

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

Caratterizzazione della superficie di *array* di nanofili di silicio

Relatore:
Prof.ssa Anna Cavallini

Presentata da:
Marco Tamburi

Correlatore:
Dott.ssa Stefania Carapezzi

Sessione II
Anno Accademico 2012/2013

Abstract

Nel primo capitolo viene introdotto lo studio effettuato e descritto un metodo di misure successivo alla caratterizzazione della superficie. Nel secondo capitolo vengono descritti i campioni analizzati e, nello specifico, la crescita attraverso MaCE dei nanofili di silicio. Nel terzo capitolo viene descritto lo strumento AFM utilizzato e la teoria della caratterizzazione alla base dello studio condotto. Nella quarta sezione vengono descritti i risultati ottenuti mentre nelle conclusioni viene tratto il risultato dei valori ottenuti di RMS roughness e roughness exponent.

Indice

1	Introduzione	5
1.1	Celle fotovoltaiche InTech	5
1.1.1	Fabbricazione di celle solari SIS ad eterogiunzione	5
1.1.2	Caratterizzazione	6
1.1.3	Misure LBIC ed EBIC	7
1.1.4	Misure SEM ed EBIC	8
2	Campione	9
2.1	Metal-assisted Chemical Etching	10
2.1.1	Reazioni	10
2.1.2	Metallo nobile	11
2.1.3	Modelli di diffusione	12
2.1.4	Processo di etching	13
2.1.5	Vantaggi rispetto agli altri metodi di crescita	14
2.2	Deposizione del <i>film</i> di metallo nobile	14
2.2.1	Metodo con <i>Nanosphere Litografya</i>	14
2.2.2	Metodo con maschera di <i>Anodic Aluminium Oxide</i> (AAO)	15
2.2.3	Metodo con <i>Interference Lithography</i>	15
2.2.4	Metodo con maschera di copolimero a blocchi	16
3	Caratterizzazione della <i>texture</i> di MaCE SiNW array tramite AFM	17
3.1	<i>Atomic Force Microscope</i>	17
3.1.1	Metodo AFM	17
3.1.2	Metodi di acquisizione immagini	19
3.2	Caratterizzazione di superficie	19
3.2.1	<i>Root Mean Square</i> (RMS) <i>roughness</i>	20
3.2.2	Funzione di autocorrelazione	20
3.2.3	Lunghezza di correlazione	20
3.2.4	<i>Height-Height Correlation Function</i> (HHCF)	21
3.3	Applicazione della teoria alle superfici <i>self-affine</i>	21
3.3.1	Superfici <i>self-affine</i>	21

3.3.2	<i>Roughness exponent</i>	22
3.3.3	Determinazione delle grandezze partendo dall'HHCF	23
4	Misure di roughness su MaCE Si NWs	25
4.1	Preparazione dello strumento AFM	25
4.1.1	Tipologia delle sonde	25
4.1.2	<i>Aiming</i>	26
4.1.3	<i>Mag frequency</i>	26
4.1.4	Atterraggio	27
4.1.5	Acquisizione della fase	27
4.2	Immagini AFM	28
4.3	Misure delle grandezze tipiche dell'array di nanofili	30
4.3.1	Curve HHCF	30
4.3.2	Lunghezza di correlazione	33
4.3.3	RMS roughness	33
4.3.4	Roughness exponent	34
5	Conclusioni	37

Capitolo 1

Introduzione

Una cella solare converte la radiazione proveniente dal Sole in energia elettrica. L'utilizzo di *arrays* di nanofili si presume possa essere il futuro di questi dispositivi in quanto hanno un costo di produzione molto basso ed un elevato potere di assorbimento: oltre il 90% nel *range* tra 400 nm e 1100 nm [5].

Le celle fotovoltaiche prese in considerazione provengono da un *wafers* di silicio. Questo elemento domina nell'elettronica perché le tecniche di lavorazione sono a limitati livelli rispetto ad altri materiali e i costi di produzione sono bassi.

Attraverso la caratterizzazione della superficie del materiale si ipotizza di trovare legami tra le proprietà fisiche dei nanofili e il comportamento elettrico del dispositivo.

Nella sezione successiva è descritto un metodo di misurazione del comportamento elettrico di celle solari di nanofili di silicio, poiché l'elaborato si limita alla caratterizzazione della superficie.

1.1 Celle fotovoltaiche InTech

In questa sezione vengono descritte il metodo di costruzione e le proprietà strutturali ed elettro-ottiche delle celle solari Semiconduttore-Isolante-Semiconduttore (SIS), formate da SiNWs, descritte nell'articolo [5].

1.1.1 Fabbricazione di celle solari SIS ad eterogiunzione

Per la costruzione di queste celle fotovoltaiche viene usata la tecnica dell'*Atomic Layer Deposition* (ALD), poiché questo metodo di deposizione permette un controllo dello spessore dell'ordine dell'angstrom, sebbene si usino superfici complesse, come quelle di un array di SiNWs [11].

Come prima deposizione sugli SiNWs si crea una sottile barriera tunnel (TiO_2 o Al_2O_3) di spessore dai 10 ai 30 Å, a formare l'isolante. Successivamente, sempre attra-

verso un'ALD, si deposita uno strato di circa 450 nm del secondo semiconduttore, Al dopato con ZnO (AZO), il quale funge da contatto trasparente per l'assorbimento della luce solare. L'AZO deve inserirsi nelle cavità tra i SiNWs, parte più complessa dell'intero procedimento.

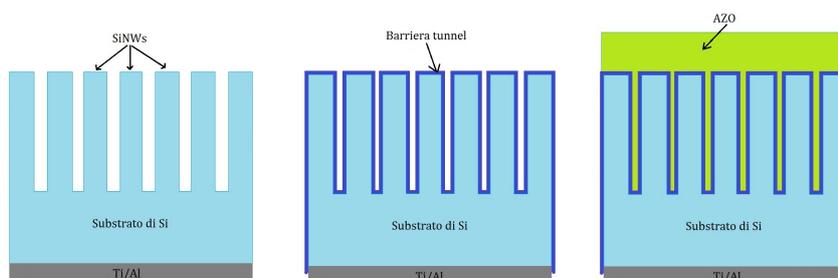


Figura 1.1: Schema di una cella solare dopo le due atomic layer depositions.

1.1.2 Caratterizzazione

La prima misura riguarda la fotocorrente e l'assorbimento di luce (Figura 1.2a) per 12 celle solari differenti. Nella maggior parte dei casi vi è una connessione fra le due grandezze: maggiore è una, maggiore è anche l'altra. Sicuramente altri effetti giocheranno un ruolo e non possono essere trascurati.

Il secondo passo è stato una caratterizzazione J-V delle celle solari. Nella Figura 1.2b è stata presa in esame una cella con barriera tunnel di Al_2O_3 con spessore di 12 Å. Essa ha un comportamento molto simile a quello di un fotodiiodo e, illuminata ad AM 1.5, a circuito aperto genera un $V_{OC} = 453$ mV, mentre a circuito chiuso si registra una densità di corrente inversa $J_{SC} = 35$ mA/cm².

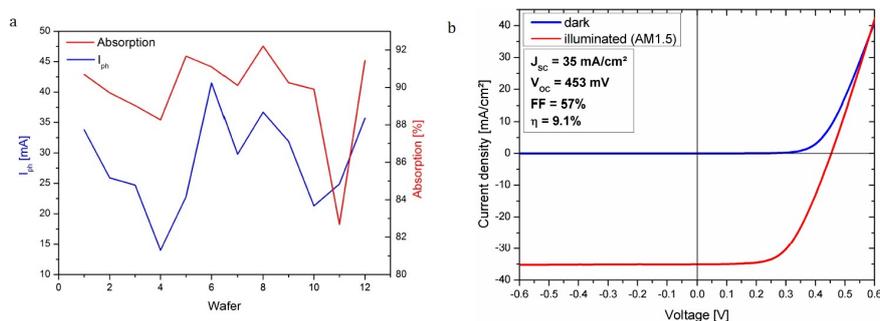


Figura 1.2: (a) Grafico assorbimento e fotocorrente per 12 celle solari. (b) Grafico J-V di una cella solare con barriera tunnel di Al_2O_3 . [5]

1.1.3 Misure LBIC ed EBIC

Per aumentare la conoscenza delle celle SIS, nell'ambito delle proprietà elettro-ottiche locali, sono state effettuate misure con *Light Beam Induced Current* (LBIC) affiancate da misure con *Electron Beam Induced Current* (EBIC). Per le misure di LBIC ed EBIC, è stata ottenuta una mappa della cella solare e si è calcolato la mappa di *External Quantum Efficiency* (EQE). Lo svantaggio del LBIC è la presenza di un laser con grande punto di messa a fuoco, quindi si ha una risoluzione dell'ordine del μm , mentre con l'EBIC si ha una risoluzione inferiore ai 100 nm.

Le misure di LBIC sono state effettuate con 4 lunghezze d'onda differenti (455, 504, 633 e 1054 nm). Dalle mappe normalizzate si osserva che per 455 nm non si genera corrente, per 504 nm ci sono molte zone disomogenee, dovute all'*etching*, per 633 nm ci sono due piccole zone ad elevata efficienza (più scure ad occhio nudo), mentre il restante risulta abbastanza omogeneo, infine per 1054 nm la mappa è omogenea, quindi la luce è assorbita dal *wafers* sottostante, indipendentemente dai nanofili. Per il confronto con le misure di EBIC è stata presa la mappa a 633 nm.

In accordo con le misure di EBIC, il grafico (Figura 1.3) di EQE mostra un assorbimento quasi nullo per lunghezza d'onda pari a 455 nm, mentre a 633 nm si osserva il picco d'assorbimento, per le quattro misure effettuate. L'andamento della curva è comparabile con quello proveniente da altri studi su celle solari in commercio [5], ma con prestazioni minori.

