

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze

Corso di Laurea in Fisica

## **Studio di semiconduttori mesoporosi**

**Relatore:**

**Presentata da:**

**Prof. Daniela Cavalcoli**

**Alessandro Borsari**

**Sessione II**

**Anno Accademico 2013/2014**

# Indice

<b>Sommario</b>	<b>3</b>
<b>Introduzione</b>	<b>4</b>
<b>1. I semiconduttori porosi : tipologie e classificazione</b>	<b>7</b>
1.0. L'articolo di riferimento	7
1.1. Bibliografia, classificazione e terminologia	7
<b>2. Introduzione agli esperimenti d'incisione elettrolitica dei semiconduttori</b>	<b>11</b>
2.1 Sistemi d'incisione e gradi di libertà	11
2.2 Le reazioni di dissoluzione	14
2.3 La formazione dei pori	15
<b>3. Aspetti generali dei pori nei semiconduttori</b>	<b>18</b>
3.1. Differenze e analogie tra pori	18
3.2. Auto-organizzazione e transizioni di crescita	19
3.3. L'aspetto geometrico dei pori	20
3.4. L'auto-organizzazione e il "Current Burst Model"	22
3.5 Caratteristiche generali del "Current Burst Model"	25
3.5.1. L'importanza del "Current Burst Model"	25
3.5.2. In che cosa consiste un "burst"?	26
3.5.3. Potenzialità e limiti del CBM	27
3.6 Pori in profondità	27
<b>4. La spettroscopia di impedenza elettrochimica</b>	<b>30</b>
4.1. La tecnica in generale	30
4.2. Risultati selezionati dall'Incisione Elettrolitica dei Pori di Silicio	34
4.3. Pori <i>crysto</i> e <i>curro</i> nel fosfuro di indio (InP)	36
4.4. Pori <i>crysto</i> e <i>curro</i> nell'arseniuro di Gallio (GaAs)	43
<b>5. Applicazioni dei semiconduttori porosi</b>	<b>46</b>
5.1. Considerazioni generali	46
5.2 Alcune recenti applicazioni	47
<b>6. Conclusioni</b>	<b>49</b>
<b>Ringraziamenti</b>	<b>50</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>51</b>

## Sommario

I semiconduttori porosi sono una particolare tipologia di semiconduttori che presenta caratteristiche diverse dai corrispettivi materiali integri. I pori che si insediano all'interno di essi possono essere ottenuti con diverse tecniche, nel presente lavoro di tesi si descrivono le formazioni porose ottenibili con la tecnica dell' "etching" elettrochimico. Essa prevede l'utilizzo del semiconduttore sostanzialmente come anodo impiegato in una cella elettrochimica e sfrutta le reazioni di dissoluzione del materiale, che avvengono all'interfaccia di reazione tra il semiconduttore e la soluzione elettrolitica in cui esso è parzialmente immerso.

Le strutture porose presentano un'ampia varietà morfologica e geometrica. A seconda delle loro dimensioni i pori vengono suddivisi nelle macrocategorie di: macro, meso e micropori. La tipologia di formazione che si riscontra al termine di un esperimento d' "etching" elettrochimico dipende da diversi parametri sperimentali (il voltaggio, la temperatura della soluzione elettrolitica, il ph, l'intensità di corrente che scorre nel circuito) ma in particolar modo è determinante il tipo di semiconduttore utilizzato (silicio, germanio e semiconduttori composti).

Diversi modelli tentano di spiegare le varie formazioni porose partendo dalle condizioni sperimentali con le quali si intende fare un etching su un certo tipo di semiconduttore. Tra questi il cosiddetto "Current Burst Model" possiede un importante ruolo perché ha un forte potere predittivo e si basa su un minor numero di assunzioni. Tuttavia, la formazione dei pori è in generale un problema complesso e ulteriori passi in avanti devono essere ancora compiuti per comprendere tutti quei meccanismi che ne stanno alla base.

La tecnica di spettroscopia d'impedenza elettrochimica detta FFT ("Fast Fourier Transform") si presenta come un valido candidato per investigare approfonditamente lo sviluppo temporale della strutture porose. Questa permette di ottenere informazioni sull'andamento temporale di diversi parametri elettrochimici e di fornire un'interpretazione in termini di circuiti elettrici delle reazioni chimiche che avvengono all'interfaccia semiconduttore-elettrolita.

La presenza dei pori conferisce ai semiconduttori proprietà nuove rispetto agli stessi materiali non affetti da porosità. Esse possono essere sfruttate in diversi ambiti del sapere tecnico-scientifico quali l'ottica, l'optoelettronica, la biotecnologia, la microfluidica, etc. La ricerca sperimentale sta tuttora cercando sia di migliorare il controllo del processo d' "etching" elettrochimico, che di sviluppare le possibili applicazioni dei semiconduttori porosi.

## Introduzione

La creazione di strati porosi lungo le superfici dei semiconduttori in passato era considerata dannosa, in quanto per la tecnologia microelettronica sono necessari dei wafer di silicio che abbiano il minor numero possibile di imperfezioni; tuttavia negli ultimi decenni è andato a formarsi un campo di ricerca specializzato nell'analisi dei semiconduttori porosi. Uno degli aspetti fondamentali che spinge la ricerca ad approfondire le conoscenze di questa tipologia di semiconduttori, è il fatto che questi materiali possiedono proprietà molto diverse dai corrispettivi "bulk", intendendo con questo termine semiconduttori o parti del semiconduttore che non sono affetti da porosità.

Tra i diversi semiconduttori (silicio, germanio, arseniuro di gallio, fosforo di indio, fosforo di gallio etc.) il silicio per importanza ha sempre dominato la moderna microelettronica a causa di diversi fattori, quali:

- la relativa abbondanza;
- l'evoluzione tecnologica nella crescita della sua forma cristallina (purezza, difetti, etc.);
- la stabilità del biossido di silicio che lo rende uno strato passivante utile, ad esempio, come isolante nei transistor a effetto di campo (FET) o come strato funzionale per le tecniche di fotolitografia.

D'altra parte nella sua forma integra ("bulk") esso presenta anche una serie di svantaggi rispetto agli altri semiconduttori, ad esempio, essendo un semiconduttore a gap indiretto, non risulta utilizzabile nel campo dell'optoelettronica per la fabbricazione di dispositivi quali i LED (light emitting device) o i laser. Un altro svantaggio è che il valore della mobilità degli elettroni e delle lacune nel silicio è relativamente piccolo, il che rende questo materiale più "lento" rispetto ad altri materiali come l'arseniuro di gallio. Inoltre il silicio presenta un piccolo gap energetico tra la banda di valenza e quella di conduzione (1.1 eV), ciò lo rende inadatto ad essere usato a temperature superiori ai 500 K.

Il silicio poroso è stato individuato per la prima volta da Uhler nel 1957 [1], agli inizi degli anni '90 Lenham e Canham hanno compiuto indipendentemente una scoperta decisiva per lo sviluppo delle successive ricerche: l'emissione di luce di questo materiale migliora sensibilmente se lo si rende poroso [2,3]. Che cosa si intende esattamente con questo termine? Esso sta a indicare che miliardi di pori nano-metrici si sono formati nello strato superficiale del semiconduttore, in questo caso silicio monocristallino. In seguito a questa scoperta è cresciuto sostanzialmente l'interesse della ricerca per i materiali porosi, con l'obiettivo di sfruttare sia le caratteristiche dei semiconduttori porosi, che i connessi meccanismi di strutturazione alla scala nanometrica risultanti dalla formazione dei pori [4].

Da un punto di vista generale i semiconduttori presentano delle variazioni di certi parametri basilari quali: la conduttività, il gap tra le bande energetiche, il coefficiente di emissione/assorbimento della luce incidente, le simmetrie, le anisotropie e la chimica di base del materiale. Mentre, per quanto concerne la loro morfologia è opportuno riportare che il semiconduttore poroso presenta un rapporto superficie/volume notevolmente

aumentato rispetto allo stesso materiale integro (“bulk”): questo fatto gioca un ruolo di primaria importanza nella variazione delle proprietà del materiale [5].

Si riportano di seguito degli esempi di alcune particolari proprietà dei semiconduttori porosi[5]:

- una crescita notevole nella generazione delle “frequenze di seconda armonica”, ad esempio nel fosforo di gallio. Questo effetto ottico non lineare è permesso perché i semiconduttori porosi hanno delle configurazioni superficiali del tutto diverse dai rispettivi “bulk”. Il fenomeno consiste in un’interazione di due fotoni con determinata frequenza  $\omega$ , i quali si accoppiano e vanno a formare un nuovo fotone di frequenza  $2\omega$ ;
- la notevole variazione della catodoluminescenza del materiale: ovvero l’emissione di luce di un corpo soggetto a eccitazione da fascio elettronico. Rilevanti sono l’aumento e la diminuzione di questa proprietà rispettivamente nel fosforo di gallio e nel fosforo di indio porosi;
- la comparsa di un certo grado di anisotropia ottica che causa fenomeni come la birifrangenza, oppure nel caso in cui due o più set di pori siano presenti contemporaneamente, la comparsa di altri tipi di anisotropie finora non incontrati nei materiali naturali;
- la mutazione delle proprietà di assorbimento ottico: ad esempio, la trasparenza ai raggi ultravioletti o il blocco della radiazione con lunghezza d’onda maggiore di un determinato valore;
- la comparsa di alcune reazioni chimiche molto veloci che in pratica non sono osservati nei rispettivi materiali “bulk”. Ad esempio, violente e rapide esplosioni come conseguenza della variazione del rapporto superficie/volume, oppure il miglioramento dell’efficienza di eventuali processi di diffusione;
- la notevole diminuzione della conduttività termica: questo effetto rende i semiconduttori porosi degli efficienti isolanti termici;
- la considerevole variazione della conduttività elettrica: infatti in questi materiali la conduttività diventa molto sensibile alla presenza di gas o di umidità all’interno dei pori.

Come conseguenza di queste nuove caratteristiche, i semiconduttori porosi diventano impiegabili in una vasta gamma di applicazioni. Oltre all’usuale campo della microelettronica è possibile che trovino applicazione anche in altri contesti. Nell’ambito dell’ottica essi possono essere usati per la fabbricazione di: specchi di Bragg, che presentano le più alte riflettività per determinate lunghezze d’onda; filtri *Rugate*, che bloccano o ammettono la propagazione di onde in un determinato intervallo di frequenze; dispositivi atti alla realizzazione delle tecniche di “phase matching”, che garantiscono il mantenimento di un’opportuna relazione di fase tra onde interagenti lungo la direzione di propagazione; guide d’onda che consentono la propagazione guidata di un segnale elettromagnetico; inoltre, dispositivi ottici che sfruttano la proprietà di birifrangenza. Oltre a questo campo di applicazione i semiconduttori porosi possono trovare impiego anche nello sviluppo di sensori chimici: infatti le superfici dei semiconduttori, una volta porose, diventano molto

“sensibili” alla presenza di determinate sostanze chimiche. Per quanto riguarda il settore delle biotecnologie invece: i meso/macro-pori sembrano funzionare come filtri per proteine o altri tipi di particelle, mentre array molto regolari di macro-pori nel silicio possono essere impiegati in applicazioni quali i biochip.

I pori sono stati inizialmente scoperti nel silicio: i primi a spiegarne la crescita realizzata con la tecnica detta “etching” elettrochimico, sono stati Lehmann e Föll agli inizi degli anni '90. Ma si è dovuto aspettare fino agli anni 2000 affinché si trovassero le opportune condizioni sperimentali necessarie alla produzione di pori nel germanio[6-8]. Le proprietà insolite che quest'ultimo ha mostrato, hanno spinto parte della ricerca a concentrarsi su di esso per cercare di giungere a una maggior comprensione dei meccanismi di base. Più recentemente sono state effettuate ricerche sui composti III-V, in particolare fosforo di gallio(GaP), arseniuro di gallio(GaAs) e fosforo di indio(InP)[9]; contemporaneamente sono stati scoperti pori anche nel nitruro di gallio(GaN) [7], nel carburo di silicio(SiC) [8,9] e nel seleniuro di zinco (ZnSe)[5].

Come si vedrà nel primo capitolo, i pori nei semiconduttori sono stati classificati in base alle dimensioni, alle strutture che formano all'interno del materiale d'incisione, alla modalità di formazione con cui sono cresciuti e al trattamento sperimentale impiegato per l'incisione. Le diverse modalità di crescita dei pori sono state analizzate sulla base delle variazioni dei parametri esterni e interni al circuito d'incisione (denominate talvolta: le “posizioni” nello “spazio” dei parametri accessibili alla sperimentazione). Diversi modelli sono stati sviluppati per spiegare le modalità di crescita osservate: tra questi spiccano per importanza il modello “SCR”(“Space Charge Region”) efficace nella spiegazione della formazione del silicio poroso con drogaggio di tipo n, o il “Current Burst Model”(CBM) più generale e dotato di una maggiore capacità predittiva. Tuttavia anche i modelli più efficaci come il CBM non riescono ancora a spiegare completamente alcuni fenomeni quali: l'auto-organizzazione dei pori, le “transizioni di crescita”, oppure l'arresto della formazione porosa a una certa profondità. In seguito si discuterà più dettagliatamente di questi fenomeni, in particolare delle transizioni di crescita: esse infatti rappresentano alcuni tra i fenomeni più interessanti che si possono riscontrare durante la formazione dei pori. Un'ulteriore limitazione dei modelli teorici è il fatto che alcuni meccanismi considerati alla base della formazione porosa, sembrano valere esclusivamente per il silicio ma non per altri semiconduttori e a tal riguardo non è ancora stata trovata una spiegazione[5]. Da un punto di vista della produzione commerciale, bisogna considerare che il controllo della tecnica di “etching elettrochimico” con lo scopo di ottenere determinate caratteristiche dei pori in base al settaggio dei parametri sperimentali ( la specie elettrochimica, la temperatura elettrolitica, lo scorrere del flusso elettrolitico sul materiale, etc.) non è ancora ad un livello tale da poter essere propriamente inserito in un ciclo produttivo, pertanto una parte della ricerca tenta di migliorare proprio questo aspetto. Visto che il materiale è estremamente promettente per le applicazioni, malgrado i limiti della conoscenza finora raggiunta e le problematiche inerenti gli aspetti pratici questo settore di ricerca è in espansione.

Riassumendo un articolo di ricerca riguardante l' “etching” elettrochimico dei macro-pori nei semiconduttori [10], il presente lavoro di tesi intende discutere le caratteristiche, i modelli di formazione e alcune possibili applicazioni dei semiconduttori porosi.

## 1) I semiconduttori porosi : tipologie e classificazione

### 1.0. L'articolo di riferimento

Una panoramica generale sugli studi dei semiconduttori porosi, sia da un punto di vista dell'attuale conoscenza scientifica che delle possibili applicazioni tecnologiche, è trattata nel lavoro "Macroporous Semiconductors" (*Materials* 2010, 7 Maggio 2010)[10], scritto da Helmut Föll, Malte Leisner, Ala Cojocaru e Jürgen Carstensen dell' "Institute for Materials Science" della Christian-Albrechts-University di Kiel (Germania).

Per i semiconduttori si possono ottenere numerose tipologie di pori mediante esperimenti d'incisione. Inoltre si possono introdurre alcuni modelli, atti a descrivere i diversi meccanismi di formazione.

Gli obiettivi del lavoro sono:

- L'esame sistematico delle le tipologie di pori ottenuti nel silicio, nel germanio, nei composti semiconduttori III-V e in quelli II-VI, mettendo in risalto i semiconduttori macroporosi;
- La descrizione dei meccanismi essenziali che intervengono nel processo di formazione dei pori nei semiconduttori, focalizzando le differenze, le questioni ancora aperte ma soprattutto le caratteristiche comuni;
- La discussione delle possibili applicazioni per questa particolare tipologia di semiconduttori.

Il testo complessivamente è strutturato in sei capitoli. Nel primo di carattere introduttivo si introducono le definizioni e le nomenclature impiegate per la classificazione delle tipologie di pori; la classificazione è spesso corredata da immagini delle strutture porose ottenute in laboratorio. Nel secondo capitolo si discutono i principali esperimenti di formazione dei pori, mentre nel terzo di delineano le loro caratteristiche generali. Il quarto capitolo è dedicato all'importante tecnica di spettroscopia di impedenza elettrochimica "FFT(Fast Fourier Transform) multi-mode", impiegata dagli autori per realizzare misure in tempo reale (*in situ*) durante gli esperimenti di formazione dei pori e non al loro termine (*ex-situ*); questo aspetto rappresenta un dettaglio fondamentale e verrà spesso ripreso nel corso dell'articolo. Il quinto capitolo infine mostra un compendio delle possibili applicazioni.

Nel presente lavoro di tesi si andrà in sintesi a illustrare il contenuto di ciascun capitolo, si incomincia pertanto dal primo.

### 1.1 Bibliografia, classificazione e terminologia

Nella prima parte del capitolo è fornita la letteratura di riferimento, mediante essa risulta possibile focalizzare alcuni punti:

- l'esistenza di questioni aperte sui meccanismi di formazione e sulle proprietà dei pori nei semiconduttori;
- l'avanzamento considerevole nella teoria, nonché i progressi nella tecnica sperimentale e nelle relative scoperte che esse hanno permesso: come quella dei pori nel fosfuro di gallio (GaP) [11], o dei pori scoperti nel 2009 nel germanio (Ge) [12] piuttosto che nel seleniuro di zinco (ZnSe)

[13,14]. Ognuna di quest'ultime al momento di redazione dell'articolo non erano state né previste né tantomeno spiegate.

L'articolo, focalizzandosi sui macro-pori, limita la trattazione dell'argomento a :

- gli aspetti generali della formazione dei macro-pori nei semiconduttori e dei modelli di formazione che tentano di spiegarli;
- le tecniche di spettroscopia *in situ* durante la formazione dei pori;
- le possibili applicazioni tecnologiche dei semiconduttori porosi.

La seconda parte del primo capitolo è invece dedicata alla terminologia in uso per classificare i vari tipi di pori. Essa spesso costituisce un problema inevitabile dal momento che l'ampia varietà di geometrie e di strutture complica la descrizione:

Da un punto di vista prettamente geometrico, la convenzione redatta dalla International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) distingue i pori nei semiconduttori nel seguente modo :

- “micro-pori”, con diametro medio inferiore ai 2nm;
- “meso-pori”, con diametro medio compreso tra i 2nm e i 50 nm;
- “macro-pori”, con diametro medio maggiore di 50nm.

Questa classificazione oltre che per i diametri vale anche per le distanze medie tra i pori.

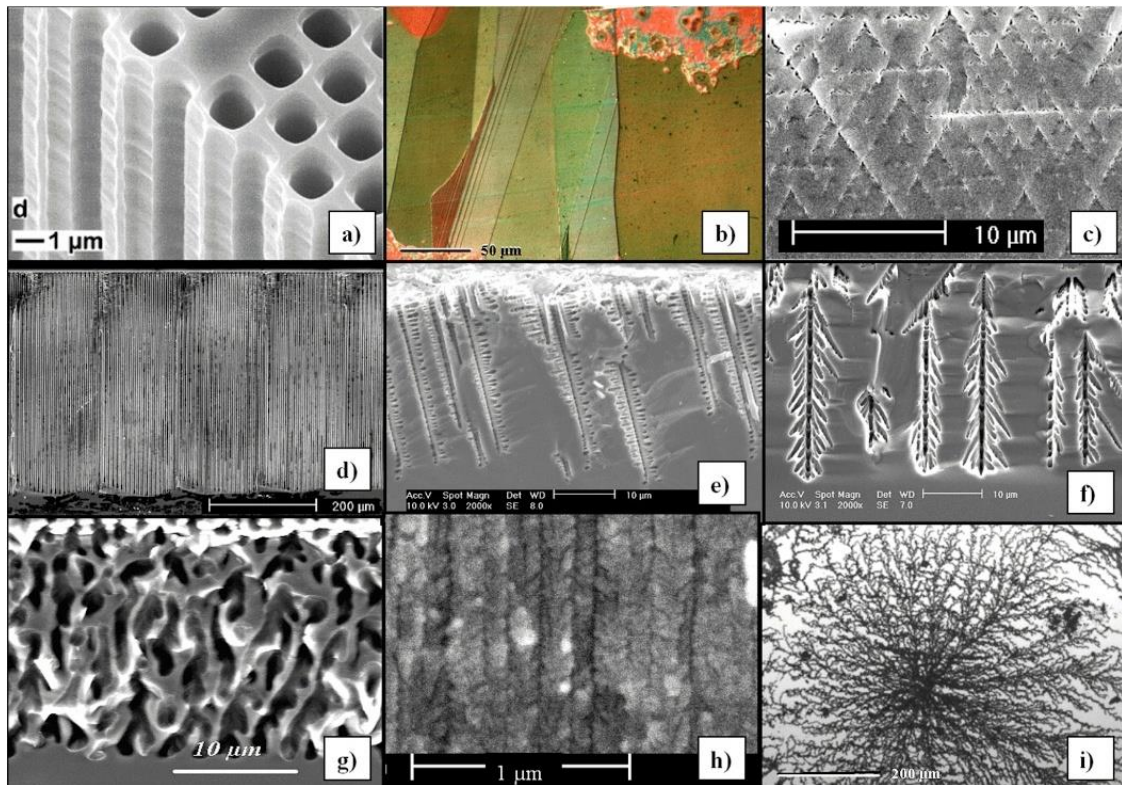
Non c'è una convenzione per definire la morfologie delle strutture porose ma in genere si adoperano definizioni *ad hoc* a seconda della struttura incontrata. Ad esempio si potrà parlare di: pori ramificati, pori “albero”, “nano-spugne”, pori “cristallografici”(crysto), pori “a linee di corrente”(curro), etc. In merito al grado di regolarità delle strutture, la variabilità è molto ampia; infatti la configurazione geometrica spazia dai pori cilindrici perfettamente retti a quelli frattali a due/tre dimensioni altamente disordinati.

Per poter adeguatamente classificare i pori sviluppati negli esperimenti si rende necessario definire anche le condizioni operative con cui i pori vengono incisi. Infatti si devono precisare molti dettagli quali: il trattamento elettrochimico a cui si espone il campione di semiconduttore, i valori di corrente/potenziale applicati, la temperatura dell'elettrolita utilizzato, la composizione elettrolitica, il tipo e il grado di drogaggio dell'anodo semiconduttore, l'orientazione cristallografica d'incisione (omessa usualmente se l'orientazione è quella standard {100}), le caratteristiche dell'illuminazione impiegata. Oltre a questi parametri è necessario precisare diversi standard sperimentali quali : la temperatura dell'ambiente, la circolazione dell'elettrolita e le eventuali condizioni iniziali di non-equilibrio.

