



Metaal-geassisteerd stroomloos etsen van silicium- nanodraden: synthese en mechanisme

door

Sven GIELIS



Promotors: Prof. Dr. S. De Gendt
Prof. Dr. P. M. Vereecken

Begeleider: Dr. M. H. van der Veen

Proefschrift ingediend tot het
behalen van de graad van
Master in de Chemie

Voorwoord

Het onderwerp van mijn masterproef voor de Master in de Chemie bracht me het afgelopen jaar naar de synthese en studie van silicium-nanodraden. Deze thesistekst is een weergave van enerzijds een literatuurstudie en anderzijds de uitgevoerde experimenten.

Het onderzoek werd uitgevoerd in samenwerking met de nanogroep op IMEC, die een grondige expertise heeft opgebouwd in het veld van nanomaterialen en elektrochemie.

Daarom zou ik graag een aantal mensen oprecht willen bedanken. Vooreerst mijn beide promotors: Prof. Dr. Stefan De Gendt en Prof. Dr. Philippe Vereecken, alsook Dr. Marleen van der Veen. Hun enthousiasme, steun, bemoediging en waardevolle feedback waren erg belangrijk voor mij. Verder een welgemeend dankwoord aan Hari Pathangi, die samen met Marleen, de SEM-training heeft verzorgd.

Tenslotte nog een speciaal dankjewel aan mijn ouders die mij tijdens de hele opleiding steeds gesteund hebben, ook en vooral in moeilijke tijden.

Bedankt!

Sven

Inhoudsopgave

Voorwoord	1
Inhoudsopgave	2
Samenvatting.....	4
1. Probleem- en doelstelling	5
1.1 Probleemstelling.....	5
1.2 Doelstelling.....	8
2. Theoretische achtergrond	9
2.1 Synthese van silicium-nanodraden – State-of-the-art	9
2.1.1 Gekatalyseerde groei.....	9
2.1.2 Lithografisch proces	10
2.1.3 Metaal-geassisteerd stroomloos etsen	12
2.2 Depositie van zilverdeeltjes.....	13
2.2.1 Elektrochemische depositie	13
2.2.2 Opbraak van een metaallaag, gedeponeerd via fysische dampdepositie.....	21
2.2.3 Depositie via micellen	22
3. Experimenteel	23
3.1 Experimentele opstelling.....	23
3.1.1 Depositie van zilverdeeltjes.....	23
3.1.2 Etsen van silicium-nanodraden	25
3.2 Substraat	25
3.3 Chemicaliën	26
3.4 Experimentele technieken	26
3.4.1 Elektrochemisch	26
3.4.2 Karakterisatie via rasterelektronenmicroscopie (SEM).....	28
4. Depositie van zilverdeeltjes.....	30
4.1 Resultaten	30

4.1.1	Elektrodepositie	30
4.1.2	Stroomloze zilverdepositie vanuit een oplossing met EDTA.....	41
4.1.3	Stroomloze zilverafzetting vanuit oplossingen met HF.....	45
4.2	Discussie	52
4.2.1	Zilverdepositie vanuit een oplossing met EDTA	52
4.2.2	Stroomloze zilverafzetting vanuit oplossingen met HF.....	55
4.3	Conclusies.....	59
5.	Selectieve ets van silicium.....	61
5.1	Resultaten	61
5.1.1	Een kleine bedekking Ag-deeltjes als katalysator	61
5.1.2	Een grote bedekking Ag-deeltjes als katalysator	65
5.2	Discussie	72
5.2.1	Een kleine bedekking Ag-deeltjes als katalysator	75
5.2.2	Een grote bedekking Ag-deeltjes als katalysator	77
5.3	Conclusies.....	80
5.4	Optimalisatie van de zilververdeling.....	81
6.	Besluit.....	84
7.	Referenties	85
8.	Appendix.....	88
8.1	Lijst van afkortingen	88
8.2	Lijst van symbolen	88

Samenvatting

Silicium-nanodraden trekken de laatste jaren meer en meer de aandacht omwille van hun mogelijke incorporatie in fotovoltaïsche cellen. Ze kunnen samen met bulk-silicium in een silicium-tandem zonnecel gebruikt worden. Het verschil in band gap, afkomstig van het “quantum confinement effect” in Si-nanodraden, zorgt immers voor een efficiëntere absorptie.

Er zijn reeds verschillende technieken beschikbaar voor de synthese van Si-nanodraden, waarvan de “damp-vloeistof-vast”-methode en lithografie de voornaamste zijn. Deze processen zijn echter meestal traag, duur en ze vereisen vaak hoge temperaturen en een hoog vacuüm. Een snellere en makkelijkere methode is het metaal-geassisteerd stroomloos etsen. Deze techniek is gebaseerd op selectief nat chemisch etsen van een silicium-substraat tot Si-nanodraden via een oplossing van HF en AgNO_3 .

In deze thesis is het proces opgesplitst in twee afzonderlijke stappen: de depositie van zilverdeeltjes en de ets van Si-nanodraden. Beide stappen zijn grondig onderzocht.

In tegenstelling tot de elektrodepositie van zilver, is er een uniforme verdeling van zilverdeeltjes op een Si-oppervlak (zowel p-als n-type) verkregen via stroomloze depositie. Een EDTA-houdende en HF-houdende oplossing resulteren respectievelijk in een zelf-limiterend en niet zelf-limiterend proces waardoor er voor de oplossing op basis van HF een grotere oppervlaktedichtheid van deeltjes wordt gerealiseerd.

De etsexperimenten tonen aan dat lage en hoge deeltjes-oppervlaktedensiteiten resulteren in respectievelijk poreus silicium en silicium-nanodraden. Het onderzoek naar de verschillende etsparameters heeft geleid tot een hypothese voor het mechanisme. Hieruit volgt dat de fabricatie van Si-nanodraden zeer gecontroleerd kan gebeuren. Zo kan de beoogde lengte worden bereikt door variatie van parameters zoals het type substraat, de samenstelling van de etsoplossing en de etstijd. De diameter en densiteit van de nanodraden kunnen gecontroleerd worden door middel van de Ag-deeltjesdistributie.

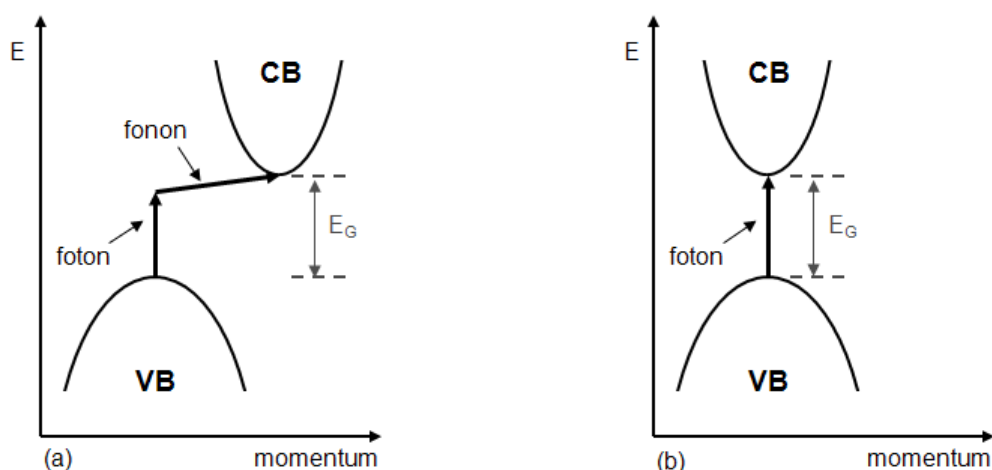
Met deze informatie is de ideale zilververdeling gedefinieerd. Hiermee wordt die distributie bedoeld, die de ets van Si-nanodraden met een diameter van 15 nm oplevert, welke als doel in deze thesis naar voor is geschoven. Om dit te bereiken dient de ruimte tussen de Ag-deeltjes voldoende klein te zijn (in de orde van 15 nm). Ideaal is dat de zilverdeeltjes elkaar raken. Het gebruik van twee andere technieken, meer bepaald de depositie van Ag-deeltjes via micellen en de splitsing van een dunne laag Ag in deeltjes hebben niet geleid tot deze ideale deeltjesverdeling.

1. Probleem- en doelstelling

1.1 Probleemstelling

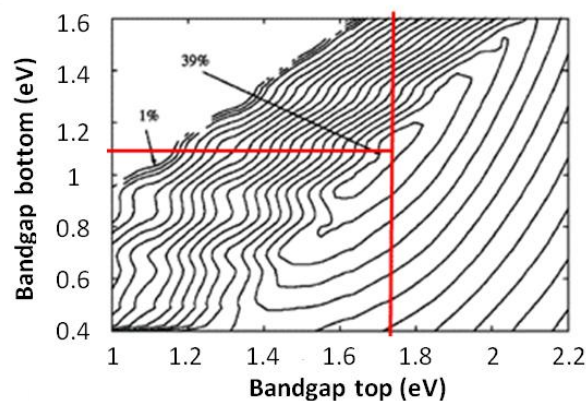
Hernieuwbare energie is een belangrijk gegeven in de huidige maatschappij. De milieuproblematiek en de tekorten aan traditionele (fossiele) brandstoffen zorgen er voor dat duurzame energie een belangrijk onderwerp is geworden voor wetenschappelijk onderzoek. Er gebeurt dan ook veel onderzoek naar fotonvoltaïsche cellen en, meer bepaald, naar een hogere absorptie-efficiëntie en een verlaging van de kost [1, 2].

Silicium is, net zoals in de micro-elektronica, het dominante materiaal in de zonnecellenindustrie [3-5]. Bulk-Si heeft wel het nadeel licht niet goed te kunnen absorberen. Dit omdat het een indirect bandgap materiaal is [1]. Dit wil zeggen dat er een verschil aanwezig is in momentum tussen het minimum en maximum van respectievelijk de valentie- en de conductieband (cf. Figuur 1.1a). Hierdoor kan een elektron o.i.v. een foton niet rechtstreeks overgaan van de hoogste energie van de valentieband naar de laagste van de conductieband. Om het verschil in momentum te overbruggen is er immers een fonon nodig [6]. Hierdoor is de transitie van een elektron minder waarschijnlijk en dringt het licht gedurende een lange tijd in het materiaal alvorens het opgenomen kan worden. Er moet dus gewerkt worden met relatief dikke lagen Si zodat er meer licht kan worden geabsorbeerd en dus de waarschijnlijkheid van elektronenoverdracht vergroot wordt [7]. Er kan overgegaan worden naar andere halfgeleidende materialen die wel een directe band gap hebben en waar er dus geen verschil in momentum aanwezig is waardoor ze beter in staat zijn licht te absorberen (cf. Figuur 1.1b) [6].



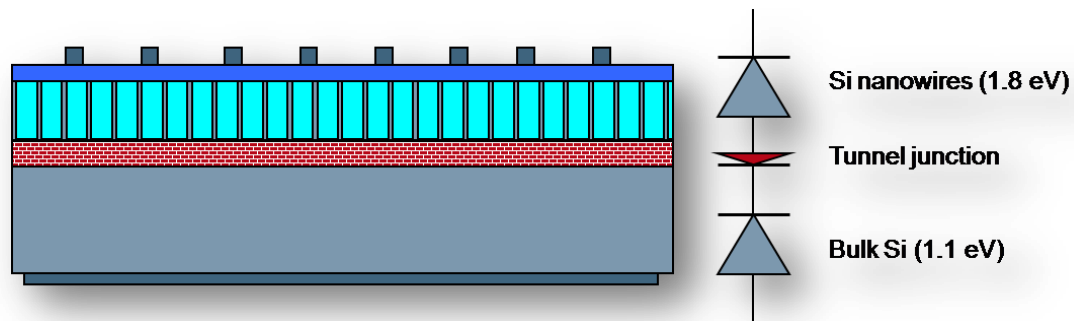
Figuur 1.1: Schematische voorstelling van de energie versus momentum voor (a) een indirect band gap materiaal en (b) een direct band gap materiaal (gebaseerd op fig. in [6]).

Echter een single band gap zonnecel heeft ook de eigenschap een deel van de zonne-energie te verliezen aan thermische processen; de theoretische maximum efficiëntie van dergelijke zonnecel is 30% [8]. Om de thermische verliezen te beperken en bijgevolg de efficiëntie te verhogen, kan er gebruik gemaakt worden van verschillende materialen die allen een ander deel van het spectrum absorberen. Cellen opgebouwd uit zo'n combinatie worden multi-junctie of tandem zonnecellen genoemd. Een voorbeeld hiervan zijn III/V stacks. Dit zijn verbindingen bestaande uit een combinatie van een element uit groep III en een element uit groep V in het periodiek systeem (bv. GaAs) [9]. Nadeel is wel dat deze zeer duur zijn en nog niet toepasbaar op grote schaal. Een alternatief is een silicium-tandem zonnecel. Hierbij wordt het bulk-Si gecombineerd met Si-nanostructuren, die een directe band gap hebben. Verder hebben deze nanostructuren door het "quantum confinement effect" een discreet energiespectrum. Door de kleine dimensies kunnen de energieniveaus niet langer gezien worden als continue banden maar moeten ze behandeld worden als aparte niveaus. Ook is het zo dat de band gap groter is in vergelijking met deze van het bulk-Si en dat deze toeneemt wanneer de dimensies van de nanostructuren afnemen. Studies hebben uitgewezen dat de band gap van 1.12eV van bulk-silicium het best gecombineerd kan worden met één van 1.7-1.8eV [10]. Dit is duidelijk zichtbaar in Figuur 1.2 waar de iso-efficiëntielijnen de theoretische efficiëntie weergeven, die bereikt kan worden d.m.v. een combinatie van materialen die een verschillende verboden zone bezitten. Een band gap van 1.7-1.8eV, die in combinatie met bulk-silicium kan zorgen voor een efficiëntie van 39%, kan geleverd worden door Si-nanodraden met een diameter van 2-3 nm [11]. Deze zijn, omwille van hun grotere band gap, in staat een extra gebied in het spectrum te absorberen, namelijk bij lagere golflengte [10-11]. Een extra voordeel van deze nanodraden is dat ze een excellente antireflectie over een breed spectraal gebied (tussen 300 en 1000 nm) bezitten wat voor meer lichtabsorptie zorgt [1-2, 10, 12].



Figuur 1.2: Plot van de theoretische efficiëntie (voorgesteld als iso-efficiëntielijnen) als functie van de grootte van de verboden zone van twee verschillende materialen. De rode lijnen geven aan welke verboden zones met elkaar gecombineerd moeten worden om een maximale efficiëntie van 39% te bereiken [11].

In Figuur 1.3 is een schematische voorstelling van een Si-tandem zonnecel op basis van bulk-silicium en Si-nanodraden weergegeven [10].



Figuur 1.3: Schematische weergave van een Si-tandem zonnecel op basis van bulk-silicium en Si-nanodraden met een diameter van 2-3 nm [10].

Er zijn verschillende technieken beschikbaar die de synthese van silicium-nanodraden met een gecontroleerde diameter en lengte toelaten. Zo kunnen draden gesynthetiseerd worden via droog etsen gebruikmakend van een masker en een resist. Naast dit veel gebruikte “top-down” proces, gekend als lithografie, zijn er verscheidene andere technieken om Si-nanodraden te synthetiseren. Eén daarvan is de gekatalyseerde groei. Dit is een “bottom-up” proces waarvan verscheidene variaties beschikbaar zijn. Bovenstaande methodes vereisen over het algemeen een hoge temperatuur of een hoog vacuüm. Ook zijn er vaak ingewikkelde toestellen of gevaarlijke Si-precursors nodig. Daarenboven zijn deze processen traag en de kosten hoog [3, 4, 13]. Dus voor toekomstige toepassingen is er nood aan een methode die een gecontroleerde synthese van geordende Si-nanodraad reeksen met zich meebrengt en die tevens ook makkelijker en sneller is. Zo’n synthesemethode is het metaal-geassisteerd stroomloos etsen. Deze techniek is gebaseerd op selectief nat etsen van een silicium-substraat met een oplossing van HF en AgNO_3 . Metaaldeeltjes (meestal zilver) worden in de eerste fase van het proces gedeponerd. Deze zullen daarna fungeren als katalysator. Ze versnellen de Si-etssnelheid op bepaalde plaatsen op het oppervlak substantieel zodat nanodraden ontstaan [3, 12-14].

Aangezien dit een “top-down” proces is, net zoals de methode via lithografie, zullen Si-nanodraden van een vooropgesteld type (n-of p-type) en met een vooraf vastgestelde graad van dopering gesynthetiseerd kunnen worden. Beiden worden bepaald door het gekozen Si-substraat. Er is echter meer onderzoek vereist om het reactiemechanisme van het metaal-geassisteerd stroomloos etsen volledig te begrijpen en de controleerbaarheid van deze techniek te kunnen verbeteren. Er ontbreekt namelijk een systematische studie die het mechanisme onder de loep neemt [3, 12-14].

1.2 Doelstelling

Het doel van deze thesis is tweeledig. Het eerste doel omvat de ontwikkeling en optimalisatie van een proces waarbij Si-nanodraden op een gestructureerde wijze kunnen worden gesynthetiseerd. Zoals in de probleemstelling reeds vermeld, zijn nanodraden met een diameter van 2-3 nm ideaal om geïntegreerd te worden in Si-tandemcellen [11]. Het doel voor deze thesis wordt echter gesteld op diameters van 15 nm. Om dit te bereiken zal er worden vertrokken van een techniek, die bekend staat als metaal-geassisteerd stroomloos etsen. Er zal worden getracht de controleerbaarheid en flexibiliteit van de methode te verhogen door aanpassingen te doen op verschillende plaatsen in het proces; nl. bij de zilverdeeltjes-depositie en bij de uiteindelijke selectieve ets van silicium. De bedoeling is namelijk om dit één-staps-proces op te splitsen in twee afzonderlijke stappen. Dit door eerst de zilverpartikels te deponeren en dan in een tweede fase het etsen te laten starten. De stappen zullen systematisch bestudeerd worden.



Figuur 1.4: Overzicht van de gevolgde strategie.

De doelstelling voor deze eerste stap is de synthese van een reproduceerbare zilverdeeltjes-verdeling op een oppervlak waarbij partikels met een welbepaalde, controleerbare diameter en oppervlaktedichtheid gedeponerd worden. Deze zullen immers tijdens de tweede fase de diameter en de densiteit van de gesynthetiseerde Si-nanodraden (na etsen) bepalen. Met het oog op een welbepaalde verdeling van zilverdeeltjes zullen twee verschillende methoden onder de loep genomen worden, zoals zichtbaar is in Figuur 1.4. Zowel de elektrodepositie als de stroomloze depositie zullen onderzocht worden.

Op basis van de deeltjesverdelingen, bekomen via de elektro-en stroomloze depositie, zal dan de tweede stap geoptimaliseerd worden. Dit via variatie van verscheidene condities zoals de samenstelling van de etsoplossing, donker of licht, het substraat met de Ag-verdeling en de etstijd.

De optimalisatie van de tweede stap sluit nauw aan bij de tweede doelstelling van de thesis, namelijk het onderzoek naar het reactiemechanisme van het etsproces. Door kennis te vergaren over het mechanisme zal een ideale Ag-deeltjes-verdeling worden gedefinieerd. Er zal getracht worden deze te bereiken via andere technieken (cf. Figuur 1.4).

2. Theoretische achtergrond

2.1 Synthese van silicium-nanodraden – State-of-the-art

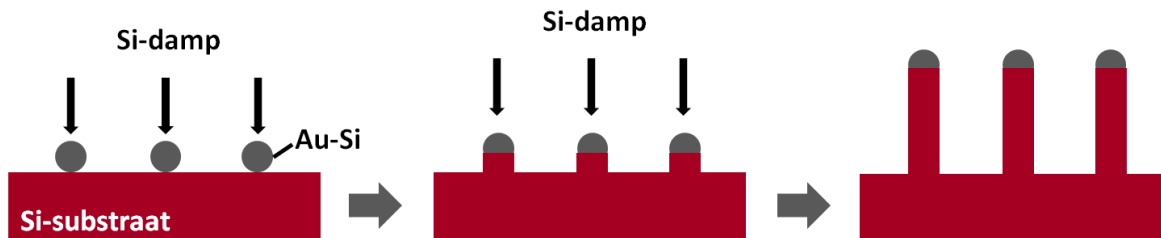
Zoals aangegeven in de probleemstelling zijn er verschillende technieken beschikbaar om Si-nanodraden te synthetiseren. In deze paragraaf wordt een overzicht gegeven van de twee belangrijkste, namelijk de gekatalyseerde groei en het lithografisch proces. Op deze manier kunnen de nadelen van deze methodes, besproken in de probleemstelling, beter begrepen worden. Vervolgens wordt het principe van het metaal-geassisteerd stroomloos etsen, een techniek zonder de aangehaalde minpunten, uitgelegd.

2.1.1 Gekatalyseerde groei

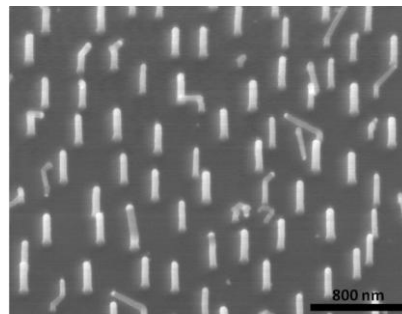
De gekatalyseerde groei van silicium-nanodraden is een methode die al voor vele jaren onderzocht wordt. R. S. Wagner en W. C. Ellis rapporteerden in 1964 dat silicium-nanodraden gegroeid kunnen worden via een nieuw concept, namelijk via de “damp-vloeistof-vast” (VLS)ⁱ –methode [15].

Hierbij worden kleine gouddeeltjes, die op een substraat zijn aangebracht, verhit tot een temperatuur van 950°C. Onder deze condities ontstaan er druppels van Au-Si-legeringen op het oppervlak, die in een volgende fase fungeren als katalysator. Deze vloeibare katalysator zal, bij de toevoeging van een gasvormige silicium-precursor (bijvoorbeeld een mengsel van waterstof (H₂) en siliciumchloride (SiCl₄)), deze gasfase absorberen. Uiteindelijk zal door supersaturatie nucleatie van silicium optreden tussen het oppervlak en de vloeibare legering (cf. Figuur 2.1). Verdere depositie zal leiden tot groei van deze kiem in de axiale richting. Op deze manier worden er Si-nanodraden gegroeid waarvan de diameter afhankelijk is van de druppelgrootte van de Au-Si legering, zoals ook geïllustreerd in de schematische weergave in Figuur 2.1. Voor nanodraden met een kleine diameter zijn dus kleine druppels vereist. De laatste jaren zijn er verschillende technieken ontwikkeld om metaal-nanodeeltjes te deponeren. Deze kunnen samen met silicium resulteren in kleine katalysator-druppels en dus leiden tot Si-nanodraden met een kleine diameter (cf. Figuur 2.2) [15-17].

ⁱ In het Engels staat deze methode gekend als de “Vapor-Liquid-Solid”-techniek. Vandaar dat de afkorting VLS gehanteerd wordt.



Figuur 2.1: Schematische weergave van een “damp-vloeibaar-vast” proces met Au-Si als katalysator met het oog op de synthese van silicium-nanodraden.



Figuur 2.2: SEM-beeld (schuin bovenaanzicht) van Si-nanodraden gegroeid d.m.v. de VLS-techniek, gebruikmakend van Au-Si als katalysator [17].

De VLS-techniek is door verschillende groepen wetenschappers onderzocht en er zijn dan ook verscheidene variaties beschikbaar [17-19]. Naast o.a. diverse beschikbare metaallegeringen is er ook een methode ontwikkeld die uitgaat van het principe van de VLS-techniek, maar die plaatsvindt bij een lagere groeitemperatuur (500-600°C i.p.v. 950 °C). Deze lagere temperatuur zorgt ervoor dat de katalysator niet als vloeibare druppels op het substraat aanwezig is, maar als vaste deeltjes. Zelfs in vaste vorm kunnen ze de groei van Si-nanodraden initiëren. Dit proces wordt de “damp-vast-vast” (VSS)ⁱ-techniek genoemd [20-23].

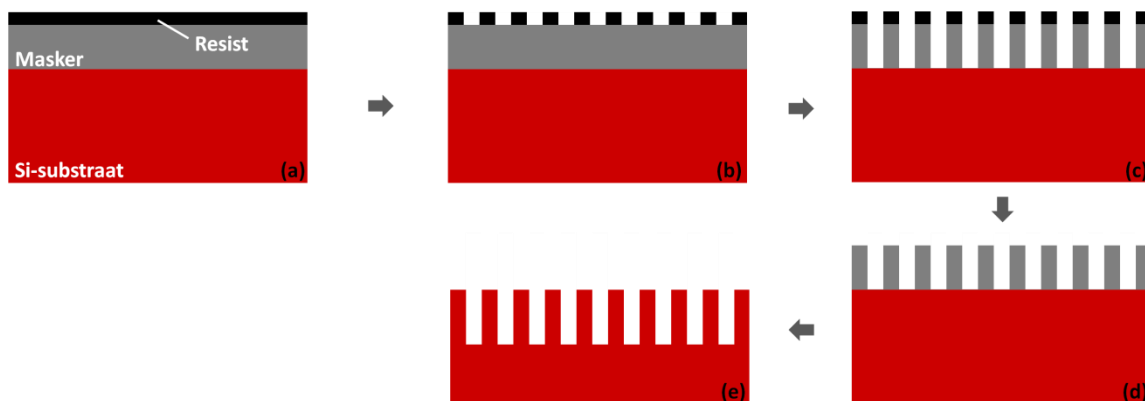
2.1.2 Lithografisch proces

Lithografie is een “top-down” methode die gebruikmakend van een resist en masker nanostructuren, zoals bijvoorbeeld nanodraden, kan creëren. Hierbij wordt een silicium-substraat eerst bedekt met een masker en een fotoresist, zoals weergegeven is in Figuur 2.3a. Vervolgens worden bepaalde delen van de resist selectief bestraald met diep UV-licht zodat er een patroon ontstaat van belichte en niet-belichte delen. De bestraalde delen worden opgelost terwijl de niet-bestraalde delen

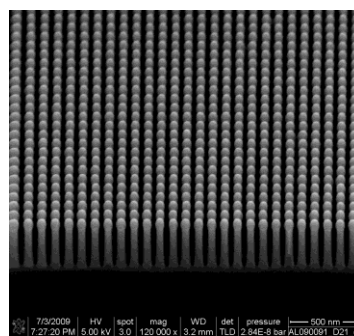
ⁱ In het Engels staat deze methode gekend als de “Vapor-Solid-Solid”-techniek. Vandaar dat de afkorting VSS gehanteerd wordt.

verharden. Op deze wijze ontstaat er een resistlaag met patronen, zoals zichtbaar is in Figuur 2.3b. Deze laag wordt daarna onderworpen aan een droge ets. Deze zorgt ervoor dat delen van het hard masker, die niet meer bedekt zijn met resist, worden weggeëtsd terwijl de andere delen met resist beschermd worden tegen deze behandeling (cf. Figuur 2.3c). In een volgende stap wordt het restant aan resist verwijderd (Figuur 2.3d) waarna het substraat opnieuw geëtsd wordt. Daar bepaalde delen van het silicium beschermd worden door het masker, komen er op deze manier nanodraden tevoorschijn. De behandeling zorgt er ook voor dat het masker voor het grootste deel opgelost wordt. Het overtollige deel kan nadien nog verwijderd worden [11].

Figuur 2.4 toont een SEM-beeld van nanodraden, gefabriceerd via een dergelijk lithografisch proces [24].



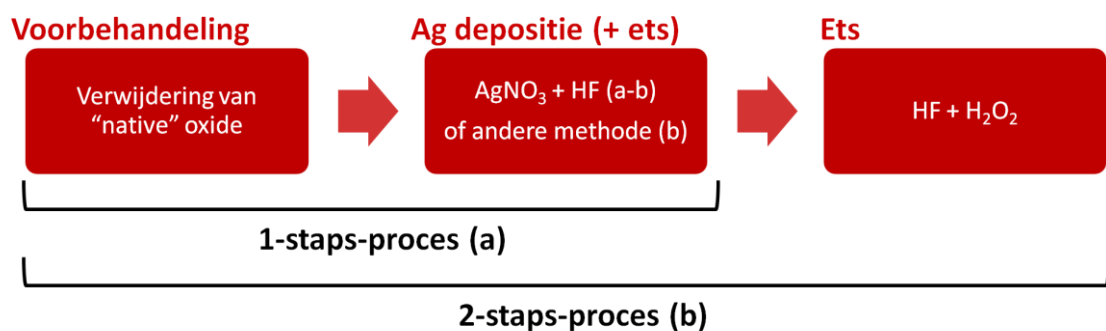
Figuur 2.3: Schematische weergave van een lithografisch proces voor de synthese van silicium-nanodraden.



Figuur 2.4: SEM-beeld van Si-nanodraden gesynthetiseerd via een lithografisch proces [24].

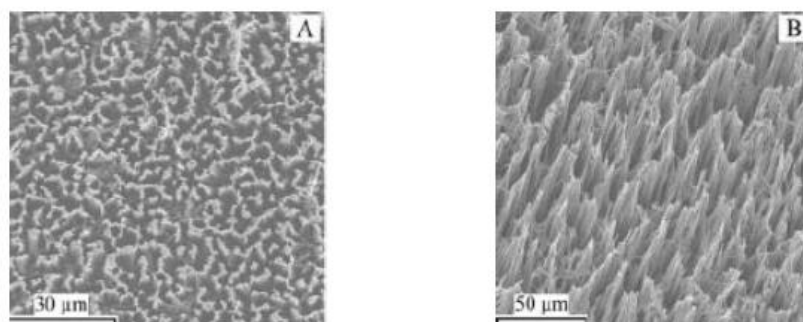
2.1.3 Metaal-geassisteerd stroomloos etsen

Experimenteel gezien is het metaal (meestal Ag)- geassisteerd stroomloos etsen relatief eenvoudig, zoals weergegeven is in Figuur 2.5a. Er wordt vertrokken van een Si-substraat dat eerst ontdaan wordt van zijn siliciumoxide (“native oxide”) d.m.v. “cleaning” (voorbehandeling). Voor de tweede stap wordt er gebruik gemaakt van een autoclaaf die voor 80-85% van zijn volume gevuld is met een oplossing van zilvernitraat (AgNO_3) en waterstoffluoride (HF). Het gecleande Si-oppervlak wordt in de etsoplossing gebracht en er wordt lichtjes verwarmd tot 50°C . Door het substraat gedurende 60 minuten in de oplossing te houden, wordt een deel van het silicium selectief weggeëtsd en ontstaan er nanodraden [3, 12-14].



Figuur 2.5: Schematische weergave van het (a) één-staps-proces en (b) twee-staps-proces.

De diameters van de draden liggen tussen 30-300 nm. De lengte van de draden kan worden gevarieerd door de etstijd of de concentratie van de etsoplossing aan te passen. Dit wordt geïllustreerd in Figuur 2.6 waar “Scanning Electron Microscopy” (SEM)–beelden, van Si-nanodraden gesynthetiseerd via deze methode, zijn weergegeven. In Figuur 2.6a zijn duidelijk poreuze silicium-microstructuren zichtbaar. Deze zijn eigenlijk nanodraden, die in groepjes geschikt zijn, zodat er poreus Si ontstaat. Een verlenging van de etstijd zou er voor zorgen dat deze groepjes verdwijnen en dat er vrijstaande draden ontstaan. Ook een kleine verhoging van de concentratie AgNO_3 (0.02 M i.p.v. 0.015 M) levert vrije nanodraden op, zoals zichtbaar is in Figuur 2.6b [3].



Figuur 2.6: SEM- beelden van Si-nanostructuren, gesynthetiseerd met de één-staps-methode gebruikmakend van een etsoplossing (60 min ets) bestaande uit 5.0 M HF en (a) 0.015 M AgNO_3 , (b) 0.02 M AgNO_3 [3].

Aangezien het etsgedrag wordt beïnvloed door de concentratie zilvernitraat in de etsoplossing, kan worden geconcludeerd dat het zilver een belangrijke factor is in het etsproces. Het doet namelijk dienst als katalysator; het zorgt ervoor het silicium selectief geëetst zodat nanodraden ontstaan. Vandaar ook de naam zilver-geassisteerd stroomloos etsen [3, 12-14]. Het is duidelijk dat deze grote voordelen heeft zoals simpelheid, lage kost en mogelijke productie op grote schaal. De simpelheid van dit proces kan echter ook gezien worden als een nadeel. Het brengt slechts een gelimiteerde controle over parameters, zoals diameter en dichtheid, met zich mee. De zilverdepositie kan immers onvoldoende gecontroleerd worden met dit proces.

Door wijzigingen aan te brengen in de standaardmethode kan de controle over de verschillende parameters verbeterd worden, namelijk door de Ag-depositie en de ets van elkaar te scheiden en het proces op te splitsen in twee stappen. Ook laat dit ook toe om meer systematisch onderzoek te verrichten naar het mechanisme van het metaal-geassisteerd stroomloos etsen [4, 5, 12]. Bij dit twee-staps-proces (cf. Figuur 2.5b), zal ook gestart worden met zuiver Si-substraat (zonder “native” oxide). In de eerste stap worden er Ag-nanodeeltjes op het Si-oppervlak gedeponerd. Het is dankzij de depositie van deze metaaldeeltjes dat in de volgende stap het silicium selectief weggeëetst wordt. Hiervoor zal een etsoplossing gebruikt worden, bestaande uit HF en waterstofperoxide (H_2O_2).

