazuju trend smanjivanja nanočestica silicija s povećanjem poroznosti. Međutim, prema Paillard i sur.[75] ta dva modela bi trebala davati slične rezultate za srednju dimenziju nanokristala što se kod uzoraka $S1-S3$ nije pokazalo. Prosječna razlika u veličini čestica je oko 40%, a slična razlika je primijećena i u radu Ristić i sur.[69] gdje su uspoređivane veličina nanokristala silicija dobivene iz Ramanovih spektara pomoću PCM modela i HRTEM mjerenja. Povećanu veličinu nanokristala kod PCM modela uzrokuje izražena amorfna vrpca u spektrima uzoraka koja utječe na rezultate prilagodbe. Kako spektri uzoraka prikazani u radu Paillard i sur.[75] pokazuju neznatnu prisutnost amorfne strukture (Slika 56) njen utjecaj na rezultate prilagodbe je bio zanemariv. Stoga su izračunate veličine nanokristala u puno većoj mjeri odgovarale onima dobivenim BMP modelom.




Slika 56. Ramanovi spektri kristalnog silicija i silicijevih nanostruktura silicija promjera $7{,}0$ i $4{,}6$ nm. Laserska pobuda je valne duljine 364 nm.[75]

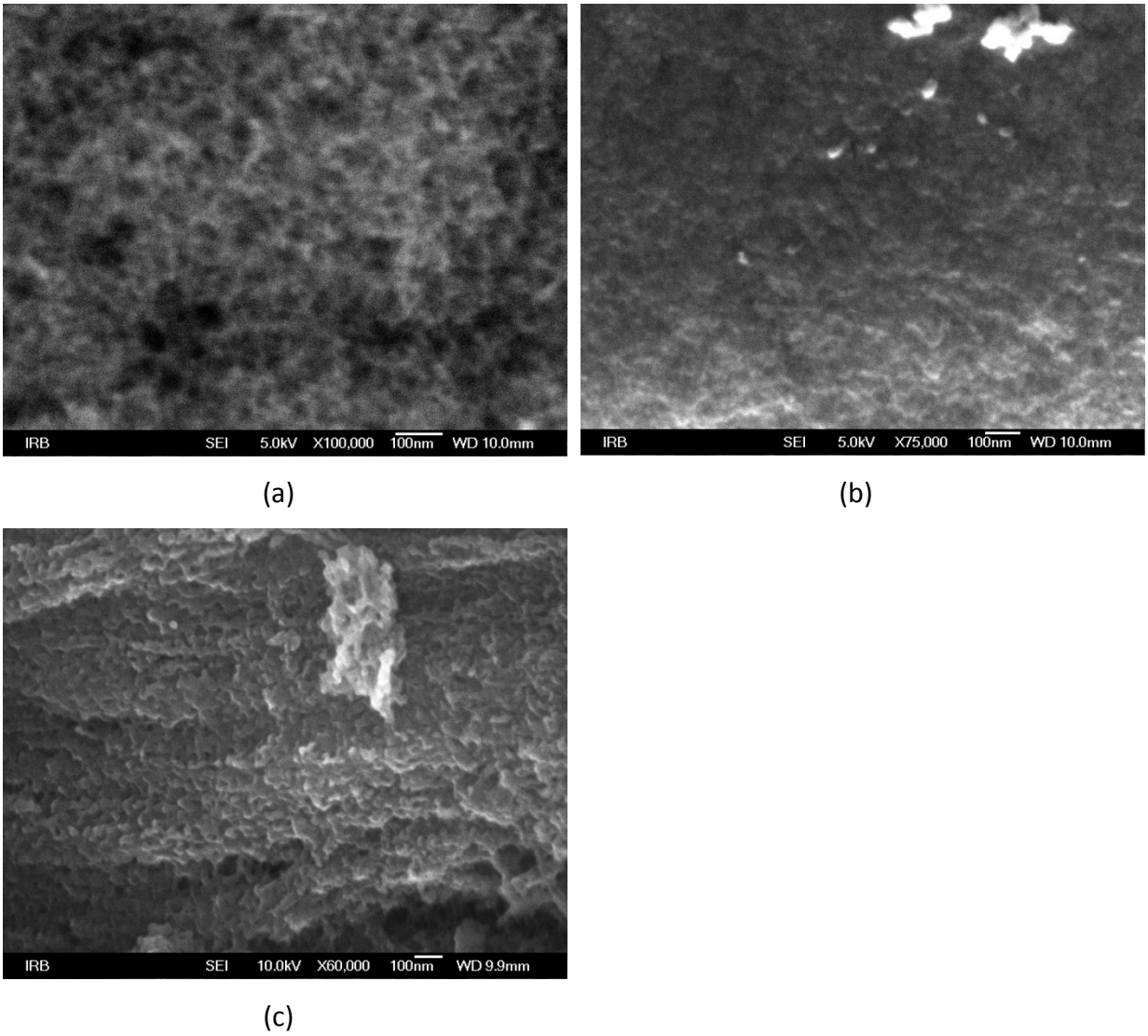
Da bi se dodatno provjerila veličina nanostruktura uzoraka poroznog silicija snimljene su FE-SEM mikrografije. Na malim povećanjima od 1000 puta, vidljiva je zrnata struktura praška poroznog silicija s veličinama zrna od 1 do 20 $\mu m$ (Slika 57a). Pri većim povećanjima od 5000 puta (Slika 57b), vidi se prostiranje mikropora unutar zrna koje je u <100> smjeru kristala.




(a) (b)

Slika 57. a) Zrnata struktura uzorka $S3$ poroznog silicija. b) Uvećano zrno pokazuje debljinu $10.4\ \mu m$ što je ujedno i debljina poroznog sloja.

Još veća povećanja od 60 000 do 100 000 puta (Slika 58) pokazuju strukture koje izgledaju znatno veće od onih dobivenih Ramanovom spektroskopijom. Mogući uzrok tome je nedovoljna rezolucija FE-SEM tehnike pa da bi se vidjelo nanokristale uzoraka poroznog silicija $S1 - S3$ trebalo bi upotrijebiti HRTEM mikroskop koji nam nije bio dostupan.



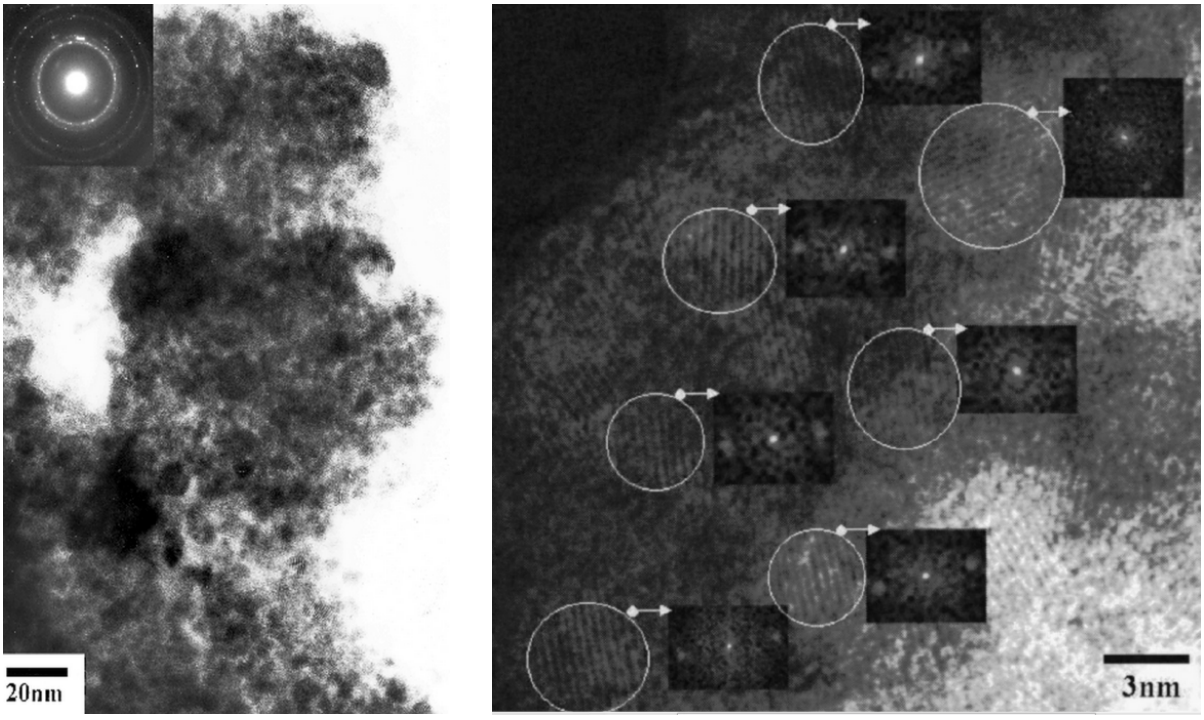

(a) (b)

(c)

Slika 58. FE-SEM mikrografije uzoraka poroznog silicija: (a)S1, (b) S2 i (c) S3.

U radu Martin-Palme i sur. [78] s HRTEM mikroskopijom je potvrđeno da je porozni silicij sastavljen od sfernih nanokristala silicija bez preferirane kristalne orijentacije koji su ugrađeni u amorfnu poroznu matricu (Slika 59). Slika 59a pokazuje porozni silicij koji se sastoji od amorfne matrice s nanokristalima silicija. U umetku je difrakcijska slika koja pokazuje da se radi o polikristalnom uzorku poroznog silicija jer nanokristali nemaju

preferiranu orijentaciju. Struktura individualnih sferičnih silicijevih nanočestica (Slika 59b) ukazuje da je kristalna struktura nanokristala ista kao i kod kristalnog silicija.




(a) (b)

Slika 59. HRTEM mikroskopija poroznog silicija pod različitim povećanjima (a i b). Kružnice predstavljaju individualne nanokristale silicija.[78]

Utjecaj fononskog zatočenja u nanostrukturama poroznog silicija na Ramanove spektre je također ispitan na uzorcima poroznog silicija $S4 - S6$ koji su dobiveni anodizacijom jako dopiranih $0{,}001 - 0{,}002\ \Omega\mathrm{cm}$ silicijevih pločica. Iako su uzorci poroznog silicija izrađeni u istim uvjetima anodizacije (Tablica 13) kao kod uzorka $S1 - S3$, sloj poroznog silicija se nije odvojio od kristalne podloge.

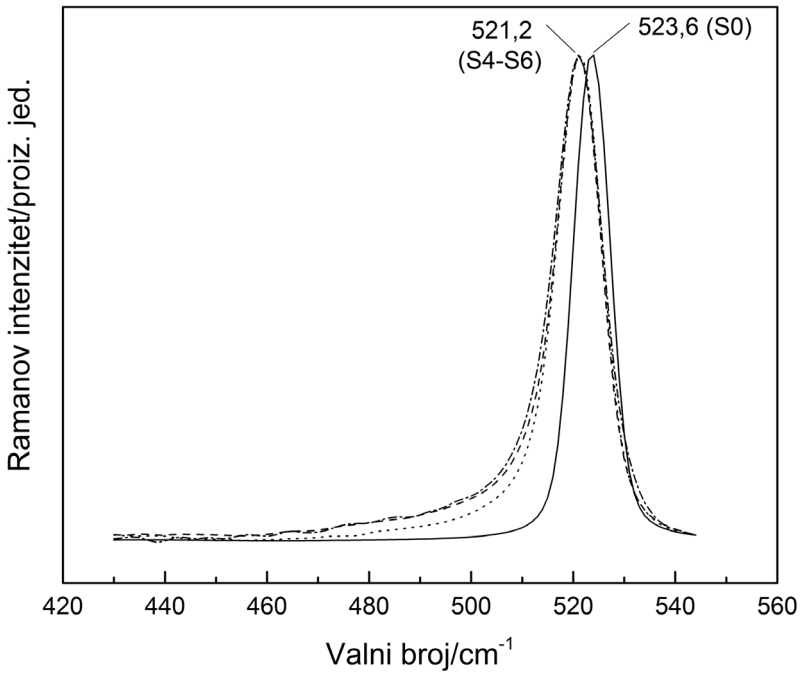
Tablica 13. Uvjeti jetkanja i tip dobivenog poroznog silicija.

| Uzorak | HF/wt% | J/mA/cm$^2$ | t/min | Tip poroznog silicija |
|---|---|---|---|---|
| S4 | 32 | 90 | 10 | Film na podlozi silicija |
| S5 | 24 | 90 | 30 | Film na podlozi silicija |
| S6 | 18 | 35 | 60 | Film na podlozi silicija |

Da bi se dobili slojevi poroznog silicija koje se može u obliku membrane odvojiti od podloge kristalnog silicija, uzorci su dodatno jetkani u razrijeđenoj 2% wt. etanolnoj otopini HF

kiseline pri strujama od 7 mA/cm$^2$ i vremenima jetkanja od 2 minute. Pri takvoj proceduri, umjesto rastvaranja silicija i daljnjeg formiranja pora, stvara se sloj silicijeva oksida ($SiO_2$) na granici između kristalnog silicija i sloja poroznog silicija.[19] S obzirom da se oksidni sloj ponaša kao izolator, elektrokemijske reakcije koje su uzrokovale njegovo stvaranje nakon nekog vremena prestaju, uslijed čega se taj sloj počinje otapati u HF kiselini. To rezultira odvajanjem sloja poroznog silicija i stvaranjem membrane.

Ramanovi spektri tih membrana poroznog silicija pokazali su jednaki pomak $O(\Gamma)$ vrpce od referentnog spektra kristalnog silicija (S0) te blagu asimetriju vrpce (Slika 60).



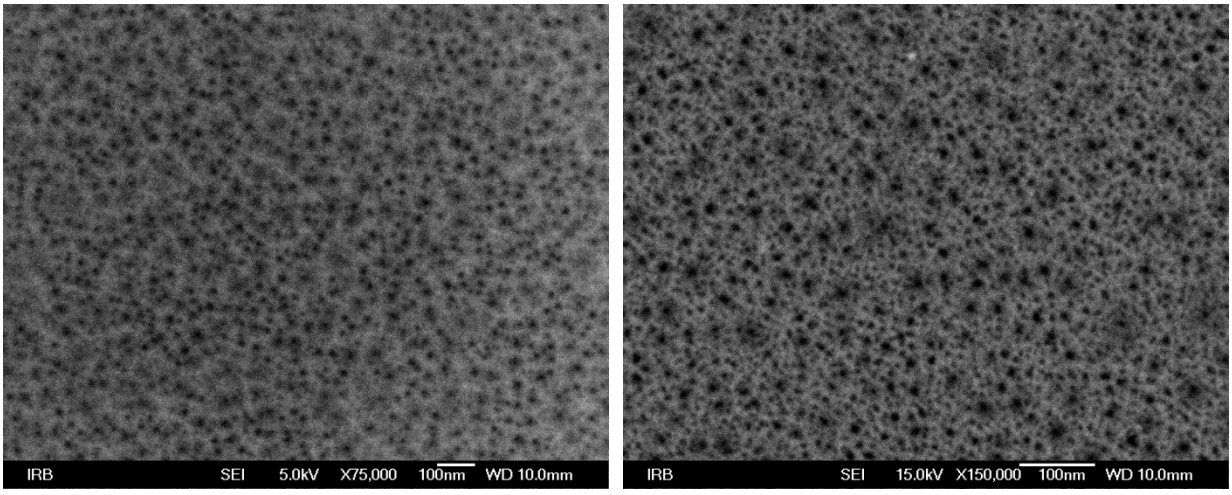

Slika 60. Normirani Ramanovi spektri uzoraka poroznog silicija $S4$ (crtice), $S5$ (točkice), $S6$ (crta – točkica) i kristalnog silicija $S0$ (puna linija).

To ukazuje na puno slabije fononsko zatočenje u odnosu na uzorke visoko luminiscentnog poroznog silicija $S1 - S3$. Također, spektri nisu pokazali vrpcu amorfne strukture na oko $490\ \mathrm{cm}^{-1}$ koja je prisutna kod uzorka $S1 - S3$. Uporabom BPM i PCM modela iz Ramanovih spektara izračunate su srednje veličine nanokristala (Tablica 14).