Nel lavoro viene utilizzata la nomenclatura introdotta in [15] che necessita del minor numero di indicazioni necessarie. Ad esempio, dopo un generico “etching elettrochimico” su un campione di silicio drogato n, per denotare macro-pori rettilinei, cresciuti lungo la direzione cristallografica {100} e ottenuti mediante:

- preparazione litografica dei siti di nucleazione (“litho”),
  - utilizzo di soluzione acquosa (“aqu”): in genere acido fluoridrico (HF) al 5% per il silicio,
  - illuminazione posteriore all'interfaccia silicio-elettrolita (“bsi”, che sta per “back side illumination”),
- si adotterà la seguente sigla: “*n-Si-macro(aqu, bsi, litho)*”.





**Figura 1** : *Materials 2010, “Material Semiconductors”, Föll, Leisner, Cojocar, Carstensen, pagina 3009*  
 Pori risultanti dall’incisione anodica del silicio; (b) e (i) sono ”plan-view”, le altre invece sono “SEM cross-sections”. (a) pori n-macro (bsi, aqu,litho); (b) strato microporoso su silicio policristallino evidenziato con colori d’interferenza, (c) n-macro (bsi, aqu, litho, {111}) con direzione di crescita  $\langle 113 \rangle$ ; (d) pori n-macro(bsi, aqu, litho) particolarmente profondi; (e) pori n-macro(fsi ; off- $\{100\}$ ) con solvente organico; (f) pori n-macro(bsi, org); (g) pori p-macro cresciuti con solvente organico; (h)pori n-meso(aqu); (i) superfici frattali — pori in silicio drogati n con concentrazioni di acido fluoridrico estremamente basse. I solventi organici utilizzati contenevano dimetilsolfossido (DMSO) o dimetilformammide(DMF).

È opportuno riportare fin da subito alcune tendenze dei pori che risultano utili dal punto di vista della classificazione. In certe condizioni i pori crescono seguendo la direzione cristallografica caratteristica del substrato: la  $\langle 100 \rangle$  è tipica del silicio o del germanio, invece le direzioni  $\langle 111 \rangle_B$  (una delle sottofamiglie della  $\{111\}$ ) sono tipiche dei composti III-V(arseniuro di gallio, fosfuro di indio, etc.). Molto spesso si formano strutture dette “stocastiche”: per le quali in ogni direzione disponibile alla crescita è prevista la stessa probabilità di formazione, come mostrato nei pori frattali in figura 1i).

Tramite le diverse immagini è possibile osservare che anche nelle strutture più regolari possibili è comunque presente una certa percentuale di casualità.

Si ponga attenzione al fatto che tutte le illustrazioni, essendo prese *ex-situ*, ovvero una volta terminato il processo d’incisione, non possono costituire una fonte d’informazione significativa riguardo lo sviluppo temporale dei pori. Infatti non è possibile stabilire con una certa confidenza dove e quando avvengono delle precise modalità di crescita dei pori all’interno del materiale d’incisione. Da un punto di vista pratico invece si deve considerare che diventa sempre più complicato rimuovere i prodotti di reazione formati in profondità, inoltre bisogna tenere in conto della caduta ohmica del potenziale nel semiconduttore al crescere

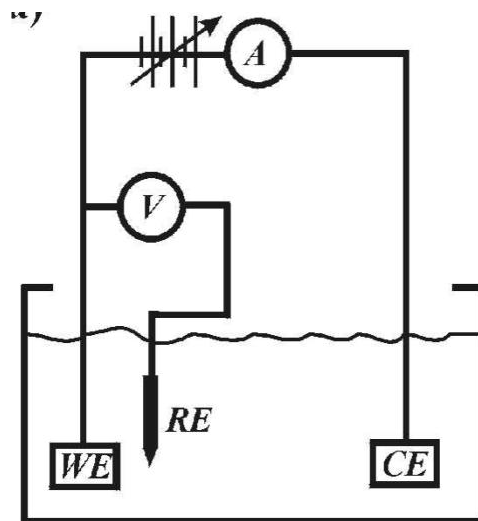
della lunghezza dei pori.

Perciò, in termini generali la crescita dei pori in funzione del tempo rappresenta un problema complesso e questo aspetto è reso ulteriormente evidente dall'insorgere di fenomeni quali: ad esempio, le “transizioni di crescita”, ovvero variazioni improvvise delle morfologie dei pori durante la loro formazione.

Tuttavia, benché non possa essere efficace un modello concepito per correlare in modo semplice i parametri dell'esperimento (le caratteristiche dei semiconduttori, i parametri chimico-fisici delle soluzioni elettrolitiche, i dati dell'apparato sperimentale, etc), si ritiene che: malgrado l'impressionante varietà di formazioni porose riscontrate nei semiconduttori, alla base dello sviluppo dei pori ci siano dei meccanismi dettati da principi indipendenti dai dettagli sperimentali. Gli autori nel corso dell'articolo di riferimento tentano di enucleare questi principi per quanto sia possibile allo stato attuale delle conoscenze.

## 2) Introduzione agli esperimenti d'incisione elettrolitica dei semiconduttori

Nel secondo capitolo si illustra l'apparato sperimentale necessario a realizzare degli esperimenti d'etching elettrochimico e si introducono le principali variabili che vanno costituire i gradi di libertà del sistema. Successivamente sono trattate le reazioni chimiche che hanno luogo tra il semiconduttore e l'elettrolita con particolare riferimento per il silicio; infine si discute di alcuni aspetti della formazione dei pori.

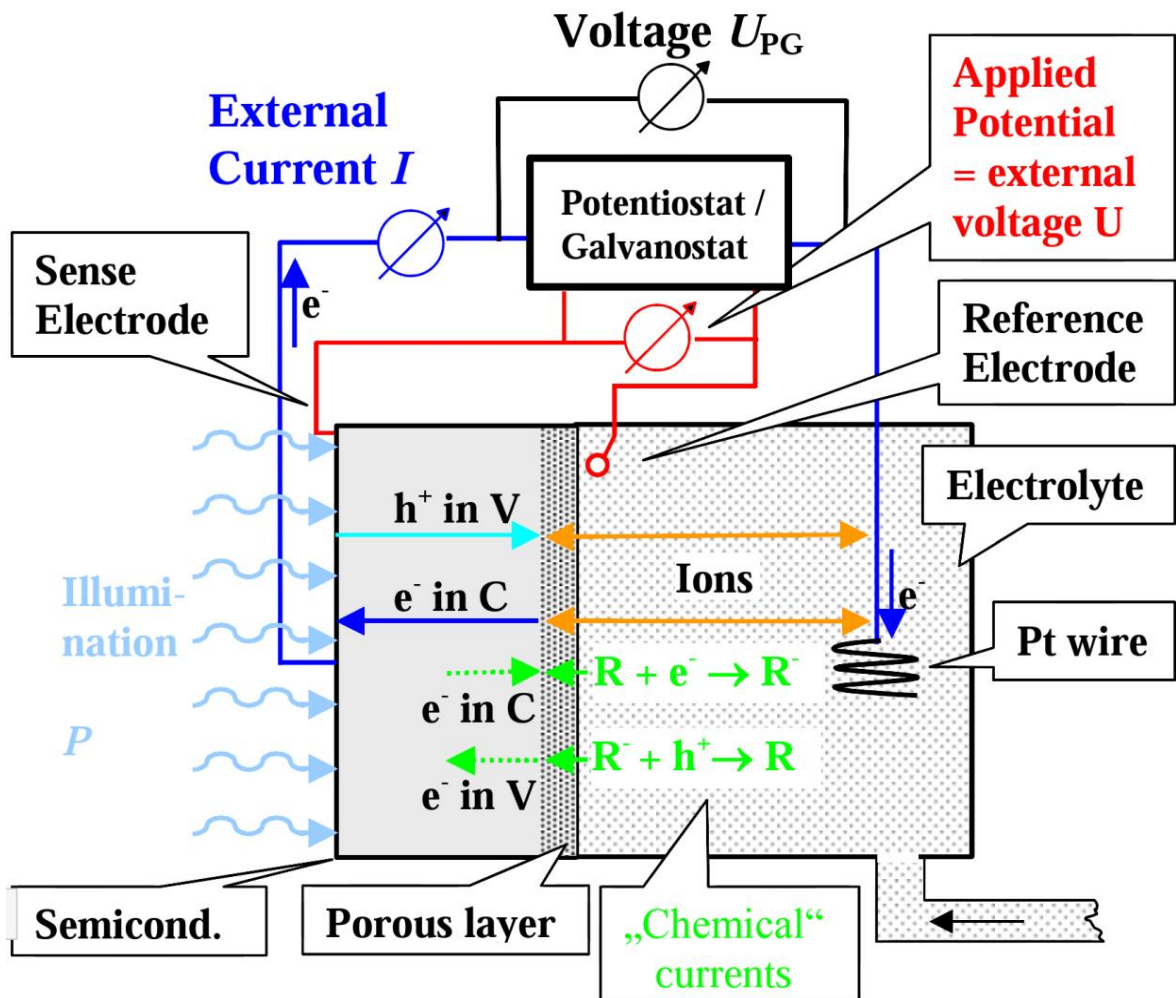


**Figura 2** : I. Tiginyanu, S. Langa, H. Foell, V. Ursachi, “Porous III-V Semiconductors” ,capitolo 2.5.3., figura 2.14 (a); <http://www.porous-35.com>. Il più semplice set-up sperimentale per incisione anodica formato da una batteria, un voltmetro, un amperometro e tre elettrodi immersi in soluzione elettrolitica. Al WE (Working Electrode) avvengono le reazioni che devono essere studiate, il CE ( Counter Electrode) è quello più lontano dall’interfaccia di reazione e funge da terminale per la soluzione, il RE (Reference Electrode ) misura la differenza di potenziale tra elettrolita e l’elettrodo W.

### 2.1 sistemi d'incisione e i gradi di libertà

La particolare tecniche di formazione dei pori nei semiconduttori è detta “pore etching”. Essa prevede l’immersione del semiconduttore in una soluzione elettrolitica. Il materiale semiconduttore (anodo) viene collegato elettricamente al terminale di una batteria, la soluzione all’altro, si instaura quindi una differenza di potenziale che favorisce le reazioni chimiche all’interfaccia semiconduttore-elettrolita. Anche se la maggior parte dei team che si occupano dell’operazione utilizzano set-up sperimentali definiti in standard operativi, i risultati di un singolo esperimento d’incisione di un semiconduttore possono dipendere molto dai dettagli sperimentali in quanto il processo di dissoluzione può essere molto sensibile a certi particolari quali, ad esempio, il modo in cui si controlla lo scorrere dell’elettrolita sull’interfaccia del semiconduttore oppure la composizione elettrolitica. Di conseguenza sono riscontrati molti tipi di strutture porose al variare delle condizioni sperimentali.

In figura 3 è illustrata la schematica del circuito sperimentale di un tipico esperimento d'etching elettrochimico di un wafer di silicio, immerso in soluzione acquosa, litograficamente preparato, drogato n e soggetto a illuminazione posteriore (in breve “n-Si-macro(aqu, bsi, litho)”). Questa modalità “standard” d’incisione porta alla formazione di macro-pori ed è stata descritta per la prima volta da Lehmann e Foll. Questa tipologia di pori è molto importante in quanto costituisce un tipico esempio di formazione porosa nei semiconduttori. Oltre a quest’ultima, è frequentemente studiata anche una modalità d’etching elettrochimico che porta alla formazione di macro-pori in silicio drogato e immerso in soluzione acquosa ( detta “p-Si-macro(aqu)”).



**Figura 3** : *Materials 2010, “Material Semiconductors”, Föll, Leisner, Cojocar, Carstensen, pagina 3015 figura 5.* Schema dell’apparato standard d’incisione anodica per silicio drogato n. È possibile osservare la separazione corrente esterna – corrente “chimica”. C sta per banda di conduzione, mentre V per banda di valenza.

L’illuminazione posteriore, detta “back side illumination” o in breve “bsi”, genera coppie elettrone-lacuna, alcune delle lacune, dopo aver percorso un tratto di cammino casuale all’interno del semiconduttore, raggiungono l’interfaccia silicio-elettrolita e fungono da innesco per la dissoluzione del silicio, dopodiché prendono parte alla corrente esterna. Oltre alle reazioni di dissoluzione che contribuiscono alla corrente

totale che scorre nel circuito, possono avvenire anche reazioni “puramente chimiche”; queste non forniscono alcun contributo alla corrente esterna, semplicemente modificano la composizione chimica dei materiali all'interfaccia, ad esempio, mediante la reazione detta “di evoluzione dell'idrogeno”. Riguardo al circuito complessivo le cadute di potenziale si manifestano sia all'interfaccia silicio-elettrolita che lontano da essa, pertanto lo sperimentatore posiziona diversi elettrodi per registrare i valori di potenziali in diverse parti del sistema; il potenziale di riferimento è quello registrato all' elettrodo posto nell'intorno dell'interfaccia, mentre altri elettrodi vengono posizionati, ad esempio, nel lato del semiconduttore più distante da essa chiamato lato posteriore.

Le complicazioni di un qualsiasi esperimento di etching elettrochimico iniziano tanto prima quanto prima se ne considerano i dettagli. Ad esempio possono causare complicazioni:

- le dimensioni di wafer di silicio di diametro elevato;
- la difficoltà a fornire un flusso elettrolitico uniforme su tutta la superficie del wafer;
- i problemi di smaltimento e di sicurezza dovuti ai materiali utilizzati nelle soluzioni elettrolitiche, in genere acido fluoridrico (HF);
- il requisito di una strumentazione software/hardware specializzata e molto costosa, che riesca a programmare: la tensione all'interfaccia tramite il circuito esterno, l'intensità di illuminazione, l'andamento della temperatura per contrastare eventuali limitazioni alla diffusione dell'elettrolita, la caduta di potenziale, etc.

Tra i vari gradi di libertà esterni per un generico esperimento d'etching elettrochimico, oltre alla temperatura  $T$  del sistema gli autori in particolare ne indicano tre :

- il valore della corrente  $I$  totale che scorre lungo il circuito sperimentale;
- il valore del potenziale all'elettrodo  $U_E$  che tiene in conto della caduta di potenziale all'interfaccia;
- l'intensità  $P$  dell'eventuale illuminazione del materiale

Combinazioni diverse dei valori di questi parametri producono diverse caratteristiche I-V registrate dalla strumentazione come mostrato in figura (5), in cui la caratteristica riportata varia al variare dell'intensità dell'illuminazione e/o del drogaggio del semiconduttore

Tra i gradi di libertà interni al sistema spicca per importanza il parametro “densità di corrente locale”  $j(x,y)$ . Durante un qualsiasi processo d'incisione dei pori nei semiconduttori, una volta selezionata la corrente esterna totale  $I$  a un valore costante, la densità locale  $j(x,y)$  sull'area d'incisione può variare notevolmente sia nello spazio, (gli elementi  $(x,y)$  dell'interfaccia semiconduttore-elettrolita), che nel tempo. Tuttavia la corrente totale che fluisce nella cella elettrochimica deve rimanere costante.

La condizione propedeutica all'effettiva crescita dei pori richiede che la densità di corrente sia maggiore alle punte piuttosto che alle pareti, essa risulta più evidente considerando il fatto che, per ottenere lo sviluppo di una struttura porosa, è necessario imporre che la dissoluzione del materiale non sia uniforme nel tempo lungo tutta l'interfaccia ma solo in determinati punti. Pertanto, essendo necessario considerare le eventuali correlazioni delle crescite individuali dei pori, la descrizione della crescita temporale di una generica

struttura porosa risulterà complessa. Ad esempio: se la corrente interna ad un poro diminuisce, allora dovrà aumentare in un altro mantenendo la costanza della corrente I totale.

In questo contesto si inserisce il problema principale della misure effettuate *ex situ*: esse forniscono misure di  $j(x,y,z,t)$  indirette, pertanto non è possibile dire nulla circa lo sviluppo temporale delle strutture porose. Ad esempio, non è possibile osservare se per un singolo poro la dissoluzione laterale sia avvenuta prima o dopo quella in punta.

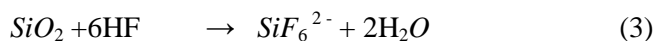
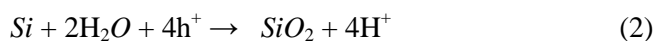
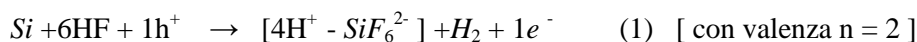
## 2.2 Le reazioni di dissoluzione

Si discute ora della dipendenza della corrente totale I dalle reazioni chimiche alla base della dissoluzione all'interfaccia silicio-elettrolita: esse costituiscono i meccanismi basilari che portano alla formazione dei pori. Le correnti, dette "anodiche", sono quindi le responsabili del "pore etching" dei semiconduttori. Il campione di semiconduttore è connesso al terminale positivo della differenza di potenziale controllata dallo sperimentatore e la soluzione elettrolitica a quello negativo. Di conseguenza si instaura un flusso di corrente composta sia da lacune che da elettroni di conduzione, le prime giungono all'interfaccia e ciascuna di queste porta a una rottura di un legame tra due atomi di silicio. Questa spiegazione costituisce un quadro semplificato perché in realtà esistono diversi processi di dissoluzione. Infatti, per i semiconduttori composti (fosfuro di indio, arseniuro di gallio, etc.) esistono più meccanismi rispetto a quelli ordinari; qui, per semplicità, vengono considerati solo quelli relativi al silicio, ovvero:

- dissoluzione diretta degli atomi;
- formazione di ossido elettrochimico;
- dissoluzione dell'ossido.

La seconda e la terza formano assieme la cosiddetta "dissoluzione mediata dall'ossido". Essa concorre, assieme alla dissoluzione diretta, a rappresentare il principale meccanismo di dissoluzione.

Le reazioni chimiche di cui sopra sono rappresentate mediante le seguenti equazioni:



La prima reazione in equazione (1) è caratterizzata da una valenza  $n=2$  e la quantità tra parentesi quadre indica la formazione di un composto ionico.

Ognuna delle reazioni di cui sopra è contraddistinta da un preciso valore di valenza: esso indica il numero di portatori richiesti al circuito esterno per estrarre un atomo dal semiconduttore. Nel silicio la valenza è  $n = 4$  perché semplicemente i legami da rompere per un singolo atomo sono quattro, perciò un minor valore della valenza comporta che stiano scorrendo delle correnti "chimiche" del tipo:  $R^- + e^- \rightarrow R^-$ ;  $R^- + h^+ \rightarrow R$ .

Oppure è possibile ipotizzare che in concomitanza si stiano manifestando delle variazioni chimiche dell'elettrolita come, ad esempio, la produzione di idrogeno.

## 2.3 La formazione dei pori

Nelle equazione (2) e (3) è descritta la dissoluzione mediata dall'ossido la cui valenza ha valore 4.

Dall'evidenza che: per macro-pori formati in silicio drogato n in soluzione acquosa e con illuminazione posteriore, la dissoluzione complessivamente abbia una valenza di circa 2.7, seguono alcune considerazioni :

- 1) la dissoluzione diretta e quella mediata dall'ossido dovrebbero accadere "assieme" affinché la valenza abbia valore intermedio;
- 2) il punto (1) è impossibile in senso stretto perché solo una reazione è ottenibile in un certo punto in un dato istante. Pertanto si ipotizza che i tre processi, pur essendo disaccoppiati su scala microscopica, contribuiscano assieme ai valori medi misurati in scala e tempi macroscopici.

Lo sviluppo temporale sarà il seguente: su un'area molto piccola della superficie dell'elettrodo all'istante iniziale  $t_0$  avviene la dissoluzione diretta (1), poi ha luogo la formazione dell'ossido(2) fino a un istante  $t_2$  e infine l'ossido si dissolve(3) fino all'istante  $t_3$ . In base a questo sviluppo temporale tra  $t_2$  e  $t_3$  attraverso l'area elementare ricoperta d'ossido scorrerà una corrente  $I$  nulla o comunque molto piccola, essa crescerà a  $t_3$  non appena lo strato d'ossido sarà diventato abbastanza sottile ed eventualmente ritornerà a ridursi, se l'ossido prodotto dalle reazioni successive ricostituirà uno strato abbastanza spesso. La corrente locale in sostanza "oscillerà" in maniera casuale e la densità di corrente non potrà essere costante, al più potrà variare regolarmente nello spazio e nel tempo. Per riferirsi a questo andamento spazio-temporale viene utilizzato il termine "burst" (esplosione) di corrente: esso non ha solo un significato definito nei modelli teorici, ma rappresenta un fenomeno provato sperimentalmente;

- 3) Sia le lacune che gli elettroni contribuiscono alla corrente totale, tuttavia le lacune sono più importanti perché, in quanto legami mancanti, innescano la dissoluzione diretta. Pertanto, essendo il silicio drogato n molto carente di lacune, sono necessari dei meccanismi di generazione di lacune. La necessità delle lacune spiega il fatto sperimentale per il quale la formazione dei pori è più difficile nei semiconduttori drogati di tipo p. In questo caso la reazione di dissoluzione può avvenire ovunque e la cinetica di reazione non è spazialmente limitata dalla mancanza di lacune. Nel silicio di tipo n invece bisogna innalzare la concentrazione delle lacune, pertanto sono necessari dei metodi quali :

- generazione di lacune per effetto breakdown nei punti di alta intensità del campo, il cui modello che tiene in conto di questa ipotesi è chiamato "modello a breakdown";
- illuminazione posteriore : le lacune prodotte diffonderanno verso l'interfaccia di reazione elettrolita-silicio. Il cosiddetto "modello SCR" o "di Lehmann-Föll" che tiene conto di questo meccanismo è concepito per spiegare la formazione di macro-pori in silicio drogato n mediante illuminazione all'interfaccia (detta "fsi"). Esso tuttavia non è completamente sufficiente a descrivere il generico "etching" elettrochimico con illuminazione del campione all'interfaccia di reazione ("fsi"), oppure al lato opposto ad essa (bsi);

Benché i due meccanismi da soli siano insufficienti per spiegare il fenomeno, anche il modello che tiene conto di entrambi i meccanismi non basta a spiegare i diversi tipi di pori che si formano nei semiconduttori. Infatti i micro-pori hanno un meccanismo di formazione completamente diverso e lo stesso dicasi per molte tipologie presenti nei pori con drogaggio di tipo p(nel silicio o nel germanio). Inoltre, servendosi solo della

generazione localizzata di lacune, risulta difficile spiegare l'anisotropia della crescita dei pori nei composti III-V, per i quali la direzione cristallografica usuale è la  $\langle 111 \rangle_B$ .