2.2 Depositie van zilverdeeltjes

Zoals in de doelstelling aangehaald, zullen er verschillende methodes onderzocht worden om Ag-nanodeeltjes te deponeren op een silicium-substraat. De theoretische achtergrond van deze technieken zal hieronder kort worden besproken.

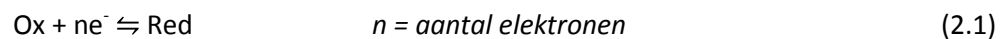
2.2.1 Elektrochemische depositie

De stroomloze (open-klem) depositie en de elektrodepositie van Ag-deeltjes zijn beiden elektrochemische processen zijn. De principes van elektrochemie worden eerst toegelicht alvorens deze betreffende methodes te bespreken.

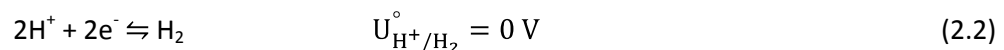
2.2.1.1 Principes van elektrochemie

2.2.1.1.1 Algemeen

Een elektrochemisch proces bestaat uit één of meerdere redoxreacties waarbij er een overdracht van elektronen plaatsvindt. Deze reacties kunnen opgedeeld worden in 2 halfreacties; waarvan er één de oxidatie van een reductans (Red) voorstelt en de andere de reductie van een oxidans (Ox). Deze twee reacties houden elkaar in stand; er worden namelijk elektronen opgenomen in de ene halfreactie terwijl er bij de andere elektronen worden afgegeven. In het algemeen kan zo'n halfreactie worden voorgesteld als de algemene reactie (2.1), waarbij het evenwicht naar links (oxidatie) of rechts (reductie) kan liggen.



Zo'n reactie heeft, onder standaardcondities, een standaard reductiepotentiaal $U_{\text{Ox/Red}}^\circ$. De waarde van deze grootheid is gedefinieerd relatief t.o.v. de standaard reductiepotentiaal van reactie (2.2) waarvan de waarde bij conventie is vastgelegd op 0 V. Deze reactie is deze die plaatsvindt in een "standaard waterstofelektrode" (SWE).



Reacties met een standaard reductiepotentiaal groter dan deze van reactie (2.2), dus groter dan 0 V, hebben thermodynamisch gezien een grotere drijvende kracht te reduceren in vergelijking met de protonreductie. Dergelijke reacties hebben dus een sterker oxidans dan H^+ (of dus water). Reacties met een negatieve $U_{\text{Ox/Red}}^\circ$ zijn dan weer gekenmerkt door een relatief zwak oxidans; vanuit thermodynamisch oogpunt zal de reductie daarbij minder gemakkelijk gaan dan de reductie van protonen (of dus water).

De evenwichtspotentiaal voor de reductiereactie onder niet-standaard condities kan worden berekend via de Nernst-vergelijking:

$$U_{\text{Ox/Red}} = U_{\text{Ox/Red}}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} \right) \quad (2.3)$$

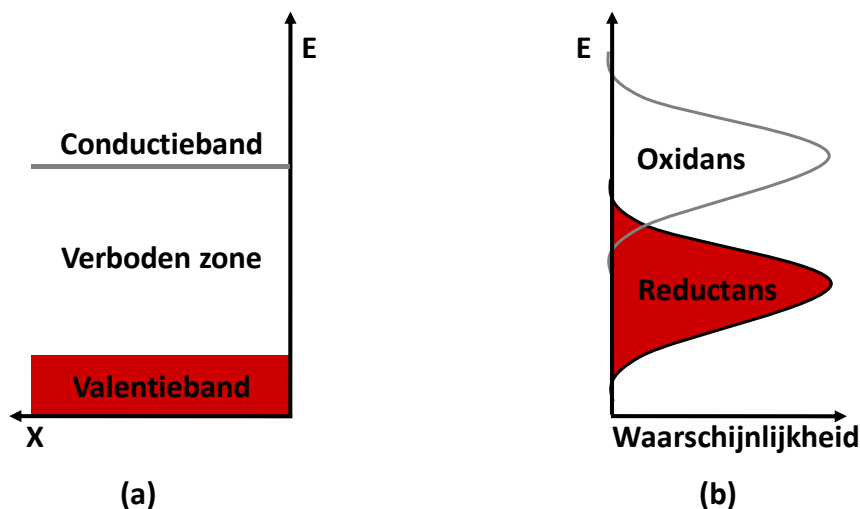
In deze vergelijking stellen R, T, n, F en a respectievelijk de universele gas constante ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), de temperatuur (in Kelvin), het aantal elektronen in de reactie, de Faraday constante (96485 C mol^{-1}) en de activiteit van het reductans of oxidans voor [25, 26].

De Nernst-vergelijking (2.3) kan worden herschreven tot een vergelijking, die i.p.v. het natuurlijk logaritme, het Briggse logaritme bevat [25, 26]:

$$U_{\text{Ox/Red}} = U_{\text{Ox/Red}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log\left(\frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}\right) \quad (2.4)$$

2.2.1.1.2 Halfgeleider/elektrolyt-fasegrens

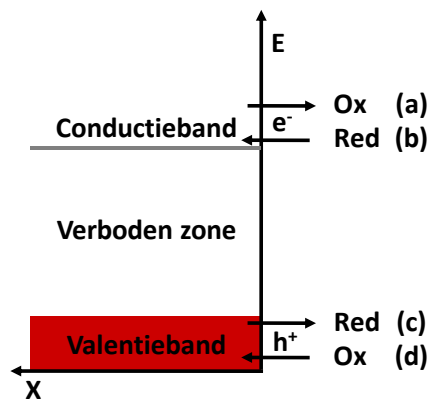
Aangezien er metaaldeeltjes (Ag) op een halfgeleider-oppervlak (Si) worden gedeponereerd via een elektrochemisch proces, is het interessant om de ligging van de energieniveaus te bespreken. De energieniveaus van de afzonderlijke componenten, die deel uitmaken van de halfgeleider/elektrolyt-fasegrens, zijn weergegeven in Figuur 2.7.



Figuur 2.7: Voorstelling van de energieniveau-verdeling voor (a) een halfgeleider en (b) een redoxkoppel (elektrolyt).

Een halfgeleider kan voorgesteld worden als een valentieband (gevuld met elektronen) en een conductieband (bevat geen elektronen; leeg) met daartussen een verboden zone (Figuur 2.7a). De energieniveauverdeling van het redoxkoppel is het gevolg van tijdsgemiddelde thermische fluctuaties die kunnen worden beschreven als twee Gauss-curves (cf. Figuur 2.7b). Ze zijn representatief voor de waarschijnlijkheid van de verschillende energieniveaus bij een bepaalde energie voor het oxidans (leeg) en het reductans (gevuld met elektronen). Het is duidelijk dat de maxima liggen bij het meest waarschijnlijke gevulde (reductans) en het meest waarschijnlijke lege (oxidans) energieniveau. Het snijpunt van de curves is de standaard Fermi-energie, welke recht evenredig is met de standaard reductiepotentiaal van het redoxkoppel [27].

Als een halfgeleider in contact wordt gebracht met een elektrolyt zal er ladingsoverdracht plaatsvinden om het elektrochemisch evenwicht te bereiken. Als er een uitwisseling van ladingen gebeurt, ontstaat er een gebied aan de fasegrens waar de ladingsverdeling in de halfgeleider verschillend is van deze van het bulkmateriaal. Dit heeft tot gevolg dat de banden een afbuiging vertonen. Welke ladingsoverdracht er gebeurt, hangt af van de relatieve ligging van de energieniveaus van de halfgeleider en het oxidans en reductans. De overdracht van lading gebeurt tussen een leeg en een bezet elektronenergieniveau via iso-energetische tunneling doorheen de fasegrens, dus tussen energieniveaus met dezelfde energie. Dit brengt met zich mee dat er enkel uitwisseling mogelijk is tussen niveaus van de elektrolyt die gelegen zijn ter hoogte van de valentie- of conductieband. Ladingsoverdracht naar de verboden zone is immers zeer onwaarschijnlijk [27].



Figuur 2.8: Schematische weergave van de verschillende ladingsoverdrachtprocessen die kunnen plaatsvinden aan de halfgeleider/elektrolyt-fasegrens met (a) elektronenvangst, (b) elektroneninjectie, (c) gatenvangst en (d) gateninjectie.

Aan de fasegrens zijn er vier ladingsprocessen mogelijk (schematisch weergegeven in Figuur 2.8):

- (a) Elektronentransfer van de conductieband naar een oxidans, ook wel elektronenvangst genoemd.
- (b) Transfer van elektronen van een reductans naar de conductieband. Dit proces wordt elektroneninjectie genoemd.
- (c) Elektronenoverdracht van een reductans naar de valentieband zodat er een gat verdwijnt in de valentieband. Er kan ook worden gesteld dat het reductans een gat opneemt, vandaar dat het proces omschreven wordt als gatenvangst.
- (d) Opname van elektronen, afkomstig van de valentieband, door een oxidans. Dit kan worden voorgesteld als gateninjectie aangezien er gaten worden gevormd in de valentieband.

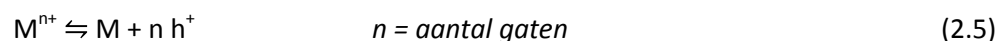
Of dergelijk ladingsoverdrachtproces mogelijk is, hangt echter niet alleen af van de relatieve ligging van de energieniveaus, maar ook van het type halfgeleider dat in contact wordt gebracht met het redoxkoppel:

- (a) Elektronenvangst is mogelijk voor een n-type halfgeleider. Deze bevat immers elektronen in de conductieband. Een p-type bevat in deze band geen elektronen en daarom is er belichting nodig om dit proces mogelijk te maken. Door belichting worden er immers elektronen geëxciteerd van de valentie- naar de conductieband.
- (b) Elektroneninjectie is enkel mogelijk via hoog intermediairen, voor zowel n- als p-type.
- (c) Gatenvangst is mogelijk voor een p-type halfgeleider. Deze bevat immers gaten in de valentieband. Opdat er gaten ontstaan in de valentieband van een n-type halfgeleider, moet er worden belicht. Dit proces is voor een n-type dan ook maar enkel mogelijk onder belichting.
- (d) Gatinjectie is mogelijk voor zowel n- als p-type. Ze bevatten uiteraard beiden elektronen in de valentieband.

Deze ladingsoverdrachtprocessen zijn verantwoordelijk voor de elektrochemische reacties die plaatsvinden wanneer een elektrolyt in contact wordt gebracht met een halfgeleider. Anders gezegd: a.h.v. de relatieve ligging van de energieniveaus kan het principe van stroomloze depositie en elektrodepositie uitgelegd worden [27].

2.2.1.2 Stroomloze depositie

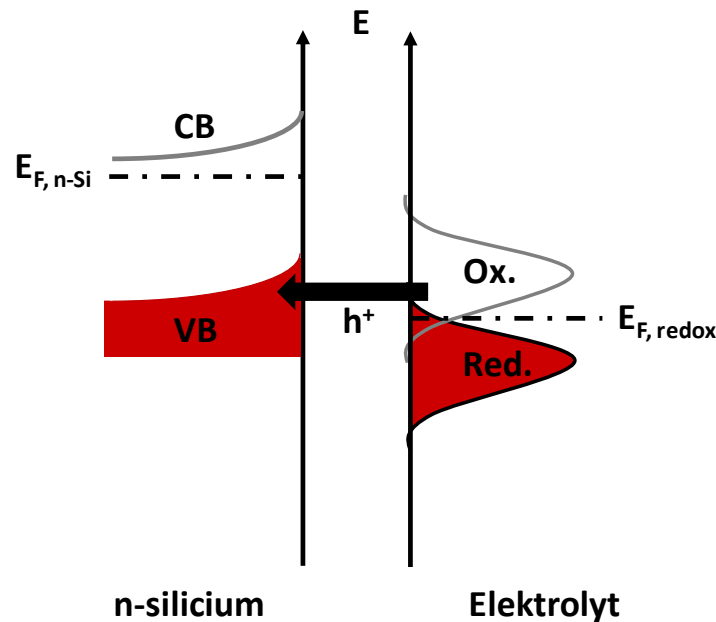
Stroomloze depositie is een proces waarmee metaaldeeltjes op een oppervlak kunnen worden gedeponerd zonder de toepassing van een externe spanning of stroom. Met stroomloze depositie wordt in deze thesis meer bepaald gerefereerd naar het proces waarbij metaal spontaan afgezet wordt bij de open-klem potentiaal omwille van galvanische uitwisseling. Dit houdt in dat metaalionen uit de oplossing reduceren terwijl het substraat oxideert. De reductie van metaalionen kan worden geschreven als de volgende halfreactie:



De hierbij bekomen gaten worden geïnjecteerd in de valentieband (overdracht van lading) van de halfgeleider waar deze worden gebruikt voor de oxidatie van de halfgeleider volgens:



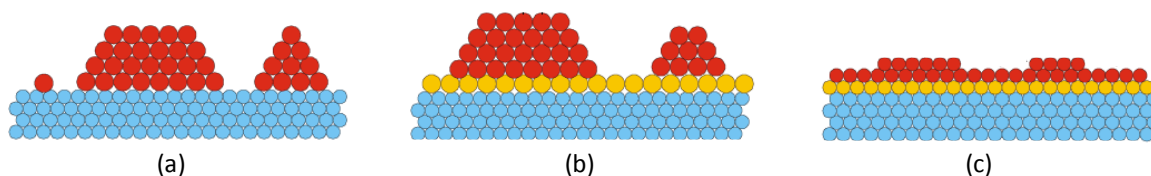
Stroomloze depositie, waarvan het principe schematisch is voorgesteld in Figuur 2.9 voor een n-type Si-substraat en een elektrolyt, is dus enkel mogelijk indien er gateninjectie in de valentieband van de halfgeleider kan plaatsvinden. Hiervoor moet het Fermi-niveau van het redoxkoppel (elektrolyt) in energie dicht bij de valentiebandrand van het Si-substraat liggen [28].



Figuur 2.9: Schematische weergave van stroomloze depositie van een metaal op n-Si.

2.2.1.3 Elektrodepositie

Elektrodepositie van een metaal (bijvoorbeeld zilver) vindt plaats in een elektrochemische cel, die opgebouwd is uit twee elektrodes en (eventueel) een referentie-elektrode. Deze zijn ondergedompeld in een elektrolytoplossing met metaalionen (met groot volume zodat de bulkconcentraties quasi constant blijven) en verbonden met elkaar via een elektrisch circuit. Aan de werkelektrode (WE), ook wel de kathode genoemd, gebeurt de reductie van metaalkationen tot metaal wat initieel leidt tot de vorming van nuclei waarna deze verder kunnen uitgroeien [25, 26]. Hierbij wordt de Volmer-Weber nucleatie- en groeimodus beoogd. Dit wil zeggen dat er 3D-nuclei (metaaldeeltjes) op het substraat gevormd worden (cf. Figuur 2.10a). Dit gebeurt als de interactie tussen de metaal-atomen onderling groter is dan deze tussen de metaal-atomen en het substraat. In het andere geval wordt er eerst een sub-monolaag metaal op het oppervlak gevormd. Dit is wat gebeurt in de Stranski-Krastanov (cf. Figuur 2.10b) en de Frank-Van der Merwe (cf. Figuur 2.10c) modi waarna respectievelijk 3D-nuclei en metaallagen gevormd worden op deze monolaag [25].



Figuur 2.10: Schematische weergave van de mogelijke nucleatie- en groeimodi met (a) de Volmer-Weber modus, (b) de Stranski-Krastanov modus en (c) de Frank-Van der Merwe modus [25].

De reductie van een metaal en de bijhorende standaardpotentiala wordt gegeven door:



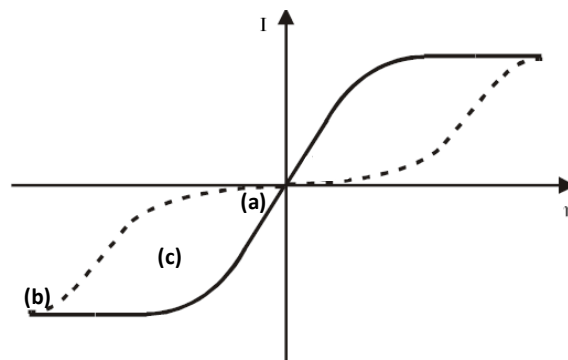
Via de Nernst-vergelijking (2.4) kan de evenwichtspotentiaal voor een metaalelektrode in een oplossing met M^{n+} -ionen worden uitgerekend. Immers:

$$U_{M^{n+}/M} = U_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \log(a_{M^{n+}}) \quad (2.8)$$

Wanneer de werkelektrode bij een potentiaal gebracht wordt die meer negatief is dan de M^{n+}/M evenwichtspotentiaal, kunnen de metaalionen reduceren tot metaal. Het verschil tussen de aangelegde potentiaal en de M^{n+}/M evenwichtspotentiaal wordt de overpotentiaal η genoemd. Snellere reductie van metaalkationen zal optreden bij meer negatieve overpotentiaal. De snelheid van de reductiereactie is niet de enige factor die de elektrodekinetiek bepaalt. Ook het transport van oxidans naar de elektrode moet plaatsvinden en de rest van de elektrolytoplossing moet nadien worden afgevoerd. De snelheid van het gehele proces zal worden bepaald door de traagste stap. Er zijn dan ook drie situaties die zich voor kunnen doen [25, 26].

Figuur 2.11 toont een typisch stationair stroom-overpotentiaal verloop voor een reactie met een snelle (volle lijn) en een trage (stippelij) kinetica. Bij een kleine overpotentiaal (typisch kleiner dan 10% van de limietstroom; in het geval van een negatieve overpotentiaal gebied (a)) stijgt de stroom (in absolute waarde) exponentieel met toenemende overpotentiaal. Het systeem is in dit gebied kinetisch gecontroleerd. De kinetica van de elektronentransfer is trager vergeleken met het transport van nieuw materiaal naar het elektrode-oppervlak. De concentratie van reagens (oxidans) in de bulk is dan ook quasi gelijk aan de concentratie aan het oppervlak. Een kinetisch snellere reactie levert uiteraard een grotere stroom, vandaar dat de volle lijn op de plot initieel sneller stijgt.

Bij grote overpotentialen is de reactie massatransport gecontroleerd (gebied (b) op de plot). De kinetika van de elektronentransfer is veel sneller dan het massatransport waardoor de aanvoer van oxidans onvoldoende snel is om de elektrochemische reactie te blijven volgen. De concentratie van reagens aan het elektrode-oppervlak is dan gelijk aan 0. De stroom bereikt daardoor een limietwaarde, de limietstroom genoemd. Op deze manier ontstaat er een diffusielaag aan het oppervlak waarin zich een concentratieprofiel vormt. Ook al is de kinetika van de reactie traag; bij voldoende hoge overpotentiala zal deze limiet altijd optreden (cf. stippelijne op de plot) en is het systeem dus massatransport gelimiteerd. De situatie waarbij het proces noch volledig kinetisch, noch volledig massatransport gecontroleerd verloopt, treedt op bij intermediaire overpotentiala (gebied (c) op de plot). Er wordt dan gesproken van een gemengde controle, omdat kinetika en massatransport bijdragen tot de stroom [25].

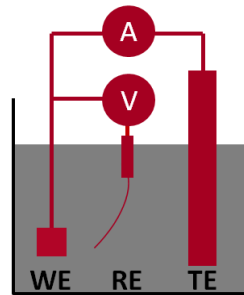


Figuur 2.11: Plot van de stroom i.f.v. de overpotentiala voor een elektrochemische reactie met snelle (volle lijn) en trage (stippelijne) kinetika. (a), (b) en (c) stellen respectievelijk de gebieden voor waarbij de reactie een kinetische, massatransport en gemengde limitering heeft [25].

Om een overpotentiala aan te leggen, wordt er meestal gebruik gemaakt van een 3-electrode cel, die voorgesteld is in Figuur 2.12. Deze cel bevat naast de werk- en tegenelektrode nog een derde elektrode, namelijk de referentie-elektrode. In deze cel vloeit de stroom tussen de werkelektrode (linkse elektrode in de figuur; WE) en de tegenelektrode (rechtse elektrode in de figuur; TE) terwijl de potentiala van de werkelektrode wordt gemeten t.o.v. de referentie-elektrode die een constante potentiala heeft (middenste elektrode op de figuur (RE); hier de Ag/AgCl-elektrode).

Aan de tegenelektrode is er een tegengestelde, maar even grote stroom dan aan de werkelektrode om de elektrische lus te sluiten. Om die reden wordt de tegenelektrode soms ook aangeduid als "stroomcollector". De reactie daar is meestal de ontbinding van het solvent. Aangezien er voor de elektrodepositie van metaal (zilver) in deze thesis met waterige oplossingen wordt gewerkt, wordt er aan de tegenelektrode water geoxideerd tot zuurstofgas. De precieze reactie is afhankelijk van het milieu (zuur of basisch), maar in beide gevallen wordt O_2 gevormd (cf. Figuur 2.13a). Het aanwezige water kan ook reduceren aan de kathode (werkelektrode), wanneer de potentiala voldoende

negatief wordt gebracht. De exacte reactie is weer afhankelijk van de zuurtegraad van de elektrolytoplossing (cf. Figuur 2.13b) [25, 26].



Figuur 2.12: Schematische voorstelling van een 3-electrode cel met van links naar rechts de werk (WE)-, referentie (RE)-(hier Ag/AgCl) en tegenelektrode (TE) (gebaseerd op fig. in [25]).

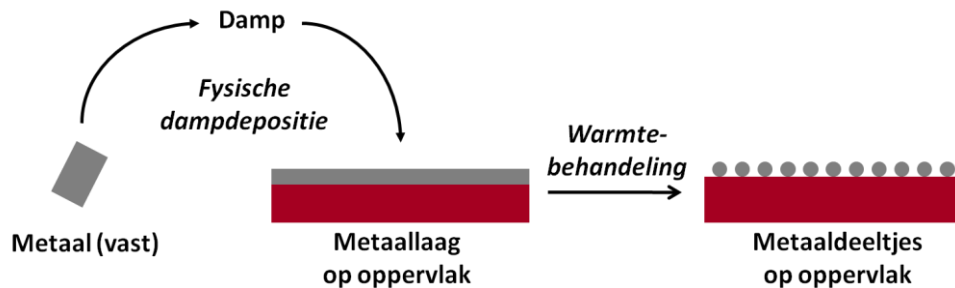
Reactiemilieu	(a) Oxidatie	(b) Reductie
Zuur	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ $U^\circ = +1,229 \text{ V}$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ $U^\circ = 0,000 \text{ V}$
Basisch	$4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ $U^\circ = +0,401 \text{ V}$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $U^\circ = -0,828 \text{ V}$

Figuur 2.13: (a) Oxidatie- en (b) reductiereacties met water (met bijhorende standaard reductiepotentialen) die kunnen plaatsvinden in een basische of zure elektrolytoplossing (gebaseerd op informatie in [25, 29]).

2.2.2 Opbraak van een metaallaag, gedeponerd via fysische dampdepositie

Voor de depositie van metaal-nanodeeltjes kan er ook vertrokken worden van een dunne metaallaag. De betreffende metaallaag kan worden gedeponerd gebruikmakend van fysische dampdepositie. Bij dit proces wordt een metaal in de gasvorm gebracht waarna het gedeponerd wordt op een oppervlak (cf. linkerdeel Figuur 2.14). Daar dit metaal enkel een verandering in aggregatietoestand ondervindt, zijn er alleen fysische processen betrokken bij deze techniek en geen chemische, vandaar ook de procesnaam. Er zijn verschillende methoden om het metaal in gasvormige toestand te brengen (via elektronstraling, laserstraling, plasma's, ...). Voor de zilverlaagdepositie m.b.t. deze thesis is er gebruik gemaakt van thermische verdamping. Hierbij worden metaalstukjes verhit zodat ze overgaan in de dampfase. Om ervoor te zorgen dat de verdampte atomen zonder botsingen op het substraat terug kunnen condenseren, vindt dit proces plaats in vacuüm [30].

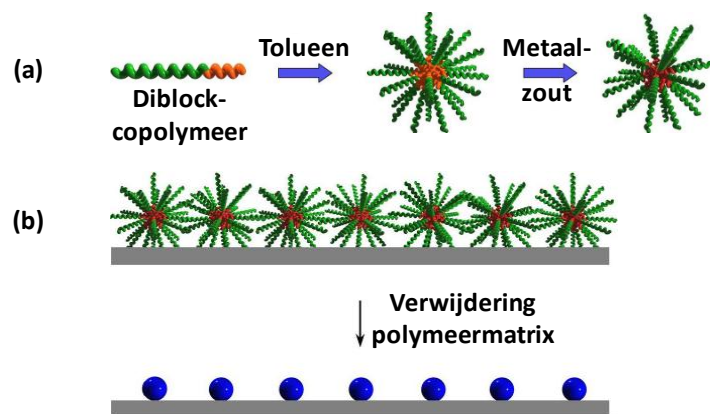
In een tweede stap (cf. rechterdeel Figuur 2.14) kan vervolgens de dunne metaallaag opgebroken worden tijdens een warmtebehandeling zodat metaaldeeltjes op het oppervlak ontstaan.



Figuur 2.14: Synthese van metaaldeeltjes op een oppervlak via depositie en opbraak van een metaallaag.

2.2.3 Depositie via micellen

Voor de depositie van metaaldeeltjes op een oppervlak kan er, zoals getoond in Figuur 2.15, ook gebruik gemaakt worden van het principe van micellen. Hiervoor kunnen diblock-copolymeren gebruikt worden. Daar deze bestaan uit een hydrofiel en een hydrofoob gedeelte, vormen ze spontaan omgekeerde, sferische micellen in een niet-polair solvent zoals toluen (cf. Figuur 2.15a). De gevormde structuren kunnen dan dienst doen als nanoreactoren; ze kunnen “gevuld” worden met een metaalzout (cf. Figuur 2.15a). In de tweede stap worden de micellen gedeponeerd op een oppervlak via zelf-organisatie (cf. Figuur 2.15b). Het substraat wordt hiervoor ondergedompeld in de micellen-oplossing. De polymeermatrix kan vervolgens worden verwijderd door een plasmabehandeling zodat uiteindelijk alleen de metaal-nanodeeltjes overblijven op het oppervlak. Deze hebben een uniforme grootte die aangepast kan worden door de concentratie van het metaalzout te variëren. De dichtheid van de metaaldeeltjes kan gecontroleerd worden door veranderingen aan te brengen in de lengte van de diblock-copolymeren [31].



Figuur 2.15: Schematische voorstelling van de depositie van metaaldeeltjes via micellen [31].

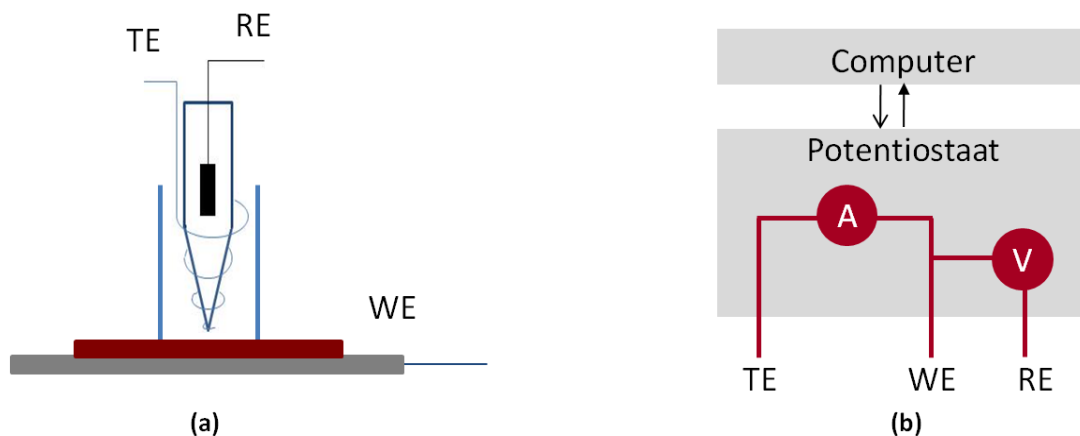
3. Experimenteel

3.1 Experimentele opstelling

3.1.1 Depositie van zilverdeeltjes

3.1.1.1 Elektrodepositie

Voor de elektrodepositie wordt er gebruik gemaakt van een elektrochemische cel bestaande uit 3 elektrodes, namelijk de werkelektrode (WE), de tegenelektrode (TE) en de referentie-elektrode (RE), zoals dit besproken is in 2.2.1.3. Voor de laatstgenoemde wordt een Ag/AgCl/3M NaCl RE genomen; deze heeft een potentiaal van 0.22 V t.o.v. de SWE. De tegenelektrode is een inerte Pt-draad, de werkelektrode is het substraat waarop de depositie dient te gebeuren (silicium dus). Dit substraat wordt via een klem op een aluminium-plaat bevestigd wat er voor zorgt dat er contact is tussen het substraat en het externe circuit. De genoemde elektrodes worden samengebracht in een cilindrische, glazen elektrochemische cel zoals schematisch weergegeven is in Figuur 3.1a. Er wordt een Luggin capillair angewend om ervoor te zorgen dat de RE zich nabij het oppervlak van de werkelektrode bevindt opdat dicht hierbij de potentiaal wordt gemeten. Het blootgestelde WE oppervlak is cirkelvormig en bedraagt 1.43 cm^2 .



Figuur 3.1: Experimentele opstelling voor de elektrodepositie met in (a) de 3-elektrode cel en in (b) het extern circuit weergegeven.

Zoals schematisch voorgesteld in Figuur 3.1b worden de elektrodes verbonden met een potentiostaat (Autolab PGSTAT30) om een gecontroleerde potentiaal te kunnen aanleggen op de werkelektrode. Deze potentiostaat bestaat uit een operationele versterker met een terugkoppelingslus zodat er gegarandeerd geen stroom vloeit door de referentie-elektrode. Daar de

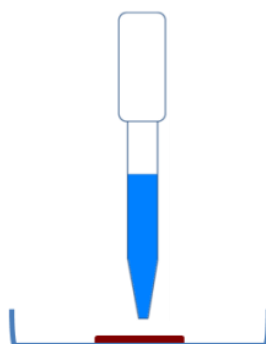
potentiostaat verbonden is met een computer, kunnen via de Autolab software de experimentele condities worden gecontroleerd en kan de stroom, als gevolg van een bepaalde toegepaste potentiaal, worden gemeten en opgeslagen.

De elektrodepositie op silicium vindt plaats in het donker om de invloed van licht uit te sluiten. Dit wordt gerealiseerd door een doos, bedekt met aluminiumpapier, over de experimentele opstelling te plaatsen. Na de depositie wordt silicium-substraat veelvuldig gespoeld met water en wordt het gedroogd in een stroom van stikstofgas (N_2).

3.1.1.2 Stroomloze depositie

Voor de stroomloze (open-klem) depositie dient het substraat in contact gebracht worden met de betreffende elektrolytoplossing. Dit gebeurt door een silicium-substraat via een pipet te bedekken met deze oplossing, zoals schematisch getoond wordt in Figuur 3.2. Na een welbepaalde periode wordt het substraat ontdaan van de oplossing en wordt deze grondig gespoeld met water opdat de reacties onmiddellijk gestopt worden. Achteraf wordt het substraat gedroogd met N_2 .

De deposities vinden plaats in het donker of in licht. Het eerstgenoemde wordt verkregen door het substraat onmiddellijk na het aanbrengen van de oplossing te bedekken met een doos met Al-papier (zoals bij de elektrodepositie). Voor de deposities in licht wordt er gebruik gemaakt van kamerlicht. Echter voor een gecontroleerde lichtstraling wordt een koude lichtbron (d.w.z. infrarood-vrij licht) van Zeiss (KL 1500 LCD) met een 150W, 15V halogeen lamp aangewend. Er is gebruik gemaakt van de standen 1E, 2E, 3E en 4E, die een stijgende lichtintensiteit (resp. 2650 K, 2800 K, 2950 K en 3000 K) met zich meebrengen.



Figuur 3.2: Experimentele opstelling voor de open circuit depositie.

3.1.2 Etsen van silicium-nanodraden

Voor het etsen van een silicium-substraat met zilverdeeltjes, wordt het substraat gedurende een welbepaalde tijd ondergedompeld in een beker met de betreffende etsoplossing. Vervolgens wordt het monster uit de oplossing genomen en wordt deze grondig gespoeld met water om verdere reacties te vermijden. Hierna wordt het substraat gedroogd met N₂. Dit etsen vindt plaats in het donker of in het licht. Dit wordt op dezelfde manier bereikt als besproken in §3.1.1.2.