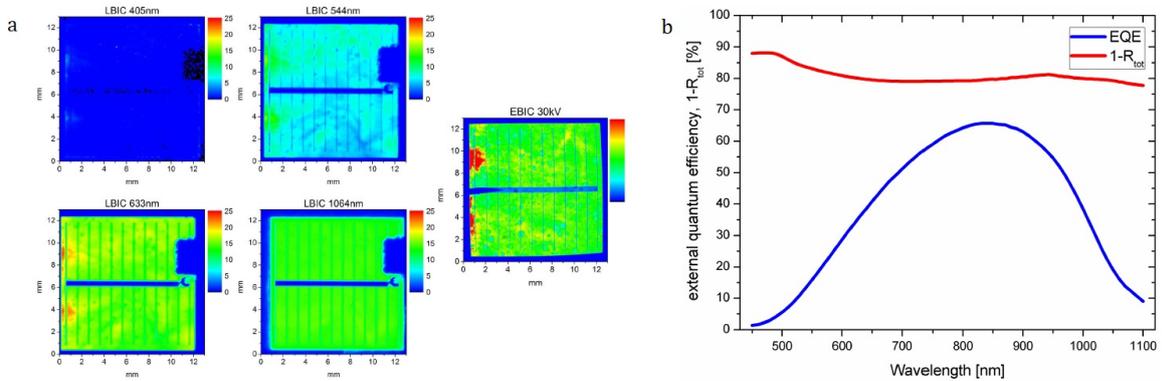


Figura 1.3: (a) Mappe LBIC per le quattro diverse lunghezze d'onda e mappa EBIC per elettroni a 30 KeV. (b) Grafico dell'assorbimento, calcolato come uno meno la riflettanza totale, e dell'EQE in funzione della lunghezza d'onda.[5]

1.1.4 Misure SEM ed EBIC

Le potenzialità dell'EBIC non si fermano allo studio superficiale della cella solare, dato che con questa tecnica si misura la corrente indotta dal fascio di elettroni di un microscopio elettronico. In un approccio tomografico è possibile ottenere informazioni relative a regioni di diverso spessore. Ripetendo misure in successione è possibile ottenere una ricostruzione 3D dei SiNWs per studiarli come componenti attivi in un dispositivo fotovoltaico.

È assunto che i SiNWs, irradiati, producano una coppia di portatori di carica, ma bisogna riuscire a separare elettrone e lacuna prima della loro ricombinazione per utilizzare questa tecnologia nelle celle solari. Come si vede dalla Figura 1.4, i SiNWs sono componenti attivi nell'effetto fotovoltaico studiato. Non tutti i nanofili (visibili nell'immagine SEM) sono presenti nell'immagine EBIC, probabilmente a causa della elevata corrente di perdita superficiale rispetto alla corrente relativa ai nanofili stessi.

In conclusione, riuscire a controllare durante il processo di etching la dimensione dei NWs permette di utilizzarli attivamente in celle fotovoltaiche ad alto rendimento, in modo tale che l'assorbimento della luce avvenga con elevata probabilità sulla superficie del nanofilo e la separazione delle coppie e^- -lacuna dentro ad esso.

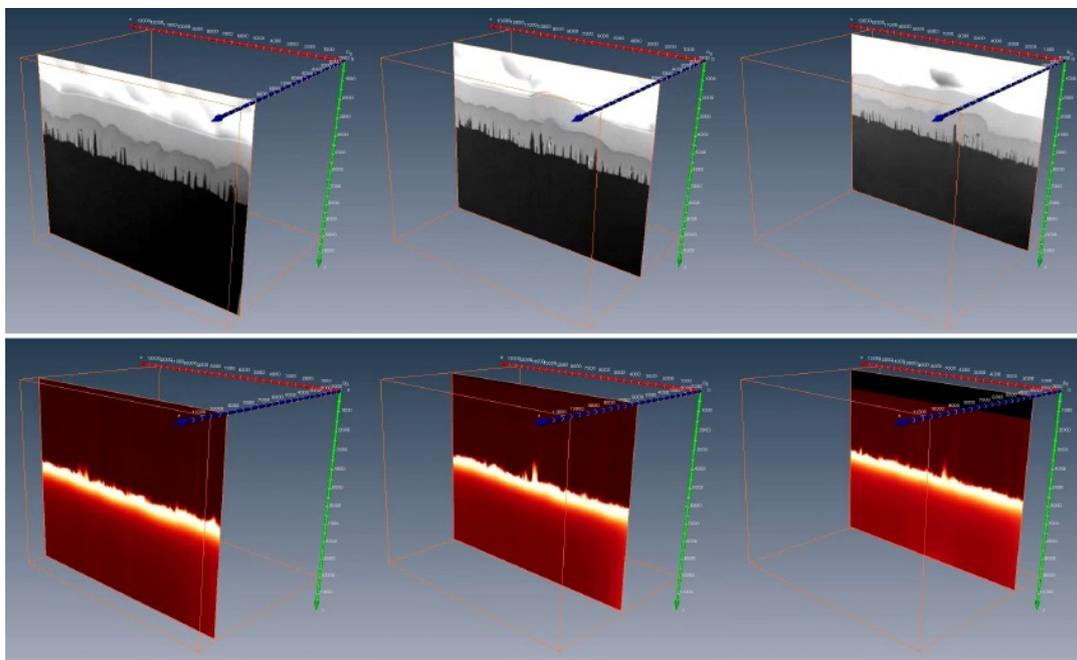


Figura 1.4: Mappa SEM (sopra) ed EBIC (sotto) di tre (di 400) slices.[5]

Capitolo 2

Campione

I campioni esaminati provengono da un *wafer* di silicio accresciuto nei laboratori del CNR-IMM attraverso la tecnica del MaCE (*Metal-assisted Chemical Etching*) [8] per creare l'array di nanofili.

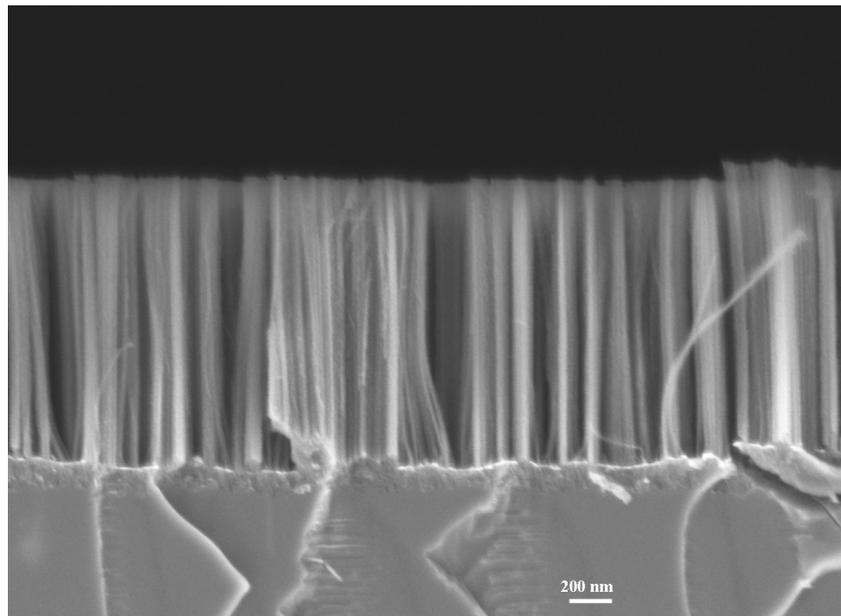


Figura 2.1: Immagine in sezione di un campione con la tecnica SEM (*Scanning Electron Microscopy*).

Vi sono varie tecniche per la produzione di SiNWs, divisibili in due categorie: processi *bottom-up*, come il *vapor-liquid-solid* (VLS), e processi *top-down*. Un'altra distinzione è tra chimico (*wet*) e fisico (*dry*), ad esempio il *Reactive Ion Etching* (RIE). La tecnica MaCE rientra nella tipologia di *wet etching* per la produzione di *top-down* SiNWs.

2.1 Metal-assisted Chemical Etching

In un tipico MaCE, il substrato di silicio è ricoperto in parte da un metallo nobile ed è soggetto ad una soluzione composta da HF ed un agente ossidante. La soluzione ha lo scopo di corrodere il substrato, specialmente nelle regioni in cui si è depositato il metallo. Così facendo, in base alla struttura della maschera di metallo, si ottiene la forma del silicio desiderata (Figura 2.2).

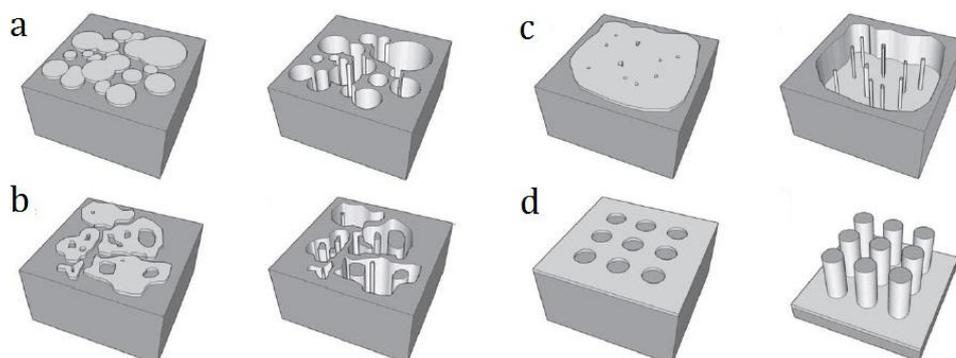
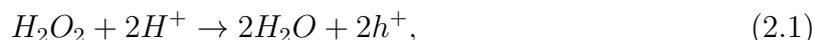


Figura 2.2: Esempi di deposizioni di metallo nobile e conseguente MaCE.[6]

2.1.1 Reazioni

Per la descrizione del processo è stato scelto il caso in cui si utilizza come agente ossidante il perossido di idrogeno (H_2O_2). Il fenomeno si basa su reazioni di ossido-riduzione, le quali avvengono dove è stato depositato il metallo nobile.

Nella regione catodica, avviene la reazione di riduzione del perossido di idrogeno:



dove con h^+ si indica la creazione di una lacuna (nel metallo o nel Si).

Nell'anodo, il substrato di silicio si ossida e si dissolve. Ci sono numerosi modelli per la descrizione del fenomeno, raggruppabili in tre categorie:

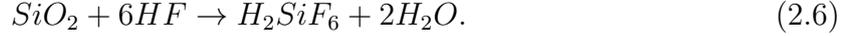
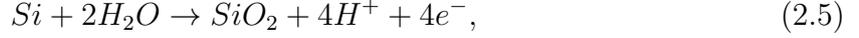
- dissoluzione diretta del Si in uno stato tetravalente



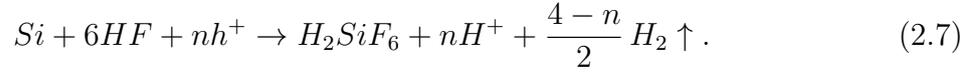
- dissoluzione diretta del Si in uno stato trivalente



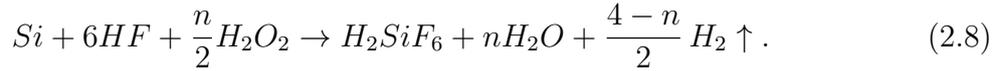
· formazione dell'ossido di Si e successiva dissoluzione



Il secondo modello sembra prevalere, poiché si riscontra la presenza, come prodotto durante un *metal-assisted chemical etching*, di idrogeno allo stato gassoso ($H_2 \uparrow$), mentre il terzo risulta difficile da verificare a causa della difficoltà di compiere misure *in situ*. Carthier et al. [2] hanno proposto una reazione che racchiuda sia lo stato bivalente sia quello trivalente del silicio:



Unendo la (2.7) con la (2.1) si ottiene la formula totale della reazione:



Inoltre hanno riscontrato un massimo del tasso di etching per $\rho \approx 0.8$, dove ρ è definito:

$$\rho = \frac{[HF]}{[HF] + [H_2O_2]}. \quad (2.9)$$

Ipotizzando che questo parametro sia definito dalla stechiometria della reazione, si ottiene, per $\rho \approx 0.8$, che il coefficiente n sia uguale a 3 [2].