- 4) Il punto precedente comporta un problema nella comprensione della formazione dei pori nei semiconduttori con drogaggio di tipo p perché in questo caso, per spiegare l'anisotropia funzionale alla formazione dei pori, non si dispone di una differenza locale di concentrazione delle lacune con un valore massimo alle punte. Una valida causa è riscontrabile nell'instabilità/disomogeneità dell'avanzamento del fronte di dissoluzione. Infatti all'interfaccia del poro possono avvenire reazioni che ricoprono l'elemento di superficie, come nel caso di un materiale terminato idrogeno, reso più stabile perché più difficile da attaccare. Questa reazione è chiamata passivazione superficiale e possiede una costante temporale dipendente dalla composizione elettrolitica, dal pH, dalla temperatura e dalla cristallografia del materiale. Ad esempio, nel silicio i piani che si passivano più velocemente sono quelli appartenenti alla famiglia di piani  $\{111\}$ , essi sono pertanto più stabili di quelli della famiglia  $\{100\}$ : si immagini perciò che all'inizio la superficie abbia densità di corrente costante, se essa è instabile rispetto a qualche eventuale disturbo, si decomporrà in aree passive e aree che trasportano la corrente, pertanto il poro si svilupperà automaticamente in certe direzioni cristallografiche determinate in base all'orientazione dell'efficienza di passivazione.
- 5) Se le tre reazioni all'interfaccia silicio-elettrolita descritte non hanno le stesse costanti di tempo, dal punto di vista della cinetica di reazione bisogna considerare la più lenta come la dominante, e pertanto essa sarà il meccanismo principale per la determinazione della densità di corrente locale. Inoltre bisogna tener conto delle costanti di tempo caratteristiche del semiconduttore come, ad esempio, il tempo di diffusione  $t_{diff}$  delle lacune dal lato d'illuminazione all'interfaccia :

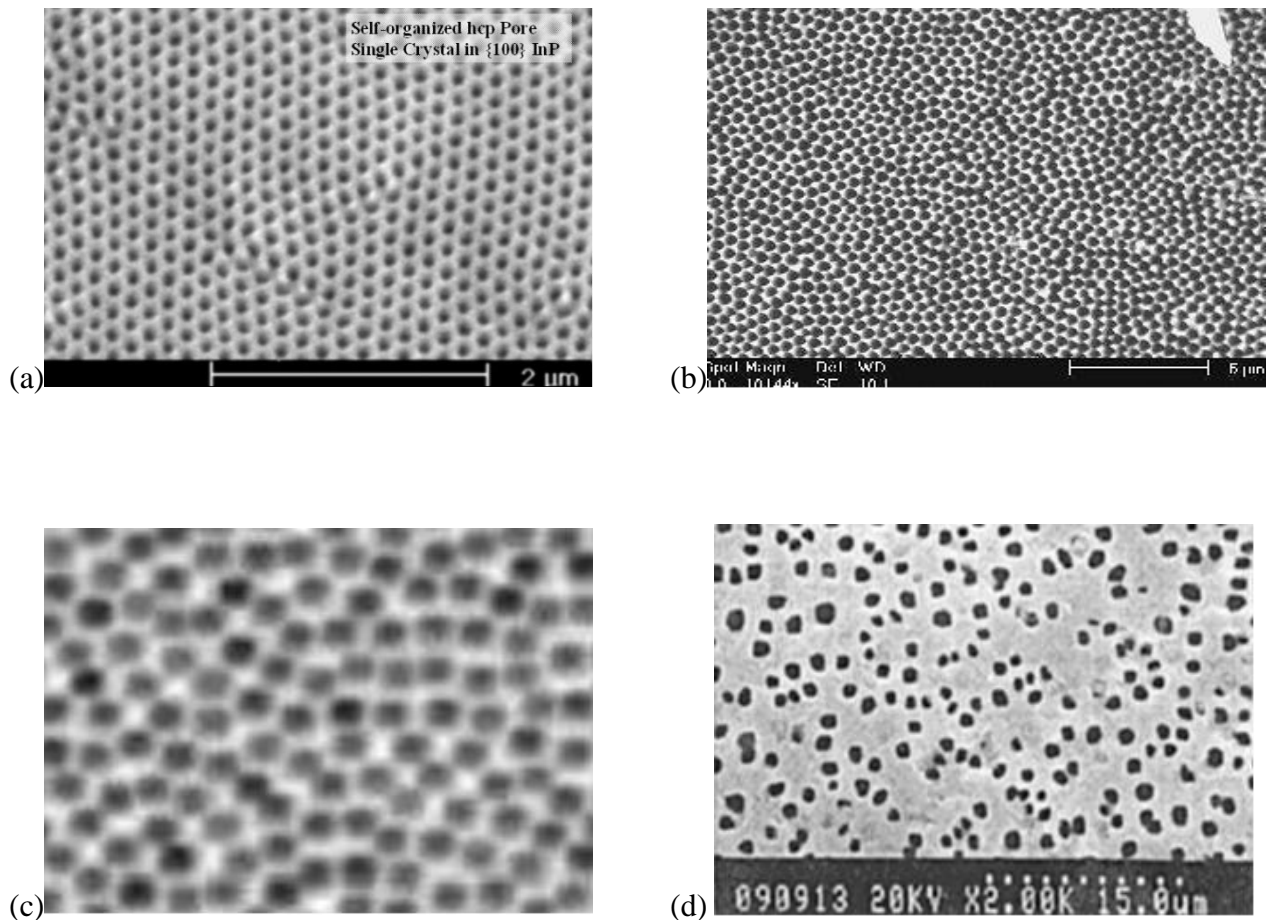
$$t_{diff} = l^2 / D ; D = \text{coefficiente di diffusione delle lacune} ; l = \text{distanza percorsa dalle lacune.}$$

Infatti quest'ultimo dovrà risultare minore del tempo di ricombinazione affinché le lacune possano raggiungere l'interfaccia prima di ricombinarsi. Purtroppo è impossibile osservare cosa accade durante lo sviluppo di una punta di un poro stretto e lungo, si possono solo studiare le punte nel loro insieme, cioè ottenere informazione su una media complessiva di ciò che sta succedendo ai singoli pori. Difficilmente si potranno trarre conclusioni significative se l'incisione non è abbastanza uniforme, perciò si rende ulteriormente evidente la necessità di misure *in situ* realizzabili con il metodo di spettroscopia di impedenza FFT multi-mode, del quale si discuterà ampiamente nel quarto capitolo.

In conclusione nel capitolo 2 viene introdotto il concetto di "auto-organizzazione" dei pori. Con questo termine si intende, ad esempio, che la corrente possa essere maggiore in un poro e minore nello spazio tra quel poro e un altro a esso vicino. In figura 4(a) è mostrata un'oscillazione di corrente nei pori che rende l'idea di una periodicità nello stadio di crescita. Nella figure 4(b) e 4(c) invece si osservano delle correlazioni a corto raggio che implicano oscillazioni smorzate nello spazio. Infine in figura 4(d) è raffigurata una completa mancanza di correlazione, che rimanda a una configurazione completamente casuale. Dal momento che le oscillazioni di corrente sono frequenti nelle incisioni elettrolitiche dei semiconduttori, sorge spontanea la domanda se vi sia qualche legame tra diverse modalità di auto-organizzazione, al momento della



formazione dei pori. Si ritiene che la risposta sia positiva: ovvero che un principio più profondo sussista a questi diversi fenomeni di auto-organizzazione e che sia espresso dal modello detto “Current Burst Model” (CBM): esso descrive la formazione porosa in termini di correlazioni tra gli andamenti oscillatori di corrente alla scala nanometrica ( i cosiddetti “bursts”).



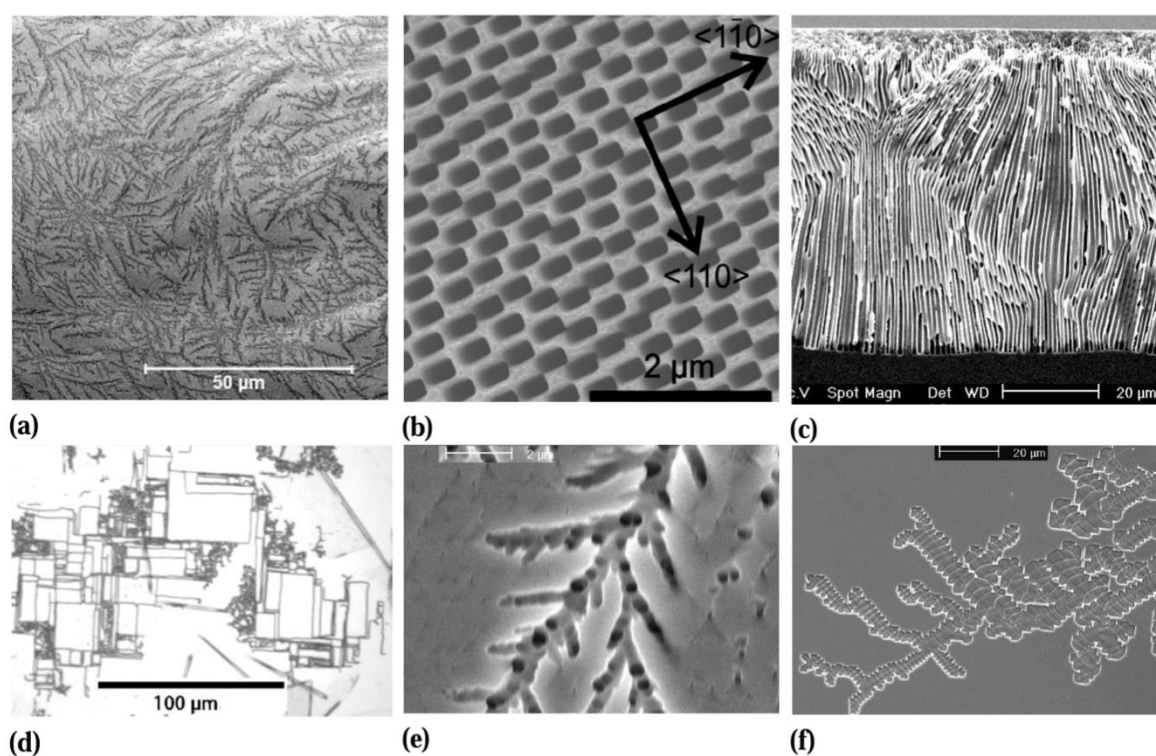
**Figura 4 :** *Materials 2010, “Material Semiconductors”, Föll, Leisner, Cojocar, Carstensen, pagina 3021 figura 7(a).* (a) Pronunciate oscillazioni di corrente in un cristallo di fosforo di indio drogato n: i macropori osservati seguono le linee di corrente del campo elettrico applicato (detti “Current Line Oriented” o “Curro”); (b) Disposizione di macropori formati con solvente organico, in modalità breakdown, in wafer di silicio drogato n (in breve “n-Si-macro(org, breakdown)”): sono mostrate oscillazioni di corrente smorzate nello spazio; (c) Esempio di minor coordinamento dei pori con nessun ordine al primo livello di vicinanza ma solo al secondo. I pori sono del tipo “n-Si-macro(org, breakdown)” cresciuti con solvente organico in modalità break down; (d) Disposizione casuale di macro-pori nel silicio drogato in soluzione acquosa e con illuminazione posteriore.

### 3 Aspetti generali dei pori nei semiconduttori

Nel terzo capitolo si discutono alcuni aspetti generali delle tipologie di pori incisi nei semiconduttori e della loro formazione. In particolare ci si sofferma sui principi che governano la loro formazione, sulla questione dell'auto-organizzazione, sulle cosiddette “transizioni” di crescita e sulla geometria dei pori. Infine si dedica una sezione agli aspetti riguardanti i pori che crescono in profondità.

#### 3.1. Differenze e analogie tra pori

Per rendersi conto varietà morfologica delle strutture porose, basta confrontare le diverse formazioni porose in figura 5: esse rendono l'idea delle considerevoli differenze tra le varie tipologie di crescita.



**Figura 5 :** *Materials 2010, “Material Semiconductors”, Föll, Leisner, Cojocar, Carstensen, pagina 3022 figure: 8 (a), 8(d), 8(f);* (a) Sezione trasversale di seleniuro di zinco(ZnSe) con pori frattali tridimensionalmente distribuiti; (b) Pianta di pori rettangolari in fosfuro di gallio; (c) Sezione trasversale di fosfuro di indio rappresentante oscillazioni di gruppo dei pori; (d) Misto di formazione porosa nel silicio composta da pori cristallografici e pori frattali superficiali; (e) Pori del tipo n-Si-macro(bsi, org, 111), notevolmente ramificati; (f) Pori superficiali nel silicio ottenuti con l'utilizzo di un liquido ionico come elettrolita.

Riguardo agli aspetti in comune, ne si menzionano due solitamente meno evidenti ad un primo approccio. Il primo consiste nel fatto che la maggior parte dei pori rientra in una classificazione basata sulla loro crescita, cioè si possono ottenere :

- pori “crysto” (cristallografici): che si formano lungo specifiche direzioni all’interno del materiale d’incisione che possono differire fortemente dalla direzione perpendicolare. Quest’ultime vengono chiamate direzioni cristallografiche, da qui il nome alla tipologia di crescita di questi pori;
- pori “curro” (“current-line”), cioè pori che crescono seguendo le linee di campo indotte all’interno del materiale d’incisione. Il campo elettrico applicato si manifesta quasi completamente all’interfaccia di reazione e, in queste caso, induce una crescita orientata in modo da essere perpendicolare alle superfici equipotenziali che si formano a causa del campo elettrico applicato.

Il secondo principio governa lo sviluppo di qualsiasi struttura porosa: esso implica che i pori non possano mai intersecarsi l'un l'altro durante il loro “cammino” di crescita (ovvero di dissoluzione all’interno del materiale immerso in soluzione) Di conseguenza, si stabilisce un’interazione tra i pori che ha un importante ruolo nella determinazione delle caratteristiche geometriche e morfologiche delle formazioni porose.

### 3.2. Auto-organizzazione e transizioni di crescita

L’auto-organizzazione è una caratteristica di crescita dei pori incontrata di frequente. Le oscillazioni di corrente e di voltaggio si associano in genere alla regione della caratteristica I-V dell’interfaccia, detta “regione di lucidatura elettrolitica” (“Electropolishing Region”, figura 3). Essa è caratterizzata dall’assenza di formazione porosa, tuttavia l’andamento oscillatorio può verificarsi spesso anche durante la crescita dei pori. Le oscillazioni sono proprio una manifestazione di un certo grado di sincronizzazione tra pori che stanno crescendo in concomitanza. Quando si verifica un’interazione tra due pori: i meccanismi di oscillazione di corrente alla base dello sviluppo non possiedono più fasi distribuite casualmente, ma variano con una certa sincronia. Ad esempio, due pori vicini possono crescere in parallelo con un sincronismo detto di “antifase”, pertanto quando l’ampiezza di oscillazione del diametro sarà massima per un poro, per il poro affianco sarà minima e viceversa.

Si può ora enunciare la seguente regola generale che viene seguita nella maggior parte dei casi di sincronizzazione: *una correlazione tra pori nello spazio richiede un’interazione tra gli stessi nel tempo, mentre una correlazione tra due pori nel tempo richiede un’ interazione tra gli stessi nello spazio.* Questa regola tuttavia non sembra valere in generale per tutte le oscillazioni con un certo grado di coordinazione : molti tipi di pori sono semplicemente “auto-governati” dal fatto che i cammini di due pori non possono incrociarsi, perciò essi terminano la loro evoluzione essendo giunti in prossimità di un poro adiacente. Pertanto la crescita riprende nei punti in cui è permessa. Questa sorta di “divieto” d’incrocio tra pori vicini è considerato come una delle regole di carattere più generale.

L’auto-organizzazione non caratterizza solamente due pori vicini, è un concetto applicabile a gruppi di pori, come nel caso delle transizioni di crescita: ad esempio la transizione pori crysto- pori curro- pori crysto, osservata in diversi esperimenti di formazione porosa. Le transizioni sono dei cambiamenti nella modalità di crescita di un generico gruppo di pori, possono essere sia auto-indotte che provocate dall’esterno e

fondamentalmente si presentano quando i parametri di crescita raggiungono dei valori critici per il sistema. In conclusione si evidenzia che malgrado i fenomeni di auto-organizzazione appaiano in forme molto diverse, essi sono piuttosto comuni nell'"etching" elettrochimico dei semiconduttori e mostrano diverse analogie in casi molto differenti: ciò suggerisce che diversi meccanismi di formazione debbano comunque sottostare a un principio di carattere generale indipendente dai dettagli della formazione.

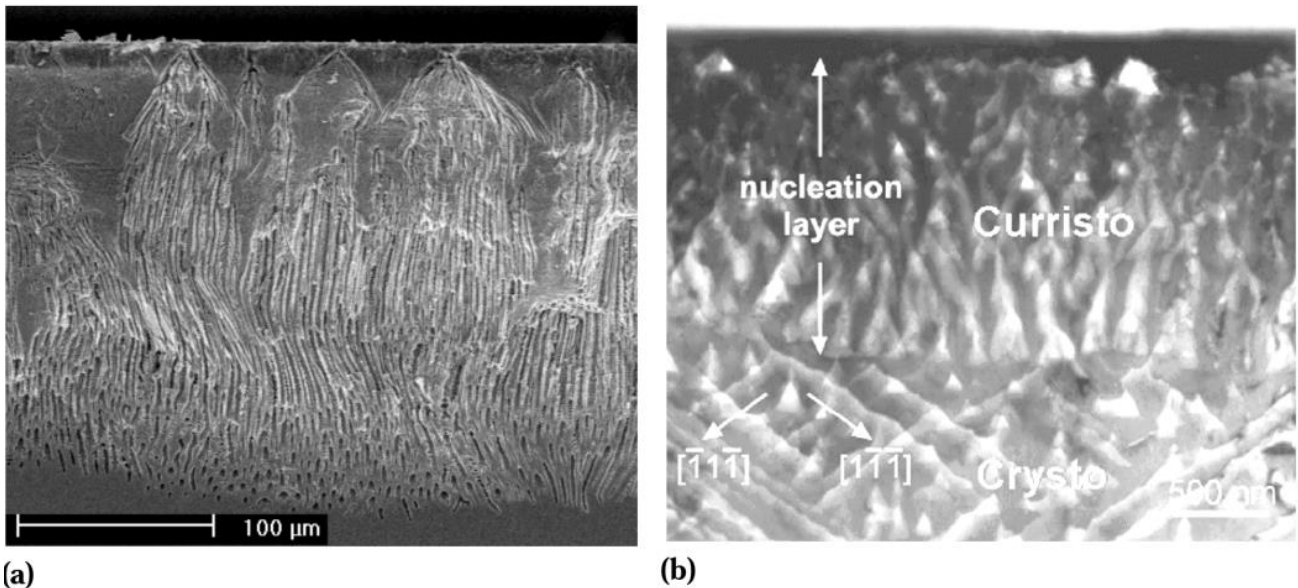
### *3.3. L'aspetto geometrico dei pori*

Per "geometria dei pori" si intendono fondamentalmente due concetti : il diametro medio dei pori e la distanza media tra pori adiacenti. Essa può esser determinata da una nucleazione strutturata oppure può auto-determinarsi come accade nelle nucleazioni "random": queste spesso sono seguite da modificazioni degli strati precedentemente formati, come avviene nelle dissoluzioni totali delle superfici originarie esterne dei semiconduttori, che per prime interagiscono con la soluzione elettrolitica.

Rispetto alla regolarità di una formazione porosa, un importante aspetto, da tener in conto, riguarda il grado in cui le caratteristiche geometriche tipiche della configurazione fornita dall'incisione sono commisurabili a quelle relative al tipo di struttura, che i pori tendono a raggiungere attraverso l'auto-organizzazione.

Molte figure mostrate dagli autori nel corso dell'articolo mostrano strutture piuttosto uniformi con lievi variazioni dei parametri geometrici: a volte appaiono proprio come dei cristalli quasi perfetti, mentre in alcuni casi appaiono strutture molto irregolari, che sono dovute principalmente a una nucleazione disomogenea e a una mancanza di tempo, necessario per una riconfigurazione dei pori in profondità.

In figura 6(a) è possibile osservare dei macro-pori formati in silicio drogato n. Da un punto di vista cristallografico, questi sono perpendicolarmente ai piani della famiglia {111}, inoltre è stato utilizzato un solvente organico e i portatori di carica sono stati generati tramite breakdown (in breve n-Si-macro({111}, org, dark, breakdown)). Questi pori si sono formati in modo disomogeneo e con una geometria in profondità molto diversa da quella superficiale, talvolta accade, in certi casi limite, che gli strati originari di nucleazione si dissolvano anche completamente.



**Figura 6:** *Materials 2010, “Material Semiconductors”, Föll, Leisner, Cojocar, Carstensen, pagina 3031 figure: 15(a), 15(b);*(a) Sezione trasversale SEM di una struttura disomogenea di macro-pori nel silicio con drogaggio di tipo n nelle famiglie di piani {111}, con l’utilizzo di un solvente organico, senza l’apporto d’illuminazione ma con meccanismo di breakdown;  
 (b) Sezione trasversale mediante microscopia elettronica in trasmissione (TEM) di una nucleazione di pori nel fosforo di indio. Si può osservare che esiste un sottile strato di pori di tipo misto (detti “cristo”) prima che si formino regolarmente i pori “crysto”.

Nella maggior parte dei casi in cui si incide elettroliticamente un semiconduttore si ritiene che ci sia una struttura di crescita favorita, con una geometria abbastanza ben definita, quindi con diametri e distanze che non variano eccessivamente. In altri termini si può dire che ci sia una certa lunghezza di scala caratteristica del sistema d’incisione e che essa sia espressa in una particolare geometria di crescita. Lunghezze di questo tipo sono: lo spessore della regione di carica spaziale che riveste il poro ed è più spessa alle pareti; il raggio di curvatura tipico delle punte dei pori, la cui minor lunghezza facilita il breakdown elettrico; la lunghezza di diffusione dell’elettrolita; infine la lunghezza di scala a cui avvengono il confinamento quantistico (caratteristico dei micro-pori) o eventuali meccanismi finora sconosciuti. Ad esempio: il fatto che i pori non possano incrociarsi, implica che ci sia un limite inferiore alla distanza tra due pori, questo si manifesta nelle dimensioni delle rispettive regioni di carica spaziale dei singoli pori, le quali fungono da isolanti elettrici. Inoltre i pori hanno un interessante grado di libertà dal punto di vista geometrico: la lunghezza del diametro. Essi possono “aggiustare” le loro dimensioni per variare la densità di corrente che li sta attraversando. Se la corrente cambia possono variare il loro diametro per mantenere la densità di corrente costante, oppure, possono cambiare la loro velocità di crescita per mantenere il diametro costante, altrimenti possono eseguire una combinazione delle due variazioni. Come terza opzione i pori possono intraprendere una transizione di crescita, ad esempio come già detto dalla tipologia “crysto” a quella “curro” o *viceversa*.