3.2 Substraat

Er wordt gebruik gemaakt van drie soorten blanco 200 mm wafers. Voor de karakterisatie van de elektrolytoplossingen worden Pt-wafers aangewend. Dit zijn eigenlijk silicium-plakken met SiO₂ waarop een dikke laag Pt via fysische dampdepositie gedeponerd is. Voor de depositie van zilver en de ets is er vertrokken van n-Si(100) en p-Si(100) substraten (dopering: 10¹⁴-10¹⁵ cm⁻³). De wafers worden eerst opgebroken in kleinere stukjes van ± 2×2 cm waarna ze gezuiverd worden met als doel de organische onzuiverheden en de aanwezige oxidelaag te verwijderen. Dit gebeurt door de oppervlakken eerst gedurende 3 minuten in contact te brengen met H₂O₂ (3%). Vervolgens worden ze gespoeld met water en wordt er een HF(2%)-oplossing op aangebracht gedurende 2 minuten. Dan wordt de oplossing verwijderd en het silicium gespoeld met water en droog geblazen met N₂. Voor de open-klem depositie dient enkel de voorzijde van de substraten gezuiverd te worden (zowel n-en p-type), voor elektrodepositie ook de achterzijde. Hiervoor zijn de n-type substraten gebruikt. Deze bezitten op de achterzijde een hogere graad van dopering (10¹⁹). Dit aangezien er contact dient gemaakt te worden met het aluminiumplaatje en de achterzijde van het silicium (zoals ook aangegeven in §3.1.1.1). Alvorens de voorkant te zuiveren, zal dan ook eerst de achterkant ontdaan worden van zijn onzuiverheden en SiO₂. Er is namelijk een dikke laag SiO₂ op de achterkant aangebracht. Om deze dikke laag oxide kunnen verwijderen, dient de HF-stap aangepast te worden. De concentratie van de HF-oplossing wordt verhoogd tot 16% en de reactietijd wordt verlengd tot 3 minuten.

3.3 Chemicaliën

Voor de experimenten is er gebruik gemaakt van onderstaande lijst van chemicaliën:

- HF, waterstoffluoride, 49%, Air Products
- H₂O₂, waterstofperoxide, 30 Gew.%, Honeywell
- AgNO₃, zilvernitraat, > 99.8%, ACS
- Ag₂SO₄, zilversulfaat, 99.999%, Sigma-Aldrich
- Na₂S₂O₃, natriumthiosulfaat, 99%, Sigma-Aldrich
- NaNO₃, natriumnitraat, min. 99%, Sigma-Aldrich
- NaOH, natriumhydroxide, pro analysi, ACS
- Na₂SO₄, natriumsulfaat, anhydride, Fluka-Biochemika
- C₇H₅NO₃S, sacharine, 99+%, Aldrich
- C₁₀H₁₆N₂O₈, Ethyleendiaminetetra-azijnzuur (EDTA), 99.4+%, ACS
- C₁₀H₁₆N₂O₈.2Na, dinatrium ethyleendiaminetetra-acetaat (Na₂EDTA.2H₂O), 99.0-101.0%, Sigma-Aldrich
- H₂SO₄, diwaterstofsulfaat (zwavelzuur), 96%, Air Products
- C₃H₈O, isopropanol, KMG

3.4 Experimentele technieken

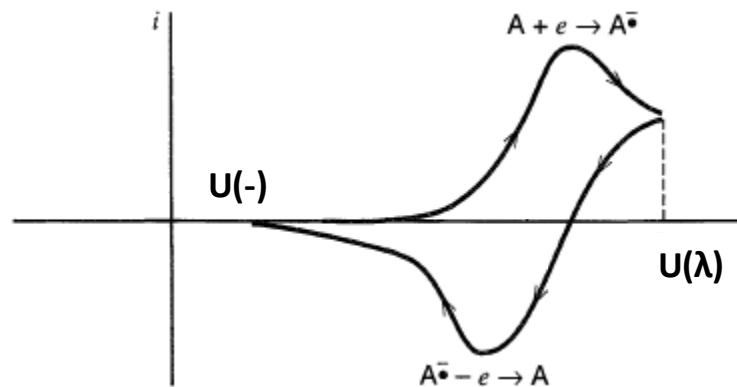
3.4.1 Elektrochemisch

3.4.1.1 Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrie (CV) is een uitstekende methode om de elektrochemische reacties aan de elektrode/elektrolyt-fasegrens te bestuderen. De set-up die hiervoor gebruikt wordt, is een 3-elektrode systeem. Er wordt gestart bij de open-klem potentiaal waarna de potentiaal tussen de werk-en referentie-elektrode i.f.v. de tijd lineair gevarieerd wordt (toename of afname). Ondertussen wordt de stroom gemeten tussen de werk-en tegenelektrode wat een typische plot, een cyclovoltammogram (CV), zoals in Figuur 3.3 oplevert.

De plot in Figuur 3.3 is bereikt door de potentiaal in eerste instantie lineair te laten afnemen. Vanaf een bepaalde potentiaal neemt de stroomdichtheid i sterk toe in absolute waarden (i wordt meer negatief). Dit omdat de snelheid van een bepaalde reductiereactie toeneemt met dalende potentiaal. Dit gaat door totdat de reactie massatransport gecontroleerd wordt, dus totdat de concentratie van reagens aan het oppervlak 0 is. De reactiesnelheid kan dan niet meer stijgen en bijgevolg wordt de

stroom niet meer negatiever. De stroom zal zelfs terug beginnen dalen (minder negatief worden) omdat het materiaal moet diffunderen van steeds verdere afstanden. Op deze manier wordt er een piek gevormd, afkomstig van het reductieproces [25, 32].



Figuur 3.3: Een typisch cyclovoltammogram [32].

Op een bepaald punt (in Figuur 3.3 bij U(-)) wordt de polarisatierichting van de scan omgedraaid; de aangelegde potentiaal wordt de andere richting uitgestuurd. Tijdens dit deel van de scan kan er kennis opgedaan worden over de reversibiliteit van het proces, m.a.w. of er oxidatie van de gereduceerde of andere species plaatsvindt. Oxidaties leveren een positieve i-piek. Bij U(λ) wordt de polarisatierichting opnieuw omgedraaid zodat er terug naar de startwaarde gegaan wordt.

Uit de vorm van de CV (de verschillende minima en maxima) kan informatie worden afgeleid over de verschillende elektrochemische reacties die kunnen optreden met de elektrolyt-oplossing. Een belangrijk gegeven bij deze techniek is wel dat er rekening moet gehouden worden met de solventlimieten. Dit zijn pieken die afkomstig zijn van het solvent zelf. Als er water wordt gebruikt, zoals bij de zilverdepositie, liggen deze bij de potentialen waar zuurstofgas en waterstofgas worden gevormd uit water. Op een bepaald moment is de potentiaal immers voldoende om het water te oxideren tot O₂ (voor reacties: cf. Figuur 2.13a) of te reduceren tot H₂ (voor reacties: cf. Figuur 2.13b). De stroom stijgt snel bij deze potentialen, omdat het solvent aanwezig is in ongelimiteerde hoeveelheden en deze reactie dus niet massatransport gelimiteerd wordt. Verdere toename van potentiaal (meer negatief of meer positief) zal daarom enkel leiden tot nog meer gasvorming. Het is dan ook zo dat signalen, afkomstig van andere elektrochemische reacties, niet meer zichtbaar zijn op de plot omdat ze overheerst worden door de solventlimieten. Daarom is het belangrijk dat deze gekend zijn aangezien ze het venster bepalen waarin een CV-analyse kan gebeuren (nl. tussen de reductie- en de oxidatiepotentiaal van het solvent). De solventlimieten kunnen worden bepaald door een CV op te nemen van een oplossing die enkel het solvent en het achtergrondelektrolyt bevat of door deze theoretisch te berekenen [25, 32].

3.4.1.2 Potentiostatische depositie

Om elektrodepositie van een metaal mogelijk te maken, wordt er van potentiostatische depositie gebruik gemaakt. In zulk experiment wordt gedurende een bepaalde tijd een constante potentiaal aangelegd, een potentiaal waarbij het metaalreductieproces aan de werkelektrode doorgaat. De selectie van dergelijke spanning wordt gedaan op basis van opgenomen cyclovoltammogrammen.

Tijdens de toepassing van de betreffende potentiaal, wordt de resulterende stroom opgemeten en deze wordt uitgezet t.o.v. de tijd [25]. Opdat de resultaten van de experimenten binnen een bepaalde reeks experimenten op een goede manier met elkaar kunnen vergeleken worden, wordt er voor gezorgd dat er een constante lading is toegepast middels variatie van de depositietijd.

3.4.2 Karakterisatie via rasterelektronenmicroscopie (SEM)

Via rasterelektronenmicroscopie (SEMⁱ) kunnen de gedeponeerde zilverdeeltjes en de silicium-nanodraden bestudeerd worden.

Deze techniek maakt gebruik van een verticale elektronenbundel in hoog vacuüm, die gefocuseerd wordt op een bepaalde plaats van het substraat. Een magnetische condensor lens en objectief lens in serie zorgen voor deze focusering. Door de bundel achtereenvolgens te richten op verschillende plaatsen op het substraat (in x- en y-richting) kan een SEM-beeld gevormd worden van het hele oppervlak [33].

Dit SEM-beeld is afkomstig van de interactie tussen de invallende elektronen, afkomstig van de elektronenbundel, en de atomen aanwezig in het staal. Twee types van interacties kunnen voorkomen:

- De atoomkernen trekken de invallende elektronen aan en ze dwingen deze om een circulair pad rondom de nucleus te beschrijven. M.a.w. de elektronen worden terugverstrooid. Ze worden dan ook terugverstrooide elektronen (in het Engels: backscattered electrons) genoemd. De invallende straling kan hierbij in het staal indringen tot op een diepte van ongeveer 1.5 μm . Terugverstrooide elektronen geven vooral materiaalcontrast.
- De invallende straling kan ook interactie vertonen met de zwak gebonden conductie-elektronen. Dit resulteert in de uitstoot van zogenaamde secundaire elektronen. Deze elektronen zijn afkomstig uit het staal en aangezien ze zwak gebonden zijn hebben ze een relatief lage energie. De secundaire elektronen worden geproduceerd in de bovenste 50 nm laag van het staal. Secundaire elektronen geven vooral morfologie-informatie.

ⁱ In het Engels staat deze methode gekend als de "Scanning Electron Microscopy"-techniek. Vandaar dat de universele afkorting SEM gehanteerd wordt.

Om een SEM-beeld te vormen, dienen de uitgestoten elektronen te worden gedetecteerd. Voor beide types elektronen is er een detector aanwezig. Dit kan voor beiden een scintillatie-fotovermenigvuldiger zijn. Er wordt voor gezorgd dat elk detector enkel een bepaald type van elektronen detecteert. Dit wordt bijvoorbeeld gedaan door op de omhuizing van de detector voor terugverstrooide elektronen een kleine negatieve spanning toe te passen. Hierdoor zullen de secundaire elektronen deze detector niet bereiken. Ook de hoek waaronder de detector meet, is al een manier om secundaire elektronen van de teruggekaatste te onderscheiden.

Voor de teruggekaatste elektronen kan ook een ander type detector gebruikt worden, namelijk een halfgeleider-detector. Deze detector, die gat-elektron paren genereert wat leidt tot een fotostroom, heeft het voordeel dat elektronen met grotere efficiëntie kunnen worden gedetecteerd. Nadeel is wel dat dit gepaard gaat met een tragere responstijd [33].

De SEM-beelden worden geanalyseerd met de software "ImageJ". Dit is een JAVA programma dat digitale analyses kan uitvoeren [34].

4. Depositie van zilverdeeltjes

Zoals reeds besproken in de doelstelling van deze thesis (cf. 1.2), is het de bedoeling om het metaalgeassisteerd stroomloos etsen van silicium op te splitsen in twee aparte stappen. De resultaten van het onderzoek naar deze twee stappen zullen dan ook systematisch worden weergegeven in twee luiken. Een eerste deel gaat over het onderzoek naar een betrouwbare zilverdeeltjesverdeling op een Si-oppervlak. De Ag-deeltjes, die dienst doen als katalysator voor etsen, zullen in het tweede luik aangewend worden om silicium-nanodraden te synthetiseren. Interpretatie van de resultaten moet leiden tot de definiëring van het reactiemechanisme en tot een definitie voor de ideale zilverdepositie, nodig voor de synthese van Si-nanodraden. In een derde deel zal er worden getracht via alternatieve processen deze ideale zilverdeeltjesverdeling te bereiken.

In dit hoofdstuk is het eerste luik, m.a.w. zijn de resultaten van het onderzoek naar de depositie van zilverdeeltjes weergegeven en besproken.

4.1 Resultaten

Er is gebruik gemaakt van zowel elektro- als stroomloze afzetting (open-klem-depositie) om zilverdeeltjes op een silicium-oppervlak te deponeren. De resultaten van dit onderzoek zijn in deze paragraaf weergegevenⁱ.

4.1.1 Elektrodepositie

Voor de elektrodepositie van zilver is een waterige elektrolytoplossing aangewend, bestaande uit zilvernitraat (AgNO_3 ; 0.001 M), natriumthiosulfaat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 0.025 M) en natriumnitraat (NaNO_3 ; 0.10 M). De zuurtegraad van de oplossing (pH 7) is aangepast tot pH 12 via de toevoeging van natriumhydroxide (NaOH). Naast deze basische oplossing is ook de oplossing zonder additie van een base, de neutrale elektrolyt dus, onderzocht op kwaliteit van de Ag-depositie.

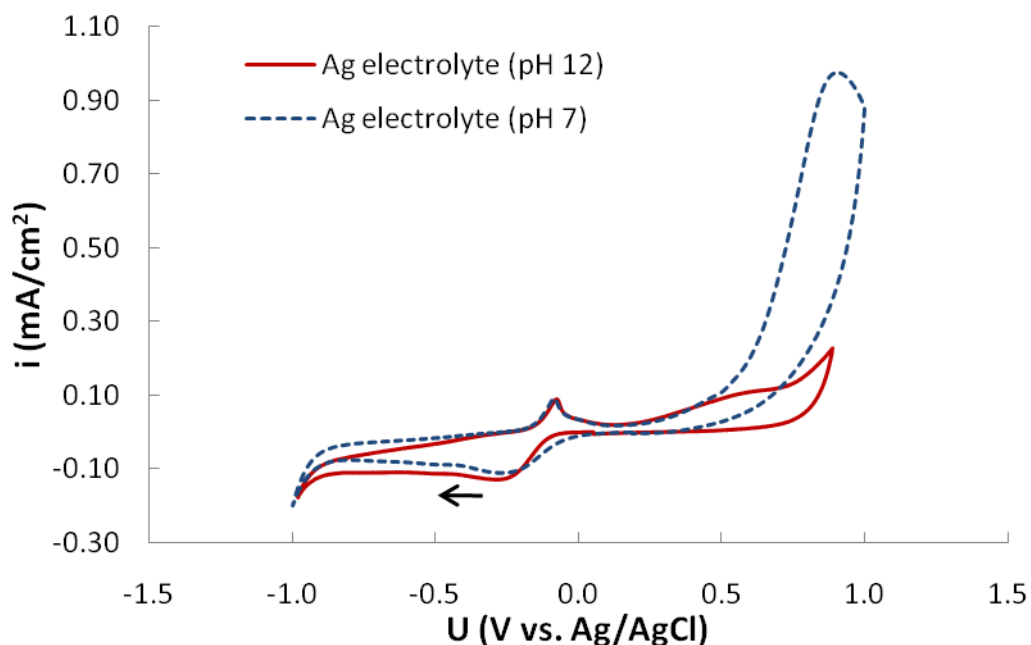
ⁱ Op vraag van IMEC zijn de figuren in het Engels weergegeven.

4.1.1.1 Cyclovoltammetrie

4.1.1.1.1 Met Pt als werkelektrode

Alvorens over te gaan tot het deponeren van zilver, zijn zowel de basische als het neutrale bad bestudeerd m.b.v. cyclovoltammetrie (CV). Dit om de elektrochemische reacties, die de elektrolyten met zich meebrengen, te analyseren. Er is gebruik gemaakt van een 3-elektrode cel (cf. Figuur 3.1a). Als tegen-en werkelektrode is Pt aangewend. Als referentie-elektrode de Ag/AgCl elektrode. Alle potentialen zijn dan ook gegeven t.o.v. de AgCl/Ag evenwichtspotential, die 0.210 V bedraagt to.v. SWE.

De CV-metingen zijn gestart bij de open-klem-potential, die respectievelijk 0.05 V en 0.19 V bedraagt voor de basische en neutrale elektrolytoplossing. Er is achtereenvolgens (in de aanwezigheid van licht) naar negatieve en positieve potential gescand met een polarisatiesnelheid van 0.02 V/s. Via meting van de stroom en het uitzetten van de stroomdichtheid (i = stroom per oppervlakte) zijn uiteindelijk de cyclovoltammogrammen in Figuur 4.1 bekomen. De i -E curves, afkomstig van de basische en neutrale elektrolyt, hebben dezelfde vorm en ze vertonen een overlap. Ze zijn dus gekarakteriseerd door stroompieken bij dezelfde potential wat duidelijk maakt dat de elektrochemische processen in beide baden bij dezelfde potential plaatsgrijpen.



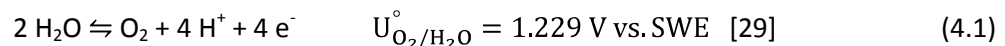
Figuur 4.1: Cyclovoltammogrammen, afkomstig van een elektrolytoplossing bestaande uit AgNO_3 (0.001 M), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.025 M) en NaNO_3 (0.100 M) bij pH 12 (via toevoeging van NaOH) en 7. Er is gebruik gemaakt van een 3-elektrode cel met Pt als werkelektrode. Er is gestart bij de open-klem spanning (resp. 0.05 V en 0.19 V), de potentialen zijn gedefinieerd t.o.v. Ag/AgCl. De scansnelheid bedroeg 0.02 V/s. De scanrichting is d.m.v. een pijl aangegeven.

Met als doel de elektrochemische processen te kunnen toeschrijven aan de respectievelijke pieken, zal berekend worden waar deze theoretisch gezien verwacht worden. Dit kan met behulp van de Nernst-vergelijking (2.4).

Oxidatie/reductie van water

Zoals in §3.4.1.1 aangehaald, is het belangrijk dat de pieken afkomstig van het solvent (water) gekend zijn.

De oxidatie van water kan geschreven worden volgens de reactie:



Via deze waarde voor de standaard reductiepotentiaal, het aantal elektronen betrokken in de reactie ($n = 4$) en de Nernst vergelijking (4.2) kan de theoretische evenwichtspotentiaal, waarbij de oxidatie van water plaatsvindt in dit systeem, worden berekend:

$$U_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = U_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ - \frac{0.0592}{4} \log\left(\frac{1}{a_{\text{H}^+}^4}\right) \quad (4.2)$$

$$U_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.229 \text{ V} + 0.0592 \log(a_{\text{H}^+}) \text{ vs. SWE} \quad (4.3)$$

$$U_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.229 \text{ V} - 0.0592 \text{ pH vs. SWE} \quad (4.4)$$

De evenwichtspotentiaal is dus afhankelijk van de zuurtegraad van de oplossing:

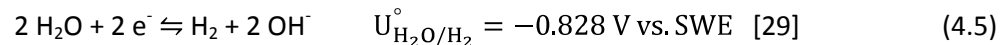
- Voor pH 12 is: $U_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0.519 \text{ V vs. SWE}$
- Voor pH 7 is : $U_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0.815 \text{ V vs. SWE}$

Voor de CV-opname is gebruik gemaakt van een Ag/AgCl referentie-elektrode. Daarom dient de berekende evenwichtspotentiaal te worden verminderd met 0.210 V zodat:

- pH 12: $U_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0.309 \text{ V vs. Ag/AgCl}$
- pH 7: $U_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0.605 \text{ V vs. Ag/AgCl}$

Deze waarden geven aan bij welke potentiaal de aanzet van de piek, afkomstig van de oxidatie van water, theoretisch gesitueerd is. Als deze vergeleken worden met de CV-curves in Figuur 4.1, dan is het duidelijk dat er inderdaad pieken starten bij deze potentialen. Er kan worden gesteld dat deze afkomstig zijn van de oxidatie van water.

De reductie van water kan ook plaatsvinden. Deze kan geschreven worden volgens de reactie:



Op analoge manier als berekening van de evenwichtspotentiaal, waarbij de oxidatie in dit systeem plaatsvindt, kan deze voor de reductie worden bepaald. Deze is dan:

$$U_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = U_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^\circ - \frac{0.0592}{2} \log(a_{\text{OH}^-}^2) \quad (4.6)$$

$$U_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0.828 \text{ V} - 0.0592 \log(a_{\text{OH}^-}) \text{ vs. SWE} \quad (4.7)$$

$$U_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0.828 \text{ V} + 0.0592 (14 - \text{pH}) \text{ vs. SWE} \quad (4.8)$$

Deze evenwichtspotentiaal is dus ook pH-afhankelijk:

- Voor pH 12 is: $U_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0.710 \text{ V vs. SWE}$
- Voor pH 7 is: $U_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0.414 \text{ V vs. SWE}$

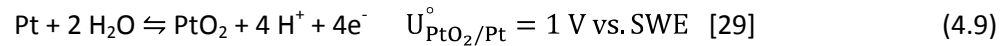
Ten opzichte van de Ag/AgCl referentie-elektrode wordt dit:

- pH 12: $U_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0.920 \text{ V vs. Ag/AgCl}$
- pH 7: $U_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0.624 \text{ V vs. Ag/AgCl}$

Op de CV-curve, horend bij de elektrolytoplossing bij pH 12 (cf. Figuur 4.1) is er inderdaad een begin van een piek zichtbaar bij ongeveer -0.92 V. Deze is dus afkomstig van de reductie van water. De piek in het geval van de neutrale oplossing lijkt echter bij dezelfde potentiaal aan te gaan. De pH-afhankelijkheid, waardoor er verwacht wordt dat de start van de piek waar te nemen is bij -0.62 V, lijkt niet aanwezig te zijn.

Oxidatie van Pt

Het gebruikte substraat (de werkelektrode), meer bepaald Pt, kan worden geoxideerd en dit volgens:



Berekening van de evenwichtspotentiaal, vertrekkende van de Nernst-vergelijking (4.2), levert:

$$U_{\text{PtO}_2/\text{Pt}} = U_{\text{PtO}_2/\text{Pt}}^\circ - \frac{0.0592}{4} \log\left(\frac{1}{a_{\text{H}^+}^4}\right) \quad (4.10)$$

$$U_{\text{PtO}_2/\text{Pt}} = 1 \text{ V} + 0.0592 \log(a_{\text{H}^+}) \text{ vs. SWE} \quad (4.11)$$

$$U_{\text{PtO}_2/\text{Pt}} = 1 \text{ V} - 0.0592 \text{ pH vs. SWE} \quad (4.12)$$

Deze evenwichtspotentiaal is ook afhankelijk van de zuurtegraad van de oplossing:

- pH 12: $U_{\text{PtO}_2/\text{Pt}} = 0.290 \text{ V vs. SWE}$
- pH 7: $U_{\text{PtO}_2/\text{Pt}} = 0.586 \text{ V vs. SWE}$

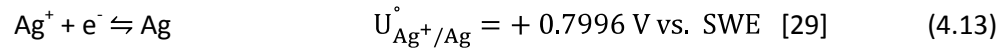
Ten opzichte van de Ag/AgCl referentie-elektrode wordt dit:

- pH 12: $U_{\text{PtO}_2/\text{Pt}} = 0.080 \text{ V vs. Ag/AgCl}$
- pH 7: $U_{\text{PtO}_2/\text{Pt}} = 0.376 \text{ V vs. Ag/AgCl}$

Voor de elektrolytoplossing op pH 7 komt deze evenwichtspotentiaal quasi overeen met degene bekomen voor de oxidatie van water (= 0.309 V). Het is dan ook zeer waarschijnlijk dat de pieken afkomstig van de oxidatie van water en Pt samenvallen. Dit wordt bevestigd door Figuur 4.1 waar er duidelijk maar één piek waarneembaar is. Voor pH 12 is er een tweede piek zichtbaar. Eén die aanzet bij 0.25 V, waarschijnlijk toe te schrijven aan de oxidatie van Pt, afwijkend dus van de berekende waarde.

Reductie (depositie)/oxidatie ("stripping") van zilver

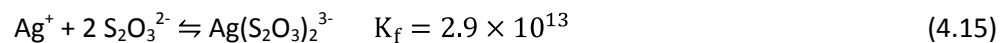
De interesse gaat natuurlijk uit naar de reductie, m.a.w. de elektrodepositie, van zilver. Als naar de CV-curves in Figuur 4.1 wordt gekeken, kan er worden verwacht dat het lokaal minimum, dat voor beide oplossingen begint bij 0 V, afkomstig is van dit reductieproces. Dit kan worden geschreven volgens:



Berekening van de evenwichtspotentiaal, vertrekkende van de Nernst-vergelijking (2.4), levert:

$$U_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = U_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - \frac{0.0592}{n} \log\left(\frac{a_{\text{Ag}}}{a_{\text{Ag}^+}}\right) \quad (4.14)$$

In deze vergelijking kan de standaard reductiepotentiaal en het aantal elektronen betrokken in de reductie ($n = 1$) worden ingevuld. De activiteit voor vast zilver kan worden gelijkgesteld aan 1. Voor deze van zilverionen wordt de vrije ionconcentratie ingevuld. Deze dient te worden berekend. Een groot deel van de kationen is immers opgenomen in een complex met thiosulfaat. Deze complexvorming gebeurt volgens:



K_f is de bijhorende complexeringsconstante en deze kan geschreven worden als:

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]_{\text{ev}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{ev}} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{ev}}^2} \quad (4.16)$$

In deze vergelijking dienen de evenwichtsconcentraties worden ingevuld. Deze kunnen allen worden herschreven m.b.v. één onbekende. Bij evenwicht zal er omwille van de grote complexeringsconstante slechts nog een zeer kleine hoeveelheid vrij zilver aanwezig zijn. Dit is de onbekende concentratie X die berekend moet worden.

Herschrijven van uitdrukking (4.16) in functie van X levert:

$$K_f = \frac{0.001 - X}{X(0.023 + 2X)} \quad (4.17)$$

Aangezien de complexeringsconstante K_f groot is, kan zoals eerder worden gesteld dat X zeer klein is waardoor de vergelijking kan worden vereenvoudigd tot:

$$K_f = \frac{0.001}{X(0.023)} \quad (4.18)$$

Oplossen van deze vergelijking geeft de vrije Ag^+ -concentratie:

$$X = 6.5 \times 10^{-14} \text{ M} \quad (4.19)$$

Invullen van deze concentratie, samen met de constanten, in (4.14) levert:

$$U_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.019 \text{ V vs. SWE} \quad (4.20)$$

Ten opzichte van de Ag/AgCl referentie-elektrode is dit:

$$U_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = -0.191 \text{ V vs. Ag/AgCl} \quad (4.21)$$

Deze berekende potentiaal wijkt af van degene die waargenomen wordt op het cyclovoltammogram (cf. Figuur 4.1). De start van de piek ligt, zoals eerder gezegd, bij 0V. Aangezien de piek in werkelijkheid dus eerder start, doet dit doet vermoeden dat de concentratie aan vrij zilver groter is dan berekend. Naast (4.15) spelen er dus waarschijnlijk nog andere evenwichten m.b.t. vrij zilver mee.

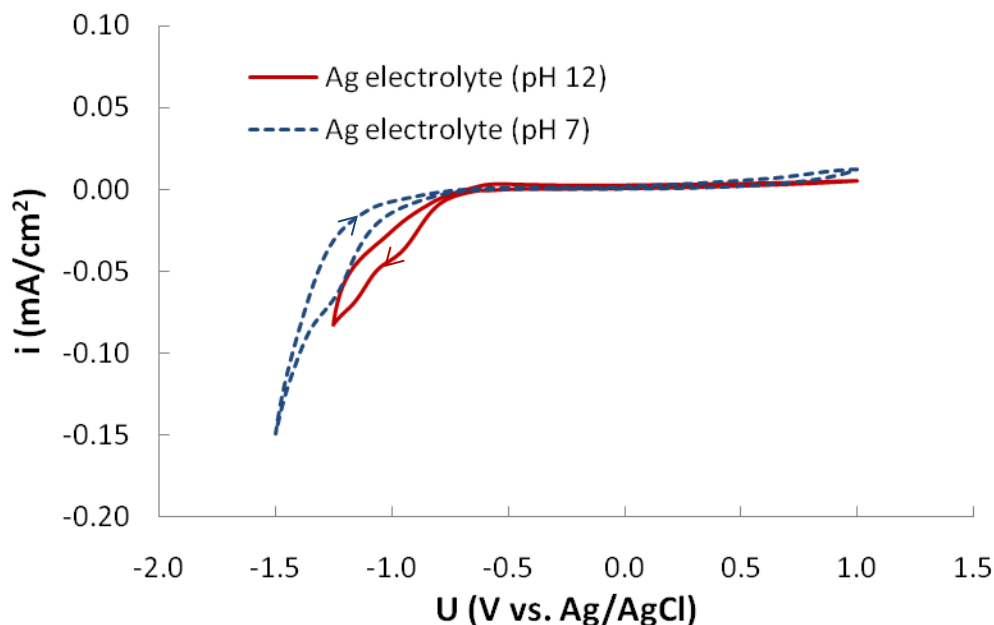
Bij het terugkeren van negatieve richting positieve potentiaal, kan er een lokaal maximum (positieve stroom) worden waargenomen bij -0.12 V. Deze piek is te wijten aan het heroplossen ("stripping") van het gedeponeerde zilver.

4.1.1.1.2 Met n-Si als werkelektrode

Aangezien zilverdepositie op silicium beoogd wordt, wordt er van beide elektrochemische oplossingen ook een cyclovoltammogram genomen, gebruikmakend van n-Si(100) als werkelektrode. Dezelfde 3-elektrode cel als bij de vorige metingen is gehanteerd. De plots, die in het donker zijn opgenomen, zijn voorgesteld in Figuur 4.2. Startpunt van de meting is weer de open-klem potentiaal; ditmaal -0.61 V en -0.31 V voor respectievelijk de alkalische en neutrale elektrolyt-oplossing.

Uit Figuur 4.2 blijkt dat de aanzet voor zilverdepositie meer polarisatienegatief begint (bij -0.65 V voor pH 12 en bij -0.80 V voor pH 7) dan in het geval dat Pt als werkelektrode gebruikt is (cf. Figuur 4.1). Ook, in tegenstelling tot het cyclovoltammogram afkomstig van Pt als WE, is er geen positieve stroompiek aanwezig. Dit komt door het feit dat er een Schottky barrière aanwezig tussen het siliciumoppervlak en het gedeponeerde zilver. Immers wanneer een metaal en een halfgeleider in contact worden gebracht met elkaar, wordt er een energiebarrière gevormd aan het oppervlak van n-Si (conductieband). Deze barrière, die de elektronen van de conductieband moeten overwinnen om ladingsoverdracht mogelijk te maken, vergroot bij de aanleg van een positieve potentiaal. Hierdoor kan er geen anodische stroom vloeien [35].

De vorm van de plots bij pH 12 en 7 in Figuur 4.2 is dezelfde wat aangeeft dat dezelfde elektrochemische processen plaatsvinden bij een lichtjes verschillende toegepaste spanning.

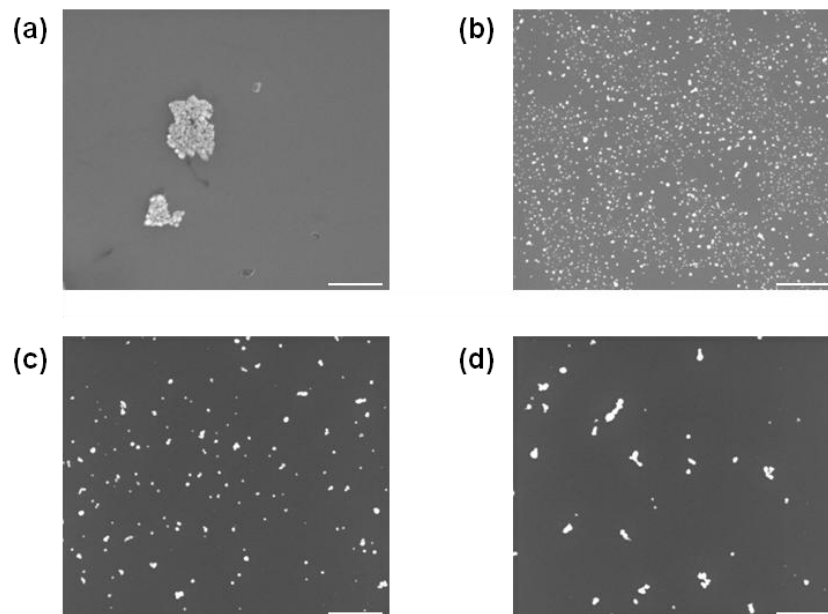


Figuur 4.2. Cyclovoltammogrammen, afkomstig van een elektrolytoplossing bestaande uit AgNO_3 (0.001 M), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.025 M) en NaNO_3 (0.100 M) bij pH 12 (via toevoeging van NaOH) en 7. Er is gebruik gemaakt van een 3-elektrode cel met n-Si(100) als werkelektrode. Er is gestart bij de open-klem spanning (resp. -0.61 V en -0.31 V), de potentialen zijn gedefinieerd t.o.v. Ag/AgCl. De scansnelheid bedroeg 0.02 V/s. De scanrichting is d.m.v. pijlen aangegeven.