Tablica 14. Promjer $d$ nanokristala poroznog silicija određenog prema PCM[63, 75] i BPM[44] modelima s pripadajućim pomacima $\Delta\Omega/\text{cm}^{-1}$ valnog broja fononske vrpce $O(\Gamma)$.

| Uzorak | $\Delta\Omega/\text{cm}^{-1}$ | $d$/nm (PCM) | $d$/nm (BPM) |
|---|---|---|---|
| $S4 - S6$ | -2.45 | 4.0 | 4.25 |

Može se primijetiti da su izračunate vrijednosti srednjih veličina nanokristala $d$/nm (PCM) i $d$/nm (BPM) jako slične što je u skladu s radom Paillard i sur.[75] S obzirom da amorfna vrpca na $490\ \text{cm}^{-1}$ nije prisutna u Ramanovim spektrima, podudaranje modela PCM i BPM je puno bolje nego kod uzoraka $S1 - S3$. FE-SEM slike uzoraka pokazuju mezoporoznu strukturu s porama veličine oko 20 nm i zidove nanokristalnog silicija veličine oko 10 nm (Slika 61). I u ovom slučaju FE-SEM slike su pokazale veće strukture poroznog silicija od struktura izračunatih iz Ramanovih spektara, što ukazuje da najvjerojatnije postoji podstruktura koja nije vidljiva s FE-SEM mikroskopom.



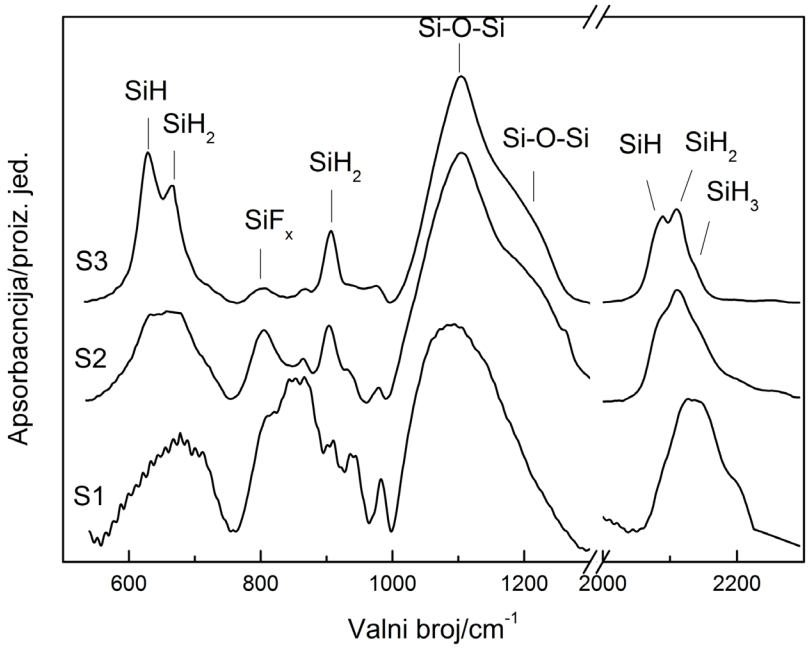

(a) (b)

Slika 61. FE-SEM slike uzorka S4 na povećanjima: (a) 75 000 i (b)150 000 puta.

Iako su uzorci $S4 - S6$ dobiveni pod međusobno različitim uvjetima anodizacije, prema Ramanovim spektrima oni imaju jako slične veličine nanostruktura (Tablica 14). To govori da uvjeti anodizacije visoko dopiranog silicija nisu bili dovoljno različiti da stvore razliku u strukturi uzoraka. Za razliku o toga, isti uvjeti anodizacije primijenjeni na nisko dopirane pločice silicija (uzorci $S1 - S3$) pokazali su znatne međusobne razlike u strukturi. To ukazuje na veliki utjecaj otpornosti podloge kristalnog silicija na mehanizam stvaranja poroznog silicija i na nastalu poroznu strukturu.

Vrpca fotoluminiscencije poroznog silicija pomiče se prema većim energijama s povećanjem poroznosti, tj. smanjivanjem veličine nanokristala poroznog silicija. Uzrok tome je povećanje širine energijskog procjepa zbog kvantnog zatočenja para elektron-šupljina u kristalima nanometarskih dimenzija. Delerue i sur. [29] su računali elektronsku strukturu sfernih silicijevih nanokristala čija je površina prekrivena atomima vodika pomoću modela čvrste veze (TB). Pokazali su da je energija procjepa nanokristala pomaknuta prema većim vrijednostima u odnosu na energiju procjepa kristalnog silicija i da je proporcionalna s $1/d^{1.39}$, gdje je $d$ promjer nanokristala. S druge strane, Ledoux i sur.[17] su eksperimentalno pokazali da vrpca fotoluminiscencije oksidiranih nanokristala silicija ovisi o njihovom prosječnom promjeru na isti način, ali samo za nanokristale dimenzija od $3$ do $8\,\mathrm{nm}$. Za promjere manje od $3\,\mathrm{nm}$ Wolkin i sur.[32] su pokazali da se vrpca fotoluminiscencije oksidiranih nanokristala silicija ne pomiče prema većim energijama na način na koji predviđa model kvantnog zatočenja. To je objašnjeno pojavom oksidnih površinskih stanja u energijskom procjepu silicijevih nanokristala koji sužavaju energijski procjep. Slični rezultati su potvrđeni u teorijskim radovima[79-81] koji se temelje na izračunima energijskog procjepa silicijevih nanokristala. Pokazano je da se oksidacijom malih nanokristala silicija (<3 nm) veličina energijskog procjepa može reducirati i više od $1\mathrm{eV}$.

S obzirom da su uzorci $\mathrm{S1}-\mathrm{S3}$ nakon jetkanja izloženi zraku, razina oksidiranosti uzoraka je provjerena s infracrvenom i EDS spektroskopijom. Infracrvena spektroskopija je metoda koja se uobičajeno rabi za istraživanje vibracija na površini poroznog silicija.[19, 82] Posljedica anodizacije kristalnog silicija je stvaranje poroznog sloja s površinskim atomima silicija koji su uglavnom vezani s atomima vodika. Pri izlaganju zraku SiH veze zamjenjuju se stabilnijim SiO vezama što je potvrđeno FT-IR spektrima na uzorcima $\mathrm{S1}-\mathrm{S3}$ (Slika 62).




Slika 62. Infracrveni apsorpcijski spektri uzoraka $S1 - S3$ s pripadajućim vibracijskim načinima titranja normiranim na $\mathrm{Si-O-Si}$ vrpcu na $1105\ \mathrm{cm^{-1}}$.

Infracrveni spektri pokazuju razne vibracijske načine titranja površine poroznog silicija kao npr. $\mathrm{SiH}$ vibracija savijanja na $\sim 630\ \mathrm{cm^{-1}}$, $\mathrm{SiH_2}$ vibracija klaćenja na $\sim 655\ \mathrm{cm^{-1}}$ i $\mathrm{SiH_2}$ strizna vibracija na $\sim 905\ \mathrm{cm^{-1}}$ te tri vibracije velike apsorbancije na $\sim 2090\ \mathrm{cm^{-1}}$, $\sim 2110\ \mathrm{cm^{-1}}$i $\sim 2140\ \mathrm{cm^{-1}}$ koje su pridružene $\mathrm{SiH}$, $\mathrm{SiH_2}$ i $\mathrm{SiH_3}$ vibracijama istezanja.[19] $\mathrm{SiF}_x$ vibracija na oko $\sim 800\ \mathrm{cm^{-1}}$ potvrđuje postojanje atoma fluora nastalih u procesu anodizacije. Prisutnost široke apsorpcijske vrpce koja je pridružena $\mathrm{Si-O-Si}$ asimetričnim i simetričnim vibracijama istezanja na $\sim 1105\ \mathrm{cm^{-1}}$ i $\sim 1190\ \mathrm{cm^{-1}}$ ukazuje na oksidaciju uzoraka zbog kontakta sa zrakom poslije anodizacije.

Povećanjem poroznosti povećava se i specifična površina poroznog silicija, a prema tome i njegova izloženost zraku. Da bi se procijenila promjena u sadržaju kisika i vodika uzoraka u odnosu na njihovu poroznost izračunat je omjer $\mathrm{A(SiO)/A(SiH)}$ integralnih intenziteta $\mathrm{Si-O-Si}$ vrpce u području $990 - 1320\ \mathrm{cm^{-1}}$ i $\mathrm{SiH}_x$ vrpce u području $2030 - 2220\ \mathrm{cm^{-1}}$. Tablica 15 pokazuje povećanje tog omjera s poroznošću što ukazuje da su porozniji uzorci više oksidirani. Sličan trend povećanja razine kisika na površini s povećanjem poroznosti je također pokazan i EDS spektroskopijom (Tablica 15). Podaci o zastupljenosti kisika i silicija dobiveni EDS analizom su prikazani u stupcima O/% i Si/%.

Tablica 15. Stupanj oksidiranosti uzoraka poroznog silicija u ovisnosti o poroznosti.

| Uzorak | Poroznost/% | A(SiO)/A(SiH) | O/% (EDS) | Si% (EDS) |
|---|---|---|---|---|
| S1 | 70 | 3.5 | 9 | 89 |
| S2 | 91 | 4.7 | 16 | 81 |
| S3 | 96 | 5 | 23 | 75 |

Iz Ramanovih spektra uzoraka poroznog silicija utvrđeno je da se sastoje od kristalnih nanočestica silicija i amorfne strukture. S obzirom da na spektralnu poziciju fotoluminiscentne vrpce nanokristala utječe prisutnost kisika na površini, napravljen je i izračun prekrivenosti površine nanokristala kisikom ($\mathrm{SC}/\%$). Upotrebljeni su podaci dobiveni EDS analizom zajedno s veličinom nanokristala koja je određena BPM i PCM modelima. Ti podaci omogućavaju izračun broja silicijevih atoma unutar čestice kao i broj atoma silicija na površini čestice. Pretpostavljeno je da se jedan atom kisika veže na jedan površinski atom silicija formirajući $\mathrm{SiO}$ vezu.

Volumna koncentracija silicijevih atoma, odnosno broj silicijevih atoma koji se nalazi u volumenu 1 $\mathrm{cm}^3$ dan je izrazom:

$$c_V = \frac{\rho}{M} N_A \tag{79}$$

gdje je $\rho = 2{,}329\ \mathrm{g/cm^3}$ gustoća silicija, $M = 28{,}06\ \mathrm{g/mol}$ molarna masa silicija i $N_A = 6{,}0221412 \cdot 10^{23}\mathrm{mol}^{-1}$ Avogadrov broj. Ako se uvrste svi navedeni parametri u izraz (79) dobije se $c_V = 0{,}499 \cdot 10^{23}\mathrm{cm}^{-3} = 49{,}9\ \mathrm{nm}^{-3}$. S obzirom na pretpostavljeni sferični oblik nanokristala silicija broj atoma silicija u sfernom nanokristalu promjera $d$ dan je izrazom $N_V = c_V\, V$, gdje je $V$ volumen kugle.

Broj silicijevih atoma koji se nalazi na površini nanokristala veličine $1\ \mathrm{nm}^{-2}$, odnosno površinska koncentracija ($c_S$) atoma silicija ovisi o kristalnoj orijentaciji. Prema referenci [83] za orijentaciju (100) iznosi 6,78 $\mathrm{nm}^{-2}$, za (110) iznosi 9,59 $\mathrm{nm}^{-2}$ i za (111) iznosi 7,83 $\mathrm{nm}^{-2}$. Za procjenu broja silicijevih atoma na površini nanokristala uzeta je srednja vrijednost površinske koncentracije za dane kristalne orijentacije:

$$c_S = 8{,}067\ \mathrm{nm}^{-2}$$

Broj atoma silicija na površini nanokristala dan je izrazom $N_S = c_s\, P$, gdje je P površina kugle. Prekrivenost površine nanočestice silicija s kisikom ($\mathrm{SC}/\%$) dana je s:

$$\mathrm{SC} = \frac{N_V}{N_S\, R}\ 100\% \tag{80}$$

gdje je R omjer količine atoma silicija i kisika dobiven EDS analizom (Tablica 15). Tablica 16 pokazuje prekrivenost površine nanočestica silicija kisikom SC/% koja je izračunata iz izraza (80) rabeći promjere nanokristala dobivenih prema BPM modelu.

Tablica 16. Prekrivenost površine nanočestica silicija kisikom $\mathrm{SC}/\%$ za veličine nanokristala $d$ određenih prema BPM modelu. $N_V$ je broj atoma u nanokristalu silicija, a $N_S$ broj atoma na površini nanokristala.

| Uzorak | Poroznost/% | $d$/nm (BPM) | $N_V$ | $N_S$ | SC/% |
|---|---|---|---|---|---|
| S1 | 70 | 2,32 | 327 | 110 | 30 |
| S2 | 91 | 1,57 | 101 | 45 | 44 |
| S3 | 96 | 1,14 | 39 | 21 | 57 |

Tablica 17 pokazuje prekrivenost površine nanočestica silicija kisikom SC/% koja je izračunata iz izraza (80) rabeći promjere nanokristala dobivenih prema PCM modelu.

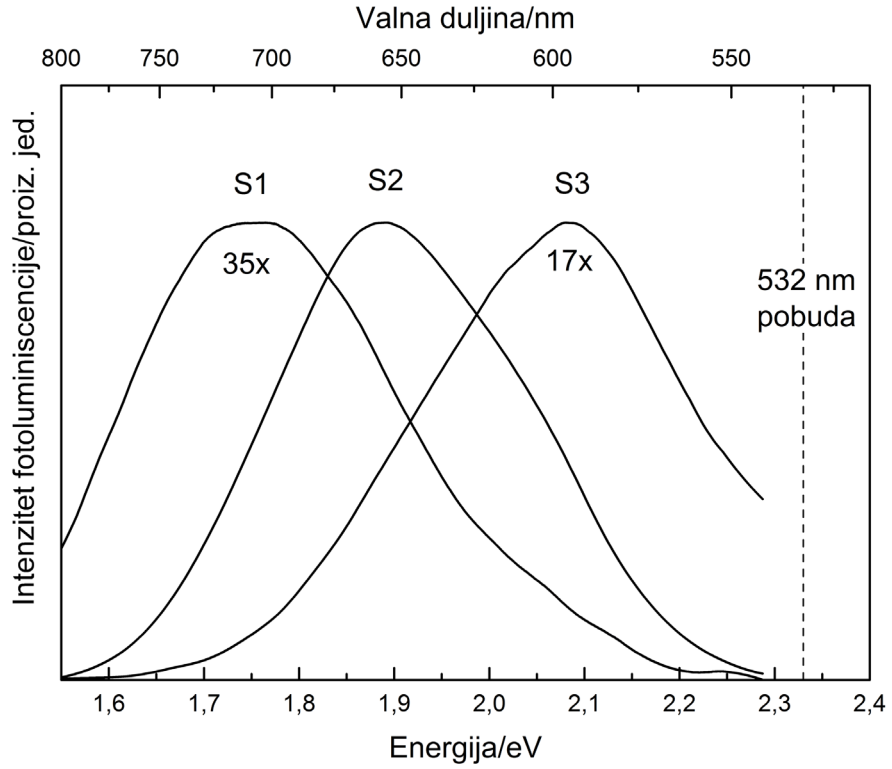
Tablica 17. Prekrivenost površine nanočestica silicija kisikom $\mathrm{SC}/\%$ za veličine nanokristala $d$ određenih prema PCM modelu. $N_V$ je broj atoma u nanokristalu silicija, a $N_S$ broj atoma na površini nanokristala.

| Uzorak | Poroznost/% | $d$/nm (PCM) | $N_V$ | $N_S$ | SC/% |
|---|---|---|---|---|---|
| S1 | 70 | 2,8 | 575 | 167 | 35 |
| S2 | 91 | 2,3 | 318 | 108 | 58 |
| S3 | 96 | 1,9 | 180 | 70 | 78 |

Može se primijetiti da se prekrivanje površine nanokristala silicija s kisikom značajno povećava s poroznošću i smanjivanjem dimenzije nanokristala. Stoga je jasno da kod nanokristala malih dimenzija (<3nm) neće samo efekti kvantnog zatočenja imati utjecaja na širinu energijskog procjepa već i oksidna stanja na površini nanočestice.

Slika 63 pokazuje normirane spektre vidljive fotoluminiscencije uzoraka $\mathrm{S1}-\mathrm{S3}$ s maksimumima na $1{,}75\ \mathrm{eV}\ (708\ \mathrm{nm})$, $1{,}89\ \mathrm{eV}\ (656\ \mathrm{nm})$ i $2{,}1\ \mathrm{eV}\ (590\ \mathrm{nm})$. Vidljiv je pomak

tih vrpci prema većim energijama u odnosu na kristalni silicij (1,09 eV) smanjivanjem veličine nanokristala. Širina spektara fotoluminiscencije relativno je velika i iznosi oko $350\ \mathrm{meV}$ što je uzrokovano distribucijom veličina nanokristala silicija.