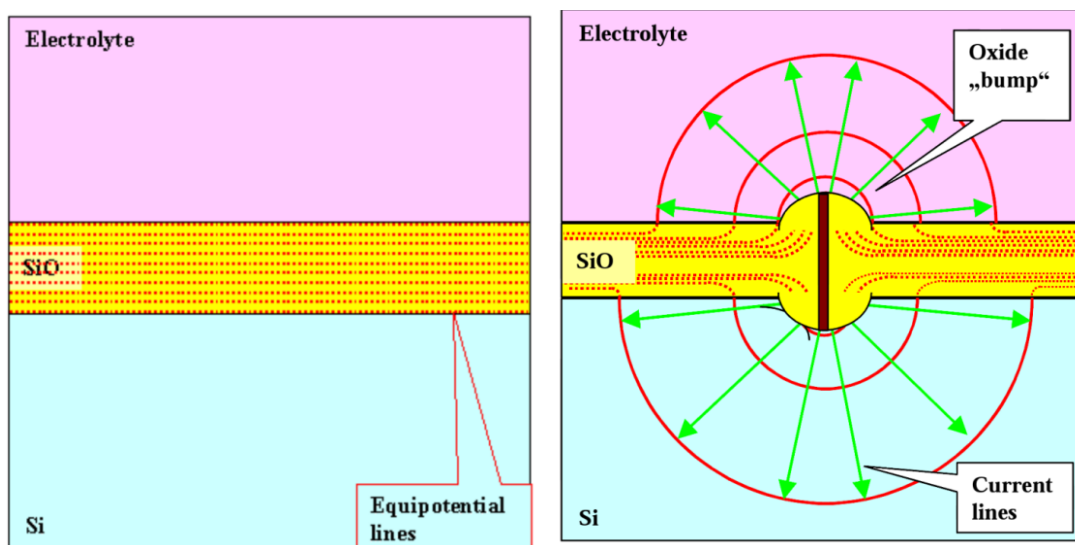
La maggior parte di tutto ciò che è stato detto in questa sezione si applica ai macro-pori, ovvero pori con diametri superiori ai 50 nm, tuttavia molti aspetti dei meso/micro-pori possono essere descritti negli stessi

termini impiegati per i macro-pori.

### 3.4. L'auto-organizzazione e il Current Burst Model

Le oscillazioni di corrente o di potenziale scoperte nel silicio in condizioni di potenziale o di corrente costanti, costituiscono un esempio emblematico di auto-organizzazione elettrochimica. Il cosiddetto "CBM" (Current Bursts Model) è il primo modello quantitativo che tratta queste oscillazioni ed è stato sviluppato dal gruppo di Kielm [16,17]; benché non sia un modello incontestato, esso ha fornito una spiegazione quantitativa di molte più osservazioni rispetto ai modelli coi quali compete. Basandosi su un minor numero di ipotesi riguardanti la formazione dei pori ha portato a diversi risultati, che sono stati poi confermati sperimentalmente [18]. Gli autori ritengono che il CBM, pur non essendo in grado di spiegare tutti gli aspetti della formazione dei pori, fornisca comunque uno dei principi che stanno alla base di questo processo complesso.

Si consideri un anodo di silicio con drogaggio del tipo p ricoperto più o meno uniformemente con ossido. L'anodo è immerso in una soluzione elettrolitica contenente acido fluoridrico. Per un'idea si faccia riferimento alla schematica della seguente figura 7. Il potenziale sia a un valore iniziale tale che il flusso di corrente non è possibile, esso allora cadrà quasi completamente nell'ossido isolante e agirà semplicemente dissolvendolo; pertanto è possibile ipotizzare che il flusso di corrente incominci quando l'ossido è completamente dissolto. Quest'ultima assunzione non risulta del tutto corretta, infatti può accadere che il breakdown elettrico avvenga anche quando lo spessore ossido non è ancora nullo. Infatti la generazione di portatori di carica mediante breakdown può avvenire con minor intensità di campo elettrico. Il limite superiore d'intensità di campo elettrico è di circa 10 MV/cm o 1V/nm per i migliori strati dielettrici; per intensità superiori il breakdown è inevitabile pertanto: considerando dielettrici "peggiori", il limite può essere considerevolmente più basso.



**Figura 7** : *Materials 2010, "Material Semiconductors", Föll, Leisner, Cojocar, Carstensen, pagina 3034 figure: 16(a), 16(b);*(a) strato di ossido in dissoluzione; (b) un "burst" avviene con una certa probabilità per

un'elevata intensità di campo elettrico su un sottile strato d'ossido. Una volta iniziato, incomincia una rapida crescita dell'ossido in direzione radiale rispetto allo scoppio in concomitanza di una redistribuzione della corrente e delle linee di campo.

Il fenomeno di breakdown elettrico genera i "bursts" di corrente e ha sempre un carattere stocastico: cioè non è possibile predire con esattezza dove avverrà un breakdown a un preciso istante di tempo. Le uniche considerazioni che si possono fare sono di tipo probabilistico. Pertanto la prima componente basilare del CBM consiste nell'assegnazione, lungo i punti della barriera formata dallo strato d'ossido, di una funzione di probabilità per l'instaurazione del breakdown dipendente dall'intensità del campo elettrico. Tramite l'elevata intensità del campo applicato viene generata corrente, essa scorre e produce una protuberanza ossida la cui forma è irrilevante, è di importanza esclusivamente il fatto che essa abbia una qualche estensione esterna al piano dello strato d'ossido. Si ponga ora attenzione al fatto che: al crescere della protuberanza, il campo elettrico diminuisce d'intensità. Questo fenomeno avrà l'effetto di diminuire il tasso di generazione di corrente, pertanto diventa necessario assegnare una seconda probabilità relativa al processo di arresto del flusso di corrente.

Le due funzioni di probabilità così assegnate sono gli unici elementi basilari del CBM. La loro formulazione matematica contiene numeri non deducibili dai principi primi, ma, per una simulazione di crescita mediante implementazione Monte-Carlo tutto ciò che è richiesto può essere calcolato in linea di principio.

La corrente che scorre lungo il circuito sperimentale è costituita dalla somma di tutte le correnti locali "esplose" lungo la superficie di reazione del materiale semiconduttore. Tuttavia è necessario considerare che per la maggior parte del tempo, a ogni pixel (x,y) dell'interfaccia di reazione la corrente non scorre: infatti la dissoluzione dell'ossido è il processo con la costante di tempo maggiore, pertanto esso domina la cinetica delle reazioni.

Il punto fondamentale del modello consiste nell'ipotesi che i "bursts" di corrente si correlino automaticamente nello spazio e nel tempo: considerando pori oscillanti in modo più o meno smorzato (come nel paragrafo 2.3), si richiede che avvenga una qualche interazione nel tempo in termini di un approccio generalizzato di "bursts" di corrente.

Le interazioni nel tempo tra "scoppi" di corrente avvengono esattamente rimpiazzando un strato passivo d'ossido con un altro che renda ancora più difficile il formarsi di un flusso di corrente locale, ad esempio in un'area dell'interfaccia silicio-elettrolita completamente passivata.

Bisogna tenere presente del fatto che su un'area in cui uno scoppio di corrente sia finito da un certo tempo  $\Delta t$  e l'ossido formato si stia dissolvendo o comunque sia molto sottile, un nuovo scoppio di corrente potrebbe comunque non avvenire per diverse ragioni quali la vicinanza di aree che estraggono tutta la corrente disponibile o la mancanza di lacune attorno a quella precisa locazione. Quando l'ossido è completamente dissolto, il silicio può cominciare a passivarsi mediante idrogeno. Quanto tempo richieda e quanto bene funga da isolante lo strato passivato dipende da molti parametri quali, ad esempio, la cristallografia o il pH della soluzione. Di conseguenza nel modello CBM per un certo elemento superficiale all'interfaccia di reazione localizzata alla posizione (x,y,z) e al tempo t, la probabilità di un evento di break-down dipende da

molti parametri.

Si illustrano due possibili condizioni sperimentali :

- prevale la dissoluzione diretta e la corrente è relativamente grande. A un elemento dell'interfaccia di reazione è generato un micro-poro nanometrico, che viene subito richiuso da una protuberanza d'ossido. Alla base di questo tipo di formazione risiede il concetto di correlazione nel tempo, intendendo che vicino a dove si è appena fermato un flusso improvviso di corrente, è meno probabile che se ne formi un altro dopo poco tempo. Ciò non è più vero se in media aumenta il numero di "bursts" di corrente da mantenere nel tempo, questo è il caso in cui la corrente mantenuta costante è vicina al picco  $J_{PSL}$  ("Porous Silicon Layer") visualizzato nella caratteristica I-V dell'interfaccia di reazione (figura (5)). Siccome non c'è abbastanza tempo per attendere che l'ossido si dissolva, lo scoppio avviene altrove e i nano-pori così generati cresceranno nel silicio su un cammino casuale, formando una struttura a spugna. In questo modo si spiega per la formazione dei micro-pori il valore di  $J_{PSL}$  della caratteristica I-V: esso rappresenta il massimo valore di corrente osservabile se la superficie è continuamente e frequentemente soggetta a "bursts" di corrente;

- prevale la dissoluzione diretta e la corrente è relativamente piccola. Ora i "bursts" di corrente sono correlati, perciò è più probabile che uno scoppio avvenga vicino a dove ne sia appena avvenuto uno.

Sulla base di queste considerazioni l'andamento della probabilità di formazione durante la crescita dei macro-pori è sintetizzabile nei seguenti step:

- all'inizio la probabilità è bassa, essendo la punta del poro ancora ricoperta d'ossido;
- poi cresce perché l'ossido è diminuito o è scomparso;
- poi diminuisce di nuovo perché la superficie all'interfaccia incomincia a passivarsi mediante idrogeno;
- infine, siccome prevale la correlazione, i pori incominciano a "raggrupparsi", andando così a costituire un macro-poro.

Molto altro si può dire sul modello CBM e ciò verrà discusso nel prossimo paragrafo, tuttavia ci si sofferma ora sui suoi limiti. In particolare si informa del fatto che una versione pienamente quantitativa del modello è stata implementata solo per piccole concentrazioni di acido fluoridrico, ovvero per densità di corrente piuttosto piccole. Esistono infatti diversi effetti ad alte densità di corrente che non sono facilmente trattabili con questo modello.

Infine è opportuno menzionare che esistono alcuni modelli alternativi al CBM che hanno avuto successo nel trattare sia le reazioni di ossidazione anodica del silicio in soluzioni contenente acido fluoridrico e solvente organico, che la formazione dei pori cristallografici nel fosforo di indio o nell'arseniuro di gallio.

Prima di proseguire con la trattazione dell'articolo di riferimento, nel prossimo paragrafo si cerca di delineare e approfondire il "Current Burst Model", dal momento che proprio quest'ultimo occupa una posizione di rilievo tra i modelli di spiegazione della forma e della crescita dei pori negli esperimenti di "etching" elettrochimico.



### 3.5 Caratteristiche generali del “Current Burst Model”

#### 3.5.1. L'importanza del “Current Burst Model”

L'etching elettrochimico dei semiconduttori, in particolare l'ossidazione anodica del silicio, ha portato a un aumento nelle osservazioni relative alle caratteristiche di crescita dei pori. Da un punto di vista sperimentale i pori sono “caratterizzati” da oscillazioni la cui forma è varia e può cambiare nel tempo. Queste oscillazioni nel tempo sono osservabili mediante voltmetri e amperometri opportunamente disposti nel circuito sperimentale. Esso registra la caratteristica I-V della cella elettrolitica contenente il materiale d'incisione. Gli andamenti oscillatori si dividono in due tipologie:

- Oscillazioni del voltaggio in condizioni di corrente costante (galvanostatiche);
- Oscillazioni della corrente in condizioni di potenziale costante (potenziostatiche).

In queste categorie rientrano anche le oscillazioni smorzate della corrente e quelle generalmente nascoste dal rumore sperimentale. Le oscillazioni di corrente nello spazio, che portano alla formazione delle buche o dei pori, sono quelle che rivestono maggior importanza dal punto di vista scientifico, a causa della grande varietà dei pori ottenibili e della possibilità di impiego nelle applicazioni pratiche[19].

Gli andamenti oscillatori della corrente o del potenziale rivestono una grande importanza nell'ambito dello studio dei semiconduttori porosi e un qualsiasi modello deve necessariamente cercare di spiegare questi fenomeni che compaiono durante l'etching elettrochimico, che esso avvenga in condizioni di “Electropolishing”(ovvero senza formazione di pori) o in quelle di “Pore Formation Region”(figura (5)). Molti tentativi sono stati compiuti a tal proposito, ma diversi punti rimangono ancora inspiegati e in generale persiste una mancanza di potere predittivo. Il “Current Burst Model” (CBM) si inserisce in questo contesto perché è un modello in grado di trattare teoricamente tutte le oscillazioni; esso adotta un approccio radicalmente differente rispetto agli altri modelli e offre una visione unificata di tutti i quei processi che avvengono all'elettrodo del semiconduttore. Una caratteristica particolarmente interessante del CBM consiste nel fatto che esso fornisce una spiegazione capace di includere anche quelle fornite dagli altri modelli[19].

L'ipotesi di base del CBM è che i processi alla scala nanometrica siano simili per tutti i semiconduttori, mentre il comportamento macroscopico dell'elettrodo è determinato dalle interazioni nello spazio e nel tempo di questi eventi “nanometrici”[38]. I trasferimenti di carica vengono visti come eventi distribuiti nel semiconduttore in modo profondamente disomogeneo sia nel tempo che nello spazio, pertanto le manifestazioni macroscopiche all'elettrodo (in particolare la corrente misurata dall'amperometro) consistono di medie effettuate sui valori di tutti questi eventi [19].

Il modello prevede che per la spiegazione dei processi di formazione siano necessari :

- Un meccanismo di oscillazione di corrente locale detto “Current Burst”;

- Un meccanismo di sincronizzazione tra diversi “Corrent Bursts”: necessario per la realizzazione di oscillazioni macroscopiche all’anodo e dovuto a una sovrapposizione dell’ossido di due “bursts” vicini che influenza i rispettivi tempi di arresto;
- Un meccanismo di desincronizzazione tra diversi “corrent bursts” altrimenti le oscillazioni sarebbero molto intense oppure non accadrebbero per nulla. Esso segue dall’assunzione che vi sia minor probabilità di nucleazione in un intorno del burst. In altri termini, ipotizzando che la crescita della densità di corrente locale causi una crescita della caduta ohmica e diffusiva, ne risulta un abbassamento del campo elettrico sulla barriera d’ossido attorno al burst, pertanto si verifica una diminuzione della probabilità di nucleazione.

La ripetizione di questi step nel tempo avrà quindi come risultato un andamento oscillatorio della corrente del tipo on/off[4].

### 3.5.2. In che cosa consiste un “burst”?

Un “burst” è una successione temporale di quattro processi che avviene su un elemento dell’interfaccia di reazione, questi processi sono: la dissoluzione diretta, l’ossidazione dello strato di semiconduttore, la dissoluzione dell’ossido e la passivazione superficiale.

La dissoluzione diretta presenta una maggior valenza, ha una forte preferenza di nucleazione lungo i piani  $\{100\}$  e  $\{111\}$ B, con una frequenza maggiore ad alte intensità di campo elettrico (breakdown a valanga); essa inoltre dipende dalla passivazione cinetica e, nel caso in cui risulti il processo dominante, genera pori detti “dendritici”(“breakthrough”, frattali, tetraedrici, ottaedrici)[4].

La dissoluzione mediata dall’ossido invece ha carattere piuttosto isotropico, è fortemente guidata dal potenziale all’interfaccia ed è più frequente ad alti potenziali applicati o in casi in cui si dispone di un consistente surplus di lacune. Se è il meccanismo dominante essa conduce alla formazione di macro-pori con una direzionalità meno pronunciata rispetto a quelli caratteristici della dissoluzione diretta[4].

Il carattere stocastico della formazione di un corrent burst comporta che anche laddove uno strato d’ossido sia dissolto un nuovo corrent burst possa non formarsi, in questo caso avrà inizio la passivazione della superficie (detta anche “aging”). Questo meccanismo ha una probabilità maggiore per una minore nucleazione, il che comporta che ci sia un certo grado di accoppiamento tra “bursts” temporalmente separati; questo accoppiamento può manifestarsi nella formazione di ammassi (“clusters”) di “bursts”, che possono essere ritenuti degli stati precedenti alla formazione del vero e proprio poro. Ritornando alla passivazione è opportuno menzionare che essa procede più rapidamente in certe direzioni cristallografiche, infatti in ordine di efficienza di passivazione(cioè di stabilità crescente rispetto alla dissoluzione) si riscontrano nei semiconduttori i piani delle famiglie :  $\{111\}$ A,  $\{111\}$ B e  $\{110\}$  [4].

Il poro quindi è un risultato finale derivante da un certo grado d’interazione tra “bursts” di corrente nello spazio e nel tempo, mentre la forma e la velocità di formazione del poro dipendono dal tipo di processo di dissoluzione che domina i “bursts”: la dissoluzione diretta o l’ossido. I macro-pori di una certa tipologia si

formano se i due meccanismi presentano un determinato bilanciamento entro certi limiti che dipendono dalle condizioni del sistema, nel caso in cui si perda questo bilanciamento è possibile che il sistema raggiunga un punto critico tale che la morfologia dei pori cambi improvvisamente, ovvero che si manifesti una transizione di crescita dei pori[4].

### 3.5.3. *Potenzialità e limiti del CBM*

Il CBM riesce a spiegare in modo almeno semi-quantitativo tutti i pori finora osservati, alcuni dei suoi risultati teorici sono stati verificati sperimentalmente, inoltre esso riesce a "comprendere" gli altri modelli di formazione all'interno della sua spiegazione[4].

Il CBM introduce una costante di tempo caratteristica del sistema, un concetto che estraneo agli altri modelli. Essa dipende dai tempi che caratterizzano le reazioni all'interfaccia semiconduttore-elettrolita, ma è legata anche alle lunghezze che contraddistinguono le dimensioni delle regioni di burst sincronizzati (e pertanto correlati nel tempo). Le dimensioni di queste regioni sono decisive per lo sviluppo dei pori. Le fluttuazioni casuali di queste dimensioni sono decisive nell'evoluzione della morfologia dei pori perché introducono un fattore caotico ( si pensi ad esempio alle ramificazioni). In questo ambito il modello predice che possano avvenire degli "effetti di risonanza" se si applicano al sistema dei segnali con una "opportuna" frequenza: è stato infatti osservato che questi effetti si manifestano riuscendo a cambiare l'evoluzione morfologica del sistema da strutture caotiche a strutture altamente ordinate [19].

Il sistema tuttavia è influenzato anche da costanti di tempo dette "esterne". Queste dipendono da diverse grandezze quali: lo spessore della regione di carica spaziale all'interfaccia di reazione, le distanze tra i siti di nucleazione predefinite con tecniche litografiche e in particolare la lunghezza di diffusione dei portatori di carica all'interno del semiconduttore. Tutte queste sono dette "lunghezze di scala" e caratterizzano il sistema. Secondo il modello la regolarità dei pori è tanto più ottenibile quanto più le grandezze di scala, che caratterizzano il sistema, sono tra loro simili in valore [19].

In base a quest'ultima considerazione, si ritiene che i limiti degli altri modelli siano dovuti principalmente al fatto che essi non tengono conto di tutte le grandezze di scala caratteristiche del sistema. Considerando solo alcune lunghezze particolari, essi risulteranno applicabili solo in spazi di parametri in cui quelle considerate sono dominanti o se accidentalmente quelle non considerate si accordano con quelle considerate [39].

Anche se il CBM si dimostra molto efficace, non è tuttavia sprovvisto di limiti. Esso non riesce a spiegare quantitativamente tutte le oscillazioni : solo quelle abbastanza "lente". Inoltre non si è ancora dimostrato in grado di trattare da un punto di vista quantitativo la morfologia con le sue numerose varietà geometriche sperimentalmente riscontrate. Ciononostante esso si rivela un ottimo strumento per una loro trattazione almeno qualitativa.

### 3.6 *Pori in profondità*

Come già detto in precedenza il CBM è da considerarsi come un modello che supporta la componente stocastica della dinamica di formazione. Questa componente è inteso come un elemento fondamentale nella comprensione della crescita dei pori da un punto di vista generale, in particolare di molte delle caratteristiche

di auto-organizzazione discusse in precedenza; tuttavia il modello non è sufficiente a spiegare tutti gli effetti osservati durante l'etching.

Tuttavia, non appena si tenta di sviluppare pori molto profondi e/o in modo abbastanza rapido, si incontrano fenomeni non facilmente spiegabili con il solo CBM, come le transizioni di crescita o l'arresto totale dei processi di formazione dei pori ad una certa profondità. Pertanto diventa necessario approfondire il problema delle variazioni temporali di alcune quantità, ad esempio: il potenziale alle punte dei pori in profondità nel substrato, la concentrazione locale delle varie specie chimiche e la presenza di lacune nel semiconduttore.

Anche se il potenziale decade solitamente con legge lineare, questo non sembra verificarsi in casi particolari, come, ad esempio, la crescita molto rapida dei macro-pori nel silicio drogato n, immerso in soluzione acquosa, illuminato posteriormente ("back side illumination") e preparato litograficamente (in breve: n-Si-macro(bsi, aqu, litho)) [20]. Una crescita relativamente rapida richiede alte densità di corrente e quindi alte concentrazioni di acido fluoridrico, ma alcuni esperimenti in queste condizioni hanno verificato che più alta è la velocità di crescita iniziale, tanto minore sarà il livello di profondità raggiungibile. Le cause di questo comportamento sono ritenute essere la caduta ohmica nominale interna a un poro, o la diminuzione nella concentrazione di acido fluoridrico, che scorre al suo interno.

Benché si possa rimediare fino ad un certo punto a questi problemi, il solo aumento del potenziale o della concentrazione di acido fluoridrico nel tempo indotti dal circuito esterno non sembrano funzionare, mentre risultano efficaci misure quali l'abbassamento della temperatura o l'aumento della viscosità. Quest'ultime paiono contro-intuitive perché vanno a diminuire la capacità di diffusione delle particelle, tuttavia ciò viene spiegato considerando che, una volta che il trasporto delle molecole fuori e dentro i pori diventa più difficile, aumenta la probabilità di crescita dei pori stessi; ciò si riscontra, ad esempio, nelle formazioni pronunciate di micro-pori in profondità, nelle quali i reagenti durante la crescita devono diffondere sopra e sotto pori stretti e lunghi. La motivazione risiede nel fatto che è necessario mantenere un equilibrio tra la crescita dei pori in verticale (alle punte) e quella in orizzontale (alle pareti): in particolare la seconda dovrà mantenere un tasso di formazione molto minore della prima.