2.1.2 Metallo nobile

In questo caso il metallo nobile si comporta come un microscopico catodo: le lacune generate dalla reazione di riduzione sono iniettate nel substrato del semiconduttore che si ossida a causa delle lacune e successivamente si dissolve a causa del HF.

Il potenziale elettrochimico del H_2O_2 è molto più positivo della banda di valenza del Si, ossia le lacune possono essere iniettate nella banda di valenza del Si indipendentemente dal drogaggio. Il tasso di etching è inferiore di 10 nm/h, nel caso in cui la concentrazione del H_2O_2 è molto elevata [10]. Per questo motivo risulta indispensabile la presenza del metallo nobile: ridurre i tempi di etching e ridurre la concentrazione di ossidante. Nel caso in cui si utilizzi come ossidante HNO_3 , il tasso di etching rimane elevato anche nelle regioni prive di metallo nobile, poiché la riduzione di HNO_3 è autocatalitica per la presenza del HNO_2 [17].

I tipici metalli nobili usati in questo processo sono Pt, Pd, Au e Ag. Le tecniche usate per la deposizione del metallo nobile sul substrato di Si sono numerose: l'evaporazione termica, la polverizzazione catodica (*sputtering*), *electron beam deposition*, la deposizione per elettrolisi, la deposizione attraverso un fascio ionico focalizzato, il rivestimento

per rotazione ed altri. Affinché la morfologia del *film* sottile del metallo nobile sia maggiormente controllabile, vengono usate le tecniche di deposizione fisiche in vuoto (ad es. evaporazione termica, polverizzazione catodica ed *e-beam evaporation*) [6].

La morfologia dei pori generati nel MaCE dipende da quale metallo nobile è composto il *film*. Per ottenere pori normali alla superficie del substrato di Si, si utilizzano particelle isolate di Au o Ag[16]. Il comportamento delle particelle di Pt è complesso, infatti si sono ottenuti pori lineari o pori elicoidali, poiché, dopo una deposizione per elettrolisi o *sputtering*, le particelle si muovono di moto casuale durante l'etching[3].

Allo stesso tempo la tipologia del metallo influisce sul tasso di etching. Un etching assistito da Pt ha un tasso di erosione più veloce di quello assistito da Au o Ag [13]. Inoltre i pori o i fili, cresciuti utilizzando Pt, presentano sulle superfici laterali una struttura porosa, fenomeno che non è stato riscontrato negli etchings assistiti da Au o Ag [9]. La causa della differenza della morfologia e del tasso di etching non è ancora del tutto chiara nella letteratura. Un possibile motivo potrebbe essere la differenza di comportamento da catalizzatore del metallo nobile per la riduzione dell'ossidante. Più l'etching è veloce, più lacune sono iniettate, quindi aumenta la probabilità di diffusione delle lacune verso le pareti laterali, sulle quali si genera una struttura porosa [6].

Anche lo spessore del film varia la struttura del substrato dopo l'etching. Nel caso del *film* di Au, uno spessore di 3 nm genera pori sottili, mentre uno spessore di 7 nm forma una struttura cilindrica [9]. Se il *film* è costituito da Ag, per uno spessore di 5 nm risultano cavità porose e per uno spessore di 20 nm si generano nanofili di Si [4].

2.1.3 Modelli di diffusione

Si è ipotizzato che gli atomi di silicio si ossidino e si dissolvano nella regione tra il metallo e il substrato. Quindi i reagenti e i prodotti della reazione diffondono nello spazio tra metallo nobile e Si, se le particelle del metallo hanno una piccola dimensione laterale, quindi la diffusione avviene a corto raggio [4]. Questo è il Model I (Figura 2.3), non verificabile con misure *in situ*.

D'altronde, in mancanza di letteratura, si può ipotizzare un fenomeno di trasferimento di massa durante l'etching. Gli atomi di Si in contatto con il metallo nobile si dissolvono in esso e poi diffondono fino alla superficie del metallo per essere ossidati. Questo modello (Model II, Figura 2.3) è un fenomeno analogo a quello che si verifica a temperatura ambiente mettendo uno strato di metallo sopra ad un substrato di Si [18]. Se si usa uno spessore elevato (ad es. maggiore di 1 μm), domina l'effetto del Model I rispetto al Model II, poiché quest'ultimo è un fenomeno a corto raggio.

Ad oggi, nella letteratura non c'è una soluzione universalmente accettata su quale modello prevalga durante il MaCE.

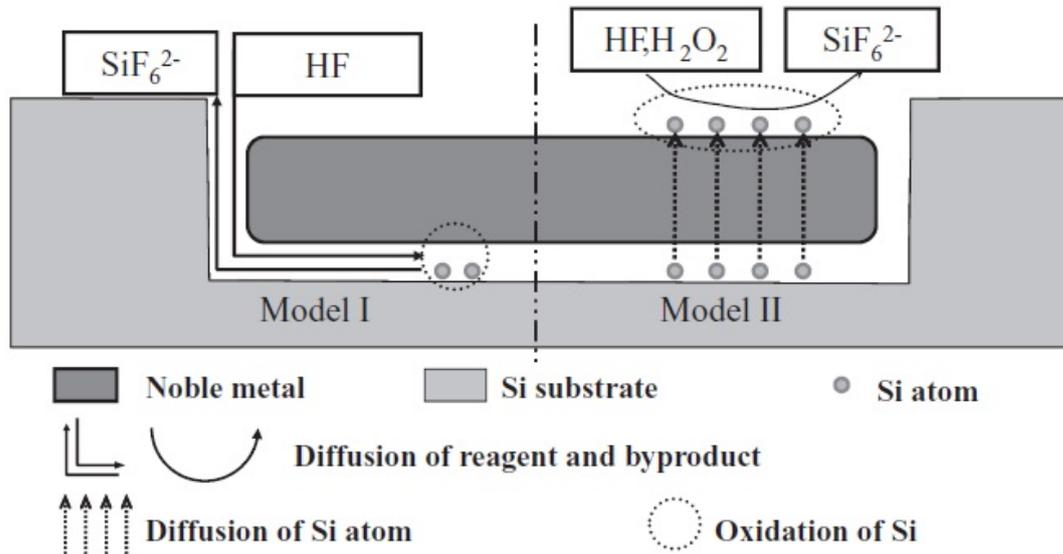


Figura 2.3: Schema dei due modelli ipotizzati.[6]

2.1.4 Processo di etching

Il campione di Si, dopo esser stato ricoperto dal film di metallo nobile, viene inserito nella soluzione HF/ossidante per far cominciare il processo. Nella Figura 2.4 è schematizzato l'intero processo di etching, il quale è qui di seguito descritto.

1. L'ossidante si riduce con maggiore probabilità sulla superficie del metallo nobile, che svolge un'azione catalitica.
2. Le lacune generate dall'ossidazione diffondono nel metallo e vengono iniettate nel Si sottostante ad esso.
3. Il Silicio si ossida a causa delle lacune e si dissolve per la presenza di HF. I prodotti diffondono come descritto nella sottosezione 2.1.3.
4. La concentrazione è massima nella regione di substrato a contatto con il metallo nobile, la quale è anche quella scavata più rapidamente.
5. Le lacune diffondono dalla zona sottostante al metallo nelle superfici esterne del substrato di Si, le quali vengono scavate con un tasso minore.

e si ottiene la maschera per l'etching, descrivibile come una superficie continua con la presenza in modo ordinato di fori.

Dopo l'etching, il Si non ricoperto di metallo è l'array di SiNWs. Il diametro dei nanofili coincide perfettamente con il diametro delle RIE-*etched* sfere di PS. Il diametro può variare dai 50 nm fino a qualche μm . Nel caso in cui i SiNWs abbiano un elevato *aspect ratio* (rapporto fra la lunghezza e il diametro) e un'elevata densità, le punte tendono ad attaccarsi e i nanofili tendono a formare fasci di nanofili, a causa delle forze di tensione superficiale [19].

2.2.2 Metodo con maschera di *Anodic Aluminium Oxide* (AAO)

È una tecnica usata per produrre SiNWs con diametro minore di 20 nm. L'AAO si basa sull'adonizzazione dell'alluminio, in quanto una sottile lamina di Al_2O_3 contiene fori con diametro dai 10 nm ai 350 nm e densità da $5 \cdot 10^8$ a $3 \cdot 10^{10}$ fori/ cm^2 [12].

Una sottile membrana di AAO viene posata sul substrato di Si attraverso un processo di trasferimento *solution-based*. Successivamente è eseguito un RIE in un plasma di SF_6/O_2 per modellare il substrato con la forma a celle esagonali della membrana di AAO. Dopo aver rimosso la membrana di AAO con un trattamento acido, si deposita un sottile *film* di metallo nobile sul substrato di Si. Il *film* di metallo nobile ha dei fori, i cui diametri diminuiscono con l'aumentare dello spessore della lamina.

Una volta eseguito l'etching, si ottengono SiNWs con alta qualità cristallina e superfici lisce. La struttura dell'array dell'AAO è limitata ad essere esagonale e la forma della sezione trasversale dei nanofili è solitamente circolare.

2.2.3 Metodo con *Interference Lithography*

Questa tecnica permette di ottenere SiNWs con strutture dell'array e sezioni trasversali diverse da quelle prodotte dalle due tecniche precedenti.

Il substrato di Si viene ricoperto da uno strato di *photoresist*, di spessore circa mezzo μm . Il photoresist trattato è stato precedentemente esposto ad uno specchio di Lloyd con un laser di lunghezza d'onda pari a 325 nm. In un secondo momento, è applicato un etching di plasma di ossigeno per ridurre le dimensioni del photoresist trattato e per rimuovere i residui di photoresist non trattato. Successivamente si depone il metallo nobile e infine si effettua il MaCE, con ottenimento dei SiNWs.

Con questo processo la sezione trasversale dei nanofili può avere numerose forme, quali circolare, rettangolare od ovale. La densità varia dai $3.5 \cdot 10^5$ a $4 \cdot 10^6$ fili/ mm^2 , mentre i nanofili hanno diametro dell'ordine dei 100 nm [7].

2.2.4 Metodo con maschera di copolimero a blocchi

Tramite questa tecnica si ottengono SiNWs con elevato *aspect ratio* e diametro inferiore ai 20 nm.