Slika 63. Normirani spektri vidljive fotoluminiscencije. Vertikalna isprekidana linija predstavlja lasersku pobudu valne duljine $532\ \mathrm{nm}$.

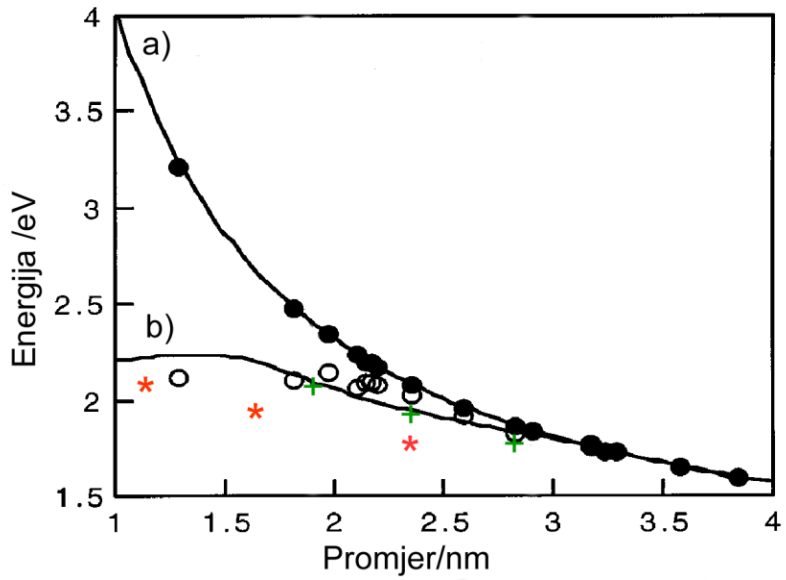
Da bi se procijenila efikasnost fotoluminiscencije iz Ramanovih spektara, maksimalni intenzitet fotoluminiscencije $I_{PL}$ je podijeljen s intenzitetom $O(\Gamma)$ fononske vrpce. Za uzorak S2 dobiveni omjer intenziteta fotoluminiscencije i fononske vrpce je $\frac{I_{PL}}{I_{O(\Gamma)}} = 8250$, dok je za uzorak $S1$ omjer jednak 236, a za uzorak $S3$ jednak 485. Ako se isti omjer napravi i za kristalni silicij (Slika 51a) onda se dobije $\frac{I_{PL}}{I_{O(\Gamma)}} = 6{,}4$. To pokazuje da procijenjena efikasnost fotoluminiscencije, odnosno vjerojatnost radijativnih prijelaza, kod poroznog silicija može biti i za tri reda veličine veća nego kod kristalnog silicija.

Tablica 18 pokazuje pomak maksimuma fotoluminiscentne vrpce (PL/eV) prema većim energijama s porastom poroznosti, tj. smanjenjem veličine nanokristala silicija ($d$/nm (PCM) ili $d$/nm (BPM)).

Tablica 18. Spektralna pozicija fotoluminiscentne vrpce PL u ovisnosti o promjeru nanokristala silicija $d$ određenog prema PCM i BPM modelima.

| Uzorak | Poroznost/% | $d$/nm (PCM) | $d$/nm (BPM) | PL/eV | PL/nm |
|---|---|---|---|---|---|
| S1 | 70 | 2,8 | 2,32 | 1,75 | 708 |
| S2 | 91 | 2,3 | 1,57 | 1,89 | 656 |
| S3 | 96 | 1,9 | 1,14 | 2,1 | 590 |

Odnos veličine nanokristala i pozicije maksimuma fotoluminiscentne vrpce PL uzorka $S1 - S3$ uspoređen je s podacima iz rada Wolkin i sur.[32] (Slika 64). Važno je naglasiti da u tom radu veličine nanokristala poroznog silicija nisu izmjerene već su izračunate iz položaja maksimuma vrpce fotoluminiscentnih spektra prema modelu kvantnog zatočenja (izraz 43). Crne točke predstavljaju ovisnost izmjerene fotoluminiscencije o izračunatoj veličini nanokristala poroznog silicija za uzorke čuvane u argonu, dok kružići predstavljaju istu ovisnost za uzorke čuvane u zraku. „Krivulja a)“ je prilagodba podataka prema modelu kvantnog zatočenja, a „krivulja b)“ prema modelu u kojem je uz kvantno zatočenje uključen utjecaj oksidnih površinskih stanja.

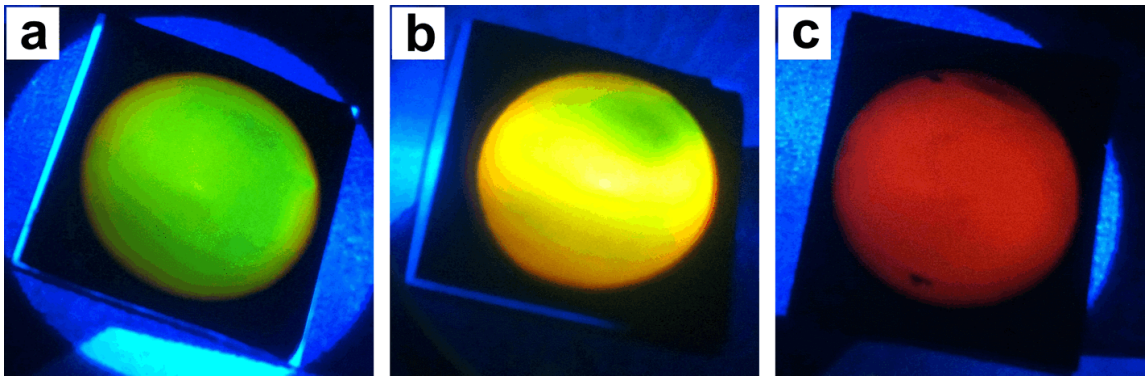



Slika 64 Ovisnost spektralne pozicije fotoluminiscencije o veličini nanokristala silicija.[32]

Na slici je također prikazana ovisnost fotoluminiscencije uzoraka S1-S3 o veličini nanokristala izračunatih prema BPM (crvene zvjezdice) i PCM (zeleni plus znakovi) modelu. S obzirom da su uzorci manji od 3 nm i oksidirani, ovisnost fotoluminiscencije o veličini nanokristala bolje prati „krivulju b)“ nego „krivulju a)“.

Na crveni pomak $O(\Gamma)$ fononske vrpce u Ramanovim spektrima nanokristala silicija uz fononsko zatočenje utječe i vlačno naprezanje uslijed prisutnosti amorfne faze.[84] Vlačnim naprezanjem se $O(\Gamma)$ fononska vrpca pomiče prema manjim valnim brojevima i na taj način može smanjiti procjenjenu veličinu čestice. S obzirom da BPM model računa veličinu nanokristala direktno iz pozicije $O(\Gamma)$ fononske vrpce onda izračunata veličina može biti manja nego što bi bila da nema vlačnog naprezanja. Vrijednosti veličine nanokristala dobivene PCM modelom bi zbog istog razloga trebale biti podcijenjene, ali zbog utjecaja amorfne vrpce u proceduri prilagodbe modela Ramanovim spektrima dobivene vrijednosti nanokristala su veće nego kod BPM modela. Zbog toga se ovisnost fotoluminiscencije o veličini nanokristala dobivenih iz PCM modela (zeleni plus znakovi) bolje slažu s rezultatima Wolkin i sur.[32], nego ovisnost fotoluminiscencije o veličini kristala dobivenih BPM modelom (crvene zvjezdice) (Slika 64).

Tijekom eksperimenta vizualno se mogao pratiti crveni pomak u fotoluminiscenciji za uzorak S3 zbog njegove oksidacije u zraku. Slika 65 prikazuje fotoluminiscenciju uzoraka poroznog silicija snimljenu digitalnim fotoaparatom s dugovalno-propusnim filtrom iznad 455nm za uzorke osvijetljene difuznom plavom svjetlošću valne duljine 405 nm. Prije izlaganja zraku, dok je još u etanolu, uzorak S3 ima zelenu boju fotoluminiscencije (Slika 65a), međutim nakon izlaganja zraku fotoluminiscencija prelazi u žutu boju.




Slika 65. Fotoluminiscencija uzoraka pSi snimljena digitalnim fotoaparatom.

Da bi se sačuvao od oksidacije uzorak je premazan prozirnim slojem PLASTIK 70 koji se uobičajeno rabi kao zaštitni premaz. Nažalost, zaštita od oksidacije traje svega nekoliko sati nakon čega uzorak S3 opet pokazuje utjecaj oksidacije odnosno žutu boju fotoluminiscencije

(Slika 65b). Slika 65c prikazuje fotoluminiscenciju uzoraka S2 koji ima veće nanokristale od uzorka S3 i stoga crvenu boju fotoluminiscencije.

Fotoluminiscencija mezoporoznih uzoraka $S4 - S6$ nije primijećena golim okom niti je spektar fotoluminiscencije snimljen pomoću laserske uzbude valne duljine $532\ \mathrm{nm}$. Za te uzorke procijenjena veličina nanostruktura iz Ramanovih spektara modelima BPM i PCM je oko 4 nm. Prema modelu kvantnog zatočenja (Slika 64 –„krivulja a)“) za te veličine nanokristala pozicija fotoluminiscentne vrpce se nalazi na $1.5\ \mathrm{eV}\ (826\ \mathrm{nm})$ što je u infracrvenom području.

## 5.2 SERS podloge temeljene na poroznom siliciju

SERS podloge su napravljene na predlošcima od poroznog silicija (pSi) izrađenim od slabo dopiranih silicijevih pločica. Tablica 19 prikazuje uvjete jetkanja pod kojima je dobiven predložak visoko luminiscentnog mikroporoznog silicija S7 i visoko luminiscentni uzorak S8 od kojeg je napravljen makro/mezo predložak poroznog silicija dodatnim uranjanjem na 60 sekundi u 32 wt% etanolnu otopinu HF, čime je uklonjen visoko luminiscentni sloj.

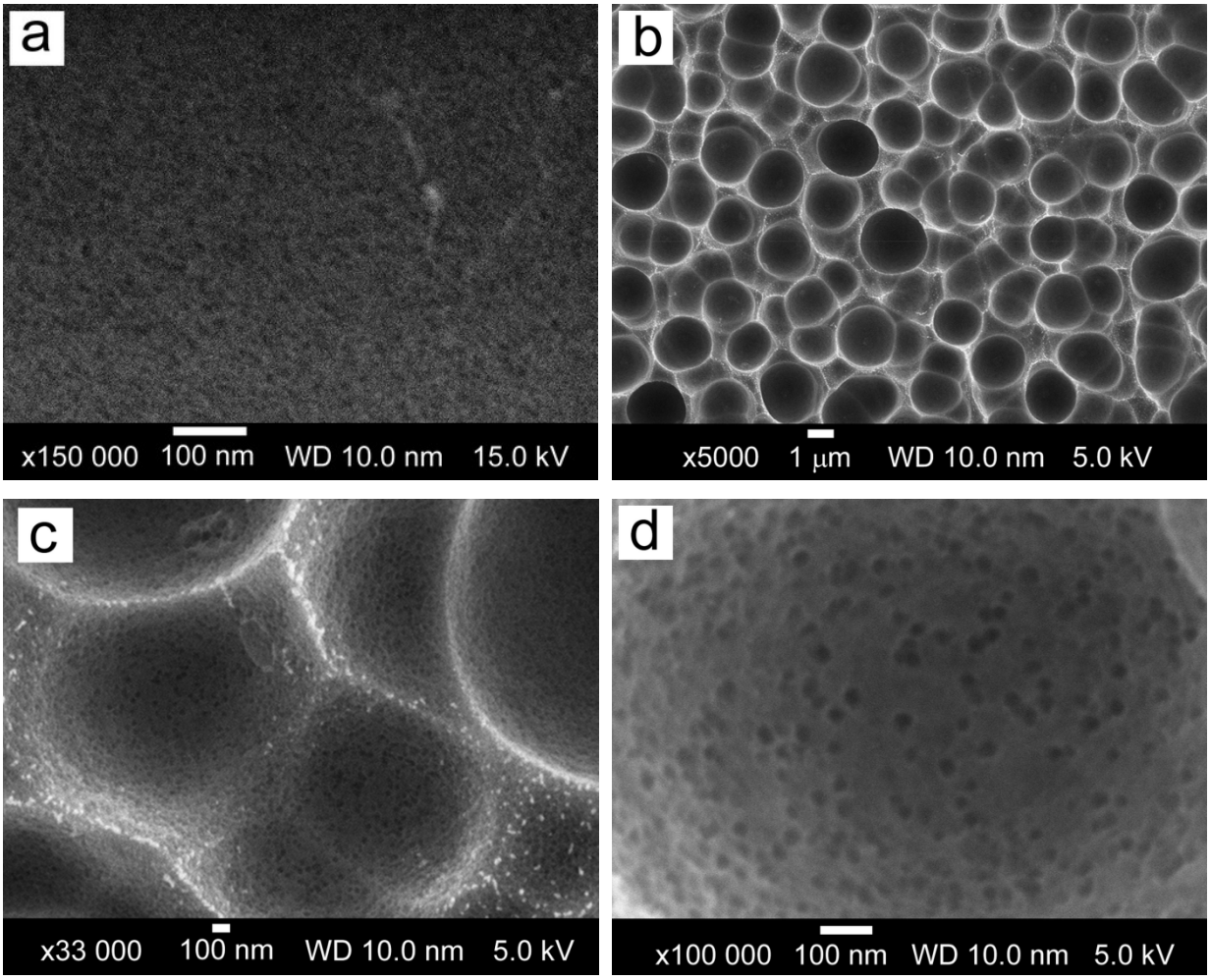
Tablica 19. Uvjeti jetkanja i tip dobivenog poroznog silicija.

| Uzorak | Otpornost/$\Omega\mathrm{cm}$ | HF/wt% | J/mA/cm$^2$ | t/min | Tip poroznog silicija |
|---|---|---|---|---|---|
| S7 | 0,5-0,75 | 24 | 9 | 10 | Film na podlozi silicija |
| S8 | 20-30 | 12 | 3 | 30 | Film na podlozi silicija |

U literaturi je pokazano da većina autora koristi visoko dopirane p- ili n-tip silicijeve pločice[55, 57, 59, 61, 64, 85-87] za proizvodnju predložaka mezoporoznog silicija za SERS podloge. Nekoliko autora izradilo je makroporozne predloške iz nisko dopiranih silicijevih pločica[60, 88-90], ali po našem znanju nitko nije izrađivao SERS podloge koje se temelje na mikroporoznom siliciju.

FE-SEM slika pSi predloška za SERS podlogu S7 prikazuje ravnu površinu ravnomjerno prekrivenu brojnim mikroporama (Slika 66a). Takav mikroporozni silicij ima nasumičnu, nanometarsku spužvastu strukturu s porama manjim od 2 nm te poprilično veliku površinu koja se može jednostavno kemijski modificirati. S druge strane, pSi predložak S8 pokazuje neravnu površinu prekrivenu brojnim makroporoma različitih dubina i promjera između $1$ i

$3\ \mu m$ (Slika 66b). Na većem povećanju se vidi podstruktura s porama veličine $10 - 30\ nm$ koje u potpunosti prekrivaju površinu (Slika 66c, d).