Considerando il flusso di corrente di particelle dentro e fuori i pori si può avere un'idea del processo. Innanzitutto, la densità di corrente elettrica degli ioni provenienti dalla soluzione elettrolitica deve essere la stessa ad ogni sezione del poro, esso inoltre deve essere così lungo che nessuna corrente di fuga laterale possa scorrere attraverso le sue pareti. I gradienti di concentrazione e i campi elettrici, correlati dall'equazione di Nerst, guideranno le reazioni che necessitano dell'apporto di correnti neutre o cariche; ad esempio le pareti del poro, per essere passivate mediante idrogeno richiederanno un certo trasporto di materia. Il calcolo del bilancio di tutte le correnti, è oltre le attuali capacità di calcolo, almeno al tempo di pubblicazione dell'articolo [10]. Da un punto di vista qualitativo, tuttavia, si ritiene che una piccola diminuzione del potenziale applicato possa sia aiutare le punte a sfruttare le lacune disponibili per la dissoluzione del silicio, che causare una piccola perdita di densità di corrente alle pareti; un aumento del voltaggio, d'altra parte, produrrà un lieve aumento della densità di corrente alle pareti e quindi una diminuzione alle punte.

Per farsi un'idea di quanto sia complesso il ruolo della parte chimica durante la crescita dei pori, è

opportuno citare i seguenti fatti sperimentali. L'aggiunta di una piccola quantità di acido acetico alla soluzione elettrolitica acquosa (con acido fluoridrico al 5%) nuoce alla regolarità della crescita dei pori "standard" (pori del tipo: "n-Si-macro (bsi, aqu, litho)"). Invece l'aumento di concentrazione dell'acido fluoridrico al (10-15) % la rende più rapida e più penetrante in profondità; inoltre si rivela di considerevole aiuto alla crescita dei pori l'aumento della viscosità della soluzione elettrolitica.

Dopo aver discusso di molti aspetti relativi alla formazione e alle caratteristiche dei pori, nel seguente capitolo si passa a una sintetica esposizione di un'efficace modalità d'indagine, alla quale si è già fatto più volte riferimento: la "Fast Fourier Transform Impedance Spectroscopy"(FFT IS).

## 4) La spettroscopia di impedenza elettrochimica

Come già sottolineato nei capitoli precedenti, per poter avanzare nello studio della formazione dei pori sono necessarie misure che analizzino l'interfaccia di reazione nel corso di un esperimento di "etching" elettrochimico. A tal proposito nel quarto capitolo si mostra la tecnica messa a punto per realizzare tale obiettivo, si introducono le caratteristiche generali, inoltre si illustrano i risultati selezionati dall'etching elettrochimico di pori nel silicio e di pori cristallografici e/o linee di corrente sia nel fosforo di indio che nell'arseniuro di gallio.

### 4.1. La tecnica in generale

Non è molto semplice osservare ciò che accade in fondo a pori lunghi ed eventualmente curvilinei nelle vicinanze dell'interfaccia silicio-elettrolita. L'unico metodo capace di mostrare qualcosa di significativo è la doppia modalità d'indagine caratteristica della spettroscopia di impedenza detta "FFT" ("Fast Fourier Transform") [21].

Benché sia una tecnica definita nell'elettrochimica e documentata in diversi libri di testo nonché in molti articoli, in precedenza nessuna misura di impedenza è stata tentata durante l'incisione dei pori, infatti la realizzazione di misure significative è resa difficile da una serie di problemi. In questo paragrafo si discute l'applicazione di questa tecnica a macro-pori in semiconduttori con drogaggio di tipo n e illuminazione posteriore (in breve "n-macro(aqu, bsi)").

Utilizzarla per effettuare misure durante la crescita dei pori è semplice in principio ma complicato in pratica, in quanto:

- 1) la misura ottenuta proviene da ciò che accade in circa qualche milione di pori: se l'incisione non è abbastanza uniforme, la risposta ottenuta consisterà di una qualche media non ben definita di eventi microscopici che avvengono in milioni di punte con strutture molto differenti tra loro, alle quali si aggiungono le interazioni con le pareti e/o con gli anelli di guarnizione (detti "O-ring") della cella elettrochimica;
- 2) le misure selezionate al variare della frequenza richiedono troppo tempo confrontato con il tempo di variazione dei parametri, perciò è necessario inviare in input un segnale con diverse frequenze e scomporre ciò che si riceve in output mediante una trasformata di Fourier rapida (detta: "FFT"). Il segnale avendo molte frequenze è in genere ampio, quindi la ricezione di risposte individuali in uscita richiede ampiezze individuali molto piccole in entrata e ciò comporta un problema di basso rapporto segnale-rumore;
- 3) La spettroscopia di impedenza classica (detta: "IV-IS") modula il voltaggio/corrente in entrata e monitora la corrente/voltaggio in uscita: essa ottiene una misura dell'impedenza sperimentale  $Z_{exp}$  come  $dV/dI$ . Pertanto è necessario disporre di un modello quantitativo che costruendo i cosiddetti circuiti teorici equivalenti, confronti l'impedenza teorica con quella sperimentale; questa procedura fa sorgere alcuni problemi teorici quali: l'unicità e/o la stabilità del circuito equivalente concepito per descrivere il fenomeno [22,23].

Un progresso notevole nella spettroscopia di impedenza proviene dalla modulazione dell'intensità  $P$  del fronte d'illuminazione posteriore registrando in uscita la risposta in corrente. Questa tecnica ottiene una 'pseudo' (o foto) impedenza  $Z_{bsi} = dP/dI$ , dedotta teoricamente in gran dettaglio per macro-pori nel silicio drogato  $n$  ottenuti con illuminazione posteriore. Questa modalità spettroscopica è chiamata: "bsi-IS".

La combinazione delle due modalità "IV-IS" e "BSI-IS" costituisce la cosiddetta "FFT-IS dual-mode" ("Fast Fourier Transform Dual-Mode"). Essa è impiegabile, ad esempio, per analizzare i macro-pori nel silicio drogato  $n$  soggetto a illuminazione posteriore e immerso in soluzione acquosa. La costruzione di un hardware e un software altamente specializzati fanno presto intendere il motivo per cui il gruppo di ricerca di Kiel [10] ha impiegato alcuni anni per riuscire a implementare un sistema che fornisca misure significative. Di seguito si spiega a grandi linee il suo funzionamento.

Durante un esperimento di etching elettrochimico che può anche durare diverse ore, inizialmente si prende una misura "IV-IS" in un secondo, poi si attende un certo tempo "di riposo" per il sistema, si prende infine una "bsi-Is" (di cui sopra) per un altro secondo e dopo un nuovo secondo si ripete il processo. Ogni due secondi emerge uno spettro di dati che viene registrato e confrontato con i dati teorici: in questo modo si estraggono circa una decina di parametri necessari per lo sviluppo dei modelli quantitativi. Infatti, per sviluppare un modello quantitativo a partire dai dati della spettroscopia "bsi-IS", è necessario tener conto di diversi parametri quali: lo spessore del campione  $d_w$ , la lunghezza dei pori  $l_{pore}$ , l'intensità dell'illuminazione posteriore  $P_{bsi}$ .

Le lacune prodotte per illuminazione, trascurando l'effetto di penetrazione finita dell'illuminazione e la ricombinazione delle lacune al lato posteriore, durante il tragitto attraverso il semiconduttore possono "scompare" tramite diversi meccanismi. Di questi si riportano in particolare:

- i) la ricombinazione delle lacune nel bulk del wafer caratterizzata da una lunghezza di diffusione  $L$ ;
- ii) la conversione delle lacune in corrente ionica in alcuni punti precedenti alle punte dei pori, questo processo contribuisce alla dissoluzione del silicio;
- iii) il contributo delle pareti come vie di fuga laterali responsabili della riduzione della corrente alle punte.

Di questi meccanismi, il secondo e il terzo si traducono in condizioni al contorno durante l'analisi del piano definito da tutte le punte. Queste condizioni terranno conto sia della velocità di ricombinazione alle punte ( $S_{bp}$ ), che di quella relativa alle pareti dei pori ( $S_{bt}$ ).

Una normale crescita di pori richiede che sia soddisfatta la condizione:  $\Delta S = S_{bp} - S_{pt} > 0$ . Per avere un'idea dell'espressione dell'impedenza di un circuito teorico da confrontare coi dati delle misure prese in modalità "bsi-Is", si faccia riferimento alla seguente equazione [10]:

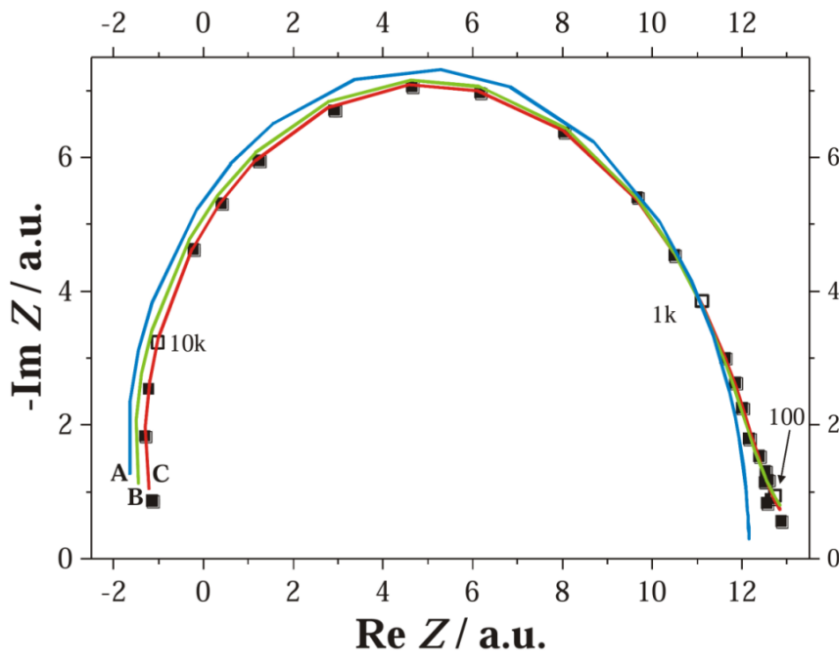
$$Z_{complete}(\omega, d_B, L, \Delta S_P) = A_1 \left[ Z_{bsi-1} + \frac{A_0}{\frac{1}{Z_{bsi-1} + A_2 \sqrt{i\omega}}} \right] \left[ \frac{\frac{1}{\sqrt{\frac{1}{L^2} + \frac{1}{D}}}}{\frac{1}{\sqrt{\frac{1}{L^2} + \frac{i\omega}{D}}} + \Delta \frac{D}{S_p}} \right] \quad (5)$$

$$Z_{bsi-1}(\omega, d_B, L) = \frac{dj_{sem}(\omega, d_B, L)}{dP(\omega)} \alpha \frac{1}{\cosh(l_{pore} \sqrt{\frac{1}{L^2} + \frac{i\omega}{D}})} \quad (6);$$

$D =$  coefficiente di diffusione delle lacune;  
 $L =$  lunghezza di diffusione

Essa appare piuttosto complessa in quanto tiene conto di diversi processi che avvengono all'interfaccia di reazione. Nell'equazione (5) bisogna distinguere tre contributi principali: la prima e la seconda parentesi quadre, e la quantità definita in (6); quest'ultima è la soluzione completa del classico "Modello di Lehmann" [21] in cui un certo numero di lacune generate per illuminazione posteriore (bsi), diffonde nel campione con una costante di diffusione  $D$  e può ricombinarsi nel bulk del Silicio o convertirsi in corrente alle punte dei pori. Il processo è descritto matematicamente assegnando una velocità di ricombinazione all'interfaccia di valore infinito: questo valore ha senso nel modello SCR dal momento che tutte le lacune che raggiungono l'interfaccia immaginaria terminano alle punte e spariscono.

Tuttavia, come mostrato dagli autori nei cosiddetti "plot di Nyquist" in figura 8, i dati del modello non fittano perfettamente con quelli sperimentali provenienti dalla modalità bsi-IS, pertanto gli autori dell'articolo di riferimento [10] ritengono che il modello SCR risulti incompleto e debba essere ampliato. Il problema principale consiste nel fatto che è necessario considerare il fatto che le punte sono ricoperte d'ossido, pertanto non si verifica alcuna reazione per la maggior parte del tempo.



**Figura 8:** Materials 2010, "Material Semiconductors", Föll, Leisner, Cojocar, Carstensen, pg. 3042, fig 19.



Interpolazione dei dati teorici con quelli dalla misure *in situ* dei dati bsi-IS (i quadrati neri). L'equazione (6) da sola fornisce la curva A(in blu). L'equazione (5) senza il primo termine fornisce la curva B(in verde), l'impedenza completa in equazione (5) restituisce la curva C (in rosso), I numeri indicano in Hz alcune delle 27 frequenze usate, comprese nel range (10 Hz - 40 kHz).

Ad uno stadio di approfondimento maggiore, si ipotizza che le lacune non arrivino tutte in punta, ma che in parte si ricombinino alle pareti: ciò comporta una sostituzione dell'espressione della velocità di ricombinazione all'interfaccia con un'altra espressione di tipo periodico tale che essa differisca di una quantità  $\Delta S$  dal valore della velocità di ricombinazione, nel livello a metà strada tra l'interfaccia di reazione e il lato d'illuminazione posteriore. La soluzione di questo problema di diffusione coincide con il prodotto di  $Z_{bsi-1}$  per la seconda parentesi in equazione (5). In questo caso il confronto coi dati migliora sensibilmente ma non è ancora perfetto.

L'ulteriore passo da fare per ottenere un match migliore tra modello e dati sperimentali consiste nell'ipotizzare che non tutte le lacune arrivate in punta siano subito consumate nelle reazioni, ma che debbano aspettare un certo tempo. Di conseguenza le parti ossidate in punta devono attendere che l'ossido si riduca per poter sfruttare le lacune a disposizione. A questo punto è necessario ipotizzare che le punte dei pori per la maggior parte del tempo siano effettivamente ricoperte d'ossido: questo tempo di attesa si ricava aggiungendo nel modello circuitale un elemento detto "impedenza di Warburg". Di conseguenza emergono altri dati rilevanti quali :

- $A_1$ , una costante che misura l'area complessiva d'incisione definita dall'inviluppo dei pori.
- $A_0$  che, combinata con  $A_2$ , quantifica la frazione della corrente d'incisione che subisce una diffusione aggiuntiva attorno alle punte.

Quindi i dati relativi alla modalità "FFT bsi-IS" forniscono informazioni *in situ* delle grandezze :  $d_{pore}$ ,  $L$ ,  $A_1$  ( la quale riflette il grado d'incisione),  $A_0$ ,  $A_2$  e  $D/\Delta S$ .

Una volta ricavato  $L$  che è un parametro costante, si determina la lunghezza del poro  $L_{pore}(t)$  in funzione del tempo e si convertono tutte le altre quantità da funzioni del tempo a funzioni della lunghezza del poro.

Nel caso di dati IV-IS si può solo scegliere di trovare il miglior circuito che interpoli i dati sperimentali mediante opportune combinazioni di resistenze, capacitance, impedenze di Warburgh. In modo più astratto ma equivalente, si può decidere di trovare la soluzione delle equazioni che descrivano modelli a molte costanti di tempo, come richiesto dal tipo di problema in esame. L'equazione che permette di ottenere una buona interpolazione con le misure IV-IS è la seguente [10]:

$$Z_U(\omega) = R_S + \frac{1}{\left(\frac{i\omega\tau_{slow}}{(R_p + \Delta R_p)(1 + i\omega\tau_{slow})} + \frac{1}{R_p(1 + i\omega\tau_{slow})}\right) + i\omega C_p} \quad (7)$$

$R_S$  descrive le cadute ohmiche in serie,  $C_p$  la capacità dell'interfaccia,  $R_p$  invece fornisce il contributo della resistenza chimica di trasferimento del processo di dissoluzione. Quest'ultimo si divide in due costanti di tempo:  $\tau_{SLOW}$  per il processo lento e  $R_p C_p$  per quello veloce.  $\Delta R_p$  descrive l'incremento di resistenza di trasferimento al crescere della frequenza. Questo approccio di tipo circuitale si è rivelato molto utile ad

esempio, in esperimenti realizzati per chiarire la formazione dei pori nel fosforo di indio [22,24].

I processi di formazione in questione appartengono alla tipologia di dissoluzione guidata da un flusso di corrente. In questo caso essa si divide in :

- dissoluzione diretta del silicio ( con valenza  $n = 2$ ) assunto come: il processo “veloce”;
- ossidazione del silicio e dissoluzione dell'ossido (valenza  $n=4$ ), assunto come: il processo “lento”.

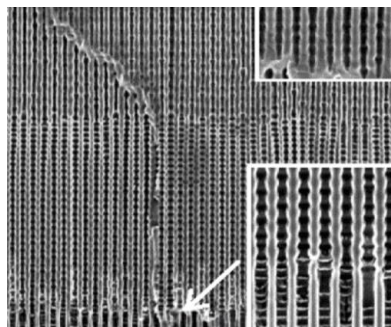
É quindi possibile derivare l'equazione per la valenza complessiva :

$$n = \frac{4}{2 - \frac{\Delta R_p}{R_p + \Delta R_p}} \quad (8)$$

Per mezzo della valutazione dei dati *in situ* FFT VI-IS, che ricavano le quantità  $R_s$ ,  $R_p$ ,  $C_p$ ,  $\tau_{slow}$  e  $\Delta R_p$  in funzione del tempo, e mediante l'equazione (8) è possibile valutare la valenza  $n$  delle reazioni all'interfaccia. In sostanza grazie a tutti questi risultati sperimentali si è mostrato che la tecnica FFT IS *in situ* permette di tracciare 12 parametri che almeno per quanto riguarda il silicio, più o meno direttamente codificano: la morfologia di crescita dei pori; i processi che avvengono all'interfaccia di reazione; le diverse proprietà elettriche come le resistenze in serie e le capacità all'interfaccia silicio-elettrolita. Pertanto si può concludere che: oltre a controllare meglio la crescita dei pori, questo metodo fornisce un grande contributo allo sviluppo di un qualsiasi modello che intenda interpretarla.

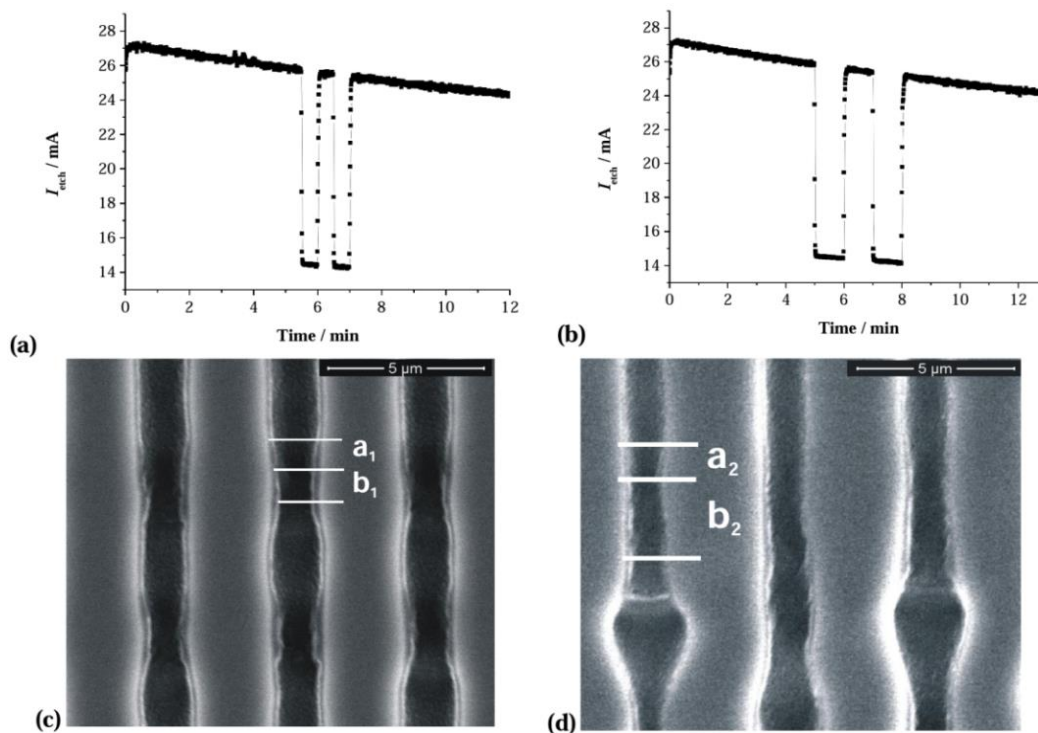
#### 4.2. Risultati selezionati dall'Incisione Elettrolitica dei Pori di Silicio

Benché esistano ancora poche indagini ad aver usato la tecnica “FFT-IS dual-mode”, esse comunque risultano di una certa importanza. Innanzitutto i pori n-Si-macro (bsi, litho) formati in condizioni “standard” crescono piuttosto regolarmente ( pori incisi in soluzione acquosa con acido fluoridrico al 5%). La regolarità è ben visibile dal fatto che i parametri estratti variano regolarmente nel tempo, oppure rimangono abbastanza costanti. Nel caso di utilizzo di un elettrolita viscoso e/o di un acido acetico con un elettrolita che permette una crescita veloce e più profonda, il comportamento del sistema diventa molto più irregolare. Successivamente si restringe il campo d'indagine a un esperimento d'incisione di pori detti “veloci” del tipo n-Si-macro (bsi, resistività di  $5 \Omega\text{cm}$ , litho, in soluzione acquosa al 15 wt% + 0,42 g/l di carbossimetilcellulosa). I pori si sono formati in condizioni simili a quelle illustrate in figura 9, tuttavia in questo esperimento la corrente è stata modulata per soli due periodi, come mostrato nei grafici della corrente d'incisione in funzione del tempo riportati in figura 10.



**Figura 9** : *Materials 2010, “Material Semiconductors”, Föll, Leisner, Cojocar, Carstensen, pagina 3029 figura 13.* Cambiamento della crescita di pori n-Si-macro(aqu+HAc(acido acetico), litho, bsi), cominciata a

una profondità di circa  $40\ \mu\text{m}$ , con modulazione di corrente al 50%.