Tramite l'*e-beam vaporization* il substrato di Si è ricoperto da uno spessore di 60nm di SiO₂. Un copolimero a diblocchi, *polystyrene-block-poly ferrocenyl dimethyl silane* (PS-b-PFS), con struttura ordinata, è depositato tramite *spin coating* e *vacuum annealing*. Tramite il plasma di ossigeno, si rimuove la struttura di PS, lasciando come matrice il PFS sul substrato SiO₂/Si. Attraverso un RIE, il PFS funge da maschera quindi si formano colonne di SiO₂ e con un'*e-beam evaporation* si deposita il metallo nobile (Au). Le colonne di SiO₂ sono rimosse tramite una soluzione di HF, quindi rimane solo la maschera di Au, con fori ordinati di diametro, in buona approssimazione, uguale a quello delle sfere di PFS.

Attraverso il MaCE, si ottengono SiNWs con diametro inferiore ai 20 nm, distanziati di circa 10 nm e con *aspect ratio* superiore a 200 [1].

Capitolo 3

Caratterizzazione della *texture* di MaCE SiNW array tramite AFM

3.1 *Atomic Force Microscope*

Il microscopio a forza atomica è uno strumento appartenente alla classe degli SPMs (*Scanning Probe Microscopes*), inventato dagli scienziati Binnig, Quate e Gerber nel 1985, quindi relativamente giovane. Esso viene utilizzato in molti ambiti della fisica e viene accoppiato a molti metodi di caratterizzazione in modo da identificarne vantaggi e limiti, al tempo stesso.

3.1.1 Metodo AFM

Un SPM si basa sulle interazioni a corto raggio per realizzare una microscopia di superficie: con l'AFM si riescono a compiere misure con risoluzione dell'ordine dei decimi di angstrom, per la coordinata verticale, mentre dell'ordine dell'angstrom per le coordinate laterali.

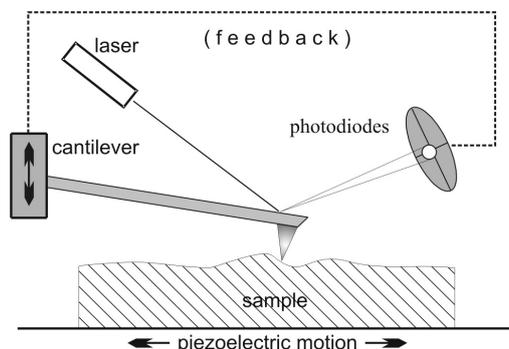


Figura 3.1: Schema del funzionamento dell'AFM

Tip

È l'oggetto che interagisce con la superficie del campione, ossia risente delle forze a corto raggio. È una punta di altezza dell'ordine delle decine di μm , mentre la parte affusolata, con le migliori tecnologie di produzione, è dell'ordine delle decine di nm. Più la punta è piccola, maggiore sarà la precisione delle misure, ma risulterà più difficile ricreare punte identiche l'una all'altra.

Cantilever

È una sbarra con proprietà elastiche, alla cui estremità vi si trova la punta. A seconda del materiale e delle dimensioni, il cantilever ha una propria frequenza di oscillazione, fondamentale per calcolare le oscillazioni dovute alle forze punta-campione, che seguono la legge di Hooke.

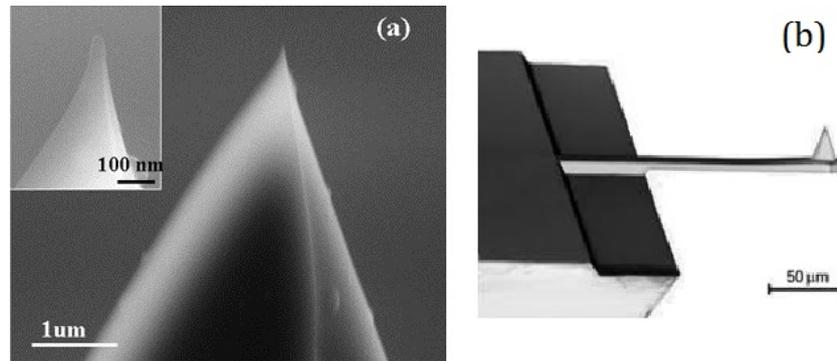


Figura 3.2: (a) Ingrandimento della punta della punta. (b) Immagine del cantilever, sulla quale estremità è montata la punta.

Laser e rilevatori a fotodiodi

Per misurare le oscillazioni prodotte dall'interazione tra campione e punta, viene mandato un fascio laser sull'estremità del cantilever, che viene riflesso al centro del rilevatore, in assenza di moto della punta. In caso di movimento, il fascio non verrà più rilevato nella posizione iniziale e questo permette di calcolare lo spostamento della punta.

Scanner PZT

È la base dove viene appoggiato il campione responsabile del movimento per effettuare la scansione. È un tubo piezoelettrico in modo da variare l'altezza del campione per modulare la forza applicata su di esso attraverso un processo continuo di feedback, evitando di danneggiare punta e campione.

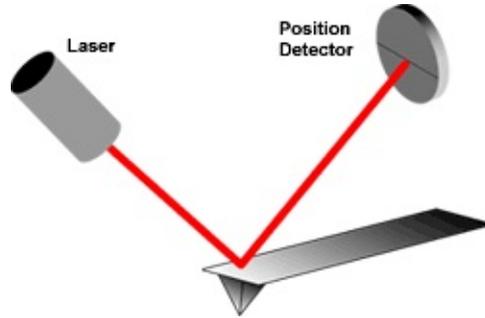


Figura 3.3: Il fascio laser viene indirizzato sull'estremità del cantilever e deflesso verso i fotodiodi.

3.1.2 Metodi di acquisizione immagini

Esistono molti metodi per raccogliere informazioni sulla superficie del campione, ma si possono includere in tre categorie, in base al comportamento della punta: *contact mode*, *semi contact mode*, *non-contact mode*.

Contact mode La punta è in contatto con la superficie, quindi la deflessione del cantilever è causata dalle forze repulsive di Van der Waals e, per non danneggiare né la punta né il campione, si utilizzano cantilevers con una piccola costante elastica;

Semi contact mode Il cantilever viene fatto oscillare con frequenza molto prossima a quella di risonanza: l'interazione campione-punta è poco stressante. Infatti si evitano le forze laterali di frizione. Affinché la punta abbia l'energia potenziale necessaria a staccarsi dal campione, si utilizzano cantilevers con elevata costante elastica. Si misura la variazione dell'ampiezza di oscillazione del cantilever;

Non-contact mode La punta dista qualche nm dalla superficie del campione, così si evitano gli effetti delle forze laterali e una forte interazione campione-punta. In questo regime agiscono le forze attrattive di Van der Waals. La punta viene fatta vibrare alla sua frequenza naturale, quindi si misura il cambiamento dell'ampiezza di oscillazione.

3.2 Caratterizzazione di superficie

Matematicamente, la rugosità di una superficie è descritta da una funzione $h(\mathbf{x}, t)$, dove h rappresenta l'altezza rispetto al substrato nella posizione \mathbf{x} al tempo t . Questa funzione è assunta essere una funzione a singolo valore [15].

È inoltre utile definire il valore medio di una funzione qualsiasi $f(\mathbf{x}, t)$ come

$$\langle f(\mathbf{x}, t) \rangle \equiv \frac{\int f(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x}}{\int d\mathbf{x}}, \quad (3.1)$$

dove l'integrale è eseguito su tutto lo spazio a d dimensioni del substrato, quindi \mathbf{x} è un vettore d -dimensionale.

3.2.1 *Root Mean Square (RMS) roughness*

La RMS *roughness* è uno dei valori più comuni nella descrizione della rugosità di una superficie ed indica la deviazione standard dell'altezza della superficie, ponendo nullo il valor medio. È definita come

$$\omega(t) \equiv \sqrt{\langle h^2(\mathbf{x}, t) \rangle}. \quad (3.2)$$

3.2.2 *Funzione di autocorrelazione*

La funzione di autocorrelazione $R(\mathbf{r}, t)$ misura la correlazione delle misure delle altezze ad una distanza \mathbf{r} ed è definita come

$$R(\mathbf{r}, t) \equiv \omega^{-2} \langle h(\mathbf{x} + \mathbf{r}, t) h(\mathbf{x}, t) \rangle. \quad (3.3)$$

Se le proprietà statistiche non dipendono dall'orientazione della superficie, la superficie è detta isotropa e la funzione di autocorrelazione è dipende solo dal modulo del vettore \mathbf{r} , quindi definendo $r \equiv |\mathbf{r}|$ si ha che

$$R = R(r, t). \quad (3.4)$$

Dalla definizione della funzione di autocorrelazione si possono ricavare le proprietà. Per $r = 0$,

$$R(0, t) = 1, \quad (3.5)$$

usando la definizione di RMS roughness (equazione (3.2)). Per r molto grande, le superfici tendono ad essere scorrelate, quindi, dato che $\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle$ se le variabili sono scorrelate,

$$R(r, t) \sim \omega^{-2} \langle h(\mathbf{x} + \mathbf{r}, t) \rangle \langle h(\mathbf{x}, t) \rangle \sim \omega^{-2} \langle h(\mathbf{x}, t) \rangle^2 \sim 0, \quad (3.6)$$

avendo espresso la funzione h in modo tale che valor medio di essa fosse nullo.

3.2.3 *Lunghezza di correlazione*

Per le proprietà della funzione di autocorrelazione, si definisce la lunghezza di correlazione laterale (*lateral correlation length*) ξ come

$$R(\xi, t) \equiv e^{-1}. \quad (3.7)$$

Ne segue che due superfici sono significativamente correlate se distano ad una distanza minore di ξ .

3.2.4 Height-Height Correlation Function (HHCF)

L'HHCF è una funzione $H(\mathbf{r}, t)$ utile nello studio delle superfici rugose, definita come

$$H(\mathbf{r}, t) \equiv \langle (h(\mathbf{x} + \mathbf{r}, t) - h(\mathbf{x}, t))^2 \rangle. \quad (3.8)$$

Per ottenere le sue proprietà, si riscrive l'HHCF in funzione della funzione di auto-correlazione quindi, sviluppando il quadrato e inserendo l'equazione (3.2), si ha

$$H(\mathbf{r}, t) = \dots = 2\omega^2[1 - R(r, t)]. \quad (3.9)$$

Per $r = 0$, dall'equazione (3.5) si ottiene

$$H(0, t) = 0, \quad (3.10)$$

mentre per r molto grande, dall'equazione (3.6) si ha

$$H(r, t) \sim 2\omega^2. \quad (3.11)$$

3.3 Applicazione della teoria alle superfici *self-affine*

Nel caso della superficie del campione di MaCE SiNWs si parla di superficie *self-affine*, ossia una superficie che gode della proprietà di invarianza di scala.