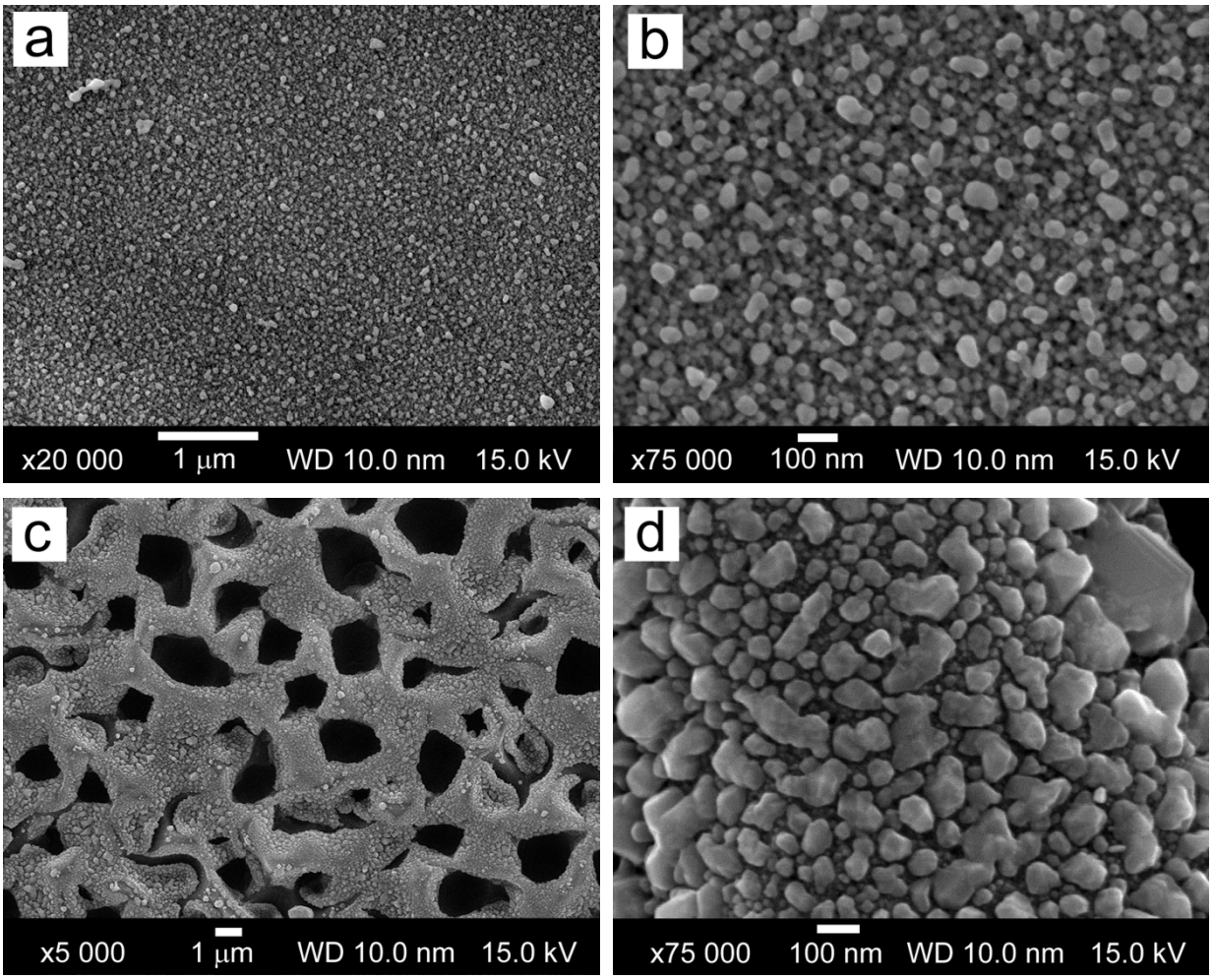



Slika 66. FE-SEM mikrografi predložaka poroznog silicija. (a) S7 kod povećanja 150 000 puta i (b, c, d) S8 kod povećanja 5000, 33 000 i 100 000 puta.

Prema modelu koji su predložili Harraz i sur.[62] uranjanje predloška pSi u $AgNO_3$ otopinu dovodi do spontanog taloženja srebrnih nanočestica. Tijekom uranjanja događa se oksidacija površine pSi i redukcija srebrnih iona što rezultira gustim slaganjem srebrnih nanočestica u vidu filma. Morfologija površine pSi omogućava veliku gustoću odgovarajućih mjesta stvaranja i rasta srebrnih nanostruktura i stoga u velikoj mjeri utječe na morfologiju deponiranog srebrnog filma.

SERS podloge su pripremljene uranjanjem predložaka S7 i S8 u $10^{-2}$ M vodenu otopinu $AgNO_3$. Nakon 6 min na uzorku S7 nastao je tanki homogeni sloj srebra. Za razliku od toga

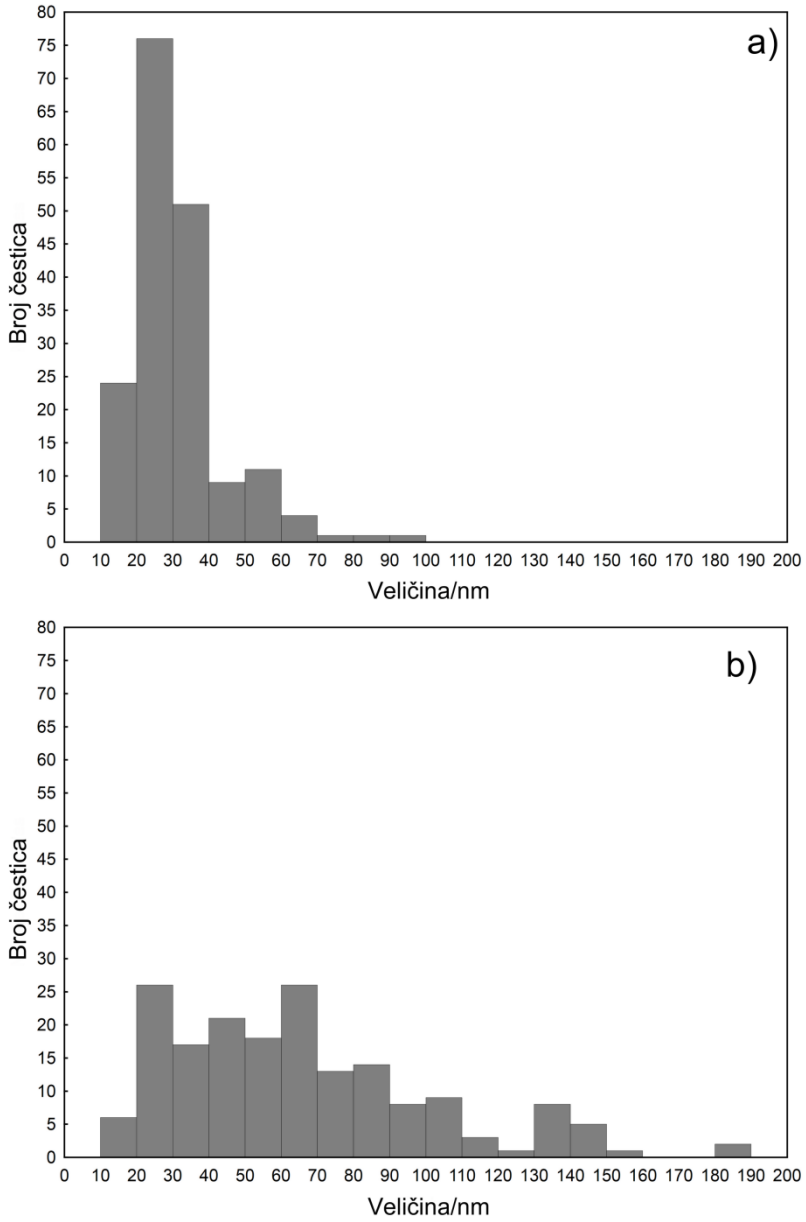
na uzorku S8 sloj je nastao za 3 min. Uzorci su potom isprani u destiliranoj vodu te osušeni u struji dušika. FE-SEM mikrografija SERS podloge S7 pokazuje srebrne nanočestice koje ravnomjerno prekrivaju površinu pSi (Slika 67a). Veće povećanje (Slika 67b) pokazuje gusto složene čestice sfernih oblika dok su neke od njih djelomično srasle u veće čestice. Izračunata veličina nanočestica je $(31 \pm 13)\mathrm{nm}$, a distribucija veličina je uska (Slika 68a). Ta morfologija ukazuje da je rast srebrnih nanočestica počeo gotovo istodobno na mnogim mjestima diljem cijele površine mikroporoznog silicija.




Slika 67. FE-SEM mikrografije SERS podloga. (a, b) S7 kod povećanja 20 000 i 75 000 puta. (c,d) S8 kod povećanja 5 000 i 75 000 puta.

S druge strane, FE-SEM mikrografija SERS podloge S8 pokazuje dobru prekrivenost plitkih makropora i zidova pora dok prodiranje srebrnih nanočestica u duboke makropore nije vidljivo (Slika 67c). Veće povećanje (Slika 67d) pokazuje mnogo nanočestica koje su srasle jedne s drugima, vrlo nepravilnih oblika, oštrih rubova i ravnina. Između njih se primjećuju

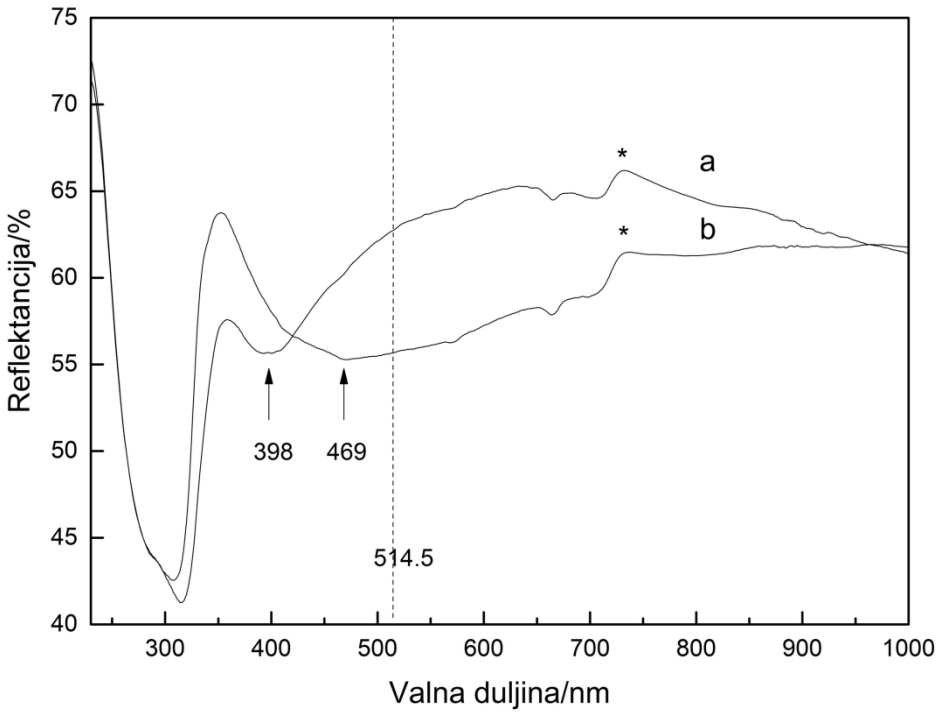
mnogo manje, gotovo sferične čestice razmaknute ponekad za manje od 10 nm. Raspodjela nanočestica je relativno široka s izračunatom veličinom $(65 \pm 35)\ \mathrm{nm}$ (Slika 68b).




Slika 68. Distribucija srebrnih nanočestica na podlogama: (a) S7, (b) S8.

Glavni razlog zašto se kod SERS spektroskopije mogu dobiti velika pojačanja Ramanovog signala jest činjenica da plemenite metalne nanostrukture imaju izraženo optičko svojstvo površinske plazmonske rezonancije (SPR). SPR se može pobuditi rezonantnim elektromagnetskim zračenjem koje uzrokuje da vodljivi elektroni osciliraju kolektivno na površini nanočestica i na taj način jako raspršuju elektromagnetsko zračenje.[91]

Optički odgovor metalnih nanostruktura obično se mjeri UV/VIS/NIR spektroskopijom. Kod netransparentnih uzoraka, kao što je slučaj u ovom eksperimentu, rabljena je UV/VIS/NIR refleksijska spektroskopija. Glavne spektralne vrpce uključuju međuvrpčane prijelaze kristalnog srebra na oko 320 nm i široku SPR vrpcu koja pokriva veliki dio vidljivog spektra (Slika 69).[6] Položaj SPR vrpce srebrnih nanostruktura ovisi o njihovim strukturnim svojstvima (veličina i oblik), ali također i o razmaku između nanostruktura.[7] S povećanjem veličine nanočestica, kompleksnošću struktura i smanjivanjem razmaka između njih, pozicija SPR vrpce se pomiče prema većim valnim duljinama.[92-94] S druge strane, širina SPR vrpce ovisi o raspodijeli veličina čestica.

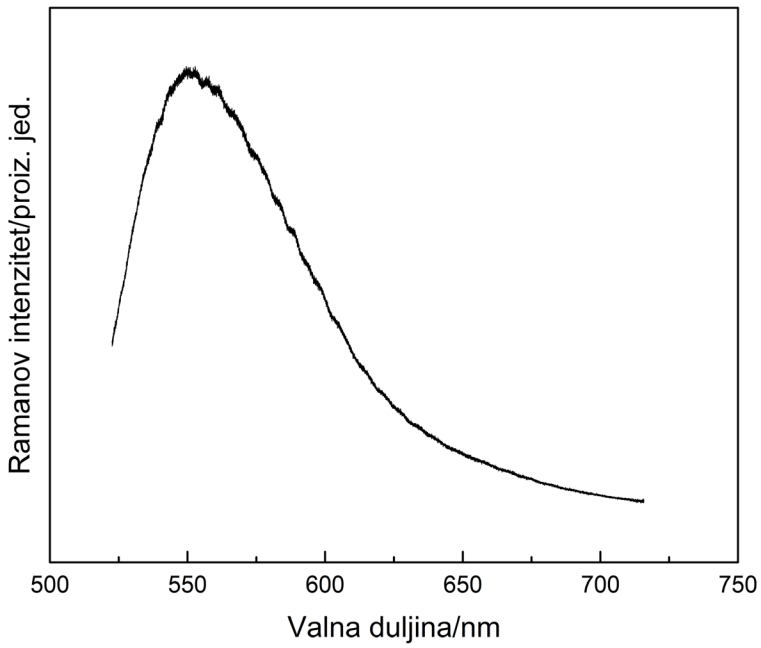



Slika 69. UV/VIS/NIR spektri snimljeni u refleksijskom načinu snimanja. Spektar (a) je SERS podloga S7, a (b) SERS podloga S8. Vertikalna linija predstavlja valnu duljinu Ramanove pobude, dok spektralno područje označeno zvjezdicom je instrumentalna pogreška.

SERS podloge S7 i S8 pokazuju različite optički odgovor u širini i poziciji SPR vrpce (Slika 69). SPR vrpca podloge S7 je uska i ima minimum vrpce na 398 nm. Za razliku od toga, SPR vrpca podloge S8 ima minimum na 469 nm i znatno veću širinu te izgleda kao da je sastavljena od nekoliko vrpci. Podloga S7 sadrži čestice gotovo sfernih oblika s uskom raspodjelom veličina (Slika 68a), pa je prema tome za očekivati da optički odgovor podloge daje usku SPR vrpcu.

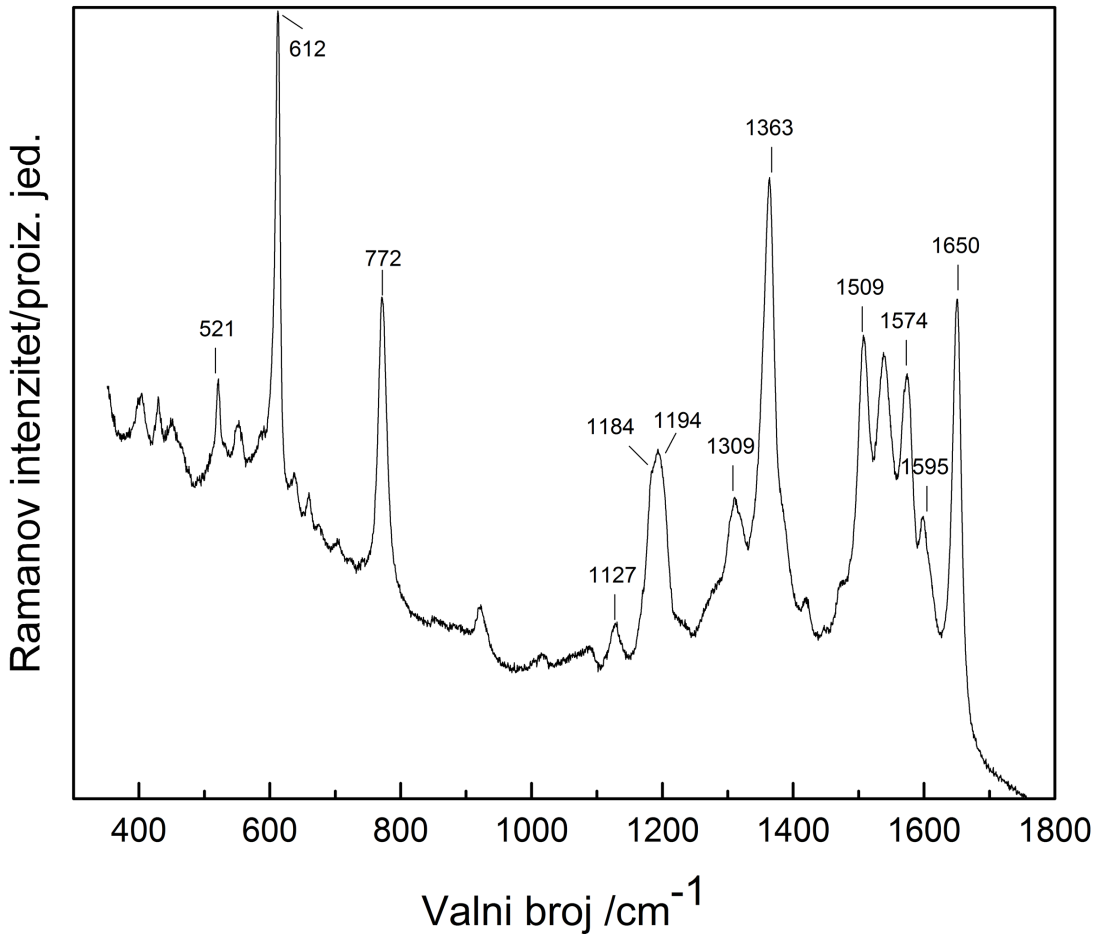
Nasuprot tome, podloga S8 sadrži otprilike dva puta veće čestice sa širokom raspodjelom veličina (Slika 68b), što rezultira većom širinom SPR vrpce i pomakom prema manjim valnim duljinama. Dodatan doprinos u pomaku i širini SPR vrpce se može pripisati nepravilnim oblicima čestica, ali i međudjelovanjem čestica uslijed malog razmaka među njima, često manjim i od 10 nm.