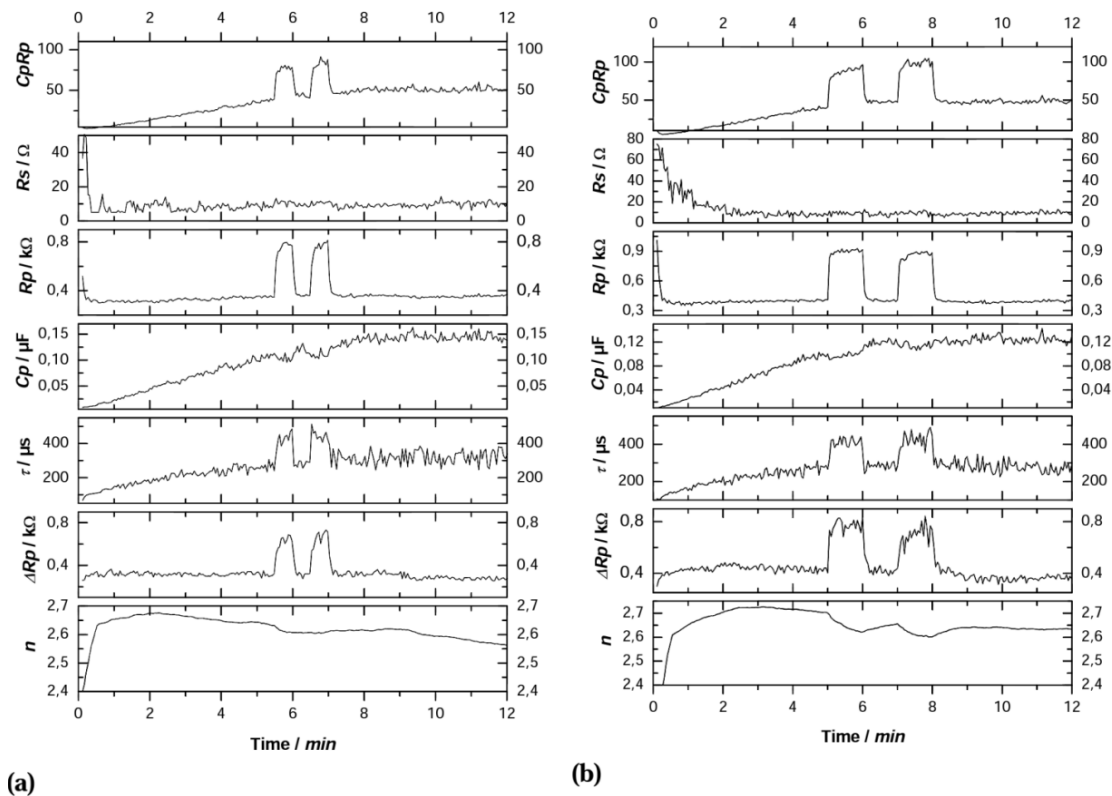
**Figura 10** : *Materials 2010, "Material Semiconductors", Föll, Leisner, Cojocaru, Carstensen, pagina 3044, figura 20((a),(b),(c),(d))*; Sezioni trasversali mediante SEM di macro-pori n-Si-(bsi, resistività di  $5\ \Omega\text{cm}$ , litho, aq. 15 wt % HF + 0.42 g/L di Carbossimetilcellulosa (CMC) illustrate in c) e d). Dopo 5 minuti la corrente è stata modulata due volte con periodi di 1 e 2 minuti rispettivamente mostrati in a) e b). Le linee bianche in figura (c) e (d) delimitano rispettivamente i bordi delle regioni formatesi durante i periodi a) e b).

La figura 11 illustra gli andamenti delle grandezze estratte dalle misure di impedenza in funzione del tempo, da esse si possono trarre le seguenti informazioni:

1. La resistenza  $R_s$  e la capacità  $C_p$  non variano significativamente al variare della densità di corrente;
2. Variazioni significative si hanno per le costanti di tempo  $C_p R_p$  e  $\tau$ , nonché per le resistenze di trasferimento  $R_p$  e  $\Delta R_p$ . Di queste le prime due presentano una dipendenza significativa dalla lunghezza del poro a differenza delle seconde, che risultano abbastanza indipendenti.
3. La resistenza di serie  $R_p$  dovrebbe scalare inversamente proporzionale all'intera area delle punte (l'effettiva area d'incisione, per pori del tipo n-Si-macro(bsi), che in condizioni normali è proporzionale alla densità di corrente. Il fatto che  $R_p$  aumenti di un fattore due durante i due periodi di modulazione delle corrente è in accordo con la riduzione dell'area d'incisione di un fattore due;
4. Per entrambi gli esperimenti lo stato di crescita stazionario è stato raggiunto dopo circa mezzo minuto ed è stata riscontrata una diminuzione abbastanza lineare del diametro dei pori.

Gli autori, tralasciando ulteriori dettagli e basandosi sulla serie di dati ottenuti da questo esperimento, ribadiscono ancora una volta che la spettroscopia FFT IS *in situ* permette una visione più profonda dei processi d'incisione elettrolitica. Tuttavia si ritiene che un reale progresso sarà realizzato solo quando vi

saranno modelli che riusciranno a spiegare tutte queste caratteristiche osservate sperimentalmente.



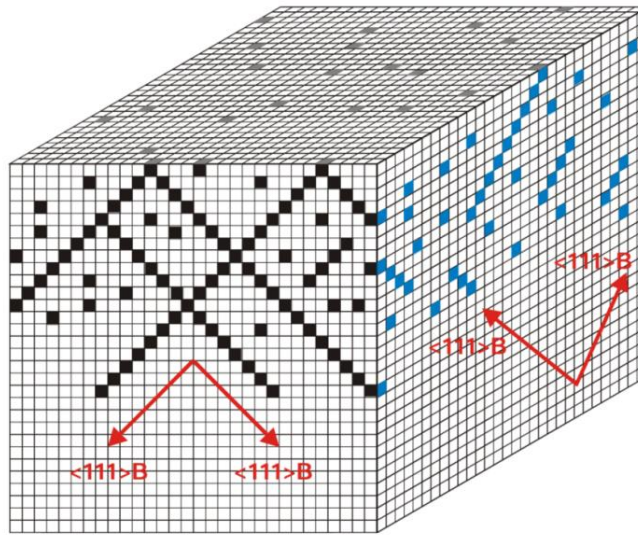
**Figura 11** : *Materials 2010, “Material Semiconductors”, Föll, Leisner, Cojocaru, Carstensen, pagina 3044, figura 21*; Parametri ottenuti dai dati d’impedenza per i macro-pori di figura 10.

#### 4.3. Pori crystal e curro nel fosforo di indio (InP)

Un modello quantitativo per la crescita dei pori nel fosforo di Indio e nell'arseniuro di Gallio [55,56] è descritto in figura 12; in esso si utilizza un approccio di tipo Monte-Carlo con un insieme di circa un miliardo di elementi di volume, i quali formano un set di reti di dimensione 100 nm. Le condizioni iniziali consistono nella scelta dei siti iniziali di formazione e si ipotizza che la crescita abbia corso lungo le direzioni cristallografiche  $\langle 111 \rangle_B$ .

I punti principali di questo approccio sono i seguenti :

- a ogni step temporale un elemento di volume è ”etched”(cioè: inciso);
- si assegna una probabilità di nucleazione agli elementi di volume con valori differenti a seconda che essi siano in punta o alle pareti, questa procedura permette una ramificazione dei pori;
- si tiene in conto del fatto che i pori non possano avvicinarsi ad altri pori di una distanza minore dello spessore della regione di carica spaziale. Come già ribadito più volte in precedenza, le intersezioni tra pori non sono ammesse, perché un eventuale poro che crescesse nella regione di carica spaziale di un altro poro, non sperimenterebbe abbastanza differenza di potenziale e quindi non avrebbe sufficiente intensità di campo elettrico per continuare a svilupparsi.



**Figura 12** : *Materials 2010, “Material Semiconductors”, Föll, Leisner, Cojocaru, Carstensen, pagina 3047, figura 23*; Modello Monte.Carlo tridimensionale impiegato per studiare la crescita dei pori cristallografici in fosfuro di indio e arseniuro di gallio.

Gli autori evidenziano che, una volta assegnato un opportuno set di probabilità di ramificazione all'inizio della simulazione Monte-Carlo, sono state riprodotte molte delle caratteristiche sperimentali geometriche osservate. Durante numerosi esperimenti d'incisione del tipo n-InP-macro(crysto/curro) l'uso dei circuiti equivalenti forniti dalla spettroscopia *in situ* e il confronto con la simulazione Montecarlo, hanno portato a un effettivo miglioramento nella comprensione di questi pori.

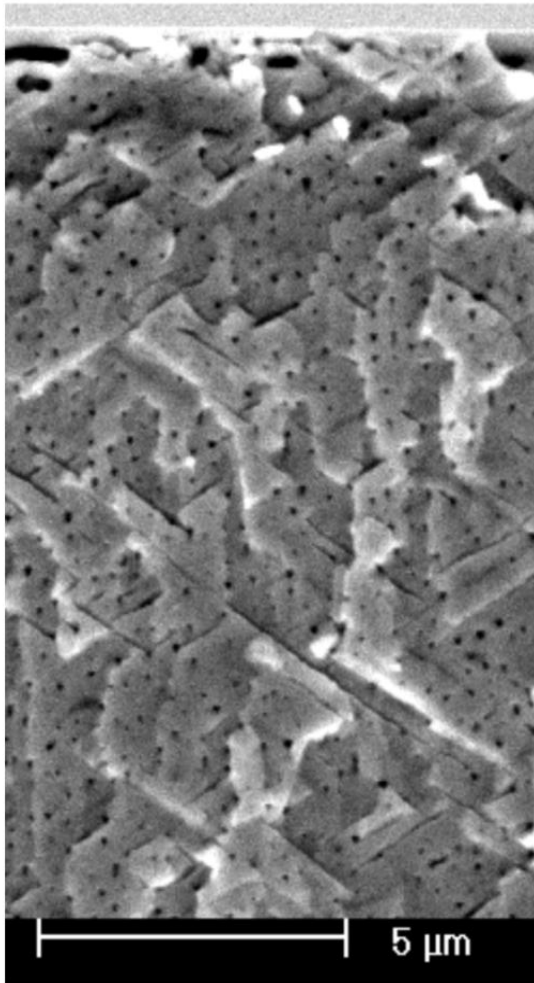
Gli esperimenti sono stati realizzati su un wafer di fosfuro di Indio di area 0.25 cm<sup>2</sup> con drogaggio di tipo n di circa 1\*10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup> lucidato su un lato e orientato secondo la direzione cristallografica {100}. È stata impiegata una doppia cella elettrochimica con acido fluoridrico al 5% in soluzione acquosa, la corrente è stata mantenuta costante a una densità di 0.4 mA/cm<sup>2</sup> e le incisioni sono state condotte a una temperatura ambiente di 20°C. Inizialmente si applicava un impulso di corrente di densità circa 40mA/cm<sup>2</sup> per la durata di 1s con l'intento di raggiungere una migliore nucleazione. Molti degli esperimenti sono stati condotti in tempi d'incisione che spaziavano dai 5 ai 360 minuti e la struttura risultante è stata indagata tramite microscopia elettronica a scansione (SEM).

In figura 13 viene mostrata una struttura di pori *crysto*, affiancata da 2 plot di Nyquist ottenuti in due esperimenti rispettivamente dopo 7 e 75 min. Il circuito teorico equivalente invece è mostrato in figura 14. Questo circuito è stato ideato per cercare di fornire una descrizione quantitativa della crescita dei pori cristallografici, nel caso di un esperimento di “etching” elettrochimico di fosfuro di indio avente drogaggio di tipo n. Esso infatti contiene resistenze e capacità interpretate in termini di reazioni, che avvengono all'interfaccia semiconduttore-elettrolita. L'espressione dell'impedenza del circuito in figura 14 è :

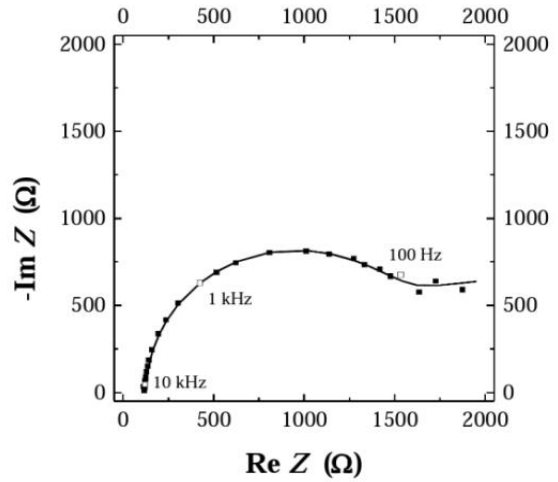
$$Z_{\omega} = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_1 + i\omega C_1} + (R_2 + \frac{1}{i\omega C_2})^{-1}} + \frac{R_3}{1 + i\omega R_3 C_3} \quad (9)$$

e le costanti di tempo caratteristiche dei processi elettrochimici si scrivono:

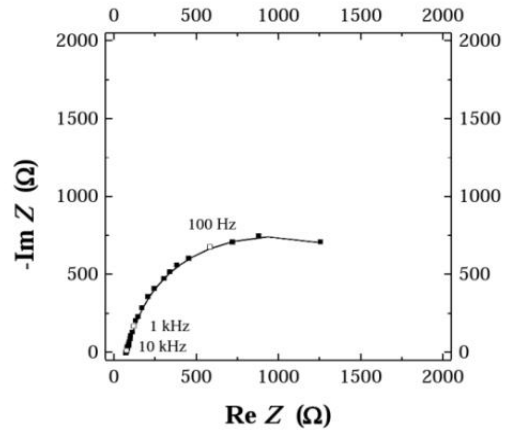
$$\tau_1 = R_1 C_1; \tau_2 = R_2 C_2; \tau_3 = R_3 \quad (10)$$



(a)

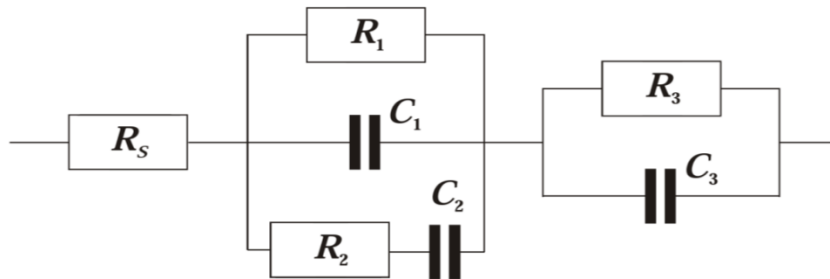


(b)



(c)

**Figura 13** : *Materials 2010, "Material Semiconductors", Föll, Leisner, Cojocaru, Carstensen, pagina 3048, figura 25*; (a) Sezione trasversale tipica di macro-pori cristallografici nel fosforo di indio con drogaggio di tipo n, immerso in soluzione elettrolitica con acido cloridrico(HCl); (b),(c) Plot di Nyquist ottenuti durante l'esperimento rispettivamente a  $t = 7$  min (b) e  $t = 75$  min (c).



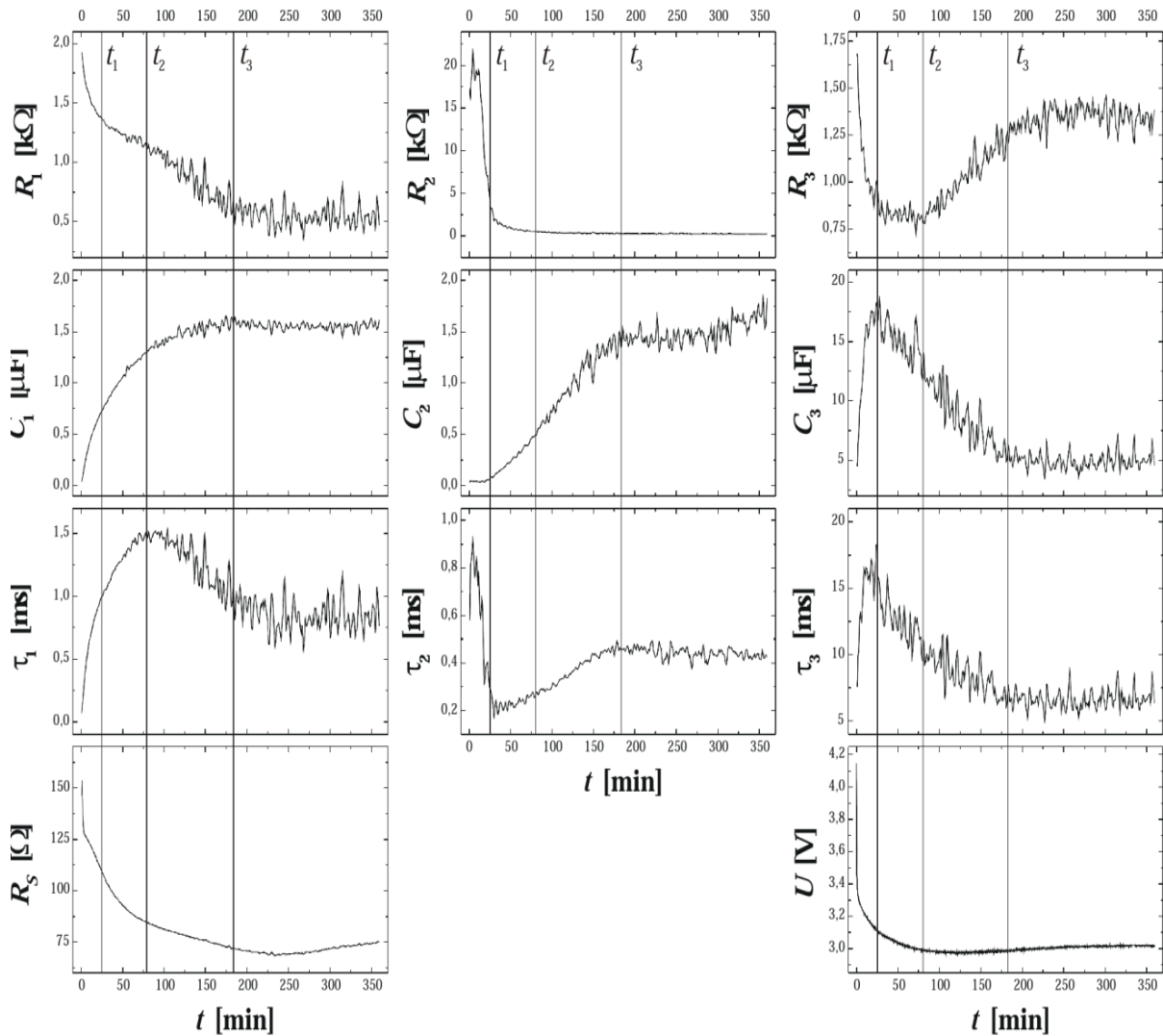
**Figura 14** : *Materials 2010, "Material Semiconductors", Föll, Leisner, Cojocaru, Carstensen, pagina 3049, figura 26 a*. Modello di circuito teorico equivalente, impiegato per la descrizione dell'impedenza, durante la crescita di pori cristallografici nel fosforo di indio con drogaggio di tipo n.

Questo circuito teorico contiene 7 parametri :



- la resistenza in serie  $R_S$ ;
- le resistenze dei trasferimenti e le capacità dei trasferimenti chimici.

Si riportano le misure di quest'ultimi in funzione del tempo nei grafici in figura 17.



**Figura 15:** *Materials 2010, "Material Semiconductors", Föll, Leisner, Cojocaru, Carstensen, pagina 3050, figura 27;* Andamento temporale dei parametri in equazione (9) assieme al voltaggio  $U(t)$ . Le costanti di tempo coincidono con il prodotto delle resistenze  $R_i$  per le rispettive capacità  $C_i$ .

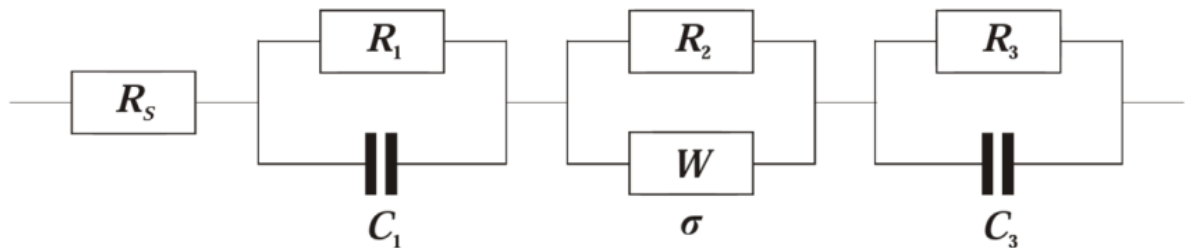
Dall'analisi dei grafici emergono tre tempi caratteristici per questo esperimento :

- $t_1$  , ovvero il tempo in cui la pendenza delle resistenze di trasferimento diventa drasticamente più bassa e le costanti di tempo  $\tau_1$  e  $\tau_3$  hanno i valori massimi, esso coincide abbastanza bene con l'istante in cui si osservano i primi pori diretti verso l'alto, avvenuto dopo circa 20 minuti dall'inizio dell'esperimento;
- $t_2$  , ovvero il tempo in cui, essendo stata raggiunta una certa densità di pori, quelli che crescono verso l'alto devono fermarsi perché sono entrati in una regione in cui pori superiori sono già cresciuti verso il basso. In questo modo incomincia a crearsi la strada per raggiungere lo stato stazionario.

Questo tempo è ben visibile negli andamenti delle curve di  $R_3, R_1$  e  $\tau_1$  in figura 15;

- $t_3$ , cioè l'istante dal quale quasi tutte le curve non variano significativamente (circa 180 minuti dopo l'inizio dell'esperimento); ciò implica che la crescita dei pori abbia raggiunto uno stato stazionario. In accordo con l'aumento di  $d_{\text{pore}}$  si osserva la crescita della caduta ohmica che si manifesta nella crescita lineare della resistenza di serie  $R_s$ , questo andamento è in sostanziale accordo con i dati delle misure *ex situ* effettuate dopo circa 200 minuti

Per fornire ulteriori esempi di questa tecnica sperimentale, si passa alla trattazione di un esperimento di crescita di macro-pori “curro” nel fosforo di indio, il cui circuito equivalente è mostrato in figura 16 [10].



**Figura 16** : *Materials 2010, “Material Semiconductors”, Föll, Leisner, Cojocar, Carstensen, pagina 3049, figura 26(b)*; Circuito teorico equivalente all'impedenza durante la crescita di pori a linee di corrente nel fosforo di indio con drogaggio di tipo n.