4.1.1.2 Potentiostatische elektrodepositie

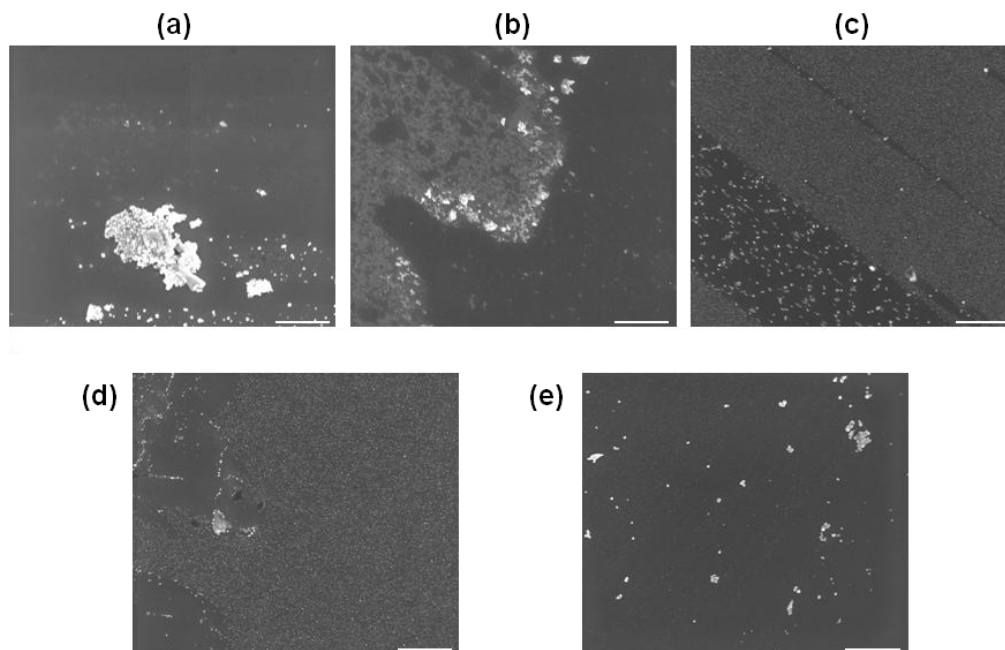
Met behulp van de voltammogrammen op silicium (= werkelektrode), meer bepaald op basis van de lokale minima in stroomdichtheid, kunnen een aantal potentialen geselecteerd worden voor de elektrodepositie. Voor de basische elektrolytoplossing zijn er drie potentialen aangewend, namelijk -0.89 V, -0.95 V en -1.11 V. Door één van deze potentialen aan te leggen in het donker gedurende een bepaalde periode, kan er reductie van zilver plaatsvinden. Omdat de resultaten van deze elektrodepositie op een éénduidige manier met elkaar kunnen vergeleken worden, is er voor gezorgd dat een constante lading (-0.085 mC) is toegepast bij elk van hen. Dit door variatie van de depositietijd (cf. Figuur 4.3 voor de depositietijden). Naast de toepassing van één enkele potentiaal, is er ook een combinatie van twee gehanteerd, namelijk eerst 30 ms bij -1.35 V en dan een seconde bij -0.78V. Dit met de bedoeling om eerst nucleatiekernen te creëren om deze daarna te laten uitgroeien bij lagere potentiaal.

De gerealiseerde Ag-depositie is geanalyseerd m.b.v. rasterelektronenmicroscopie (SEM). In Figuur 4.3 zijn de bovenaanzicht-beelden weergegeven. Het is duidelijk dat geen enkel van de aangelegde potentialen leidt tot een uniforme distributie van Ag-deeltjes.



Figuur 4.3: SEM-beelden (bovenaanzicht, schaalbalk: 500 nm) van n-Si(100) met Ag-deeltjes, gedeponeerd via galvanostatische elektrodepositie uit een elektrolytoplossing (pH 12) bestaande uit AgNO_3 (0.001 M), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.025 M) en NaNO_3 (0.100 M). Dit door toepassing van (a) -0.89 V, (b) -0.95 V, (c) -1.11 V en (d) -1.35 V / -0.78 V gedurende, respectievelijk, 2.93 s, 1.47 s, 1 s en 30 ms / 1 s.

Naast het basische elektrolyt-bad, is de neutrale oplossing (pH 7) op dezelfde wijze onderzocht. Er zijn hiervoor 4 potentialen aangewend, namelijk -0.95 V, -1.11 V, -1.22 V en -1.28 V. Via variatie van de depositietijden (cf. Figuur 4.4 voor de depositietijden) is de toegepaste lading ditmaal constant gehouden op -0.159 mC. Net zoals in het geval van de basische oplossing, is ook een combinatie van twee potentialen onderzocht: eerst 30 ms bij -1.50 V en dan 1 s bij -1.00 V. De SEM-beelden (bovenaanzicht) in Figuur 4.4 tonen aan dat ook m.b.v. de neutrale elektrolytoplossing geen uniforme zilverdistributie kan worden bereikt.



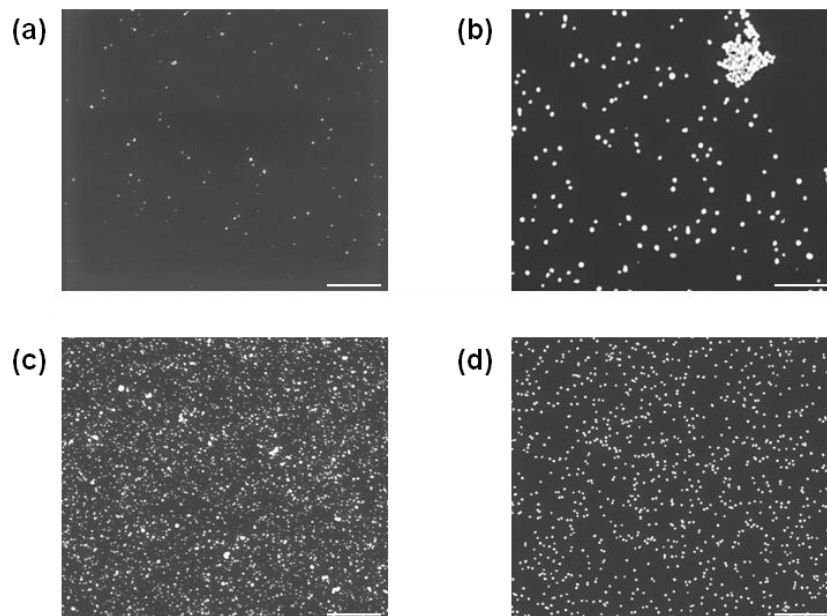
Figuur 4.4: SEM-beelden (bovenaanzicht, schaalbalk: 1 μm) van n-Si(100) met Ag-deeltjes, gedeponeerd via galvanostatische elektrodepositie uit een elektrolytoplossing (pH 7) bestaande uit AgNO_3 (0.001 M), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.025 M) en NaNO_3 (0.100 M). Dit door toepassing van (a) -0.95 V, (b) -1.11 V, (c) -1.22 V, (d) -1.28 V en (e) -1.50 V / -1.00 V gedurende, respectievelijk, 11.48 s, 3.82 s, 1.63 s, 1.32 s en 30 ms / 1 s.

Om na te gaan of er stroomloze afzetting van zilver uit de neutrale elektrolytoplossing optreedt bij de open-klem potentiaal, is een n-Si(100)-substraat in het donker gedurende 1 min in contact gebracht met deze oplossing. Dit kan namelijk mede de reden zijn voor de non-uniformiteit van de Ag-verdelingen. Uit SEM-analyse (cf. SEM-beeld in Figuur 4.5a) blijkt dat er inderdaad depositie optreedt zonder aanleg van een spanning of stroom.

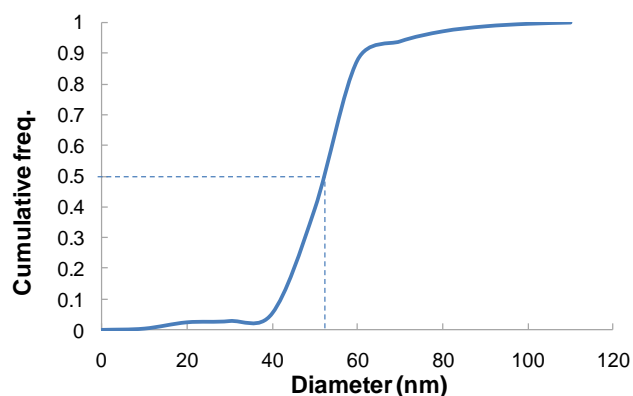
Ook andere complexanten zijn onderzocht met het oog op de eliminatie van stroomloze depositie. Het bovenstaande experiment is immers ook uitgevoerd voor drie andere oplossingen, namelijk:

- Ag_2SO_4 (0.001M) + Na_2SO_4 (0.040 M) + H_2SO_4 tot pH 2 als referentie-oplossing
- Ag_2SO_4 (0.001 M), Na_2SO_4 (0.040 M) en saccharine (0.001 M) + H_2SO_4 tot pH 2
- Ag_2SO_4 (0.001 M) + Na_2SO_4 (0.040 M) + EDTA (5×10^{-4} M) + H_2SO_4 tot pH 2

Deze vertonen allen stroomloze depositie, zoals blijkt uit de SEM-beelden in Figuur 4.5b-d. Er kan ook worden waargenomen dat de oplossing met EDTA als complexant een uniforme Ag-distributie op n-Si(100) levert. Dit wordt bevestigd door een statistische analyse uit te voeren op de SEM-beelden. Via “ImageJ” kunnen immers de diameter en de densiteit van Ag-partikels bepaald worden. Door de cumulatieve frequentie te plotten als een functie van de diameter (cf. Figuur 4.6), kan er worden afgeleid dat het grootste deel van de zilverdeeltjes een diameter heeft tussen 40 nm en 65 nm. De gemiddelde diameter, die ook op de grafiek kan worden afgelezen (bij een cumulatieve frequentie van 0.5), bedraagt 52 nm. De oppervlakedichtheid van de deeltjes is gelijk aan $3.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$.



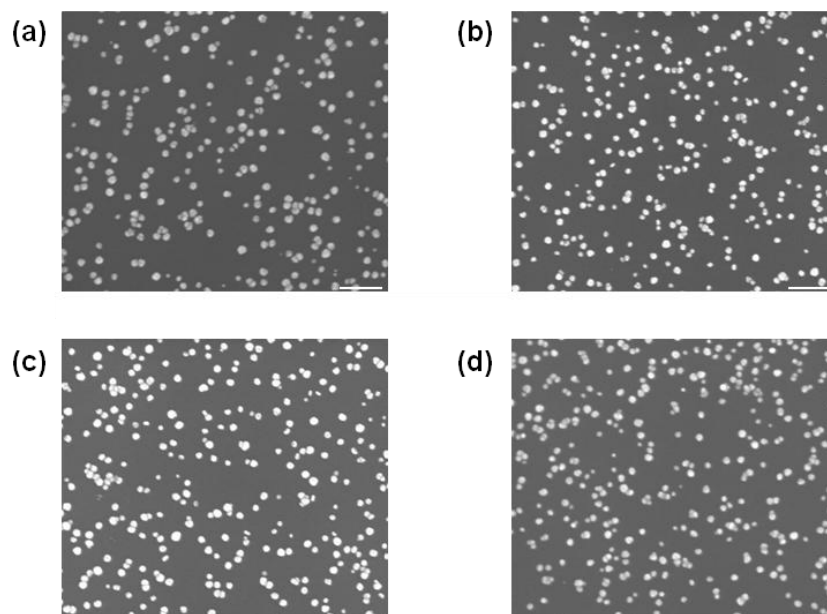
Figuur 4.5: SEM-beelden (bovenaanzicht, schaalbalk: 1 μm) van n-Si(100) met Ag-deeltjes, gedeponeerd via stroomloze depositie, via een oplossing bestaande uit (a) AgNO_3 (0.001 M), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.025 M) en NaNO_3 (0.100 M) bij pH 7, (b) Ag_2SO_4 (0.001M) en Na_2SO_4 (0.040 M) bij pH 2, (c) Ag_2SO_4 (0.001 M), Na_2SO_4 (0.040 M) en saccharine (0.001 M) bij pH 2, en (d) Ag_2SO_4 (0.001 M) + Na_2SO_4 (0.040 M) + EDTA (5×10^{-4} M) bij pH 2.



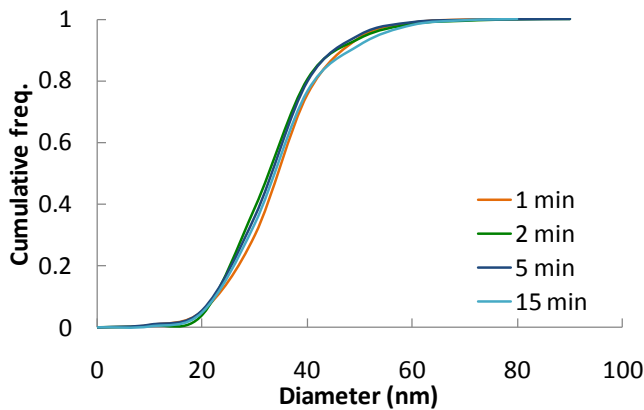
Figuur 4.6: Plot van de cumulatieve frequentie versus de diameters van de Ag-deeltjes, gedeponeerd via stroomloze depositie, gebruikmakend van een oplossing bestaande uit Ag_2SO_4 (0.001 M) + Na_2SO_4 (0.040 M) + EDTA (5×10^{-4} M) bij pH 2.

4.1.2 Stroomloze zilverdepositie vanuit een oplossing met EDTA

Zoals uit de vorige paragraaf is gebleken, levert een oplossing bestaande uit zilversulfaat (Ag_2SO_4 ; 0.001 M), natriumsulfaat (Na_2SO_4 ; 0.040 M) en EDTA (5×10^{-4} M) bij pH 2 een uniforme distributie van zilverdeeltjes. Dit zonder toepassing van stroom of potentiaal. Er wordt verder onderzoek gedaan naar deze oplossing waar open-klem depositie van zilver op silicium mee gebeurt. Zo wordt in eerste instantie de EDTA-concentratie met een factor 10 verhoogd tot 0.005 M. Er dient hiervoor wel overgeschakeld te worden op het zout $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aangezien het EDTA-zuur niet meer oplosbaar is bij dergelijke concentratie. De depositie vindt plaats op een n-Si(100) substraat in het donker en de depositietijd wordt gevarieerd van 1 min tot 15 min. De SEM-beelden (bovenaanzicht) van de bekomen zilverdeeltjes op het Si-oppervlak zijn weergegeven in Figuur 4.7. Er kan worden waargenomen dat de diameter en oppervlaktedichtheid van partikels voor alle depositietijden gelijk lijkt te zijn. Analyse van de SEM-figuren d.m.v. "ImageJ" bevestigt deze waarneming. Via een plot van de cumulatieve frequentie als een functie van de deeltjesdiameter blijkt dit duidelijk (cf. Figuur 4.8). De curves, afkomstig van de verschillende reactietijden, liggen quasi op elkaar. De gemiddelde diameter bedraagt 35 nm. Ook de oppervlaktedichtheid van de Ag-deeltjes is nagenoeg dezelfde voor alle depositietijden (cf. tabel in Figuur 4.8).



Figuur 4.7: SEM-beelden (bovenaanzicht, schaalbalk: 200 nm) van n-Si(100) met Ag-deeltjes, gedeponeerd via stroomloze depositie, gebruikmakend van een oplossing bestaande uit Ag_2SO_4 (0.001 M) + Na_2SO_4 (0.040 M) + $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.005 M) bij pH 2 gedurende (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 5 min en (d) 15 min.



Dep. time (min)	Particle density (cm ⁻²)
1	0.9 X 10 ¹⁰
2	1.4 X 10 ¹⁰
5	1.3 X 10 ¹⁰
15	1.3 X 10 ¹⁰

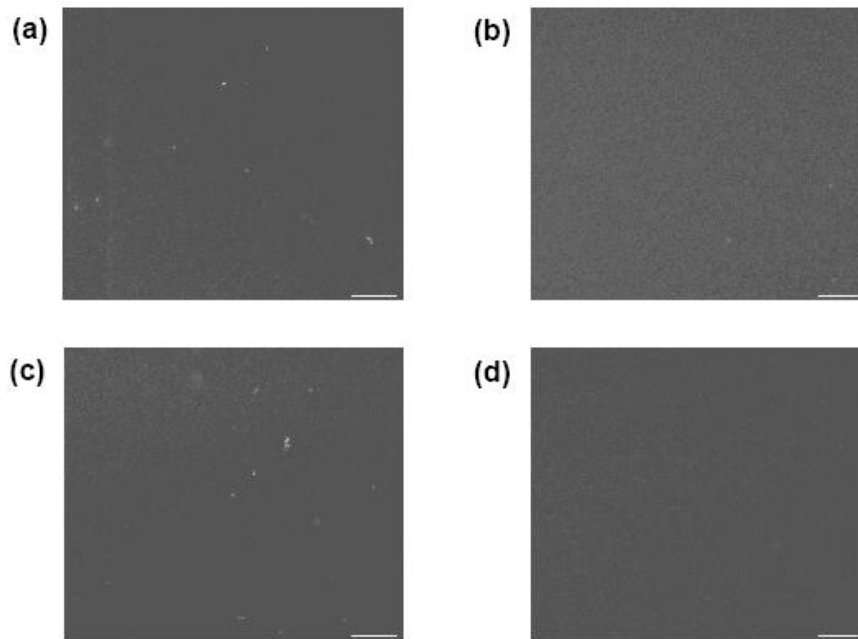
Figuur 4.8: Plot van de cumulatieve frequentie t.o.v. de diameters van de Ag-deeltjes voor verschillende depositietijden. De overeenkomstige deeltjesdichtheid is in tabelvorm weergegeven.

De reeds besproken deposities hebben plaatsgevonden onmiddellijk na het samenstellen van de elektrolytoplossing. Echter de ouderdom van de oplossing blijkt een invloed te hebben op de Ag-verdeling. In Tabel 4.1 is zichtbaar dat de gemiddelde diameter van de zilverdeeltjes toeneemt met de ouderdom van de oplossing. Dit gaat gepaard met een afname van de deeltjesoppervlakedichtheid.

Age of solution (days)	Mean diameter (nm)	Particle density (10 ¹⁰ cm ⁻²)	Area fraction (%)
0	33	1.1	11
0.5	46	0.4	7
2	60	0.3	8
4	63	0.2	8
52	102	0.1	6

Tabel 4.1: Overzicht van de gemiddelde diameter, oppervlakedichtheid en bedekkingsgraad van Ag-deeltjes, verkregen op een oppervlak als functie van de ouderdom van de gemaakte oplossing.

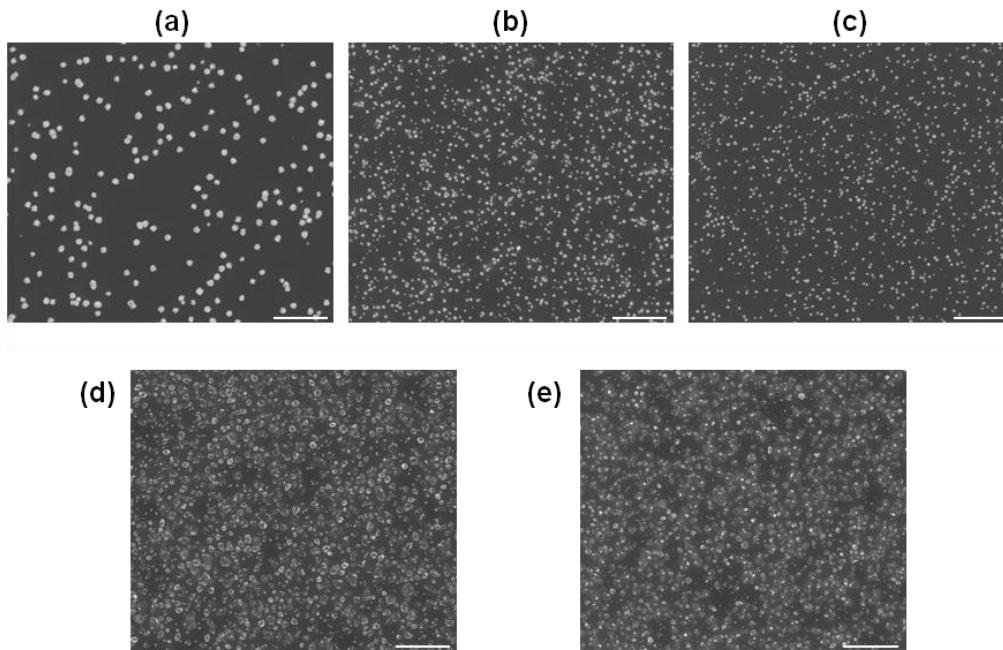
Naast de invloed van de ouderdom van de oplossing is ook het effect van licht onderzocht. In Figuur 4.9 is weergegeven wat er gebeurt als het proces niet in het donker uitgevoerd wordt, maar bij verschillende lichtintensiteiten. Een gecontroleerde lichtstraling wordt bekomen via een koude lichtbron (KL 1500 LCD). Er is gebruik gemaakt van de standen 1E, 2E, 3E en 4E, die een stijgende lichtintensiteit (resp. 2650 K, 2800 K, 2950 K en 3000 K) met zich meebrengen. Figuur 4.9 toont dat bij blootstelling aan licht (bij elke intensiteit) er quasi geen depositie van zilver plaatsvindt.



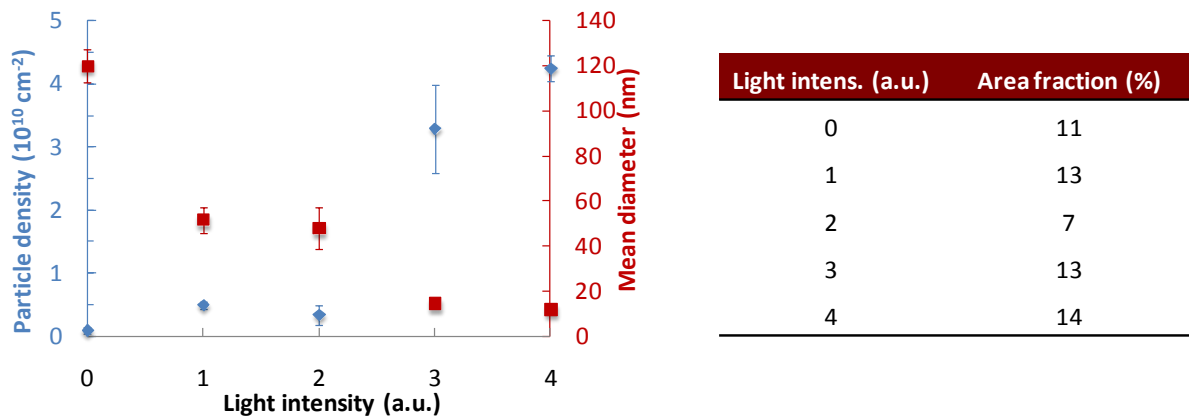
Figuur 4.9: SEM-beelden (bovenaanzicht, schaalbalk: 2 μm) van n-Si(100) met Ag-deeltjes, gedeponeerd via stroomloze depositie, gebruikmakend van een oplossing bestaande uit Ag_2SO_4 (0.001 M) + Na_2SO_4 (0.040 M) + $\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.005 M) bij pH 2 gedurende 1 min in licht op stand (a) 1E, (b) 2E, (c) 3E en (d) 4E.

Er is ook nagegaan wat er gebeurt indien een p-Si(100)-oppervlak i.p.v. een n-Si(100)-substraat wordt gebruikt. Hetzelfde proces is toegepast op een p-type substraat. Na 1 min depositie worden zilverdeeltjes bekomen met een gemiddelde diameter van 60 nm en een oppervlaktedichtheid van $2.3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Een oplossing van een halve dag oud levert deeltjes met diameters, die dubbel zo groot zijn (120 nm), en een oppervlaktedichtheid van een grootteorde minder ($8.6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$). Deze relatief grote deeltjes zijn voorgesteld in Figuur 4.10a.

De SEM-beelden in Figuur 4.10b-e tonen aan dat de depositie van zilver op een p-type substraat in aanwezigheid van licht met een oplossing van een halve dag oud nog steeds mogelijk is. Er is wel een duidelijke afname in de partikelgrootte met stijgende lichtintensiteit, maar de deeltjes oppervlaktedichtheid neemt toe en de bedekkingsgraad blijft constant, wat er op duidt dat de totale hoeveelheid gedeponeerde zilver hetzelfde blijft (cf. Figuur 4.11).



Figuur 4.10: SEM-beelden (bovenaanzicht, schaalbalk: 1 μm) van p-Si(100) met Ag-deeltjes, gedeponeerd via stroomloze depositie, gebruikmakend van een oplossing bestaande uit Ag_2SO_4 (0.001 M) + Na_2SO_4 (0.040 M) + $\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.005 M) bij pH 2 gedurende 1 min (a) in het donker, en in licht op stand (b) 1E, (c) 2E, (d) 3E en (e) 4E.



Light intens. (a.u.)	Area fraction (%)
0	11
1	13
2	7
3	13
4	14

Figuur 4.11: Plot van de oppervlakedichtheid (\blacklozenge : linker y-as) en gemiddelde diameter (\blacksquare : rechter y-as) van de gedeponeerde Ag-deeltjes t.o.v. de lichtintensiteit voor een depositie gedurende 1 min, gebruikmakend van een oplossing van Ag_2SO_4 (0.001 M) + Na_2SO_4 (0.040 M) + $\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.005 M) bij pH 2. De punten stellen het gemiddelde voor afkomstig van de analyse van diverse SEM-beelden van éénzelfde staal. De foutenbalken tonen de standaardafwijking hierbij horend. De overeenkomstige Ag-bedekkingsgraad is in tabelvorm weergegeven.

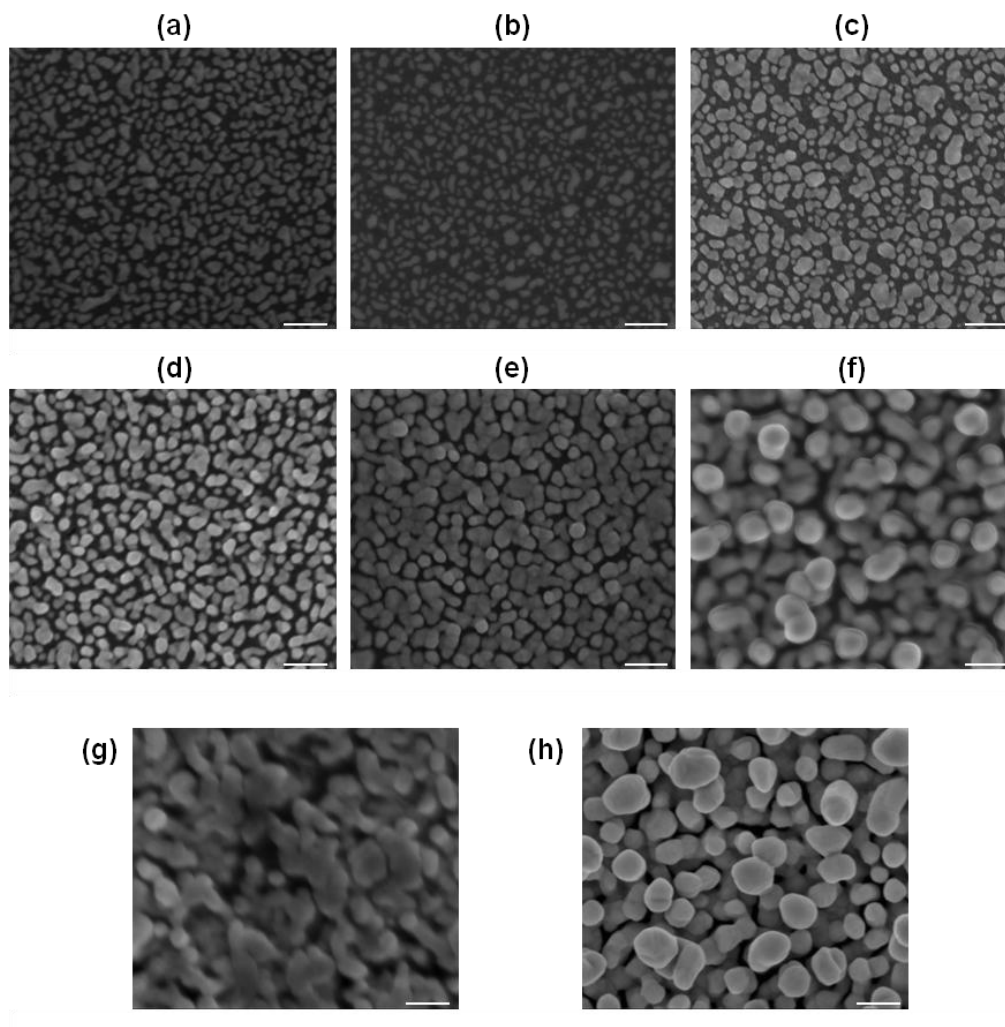
Samengevat kan er worden gezegd dat de EDTA-houdende oplossing een uniforme distributie van Ag-partikels op n-Si met zich meebrengt, onafhankelijk van de depositietijd (> 1 min). In het donker valt deze depositie stil in tegenstelling tot wanneer er gedeponereerd wordt op een p-Si substraat. Hierbij wordt immers eenzelfde hoeveelheid Ag gedeponereerd in licht, weliswaar met een kleinere deeltjes diameter (en daarbij horend een hogere oppervlaktedensiteit).

4.1.3 Stroomloze zilverafzetting vanuit oplossingen met HF

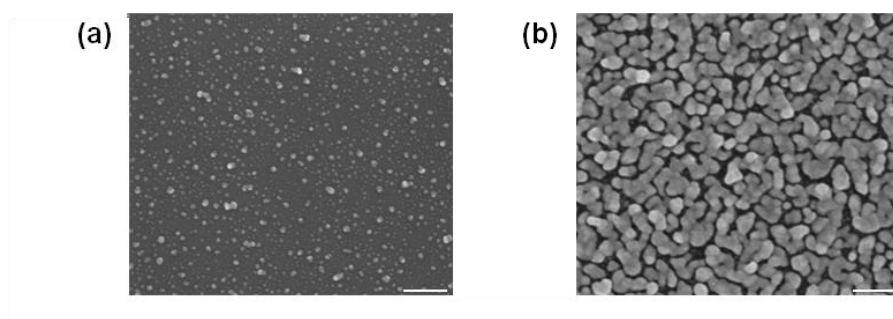
Een andere waterige oplossing, die onderzocht is met het oog op stroomloze depositie op een silicium-oppervlak, bestaat uit zilvernitraat (AgNO_3) en waterstoffluoride (HF).

In eerst instantie is de open-klem depositie van Ag op een p-Si(100) substraat in het donker onder de loep genomen. Zo is, gebruikmakend van een oplossing van AgNO_3 (0.0025 M) en HF (4%), de invloed van de depositietijd onderzocht. De reactietijd is gevarieerd van 20 s tot 60 min. Uit Figuur 4.12, waarin de SEM-beelden (bovenaanzicht) zijn weergegeven, blijkt duidelijk dat een langere reactietijd meer zilverdepositie met zich meebrengt. Dit in tegenstelling tot de depositie met de EDTA-houdende oplossing (cf. §4.1.2).