Raman aktivnost SERS podloga i pSi predložaka ispitana je s probnim molekulama rodamina 6G. [95] R6G molekule su nasumično adsorbirane na površinu uzoraka tijekom uranjanja u R6G vodene otopine različitih koncentracija od $10^{-2}$ do $10^{-15}$ M s korakom $10^{-1}$ M. Ramanovi spektri su snimljeni s pobudom valne duljine od 514,5 nm što je jako blizu apsorpcijskom maksimumu molekula R6G, koji se nalazi na valnoj duljini 532 nm, što znači da su spektri snimani u rezonantnim Ramanovim uvjetima. Molekule R6G imaju veliku kvantnu efikasnost i u slučaju rezonantnih uvjeta očekuje se intenzivna fluorescencija. Kod Ramanovih spektara molekula R6G adsorbiranih na pSi predlošku intenzitet fluorescencije je puno veći nego Ramanov signal i često ga potpuno prekrije (Slika 70). Prema tome najniži detektirani Ramanov signal molekula R6G je za $10^{-3}$ M koncentraciju.




Slika 70. Fluorescencija molekula R6G s maksimumom na 551 nm snimljena mikro-Ramanovom spektroskopijom.

No, kada su molekule R6G blizu nanostrukturirane srebrne površine SERS predložaka, njihova fluorescencija je ugašena neradijativnim prijelazima, odnosno brzim prijenosom energije iz pobuđenog elektronskog stanja u srebrnu površinu. Uz to Ramanov signal je pojačan zbog SERS učinaka, a granica detekcije molekula R6G je pomaknuta na $10^{-6}$ M za S7 podlogu i $10^{-7}$ M za S8 podlogu. Slika 71 pokazuje SERS spektar molekula R6G na podlozi S8 pri koncentraciji $10^{-2}$ M.



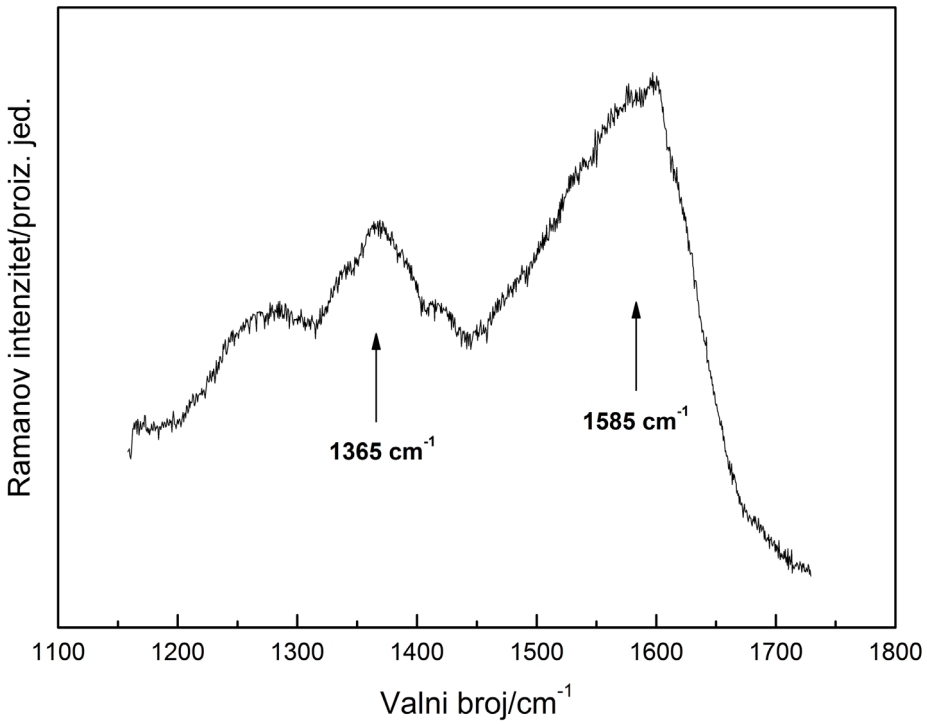

Slika 71. SERS spektar molekula R6G na podlozi S8 pri koncentraciji $10^{-2}$ M.

Tablica 20 pokazuje asignaciju vrpci vibracijskog spektra molekula R6G (Slika 71).

Tablica 20. SERS-aktivne vibracije molekula R6G.

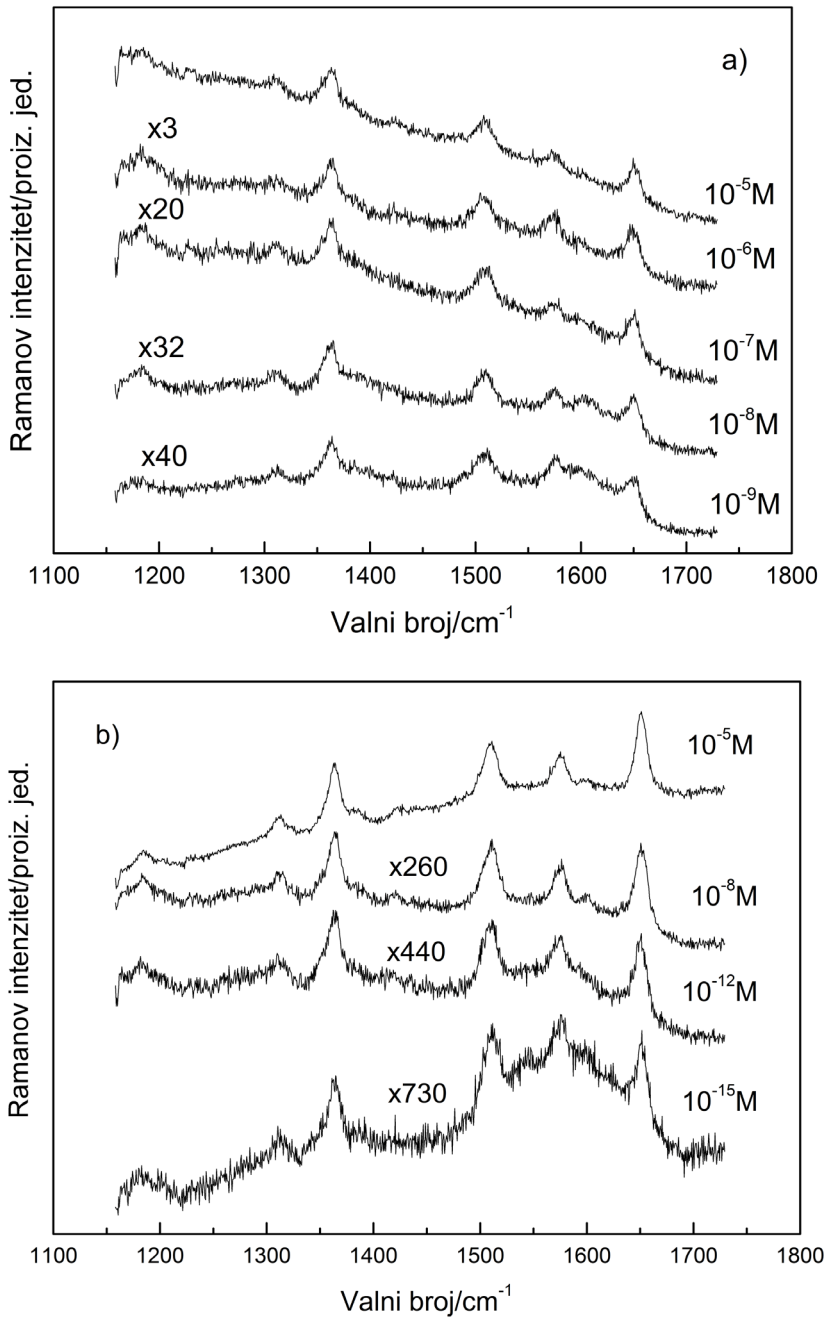
| Ramanov pomak/$cm^{-1}$ | Asignacija |
|---|---|
| 521 | O(Γ) fononska vrpca kristalnog silicija |
| 612 | Savijanje C-C prstena u ravninu kod ksantenskog/fenilnog prstena |
| 772 | C-H savijanje izvan ravnine |
| 1127 | C-H savijanje u ravninu kod ksantenskog/fenilnog prstena |
| 1184 | C-H savijanje u ravninu kod ksantenskog prstena |
| 1194 | Hibridna vibracija (ksantenski/fenilni prsten) |
| 1309 | Hibridna vibracija (ksantenski/fenilni prsteni i $NHC_2H_5$ grupa) |
| 1363 | C-C rastezanje u ksantenskom prstenu |
| 1507 | C-C rastezanje u ksantenskom prstenu |
| 1574 | C-C rastezanje u fenilnom prstenu |
| 1598 | Hibridna vibracija (fenilni prsten s $COOC_2H_5$) |
| 1650 | C-C rastezanje u ksantenskom prstenu |

Utvrđeno je da su pri niskim koncentracijama molekule R6G heterogeno rasprostranjene po uzorka[85]. Stoga, ako se nasumce izabere mjesto snimanja Ramanovog signala vrlo je vjerojatno da molekule R6G neće ni biti snimljene. U takvim uvjetima snimljeni signal je široki pozadinski spektar (Slika 72) koji je uobičajen u SERS mjerenjima za sve vrste podloga baziranih na srebru. Snimljeni spektar ima dvije široke vrpce, jednu oko 1365 $cm^{-1}$, a druga oko 1585 $cm^{-1}$ koje su karakteristični za neuređene materijale na bazi ugljika[96]. Takav pozadinski signal je prisutan čak i pri snimanju Ramanovog signala kod samih SERS podloga, bez probne molekule. Sailor i sur.[55] pozadinski signal pripisuju zagađenju površine nanostrukturnog srebra tijekom izrade i skladištenja SERS podloga.




Slika 72. Ramanov signal svojstven neuređenim materijalima na bazi ugljika.

Za dobiti Ramanov spektar na niskim koncentracijama molekula R6G mora se snimiti veliki broj nasumično odabranih pozicija na uzorku. Ručnim pretraživanjem SERS podloga pod mikroskopom granica detekcije je znatno poboljšana i to na $10^{-9}$ M koncentraciju za S7 podlogu i $10^{-15}$ M koncentraciju za S8 podlogu (Slika 73). SERS spektri pokazuju samo najistaknutije vibracijske vrpce molekula R6G na 1363, 1509, 1575 i 1651 $cm^{-1}$ koje odgovaraju C-C vibracijama istezanja aromatičnih prstena. Osim toga, na ekstremno niskim koncentracijama ($10^{-15}$ M) prisutan je i pozadinski signal s vrpcama oko 1365 $cm^{-1}$ i 1585 $cm^{-1}$.



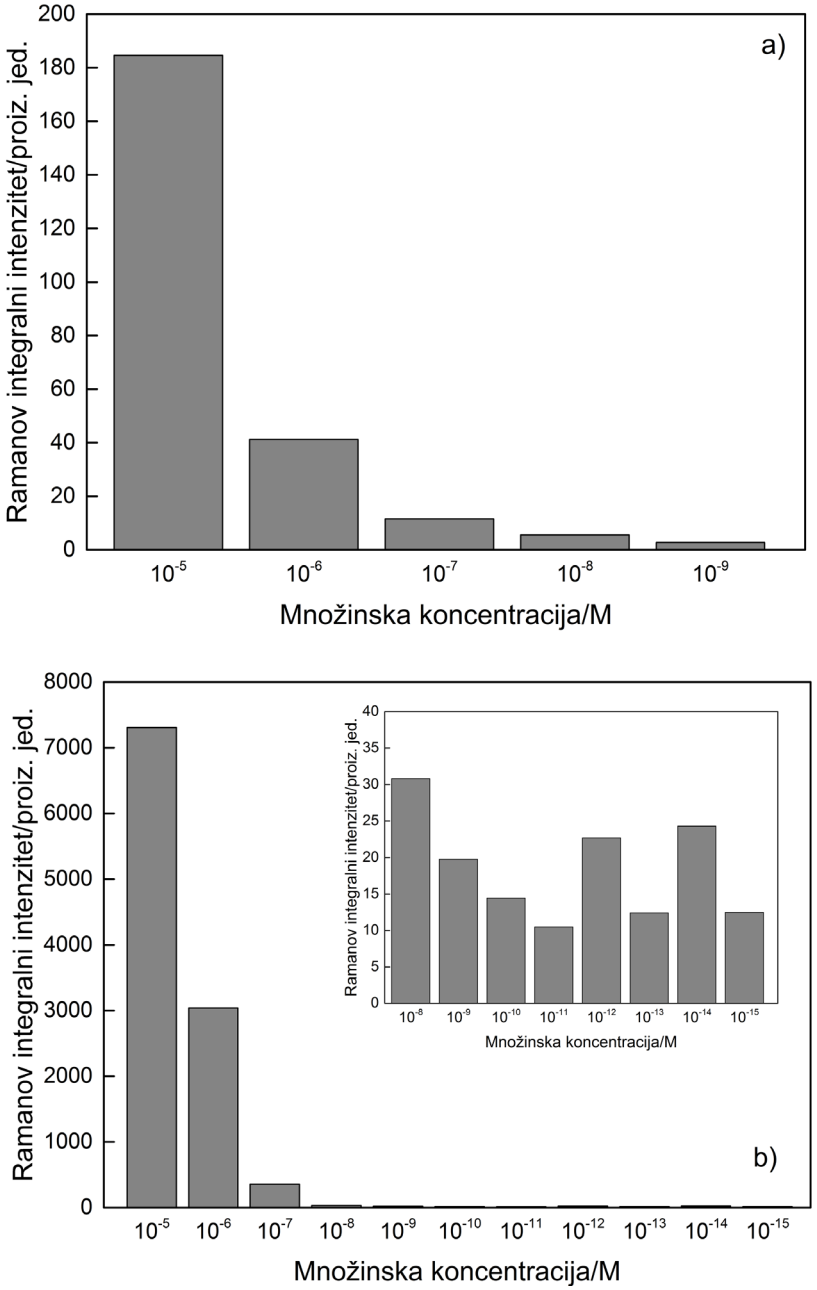

Slika 73. SERS spektri R6G molekula pri različitim koncentracijama za podloge: (a) S7, (b) S8.

Efikasnost SERS podloga se obično procjenjuje računanjem faktora pojačanja EF [97]. S obzirom da je morfologija izrađenih SERS podloga poprilično složena pouzdana procjena broja molekula koje daju SERS signal potrebna za izračun EF je upitna. Stoga je upotrebljen drugi parametar efikasnosti predložen od Virga i sur.[86] koji se zove vanjska pojačana Ramanova učinkovitost (*eng. External Amplified Raman Efficiency* - EARE). Taj parametar efikasnosti se definira kao omjer minimalne mjerljive koncentracije probnih molekula na pSi

predlošku i minimalne koncentracije detektirane na SERS podlozi. Izračunati EARE parametar za podloge S7 je $10^6$, a za S8 podlogu je $10^{12}$. Velika razlika u efikasnosti podloga može imati dva podrijetla. Prvo, elektromagnetska teorija[98] SERS-a predviđa maksimalno povećanje signala kada je vala duljina laserske pobude ugođena valnoj duljini maksimuma apsorpcije lokaliziranih površinskih plazmona, tj. SPR minimumu u refleksijskom spektru. U ovom eksperimentu, valna duljina laserske pobude je bliže minimumu SPR vrpce za podlogu S8 (Slika 69) što objašnjava njegovu bolju efikasnost. Drugo, dodatni doprinos prosječnom pojačanju signala može biti uzrokovan prisutnošću tzv. "vrućih točaka". Vruće točke se definiraju kao razmaci između dvije ili više usko razmaknutih međudjelujućih metalnih nanočestica[99] ili kao čestice s oštrim rubovima i kutovima[100]. U oba slučaja prisutno je veliko pojačanje EM polja. Budući da su SERS podloge srebrni metalni filmovi s gusto pakiranim nanočesticama i nasumičnim nanometarskim neravninama za očekivati je da obje imaju vruće točke. No, morfologija podloge S8 (Slika 67d) ukazuje na veću vjerojatnost formiranja vrućih točaka s obzirom da se sastoji od mnogo sraslih nanočestica nepravilnih oblika s oštrim rubovima i ravninama. Takva morfologija može dodatno poboljšati efikasnost podloge, odnosno dovesti do niže detektirane koncentracije.