L'impedenza teorica risultante è scritta come:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_1}{1 + i\omega\tau_1} - \frac{R_2}{1 + (1 + i)\sqrt{\omega\tau_2}} + \frac{R_3}{1 + i\omega\tau_3} \quad (11)$$

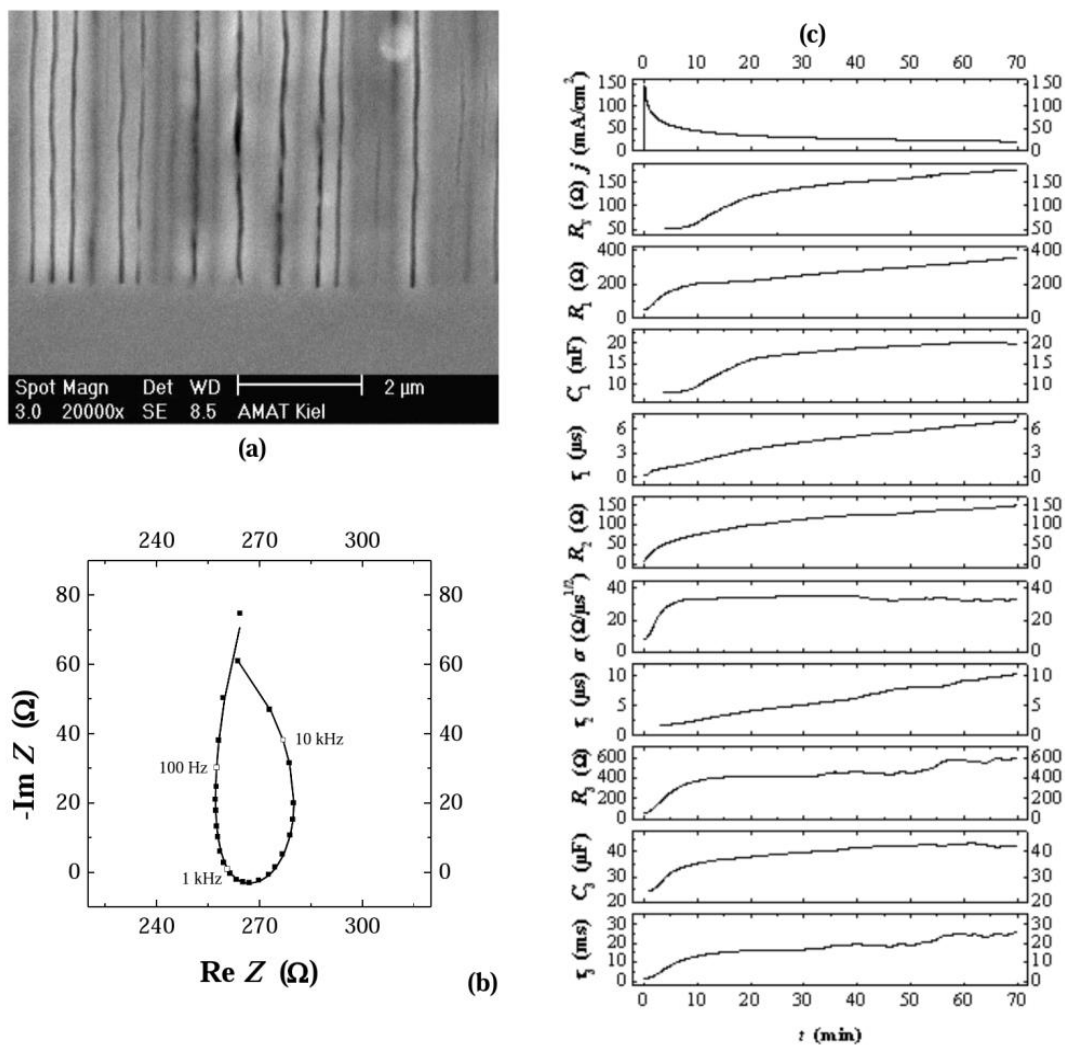
Nelle costanti di tempo si utilizza l'elemento di Warburg per costante temporale relativa al secondo processo (cosa significa la costante di Warburg). Le costanti temporali del processo in questione si scrivono:

$$\tau_1 = R_1 C_1; \quad \tau_2 = \frac{R_2^2}{2\sigma^2}; \quad \tau_3 = R_3 C_3; \quad (12),$$

in cui le resistenze numerate descrivono la portata resistiva dei rispettivi processi chimici a cui sono assegnate. Per simili esperimenti sono stati messi alla prova diversi circuiti teorici con un minor numero di parametri, ma i loro risultati non vengono interpolati altrettanto bene. Le misure di impedenza *in situ* sono state effettuate ogni 1,5 s e i parametri sono stati graficati in funzione del tempo fino ad un intervallo temporale di circa 70 minuti dall'inizio dell'incisione. La sezione trasversale indagata mediante SEM assieme i Plot di Nyquist relativi all'esperimento sono mostrati rispettivamente nelle figure 19(a) e 19(b).

Anche in questo esperimento, mediante la spettroscopia FFT IS è possibile trarre conclusioni in modo analogo agli esperimenti discussi per il caso del silicio o dei pori cristallografici nel fosforo di indio.





**Figura 17** : *Materials 2010, "Material Semiconductors", Föll, Leisner, Cojocaru, Carstensen, pagina 3051, figura 28(a),28(b), 28(c)*; (a) Pori a linee di corrente in fosforo di indio drogato tipo n con concentrazione  $N_D = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . (b) Un plot di Nyquist dello spettro d'impedenza rilevato durante l'incisione di pori a linee di corrente. I punti corrispondono ai dati misurati, le linee descrivono l'andamento teorico descritto in equazione (11)); l'intervallo di frequenza è (100 Hz–30 kHz) e la frequenza applicata cresce nel tempo; (c) l'andamento del tempo per i parametri interpolati.

Si prosegue presentando nuovi dati relativi agli esperimenti condotti con la tecnica FFT IS nel fosforo di indio. In figura 18(a-c) è mostrata un' incisione di pori n-InP-macro ( $\{100\}$ , curro, potenziost.) per tre diverse concentrazioni di drogaggio: per ogni concentrazione esiste un intervallo ("finestra") di potenziale che permette ai pori nel fosforo di indio di crescere "regolarmente", cioè in modo rettilineo con pareti regolari e una crescita auto-organizzata in una struttura esagonale [25].

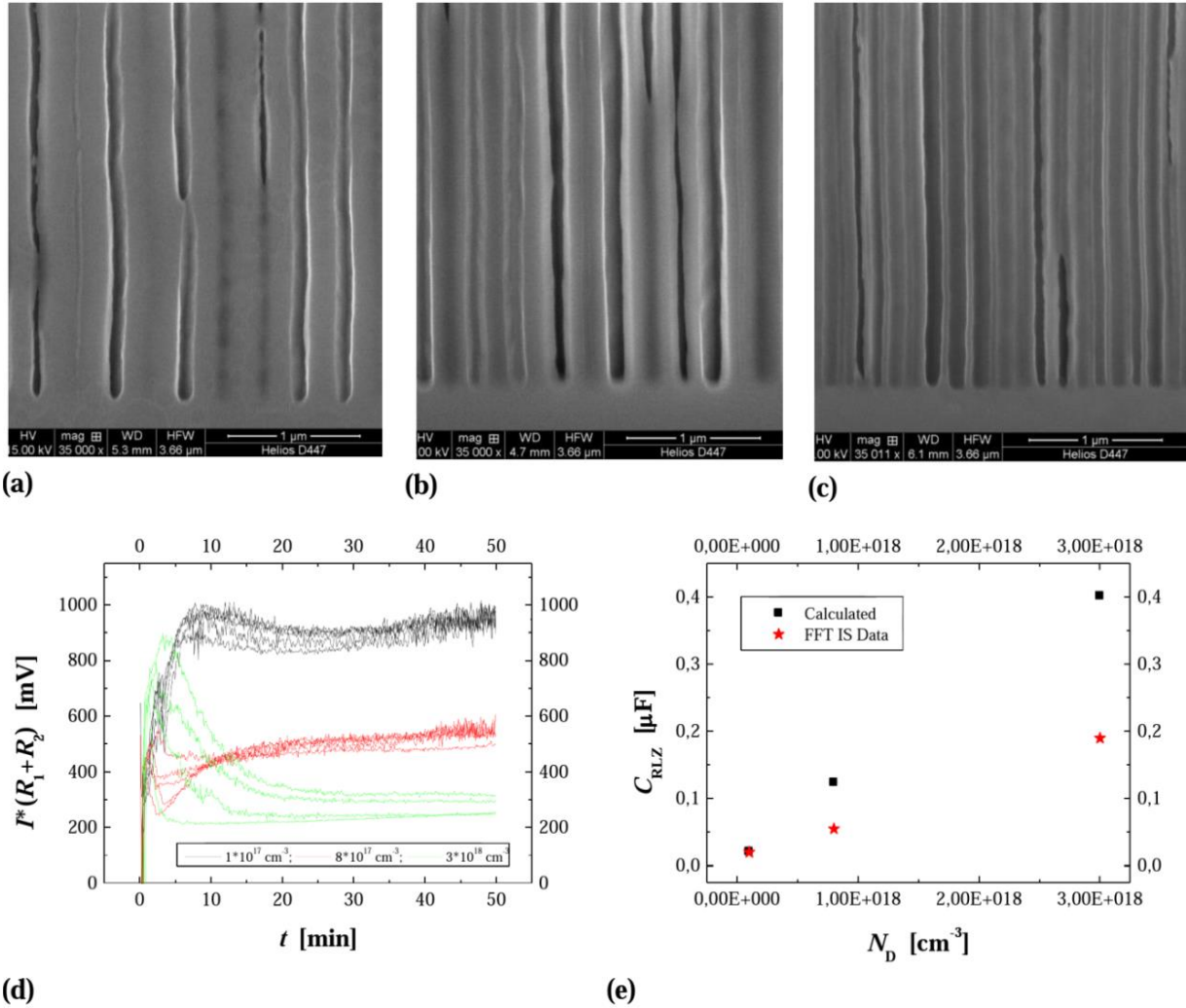
Le concentrazioni di drogaggio usate e i relativi intervalli di potenziale applicato, sono elencati di seguito:

- $N_D=1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  con potenziale di 6-8 V ;
- $N_D=3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  con potenziale di 4-7 V;
- $N_D=3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  con potenziale di 2-4 V

In questi limiti di potenziale la morfologia non varia significativamente. Il confronto delle tre morfologie così ottenute mostra abbastanza chiaramente che la lunghezza del diametro  $d_{\text{pore}}$  è indipendente dal drogaggio

mentre lo spessore delle pareti al contrario ne è dipendente. Infatti la regione di carica spaziale è proporzionale all'inverso della radice della concentrazione di drogaggio del semiconduttore.

In figura 18(d) è mostrato il grafico della grandezza  $I(R_1 + R_2)$  misurata con la tecnica FFT IS: i colori dei diversi grafici corrispondono a diverse concentrazioni di drogaggio del campione; il potenziale applicato rientra nel rispettivo intervallo di crescita regolare determinato dal drogaggio. Si noti che: una volta finita la fase di nucleazione, il valore di  $I(R_1 + R_2)$  varia molto poco nel tempo e dipende solo dal drogaggio, nel modello esso rappresenta la caduta di potenziale all'interfaccia.



**Figura 18** : *Materials 2010, "Material Semiconductors", Föll, Leisner, Cojocaru, Carstensen, pagina 3053, figura 29(a,b,c,d,e)*; (a,b,c) Pori a linee di corrente incisi in campioni di fosforo di indio (100) drogato tipo n, a diverse concentrazioni di drogaggio: (a)  $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , (b)  $N_D = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , and (c)  $N_D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ; (d) Prodotto tra la corrente  $I$  e la somma delle due resistenze di trasferimento  $R_1$  e  $R_2$ . Curve differenti per diverse concentrazioni di drogaggio rappresentano diversi potenziali d'incisione; (e) Capacità della regione di carica spaziale, calcolata dalla teoria (in nero) e misurata mediante FFT-IS (in rosso).

Mediante la costruzione dei circuiti teorici, anche per il fosforo di indio risulta possibile confrontare i valori teorici con quelli sperimentali per tre importanti quantità:

- 1) lo spessore della regione di carica spaziale ( i dati FFT IS e quelli calcolati fittano molto bene);
- 2) la capacità della regione di carica spaziale, calcolata teoricamente ipotizzando punte di forma semi-

sferica, oppure deviazioni significative dalla semi-sfericità nel caso di valori maggiori mostrati dagli autori nel grafico in figura 18(e);

- 3) l'intensità del campo di breakdown a valanga, i cui dati sperimentali mostrano la corretta dipendenza dalla concentrazione  $N_D$ .

Il modello teorico ideato per questo esperimento fornisce un'interpretazione fisica della resistenza negativa  $R_2$  che solitamente è chiamata "anello induttivo". Essa rappresenta l'impedenza del meccanismo di breakdown a valanga. Questo meccanismo si manifesta attraverso una pendenza negativa nella caratteristica (I,V) per il bipolo relativo alla cella elettrochimica in esame.

A riprova dell'efficacia di questa tecnica sperimentale, anche in questo esperimento si è potuto osservare che la tecnica di analisi sperimentale "FFT IS" permette l'estrazione *in-situ* di tutti quei parametri fondamentali, che non possono essere individuati dalle tecniche *ex-situ*. Si ritiene che, essendo questa tecnica abbastanza recente, ulteriori risultati potrebbero essere ottenuti dallo studio dell'etching elettrochimico del fosforo di indio, in particolare in esperimenti appositamente condotti ai limiti degli intervalli di potenziale determinati dalla concentrazione di drogaggio. In questo modo diventerebbe possibile capire la ragione per cui la crescita dei pori diventa instabile o addirittura impossibile[10].

#### 4.3. Pori *crysto e curro* nell'arseniuro di Gallio (GaAs)

Nell'arseniuro di gallio sono stati osservati solo pori cristallografici [26], questo fatto si può spiegare in una certa misura, ipotizzando che nell'arseniuro di Gallio la superficie di passivazione sia piuttosto pronunciata[26]. Tuttavia gli autori dell'articolo [10], sulla base dei precedenti paragrafi, ipotizzano in primis che sia possibile indurre la crescita di pori *curro* operando in opportune condizioni, inoltre che la tecnica "FFT IS" possa essere applicata anche all'arseniuro di Gallio, in opportune condizioni sperimentali.

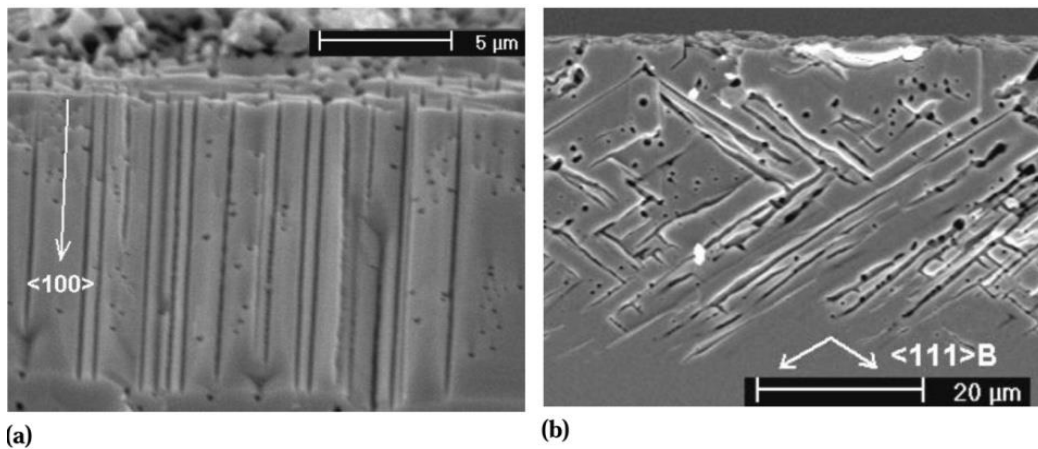
Risultati molto recenti, riportati per la prima volta dagli autori dell'articolo [10], mostrano che queste supposizioni si rivelano corrette. I dati sono stati ricavati utilizzando un metodo standard di "etching" elettrochimico su un campione di arseniuro di gallio con drogaggio di tipo n {100} con aggiunta di tellurio in concentrazione di  $(2-3) \cdot 10^{15}$  e  $(4-11) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Benché risulti comunque difficile ottenere pori a linee di corrente nell'arseniuro di gallio, è stato osservato che queste condizioni sperimentali favoriscono una certa crescita omogenea di pori. Il problema del monitoraggio di questo tipo di formazione porosa consiste nel fatto che, se la crescita non è abbastanza regolare, non si possono ottenere né strutture tipiche dai dati *ex-situ*, né informazioni significative con i dati *in-situ* FFT IS.

In generale è possibile realizzare distribuzioni di pori uniformi, se vengono seguiti due criteri :

- 1) la densità iniziale deve essere uniforme e compatibile con la tipica geometria dei pori;
- 2) i pori nucleati non uniformemente devono ramificarsi rapidamente e ripetutamente, in modo che si realizzi una distribuzione uniforme fino a una profondità di qualche micron.

Purtroppo l'arseniuro di gallio normalmente non si comporta seguendo questi criteri poiché la nucleazione iniziale è complessa e tortuosa[27] e, a causa della forte passivazione, la ramificazione dei pori è un processo abbastanza raro. Tuttavia si può notare in figura 19 che un certo grado di omogeneità di nucleazione è stato raggiunto effettuando misure che ricordano quelle riportate nel caso del germanio[28]. In figura 19(a) sono

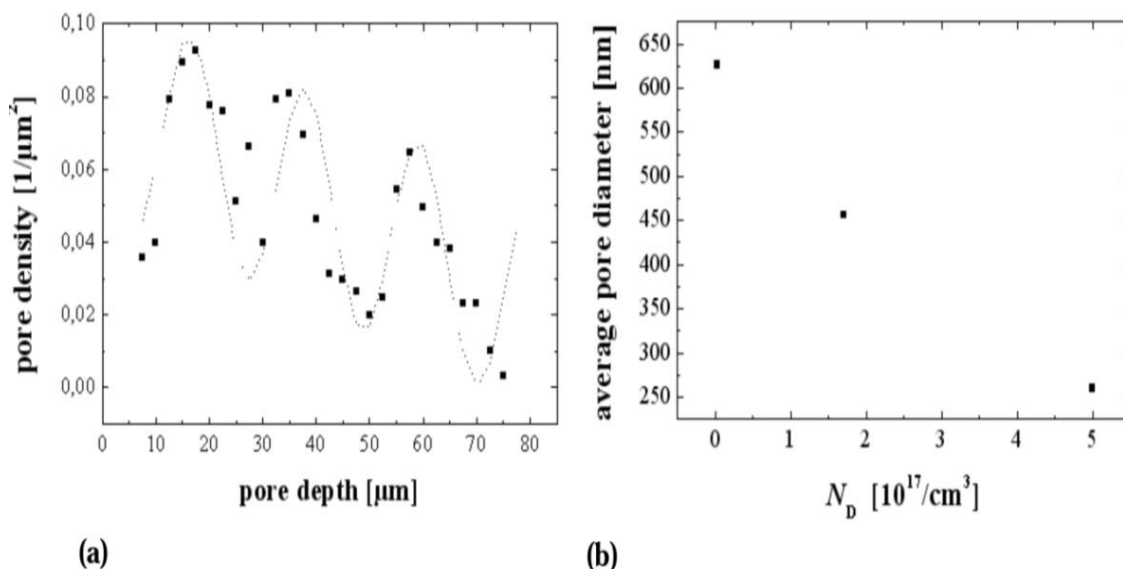
mostrati pori curvo nell'arseniuro di gallio osservati per la prima volta, mentre in figura 19(b) è possibile osservare una delle migliori uniformità raggiunte al tempo di pubblicazione dell'articolo[10], esse rappresentano l'intero campione di semiconduttore e non solo alcune parti.



**Figura 19** : *Materials 2010, “Material Semiconductors”, Föll, Leisner, Cojocaru, Carstensen, pagina 3055, figura 30(a,b)*; Pori nell’arseniuro di gallio: a) Primi pori “a linee di corrente”; b) Distribuzione relativamente uniforme di pori cristallografici.

Tenendo conto che le probabilità di ramificazione dei pori sono molto minori per l'arseniuro di gallio, i primi dati significativi della FFT-IS sono stati ottenuti anche con pori cristallografici:

- in figura 20(a) è illustrato il plot della densità di pori cristallografici in funzione della profondità, confrontato con quello ottenuto per il fosfuro di indio: il plot è più pronunciato per l'arseniuro di gallio;
- in figura 20(b) si osserva che il diametro dei pori diminuisce al crescere della concentrazione di drogaggio.



**Figura 20** : *Materials 2010, “Material Semiconductors”, Föll, Leisner, Cojocaru, Carstensen, pagina 3055, figura 31(a,b)*; Dati quantitativi relativi ai pori cristallografici nell’arseniuro di gallio. a) Densità di pori in funzione della loro profondità con un livello di drogaggio  $N_D = (2\div3) 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ; si tenga presente che la linea non è un fit. b) Diametro medio dei pori in funzione del drogaggio  $N_D$  di tipo n in campioni di arseniuro di gallio.

In conclusione, basandosi sui dati della spettroscopia FFT IS ottenuti per il silicio, per il fosforo di indio e per l'arseniuro di gallio, è possibile apprezzare che nella formazione dei pori nei semiconduttori alcuni "meta" principi devono essere coinvolti: essi si manifestano proprio in quelle analogie che si riscontrano in formazioni porose anche molto diverse: per questo esse devono trascendere i dettagli delle reazioni chimiche caratteristiche del materiale e/o dell'elettrolita utilizzati.

## 5) Applicazioni dei semiconduttori porosi

### 5.1. Considerazioni generali

L'elettrochimica dei semiconduttori anche se risulta molto interessante da un punto di vista strettamente scientifico, raramente è stata studiata senza l'obiettivo di una possibile applicazione.