3.3.1 Superfici self-affine

Una funzione f gode dell'invarianza di scala, quindi è self-affine, se, per qualche funzione g , vale

$$f(\varepsilon_1 x_1, \dots, \varepsilon_n x_n) = g(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n) f(x_1, \dots, x_n). \quad (3.12)$$

Questa equazione determina che x_i è stato riscaldato di un fattore ε_i , con risultato che la nuova funzione sia la stessa dell'inizio, a meno di un fattore costante moltiplicativo. Dalla (3.12) si ricava, per una funzione ad una variabile, la seguente proprietà

$$f(abx) = g(ab)f(x) = g(a)g(b)f(x). \quad (3.13)$$

Partendo dall'equazione (3.13), non è complesso dimostrare che la funzione self-affine segue una legge di potenza:

$$f(x) = c \cdot x^k. \quad (3.14)$$

3.3.2 Roughness exponent

Si considera la funzione di altezza $h(\mathbf{x})$ tale che, per $|\mathbf{r}|$ molto minore della lunghezza di correlazione ξ , per superfici isotrope,

$$|h(\mathbf{x} + \mathbf{r}) - h(\mathbf{x})| \sim (m|\mathbf{r}|)^\alpha. \quad (3.15)$$

L'esponente α rappresenta il *roughness exponent* della superficie, mentre m è l'inclinazione locale del profilo della superficie. In una dimensione vale la relazione

$$|h(\varepsilon x + \varepsilon r) - h(\varepsilon x)| \sim (\varepsilon m r)^\alpha, \quad (3.16)$$

che può essere riscritta

$$|\varepsilon^{-\alpha} h(\varepsilon x + \varepsilon r) - \varepsilon^{-\alpha} h(\varepsilon x)| \sim (m r)^\alpha. \quad (3.17)$$

Confrontando le relazioni (3.15) e (3.17), l'altezza della superficie può essere espressa come

$$h(x) \sim \varepsilon^{-\alpha} h(\varepsilon x). \quad (3.18)$$

Questo è un altro modo di definire una superficie self-affine e l'esponente α caratterizza la rugosità a corto raggio, dove un più grande valore di α determina un profilo più smussato della superficie (Figura 3.4).

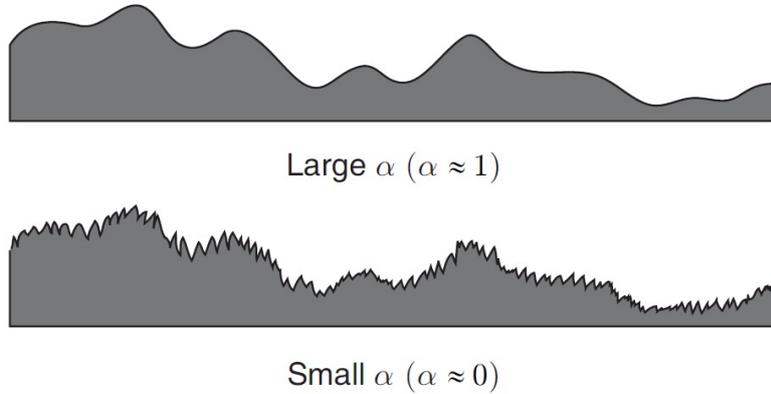


Figura 3.4: Questo diagramma mostra un confronto tra due superfici con stessa RMS roughness ω ma differente roughness exponent α .

L'esponente α ha un valore compreso tra 0 e 1. Per raggiungere a questa condizione, ci considerano due lunghezze di scala, x e $x' = \varepsilon x$. la pendenza della superficie è data approssimativamente da $\partial h / \partial x$ e $\partial h / \partial x'$ e, inserendo la definizione di superficie *self-affine* (3.18), si ha

$$\frac{\partial h}{\partial x} \sim \frac{\partial}{\partial x} [\varepsilon^{-\alpha} h(\varepsilon x)] = \varepsilon^{1-\alpha} \frac{\partial h}{\partial x'}. \quad (3.19)$$

Se $\varepsilon \geq 1$, la lunghezza di scala x' è come se si allungasse rispetto a quella di x , quindi l'inclinazione della superficie di x' deve essere minore di quella di x . Per soddisfare questa condizione, dalla relazione (3.19) $\varepsilon^{1-\alpha} \geq 1$, ovvero $\alpha \leq 1$. Per l'altro estremo, a causa di (3.15), $\lim_{r \rightarrow 0} r^\alpha = 0$, il quale implica $\alpha \geq 0$.

3.3.3 Determinazione delle grandezze partendo dall'HHCF

Inserendo nella formula dell'HHCF (3.8) la relazione (3.15), si ottiene, per r molto piccoli rispetto alla lunghezza di correlazione ξ ,

$$H(r) = \langle |h(x+r) - h(x)|^2 \rangle \sim \langle |(mr)^\alpha|^2 \rangle \sim (mr)^{2\alpha}. \quad (3.20)$$

Ne segue che l'height-height correlation function possa essere riscritta

$$H(r) \propto \begin{cases} (mr)^{2\alpha}, & r \ll \xi \\ 2\omega^2, & r \gg \xi \end{cases} \quad (3.21)$$

rappresentata, ad esempio, nella Figura 3.5.

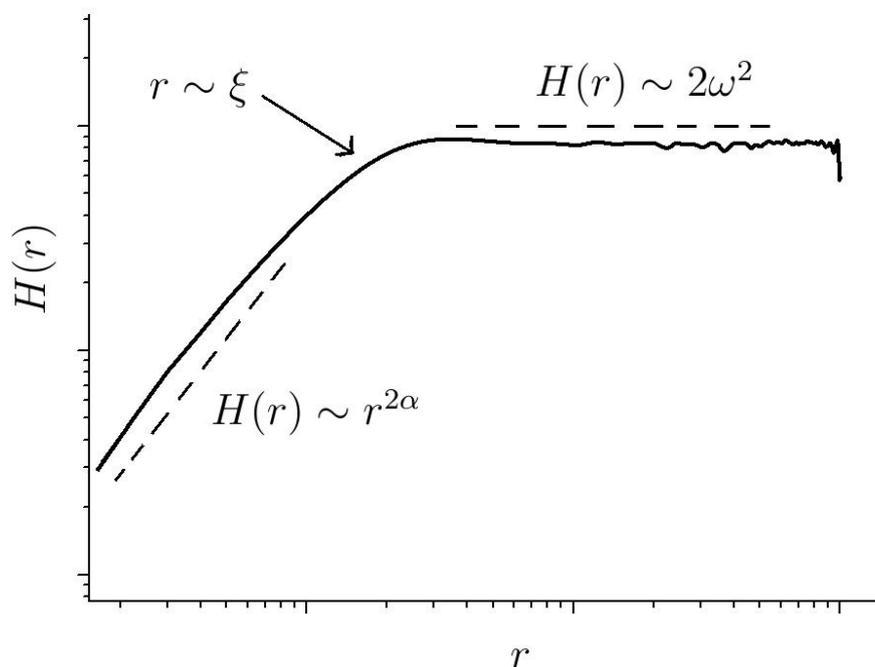


Figura 3.5: Grafico in scala log-log dell' $H(r)$, dove si distinguono le due regioni caratteristiche, separate dalla lunghezza di correlazione ξ .

Capitolo 4

Misure di roughness su MaCE Si NWs

4.1 Preparazione dello strumento AFM

Per le immagini raccolte ed analizzate è stato usato un microscopio a forza atomica in modalità *semi-contact* e contemporaneamente è stata acquisita anche la fase dell'onda elettromagnetica.

4.1.1 Tipologia delle sonde

Durante le misure, sono state utilizzate sonde HQ:NSC35/AL BS, aventi 3 cantilevers. Il cantilever utilizzato nelle misure è stato, con frequenza di risonanza $f \sim 300$ kHz, il centrale, poiché, avendo costante elastica elevata ($k \approx 16$ N/m), risulta ottimale per misure in semi-contact.

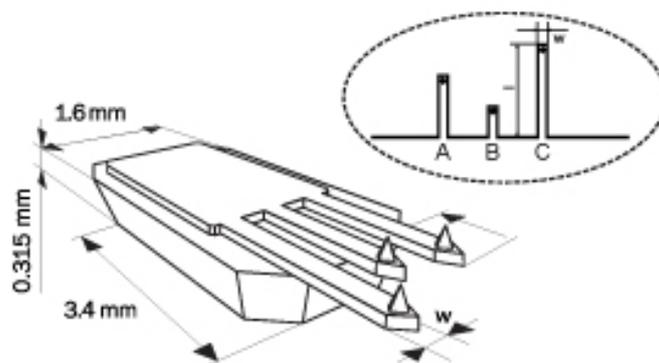


Figura 4.1: Disegno schematico della sonda HQ:NSC35/AL BS. Immagine presa dalla pagina web del costruttore.

È stata cambiata la sonda varie volte, a causa del degrado della punta, poiché le immagini acquisite presentavano artefatti ricorrenti, come ad esempio una piccoli cerchi di superficie, misurati alla stessa altezza.

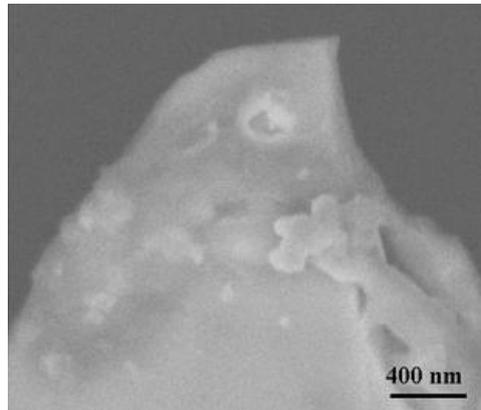


Figura 4.2: Immagine di una punta usurata.

4.1.2 *Aiming*

Dopo aver montato adeguatamente la sonda, vi è il processo più delicato affinché si acquisiscano buone misure. L'*aiming* consiste nel puntare il fascio laser all'estremità del cantilever e centrare il rilevatore a fotodiodi. Infatti, spostando meccanicamente la posizione della sonda, varia l'intensità dell'onda incidente sul rilevatore, per cui un altro parametro da controllare non è solo la posizione dell'onda incidente, ma anche la ricerca del massimo di intensità per migliorare il più possibile l'acquisizione dati.

Dopo questa operazione si monta totalmente lo strumento e lo si sospende per evitare vibrazioni provenienti dall'esterno del sistema che influirebbero sulla misura. Avvenuta la sospensione, si ricontrolla i parametri dell'*aiming*, affinché non vi siano state variazioni eccessive, altrimenti si ripete l'operazione in sospensione.

4.1.3 *Mag frequency*

Un dato fondamentale per lo strumento è la conoscenza del valore della frequenza di risonanza del cantilever. Il programma di acquisizione dati, quindi, raccoglie il segnale ottenuto variando la frequenza di oscillazione, registrando un picco alla frequenza di risonanza. La forma di questo picco indica una buona preparazione preliminare dello strumento ed una successiva buona riuscita di raccolta immagini. Un picco ottimale è rappresentato da una distribuzione gaussiana, come in Figura 4.3.