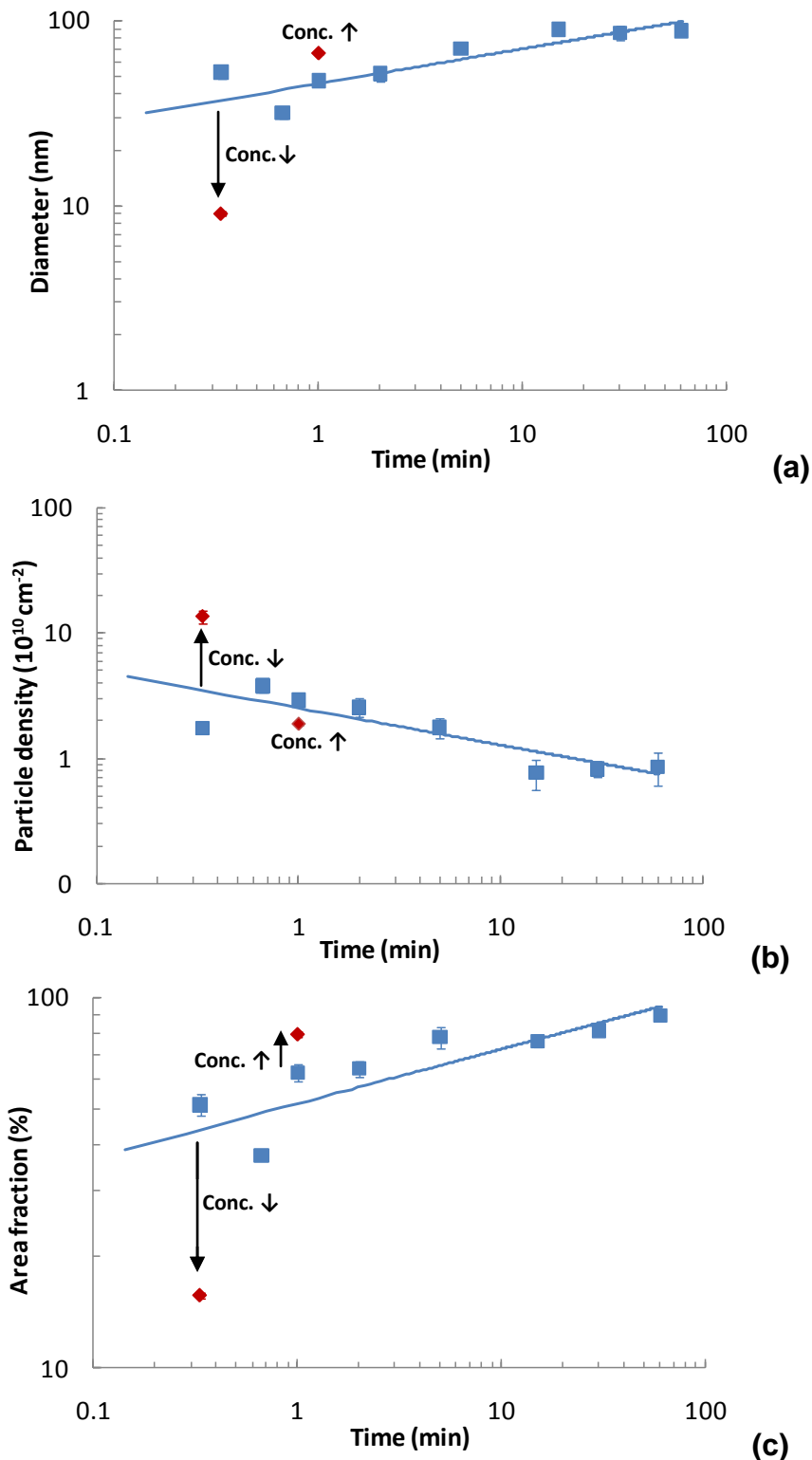
Naast de variatie van de depositietijd kan de blootstellingsgraad van het Si-oppervlak aan de oplossing ook veranderd worden door de concentraties van de bestanddelen aan te passen. Figuur 4.13 geeft de SEM-resultaten voor stroomloze afzetting op p-type Si vanuit een oplossing met 0.0003 M AgNO_3 en 0.5% HF gedurende 20 s (a) en vanuit een oplossing met 0.0050M AgNO_3 en 8% HF gedurende 1 min. Deze SEM-beelden liggen in lijn met deze in Figuur 4.12 voor 0.0025 M AgNO_3 en 4% HF. In Figuur 4.14 zijn de gemiddelde diameter, deeltjes-oppervlaktedichtheid en bedekkingsgraad t.o.v. de depositietijd weergegeven voor de verschillende oplossingen. Als gids voor het oog is er in iedere plot een trendlijn door de punten getrokken. Er is duidelijk waarneembaar dat voor de AgNO_3 (0.0025 M) + HF (4%) oplossing de gemiddelde diameter van de zilverdeeltjes stijgt met de depositietijd (cf. blauwe punten in Figuur 4.14a). Dit gaat gepaard met een dichtheitsafname (cf. blauwe punten in Figuur 4.14b). Echter daar in Figuur 4.14c (blauwe punten) zichtbaar is dat de bedekkingsgraad groter wordt, kan worden besloten dat er meer Ag wordt gedeponereerd met stijgende reactietijd. Uit dezelfde figuur kan ook worden afgeleid dat lagere concentraties van de bestanddelen in de oplossing, meer bepaald 0.0003 M AgNO_3 + 0.5 % HF, leiden tot een kleinere diameter, een grotere dichtheid en minder zilverdepositie (kleinere bedekkingsgraad). Lagere concentraties van de bestanddelen, namelijk respectievelijk 0.0050 M en 8%, leiden dan weer tot een grotere diameter, kleinere dichtheid en een grotere Ag-bedekkingsgraad.



Figuur 4.12: SEM-beelden (bovenaanzicht, schaalbalk: 200 nm) van p-Si(100) met Ag-deeltjes, gedeponeerd via stroomloze depositie in het donker, gebruikmakend van een oplossing bestaande uit AgNO_3 (0.0025 M) + HF (4%), gedurende (a) 20 s, (b) 40 s, (c) 1 min, (d) 2 min, (e) 5 min, (f) 15 min, (g) 30 min en (h) 60 min.



Figuur 4.13: SEM-beelden (bovenaanzicht, schaalbalk: 200 nm) van p-Si(100) met Ag-deeltjes, gedeponeerd via stroomloze depositie in het donker, gebruikmakend van een oplossing bestaande uit (a) AgNO_3 (0.0003 M) + HF (0.5%) en (b) AgNO_3 (0.0050 M) + HF (8%), gedurende respectievelijk 20 s en 1 min.



Figuur 4.14: Plot van (a) de gemiddelde diameter, (b) oppervlaktedichtheid en (c) bedekkingsgraad van de in het donker gedeponeerde Ag-deeltjes op p-Si(100) t.o.v. depositietijd. Dit gebruikmakend van een oplossing van AgNO_3 (0.0025 M) + HF (4%) (■; als gids voor het oog is er een trendlijn door de punten getrokken), AgNO_3 (0.0003 M) + HF (0.5%) en AgNO_3 (0.0050 M) + HF (8%) (◆; aangegeven door pijl). De punten stellen het gemiddelde voor afkomstig van de analyse van diverse SEM-beelden van éénzelfde staal. De foutenbalken tonen de standaardafwijking hierbij horend.

Er is getracht de hoeveelheid zilver, die gedeponereerd wordt, nog op een andere manier te kwantificeren. De stalen zijn immers voor en na de stroomloze depositie afgewogen. Het verschil tussen beide geeft het massaverschil weer dat te wijten is aan het Ag-depositieproces. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Tabel 4.2. Er is geen trend waarneembaar; de massaverschillen liggen immers allemaal rond 0 g.

Exposure	Mass before	Mass after	Delta mass
AgNO ₃ (0.0003 M) + HF (0.5%) / 20 s	1.6986 g	1.6990 g	+ 0.0004 g
AgNO ₃ (0.0025 M) + HF (4%) / 20 s	0.7074 g	0.7074 g	+ 0.0000 g
AgNO ₃ (0.0025 M) + HF (4%) / 40 s	0.6840 g	0.6841 g	+ 0.0001 g
AgNO ₃ (0.0025 M) + HF (4%) / 1 min	1.6572 g	1.6571 g	- 0.0001 g
AgNO ₃ (0.0025 M) + HF (4%) / 2 min	0.7010 g	0.7013 g	+ 0.0003 g
AgNO ₃ (0.0025 M) + HF (4%) / 5 min	0.6754 g	0.6753 g	- 0.0001 g
AgNO ₃ (0.0025 M) + HF (4%) / 15 min	0.6870 g	0.6869 g	- 0.0001 g
AgNO ₃ (0.0025 M) + HF (4%) / 30 min	0.6906 g	0.6905 g	- 0.0001 g
AgNO ₃ (0.0025 M) + HF (4%) / 60 min	0.7135 g	0.7138 g	+ 0.0003 g
AgNO ₃ (0.0050 M) + HF (8%) / 1 min	1.6537 g	1.6539 g	+ 0.0002 g

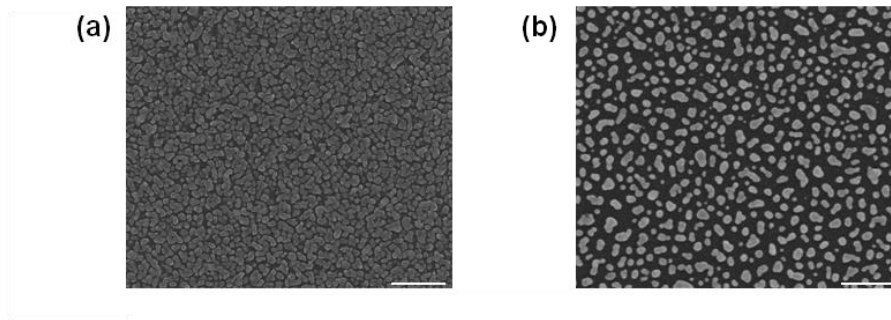
Tabel 4.2: Afgewogen massa's en massaverschil afkomstig van een bepaald experiment.

In de hierboven beschreven experimenten is de concentratieverhouding AgNO₃/HF (= Y) steeds constant gehouden, namelijk:

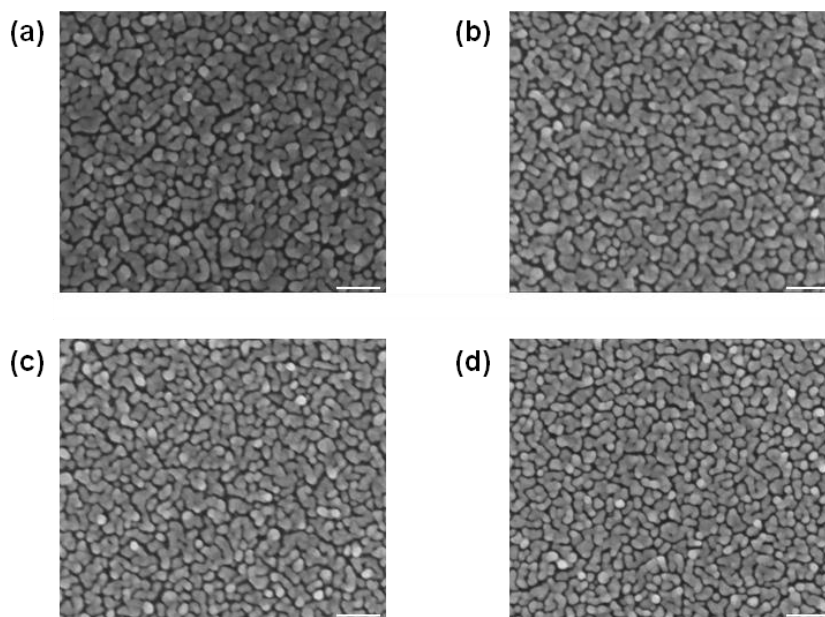
- AgNO₃ (0.0003 M) + HF (0.5%): Y = 0.0006
- AgNO₃ (0.0025 M) + HF (4%): Y = 0.0006
- AgNO₃ (0.0050 M) + HF (8%): Y = 0.0006

Bij een verhoging van de concentratie waterstoffluoride is dus ook steeds de hoeveelheid zilverzout in oplossing met eenzelfde factor verhoogd.

Om enkel de invloed van HF te onderzoeken is er een oplossing van AgNO₃ (0.0025 M) + HF (1%) bereid. De verhouding hiervan bedraagt Y = 0.0025; de hoeveelheid HF in deze oplossing is dus kleiner terwijl de AgNO₃-concentratie constant is gehouden t.o.v. de oplossing AgNO₃ (0.0025 M) + HF (4%). Als de zilverdepositie van beide oplossing wordt geanalyseerd met SEM, cf. Figuur 4.15, dan is goed zichtbaar dat een kleiner HF-gehalte (Figuur 4.15b) leidt tot minder zilverdepositie.



Figuur 4.15: SEM-beelden (bovenaanzicht, schaalbalk: 500 nm) van p-Si(100) met Ag-deeltjes, gedeponeerd via stroomloze depositie in kamerlicht, gebruikmakend van een oplossing bestaande uit (a) AgNO_3 (0.0025 M) + HF (4%) en (b) AgNO_3 (0.0025 M) + HF (1%) gedurende 1 min.

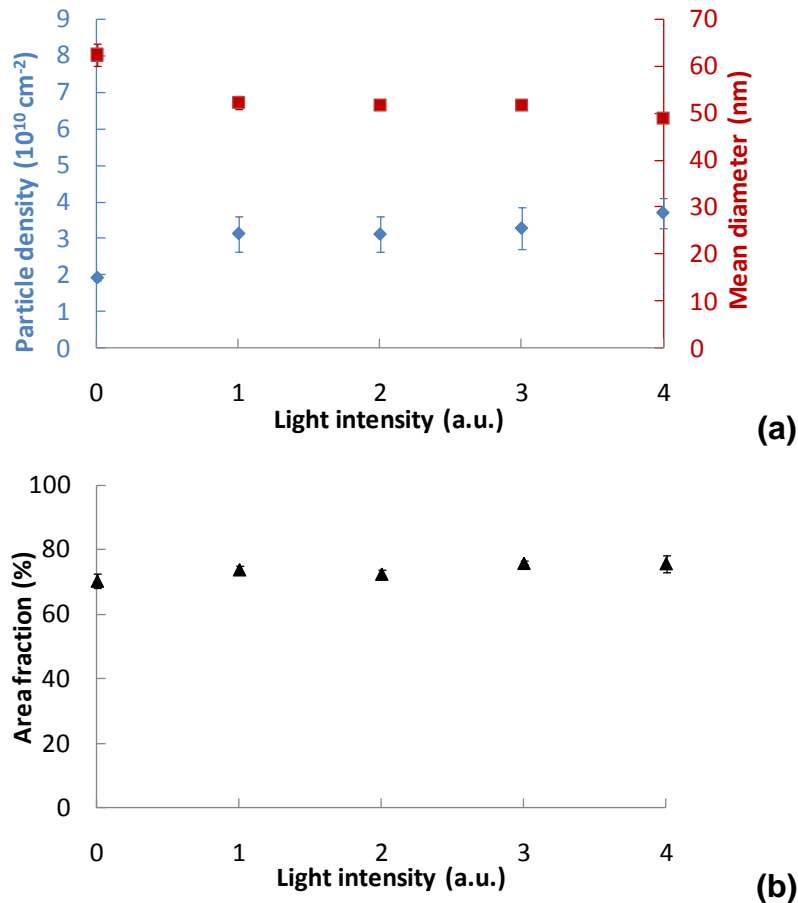


Figuur 4.16: SEM-beelden (bovenaanzicht, schaalbalk: 200 nm) van p-Si(100) met Ag-deeltjes, gedeponeerd via stroomloze depositie bij een lichtintensiteit (a) 1E, (b) 2E, (c) 3E en (d) 4E, gebruikmakend van een oplossing bestaande uit AgNO_3 (0.0050 M) + HF (8%) gedurende 1 min.

In tegenstelling tot de andere experimenten is dit laatste uitgevoerd in kamerlicht, daarom dat er een staal ter referentie is gemaakt.

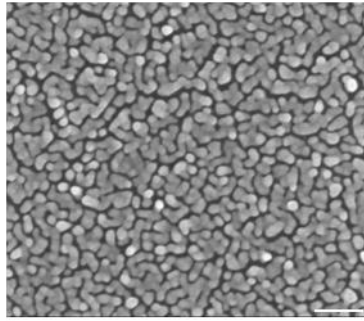
Er is ook onderzoek gedaan naar het effect van licht. In Figuur 4.16 zijn SEM-beelden van Ag-verdelingen afgebeeld, van deposities gedurende 1 min in licht via een AgNO_3 (0.0050 M) + HF (8%) oplossing. De beelden (a) t.e.m. (d) geven de zilverdeeltjes weer bekomen met stijgende lichtintensiteit (1E tot 4E). Er kan worden gesteld dat de deposities (quasi) hetzelfde zijn. Dit wordt bevestigd wanneer de analyse-resultaten (bekomen m.b.v. "ImageJ") worden geplot t.o.v. de lichtintensiteit. De diameter, densiteit (cf Figuur 4.17a) en bedekkingsgraad (cf Figuur 4.17b) blijven

immers constant met toenemende lichtintensiteit. De depositie in het donker, waarvan het SEM-beeld terug te vinden is in Figuur 4.13b, levert wel een lichtjes gewijzigde Ag-verdeling. De hoeveelheid zilverdepositie is dezelfde (constante bedekkingsgraad; cf Figuur 4.17b), maar de diameter en densiteit zijn respectievelijk groter en kleiner.



Figuur 4.17: Plot van (a) de oppervlakedichtheid (\blacklozenge : linker y-as), gemiddelde diameter (\blacksquare : rechter y-as) en (b) bedekkingsgraad van de gedeponeerde Ag-deeltjes op p-Si(100) gedurende 1 min t.o.v. de lichtintensiteit. Dit gebruikmakend van een oplossing van AgNO_3 (0.0050 M) + HF (8%). De punten stellen het gemiddelde voor afkomstig van de analyse van diverse SEM-beelden van éénzelfde staal. De foutenbalken tonen de standaardafwijking hierbij horend.

Als laatste experiment is de stroomloze zilverdepositie in het donker, gebruikmakend van de AgNO_3 (0.0050 M) + HF (8%) oplossing ook uitgevoerd op een n-Si(100)-substraat. Hiervan is het SEM-beeld weergegeven in Figuur 4.18. Dit kan vergeleken worden met de zilverdepositie op p-type Si waarvan het corresponderende SEM-beeld is weergegeven in Figuur 4.13b. Visueel is er weinig verschil merkbaar tussen beide figuren. Analyse van de SEM-beelden bevestigt dit; de gemiddelde partikeldiameter, oppervlakedichtheid en bedekkingsgraad van de zilverdeeltjes is ongeveer gelijk. Dit is zichtbaar in Tabel 4.3.



Figuur 4.18: SEM-beeld (bovenaanzicht, schaalbalk: 200 nm) van n-Si(100) met Ag-deeltjes, gedeponeerd via stroomloze depositie in het donker, gebruikmakend van een oplossing bestaande uit AgNO_3 (0.0050 M) + HF (8%) gedurende 1 min.

Si(100)	Mean diameter (nm)	Particle density (10^{10} cm^{-2})	Area fraction (%)
p-type	64 ± 2	2.0 ± 0.2	76 ± 5
n-type	56 ± 7	2.8 ± 0.7	73 ± 3

Tabel 4.3: Vergelijking van de depositie in het donker van Ag-deeltjes op p-en n-type silicium, gebruikmakend van een oplossing bestaande uit AgNO_3 (0.0050 M) + HF (8%) gedurende 1 min. De gemiddelden alsook de standaardafwijkingen afkomstig van drie stalen zijn weergegeven.

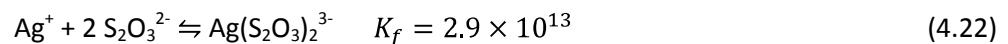
Samengevat kan er worden gesteld dat de depositie via een HF-houdende oplossing geen zelf-limiterend karakter vertoont. Langere depositietijden en hogere concentraties van de bestanddelen leiden immers tot een hogere Ag-bedekking. Er is geen verschil merkbaar wanneer een depositie op p- of n-type silicium gebeurt. Het effect van licht op een p-type substraat lijkt quasi nihil te zijn.

4.2 Discussie

4.2.1 Zilverdepositie vanuit een oplossing met EDTA

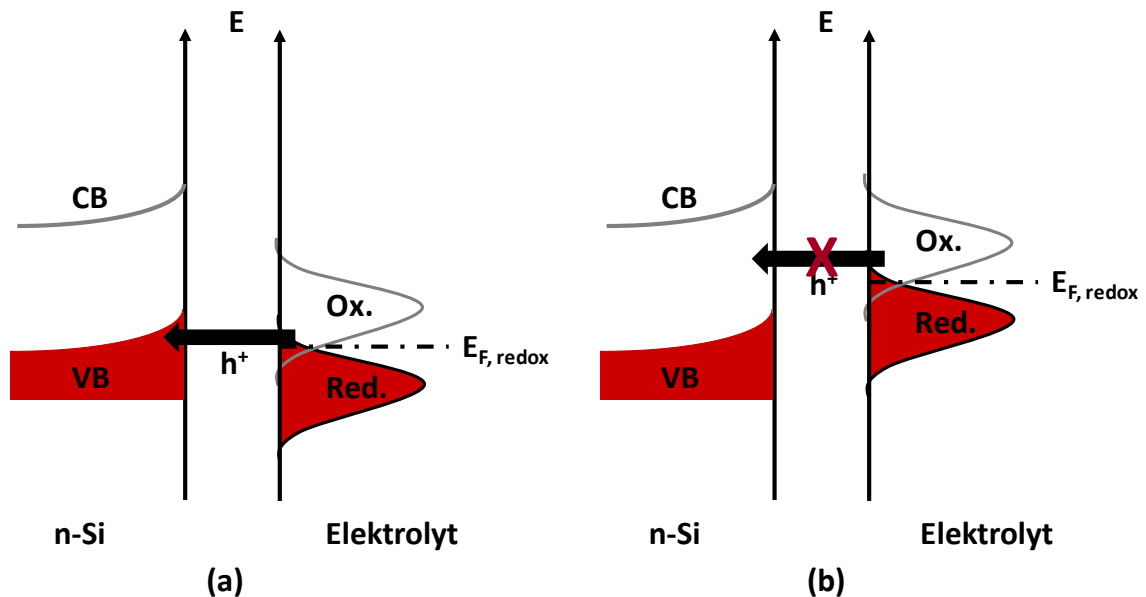
Er is gezocht naar een methode die toelaat zilverdeeltjes op een reproduceerbare manier te verkrijgen op een siliciumoppervlak.

Zo is er in eerste instantie gezocht naar een oplossing die elektrodepositie mogelijk maakt. In dergelijke oplossing moet eerst en vooral een leverancier van vrije Ag^+ -ionen zitten. Hiervoor wordt een zilverzout, meer bepaald zilvernitraat (AgNO_3 ; 0.001 M) genomen. Verder is er een complexant nodig opdat de concentratie aan vrije kationen niet te groot zou zijn. Een te hoge concentratie zal resulteren in een te snelle depositie wat dan weer leidt tot dendrietvorming. De gedeponeerde zilverkristallen hebben dan immers onvoldoende tijd hebben om zich te ordenen alvorens verder uit te groeien [25]. In deze oplossing neemt thiosulfaat (aanwezig in de vorm van $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 0.025 M) de taak van complexant op zich. De complexatiereactie is:



Het laatste bestanddeel in de oplossing natriumnitraat (NaNO_3 ; 0.1 M) doet dienst als achtergrondelektrolyt; het geeft de oplossing voldoende geleidbaarheid.

Uit de resultaten, afkomstig van deze oplossing die op pH 12 gebracht is met natriumhydroxide (NaOH), blijkt inderdaad dat dendrietvorming vermeden is. Echter geen van de toegepaste potentialen leidt tot een uniforme verdeling van zilver op het n-Si oppervlak (cf. Figuur 4.3). Deze non-uniformiteit kan voortvloeien uit het feit dat er, wanneer het silicium-oppervlak in aanraking wordt gebracht met het substraat er stroomloze depositie (open-klem depositie) mogelijk is. Dit geeft aan dat zilverionen (= oxidans in elektrolyt) gereduceerd worden via gateninjectie in de valentieband. Dit ladingsoverdrachtproces is een gevolg van het feit dat het Fermi-niveau van Ag^+/Ag in energie dichtbij de valentiebandrand van het Si-substraat ligt (zoals weergegeven in Figuur 4.19a). Om de stroomloze depositie te elimineren is er gezocht naar een manier om er voor te zorgen dat er geen overlap in energie meer is tussen de respectievelijke energieniveaus. Zo is dezelfde oplossing bij lagere pH, namelijk pH 7, aangewend. Het is immers geweten dat een lagere zuurtegraad de energieniveaus van het oxidans relatief doet verschuiven t.o.v. de Si-bandranden, zoals getoond is in Figuur 4.19b. Op deze manier kan er geen elektronenuitwisseling meer plaatsvinden en zou stroomloze depositie uitgesloten moeten zijn.

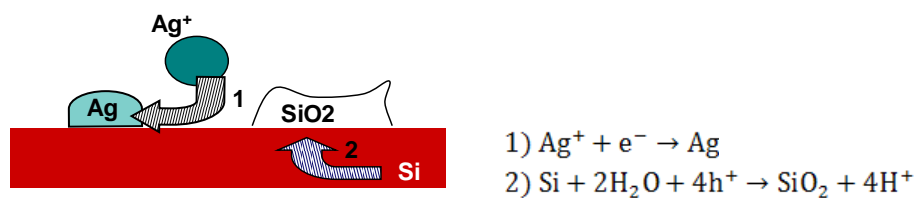


Figuur 4.19: Schematische weergave van de ligging van de energieniveaus van n-silicium en een elektrolyt bij (a) hoge en (b) lage pH.

Uit de resultaten van het elektrolyt-bad op pH 7 blijkt echter dat er nog steeds geen uniforme distributie van zilver wordt gedeponerd op het oppervlak (cf. Figuur 4.4). De stroomloze depositie lijkt dus nog steeds plaats te vinden. Dit is bevestigd door de oplossing gedurende 1 min in contact te brengen met het n-Si(100) substraat zonder toepassing van enige stroom of potentiaal. Er kan in dit geval immers duidelijk depositie worden waargenomen (cf. Figuur 4.5a).

Er wordt dan ook een andere manier onderzocht om de stroomloze depositie te elimineren. Dit kan bijvoorbeeld ook door de concentratie aan vrije zilverionen verder te beperken. Andere complexanten zijn dan ook onder de loep genomen. Cyanides zouden kunnen aangewend worden; zilvercyanide-oplossingen leveren immers een uniforme deeltjesdistributie. Cyanide-oplossingen staan echter gekend als toxisch tegenover mens en milieu. Daarom zijn er oplossingen met andere complexanten onderzocht, ook een oplossing zonder complexant is ter referentie gehanteerd. Saccharine en EDTA geven beiden nog steeds stroomloze depositie. De Ag-deeltjes bekomen uit stroomloze depositie gedurende 1 min via het EDTA-bad, bestaande uit zilversulfaat (Ag_2SO_4 ; 0.001 M), natriumsulfaat (Na_2SO_4 ; 0.040 M) en EDTA (5×10^{-4} M) op pH 2, blijken zelfs een uniforme distributie te vertonen. Een verhoging van de concentratie EDTA met een factor 10, levert nog steeds stroomloze depositie (cf. Figuur 4.7a). Hetzij met een lagere partikeldiameter en een hogere deeltjesoppervlaktedichtheid (cf. Figuur 4.8). De depositie blijft uniform. Daarom dat er verder onderzoek is gedaan naar de open-klem depositie met deze oplossing. Verlenging van de reactietijd (tot 15 min) zorgt niet voor meer zilverdepositie, zoals uit Figuur 4.7 en Figuur 4.8 blijkt. Het deponeren van Ag lijkt dus al gestopt te zijn na 1 min (en misschien zelfs nog bij een lagere reactietijd). Deze

waarneming laat toe een hypothese voor het mechanisme van dit proces weer te geven in Figuur 4.20. Zoals eerder aangehaald gaat de reductie van zilverionen gepaard met een gateninjectie in de valentieband van silicium. Dit leidt tot oxidatie van silicium tot SiO_2 wat isolerende eigenschappen bezit. Er wordt tijdens het proces dus een isolerende laag gevormd op het oppervlak wat er na een tijd voor zorgt dat er geen ladingsoverdracht meer mogelijk is tussen Ag^+ in oplossing en de Si-valentieband. Daarom dat reactietijden groter dan 1 min geen extra depositie meer met zich meebrengen. Dit wordt ook waargenomen in het geval van stroomloze Au-depositie [28].



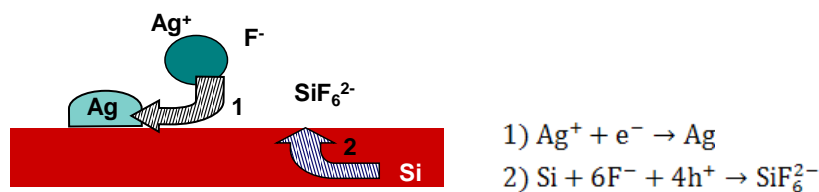
Figuur 4.20: Schematische weergave van de hypothese voor het mechanisme van het stroomloze depositieproces, gebruikmakend van een EDTA-houdende oplossing.

Naast de depositietijd die geen invloed heeft op de uiteindelijke zilverdepositie zijn er nog een aantal andere parameters onder de loep genomen. Zo blijkt uit enkele experimenten dat de ouderdom van de oplossing een grote invloed heeft op de uiteindelijke zilverdepositie. De gemiddelde diameter en de deeltjes-oppervlaktedensiteit stijgen en dalen respectievelijk met een toenemende ouderdom van de oplossing. Dit effect kan toegeschreven worden aan het feit dat er ofwel nog geen evenwicht is ingesteld onmiddellijk na het maken van de oplossing of dat er degradatie van één van de componenten optreedt zodat een evenwicht (met de ouderdom van de oplossing) ontstaat met een hogere concentratie aan vrije Ag-kationen. Immers, grotere deeltjes en een lagere oppervlaktedichtheid zijn ook waargenomen in het geval van een lagere EDTA-concentratie en bijgevolg een hogere concentratie vrij zilver.

Een ander factor waarvan het depositieproces afhankelijk is, is licht. In aanwezigheid van licht vindt er immers op n-Si quasi geen stroomloze depositie plaats (cf. Figuur 4.9) terwijl op p-type Si enkel een afname in partikelgrootte en stijging van deeltjes oppervlaktedensiteit met stijgende lichtintensiteit waarneembaar is (cf. Figuur 4.10 en Figuur 4.11). Dit kan verklaard worden door de ligging van de energiebanden. Immers door gebruik van een EDTA-houdende oplossing bij pH 2, een n-Si substraat en licht verschuiven de banden relatief t.o.v. elkaar zodat stroomloze depositie wordt uitgesloten (cf. Figuur 4.19). Dit was de oorspronkelijke bedoeling met het oog op een verbeterde uniformiteit van de elektrodepositie. Met p-Si lijken de banden niet te verschuiven vermits er daarbij nog steeds stroomloze depositie plaatsvindt. De reden hiervoor zal worden verklaard in het volgende hoofdstuk.

4.2.2 Stroomloze zilverafzetting vanuit oplossingen met HF

Aangezien de stroomloze depositie via de EDTA-houdende oplossing zelf-limiterend is, is er nood aan een oplossing waarbij silicium geen kans heeft om een isolatielaag (SiO_2) te vormen. Hiervoor wordt een oplossing aangewend waarin waterstoffluoride (HF) verwerkt zit. HF staat er immers om bekend siliciumoxide weg te etsen. Dat er via dergelijke oplossing geen SiO_2 gevormd wordt, blijkt duidelijk uit Figuur 4.12, waar er zilver is gedeponerd via stroomloze depositie op een p-Si(100) oppervlak. De depositie is immers niet zelf-limiterend. Langere depositietijden resulteren dus in een hogere bedekkingsgraad (cf. Figuur 4.14) en dus in meer zilverdepositie. Hiermee is dan ook bewezen dat het siliciumoxide door de aanwezigheid van waterstoffluoride geen kans krijgt om gevormd te worden en bijgevolg het systeem niet kan lam leggen. Het geoxideerde Si gaat immers in oplossing met fluoride-ionen. Het voorgestelde mechanisme is schematisch weergegeven in Figuur 4.21.



Figuur 4.21: Schematische weergave van de hypothese voor het mechanisme van het stroomloze depositieproces, gebruikmakend van een HF-houdende oplossing.

Ook hogere concentraties van beide bestanddelen (ratio van bestanddelen blijft constant) leveren meer Ag op een oppervlak bij eenzelfde depositietijd (cf. Figuur 4.13b en Figuur 4.14). Lagere concentraties leiden logischerwijs tot minder zilver (cf. Figuur 4.13a en Figuur 4.14). Enkel een vermindering van het HF-gehalte leidt ook tot verlaagde zilverdepositie (visueel waarneembaar in Figuur 4.15). Dit kan verklaard worden door het feit dat bij lage HF-concentraties de depositiekinetiek trager is zodat het proces toch zelf-limiterend wordt.

Als meer in detail naar de verschillende zilververdelingen gekeken wordt, dan valt het op dat een grotere blootstelling (via langere depositietijden of hogere concentraties) leidt tot een diametertoename en dichtheitsafname (cf. Figuur 4.14 a-b). Daar de bedekkingsgraad groter wordt, kan er worden gesteld dat de Ag-deeltjes uitgroeien en hierbij elkaar raken en uiteindelijk samensmelten of overlappen zodat de dichtheid inderdaad lager wordt en de gemiddelde diameter inderdaad groter.

Omdat deze overlapping een exacte kwantificatie van de hoeveelheid zilver via SEM-analyse in de weg staat, is er getracht deze op een andere manier te bepalen. Dit namelijk door bepaling van het massaverschil veroorzaakt door het depositieproces. Er is echter geen trend waarneembaar in Tabel

4.2; de massaverschillen schommelen steeds rond 0 g. Dit doet vermoeden dat het verschil gewoon niet te bepalen is met de gebruikte balans. Om dit aan te tonen zal het massaverschil dat gepaard gaat met het proces theoretisch berekend worden.