Dodatni pokazatelj veće prisutnosti vrućih točaka na podlozi S2 nego na podlozi S1 se dobio mjerenjem integralnog intenziteta vrpce Ramanovog spektra molekula R6G na 1363 $cm^{-1}$ s koncentracijom (Slika 74). Prije izračuna integralnih intenziteta spektri su normirani s obzirom na vrijeme snimanja i snagu lasera korištenih u eksperimentu te im je uklonjena osnovna linija. Kao što se očekivalo, sa smanjivanjem koncentracije molekula R6G Ramanov integralni intenzitet se također smanjivao za obje podloge sve do koncentracija $10^{-6}$ M za S7 i $10^{-7}$ M za S8 podloge. Za niže koncentracije, kao što je već spomenuto, površinska prekrivenost molekula R6G kod obje podloge je nepotpuna i nejednolika. Stoga, da bi se snimio SERS spektar veliki broj nasumično odabranih mjesta na podlozi se morao ispitati. Slika 74 pokazuje da se tim načinom snimanja integralni intenzitet Ramanove vrpce na 1363 $cm^{-1}$ za podlogu S1 smanjivao do koncentracije $10^{-9}$ M. Za još niže koncentracije Ramanov spektar se ne može dobiti iako je temeljita pretraga podloge napravljena. Za podlogu S2 integralni intenzitet se kontinuirano smanjivao do koncentracije $10^{-11}$ M. Ispod te

koncentracije očekuje se da će biti vrlo malo molekula R6G unutar promjera laserskog snopa pa za snimiti dobar Ramanov signal molekule R6G se moraju nalaziti u blizini vrućih točaka.



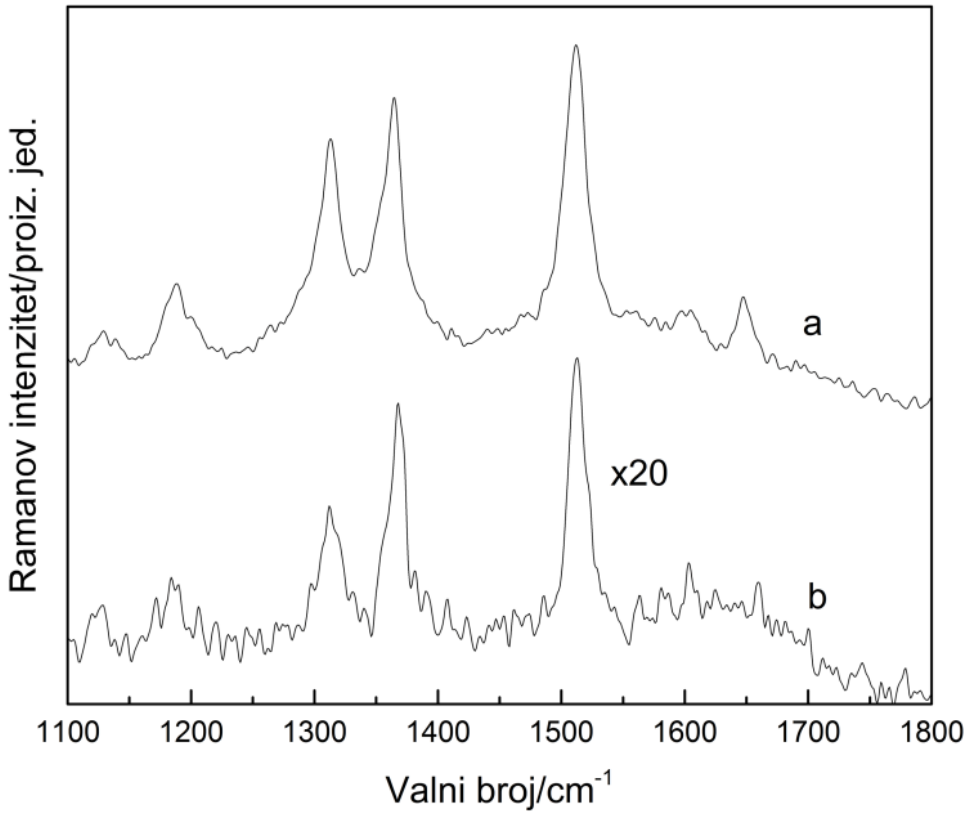

Slika 74. Integralni intenziteti Ramanove vrpce na 1363 $cm^{-1}$ u ovisnosti o koncentraciji molekula R6G za podloge (a) S7 i (b) S8.

Slika 74b ima umetak koji pokazuje da je na koncentracijama ispod $10^{-11}$ M integralni intenzitet 1363 $cm^{-1}$ skoro neovisan o koncentraciji molekula R6G. Na tim ekstremno niskim koncentracijama položaj molekula u odnosu na vruće točke i aktivnost vrućih točaka imaju presudan utjecaj na intenzitet SERS signala.

S obzirom da je granica detekcije za podlogu S1 bila $10^{-9}$ M, a za podlogu S2 bila $10^{-15}$ M, pretpostavljeno je da podloga S2 ima mnogo više vrućih točaka s morfologijom koja proizvodi velika pojačanja Ramanovog signala, a prema tome i vjerojatnost detekcije r6G molekula je mnogo veće.

Postavlja se pitanje je li Ramanovom spektroskopijom na tako niskim koncentracijama probnih molekula moguća detekcija jedne molekule. Prema Pieczonka i sur.[101] detekcija jedne molekule je moguća na srebrnim metalnim filmovima s vrućim točkama i probnim molekulama koje omogućuju rezonantne uvjete snimanja Ramanovih spektara. S obzirom da su u ovom eksperimentu upotrebljavane ekstremno niske koncentracije molekula R6G u rezonantnim uvjetima snimanja te da podloge sadrže vrlo aktivne vruće točke, može se pretpostaviti da Ramanov signal dolazi od jedne ili svega nekoliko molekula. Iako, za pouzdaniju potvrdu detekcije jedne molekule na ovim podlogama potrebna je upotreba složenijih tehnika [52, 102].

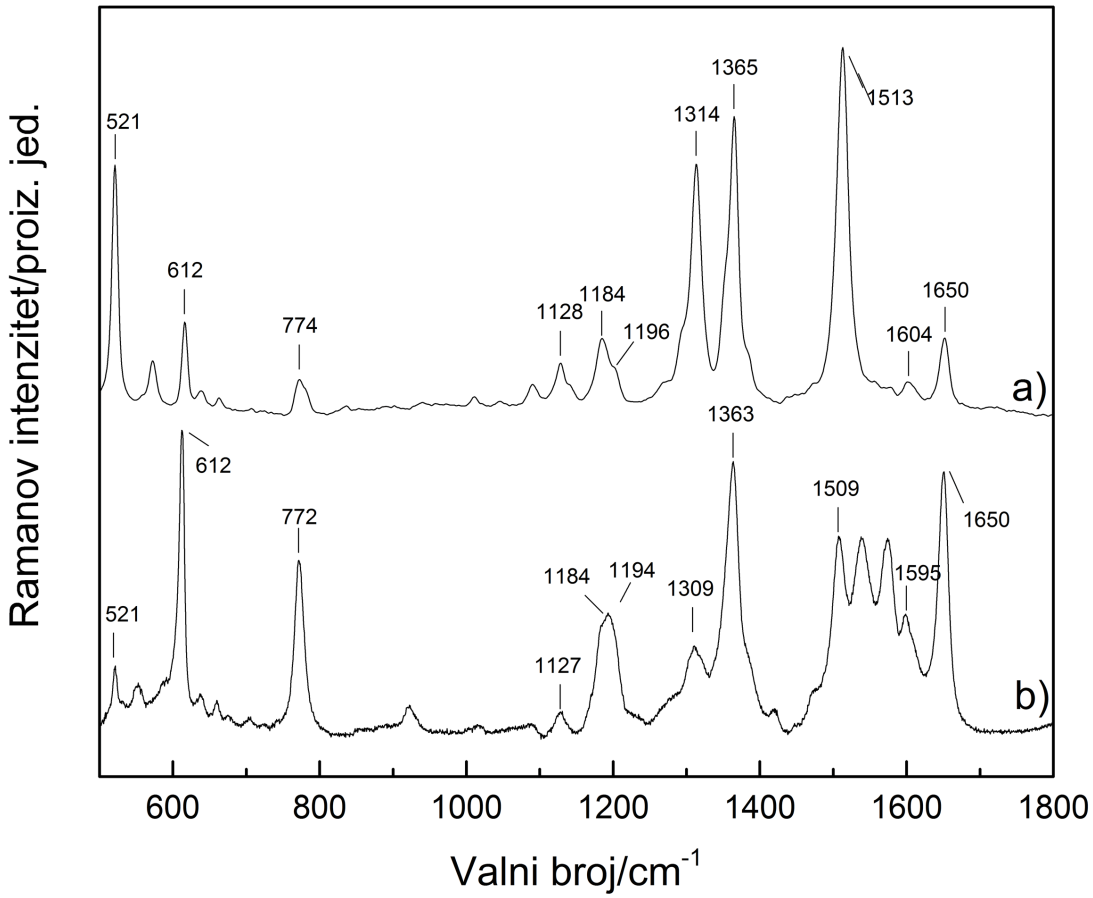
Aktivnost SERS podloga istraživana je i FT-Ramanovom spektroskopijom s nerezonantnom laserskom pobudom valne duljine 1064 nm. Kako takva laserska pobuda ima veliku dubinu prodiranja kroz SERS podlogu, u Ramanovom spektru prevladava fotoluminiscencija kristalnog silicija. Da bi se dobio SERS signal probne molekule na predlošku od poroznog silicija potrebno je izdvojiti sloj poroznog silicija (membranu) od kristalne podloge. To je napravljeno za uzorak mezoporoznog silicija S4 po postupku opisanom u prethodnom poglavlju. Membrana poroznog silicija uzorka S4 je predložak za SERS podlogu koja je napravljena uranjanjem predloška u $10^{-2}$ M vodenu otopinu $AgN0_3$ na 1 minutu. Efikasnost SERS podloge je testirana s molekulama R6G koje su u obliku kapljice volumena $2\mu L$ stavljene na SERS podlogu i osušene u struji dušika. Najniža detektirana koncentracija molekula R6G je bila $10^{-5}$ M (Slika 75a).




Slika 75. FT-Raman spektri molekula R6G: a) na SERS podlozi. b) u vodenoj otopini.

Za usporedbu, snimljen je Ramanov spektar vodene otopine R6G najniže detektirane koncentracije od $10^{-2}$ M (Slika 75b) što je za tri reda veličine veća koncentracija od one snimljene pomoću SERS podloge.

SERS spektri molekula R6G snimljeni FT-Raman spektrometrom s nerezonantnom pobudom valne duljine 1064 nm uspoređeni su s SERS spektrima snimljenih mikro-Raman spektrometrom s pobudom valne duljine 514,5 nm. Uočava se velika sličnost u frekvencijama asigniranih vrpci spektara snimljenih s rezonantnom pobudom i onih snimljenih s nerezonantnom pobudom (Slika 76) kod usporedivih koncentracija molekula R6G. Za razliku od toga intenziteti pojedinih vrpci su znatno različiti što omogućava bolju karakterizaciju molekula R6G.




Slika 76. SERS spektri molekula R6G. a) pobuda valne duljine 1064 nm, b) pobuda valne duljine 514,5 nm

Najniža detektirana koncentracija molekula R6G snimljenih s nerezonantnom pobudom je $10^{-5}$ M, za razliku od najniže detektirane koncentracije molekula R6G snimljenih s rezonantnom pobudom koja je $10^{-15}$M. Velika razlika u detektiranim koncentracijama je uzrokovana manjim udarnim presjekom pobude valne duljine 1064 nm od pobude valne duljene 514,5 nm. Pored toga, plazmonska rezonancija nanokristala srebra nije ugođena s laserskom pobudom niti je laserska pobuda ugođena s elektronskim prijelazima molekula R6G pa se snimanje vrši u nerezonantnim uvjetima. Zbog toga je granica detekcije pomaknuta na veće koncentracije. Međutim, dobrobit ove metode je prije svega razlika relativnih intenziteta pojedinih vibracijskih vrpci molekula R6G u odnosu na one dobivene iz spektara snimljenih s rezonantnom pobudom, što omogućava bolju karakterizaciju molekula. Također, kod ove metode zagrijavanje uzoraka je manje pa će se između ostalog u budućim istraživanjima izrađivati SERS podloge bazirane na poroznom siliciju koje daju bolju efikasnost na nerezonantnoj pobudi.

# Zaključak

Cilj istraživanja u okviru ovog doktorskog rada je utvrditi strukturna, optička i kemijska svojstva visoko luminiscentnoga poroznoga silicija različitih poroznosti te ga primijeniti kao predložak za izradu novih SERS podloga. Variranjem koncentracije etanolne otopine fluorovodične kiseline, gustoće struje jetkanja i vremena jetkanja dobivene su porozne strukture različitih morfologija i različitih optičkih svojstava. Strukturna i optička svojstva analizirana su Ramanovom spektroskopijom u nerezonantnim uvjetima s laserskom pobudom 1064 nm. Pokazano je da Ramanova pobuda na 1064 nm može jako poboljšati način snimanja O($\Gamma$) vrpce s obzirom da su uzorci gotovo prozirni za tu valnu duljinu pa su efekti zagrijavanja minimalni što je jako važno za osjetljivu strukturu poroznog silicija. Međutim, Ramanovi spektri kristalnog silicija na toj pobudi pokazuju široku vrpcu koja zasjenjuje fononsku O($\Gamma$) vrpcu. Predložena su dva načina uklanjanja te široke vrpce. Prvi je ozračivanje uzoraka različitim dozama gama zračenja, a drugi mehaničko mljevenje uzoraka. Potvrđeno je da široka vrpca potječe od fotoluminiscencije kristalnog silicija. Kako Ramanova pobuda u infracrvenom području prodire duboko u uzorak, da bi se izbjeglo snimanje spektara podloge kristalnog silicija, visoko luminiscentni uzorci pripremljeni su anodizacijom pri velikim gustoćama struje što je omogućilo odvajanje poroznog sloja od podloge u obliku praška ili membrane. U Ramanovim spektrima uzoraka s različitim stupnjem poroznosti pobuđenim laserskom pobudom ispod energije procjepa nađeni su čvrsti dokazi fononskog zatočenja. Fotoluminiscentni spektri tih uzoraka su pokazali efekte kvantnog zatočenja naboja te su korelirani s Ramanovim spektrima. S povećanjem poroznosti, odnosno smanjenjem veličine nanokristala poroznog silicija, spektralna pozicija fotoluminiscentne vrpce se pomiče prema većim energijama, dok se Ramanova O($\Gamma$) vrpca pomiče prema manjim energijama. To saznanje daje jaku potporu modelu kvantnog zatočenja u opisu podrijetla fotoluminiscencije nanokristala poroznog silicija. Međutim, zbog oksidacije uzoraka energija fotona fotoluminiscencije se ne povećava s poroznošću na način koji je opisan modelom kvantnog zatočenja. Pokazano je da sa smanjenjem veličine nanokristala

silicija prekrivenost površine kisikom se povećava što uzrokuje razliku u energiji fotoluminiscencije između oksidiranih i neoksidiranih uzoraka. To upućuje da pored kvantnog zatočenja naboja i prekrivanje površine nanokristala kisikom određuje elektronska stanja oksidiranog poroznog silicija.