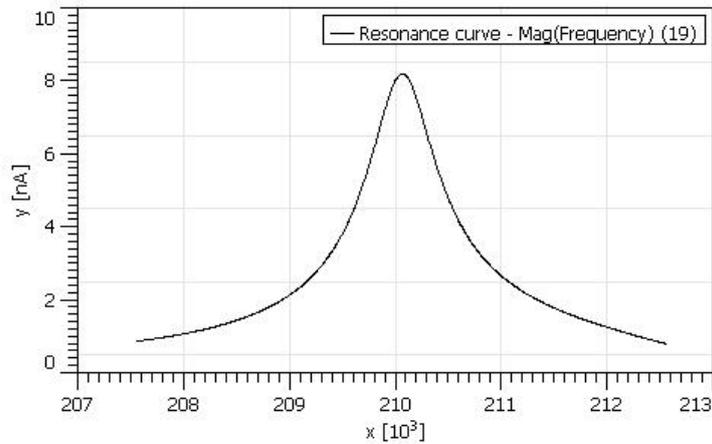


Figura 4.3: Esempio di una curva di risonanza ben assimilabile ad una distribuzione gaussiana.

4.1.4 Atterraggio

In questa operazione, lo strumento fa in modo che la punta cominci ad interagire con la superficie del campione, diminuendo la distanza fra essi. Avvenuta questa operazione con successo, la punta non è ancora in contatto vero e proprio con il campione. Facendo partire un'acquisizione preliminare si abbassa progressivamente il *set point*, fino a che non si stia formando un'immagine del campione.

Il set point è il valore di distanza a cui avviene l'acquisizione, quindi con un valore troppo basso si rischia il danneggiamento del campione o della punta a causa di forze di interazione molto elevate. Per evitare ciò, non si abbassa il valore di set point al di sotto della metà dello stesso precedente all'atterraggio.

4.1.5 Acquisizione della fase

L'acquisizione contemporanea della fase dell'onda elettromagnetica permette un'ulteriore informazione sulla superficie e permette una migliore scelta dei parametri. Innanzitutto aiuta un'ottimale valore di set point poiché la variazione di fase segue, indicativamente, la forma della superficie, per cui le zone non totalmente in contatto, ossia le aree circostanti ai minimi dell'altezza della superficie, avranno la stessa fase. La fase dell'onda, inoltre, permette di riconoscere in quale range della forza di interazione lo strumento sta lavorando.

4.2 Immagini AFM

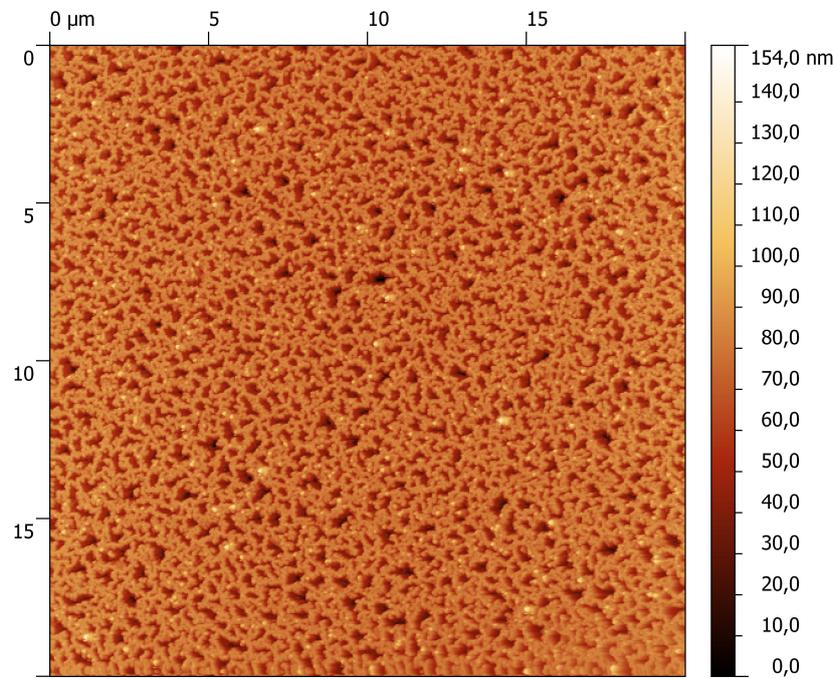


Figura 4.4: Scan size 20 μm

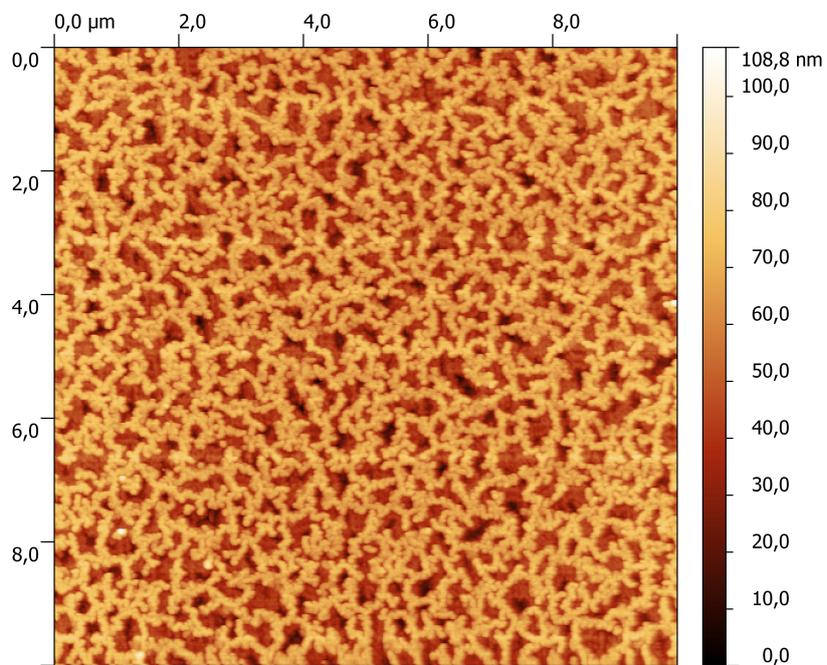


Figura 4.5: Scan size 10 μm

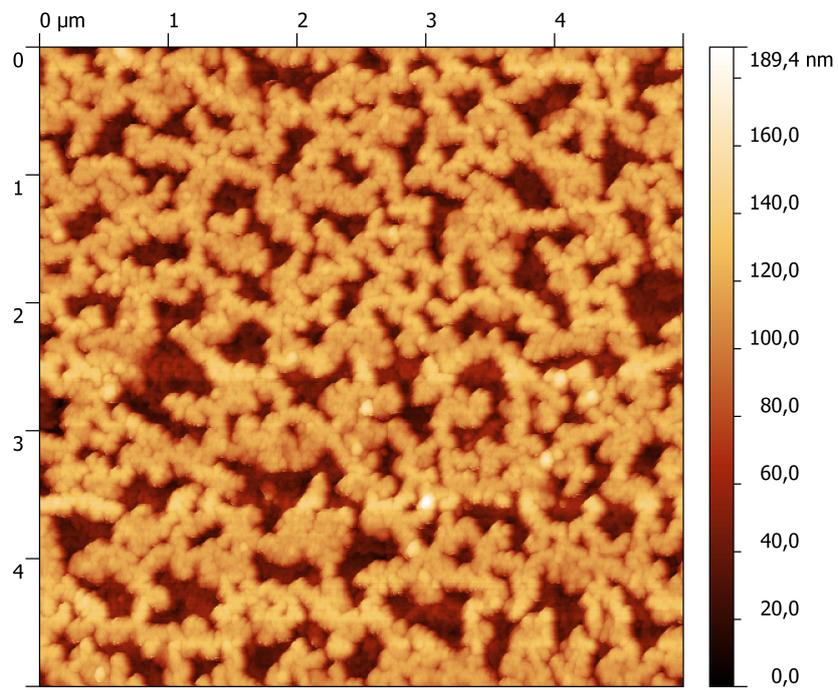


Figura 4.6: Scan size 5 μm

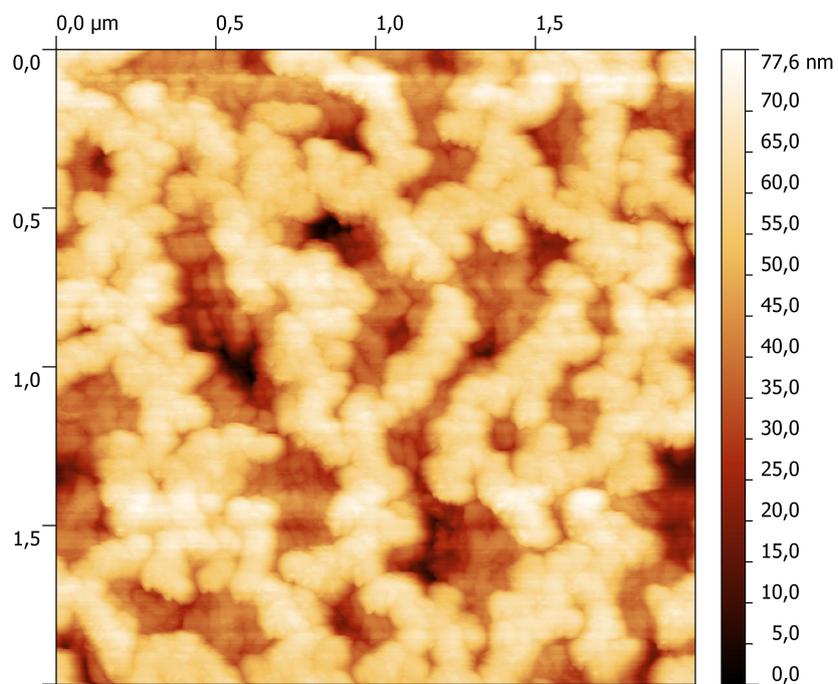


Figura 4.7: Scan size 2 μm

Nelle immagini a grande dimensione di scansione (Figure 4.4 e 4.5), si nota che la superficie dell'array di nanofili sembra avere alcuni *pattern* ripetitivi. Questa evidenza sperimentale permette di poter definire la superficie dei campioni di nanofili di silicio come una superficie self-affine. Le immagini con dimensione di scansione più ridotta non permettono di riconoscere questi motivi ricorrenti della superficie, ma risultano ugualmente utili allo studio affrontato.

4.3 Misure delle grandezze tipiche dell'array di nanofili

Partendo da ogni mappa AFM che non presenti alcun tipo di artefatti, si è calcolata l'HHCF.