Dopo l'avvento degli strati microporosi luminescenti [29,30,31,32,33] e della scoperta dei macro-pori profondi nel silicio[34,35] alcune applicazioni sono state studiate in dettaglio. Ad esempio il processo FIPOS (Full Isolation by Oxided Porous Silicon) [36] o l'incisione anodica selettiva dei difetti nelle strutture di silicio poli-cristallino che ha portato alla differenziazione tra difetti di punto e difetti estesi in un wafer. I difetti di punto sono detti interstiziali e consistono di eccessi o vacanze di atomi all'interno della struttura del materiale, mentre con il termine "difetti estesi" ci si riferisce a interi piani atomici che vengono a mancare: questi piani vengono chiamati anche dislocazioni. Basandosi su questo processo di discriminazione delle celle, Helmut Föll e il professor V. Lehmann attorno al 1980 hanno sfruttato l'elettrochimica del silicio per caratterizzare i primi campioni di celle solari. Tutto ciò ha portato alla scoperta dei pori "n-Si-macro(bsi, aqu, litho)", nonché allo sviluppo della tecnica ELYMAT (ElectroLYtical MetAl Tracier) che studia le proprietà delle giunzioni silicio-elettrolita per mappare i tempi di vita dei portatori minoritari nei wafer di silicio. Quest'applicazione è culminata nella produzione di uno strumento capace di registrare le vite medie dei portatori di carica mobile nei semiconduttori.

Diverse migliaia di lavori sul silicio poroso sono stati pubblicati a partire dal 1990 e molti articoli si sono occupati delle possibili applicazioni, in questo capitolo si fornisce una sintetica panoramica degli sviluppi e delle nuove scoperte. Gli autori dell'articolo di riferimento [10] consigliano alcuni testi e articoli che trattano i maggiori temi di ricerca inerenti alle potenzialità pratiche dei semiconduttori porosi quali:

- le applicazioni generali del silicio poroso[37,38,39,11,40];
- le applicazioni ottiche del silicio macroporoso[41,13,14,42,42,44];
- i cosiddetti "cristalli fotonici"[45,46];
- la propagazione ottica nei semiconduttori porosi;
- le più recenti scoperte sulle modalità alternative di propagazione ottica in particolare nella direzione dei pori[41,44,11].

I punti di maggior rilievo nel contesto delle applicazioni sono :

- i) la possibilità di applicare i semiconduttori in campi esterni agli usuali domini: elettronica, ottica e optoelettronica;
- ii) il fatto che in pratica tutte le applicazioni riguardano i macropori nel silicio, ma che esistono anche per i semiconduttori III-V e per il germanio, anche se in quantità molto ridotta.
- iii) l'impraticabilità di alcune applicazioni. Ad esempio la produzione commerciale delle celle solari al silicio, per le quali è troppo esiguo il tempo disponibile per l'incisione elettrolitica dei wafer. Finora questo processo non si è rivelato utile per la produzione di celle solari, pertanto sono in atto tentativi di realizzare processi che utilizzino l' "etching" elettrochimico all'atto della produzione di celle

solari ad alta efficienza energetica[47].

Si elencano ora alcune particolari applicazioni meno evidenti, quali :

- 1) la produzione di esplosivi ad alto potenziale sfruttando il silicio mesoporoso.  
Il meccanismo alla base è dato dalla seguente reazione :  $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$  : esso apporta più energia per kg rispetto a quella innescata con l'usuale tritolo (TNT). La reazione di cui sopra in una struttura con un'alta percentuale di atomi superficiali procede molto velocemente, pertanto si sta tentando di capire come sfruttare questa proprietà.
- 2) la realizzazione di filtri collimatori a raggi X : essi vengono prodotti riempiendo pori del tipo n-Si-macro(bsi, lith, aqu) con del piombo. Questi sistemi trovano applicazioni mediche nella diagnostica a raggi X, in particolare per lo studio dei tessuti molli e nell'imaging riempiendo i pori con materiale scintillatore. La funzionalità di questi materiali è stata dimostrata, ma la produzione non è ancora incominciata al tempo di pubblicazione dell'articolo[10].
- 3) la proprietà di rottura della simmetria del cristallo potenzialmente efficace nel campo dell'ottica avanzata. Producendo cristalli con set di pori asimmetrici è possibile ottenere tensori ottici a differenza della maggior parte dei cristalli [41]. In particolare i composti III-V porosi possiedono proprietà non-lineari veramente insolite, come è già stato dimostrato, ad esempio, per il fosforo di gallio.
- 4) la realizzazione di termo-isolanti: essendo stato dimostrato che il silicio poroso microcristallino è quasi un isolante perfetto. Questo effetto è usato al momento per realizzare particolari tipi di diffusori acustici, ma esso potrebbe trovare applicazione per dispositivi che convertono direttamente il calore in energia elettrica. Per questi materiali il rapporto conduttività termica su conduttività elettrica potrebbe sorpassare i valori ottenuti dall'attuale tecnologia che realizza i dispositivi.

Prima di trattare le nuove applicazioni dei semiconduttori porosi si illustrano due particolari problematiche. Innanzitutto, benché non costituisca un problema il trattamento di un wafer di silicio con crescente complessità e precisione, poche persone hanno inciso elettroliticamente pori profondi nel silicio con la precisione e la riproducibilità richiesta per la produzione; queste esigenze d'altronde richiedono tempi estesi e costi molto elevati. In secondo luogo il processo d'incisione e il suo controllo *in situ* non sono ancora compresi a un livello abbastanza elevato da essere adatto all'ambiente di produzione, infatti sorgono alcune problemi tecnici riguardanti, ad esempio, il grado di specificazione e/o di controllo della vita media dei portatori di carica, durante l'incisione di pori “n-Si-macro(bsi,aqu,litho)” o del tipo “p-Si-macro(org)”.

Malgrado l'importanza di questi problemi, si ritiene che in futuro il silicio poroso possa trovare la sua strada nel ciclo produttivo, in particolare attraverso la conoscenza procurata negli ultimi anni di ricerca [10].

## 5.2 Alcune applicazioni recenti

Prima delle conclusioni si dedica un certo spazio alla discussione di alcune applicazioni scoperte di recente.

### 1) Sensori che utilizzano le proprietà piezoelettriche dei composti III-V

I composti semiconduttore III-V sono di fatto dei materiali piezoelettrici anche se di solito la deformazione

che induce la carica superficiale è limitata dal fatto che la conduttività del materiale, è finita, tuttavia il fosforo di indio e l'arseniuro di gallio sono materiali abbastanza isolanti e le loro proprietà piezoelettriche possono trovare applicazione, ad esempio, nei sensori "multi-ferrosi", i quali sono in grado di rivelare campi magnetici estremamente deboli. Tutto ciò che è richiesto consiste nel riempimento dei pori con materiali ferromagnetici che presentano magnetostrizione, come il nichel (Ni).

### *2) Singoli buchi/fori di grandi proporzioni*

Finora è stato molto difficile produrre pori con diametro nel range nano-micro ma di grande estensione.

Nell'ambiente di ricerca, ad esempio per studi dettagliati sul trasporto e i fenomeni elettrochimici, sono spesso richieste cavità di dimensioni nanoscopiche. Nelle filtrazioni a singolo poro delle celle oppure nella tecnica del "patch clamping" si richiedono buche o pori con un diametro ben definito di qualche micron. Inoltre essi sono richiesti nella microfluidica, in cui si potrebbero sfruttare singole cavità o insiemi di cavità in una struttura definita, oppure nella nano-ottica o nelle applicazioni ai raggi X.

### *3) Anodi per batterie al Litio*

In [37] è stato mostrato che i nanofili di Silicio non si fratturano quando raddoppiano il diametro durante l'intercalazione del litio nell'anodo semiconduttore. Certe disposizioni casuali di nanofili con diametro attorno agli 89 nm possono resistere a più di dieci cicli di carica/scarica senza subire una significativa perdita di capacità. Sarebbe quindi possibile sfruttare l'incisione dei pori come passo decisivo nella produzione di nanofili per attribuire a loro caratteristiche superiori.

Gli anodi di nanofili di silicio ottimizzato vengono formati in 3 passi :

- 1) Incisione elettrochimica di pori p-Si-macro(litho, aqu/ethanol) con disposizione litograficamente predeterminata;
- 2) Incisione chimica uniforme di uno strato macroporoso, in modo da accrescere i diametri dei pori affinché arrivino quasi a toccarsi in modo da formare i nanofili;
- 3) Deposizione galvanica di mercurio nel substrato in modo da ricoprire i nanofili. Questo è il processo più critico perché disaccoppia lo strato sotto i nanofili dalla batteria e provvede a un'efficiente estrazione di corrente. Senza lo strato di mercurio il litio man mano che viene incorporato nello strato di silicio, porterebbe alla frantumazione dell'anodo. Diversi test sono stati effettuati e più di 60 cicli sono stati realizzati senza consistenti perdite capacitive. Dal punto di vista dei costi di produzione, gli autori informano che ci sono buone ragioni per ipotizzare che 100 cm<sup>2</sup> di anodo trattato con questo procedimento dovrebbero costare all'incirca come una cella solare, cioè qualche dollaro, rendendolo di fatto commerciabile.



## 6) Conclusioni

Gli autori dell'articolo adottato come riferimento per questa tesi ritengono che lo studio dei semiconduttori porosi costituirà un interessante argomento di ricerca e di sviluppo negli anni a venire. E' infatti possibile ritenere [10] che non tutte le proprietà e le possibili applicazioni dei pori siano ancora state individuate, ciò vale sia per i composti II-VI o i III-V, che per semiconduttori ordinari come il silicio.

Il livello di interdisciplinarietà dell' "etching" elettrochimico dei semiconduttori è ben evidente, infatti esso coinvolge diverse discipline quali: elettrochimica, chimica, fisica dei semiconduttori e fisica dei fenomeni critici; ma da un punto di vista pratico i semiconduttori presentano molte potenziali applicazioni che possono essere realizzate semplicemente su base empirica senza il bisogno di una piena comprensione della generazione dei pori, la quale, come evidenziato più volte, risulta molto complessa.[10]

E' stato mostrato che la formazione dei pori contiene necessariamente una componente stocastica. Dei diversi modelli concepiti per spiegare la formazione dei pori (il modello SCR, il modello "a breakdown, il "Current Bursts Model", etc.) il modello CBM supporta tale componente e riesce a spiegare alcune delle caratteristiche osservate. Esso tuttavia presenta ancora diversi limiti, come è stato discusso nel terzo capitolo, pertanto sono richiesti ulteriori passi in avanti nella comprensione teorica della formazione dei pori, ad esempio, per spiegare il fenomeno delle transizioni di crescita.

Per disporre di una conoscenza più completa della formazione dei pori, nasce l'esigenza di una tecnica di misura che sia effettuata in situ, al momento della formazione dei pori, in modo da poter visualizzare come variano nel tempo i parametri fondamentali dell'incisione. La tecnica di misura "FFT IS" (Fast Fourier Transform Impedance Spectroscopy) alla quale è stato dedicato il quarto capitolo, sembra essere in grado di soddisfare a questa richiesta. Infatti le misure ottenute con questa modalità d'indagine forniscono dati utili per i modelli attuali, ma soprattutto si dimostrano di grande utilità al momento della formazione di nuovi modelli. Pertanto in futuro i risultati dell'analisi FFT-IS potranno costituire la base in futuro di modelli avanzati che porteranno ad una migliore e più approfondita conoscenza delle proprietà dei materiali porosi [10].

Infine da un punto di vista applicativo, malgrado i semiconduttori porosi siano ancora abbastanza lontani da un'applicazione in termini di prodotti di mercato, è abbastanza ragionevole ritenere che in futuro potranno emergere dispositivi che sfruttino le particolari proprietà dei semiconduttori porosi per ottenere interessanti funzionalità.

## **Ringraziamenti**

In primis esprimo la mia riconoscenza al Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università di Bologna, per la complessiva esperienza di apprendimento che il corso mi ha fornito. In particolar modo tengo a esprimere la mia più sentita gratitudine alla professoressa Daniela Cavalcoli, per aver reso possibile questo progetto e per avermi fortemente aiutato e consigliato durante un momento non semplice come quello della scrittura della prima tesi.

Ringrazio i miei genitori e mia sorella Francesca per avermi supportato, consigliato e fortemente sopportato in questi anni di apprendimento e di studio intensi. Infine, con grande piacere ringrazio tutti gli amici e i compagni di studio, che mi sono stati vicini e mi hanno affiancato nel mio cammino universitario condividendo con me questi anni indimenticabili.

In particolare ringrazio di cuore Filippo e Matteo per il modo con cui mi hanno sempre compreso e dato forza.

Alessandro Borsari.

## Bibliografia

1. A. Uhler, "Electrolytic shaping of germanium and silicon," *BellSystem Technical Journal*, vol. 35, pp. 333–347, 1956.
2. L.T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.*, 57:1046, 1990.
3. V. Lehmann and U. Goesele. *Appl. Phys. Lett.*, 58:856, 1991
4. I.Tiginyanu, S. Langa, H. Foell, V. Ursachi, "**Porous III-V Semiconductors**" disponibile online al sito: <http://www.porous-35.com>
5. "**Porous and Nanoporous Semiconductors and Emerging Applications**", Hindawi Publishing Corporation *Journal of Nanomaterials*; Volume 2006, Article ID 91635, Pages 1–10, DOI 10.1155/JNM/2006/91635
6. H. Föll, S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, and I. M.Tiginyanu, "Pores in III-V semiconductors," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 3, pp. 183–198, 2003.
7. M. Mynbaeva, A. Titkov, A. Kryzhanovski, et al., "Strain relaxation in GaN layers grown on porous GaN sublayers," *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, vol. 4, p. 14, 1999.
8. S. Zangoie, J. A. Woollam, and H. Arwin, "Self-organization in porous 6H-SiC," *Journal of Materials Research*, vol. 15, no. 9, pp. 1860–1863, 2000.
9. J. S. Shor, L. Bemis, A. D. Kurtz, et al., "Characterization of nanocrystallites in porous p-type 6H-SiC," *Journal of Applied Physics*, vol. 76, no. 7, pp. 4045–4049, 1994
10. **Materials** 2010, 3, 3006-3076; doi:10.3390/ma3053006 , "**Macroporous Semiconductors**", Helmut Föll , Malte Leisner, Ala Cojocar and Jürgen Carstensen, Institute for Materials Science, Christian-Albrechts-University of Kiel, Kaiserstr. 2, D-24143 Kiel, Germany.
11. Föll, H.; Carstensen, J.; Frey, S. Porous and nanoporous semiconductors and emerging applications. *J. Nanomater* 2006, Article ID 91635.
12. Rojas, E.G.; Plagwitz, H.; Terheiden, B.; Hensen, J.; Baur, C.; La Roche, G.; Strobl, G.F.X.; Brendel, R. Mesoporous germanium formation by electrochemical etching. *J. Electrochem. Soc.* 2009, 156, D310-D313.
13. Müller, F.; Birner, A.; Gösele, U.; Lehmann, V.; Ottow, S.; Föll, H. Structuring of macroporous silicon for applications as photonic crystals. *J. Por. Mat.* 2000, 7, 201-204.
14. Kochergin, V.; Sanghavi, M.; Swinehart, P.R. Porous silicon filters for low-temperature far IR applications. *Proc. SPIE* 2005, 5883, 184-191.
15. Föll, H.; Christophersen, M.; Carstensen, J.; Hasse, G. Formation and application of porous silicon. *Mat. Sci. Eng. R* 2002, 39, 93-141.
16. Carstensen, J.; Prange, R.; Popkirov, G.S.; Föll, H. A model for current oscillations in the Si-HF system based on a quantitative analysis of current transients. *Appl. Phys. A* 1998, 67, 459-467.

17. Carstensen, J.; Prange, R.; Föll, H. Percolation model for the current oscillation in the Si-HF system. In Proceedings of ECS' 193rd Meeting, San Diego, CA, USA, 1998, 148-156.
18. Carstensen, J.; Christophersen, M.; Hasse, G.; Föll, H. Parameter dependence of pore formation in silicon within the model of local current bursts. *Phys. Stat. Sol. (a)* 2000, 182, 63-69.
19. Stochastic Model for Current Oscillations in Space and Time at the Silicon Electrode
20. Canham, L.T.; Nassiopoulou, A.; Parkhutik, V., Eds. Proceedings of 3rd International Conference, Porous Semiconductors - Science and Technology, Tenerife, Spain, 10-15 March 2002; *Phys. Stat. Sol. (a)* 2003, 197. [Paragrafo 6 secondo capoverso (n-Si-macro(bsi, aqu, litho))]
21. Carstensen, J.; Foca, E.; Keipert, S.; Föll, H.; Leisner, M.; Cojocar, A. New modes of FFT impedance spectroscopy applied to semiconductor pore etching and materials characterization. *Phys. Stat. Sol. (a)* 2008, 205, 2485-2503. [paragrafo 4.1 : (Fast Fourier Transform).
22. MacDonald, J.R. Impedance Spectroscopy; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 1987
23. Orazem, M.E.; Tribollet, B. Electrochemical Impedance Spectroscopy; Wiley-VCH: Hoboken, NJ, USA, 2008.
24. Leisner, M.; Carstensen, J.; Cojocar, A.; Föll, H. Pore growth on n-InP investigated by in situ FFT impedance spectroscopy. *Phys. Stat. Sol. (c)* 2009, 206, 1566-1571.
25. Langa, S.; Tiginyanu, I.M.; Carstensen, J.; Christophersen, M.; Föll, H. Self-organized growth of single crystals of nanopores. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 278-289. [pag 37 , post fig 19 , (struttura esagonale)]
26. Föll, H.; Langa, S.; Carstensen, J.; Lölkes, S.; Christophersen, M.; Tiginyanu, I.M. Review: Pores in III-V Semiconductors. *Adv. Mater.* 2003, 15, 183-198.
27. Langa, S.; Carstensen, J.; Christophersen, M.; Steen, K.; Frey, S.; Tiginyanu, I.M.; Föll, H. Uniform and nonuniform nucleation of pores during the anodization of Si, Ge, and III-V Semiconductors. *J. Electrochem. Soc.* 2005, 152, C525-C531.
28. Fang, C.; Föll, H.; Carstensen, J. Electrochemical pore etching in germanium. *J. Electroanal. Chem.* 2006, 589, 259-288. [pag 39, (caso del germanio)]
29. Cullis, A.G.; Canham, L.T.; Calcott, P.D.J. The structural and luminescence properties of porous silicon. *J. Appl. Phys.* 1997, 82, 909-966.
30. Canham, L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.* 1990, 57, 1046-1049.
31. Lehmann, V.; Gösele, U. Porous silicon formation: A Quantum Wire Effect. *Appl. Phys. Lett.* 1991, 58, 856-859.
32. Lehmann, V.; Gösele, U. Porous silicon: quantum sponge structures grown via a self-adjusting etching process. *Adv. Mater.* 1992, 4, 114-116.
33. Canham, L.T. Gaining light from silicon. *Nature* 2000, 408, 411-412.
34. Lehmann, V.; Föll, H. Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon. *J. Electrochem. Soc.* 1990, 137, 653-659
35. Propst, E.; Kohl, P.A. The photoelectrochemical oxidation of n-Si in anhydrous HF-Acetonitrile. *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140, L78-L80.

36. Imai, K.; Unno, H. FIPOS (Full Isolation by Porous Oxidized. Silicon) Technology and Its Application to LSIs. *IEEE Trans. Electron Devices*. 1984, 31, 297-302.
37. Lehmann, V. *Electrochemistry of Silicon*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2002.
38. Föll, H.; Christophersen, M.; Carstensen, J.; Hasse, G. Formation and application of porous silicon. *Mat. Sci. Eng. R* 2002, 39, 93-141.
39. Föll, H.; Carstensen, J.; Frey, S. Porous and nanoporous semiconductors and emerging applications. In *Sensor, and Gas Separation Applications*; Lu, S.W., Hahn, H., Weissmuller, J., Gole, J.L., Eds.; Curran Associates, Inc.: Warrendale, PA, USA, 2005; R12.1- R12.1.13.
40. Stewart, M.P.; Buriak, J.M. Chemical and biological applications of porous silicon technology. *Adv. Mat.* 2000, 12, 859-869.
41. Kochergin, V.; Föll, H. *Porous Semiconductors: Optical Properties and Applications*; Springer: London, UK, 2009.
42. Langa, S.; Lölkes, S.; Carstensen, J.; Hermann, M.; Böttger, G.; Tiginyanu, I.M.; Föll, H. Engineering the morphology of porous InP for waveguide applications. *Phys. Stat. Sol. (c)* 2005, 2, 3253-3257.
43. Kochergin, V.; Föll, H. Commercial applications of porous Si: Optical Filters And Components. *Phys. Stat. Sol. (c)* 2007, 4, 1933-1940.
44. Sailor, M.J. *Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications*; Wiley-VCH: Hoboken, NJ, USA, 2010.
45. Wehrspohn, R.B.; Schilling, J. Electrochemically prepared pore arrays for photonic crystal applications. *MRS Bull.* 2001, 26, 623-626.
46. Wehrspohn, R.B.; Schweizer, S.L.; Schilling, J.; Geppert, T.; Jamois, C.; Glatthaar, R. Application of Photonic Crystals for Gas Detection and Sensing. In *Photonic Crystals: Advances in Design, Fabrication, and Characterization*; Busch, K., Lölkes, S., Wehrspohn, R., Föll, H., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2004.
47. Brendel, R. Review of layer transfer processes for crystalline thin-film silicon solar cells. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 2001, 40, 4431-4439.
48. Wloka, J.; Mueller, K.; Schmuki, P. Pore morphology and self-organization effects during etching of n-type GaP(100) in Bromide Solutions. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005, 8, B72-B75.
49. Monaico, E.; Tiginyanu, I.M.; Ursaki, V.V.; Saruna, A.; Kuball, M.; Nedeoglo, D.D.; Sirkeli, V.P. Photoluminescence and vibrational properties of nanostructured ZnSe templates. *Semicond. Sci. Technol.* 2007, 22, 1115-1121.
50. Irmer, G.; Monaico, E.; Tiginyanu, I.M.; Gärtner, G.; Ursaki, V.V.; Kolibaba, G.V.; Nedeoglo, D.D. Fröhlich vibrational modes in porous ZnSe studied by Raman scattering and Fourier transform infrared reflectance. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009, 42, 045405.
51. Etch, ET&TE; GmbH, Technology. Disponibile online al sito: <http://www.et-te.com> .
52. Langa, S.; Tiginyanu, I.M.; Carstensen, J.; Christophersen, M.; Föll, H. Self-organized growth of single crystals of nanopores. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 278-289. [pag 37 , post fig 19 , (struttura esagonale)]

53. Chan, C.K.; Peng, H.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X.F.; Huggins, R.A.; Cui, Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotechnol.* 2008, 3, 31-35.
54. Leisner, M.; Carstensen, J.; Föll, H. Simulating crystallographic pore growth on III-V semiconductors. *ECS Trans.* 2009, 19, 321-328.
56. Leisner, M.; Carstensen, J.; Cojocaru, A.; Föll, H. In situ FFT impedance spectroscopy during the growth of crystallographically oriented pores in InP. *ECS Trans.* 2008, 16, 133-142