Luminiscentni uzorci dobiveni anodizacijom pri malim gustoćama struje korišteni su kao predlošci za izradu visoko osjetljivih SERS podloga. Na predlošcima mikroporoznog i makro/mezoporoznog silicija sintetizirane su srebrne nanočestice pomoću metode uranjanja u vodenu otopinu srebrnih soli. Na mikroporoznom predlošku dobiveni srebrni film se sastojao od većinom sfernih nanočestica dok na makro/mezoporoznom predlošku su sintetizirani mnogo veći agregati srebra nepravilnih oblika i oštrih rubova. Aktivnost SERS pologa je testirana uporabom molekula R6G u rezonantnim uvjetima snimanja na valnoj duljini od 514,5 nm. Potvrđena je bolja SERS efikasnost na podlogama napravljenim iz makro/mesoporoznog predloška čija morfologija srebrnog filma je heterogena s velikom distribucijom veličina i oblika nanočestica, tvoreći mnogo visoko efikasnih „vrućih točaka“. Osim toga, valna duljina SPR vrpce tog predloška je bila znatno bliže valnoj duljini laserske pobude što je sve zajedno omogućilo detekciju ekstremno niske koncentracije molekula R6G ($10^{-15}$ M). Prema našim saznanjima to je najniža detekcija molekula R6G na SERS podlogama koje se temelje na poroznom siliciju. To bi moglo ukazivati i na detekciju jedne molekule.

SERS efekt je također istraživan u nerezonantnim uvjetima pri laserskoj pobudi valne duljine 1064 nm s FT-Raman spektrometrom. Na SERS podlozi napravljenoj na predlošku mezoporoznog silicija mogao se snimiti Ramanov spektar molekula R6G čija koncentracija je bila za tri reda veličine niže od koncentracije vodene otopine molekula. U takvim nerezonantnim uvjetima Ramanovi spektri R6G pokazuju različite intenzitete pojedinih vibracijskih vrpci u odnosu na Ramanove spektre u rezonantnim uvjetima što omogućava bolju karakterizaciju molekula R6G.

Zanimljiva svojstva koja su pokazali istraživani materijali u budućnosti bi se iskoristili za: 1) poboljšanje efikasnosti fotoluminiscencije poroznog silicija pomoću plazmoničkih efekata nanostrukturnog srebra, 2) izradu SERS podloga na temelju koloidnog poroznog silicija, 3) izradu SEIRA (*eng. Surface enhanced infrared absorption*) podloga koje se temelje na

poroznom siliciju, 4) izradu SERS podloga na temelju kristalnog silicija čija površina je obrađena mehaničkom abrazijom.

# Popis literature

1. P. YU, M. Cardona. "Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties". Springer, 2010.

2. C. Kittel. "Introduction to Solid State Physics". Wiley, 2004.

3. G. Gouadec, P. Colomban. "Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties". Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2007. 53(1): 1-56.

4. U. Rössler. "Solid State Theory: An Introduction". Springer, 2004.

5. M. Grundmann. "The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications". Springer, 2010.

6. M. Fox. "Optical Properties of Solids". Oxford, UK: Oxford University Press, 2010.

7. J. Aizpurua, G. W. Bryant. "Coupling in Metallic Nanoparticles: Approaches to Optical Nanoantennas". In: K. D. Sattler, editors. Handbook of Nanophysics 3: Nanoparticles and quantum dots. Boca Raton, USA: CRC Press, 2011. p. 24-01-24-18.

8. J. R. Haynes, W. C. Westphal. "Radiation Resulting from Recombination of Holes and Electrons in Silicon". Phys. Rev. 1956. 101(6): 1676-1678.

9. J. D. Jackson. "Classical electrodynamics". Wiley, 1975.

10. G. Martinez, N. A. T. O. S. A. Division. "Optical Properties of Semiconductors". Springer, 1993.

11. L. Kleinman. "Polarization effects in two-phonon Raman scattering in cubic crystals". Solid State Commun. 1965. 3: 47-53.

12. L. Pavesi, R. Turan. "Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications". Wiley, 2010.

13. L. Khriachtchev. "Silicon Nanophotonics: Basic Principles, Current Status and Perspectives". Pan Stanford, 2009.

14. I. Pelant, J. Valenta. "Luminescence Spectroscopy of Semiconductors". OUP Oxford, 2012.

15. E. G. Barbagiovanni, D. J. Lockwood, P. J. Simpson, L. V. Goncharova. "Quantum confinement in Si and Ge nanostructures: Theory and experiment". Appl Phys Rev 2014. 1(1):

16. J. Heitmann, F. Muller, M. Zacharias, U. Gosele. "Silicon nanocrystals: Size matters". Adv. Mater. 2005. 17(7): 795-803.

17. G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, C. Reynaud. "Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement". Appl. Phys. Lett. 2002. 80(25): 4834-4836.

18. R. J. Martín-Palma, A. Lakhtakia. "Nanotechnology: A Crash Course". SPIE Press, 2010.

19. M. J. Sailor. "Porous silicon in practice". Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011.

20. L. T. Canham. "Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers". Appl. Phys. Lett. 1990. 57(10): 1046-1048.

21. V. Lehmann, U. Gosele. "Porous Silicon Formation - a Quantum Wire Effect". Appl. Phys. Lett. 1991. 58(8): 856-858.

22. L. Canham. "Routes of Formation for Porous Silicon". In: L. Canham, editors. Handbook of Porous Silicon. Springer, 2014. p. 3-9.

23. A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott. "The structural and luminescence properties of porous silicon". J. Appl. Phys. 1997. 82(3): 909-965.

24. K. Dohnalova, I. Pelant, K. Kusova, P. Gilliot, M. Gallart, O. Cregut, J. L. Rehspringer, B. Honerlage, T. Ostatnicky, S. Bakardjeva. "Closely packed luminescent silicon nanocrystals in a distributed-feedback laser cavity". New J Phys 2008. 10:

25. L. Canham. "Pore Volume (Porosity) in Porous Silicon". In: L. Canham, editors. Handbook of Porous Silicon. Springer, 2014. p. 135-142.

26. S. V. Gaponenko. "Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals". Cambridge University Press, 1998.

27. C. Delerue, M. Lannoo. "Nanostructures: Theory and Modelling". Springer, 2004.

28. A. Zunger, L. W. Wang. "Theory of silicon nanostructures". Appl. Surf. Sci. 1996. 102: 350-359.

29. C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo. "Theoretical Aspects of the Luminescence of Porous Silicon". Phys. Rev. B 1993. 48(15): 11024-11036.

30. P. Maly, F. Trojanek, J. Kudrna, A. Hospodkova, S. Banas, V. Kohlova, J. Valenta, I. Pelant. "Picosecond and millisecond dynamics of photoexcited carriers in porous silicon". Phys. Rev. B 1996. 54(11): 7929-7936.

31. I. Pelant. "Optical gain in silicon nanocrystals: Current status and perspectives". Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science 2011. 208(3): 625-630.

32. M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue. "Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of oxygen". Phys. Rev. Lett. 1999. 82(1): 197-200.

33. A. K. Arora, M. Rajalakshmi, T. R. Ravindran, V. Sivasubramanian. "Raman spectroscopy of optical phonon confinement in nanostructured materials". J. Raman Spectrosc. 2007. 38(6): 604-617.

34. P. M. Fauchet, I. H. Campbell. "Raman-Spectroscopy of Low-Dimensional Semiconductors". Crit Rev Solid State 1988. 14: S79-S101.

35. A. K. Arora, M. Rajalakshmi, T. R. Ravindran. "Phonon Confinement in Nanostructured Materials". in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*2004. p. 499-512

36. T. D. Krauss, F. W. Wise, D. B. Tanner. "Observation of coupled vibrational modes of a semiconductor nanocrystal". Phys. Rev. Lett. 1996. 76(8): 1376-1379.

37. E. Roca, C. Trallero-giner, M. Cardona. "Polar Optical Vibrational-Modes in Quantum Dots". Phys. Rev. B 1994. 49(19): 13704-13711.

38. M. A. Stroscio, M. Dutta. "Phonons in Nanostructures". Cambridge University Press, 2001.

39. J. P. Wittmer, A. Tanguy, J. L. Barrat, L. Lewis. "Vibrations of amorphous, nanometric structures: When does continuum theory apply?". Europhys. Lett. 2002. 57(3): 423-429.

40. J. Zi, K. M. Zhang, X. D. Xie. "Microscopic calculations of Raman scattering from acoustic phonons confined in Si nanocrystals". Phys. Rev. B 1998. 58(11): 6712-6715.

41. G. Gouadec, P. Colomban. "Raman spectroscopy of nanostructures and nanosized materials". J. Raman Spectrosc. 2007. 38(6): 598-603.

42. H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley. "The One Phonon Raman-Spectrum in Microcrystalline Silicon". Solid State Commun. 1981. 39(5): 625-629.

43. I. H. Campbell, P. M. Fauchet. "The Effects of Microcrystal Size and Shape on the One Phonon Raman-Spectra of Crystalline Semiconductors". Solid State Commun. 1986. 58(10): 739-741.

44. J. Zi, H. Buscher, C. Falter, W. Ludwig, K. M. Zhang, X. D. Xie. "Raman shifts in Si nanocrystals". Appl. Phys. Lett. 1996. 69(2): 200-202.

45. C. Falter. "A Unifying Approach to Lattice Dynamical and Electronic-Properties of Solids". Phys Rep 1988. 164(1-2): 1-117.

46. S. Go, H. Bilz, M. Cardona. "Bond Charge, Bond Polarizability, and Phonon Spectra in Semiconductors". Phys. Rev. Lett. 1975. 34(10): 580-583.

47. G. A. Ozin, A. C. Arsenault, L. Cademartiri, R. S. o. Chemistry. "Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials". Royal Society of Chemistry, 2009.

48. E. Cottancin, M. Broyer, J. Lerme, M. Pellarin. "Optical Properties of Metal Clusters and Nanoparticles". In: K. D. Sattler, editors. Handbook of Nanophysics 6: Nanoelectronics and Nanophotonics. Boca Raton, USA: CRC Press, 2011. p. 24-01-24-25.

49. E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin. "Quantifying SERS enhancements". MRS Bull. 2013. 38(8): 631-640.

50. K. Hering, D. Cialla, K. Ackermann, T. Dorfer, R. Moller, H. Schneidewind, R. Mattheis, W. Fritzsche, P. Rosch, J. Popp. "SERS: a versatile tool in chemical and biochemical diagnostics". Anal. Bioanal. Chem. 2008. 390(1): 113-124.

51. D. Cialla, A. Marz, R. Bohme, F. Theil, K. Weber, M. Schmitt, J. Popp. "Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): progress and trends". Anal. Bioanal. Chem. 2012. 403(1): 27-54.

52. P. J. G. Goulet, R. F. Aroca. "Distinguishing individual vibrational fingerprints: Single-molecule surface-enhanced resonance raman scattering from one-to-one binary mixtures in Langmuir-Blodgett monolayers". Anal. Chem. 2007. 79(7): 2728-2734.

53. B. Sharma, M. F. Cardinal, S. L. Kleinman, N. G. Greeneltch, R. R. Frontiera, M. G. Blaber, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne. "High-performance SERS substrates: Advances and challenges". MRS Bull. 2013. 38(8): 615-624.

54. K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. Dasari, M. S. Feld. "Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)". Phys. Rev. Lett. 1997. 78(9): 1667-1670.

55. H. H. Lin, J. Mock, D. Smith, T. Gao, M. J. Sailor. "Surface-enhanced Raman scattering from silver-plated porous silicon". J. Phys. Chem. B 2004. 108(31): 11654-11659.

56. S. Chan, S. Kwon, T. W. Koo, L. P. Lee, A. A. Berlin. "Surface-enhanced Raman scattering of small molecules from silver-coated silicon nanopores". Adv. Mater. 2003. 15(19): 1595-1598.

57. F. Giorgis, E. Descrovi, A. Chiodoni, E. Froner, M. Scarpa, A. Venturello, F. Geobaldo. "Porous silicon as efficient surface enhanced Raman scattering (SERS) substrate". Appl. Surf. Sci. 2008. 254(22): 7494-7497.

58. R. Miyagawa, K. Fukami, T. Sakka, Y. H. Ogata. "Surface-enhanced Raman scattering from gold deposited mesoporous silicon". Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science 2011. 208(6): 1471-1474.

59. A. Y. Panarin, S. N. Terekhov, K. I. Kholostov, V. P. Bondarenko. "SERS-active substrates based on n-type porous silicon". Appl. Surf. Sci. 2010. 256(23): 6969-6976.

60. E. Froner, F. Baschera, F. Tessarolo, P. Bettotti, L. Pavesi, B. Rossi, M. Scarpa, G. Mariotto, A. Rigo. "Hybrid nanostructured supports for surface enhanced Raman scattering". Appl. Surf. Sci. 2009. 255(17): 7652-7656.

61. C. Novara, F. Petracca, A. Virga, P. Rivolo, S. Ferrero, A. Chiolerio, F. Geobaldo, S. Porro, F. Giorgis. "SERS active silver nanoparticles synthesized by inkjet printing on mesoporous silicon". Nanoscale Res. Lett. 2014. 9(527): 1-7.

62. F. A. Harraz, T. Tsuboi, J. Sasano, T. Sakka, Y. H. Ogata. "Metal deposition onto a porous silicon layer by immersion plating from aqueous and nonaqueous solutions". J. Electrochem. Soc. 2002. 149(9): C456-C463.

63. M. Ivanda, M. Balarin, O. Gamulin, V. Đerek, D. Ristić, S. Musić, M. Ristić, M. Kosović. "Porous silicon by galvanostatic electrochemical anodisation of epitaxial silicon, polycrystalline silicon and silicon on insulator layers". In: A. Vaseasha, S. Khudaverdyan, editors. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. London, UK: Springer Verlag, 2013. p. 303-320.

64. L. Zeiri, K. Rechav, Z. Porat, Y. Zeiri. "Silver Nanoparticles Deposited on Porous Silicon as a Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Active Substrate". Appl. Spectrosc. 2012. 66(3): 294-299.

65. V. Lehmann. "Electrochemisty of Silicon". Verlag: Wiley-VCH, 2002.

66. Wikipedia.org. "Rhodamine 6G". http://en.wikipedia.org/wiki/Rhodamine_6G.

67. Z. V. Popovic, Z. Dohcevic-Mitrovic, M. Scepanovic, M. Grujic-Brojcin, S. Askrabic. "Raman scattering on nanomaterials and nanostructures". Ann Phys-Berlin 2011. 523(1-2): 62-74.

68. Z. F. Sui, P. P. Leong, I. P. Herman, G. S. Higashi, H. Temkin. "Raman Analysis of Light-Emitting Porous Silicon". Appl. Phys. Lett. 1992. 60(17): 2086-2088.

69. D. Ristic, M. Ivanda, K. Furic. "Application of the phonon confinement model on the optical phonon mode of silicon nanoparticles". J. Mol. Struct. 2009. 924-26: 291-293.

70. J. D. Webb, D. J. Dunlavy, T. Ciszek, R. K. Ahrenkiel, M. W. Wanlass, R. Noufi, S. M. Vernon. "Room-Temperature Measurement of Photoluminescence Spectra of Semiconductors Using an Ft-Raman Spectrophotometer". Appl. Spectrosc. 1993. 47(11): 1814-1819.

71. J. R. Haynes. "Recombination Radiation from Silicon". Phys. Rev. 1955. 100(4): 1259-1259.

72. P. A. Temple, C. E. Hathaway. "Multiphonon Raman-Spectrum of Silicon". Phys. Rev. B 1973. 7(8): 3685-3697.

73. R. Tsu, H. Shen, M. Dutta. "Correlation of Raman and Photoluminescence Spectra of Porous Silicon". Appl. Phys. Lett. 1992. 60(1): 112-114.

74. G. Irmer. "Raman scattering of nanoporous semiconductors". J. Raman Spectrosc. 2007. 38(6): 634-646.

75. V. Paillard, P. Puech, M. A. Laguna, R. Carles, B. Kohn, F. Huisken. "Improved one-phonon confinement model for an accurate size determination of silicon nanocrystals". J. Appl. Phys. 1999. 86(4): 1921-1924.

76. G. Faraci, S. Gibilisco, P. Russo, A. R. Pennisi, S. La Rosa. "Modified Raman confinement model for Si nanocrystals". Phys. Rev. B 2006. 73(3):

77. M. N. Islam, A. Pradhan, S. Kumar. "Effects of crystallite size distribution on the Raman-scattering profiles of silicon nanostructures". J. Appl. Phys. 2005. 98(2):

78. R. J. Martin-Palma, L. Pascual, P. Herrero, J. M. Martinez-Duart. "Direct determination of grain sizes, lattice parameters, and mismatch of porous silicon". Appl. Phys. Lett. 2002. 81(1): 25-27.