Come illustrato nella Figura 3.5, si è ricavato successivamente dall'HHCF le grandezze tipiche di ogni superficie, catalogate per la size della mappa acquisita. Le immagini sono state suddivise in due categorie: la prima categoria contiene mappe raccolte in un'unica sessione di raccolta dati, partendo da una regione di 20 μm e continuando ad acquisire immagini diminuendo la dimensione di scansione, rimanendo in quella regione del campione, mentre la seconda categoria contiene i valori medi di determinate scan size, acquisite in più sessioni di presa dati.

4.3.1 Curve HHCF

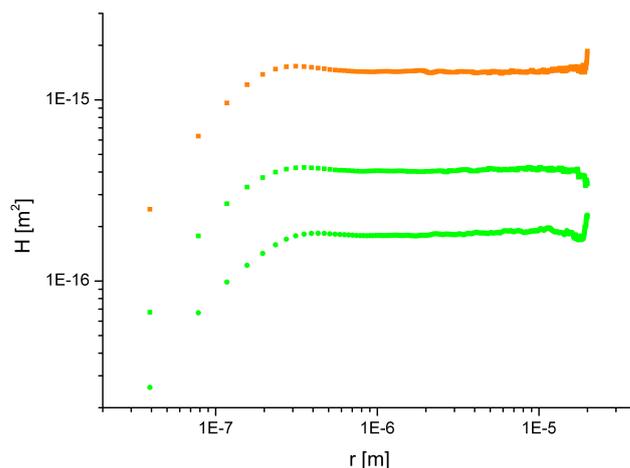


Figura 4.8: Grafico HHCF delle mappe di scan size 20 μm .

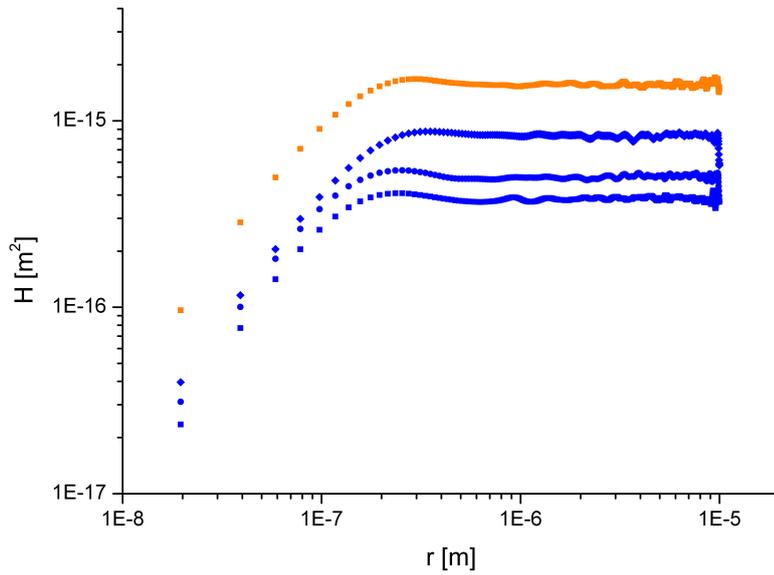


Figura 4.9: Grafico HHCF delle mappe di scan size $10\ \mu\text{m}$.

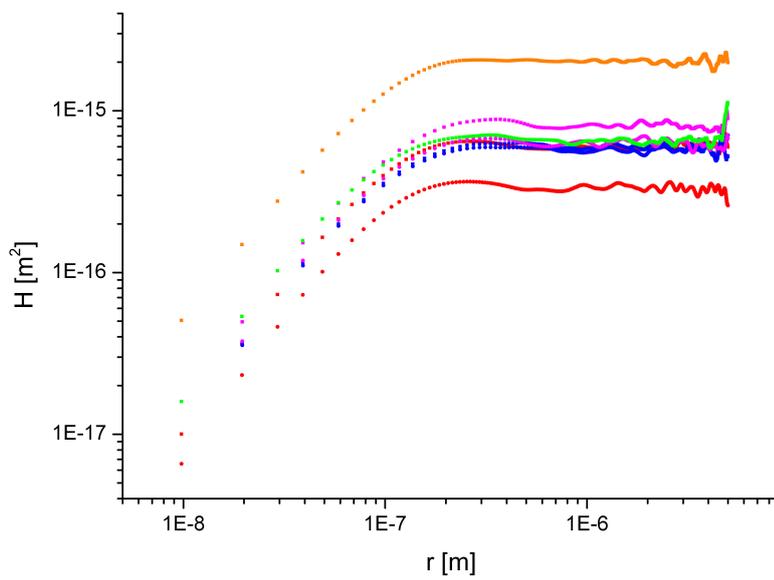


Figura 4.10: Grafico HHCF delle mappe di scan size $5\ \mu\text{m}$.

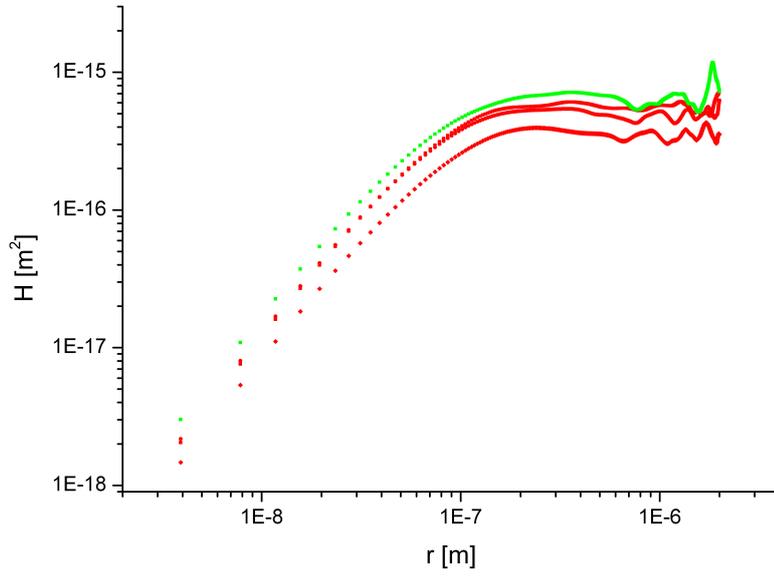


Figura 4.11: Grafico HHCF delle mappe di scan size 2 µm.

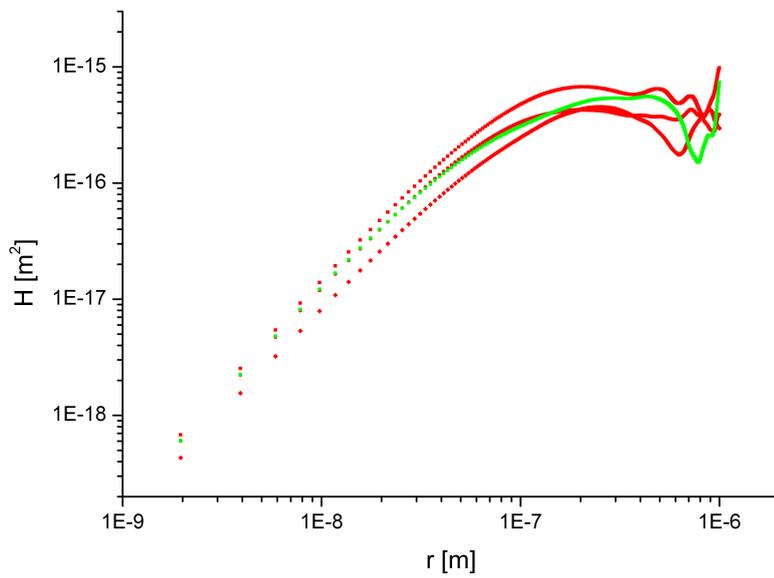


Figura 4.12: Grafico HHCF delle mappe di scan size 1 µm.

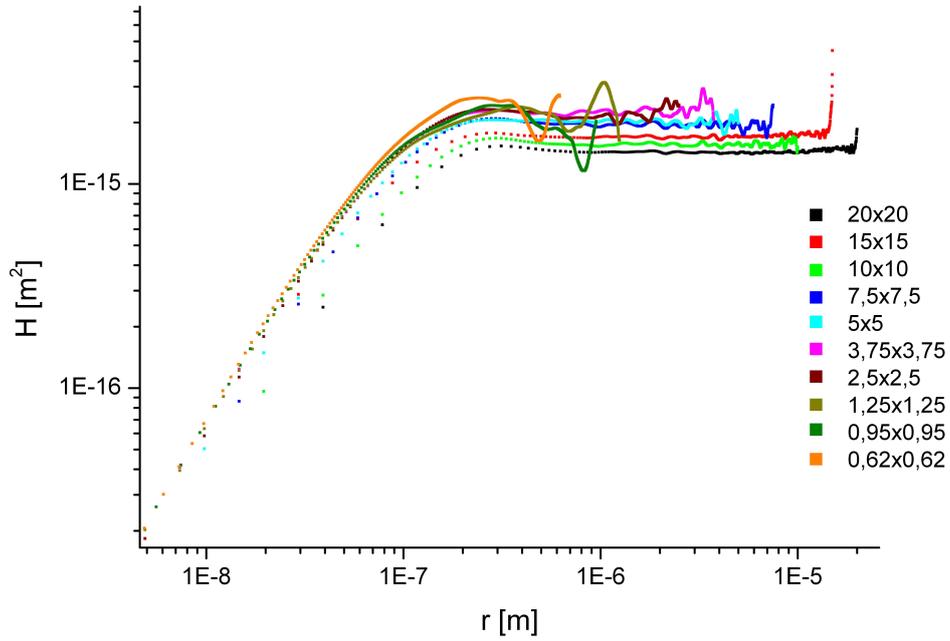


Figura 4.13: Grafico HHCF delle mappe prese in sequenza decrescente rispetto alla scan size.

4.3.2 Lunghezza di correlazione

Come si vede dai grafici dell'height-height correlation function (Figure 4.13, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12), si nota che la lunghezza di correlazione si può assumere come valore

$$\xi \approx 10^{-7} \text{m} = 0,1 \mu\text{m}.$$

4.3.3 RMS roughness

Il valore di RMS roughness è stato ricavato dal valor medio del *plateau* prima delle fluttuazioni, dovute alla mancanza di esistenza per ogni punto di tale valore di distanza nella mappa. Dall'equazione (3.21) si ha

$$\omega = \sqrt{\frac{\langle H \rangle}{2}}, \quad (4.1)$$

con propagazione degli errori

$$\Delta\omega = \left| \frac{d\omega}{d\langle H \rangle} \right| \Delta\langle H \rangle = \dots = \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot \frac{\Delta\langle H \rangle}{\sqrt{\langle H \rangle}}. \quad (4.2)$$

<i>Scan size</i> [μm]	ω [nm]
20	$2,68 \pm 0,20$
15	$2,92 \pm 0,12$
10	$2,81 \pm 0,26$
7,5	$3,15 \pm 0,26$
5	$3,19 \pm 0,13$
3,75	$3,32 \pm 0,28$
2,5	$3,36 \pm 0,28$
1,25	$3,39 \pm 0,52$
0,95	$3,48 \pm 0,035$
0,62	$3,61 \pm 0,20$

Tabella 4.1: Valori calcolati di root mean square roughness per le mappe prese in sequenza.