Als aangenomen wordt dat het proces diffusie-gelimiteerd is, geldt de Cottrell-vergelijking [25]:

$$I = n F A D_{ox} \frac{C_{ox}^* - C_{ox}(x=0)}{\sqrt{\pi D_{ox} t}} \quad (4.23)$$

Het proces kan beschouwd worden als snel waardoor de concentratie van het oxidans aan het Si-oppervlak gelijk kan worden gesteld aan 0. Op deze manier vereenvoudigt de vergelijking tot:

$$I = n F A D_{ox} \frac{C_{ox}^*}{\sqrt{\pi D_{ox} t}} \quad (4.24)$$

Voor de hoeveelheid lading, die gepaard gaat met het proces, kan geschreven worden [25]:

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (4.25)$$

Invullen van deze uitdrukking in de vereenvoudigde Cottrell-vergelijking (4.24) levert:

$$\frac{dQ}{dt} = n F A D_{ox} \frac{C_{ox}^*}{\sqrt{\pi D_{ox} t}} \quad (4.26)$$

$$dQ = n F A D_{ox} \frac{C_{ox}^*}{\sqrt{\pi D_{ox} t}} dt \quad (4.27)$$

Integratie leidt tot:

$$Q = 2 n F A D_{ox} \frac{C_{ox}^*}{\sqrt{\pi D_{ox}}} \sqrt{t} \quad (4.28)$$

Aangezien $Q = n F N_{Ag^+}$ (het gaat om de reductie van zilver) kan de hoeveelheid mol in de uitdrukking ingevoerd worden:

$$N_{Ag^+} = \frac{2 A C_{ox}^* \sqrt{D_{ox}}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} \quad (4.29)$$

De algemene reactievergelijking voor het proces, volgend uit de twee halfreacties in Figuur 4.21, is:



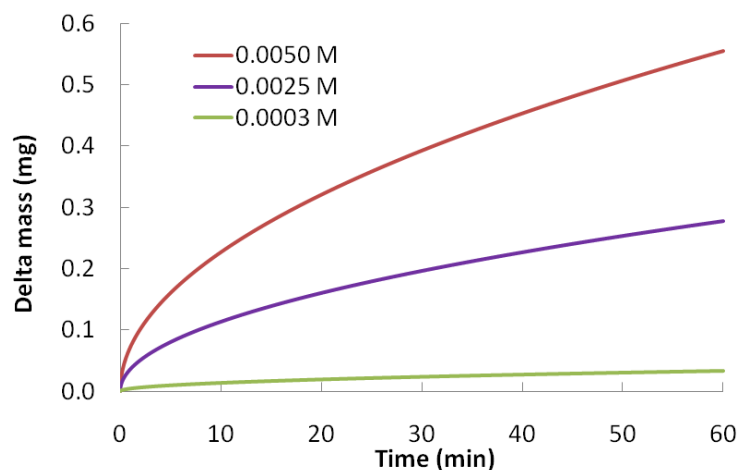
Uit deze reactievergelijking volgt dat per mol zilver die gedeponerd wordt, er $\frac{1}{4}$ mol Si wordt opgelost door HF. Dus het massaverschil, afkomstig van de depositie, is dan:

$$\Delta m = N \times (MW_{\text{Ag}} - \frac{1}{4} MW_{\text{Si}}) \quad (4.31)$$

Invullen van de berekende uitdrukking voor N geeft de relatie tussen massaverschil en de depositietijd weer, namelijk:

$$\Delta m = \frac{2 A C_{\text{ox}}^* \sqrt{D_{\text{ox}}}}{\sqrt{\pi}} \times (MW_{\text{Ag}} - \frac{1}{4} MW_{\text{Si}}) \times \sqrt{t} \quad (4.32)$$

In deze vergelijking kunnen de oppervlakte van de gebruikte Si-substraten (4 cm^2), de diffusiecoëfficiënt van Ag^+ ($D_{\text{ox}} = 1.648 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [29]), de moleculaire massa's van respectievelijk zilver en Si ($MW_{\text{Ag}} = 107.8682 \text{ g/mol}$ en $MW_{\text{Si}} = 28.0855 \text{ g/mol}$) en de bulkconcentratie (C_{ox}^*) ingevuld worden. De bulkconcentratie hangt af van de gebruikte oplossing en is dus gelijk aan 0.0003 M, 0.0025 M of 0.0050 M afhankelijk van de oplossing. Uit Figuur 4.22, waarin de theoretische plot van het massaverschil t.o.v. de reactietijd is weergegeven voor iedere gebruikte oplossing, volgt dat het massaverschil inderdaad te klein is om gemeten te worden via de gebruikte analytische balans. Om een duidelijk massaverschil te kunnen waarnemen, moeten dus grotere stukken Si-wafer worden aangewend.



Figuur 4.22: Theoretische plot van het massaverschil, veroorzaakt door het stroomloze depositieproces met de HF-houdende oplossing, t.o.v. de reactietijd voor de verschillende gebruikte concentraties oxidans.

Voor de berekening van deze theoretische plot is er vanuit gegaan dat het proces diffusie-gelimiteerd is. Of dat effectief zo is, kan worden nagegaan.

Theoretisch gezien is de massa van het gedeponeerde zilver gelijk aan:

$$m = N \times MW_{Ag} \quad (4.33)$$

$$m = \frac{2 A C_{ox}^* \sqrt{D_{ox}}}{\sqrt{\pi}} \times MW_{Ag} \times \sqrt{t} \quad (4.34)$$

De empirische massa's voor de zilverdepositie kunnen afgeleid worden uit de SEM-beelden in Figuur 4.12. Dankzij de bepaling van de diameter van alle deeltjes aanwezig op de SEM-beelden, kan immers de gedeponeerde massa Ag afgeschat worden. Voor één afzonderlijk sferisch deeltje geldt:

$$V_i = \frac{1}{6} \pi d_i^3 \quad (4.35)$$

$$m_i = \frac{1}{6} \pi \rho d_i^3 \quad (4.36)$$

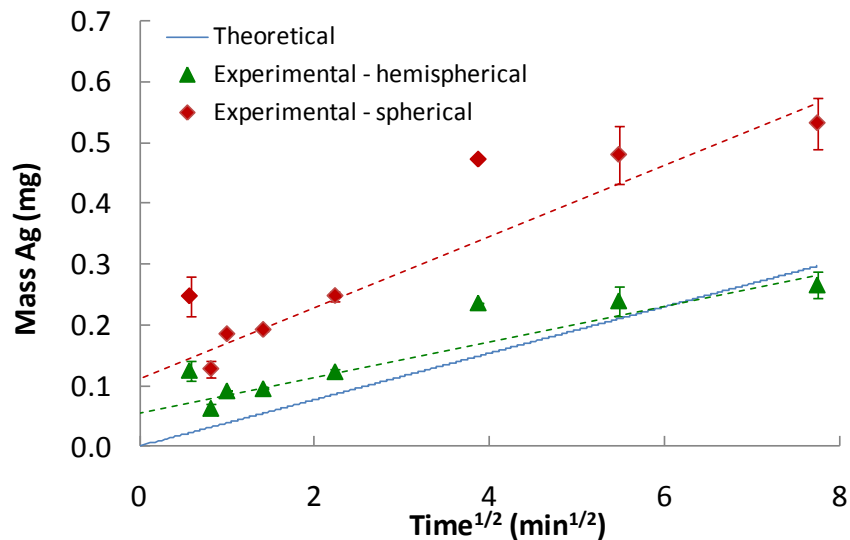
Deze uitdrukking kan gesommeerd worden over alle gedeponeerde deeltjes zodat er een uitdrukking voor de totale massa van de sferische deeltjes bekomen wordt:

$$m = \sum m_i = \frac{1}{6} \pi \rho \sum d_i^3 \quad (4.37)$$

Aangezien het niet nader bepaald is of de Ag-deeltjes sferisch of hemisferisch zijn, wordt er ook een vergelijking opgesteld waarbij hemisferische deeltjes verondersteld worden. Deze is logischerwijs de helft van de uitdrukking voor sferische deeltjes:

$$m = \sum m_i = \frac{1}{12} \pi \rho \sum d_i^3 \quad (4.38)$$

Door de massa's, bekomen bij de verschillende depositietijden via (4.37) en (4.38), te plotten samen met de theoretisch bekomen massa's, kan nagegaan worden of het proces effectief diffusie-gelimiteerd is en of er sferische of hemi-sferische deeltjes worden gevormd. Dit is gebeurd voor een AgNO₃-concentratie van 0.0025 M. Het is duidelijk dat de groene punten (hemisferen verondersteld) in Figuur 4.23, op twee uitschieters na, op een rechte liggen en dat deze dicht ligt bij de rechte afkomstig van de theoretisch berekende massa voor zilver. Hieruit kan worden afgeleid dat het proces inderdaad diffusie-gelimiteerd is en dat hemisferen worden gevormd tijdens de depositie. De rode punten (sferen verondersteld) liggen immers uit de buurt van de theoretische rechte.



Figuur 4.23: Theoretische en experimentele (op basis van SEM-beelden) plot van de massa van zilver, veroorzaakt door stroomloze depositie met de HF-houdende oplossing, t.o.v. de vierkantswortel van reactietijd voor 0.0025 M oxidans. De punten stellen de gemiddelde massa voor afkomstig van de analyse van diverse SEM-beelden van éénzelfde staal. De foutenbalken tonen de standaardafwijking hierbij horend.

Nu er geweten is dat het proces diffusie-gelimiteerd is, kunnen nog een aantal onderzochte parameters besproken worden. Depositie in licht levert Ag-deeltjes met een iets kleinere diameter en grotere dichtheid vergeleken met de depositie in het donker. De totale hoeveelheid gedeponeerde zilver is wel dezelfde. De intensiteit van het licht speelt geen rol. De diameter, dichtheid en bedekkingsgraad blijven immers constant met toenemende intensiteit (cf. Figuur 4.16 en Figuur 4.17).

Deposities op een n-Si(100)-substraat tenslotte levert net iets minder zilverdepositie op dan p-Si oppervlakken. Dit gaat gepaard met een iets kleinere partikeldiameter en een iets grotere dichtheid (cf. Figuur 4.18 en Tabel 4.3).

4.3 Conclusies

Er kan worden besloten dat elektrodepositie van zilver niet heeft geleid tot een uniforme verdeling van deeltjes. Dit is waarschijnlijk te wijten aan het feit dat de gebruikte oplossing stroomloze depositie met zich meebrengt. Er is getracht deze open-klem depositie uit te sluiten door de relatieve ligging van de energieniveaus van de oplossing t.o.v. de banden van Si te beïnvloeden. Een verlaging van de zuurtegraad of het gebruik van andere complexanten hebben echter niet geleid tot eliminatie van de stroomloze depositie. Wanneer nog een derde en vierde parameter in rekening worden gebracht, namelijk licht en het type substraat, kan de open-klem depositie wel uitgesloten worden.

Door het proces met de EDTA-houdende oplossing bij pH 2 te laten doorgaan in licht met een n-Si substraat, wordt de ligging van de banden van n-silicium zo beïnvloed dat geen stroomloze depositie meer mogelijk is. Veelbelovend dus met het oog op eventueel verder onderzoek van de Ag-elektrodepositie. Voor p-type siliciumoppervlakken is het effect van licht op de depositie quasi nihil en treedt er wel open-klem depositie op.

De stroomloze depositie met de EDTA-houdende oplossing, die optreedt in het donker op n-type Si en in het licht en donker bij p-type substraten, brengt ook nog interessante bevindingen met zich mee. De oplossing levert immers, in tegenstelling tot de elektrodepositie, wel een uniforme distributie van Ag-partikels op. Er is aangetoond dat dit proces zelf-limiterend is. Overschakeling naar een oplossing met HF leidt tot een hogere Ag-bedecking. Dit proces is immers niet zelf-limiterend zodat langere depositietijden en hogere concentraties van de bestanddelen leiden tot nog meer bedekking met zilver.

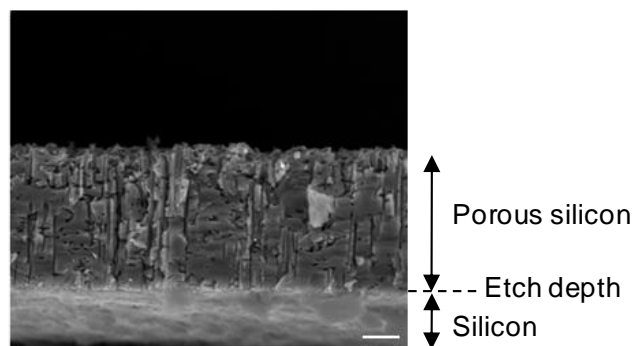
5. Selectieve ets van silicium

5.1 Resultaten

De verkregen Ag-deeltjes op een silicium-oppervlak worden gebruikt om een selectieve ets van silicium te katalyseren. Zowel de partikels bekomen met de EDTA-houdende oplossing, als deze uit de HF-oplossing zijn hiervoor gebruikt. Uit de weergave van de resultaten hieronder zal blijken dat verschillende factoren, die het etsgedrag kunnen beïnvloeden, bestudeerd zijn. Dit om uiteindelijk tot een hypothese te komen voor het etsreactiemechanisme en hieruit bijgevolg de ideale Ag-deeltjesdistributie te kunnen definiëren.

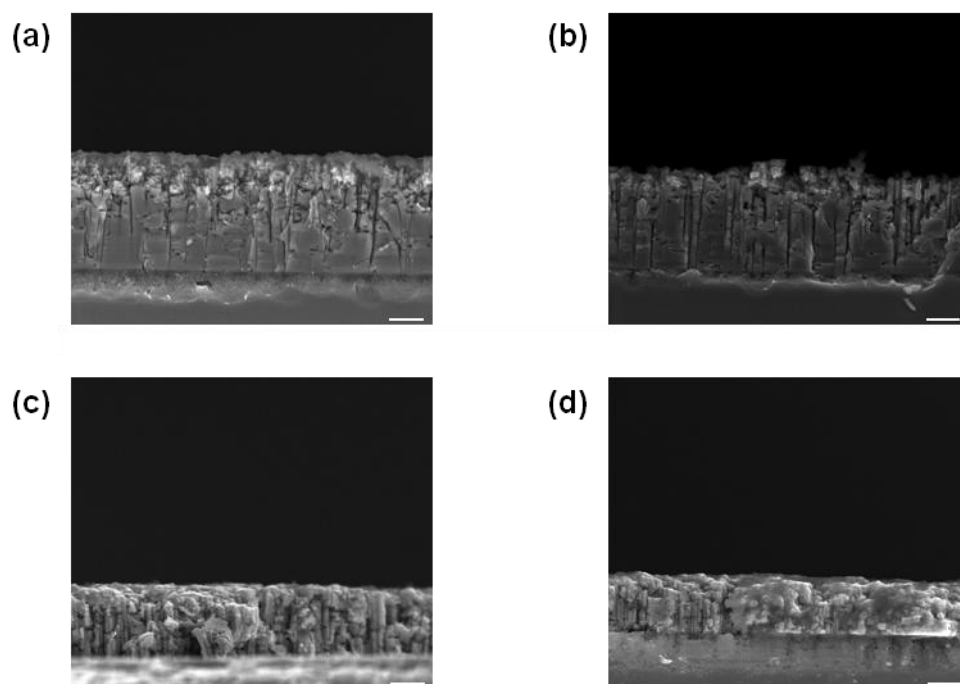
5.1.1 Een kleine bedekking Ag-deeltjes als katalysator

Er is zowel gebruik gemaakt van n-type als p-type substraten om het etsgedrag te onderzoeken. Wanneer een n-Si(100) substraat in het donker in contact wordt gebracht met een oplossing bestaande uit Ag_2SO_4 (0.001 M), Na_2SO_4 (0.040 M) en EDTA-zout (0.005 M) van een halve dag oud, worden zilverdeeltjes met een bedekkingsgraad van 7% gedeponeerd. Dit onafhankelijk van de depositietijd. Als een Si-oppervlak met dergelijke deeltjesdistributie gedurende 30 min in het donker wordt gedompeld in 30 ml van een oxiderende etsoplossing, meer bepaald bestaande uit HF (8%) en H_2O_2 (1%), dan vindt er een selectieve Si-ets plaats. Desalniettemin ontstaan er op deze manier geen silicium-nanodraden, alleen maar poreus silicium (cf. Figuur 5.1). Er kan worden waargenomen waar de ets gestopt is; de scheidingslaag tussen silicium en geëtsd Si is duidelijk aanwezig.

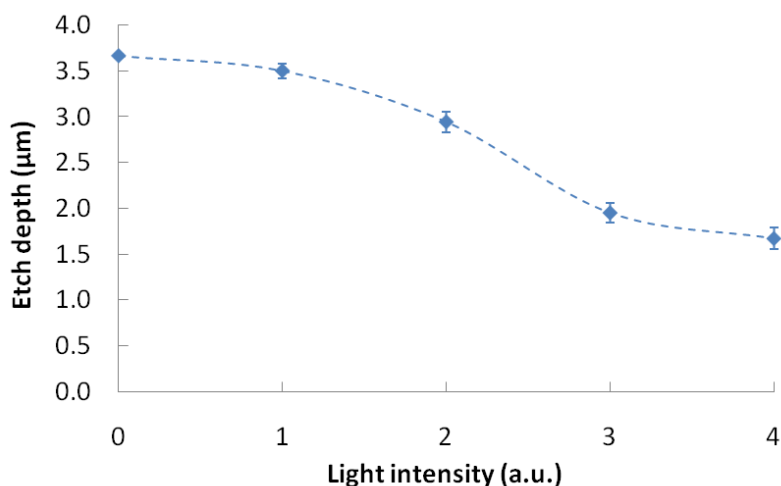


Figuur 5.1: SEM-beeld (doorsnede, schaalbalk: 1 µm) van selectief geëtsd n-Si(100) in het donker via een oplossing van HF (8%) en H_2O_2 (1%) gedurende 30 min. Voor de ets zijn Ag-deeltjes met bedekkingsgraad van 7% gedeponeerd.

Licht speelt een belangrijke rol in het etsproces. Dit is aangetoond door het hierboven beschreven experiment uit te voeren bij verschillende lichtintensiteiten. Deze intensiteiten kunnen, net zoals bij het onderzoek naar de zilverdepositie, bereikt worden door het gebruik van een koude lichtbron. In Figuur 5.2 zijn de resultaten van de experimenten weergegeven. Door Figuur 5.1 te vergelijken met Figuur 5.2a is het alvast duidelijk dat er in de aanwezigheid van licht een minder diepe ets plaatsvindt. Een stijgende lichtintensiteit (cf. Figuur 5.2a-d) zorgt voor een verdere afname van de dikte van de poreuze siliciumlaag. Deze dalende trend is ook zichtbaar in Figuur 5.3 waar de etsdiepte is uitgezet t.o.v. de lichtintensiteit. Wat ook opvalt uit details van SEM-beelden in Figuur 5.2 is dat de porositeit van de laag groter lijkt te zijn wanneer het proces in het donker uitgevoerd is. Het aantal geëtste holtes en de grootte ervan is immers hoger in dat geval. Eveneens kan er worden waargenomen dat een stijgende lichtintensiteit de hoeveelheid en grootte van de gaten verder doet afnemen.



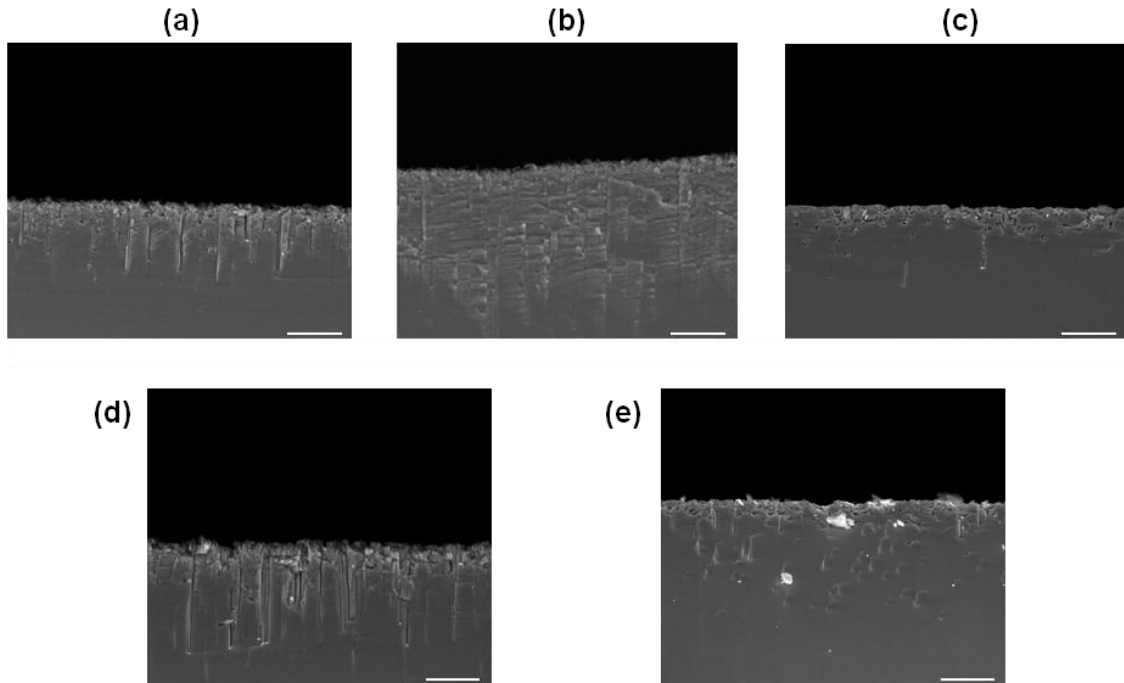
Figuur 5.2: SEM-beelden (doorsnede, schaalbalk: 1 μm) van selectief geëtst n-Si(100) via een oplossing van HF (8%) en H₂O₂ (1%) gedurende 30 min in de aanwezigheid van licht op stand (a) 1E, (b) 2E, (c) 3E en (d) 4E. Voor de ets zijn Ag-deeltjes met een bedekkingsgraad van 7% gedeponerd.



Figuur 5.3: Plot van de etsdiepte als functie van de lichtintensiteit, met een trendlijn door de punten. De punten stellen het gemiddelde voor afkomstig van de analyse van diverse SEM-beelden van éénzelfde staal. De foutenbalken tonen de standaardafwijking hierbij horend.

De etsexperimenten zijn ook uitgevoerd op p-Si(100) substraten. Dezelfde EDTA-oplossing is gebruikt voor de zilverdepositie. Op dit type substraten levert de depositie in het donker Ag-deeltjes op waarvan de bedekkingsgraad 11% bedraagt. De ets van p-Si substraten met deze Ag-distributie mondt, net zoals in het geval van n-silicium, uit in poreus Si. De structuur van het geëtste silicium lijkt echter wel anders te zijn. Figuur 5.4a geeft aan dat er in het donker minder holtes worden gevormd in het silicium, toch zeker vanaf een bepaalde diepte. Als het SEM-beeld namelijk meer in detail wordt bekeken, dan is er een dunne toplaag zichtbaar waar de porositeit groter is. Ook in de aanwezigheid van licht van verschillende intensiteiten kan dit worden waargenomen. De invloed van licht lijkt in het geval van p-type beperkt te zijn. De geëtste Si-oppervlakken, in het donker en bij een stijgende lichtintensiteit, lijken allemaal een vergelijkbare graad van porositeit te vertonen (Figuur 5.4a-e). De diepte van de ets is moeilijk bepaalbaar aangezien er geen goede grens definieerbaar is zoals voor n-silicium. Als de maximumdieptes worden afgeschat, levert dit geen trend en dus geen extra informatie op.

Naast de etsdiepte en de grootte van de holtes is er nog iets anders wat opvalt in alle hierboven uitgevoerde experimenten. De zilverdeeltjes zijn namelijk zichtbaar in de gaten van het poreuze silicium. Dit geeft aan dat deze zijn doorgedrongen in het silicium.



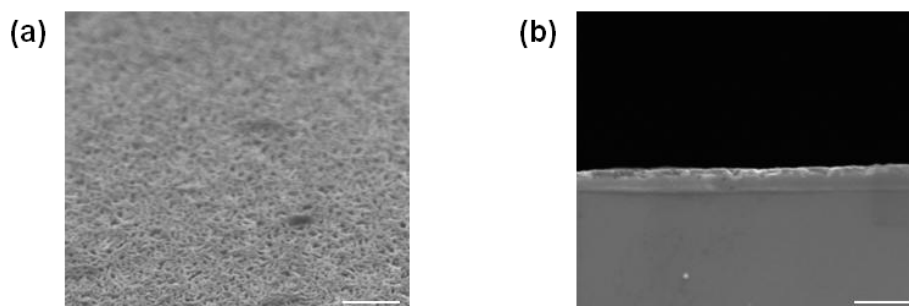
Figuur 5.4: SEM-beelden (doorsnede, schaalbalk: 3 μm) van selectief geëtst p-Si(100) via een oplossing van HF (8%) en H_2O_2 (1%) gedurende 30 min (a) in het donker en in de aanwezigheid van licht op stand (b) 1E, (c) 2E, (d) 3E en (e) 4E. Voor de ets zijn Ag-deeltjes met een bedekkingsgraad van 11% gedeponeerd.

Samengevat: de ets van n-type silicium met een lage zilverbedekking levert een duidelijk afgebakende laag poreus Si op. De dikte van deze laag is afhankelijk van licht; de dikte neemt immers af wanneer van donker naar stijgende lichtintensiteit overgegaan wordt. In het geval van p-type Si lijkt licht geen invloed te hebben en is de structuur van het geëtse silicium ook anders. Er is namelijk een dunne toplaag aanwezig, die een hoge porositeit vertoont met daaronder een dikkere, minder poreuze laag waarvan de etsdiepte niet duidelijk zichtbaar is.

5.1.2 Een grote bedekking Ag-deeltjes als katalysator

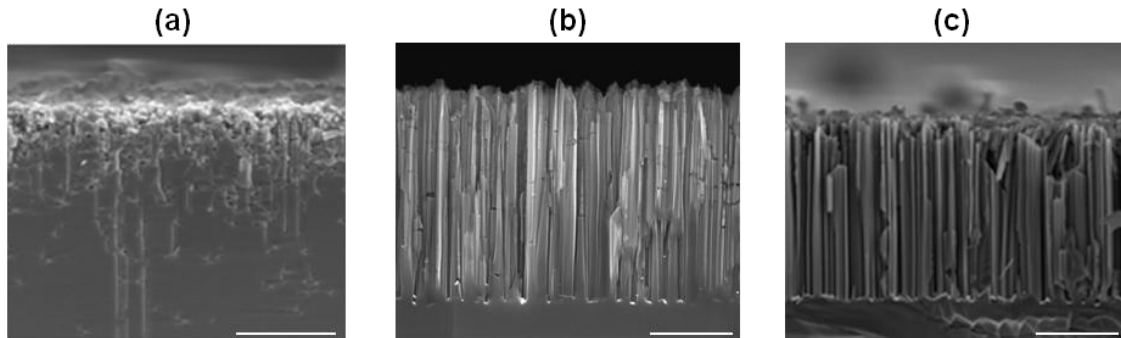
Het gebruik van een oplossing van AgNO_3 en HF laat toe om het zilver-geassisteerd etsen grondig te onderzoeken. Verschillende Ag-bedekkingsgraden kunnen immers worden gesynthetiseerd met deze oplossing.

Als een p-Si(100) substraat in contact wordt gebracht met een oplossing bestaande uit AgNO_3 (0.0025 M) en HF (4%) gedurende 1 min, levert dit een Ag-verdeling op met een bedekkingsgraad van 70%. Als deze verdeling gedurende 30 minuten geëtsd wordt in een oplossing van 8% HF, dan wordt het zilver opgelost en is er van het zilver-geassisteerd etsmechanisme geen sprake. Dit valt af te leiden uit Figuur 5.5 waar (a) en (b) respectievelijk een schuin bovenaanzicht en een doorsnede van het substraat weergeven.



Figuur 5.5: SEM-beelden (schaalbalk: 500 nm) van selectief geëtsd p-Si(100) via een oplossing van HF (8%) gedurende 30 min in het donker met in (a) een schuin bovenaanzicht en in (b) een doorsnede. Voor de ets is er een Ag-bedekking van 70% gedeponerd.

Als éézelfde deeltjesverdeling wordt geëtsd met een oxiderende etsoplossing, meer bepaald door toevoeging van waterstofperoxide (4% HF en 0.5% H_2O_2), dan vindt het selectief etsen wel plaats. Dit blijkt uit Figuur 5.6b, waar er een aanzet tot nanodraadvorming zichtbaar is. Als er wordt gestart met een lagere bedekkingsgraad van zilver, 16 % (bereikt via 20 s 0.0003 M + AgNO_3 + 0.5 % HF), dan levert de ets geen Si-nanodraden op maar poreus silicium (cf. Figuur 5.6a). Dit poreus silicium bestaat uit een toplaag met hoge porositeit met daaronder een dikkere laag waar de porositeit lager is. De grens, waar de ets gestopt is, is niet duidelijk zichtbaar. Een verhoging van de zilverbekleding tot 76% (1 min in een oplossing van 0.0050 M AgNO_3 en 8% HF), leidt tot het ontstaan van silicium-nanodraden met een lengte van ongeveer 5 μm (cf. Figuur 5.6c). Tussen de SEM-beelden in Figuur 5.6 onderling is er een duidelijke evolutie zichtbaar gaande van poreus Si tot Si-nanodraden naarmate de bedekkingsgraad van zilver groter wordt. Een grotere bedekking van het siliciumoppervlak door zilver lijkt dus gunstig te zijn voor de ets van nanodraden evenals de toevoeging van een oxidans aan de etsoplossing (zoals eerder vermeld).

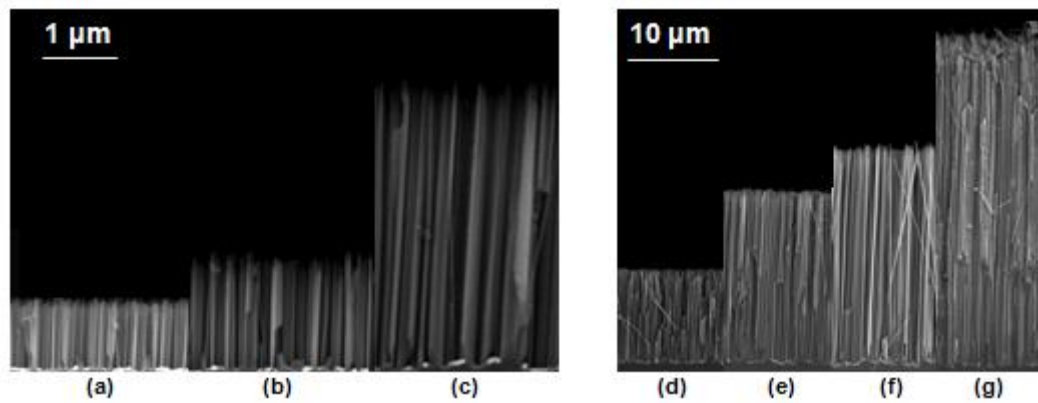


Figuur 5.6: SEM-beelden (doorsnede, schaalbalk: 3 μm) van selectief geëtst p-Si(100) na 30 min etsen in het donker via een oplossing van HF (4%) en H_2O_2 (0.5%). Voor de ets is er een Ag-bedekking van (a) 16%, (b) 70% en (c) 76% gedeponeerd.

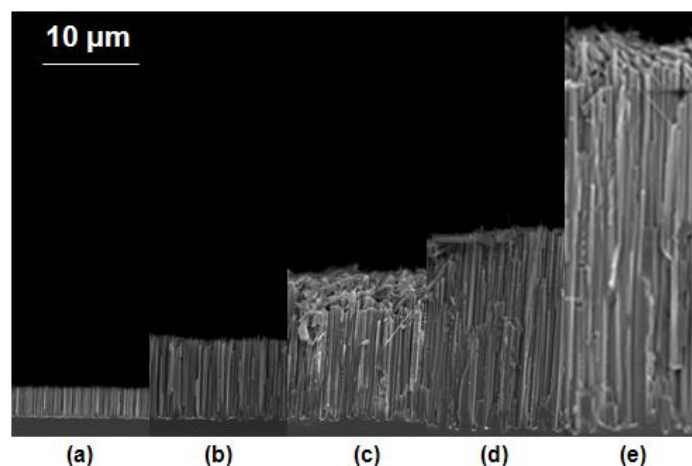
Aangezien een Ag-bedekking van 76% duidelijk Si-nanodraden geeft, is voor de rest van het onderzoek op p-Si substraten deze graad van depositie gehanteerd. De ets in de hieronder beschreven experimenten is dus steeds voorafgegaan door een depositie van 1 min in een oplossing van AgNO_3 (0.0050 M) en HF (8%).

Naast de invloed van de Ag-bedekking spelen immers nog een aantal andere parameters een belangrijke rol, waaronder de samenstelling van de etsoplossing. Als de concentraties hiervan verdubbeld worden tot 8% HF en 1% H_2O_2 , resulteert dit in een toename van de lengte van de nanodraden, duidelijk te zien wanneer het hierbij horende SEM-beeld in Figuur 5.7e vergeleken wordt met dit in Figuur 5.6c. Er wordt op deze manier een lengte van 19 μm bereikt, bijna vier keer zo groot is als deze van de nanodraden uit de lager geconcentreerde oplossing. Voor het vervolg van het onderzoek is er verder gewerkt met de etsoplossing 8% HF en 1% H_2O_2 .