79. Z. Y. Zhou, L. Brus, R. Friesner. "Electronic structure and luminescence of 1.1-and 1.4-nm silicon nanocrystals: Oxide shell versus hydrogen passivation". Nano Lett. 2003. 3(2): 163-167.

80. I. Vasiliev, J. R. Chelikowsky, R. M. Martin. "Surface oxidation effects on the optical properties of silicon nanocrystals". Phys. Rev. B 2002. 65(12): 1.

81. A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Grossman, G. Galli. "Surface chemistry of silicon nanoclusters". Phys. Rev. Lett. 2002. 88(9):

82. Y. H. Seo, H. J. Lee, H. I. Jeon, D. H. Oh, K. S. Nahm, Y. H. Lee, E. K. Suh, H. J. Lee, Y. G. Kwang. "Photoluminescence, Raman-Scattering, and Infrared-Absorption Studies of Porous Silicon". Appl. Phys. Lett. 1993. 62(15): 1812-1814.

83. "Properties of silicon and silicon wafers". EL-CAT Inc., http://www.el-cat.com/silicon-properties.htm.

84. Y. A. Pusep, A. D. Rodrigues, J. C. Galzerani, R. D. Arce, R. R. Koropecki, D. Comedi. "Internal Strain Distribution in Freestanding Porous Silicon". J. Electrochem. Soc. 2009. 156(12): K215-K217.

85. A. Virga, P. Rivolo, F. Frascella, A. Angelini, E. Descrovi, F. Geobaldo, F. Giorgis. "Silver Nanoparticles on Porous Silicon: Approaching Single Molecule Detection in Resonant SERS Regime". J. Phys. Chem. C 2013. 117(39): 20139-20145.

86. A. Virga, P. Rivolo, E. Descrovi, A. Chiolerio, G. Digregorio, F. Frascella, M. Soster, F. Bussolino, S. Marchio, F. Geobaldo, F. Giorgis. "SERS active Ag nanoparticles in mesoporous silicon: detection of organic molecules and peptide-antibody assays". J. Raman Spectrosc. 2012. 43(6): 730-736.

87. A. Y. Panarin, V. S. Chirvony, K. I. Kholostov, P. Y. Turpin, S. N. Terekhov. "Formation of SERS-active silver structures on the surface of mesoporous silicon". J. Appl. Spectrosc. 2009. 76(2): 280-287.

88. M. V. Chursanova, L. P. Germash, V. O. Yukhymchuk, V. M. Dzhagan, I. A. Khodasevich, D. Cojoc. "Optimization of porous silicon preparation technology for SERS applications". Appl. Surf. Sci. 2010. 256(11): 3369-3373.

89. T. Ignat, R. Munoz, I. Kleps, M. Miu, I. Obieta, M. Simion. "SERS-Active Substrate Based on Macroporous Silicon". Rom. J. Inform. Sci. Technol. 2009. 12(4): 496-503.

90. H. Y. Zhang, X. Y. Lv, C. W. Lv, Z. H. Jia. "n-Type porous silicon as an efficient surface enhancement Raman scattering substrate". Opt. Eng. 2012. 51(9): 099003.

91. M. Moskovits. "Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective". J. Raman Spectrosc. 2005. 36(6-7): 485-496.

92. T. R. Jensen, M. D. Malinsky, C. L. Haynes, R. P. Van Duyne. "Nanosphere lithography: Tunable localized surface plasmon resonance spectra of silver nanoparticles". J. Phys. Chem. B 2000. 104(45): 10549-10556.

93. E. Ringe, J. M. McMahon, K. Sohn, C. Cobley, Y. N. Xia, J. X. Huang, G. C. Schatz, L. D. Marks, R. P. Van Duyne. "Unraveling the Effects of Size, Composition, and Substrate on the Localized Surface Plasmon Resonance Frequencies of Gold and Silver Nanocubes: A Systematic Single-Particle Approach". J. Phys. Chem. C 2010. 114(29): 12511-12516.

94. M. Kang, J. J. Kim, Y. J. Oh, S. G. Park, K. H. Jeong. "A Deformable Nanoplasmonic Membrane Reveals Universal Correlations Between Plasmon Resonance and Surface Enhanced Raman Scattering". Adv. Mater. 2014. 26(26): 4510-4514.

95. P. Hildebrandt, M. Stockburger. "Surface-Enhanced Resonance Raman-Spectroscopy of Rhodamine-6g Adsorbed on Colloidal Silver". J. Phys. Chem. 1984. 88(24): 5935-5944.

96. M. Nakamizo, Kammerec.R, P. L. Walker. "Laser Raman Studies of Carbons". Carbon 1974. 12(3): 259-267.

97. E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, P. G. Etchegoin. "Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study". J. Phys. Chem. C 2007. 111(37): 13794-13803.

98. G. C. Schatz, R. P. Van Duyne. "Electromagnetic Mechanism of Surface-enhanced Spectroscopy". In: J. M. Chalmers, P. R. Griffiths, editors. Handbook of vibrational spectroscopy. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2002. p. 1-16.

99. A. M. Michaels, J. Jiang, L. Brus. "Ag nanocrystal junctions as the site for surface-enhanced Raman scattering of single Rhodamine 6G molecules". J. Phys. Chem. B 2000. 104(50): 11965-11971.

100. L. Rodriguez-Lorenzo, R. A. Alvarez-Puebla, I. Pastoriza-Santos, S. Mazzucco, O. Stephan, M. Kociak, L. M. Liz-Marzan, F. J. G. de Abajo. "Zeptomol Detection Through Controlled Ultrasensitive Surface-Enhanced Raman Scattering". J. Am. Chem. Soc. 2009. 131(13): 4616-4618.

101. N. P. W. Pieczonka, R. F. Aroca. "Single molecule analysis by surfaced-enhanced Raman scattering". Chem. Soc. Rev. 2008. 37(5): 946-954.

102. E. C. Le Ru, M. Meyer, P. G. Etchegoin. "Proof of single-mokeule sensitivity in surface enhanced Raman scattering (SERS) by means of a two-analyte technique". J. Phys. Chem. B 2006. 110(4): 1944-1948.

# Životopis

Marin Kosović rođen je 13. srpnja 1981. godine u Splitu. Završio je prirodoslovno-matematičku gimnaziju „Marko Marulić“ u Splitu te 2000. godine upisao studij fizike i informatike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirao je 2005. godine, a od 2007. godine radi kao asistent na Zavodu za fiziku i biofiziku Medicinskog fakulteta u Zagrebu gdje sudjeluje u nastavi na kolegijima Fizika i biofizika za studente prve godine studija medicine na hrvatskom i engleskom jeziku te Fizika medicinske dijagnostike za studente četvrte godine studija medicine na hrvatskom i engleskom jeziku. Doktorski studij atomske i molekularne fizike upisuje 2008. na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu. Njegov znanstveni i stručni interes obuhvaća područja fizike materijala i biofizike.

U razdoblju od 2007. do 2014. bio je uključen na projektu MZOS-a pod nazivom „Mehanizmi narušavanja strukture lipoproteina djelovanjem vanjskih čimbenika“. Trenutno je uključen kao suradnik u:

- Znanstveni centar izvrsnosti za napredne materijale i senzore (CEMS) u istraživačkoj jedinici Novi funkcionalni materijali.
- Projekt Hrvatske zaklade za znanost (HRRZ) pod nazivom „Hibridne silicijske nanostrukture za senzoriku“.

Objavio je kao autor ili koautor 15 radova u časopisima indeksiranim u bazi Current Contents, jedno poglavlje u knjizi, 3 rada s međunarodnom recenzijom indeksiranim u bazi Scopus te je sudjelovao na više domaćih i međunarodnih konferencija.

Oženjen je i ima jedno dijete.

# Popis radova

Radovi su podijeljeni prema znanstvenom interesu.

## Fizika materijala

1. Kosović, Marin; Balarin, Maja; Ivanda, Mile; Đerek, Vedran; Marciuš, Marijan; Ristić, Mira; Gamulin, Ozren. Porous silicon covered with silver nanoparticles as SERS substrate for ultra-low concentration detection. // Prihvaćen za objavu u časopisu Applied spectroscopy. (2015). (IF: 2.014, Q1)

2. Kosović, Marin; Gamulin, Ozren; Balarin, Maja; Ivanda, Mile; Đerek, Vedran; Ristić, Davor; Marciuš, Marijan; Ristić, Mira. Phonon confinement effects in Raman spectra of porous silicon at non-resonant excitation condition. // Journal of Raman spectroscopy. 45 (2014) , 6; 470-475 (IF: 2.519, Q2)

3. Ivanda, Mile; Balarin, Maja; Gamulin Ozren; Đerek, Vedran; Ristić, Davor; Musić, Svetozar; Ristić, Mira; Kosović, Marin. Porous silicon by galvanostatic electrochemical anodisation of epitaxial silicon, polycrystalline silicon and silicon on insulator layers // Advanced sensors for safety and security / Vaseashta, Ashok; Khudaverdyan, Surik (ur.). London: Springer, 2013. Str. 303-320. (Poglavlje u knjizi)

4. Ivanda, Mile; Đerek, Vedran; Balarin, Maja; Gamulin, Ozren; Kosović, Marin; Musić, Svetozar; Ristic, Mira; Crnjak Orel, Zorica. Alternating current electrochemical anodisation of silicon on insulator layers // MIPRO 2013 36nd International Convention, Proceedings of MEET and GVS conferences / Biljanović, Petar; Skala, Karolj (ur.) (ur.). Rijeka: Croatian Society for Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics - MIPRO, 2013. 15-17

5. Gamulin, Ozren; Balarin, Maja; Ivanda, Mile; Kosović, Marin; Đerek, Vedran; Mikac, Lara; Serec, Kristina; Furić, Krešimir; Krilov, Dubravka. Micro and nano structure of

electrochemically etched silicon epitaxial wafers. // Croatica chemica acta. 85 (2012) , 1; 101-106 (IF: 0.614, Q4)

6. Gamulin, Ozren; Ivanda, Mile; Mitsa, Vladimir; Balarin, Maja; Kosović, Marin. Monitoring structural phase transition of (Ge2S3)x (As2S3)1- x chalcogenide glass with Raman spectroscopy. // Journal of molecular structure. 993 (2011) , 1/3; 264-268 (IF: 1.634, Q3)

7. Balarin, Maja; Gamulin, Ozren; Ivanda, Mile; Kosović, Marin; Ristić, Davor; Ristić, Mira; Musić, Svetozar; Furić, Krešimir; Krilov, Dubravka. Optical properties of porous silicon on an insulator layer. // Journal of molecular structure. 993 (2011) , 1/3; 208-213 (IF: 1.634, Q3)

8. Gamulin, Ozren; Balarin, Maja; Ivanda, Mile; Kosović, Marin; Đerek, Vedran; Mikac, Lara; Serec, Kristina; Furić, Krešimir; Krilov, Dubravka. Micro and nano structure of electrochemically etched silicon epitaxial wafers // Proceedings of MIPRO 2011 / Biljanović, Petar; Skala, Karolj (ur.). Rijeka: Croatian Society for Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics - MIPRO, 2011. 53-54

9. Balarin, Maja; Gamulin, Ozren; Ivanda, Mile; Kosović, Marin; Ristić, Davor; Ristić, Mira; Musić, Svetozar; Furić, Krešimir; Krilov, Dubravka; Brnjas-Kraljević, Jasminka. Structural, optical and electrical characterization of porous silicon prepared on thin silicon epitaxial layer. // Journal of molecular structure. 924-926 (2009) ; 285-290 (IF: 1.551, Q3)

10. Ivanda, Mile; Balarin, Maja; Gamulin, Ozren; Ristić, Davor; Musić, Svetozar; Ristić, Mira; Kosović, Marin; Furić, Krešimir. Raman scattering on porous silicon // MIPRO 2009 32nd International Convention, Proceedings of MEET and GVS conferences / Biljanović, Petar; Skala, Karolj (ur.). Rijeka: Croatian Society for Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics - MIPRO, 2009. 58-61

## Biofizika

11. Krilov, Dubravka; Kosović, Marin; Serec, Kristina. Spectroscopic studies of alpha tocopherol interaction with a model liposome and its influence on oxidation dynamics. // Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy. 129 (2014); 588-593 (IF: 2.129, Q2)

12. Rak, Sanjica; De Zan, Tihana; Štefulj, Jasminka; Kosović, Marin; Gamulin, Ozren; Osmak, Maja. FTIR spectroscopy reveals lipid droplets in drug resistant laryngeal carcinoma cells through detection of increased ester vibrational bands intensity. // Analyst. 139 (2014) , 13; 3407-3415 (IF: 3.906, Q1)

13. Krilov, Dubravka; Kosović, Marin; Brnjas-Kraljević, Jasminka; Serec, Kristina; Vogrinc, Željka. Structural and Oxidation Properties of Plasma Lipoproteins from Different Phenotypes: FT-IR and ESR Study. // Croatica chemica acta. 86 (2013) ; 265-272 (IF: 0.556, Q4)

14. Gamulin, Ozren; Serec, Kristina; Bilić, V.; Balarin, Maja; Kosović, Marin; Drmić, Domagoj; Brčić, Luka; Seiwerth, Sven; Sikirić, Predrag. Monitoring the Healing Process of Rat Bones Using Raman Spectroscopy. // Journal of molecular structure. 1044 (2013) ; 308-313 (IF: 1.551, Q3)

15. Krilov, Dubravka; Kosović, Marin; Balarin, Maja; Gamulin, Ozren; Brnjas-Kraljević, Jasminka. Interaction of high density lipoprotein with nicotine – an IR and Raman study. // Croatica chemica acta. 83 (2010) , 4; 387-393 (IF: 0.713, Q3)

16. Krilov, Dubravka; Balarin, Maja; Kosović, Marin; Gamulin, Ozren; Brnjas-Kraljević, Jasminka. FT-IR spectroscopy of lipoproteins — A comparative study. // Spectrochimica Acta Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 73 (2009) , 4; 701-706 (IF: 1.566, Q2)

17. Krilov, Dubravka; Balarin, Maja; Kosović, Marin; Brnjas-Kraljević, Jasminka. Location of PRODAN in lipid layer of HDL particle: a Raman study. // European Biophysics Journal. 37 (2008) , 7; 1105-1110 (IF: 2.409, Q2)

## Biomedicina

18. Goluža, Trpimir; Boscanin, Alexander; Cvetko, Jessica; Kozina, Viviana; Kosović, Marin; Bernat, Maja Marija; Kasum, Miro; Kaštelan, Željko; Ježek, Davor. Macrophages and Leydig Cells in Testicular Biopsies of Azoospermic Men. // BioMed Research International. 2014 (2014) ; 1-14 (IF: 2.706, Q2)

19. Nikuševa-Martić, Tamara; Šerman, Ljiljana; Zeljko, Martina; Vidas, Željko; Gašparov, Slavko; Zeljko, Hrvojka Marija; Kosović, Marin; Pećina-Šlaus, Nives. Expression of secreted frizzled-related protein 1 and 3, T-cell factor 1 and lymphoid enhancer factor 1 in clear cell renal cell carcinoma. // Pathology oncology research. 19 (2013) , 3; 545-551 (IF: 1.806, Q3)

20. Kozina, Viviana; Banek, Ljerka; Knežević, Nikola; Geist, David; Kubinova, Lucie; Kosović, Marin; Rentenberger, Christian; Vukasović, Andreja; Ježek, Davor. Reinke's Crystals in Perivascular and Peritubular Leydig Cells. // Croatica chemica acta. 84 (2011) , 2; 159-167 (IF: 0.763, Q3)

## Izabrani sažeci u zbornicima skupova

1. Kosović, Marin; Gamulin, Ozren; Balarin, Maja; Ivanda, Mile; Đerek, Vedran; Marciuš, Marijan. SERS active Ag nanoparticles deposited on porous silicon: ultra-small concentration detection of Rhodamine // XXIV. International Conference on Raman Spectroscopy / Jürgen Popp, Volker Deckert (ur.). Jena, 2014. 166-166

2. Kosović, Marin; Krilov, Dubravka; Balarin, Maja; Gamulin, Ozren; Brnjas-Kraljević, Jasminka. The interaction of nicotine with high density lipoproteins - and IR and Raman study // Regional Biophysics Conference 2009 / Peter Pohl (ur.). Linz, Austrija: Johannes Kepler University, 2009. 43-43

3. Kosović, Marin; Krilov, Dubravka; Balarin, Maja; Gamulin, Ozren; Brnjas-Kraljević Jasminka. The secondary structure of apolipoproteins studied by IR-spectroscopy // International Conference and Biophysics Summer School from Solid State to BioPhysics IV / Laslo Forro; Davor Pavuna (ur.). Cavtat, 2008.