Nella Tabella 4.1 sono esposti i valori delle mappe in sequenza, mentre nella Tabella 4.2 quelli delle tipologie di *scan size*. Per quanto riguarda il valore per ogni scan size è stato calcolato il valor medio dei valori di RMS roughness ricavati da ogni mappa.

<i>Scan size</i> [μm]	ω [nm]
20	$26,2 \pm 8,9$
10	$20,4 \pm 6,4$
5	$23,0 \pm 5,6$
2	$15,6 \pm 2,0$
1	$16,2 \pm 2,3$

Tabella 4.2: Valori medi calcolati di root mean square roughness di ogni *scan size*.

4.3.4 Roughness exponent

Il valore del roughness exponent è stato calcolato come coefficiente angolare della retta nella zona lineare del grafico log-log dell'HHCF, attraverso un fit lineare, come indicato nell'equazione (3.21) per r piccoli.

Nella Tabella 4.3 sono esposti i valori delle mappe in sequenza, mentre nella Tabella 4.4 quelli delle tipologie di *scan size*. Per quanto riguarda il valore per ogni scan size è stato calcolato il valor medio dei valori di roughness exponent ricavati da ogni mappa.

<i>Scan size</i> [μm]	α
20	$0,621 \pm 0,040$
15	$0,724 \pm 0,013$
10	$0,724 \pm 0,025$
7,5	$0,712 \pm 0,021$
5	$0,724 \pm 0,014$
3,75	$0,741 \pm 0,013$
2,5	$0,736 \pm 0,011$
1,25	$0,7880 \pm 0,0065$
0,95	$0,8099 \pm 0,0021$
0,62	$0,8251 \pm 0,0030$

Tabella 4.3: Valori calcolati di roughness exponent per le mappe prese in sequenza.

<i>Scan size</i> [μm]	α
20	$0,620 \pm 0,011$
10	$0,745 \pm 0,031$
5	$0,775 \pm 0,056$
2	$0,8834 \pm 0,0072$
1	$0,891 \pm 0,018$

Tabella 4.4: Valori medi calcolati di roughness exponent di ogni *scan size*.

Capitolo 5

Conclusioni

Partendo dalla lunghezza di correlazione ξ , questa grandezza risulta omogenea su tutte le mappe prese in considerazione.

Le misure riguardanti il roughness exponent mostrano un andamento decrescente all'aumentare della grandezza di scansione della mappa (Figura 5.1), probabilmente poiché il fit lineare non è sempre stato effettuato nella regione in cui $r \ll \xi$. Infatti, come per le mappe di 20 e 10 μm ci sono solo 4 punti con cui effettuare il fit lineare e, in aggiunta, non tutti sembrano appartenere completamente alla zona con $r \ll \xi$, quindi si ha una sottostima del valore stesso.

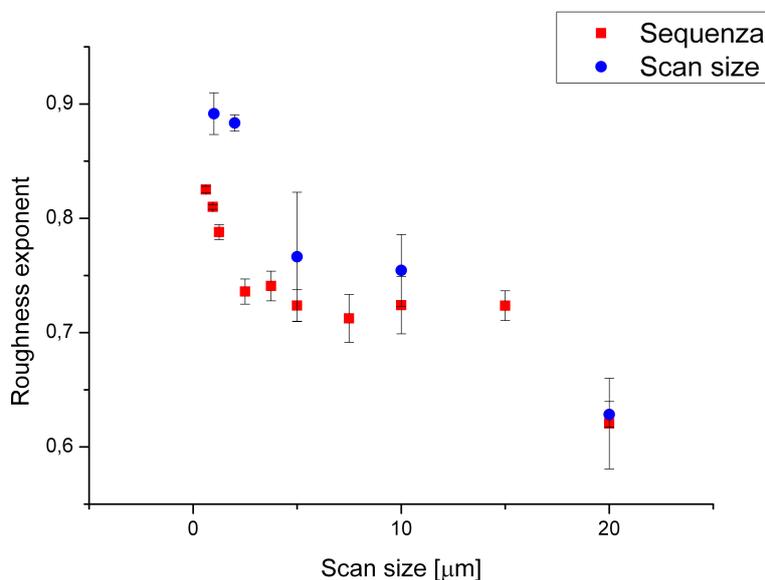


Figura 5.1: Grafico dei valori di roughness exponent in funzione della grandezza di campionamento.

Si nota un andamento differente del RMS roughness in base al metodo di acquisizione immagini (Figura 5.2). Innanzitutto il calcolo del valore di RMS roughness è risultato più facile con le immagini a scan size elevata, poiché il plateau ha una dimensione elevata e valore bene definito, in quanto le fluttuazioni casuali avvengono in regioni ancora più distanti dalla lunghezza di correlazione. Le immagini in sequenza mostrano un valore crescente del RMS roughness al diminuire della dimensione di campionamento, probabilmente dovuto al progressivo abbassamento del set point durante le misure. Le misure catalogate mostrano invece un leggero andamento crescente (Figura 5.2).

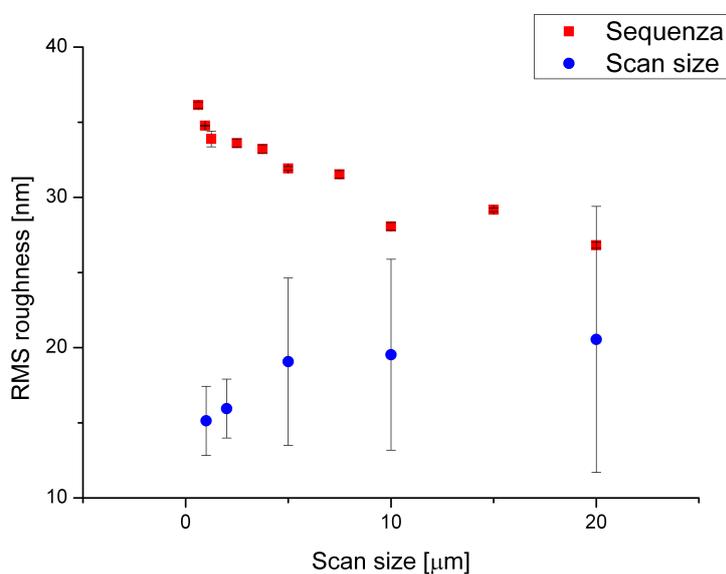


Figura 5.2: Grafico dei valori di RMS roughness in funzione della grandezza di campionamento.

Bibliografia

- [1] S. W. Chang, V. P. Chuang, S. T. Boles, C. A. Ross, and C. V. Thompson. Densely packed arrays of ultra-high-aspect-ratio silicon nanowires fabricated using block-copolymer lithography and metal-assisted etching. *Advanced Functional Materials*, 19(15):2495–2500, 2009.
- [2] C. Chartier, S. Bastide, and C. Lévy-Clément. Metal-assisted chemical etching of silicon in HF–H₂O₂. *Electrochimica Acta*, 53(17):5509–5516, 2008.
- [3] S. Cruz, A. Honig-d’Orville, and J. Muller. Fabrication and optimization of porous silicon substrates for diffusion membrane applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(6):C418–C424, 2005.
- [4] H. Fang, Y. Wu, J. H. Zhao, and J. Zhu. Silver catalysis in the fabrication of silicon nanowire arrays. *Nanotechnology*, 17(15):3768, 2006.
- [5] B. Hoffmann, V. Sivakov, S. W. Schmitt, M. Y. Bashouti, M. Latzel, J. Dluhoš, J. Jiruse, and S. Christiansen. Wet – chemically etched silicon nanowire solar cells: Fabrication and advanced characterization. 2012.
- [6] Z. Huang, P. Werner M. Geyer, J. de Boor, and U. Gösele. Metal-assisted chemical etching of silicon: A review. *Advanced Materials*, 23(2):285–308, 2011.
- [7] Z. P. Huang, T. Shimizu, S. Senz, Z. Zhang, X. X. Zhang, W. Lee, N. Geyer, and U. Gösele. Ordered arrays of vertically aligned [110] silicon nanowires by suppressing the crystallographically preferred $\langle 100 \rangle$ etching directions. *Nano Letters*, 9(7):2519–2525, 2009.
- [8] A. Irrera, P. Artoni, F. Iacona, E. F. Pecora, G. Franzò, M. Galli, B. Fazio, S. Boninelli, and F. Priolo. Quantum confinement and electroluminescence in ultra-thin silicon nanowires fabricated by a maskless etching technique. *Nanotechnology*, 23(7):075204, 2012.
- [9] C. L. Lee, K. Tsujino, Y. Kanda, S. Ikeda, and M. Matsumur. Pore formation in silicon by wet etching using micrometre-sized metal particles as catalysts. *J. Mater. Chem.*, 18:1015–1020, 2008.

- [10] V. Lehmann. *Electrochemistry of Silicon*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
- [11] M. Leskelä and M. Ritala. Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures. *Thin Solid Films*, 409(1):138–146, 2002.
- [12] A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele. Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *Journal of Applied Physics*, 84(11):6023–6026, 1998.
- [13] X. Li and P. W. Bohn. Metal-assisted chemical etching in HF/H₂O₂ produces porous silicon. *Applied Physics Letters*, 77(16):2572–2574, 2000.
- [14] C. Martella, D. Chiappe, P. Delli Veneri, L. V. Mercaldo, I. Usatii, and F. Buatier de Mongeot. Self-organized broadband light trapping in thin film amorphous silicon solar cells. *Nanotechnology*, 24(22):225201, 2013.
- [15] M. Pelliccione and T.-M. Lu. *Evolution of Thin Film Morphology*. Springer, 2002.
- [16] K. Q. Peng, H. Fang, J. J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Y. J. Yan, and S. Lee. Metal-particle-induced, highly localized site-specific etching of si and formation of single-crystalline si nanowires in aqueous fluoride solution. *Chemistry – A European Journal*, 12(30):7942–7947, 2006.
- [17] D. R. Turner. On the mechanism of chemically etching germanium and silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 107(10):810–816, 1960.
- [18] T. Xie, V. Schmidt, E. Pippel, S. Senz, and U. Gösele. Gold-enhanced low-temperature oxidation of silicon nanowires. *Small*, 4(1):64–68, 2008.
- [19] K. Zhu, T. B. Vinzant, N. R. Neale, and A. J. Frank. Removing structural disorder from oriented TiO₂ nanotube arrays: reducing the dimensionality of transport and recombination in dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, 7(12):3739–3746, 2007.