De invloed van de etstijd is nagegaan. Deze is gevarieerd van 1 min tot 2 uur. De SEM-beelden, overeenkomstig met een stijgende etstijd, zijn weergegeven in Figuur 5.7 waarvan a, b en c de SEM-beelden zijn, afkomstig van een ets gedurende respectievelijk 1, 2 en 5 min. Er is een stijging van de lengte van de draden waar te nemen. Aangezien het lengteverschil tussen draden, afkomstig van 1 min en 2 uur depositie zeer groot is, zijn de draden afkomstig van hogere depositietijden uitgezet op een grotere schaal. Maar het is duidelijk dat een verdere verlenging van de etsduur tot 15, 30, 60 en 120 minuten een verdere lengtestijging met zich meebrengt (d, e, f en g in Figuur 5.7). Hetzelfde experiment is ook uitgevoerd bij een hoge lichtintensiteit (stand 4E op de koude lichtbron). Ook in licht stijgt de lengte van de geëtste draden met de depositietijd, zoals waar te nemen is in Figuur 5.8.



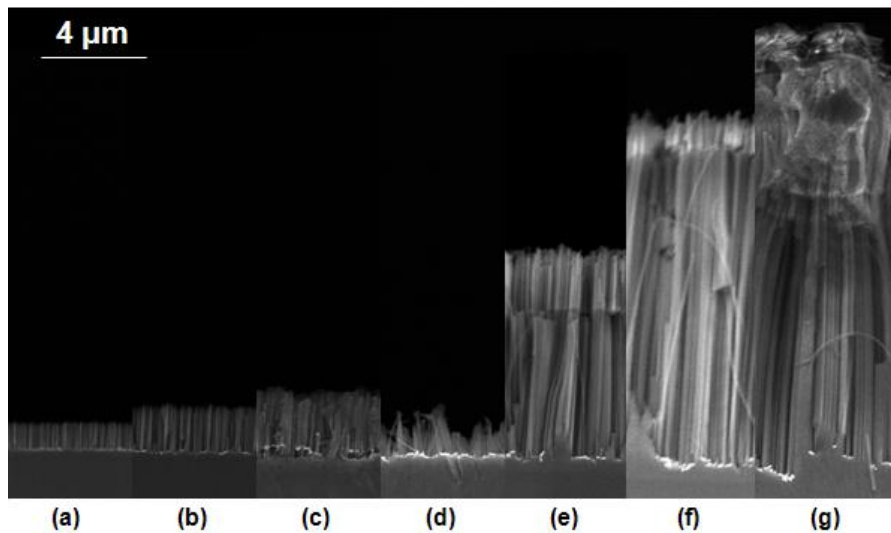
Figuur 5.7: SEM-beelden (doorsnede) van selectief geëts p-Si(100) via een oplossing van HF (8%) en H₂O₂ (1%) in het donker na (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 5 min, (d) 15 min, (e) 30 min, (f) 60 min en (g) 120 min etsen. Voor de ets is er een Ag-bedekking van 76% gedeponerd.



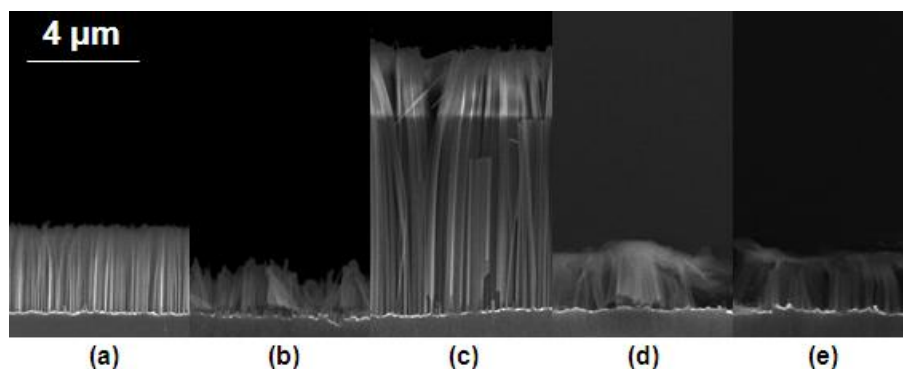
Figuur 5.8: SEM-beelden (doorsnede) van selectief geëts p-Si(100) via een oplossing van HF (8%) en H₂O₂ (1%) in licht (lichtintensiteit op stand 4E) na (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min en (e) 90 min etsen. Voor de ets is er een Ag-bedekking van 76% gedeponerd.

N-type substraten waarop Ag-deeltjes gedeponerd worden met een iets lagere bedekkingsgraad van 73% (vanuit een oplossing van 0.0050 M AgNO₃ en 8% HF), worden onderworpen aan dezelfde tijdsafhankelijke etsexperimenten. In het donker is er eenzelfde trend zichtbaar, namelijk een stijging van de lengte met de etstijd van 1 min tot 2 uur (cf. Figuur 5.9). De silicium-nanodraden, verkregen via 30 min etsen, lijken uit de algemene trend te vallen. Waarschijnlijk zijn de gesynthetiseerde draden daar afgebroken (vermoedelijk tijdens de staalvoorbereiding voor de SEM-analyse) waardoor er foutief een kortere lengte wordt waargenomen (cf. Figuur 5.9e). De draden, van 2 uur etsen, lijken ook afgebroken te zijn. Ze zijn namelijk naar elkaar toe afgebroken. Een laatste waarneming in Figuur 5.9 is dat het bovenste deel van de nanodraden in (e) en (f) een ander contrast vertonen. Dit kan eventueel wijzen op het feit dat dit deel een andere morfologie bezit.

In licht (hoge lichtintensiteitstand 4E) is er in het geval van n-type Si-substraten ook een stijgende trend waarneembaar met de reactietijd wat de lengte van de nanodraden betreft, tenminste als 5 min ets (Figuur 5.10a) wordt vergeleken met 30 min ets (Figuur 5.10c). De andere beelden in Figuur 5.10 lijken deze stelling tegen te spreken, maar het is erg waarschijnlijk dat hierbij de nanodraden afgebroken zijn, net zoals dat in het donker na 15 min ets het geval is (cf. Figuur 5.9d). Tenslotte is het contrast van het bovenste deel van de nanodraden, bekomen na 30 min ets (cf. Figuur 5.10c), opnieuw iets lichter van kleur. Zoals eerder aangehaald kan dit wijzen op een andere morfologie voor dit deel.

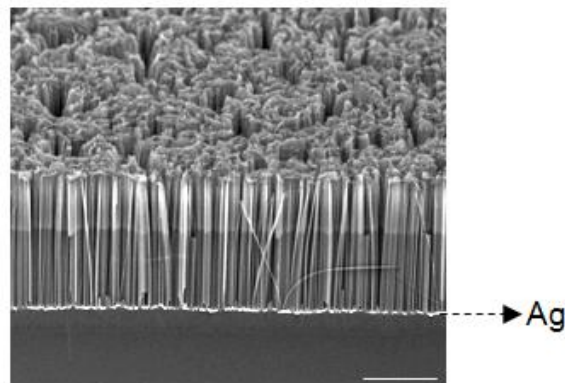


Figuur 5.9: SEM-beelden (doorsnede) van selectief geëtsd n-Si(100) via een oplossing van HF (8%) en H₂O₂ (1%) in het donker na (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 5 min, (d) 15 min, (e) 30 min, (f) 60 min en (g) 120 min etsen. Voor de ets is er een Ag-bedekking van 73% gedeponerd.



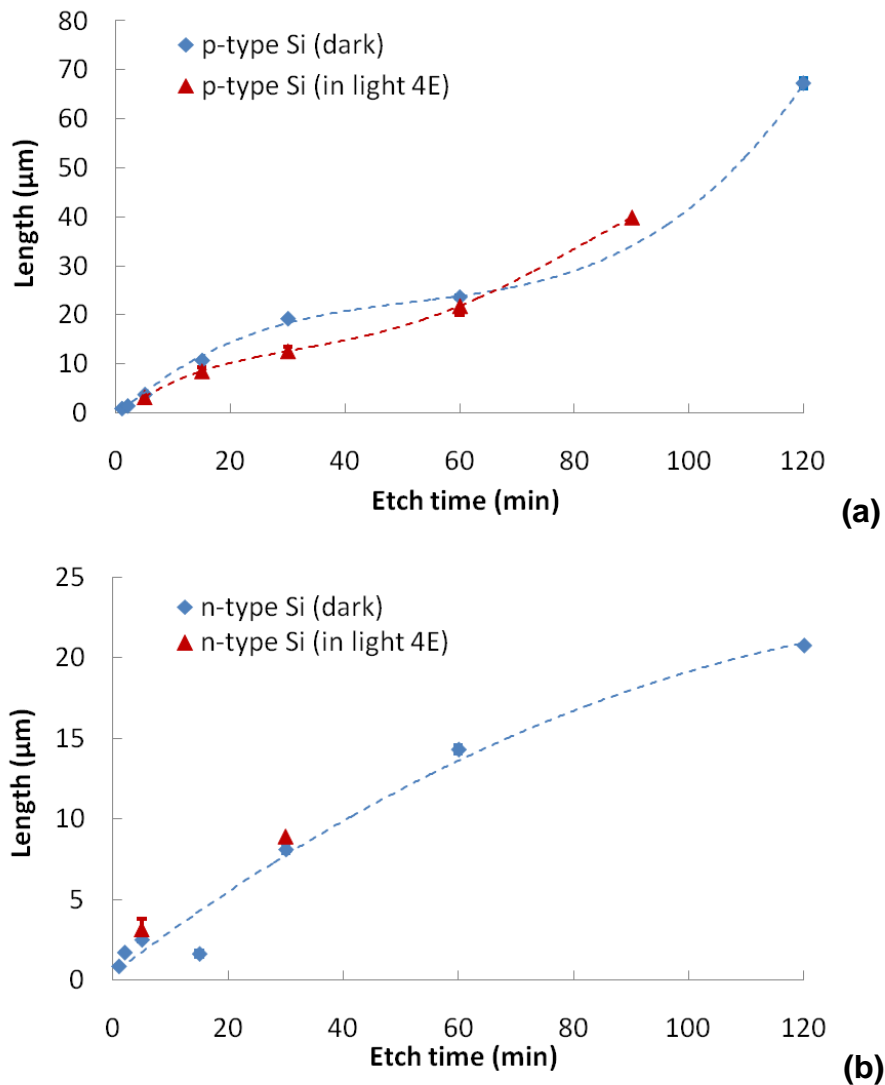
Figuur 5.10: SEM-beelden (doorsnede) van selectief geëtsd n-Si(100) via een oplossing van HF (8%) en H₂O₂ (1%) in licht (lichtintensiteit op stand 4E) na (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min en (e) 90 min etsen. Voor de ets is er een Ag-bedekking van 73% gedeponerd.

Op n-type silicium-substraten is nagegaan of een Ag-deeltjesdistributie met een iets hogere bedekkingsgraad (83% i.p.v. 73%) een invloed heeft op het etsmechanisme. Een zilverbedekking van 83% is bereikt door het hierboven toegepaste depositieproces, meer bepaald via een oplossing van AgNO_3 (0.0050 M) en HF (8%) in het donker, te verlengen van 1 min tot 2 min. Na een ets van 30 min in het donker, zijn Si-nanodraden gevormd. De lengte van deze nanodraden is 8 μm wat hetzelfde is als de hierboven bekomen draden in het donker vertrekkende van 73% Ag-bedekking. Uit Figuur 5.11 blijkt dat de structuur van de draden ook zeer vergelijkbaar is (vertrokken van 73% bedekking: cf. Figuur 5.9e). Er is immers weer een toplaag met een ander contrast zichtbaar. Figuur 5.11 laat ook zien dat het zilver zich tussen de draden bevindt en dat de draden aan de bovenkant zich naar elkaar toe buigen. Dit is een waarneming die terugkomt voor alle relatief lange Si-nanodraden in dit onderzoek.



Figuur 5.11: SEM-beeld (schuin bovenaanzicht, schaalbalk: 4 μm) van selectief geëts n-Si(100) via een oplossing van HF (8%) en H_2O_2 (1%) in het donker na 30 min etsen. Voor de ets is er een Ag-bedekking van 83% gedeponereerd.

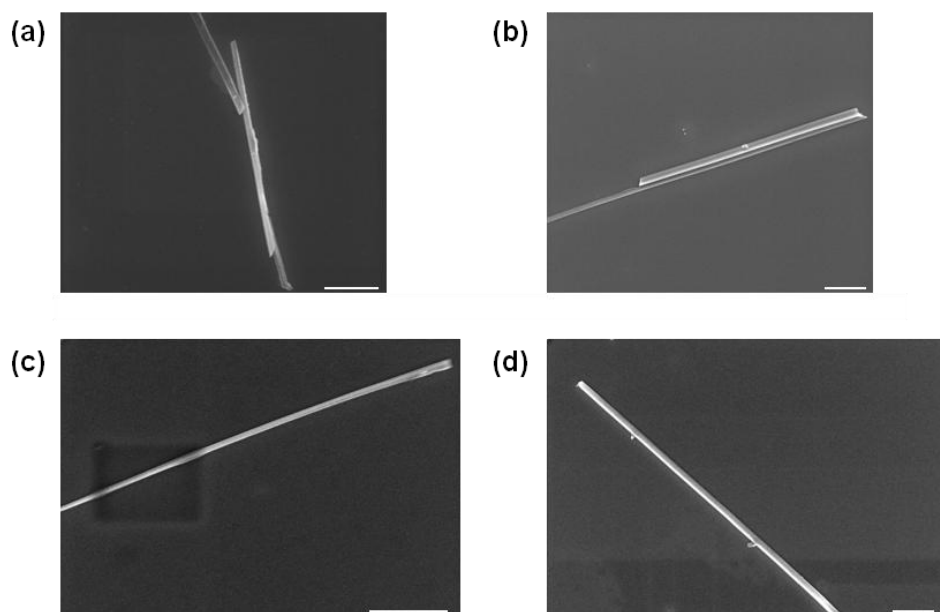
De visuele waarnemingen rond de lengte van de nanodraden kunnen gestaafd worden met cijfermateriaal en dit door de verschillende SEM-beelden te analyseren. Zo is de lengte van de draden op de verschillende SEM-beelden bepaald. De bekomen waardes zijn uitgezet t.o.v. de depositietijd in Figuur 5.12 voor zowel (a) p-type (donker en licht) als (b) n-type (donker en licht). Uit de plots volgt dat de lengte stijgt met de depositietijd voor zowel p-als n-Si. Daarnaast is het duidelijk dat een n-type oppervlak kortere nanodraden oplevert dan een p-type substraat. Voor een 30 min ets in het donker zijn de draden voor n-en p-type respectievelijk 8 en 19 μm lang. Ook valt op dat voor p-type substraten de lengte van de Si-nanodraden onafhankelijk is van het licht. Bij een aantal tijden zijn er wel kortere of langere gevormd, maar een trend is niet waarneembaar. Voor n-type wordt in het donker en licht dezelfde lengte gevonden, tenminste voor de twee depositietijden die zijn weergegeven in Figuur 5.12b.



Figuur 5.12: Plot van de draadlengte in functie van de etstijd in het donker en in het licht (lichtintensiteit op stand 4E) voor (a) p-Si(100) en (b) n-Si(100). Als gids voor het oog zijn er lijnen door de punten getrokken. Voor de ets is er een Ag-bedekking van (a) 76% en (b) 73% gedeponereerd. De punten stellen het gemiddelde voor afkomstig van de analyse van diverse SEM-beelden van éénzelfde staal. De foutenbalken tonen de standaardafwijking hierbij horend.

Een eigenschap van de Si-nanodraden die met het blote oog niet waarneembaar is, is de diameter. Deze kan echter wel worden geanalyseerd door gebruik te maken van SEM. Er is echter geen trend gevonden voor de diameters van de nanodraden, ook al omdat de analyse een grote onzekerheid vertoont. Het is namelijk moeilijk om de diameter van de draden nauwkeurig te bepalen via deze methode. De standaardafwijking schommelt dan ook voor elk staal rond de 50%. Door deze onzekerheid kunnen de resultaten niet betrouwbaar worden geïnterpreteerd.

Een meer betrouwbare analyse, die het mogelijk maakt de diameter van de Si-nanodraden op een nauwkeurigere wijze te bepalen, bestaat erin de verticale nanodraden van het oppervlak te halen en te redeponeren op een ander oppervlak. Dit is gebeurd voor de Si-nanodraden bekomen op een p-Si(100) substraat na 60 min etsen in het donker, waarbij er vertrokken is van een Ag-bedekkingsgraad van 76% (cf. Figuur 5.7f voor een SEM-beeld van de oorspronkelijke verticale draden). Door dit staal in 20 ml isopropanol te brengen en het oppervlak te krassen, komen de draden van het oppervlak los. De isopropanol-oplossing is gehomogeniseerd met een ultrasone behandeling waarna een aantal druppels hiervan op een p-type substraat zijn aangebracht. Dit substraat is bekeken met SEM. Na analyse kan worden afgeleid dat de gemiddelde diameter van de draden 150 nm bedraagt met een standaardafwijking van 20%. Wat nog opvalt in de SEM-figuren waarvan er enkele zijn weergegeven in Figuur 5.13, is dat de diameter over de draadlengte afneemt. In Figuur 5.13c is dit bijvoorbeeld duidelijk zichtbaar, de diameter neemt daar af van rechts naar links over de lengte.



Figuur 5.13: SEM-beelden (bovenaanzicht, schaalbalk: 1 μm) van losgemaakte p-Si nanodraden, bekomen na een ets in het donker gedurende 60 min in een oplossing van HF (8%) en H_2O_2 (1%). Voor de ets is er een Ag-bedekking van 76% gedeponerd.

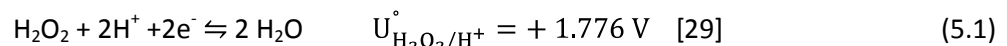
In een notendop kan er worden gezegd dat waterstofperoxide noodzakelijk is om de selectieve Si-ets (aan een aanvaardbare snelheid) mogelijk te maken. Voor de fabricatie van silicium-nanodraden is daarenboven een hoge zilverbedekking nodig. De zilverdeeltjes liggen na de ets tussen de Si-draden, die verbreden naar beneden toe. De lengte van deze draden kan worden gecontroleerd via de concentratie van de etsoplossing en de etstijd. Er is geen lichteffect waarneembaar.

5.2 Discussie

De etsexperimenten waarbij gestart wordt met een kleine of grote bedekkingsgraad van zilver dragen beiden bij tot de ontrafeling van het mechanisme.

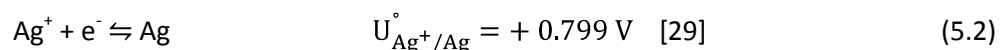
Er is bij alle experimenten systematisch waargenomen dat zilver zich na het proces in de holtes van poreuze Si of tussen de Si-nanodraden bevindt. Dit toont alvast aan dat silicium onder de zilverdeeltjes wordt weggeëtsd waardoor de deeltjes in de geëtsde holtes wegzakken. Verder is er bij verscheidene experimenten opgemerkt dat licht een belangrijke invloed heeft op het proces. Dit doet vermoeden dat er elektrochemische processen betrokken zijn bij het metaal-geassisteerd stroomloos etsen.

Ook is aangetoond dat het waterstofperoxide in de etsoplossing een belangrijke factor is. Immers een p-Si-substraat met een hoge graad van bedekking door zilver (70%) onderdompelen in HF gedurende 30 min in het donker geeft geen ets. Tenminste deze is op het SEM-beeld visueel niet waar te nemen. Wel duidelijk is dat zilver oplost gedurende dit proces (cf. Figuur 5.5). Toevoegen van waterstofperoxide (H_2O_2) aan de oplossing levert wel een duidelijke ets; er ontstaan immers Si-nanodraden (cf. Figuur 5.6b). Uit deze twee waarnemingen kan worden afgeleid dat H_2O_2 noodzakelijk is om het etsmechanisme mogelijk te maken. Omdat elektrochemie een rol speelt in het metaal-geassisteerd etsen en aangezien waterstofperoxide er om bekend staat een goed oxidans te zijn, lijkt het zeer waarschijnlijk dat H_2O_2 een reductie zal ondergaan. Deze kan geschreven worden als:



met $U_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+}^\circ$ de standaard reductiepotentiaal horend bij deze reactie.

Deze reductie kan enkel plaatsvinden in de aanwezigheid van elektronen. Deze kunnen geleverd worden door een andere halfreactie, namelijk de oxidatie van zilver tot kationen die in oplossing gaan. Deze halfreactie (geschreven als een reductie) is:



met $U_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ$ de standaard reductiepotentiaal horend bij deze reactie.

De combinatie van beide halfreacties leidt tot de netto redoxreactie:



Uit de bovenstaande gegevens kan de evenwichtsconstante van deze netto reactie berekend worden volgens:

$$\Delta U^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{eq}} \quad (5.4)$$

$$K_{\text{eq}} = \exp \left[\frac{nF}{RT} \Delta U^\circ \right] \quad (5.5)$$

In deze uitdrukking dient het verschil in standaard reductiepotentiaal te worden ingevuld volgens:

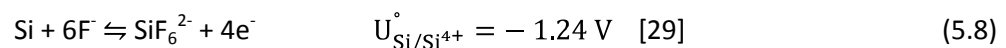
$$\Delta U^\circ = U_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+}^\circ - U_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,977 \text{ V} \quad (5.6)$$

Als de vergelijking vervolledigd wordt met het aantal elektronen betrokken in de reactie ($n = 2$), de Faraday constante ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$), de universele gasconstante ($R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) en de temperatuur ($T = 298.15 \text{ K}$), dan geeft dit:

$$K_{\text{eq}} = 1.07 \times 10^{33} \quad (5.7)$$

Dit is een erg grote evenwichtsconstante wat aanduidt dat het evenwicht van deze reactie zeer sterk naar rechts ligt. De hypothese is dat deze reactie ten einde komt wanneer alle waterstofperoxide in de zone rond de zilverpartikels verdwenen is en er daar een depletiezone ontstaat. Dit is ook waargenomen door van den Meerakker et al. die de ets van silicium in een oplossing van ammoniak (NH_3) en H_2O_2 beschreven hebben [36].

Daar reactie (5.3) ten einde komt, zal een volgende reactie doorgaan. Aangezien zilver aanwezig is in het uiteindelijke poreuze silicium of tussen de verkregen nanodraden, zal het opnieuw gedeponeerd via de omgekeerde halfreactie (reductie i.p.v. oxidatie). De elektronen hiervoor kunnen geleverd worden door de oxidatie (= ets) van silicium, die kan geschreven worden als:



met $U_{\text{Si}/\text{Si}^{4+}}^\circ$ de standaard reductiepotentiaal horend bij deze reactie.

Het betreft dus opnieuw twee halfreacties die ook kunnen voorgesteld worden als een totale reactie:



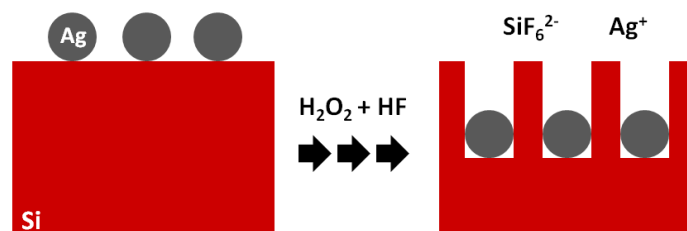
Op dezelfde manier kan hiervan de evenwichtsconstante worden bepaald. Aangezien $\Delta U^\circ = U_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - U_{\text{Si}/\text{Si}^{4+}}^\circ = 2.039 \text{ V}$, is:

$$K_{\text{eq}} = 8.63 \times 10^{68} \quad (5.10)$$

Ook van deze reactie ligt het evenwicht sterk naar de rechterkant wat aangeeft dat zo goed als al het zilver opnieuw wordt gedeponereerd.

Een combinatie van beide redoxreacties maakt het metaal-geassisteerd etsen mogelijk. Het kan immers gezien worden als een snelle cyclus van de twee genoemde redoxreacties. Zo is het duidelijk dat silicium selectief weggeëtsd wordt met het ontstaan van poreus Si (met Ag-deeltjes in de holtes) of Si-nanodraden (met Ag-deeltjes ertussen) tot gevolg. Een schematische voorstelling van deze hypothese is weergegeven in Figuur 5.14. Aangezien het zilver wel gebruikt, maar (bijna) niet verbruikt wordt in de reactie, kan het gezien worden als een katalysator. Vandaar dat het proces ook zilver-gekatalyseerd stroomloos etsen genoemd kan worden.

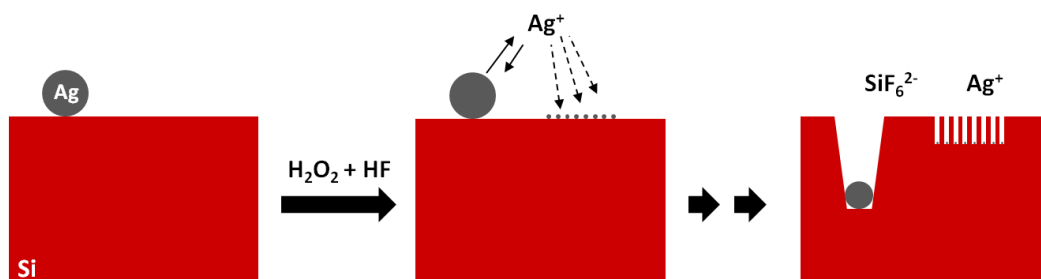
Vroeger werd aangenomen dat de zilverdeeltjes het silicium onder zich beschermt tijdens de ets [13-14]. Met de hypothese op basis van de hierboven beschreven resultaten is duidelijk dat Ag de snelheid van etsen onder zich net verhoogt. Dit is ook hetgeen wat terug te vinden is in de recente literatuur hieromtrent [37]. Desalniettemin is een verdere verfijning van het mechanisme noodzakelijk. De resultaten van de andere uitgevoerde experimenten zullen dan ook aangewend worden om de hierboven beschreven hypothese empirisch te staven en te verfijnen.



Figuur 5.14: Schematische voorstelling van de hypothese voor het mechanisme van metaal-geassisteerd stroomloos etsen.

5.2.1 Een kleine bedekking Ag-deeltjes als katalysator

In eerste instantie zullen de experimenten, vertrekkende van lage bedekkingsgraad zilver, bekomen via een oplossing van Ag_2SO_4 (0.001 M), Na_2SO_4 (0.040 M) en EDTA-zout (0.005 M), besproken worden. De etsexperimenten, die vertrekken van een p-Si(100) substraat met een distributie van Ag-deeltjes met een lage bedekkingsgraad (11%) leveren typisch poreus silicium op. Er zijn twee regio's zichtbaar in de SEM-beelden (cf. Figuur 5.4), namelijk een dunne toplaag met een hoge porositeit en daaronder een dikke laag met een lagere porositeit. Dit is het geval voor etsen in het donker en licht. Een mogelijke verklaring voor dit verschijnsel is schematisch voorgesteld in Figuur 5.15. Het metaalgeassisteerd etsen houdt volgens de hypothese in dat zilver in oplossing gaat waarna het opnieuw gedeponereerd wordt. Echter door diffusie kan het zijn dat het zilver opnieuw gedeponereerd wordt, maar op een andere plaats. Als deze kleine hoeveelheden Ag zich uitspreiden over het vrij oppervlak (tussen de andere zilverdeeltjes), dan kunnen ze daar ook voor een ets zorgen. Deze ets zal ondiep zijn, maar de dichtheid van de ontstane holtes zal groot zijn omwille van de uitspreiding van Ag over het oppervlak. Dit kan een goede verklaring zijn voor het ontstaan van een bovenste laag die erg poreus is. De onderste laag van het Si-substraat vertoont minder porositeit. Deze laag is afkomstig van het feit dat het grootste gedeelte van het zilver op dezelfde plaats terug wordt gedeponereerd. Op die bepaalde plaats zal de ets dan ook veel dieper zijn. Door een relatief lage densiteit van deze grote zilverpartikels t.o.v. de kleine uitgespreide op het vrij Si-oppervlak, is het logisch dat de onderste laag minder poreus is. Deze hypothese brengt ook met zich mee dat de deeltjes telkens een kleine hoeveelheid van Ag verliezen waardoor de geëtsde holtes naar beneden toe smaller worden. Hieruit volgt dat de nanodraden breder worden naar beneden toe, zoals voorgesteld in Figuur 5.15. Dit is ook wat uit de experimentele waarnemingen blijkt. In Figuur 5.13c is duidelijk zichtbaar dat de diameter verandert over de lengte van de nanodraad.

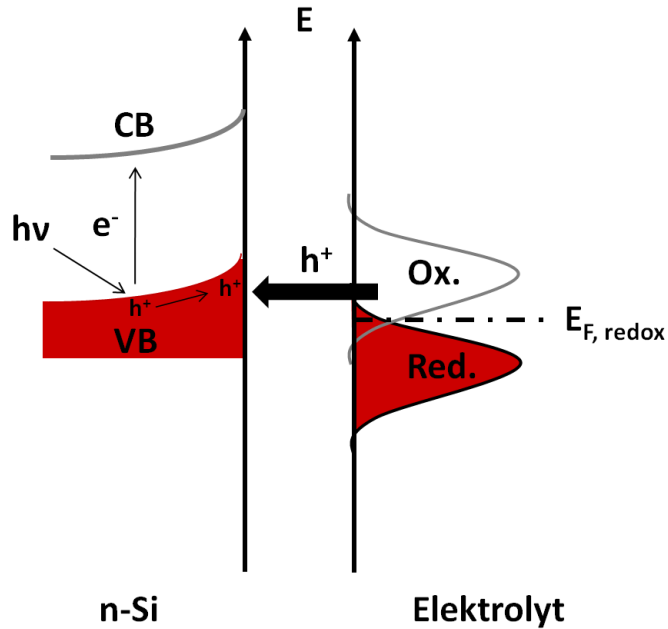


Figuur 5.15: Schematische voorstelling van de verfijnde hypothese voor het mechanisme van metaalgeassisteerd stroomloos etsen vertrekkend van een substraat met een kleine zilverbekking.

Ook de n-type substraten, met Ag-deeltjes met een bedekkingsgraad van 7%, zijn onderworpen aan de etsexperimenten. Er is in dit geval via etsen in het donker ook poreus silicium verkregen (cf. Figuur

5.2a). In tegenstelling tot bij het gebruik van p-type silicium is er echter geen toplaag zichtbaar. Het is wel duidelijk waar de ets gestopt is. Om dit verklaren kan het verschijnsel, waarbij een klein gedeelte van het zilver over het oppervlak uitgespreid wordt, opnieuw gebruikt worden (cf. Figuur 5.15). Aangezien er geen toplaag meer onderscheidbaar is, kan het zijn dat Ag op een n-type substraat sneller in oplossing gebracht wordt. Doordat het telkens sneller heroplost, wordt er een snellere uitspreiding van zilver over het oppervlak verkregen. Dit doet de oorspronkelijke grote partikels verdwijnen zodat enkel een laag met een hoge porositeit ontstaat. Als deze ets in licht plaatsvindt, dan valt op dat een hogere lichtintensiteit leidt tot een kleinere dikte van deze poreuze laag (cf. Figuur 5.2 en Figuur 5.3). De ets lijkt in licht dus met een lagere snelheid plaats te vinden, in tegenstelling tot het chemisch etsen waar in licht er een stijging van de snelheid plaatsgrijpt. De lagere snelheid moet dus afkomstig zijn van het oplossen en deponeren van zilver. Er wordt verwacht dat dit bij stijgende lichtintensiteit dus trager zal zijn. Deze redenering is te volgen met een experiment waarbij de invloed van licht op de Ag-depositie is getest in een oplossing van HF en AgNO_3 (cf. § 4.1.3). In Figuur 4.9 is zichtbaar dat er in licht weinig tot geen depositie plaatsvindt in 1 minuut. Aangezien in dit proces, net zoals bij de ets, vrije zilverionen en HF betrokken zijn, kan er worden verwacht dat gedurende het 30 min durende etsproces zilver traag opnieuw zal gedeponerd worden. Een verklaring hiervoor kan worden gezocht in het energiebanddiagram van silicium in contact met een elektrolytoplossing. Een n-type substraat is een halfgeleider die elektronen bevat in de conductieband. Dit brengt een bandafbuiging met zich mee zoals die voorgesteld is in Figuur 5.16. Als er licht invalt op het substraat zullen er elektronen geëxciteerd worden naar de conductieband. Hierbij ontstaan er gaten in de valentieband. Deze zullen zich naar een zo hoog mogelijke energie begeven. Door de afbuiging van de bandenstructuur zullen de gaten zich naar de Si/elektrolyt fasegrens bewegen. Een hogere lichtintensiteit resulteert in meer gatenvorming in de valentieband waardoor een hogere concentratie hiervan terecht komt aan de Si/elektrolyt fasegrens. Door de ophoping van gaten aan deze interface zal er een positieve lading ontstaan aan het oppervlak waardoor de banden van Si naar een lagere energie verschuiven en de gateninjectie, nodig voor de redepositie van zilver, minder waarschijnlijk zal zijn en bijgevolg trager zal plaatsvinden. Vandaar dat het langer zal duren alvorens het zilver opnieuw gedeponerd wordt. Met stijgende lichtintensiteit neemt de ophoping van gaten alleen maar toe en zal de redepositie van zilver dus nog trager verlopen.

Het feit dat de snelheid van de redepositie van zilver op n-type Si in licht trager gebeurt, heeft nog een andere consequentie. Een behoorlijk deel van het zilver krijgt zo de kans in de oplossing weg te diffunderen van het substraat (in oplossing blijven), waardoor er netto gezien minder redepositie plaatsvindt dan in het donker. Hierdoor neemt het aantal geëtste holtes en de grootte ervan, m.a.w. de porositeit, af met stijgende lichtintensiteit (cf. Figuur 5.2).

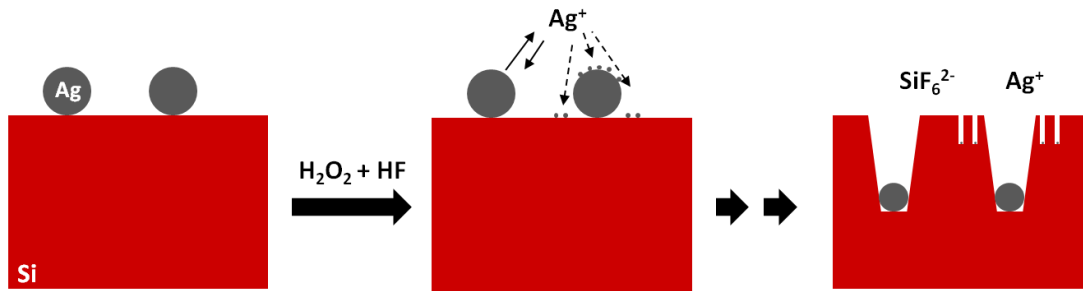


Figuur 5.16: Schematische weergave van het proces dat licht met zich meebrengt in het energiediagram van n-type Si in contact met de elektrolytoplossing.

5.2.2 Een grote bedekking Ag-deeltjes als katalysator

Hieronder zullen de etsexperimenten besproken worden van substraten met een hogere bedekkingsgraad van zilver, die bereikt is door gebruik te maken van HF en AgNO_3 . Verschillende Ag-bedekkingsgraden kunnen immers gesynthetiseerd worden met deze oplossing. Als er een lage bedekkingsgraad van zilver op p-Si wordt gebruikt (16 %), dan levert een ets in het donker geen Si-nanodraden op, maar poreus silicium (cf. Figuur 5.6a). Dit is consistent met wat zichtbaar is voor de lage bedekkingsgraden op p-Si, bereikt via de EDTA-houdende oplossing. Er is immers ook een erg poreuze toplaag aanwezig met daaronder een dikkere, minder poreuze laag. Dezelfde verklaring is dan ook van toepassing. Een deel van het zilver wordt uitgespreid over het oppervlak (cf. Figuur 5.15).

Meer Ag-bedekking (70-76%) resulteert in de vorming van Si-nanodraden (cf. Figuur 5.6b-c). Ook hier kan er worden gesteld dat een deel van het zilver op een andere plaats gedeponerd wordt. Het is echter wel zo dat door de hoge bedekkingsgraad slechts 24 tot 30% van het oppervlak nog vrij is. Het is dan ook zeer waarschijnlijk dat er ook redepositie plaatsvindt bovenop de aanwezige zilverdeeltjes (cf. Figuur 5.17). Uiteraard vindt er ook nog depositie plaats tussen de partikels, maar in beperkte mate. Volgens deze veronderstelling zullen de topeinden van deze draden een kleine porositeit vertonen. Dit is echter niet waarneembaar in Figuur 5.6.

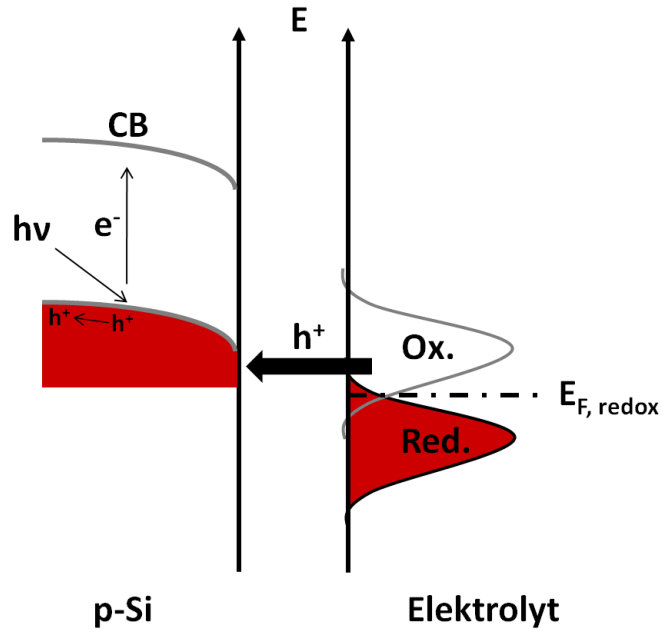


Figuur 5.17: Schematische voorstelling van de verfijnde hypothese voor het mechanisme van metaalgeassisteerd stroomloos etsen vertrekkend van een substraat met een grote zilverbedekking.

Naast de invloed van de zilverbedekking zijn er nog een aantal andere parameters die mogelijk een invloed hebben op het etsproces. Een verhoogde concentratie van HF en H_2O_2 in de etsoplossing leidt bijvoorbeeld tot langere Si-nanodraden (vergelijking van Figuur 5.6c en Figuur 5.7e). Dit is consistent met het voorgestelde reactiemechanisme: een hogere concentratie aan H_2O_2 en HF zal respectievelijk leiden tot een snellere oplossing en redepositie van het zilver. Dit leidt tot een verhoogde etssnelheid.

Om inzicht te krijgen in de etssnelheid, is de ets uitgevoerd voor verschillende tijden. Een verlenging van de etsduur levert langere draden op, zoals zichtbaar is in Figuur 5.7. Het uitzetten van de lengtes t.o.v. de depositietijd brengt op het eerste zich geen trend met zich mee (cf. Figuur 5.12). Verder onderzoek is nodig om de vorm van de curves te kunnen verklaren. Dit is ook het geval voor de etsserie in licht. Licht lijkt geen invloed te hebben, behalve bij een ets van 30 min en 90 min. Vanuit het vooropgestelde mechanisme wordt verwacht dat bij geen enkele depositietijd licht een rol speelt. Een p-type substraat is namelijk een halfgeleider die gaten bevat in de silicium-valentieband. Dit resulteert in een bandafbuiging die weergegeven is in Figuur 5.18. Als er licht invalt op het substraat zullen er elektronen geëxciteerd worden van de valentieband naar de conductieband. Hierbij ontstaan er extra gaten in de valentieband. Deze zullen bij zo hoog mogelijke energie terecht komen, weg van de Si/elektrolyt fasegrens dus. In tegenstelling tot n-Si zal er daar dus geen ophoping van gaten plaatsvinden en kan de gateninjectie aan normale snelheid blijven doorgaan.

Er kan ook nog belangrijke informatie worden afgeleid uit het experiment waar de Si-nanodraden, gesynthetiseerd zijn op een p-Si(100) substraat met 60 min etsen in het donker (cf. Figuur 5.7f) waarna deze vervolgens van het oppervlak gehaald zijn en neergelegd op een ander substraat. Uit de analyse blijkt niet alleen dat de gemiddelde diameter van de draden 150 nm ($\pm 20\%$) is, maar ook dat de diameter over de draadlengte afneemt (cf. Figuur 5.13c). Dit is een bewijs voor het voorgestelde mechanisme in Figuur 5.17, meer bepaald voor het feit dat een deel van het opgeloste zilver niet meer op dezelfde plaats gedeponeerd wordt, maar weg diffundeert.



Figuur 5.18: Schematische weergave van het proces dat licht met zich meebrengt in het energiediagram van p-type Si in contact met de elektrolytoplossing.

Voor n-type substraten zijn dezelfde tijdsafhankelijke experimenten uitgevoerd. De bedekkingsgraad van Ag op deze oppervlakken is iets lager, namelijk 73%. In het donker is opnieuw een stijging van de lengte met de etstijd zichtbaar (cf. Figuur 5.9 en Figuur 5.12). Op één punt na (30 min) vertoont de lengte een diffusie-gelimiteerde trend. Meer onderzoek is echter nodig om dit te bevestigen. In het licht worden bij een ets van 5 min en 30 min dezelfde lengtes verkregen als in het donker (Figuur 5.10a en c en Figuur 5.12). Een ets vertrekkende van een n-Si substraat met een verhoogde Ag-bedekking lijkt dus minder lichtgevoelig te zijn dan een n-Si substraat met een lagere Ag-bedekking, bereikt via een EDTA-oplossing (cf. Figuur 5.2). Echter een groot deel van de experimenten kan niet gebruikt worden om de trend als functie van de etstijd te bepalen aangezien het lijkt alsof de nanodraden zijn afgebroken (cf. Figuur 5.10b, d en e). Dit houdt waarschijnlijk verband met het feit dat het bovenste deel van de nanodraden in Figuur 5.10c en Figuur 5.9e en f, een ander contrast vertonen op de SEM-beelden. Een hypothese is dat dit deel van de draden poreus is waardoor ze een ander contrast vertonen en ook gemakkelijk worden afgebroken. Deze porositeit is afkomstig van het voorgestelde mechanisme dat weergegeven is in Figuur 5.17.

Als de lengte van de nanodraden afkomstig van p-en n-type Si substraten met elkaar vergeleken worden, dan is duidelijk dat p-type silicium langere nanodraden oplevert en dus een grotere etssnelheid met zich meebrengt dan n-type substraten. Dit is consistent met waarnemingen afkomstig van het puur chemisch etsen van silicium.

Als laatste parameter op de etssnelheid is de invloed van de bedekkingsgraad van zilver op de lengte van de draden bestudeerd. Er is aangetoond dat 83% bedekking dezelfde lengte van nanodraden levert als 73% Ag-bedekking, namelijk 8 μm . Dit is ook wat verwacht wordt uit het mechanisme. De morfologie van de draden is tevens zeer vergelijkbaar; er is weer een toplaag met een lichter contrast aanwezig (cf. Figuur 5.11). Ook blijkt dat de toppen van de draden naar elkaar toe buigen wat een extra reden kan zijn voor het breken van de nanodraden. Een mogelijke verklaring is te zoeken in de hydrofobiciteit van de Si-nanodraden. Gedurende het droogproces, na de ets, kunnen de toppen zich dan door capillaire krachten naar elkaar toe bewegen.

5.3 Conclusies

De etsexperimenten hebben geleid tot een hypothese voor het etsmechanisme. Uit deze hypothese blijkt dat de fabricatie van Si-nanodraden via het metaal-geassisteerd etsen zeer gecontroleerd kan gebeuren. De gewenste karakteristieken voor de Si-nanodraden kunnen immers worden verkregen door aanpassingen te doen in het proces. Zo kan de beoogde lengte worden bereikt door de keuze van het type substraat, de samenstelling van de etsoplossing en de etstijd. De diameter en dichtheid van de nanodraden kunnen gecontroleerd worden als de deeltjesdistributie gecontroleerd kan worden. Zo is de diameter immers afhankelijk van de afstand tussen de gedeponeerde deeltjes. Vermits de ets onder zilver plaatsvindt, zullen de nanodraden tussen deze partikels ontstaan. M.a.w. door controle van de dichtheid van de zilverdeeltjes kan de beoogde nanodraad-diameter bereikt worden. De grootte van de Ag-deeltjes beïnvloedt dan weer de dichtheid van de Si-nanodraden, het zal immers de ruimte ertussen bepalen.

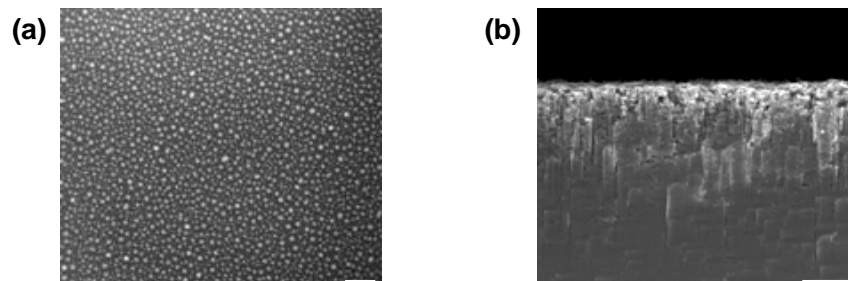
Met deze bevindingen kan een ideale zilververdeling gedefinieerd worden. Hiermee wordt die distributie bedoeld, die de ets van Si-nanodraden met een diameter van 15 nm oplevert, welke als doel in deze thesis naar voor geschoven is. Om dit te bereiken moet er worden gezorgd dat de ruimte tussen de Ag-deeltjes voldoende klein is (in de orde van 15 nm). Ideaal zou zijn dat de zilverdeeltjes elkaar raken. Dit houdt in dat er een hoge bedekkingsgraad van zilver aanwezig moet zijn hetgeen extra voordeel oplevert. De kans op redepositie van Ag op vrij silicium tijdens het etsmechanisme wordt hierdoor kleiner met het gevolg dat porositeit aan de top van de draden zoveel mogelijk wordt vermeden.

5.4 Optimalisatie van de zilververdeling

Met het oog op een ideale zilververdeling, die afgeleid kan worden uit de resultaten van de ets van silicium-nanodraden, worden er een aantal andere technieken toegepast.

Zoals in § 2.2.2 beschreven kunnen zilverdeeltjes worden gesynthetiseerd door een dunne laag zilver op te breken via een warmtebehandeling. Via fysische dampdepositie is een 2 nm zilverfilm gedeponerd op een p-Si(100) oppervlak. Vervolgens is het substraat onderworpen aan warmtebehandeling. Het is namelijk gedurende 2 min in een oven onder N₂ op 550°C gebracht. In Figuur 5.19a is een SEM-beeld weergegeven van het Si-oppervlak na de warmtebehandeling. De zilverdeeltjes zijn duidelijk zichtbaar op het oppervlak en vertonen een regelmatige verdeling. Ze zijn gemiddeld 10 nm groot, nemen 25% van het totale beschikbare oppervlak in en hebben een dichtheid van $2.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

Als het p-type substraat met deze deeltjesverdeling in het donker geëts wordt m.b.v. 30 ml oplossing bestaande uit HF (8%) en H₂O₂ (1%) gedurende 30 min, dan wordt poreus silicium bekomen zoals zichtbaar is in Figuur 5.19b.

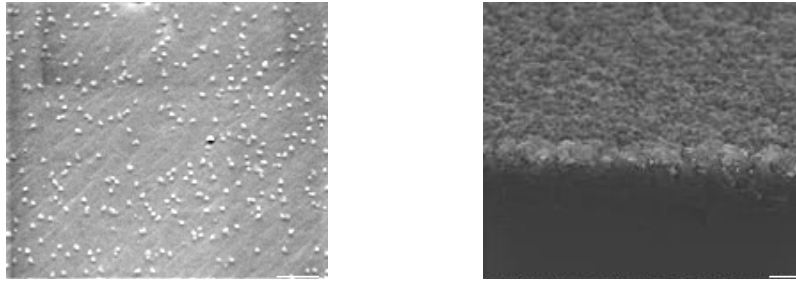


Figuur 5.19: SEM-beelden van (a) Ag-deeltjes bekomen op een p-Si oppervlak via de opbraak van een 2 nm Ag-laag (bovenaanzicht, schaalbalk: 100 nm) en (b) poreus p-Si na de ets van deze Ag-verdeling in het donker gedurende 30 min met een oplossing van HF (8%) en H₂O₂ (1%) (doorsnede, schaalbalk: 2 μm).

Een andere methode om metaaldeeltjes op een oppervlak te krijgen is door gebruik te maken van micellen (cf. § 2.2.3). Een Si-oppervlak met een Ag-verdeling zoals afgebeeld in het SEM-beeld in Figuur 5.20a is via deze methode verkregen.ⁱ Uit dit beeld kan worden waargenomen dat het om kleine Ag-deeltjes gaat met lage dichtheid en bedekkingsgraad.

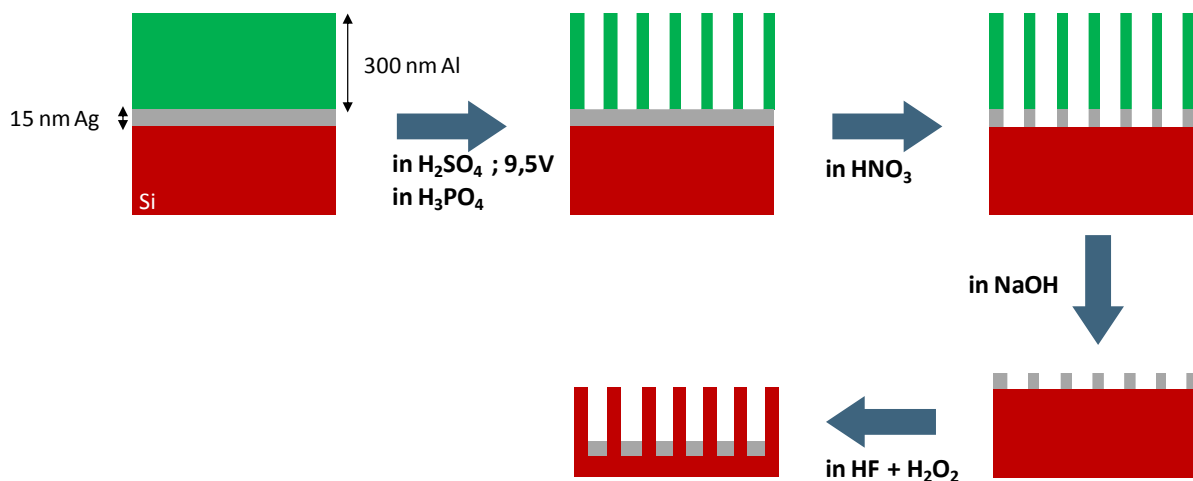
Een ets van dit silicium-oppervlak in het donker gedurende 30 min met een oplossing van HF (8%) en H₂O₂ (1%) levert poreus Si, zoals blijkt uit Figuur 5.20b.

ⁱ De Ag-deeltjes zijn afkomstig van Alexander Riskin, Universiteit Hasselt (onderzoeksgroep: Anorganische en Fysische Chemie).



Figuur 5.20: SEM-beelden van (a) Ag-deeltjes op een Si-oppervlak via het gebruik van micellen (bovenaanzicht, schaalbalk: 100 nm) en poreus Si na de ets van deze Ag-verdeling in het donker gedurende 30 min met een oplossing van HF (8%) en H₂O₂ (1%) (schuin bovenaanzicht, schaalbalk: 500 nm).

Om Si-nanodraden met een diameter van 15 nm in de toekomst te synthetiseren, kan er gedacht worden aan gebruik van een “Anodized Aluminum Oxide”(AAO)-template. Een mogelijk traject dat hiervoor gehanteerd kan worden, is voorgesteld in Figuur 5.21.



Figuur 5.21: Schematische weergave van een alternatieve methode voor de fabricatie en het gebruik van een “Anodized Aluminum Oxide”-template voor metaal-geassisteerd etsen van Si-nanodraden.

Er wordt gestart met een Si-substraat waarop een 15 nm dikke laag zilver en een 300 nm aluminiumlaag gedeponerd is via fysische damp depositie. Dit oppervlak wordt vervolgens via een gekende procedure geanodiseerd in zwavelzuur (H₂SO₄) [38]. Hierbij wordt een 3-elektrode set-up gehanteerd waarbij het substraat dienst doet als werkelektrode. Door de potentiaal gedurende een bepaalde tijd constant te houden, wordt het aluminium geanodiseerd tot AAO en ontstaan er poriën in het Al-oppervlak. Hierna worden de poriën van het AAO nog verbreed via een ets van het substraat in een oplossing van fosforzuur (H₃PO₄) en nadien wordt het zilver, dat in de poriën ligt, verwijderd d.m.v. salpeterzuur (HNO₃). Vervolgens wordt de AAO-template opgelost met

natriumhydroxide (NaOH) zodat er een Ag-film met poriën (negatief-afdruk van het “Anodized Aluminum Oxide”) verschijnt. Deze zilverlaag met gaten wordt in een etsoplossing gebracht en het Si onder het zilver wordt selectief weggeëetst waardoor er nanodraden ontstaan. Door de diameter van de poriën van het AAO in de orde van 15 nm te kiezen, kunnen nanodraden met dergelijke diameter worden bereikt.

6. Besluit

Het doel van deze thesis was tweeledig.

Het eerste doel beoogde de gestructureerde synthese van silicium-nanodraden. Zoals geweten zijn nanodraden met een diameter van 2-3 nm ideaal om geïntegreerd te worden in Si tandemcellen. Het doel voor deze thesis werd echter gesteld op diameters van 15 nm. Om dit te bereiken en tegelijkertijd de kost te drukken werd het metaal-geassisteerd stroomloos etsproces geselecteerd. Het proces werd opgesplitst in twee stappen ter verhoging van de controleerbaarheid en flexibiliteit; de zilverdepositie en de ets werden apart behandeld.

De doelstelling voor de eerste stap is alvast bereikt. Ondanks moeilijkheden waarmee de elektrodepositie van zilverdeeltjes gepaard ging, lukte het om een reproduceerbare zilverdeeltjes-verdeling op een oppervlak te deponeren via stroomloze depositie. Het onderzoek heeft immers twee goed gedefinieerde systemen opgeleverd. Enerzijds is er de zelf-limiterende EDTA-oplossing die een relatief lage bedekking van zilver met zich meebrengt. Anderzijds is er de HF-oplossing die niet zelf-limiterend is omwille van het etsende karakter van waterstoffluoride. Met deze oplossing kunnen dan ook veel hogere Ag-bedekkingsgraden worden bereikt, welke nodig bleken voor de tweede stap: het selectief etsen van Si-nanodraden. Het werd immers aangetoond dat het silicium onder de zilverpartikels wordt weggeëtsd. De oppervlaktedensiteit van de deeltjes en deeltjesgrootte zijn bijgevolg de bepalende factor, ze bepalen respectievelijk de diameter en densiteit van de nanodraden. De lengte van de draden wordt beïnvloed door verschillende factoren zoals het type substraat, de samenstelling van de etsoplossing en de etstijd.

Er werden geen Si-nanodraden met een diameter in de orde van 15 nm bereikt via de ets van zilverdeeltjes, gedeponerd via de stroomloze depositie.

Het tweede doel is bereikt en sluit tevens aan bij de eerste doelstelling. Via onderzoek naar de etsstap werd het reactiemechanisme duidelijker. Dit leverde informatie op die relevant was voor het opstellen van een hypothese voor het mechanisme. Via deze kennis werden de vereisten voor nanodraden met een diameter van 15 nm duidelijk, zo kon een ideale zilververdeling worden gedefinieerd. De ruimte tussen de Ag-deeltjes dient voldoende klein te zijn (in de orde van 15 nm), optimaal is dat de zilverdeeltjes elkaar raken. Dit kon niet worden bereikt via de depositie van deeltjes m.b.v. micellen of fysische dampdepositie en warmtebehandeling. Het gebruik van een zilverlaag met een patroon (gaten), verkregen via een AAO-template is wellicht een veelbelovend alternatief om de ideale zilververdeling in de toekomst alsnog te verwezenlijken.

7. Referenties

- [1] K.Q. Peng, Y. Xu, Y. Wu, Y. J. Yan, S.T. Lee, J. Zhu, *Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications*, *Small*, 1 (11), 1062 (2005).
- [2] H. Fang, X. D. Li, S. Song, Y. Xu, J. Zhu, *Fabrication of slantingly-aligned silicon nanowire arrays for solar cell applications*, *Nanotechnology*, 19 (25), 255703 (2008).
- [3] K.Q. Peng, Y. J. Yan, S. P. Gao, J. Zhu, *Dendrite-assisted growth of silicon nanowires in electroless metal deposition*, *Advanced Functional Materials*, 13 (2), 127 (2003).
- [4] H. Fang, Y. Wu, J. H. Zhao, J. Zhu, *Silver catalysis in the fabrication of silicon nanowire arrays*, *Nanotechnology*, 17 (15), 3768 (2006).
- [5] K.Q. Peng, J. J. Hu, Y. J. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S. T. Lee, J. Zhu, *Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles*, *Advanced Functional Materials*, 16 (3), 387 (2006).
- [6] W.T. Silfvast, *Laser Fundamentals (2nd Edition)*, Cambridge University Press, New York, USA, 173-175 (2004).
- [7] P. Würfel, *Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts (2nd Edition)*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 172 (2009).
- [8] W. Shockley, H. J. Queisser, *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*, *Journal of Applied Physics*, 32 (3), 510, (1961).
- [9] A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, West Sussex, UK, 359-364 (2003).
- [10] R. Kurstjens, F. Dross, E. Van Kerschaver, J. Poortmans, R. Mertens, *Opportunities for Nanometer-sized Si Nanowires for PV Applications*, MRS Fall Meeting, Boston, USA, R11.31 (2009).
- [11] R. Kurstjens, F. Dross, *Fabrication of high bandgap Si material*, SiLaSol kick-off meeting IMEC, Heverlee (Leuven), België (2010).
- [12] T. Qiu, P. K. Chu, *Self-selective electroless plating: An approach for fabrication of functional 1D nanomaterials*, *Materials Science & Engineering R-Reports*, 61 (1-6), 59 (2008).
- [13] K. Q. Peng, Y. J. Yan, S. P. Gao, J. Zhu, *Synthesis of large-area silicon nanowire arrays via self-assembling nanoelectrochemistry*, *Advanced Materials*, 14 (16), 1164 (2002).
- [14] K. Q. Peng, J. Zhu, *Simultaneous gold deposition and formation of silicon nanowire arrays*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 558, 35 (2003).
- [15] R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth*, *Applied Physics Letters*, 4, 89 (1964).

- [16] R. S. Wagner, W. C. Ellis, *The vapor-Liquid-Solid Mechanism of Crystal Growth and Its Application to Silicon*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 233, 1053 (1965).
- [17] V. Schmidt, J.V. Witteman, U. Gösele, *Growth, Thermodynamics and Electrical Properties of Silicon Nanowires*, Chemical Reviews, 110, 361 (2010).
- [18] M. Bettge, S. MaClaren, S. Burdin, J. Wen, D. Abraham, I. Petrov, E. Sammann, *Low-temperature vapour-liquid-solid (VLS) growth of vertically aligned silicon oxide nanowires using concurrent ion bombardment*, Nanotechnology, 20, 115607 (2009).
- [19] P. R. Bandaru, P. Pichanusakorn, *An outline of the synthesis and properties of silicon nanowires*, Semiconductor Science and Technology, 25, 024003 (2010).
- [20] J. L. Lensch-Falk, E. R. Hemesath, D. E. Perea and L. J. Lauhon, *Alternative catalysts for VSS growth of silicon and germanium nanowires*, Journal of Materials Chemistry, 19, 849 (2009).
- [21] P. Nimmatoori, Q. Zhang, E. C. Dickey, J. M. Redwing, *Suppression of the vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires by antimony addition*, Nanotechnology, 20, 025607 (2009).
- [22] V. T. Renard, M. Jublot, P. Gergaud, P. Cherns, D. Rouchon, A. Chabli and V. Jousseume, *Catalyst preparation for CMOS-compatible silicon nanowire synthesis*, Nature Nanotechnology, 4, 654 (2009).
- [23] C.Y. Wen, M.C. Reuter, J. Tersoff, E.A. Stach, F.M. Ross, *Structure, Growth Kinetics, and Ledge Flow during Vapor-Solid-Solid Growth of Copper-Catalyzed Silicon Nanowires*, Nano Letters, 10 (2), 514 (2010).
- [24] R. Kurstjens, F. Dross, IMEC interne informatie, Heverlee, België (2009-2010).
- [25] E. Matthijs, *Cursus "Electrochemical methods of inorganic chemistry"*, Master Chemie KULeuven, Heverlee, België (2009).
- [26] P.M. Vereecken, S. De Gendt, *Cursus "Chemistry and characterization of surfaces and thin films; Introduction to electrochemical processes"*, Master Chemie KULeuven, Heverlee, België (2009).
- [27] P.M. Vereecken, *Elektrochemische reductie van koperionen aan galliumarsenide-éénkristallen en eigenschappen van de gevormde GaAs/Cu-fasegrenzen*, doctoraatsverhandeling (1997-1998).
- [28] A. M. Caro, P. M. Vereecken, *Electroless deposition of Au on silicon surfaces*, paper in voorbereiding.
- [29] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics (84th edition)*, CRC Press, New York, USA (2003-2004).
- [30] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*, Noyes Publications, Westwood, USA, 31-38 (1998).

- [31] A. Riskin, M. Van Bael, H. Van den Rul, A. Hardy, J. Mullens, J. D'Haen, H. Boyen, *Deposition of metal nanoparticles using a phase-transfer and a micellar approach*, TMMetacel meeting, België (2008).
- [32] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications (2nd edition)*, John Wiley & Sons, Austin, USA, 227 (2001).
- [33] D.A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, Thomson Brooks/Cole, Belmont, USA (2007).
- [34] W. S. Rasband, *ImageJ*, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/> (1997-2009).
- [35] P. M. Vereecken, IMEC interne informatie, Heverlee, België (2009-2010).
- [36] J. E. A. M. Van den Meerakker, M. H. M. van der Straaten, *A Mechanistic Study of Silicon in NH₃/H₂O₂ Cleaning Solutions*, Journal of the Electrochemical Society, 137, 1239 (1990).
- [37] M. L. Zhang, K. Q. Peng, X. Fan, J. S. Jie, R. Q. Zhang, S. T. Lee, N. B. Wong, *Preparation of large-area uniform silicon nanowires arrays through metal-assisted chemical etching*, Journal of Physical Chemistry C, 112 (12), 4444 (2008).
- [38] J. Moral Vico, F. Jansen, K. Maex, G. Groeseneken, P.M. Vereecken, *Formation of porous alumina patterns on silicon*, ECS Transactions, 3 (21), 85 (2007).

8. Appendix

8.1 Lijst van afkortingen

AAO	“Anodized Aluminum Oxide”
CB	Conductieband
CV	Cyclovoltammetrie / Cyclovoltammogram
EDTA	Ethyleendiaminetetra-azijnzuur
Red	Reductans
Ox	Oxidans
RE	Referentie-elektrode
SEM	“Scanning Electron Microscopy” (Nederlands: rasterelektronenmicroscopie)
SWE	Standaard waterstofelektrode
TE	Tegenelektrode
VB	Valentieband
VLS	“Vapor-Liquid-Solid” techniek (Nederlands: damp-vloeistof-vast techniek)
VSS	“Vapor-Solid-Solid” techniek (Nederlands: damp-vast-vast techniek)
WE	Werkelektrode

8.2 Lijst van symbolen

E_G	Band gap energie (eenheid: eV)
eV	Elektronvolt
$U_{X/Y}^\circ$	Standaard evenwichtspotential voor de reductie van een chemische verbinding X tot verbinding Y (eenheid: V)
$U_{X/Y}$	Evenwichtspotential voor de reductie van een chemische verbinding X tot verbinding Y in niet-standaard condities (eenheid: V)
n	Aantal elektronen uitgewisseld in een reductie-of oxidatiereactie
R	Universele gasconstante (= $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	Temperatuur (K)
F	Faraday constante (= 96485 C mol^{-1})
a_x	Activiteit van een chemische verbinding (eenheid: M)
M^{n+}	Metaalion
M	Metaal
$E_{F, n-Si}$	Fermi-energieniveau in n-Si (eenheid: eV)

$E_{F, \text{redox}}$	Fermi-energieniveau in een elektrolyt (redoxkoppel) (eenheid: eV)
η	Overpotentialiaal (eenheid: V)
I	Stroom (eenheid: A)
i	Stroomdichtheid (eenheid: A/cm ²)
K_f	Complexeringsconstante
$[X]$	Concentratie van een chemische verbinding X in water (eenheid: M)
a.u.	“Atomic unit” (Nederlands: Atomaire eenheid)
h^+	Elektrongat
A	Oppervlakte van de werkelektrode (eenheid: cm ²)
D_{Ox}	Diffusiecoëfficiënt van een oxidans (eenheid: cm ² s ⁻¹)
$C_{\text{Ox}} (x=0)$	Concentratie van een oxidans aan de werkelektrode (eenheid: M)
C_{Ox}^*	Concentratie van een oxidans in de bulkoplossing (eenheid: M)
t	Tijd (eenheid: s)
Q	Lading (eenheid: C)
N_x	Hoeveelheid mol van een chemische verbinding X (eenheid: mol)
MW_x	Moleculair gewicht van een chemische verbinding X (eenheid: g mol ⁻¹)
V	Volume (eenheid: cm ³)
d	Diameter (eenheid: nm)
m	Massa (eenheid: g)
ρ	Dichtheid (eenheid: g cm ⁻³)
K_{eq}	Evenwichtsconstante