

Оптические и электрофизические свойства кремниевых нанопилларов

© Л.С. Голобокова*[¶], Ю.В. Настаушев*, Ф.Н. Дульцев*, Н.В. Крыжановская⁺,
Э.И. Моисеев⁺, А.С. Кожухов*, А.В. Латышев*

* Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

⁺ Санкт-Петербургский академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 24 декабря 2014 г. Принята к печати 31 декабря 2014 г.)

Исследуются электрические и оптические свойства кремниевых нанопилларов (Si НП). Для создания упорядоченных массивов Si НП используются электронно-лучевая литография и реактивное ионное травление. Формируются Si НП диаметром от 60 до 340 нм и высотой от 218 до 685 нм. Si НП покрывались слоем TiO_x толщиной 8 нм для химической и электрической пассивации поверхности. Сканирующая электронная микроскопия и атомно-силовая микроскопия используются для того, чтобы охарактеризовать полученные структуры. Массивы Si НП при освещении по методу „светлого поля“ приобретают различные цвета. Получены спектры отражения от массивов Si НП для диапазона длин волн 500–1150 нм.

1. Введение

У кремниевых наноструктур, таких как пористый кремний, нанопроволоки и нанопиллары, физические свойства сильно отличаются от свойств объемного кремния [1–3]. В последнее время эти структуры привлекли значительное внимание. Используя их можно повысить эффективность и улучшить характеристики различных устройств: фотодетекторов [4], солнечных элементов [5,6], наносенсоров [7] и др.

В данной работе исследовались оптические и электрофизические свойства кремниевых нанопилларов (nanopillars) (Si НП). Si НП создавались посредством электронно-лучевой литографии с последующим реактивным ионным травлением. Электронно-лучевая литография (ЭЛЛ) и реактивное ионное травление широко используются для формирования Si НП, а также для различных структур фотонных кристаллов. Обычно при этом структуры кремния травятся в плазме через маску из алюминия [7] или хрома [3], что приводит к дополнительному легированию кремния. Образуются новые рекомбинационные центры, а это негативно влияет на электронные и оптические свойства структур. В данной работе травление кремния проводилось через маску из резиста. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучена морфология и электрические свойства одиночных Si НП. Для определения проводимости Si НП при помощи АСМ NTEGRA (NT-MDT) регистрировались вольт-амперные характеристики (ВАХ) отдельных Si НП.

Нами было продемонстрировано изменение цвета Si НП, которое регистрировалось микроскопом Axio Imager Z1m (Carl Zeiss, Германия) в режиме светлого поля в отраженном свете. Сильное резонансное рассеяние белого света отдельными кремниевыми нано-

проволоками было впервые обнаружено в [8,9]. Было предположено, что эффект обусловлен явлением захвата нанопроволокой энергии световой волны на длинах волн определенных оптических резонансов. Изменение цвета наноструктурированной поверхности кремния, образованной при анизотропном двухстадийном плазмохимическом травлении (Bosch-процесс), в работе [10] объясняется захватом части падающего излучения волноводными, краевыми модами и рассеянием оставшегося излучения на поверхности. В теоретической работе [11] упорядоченные массивы Si НП рассматриваются как модель фотонного кристалла, поэтому при уменьшении периода НП в массиве увеличивается влияние блоховских мод фотонного кристалла. Изменение цвета Si НП также связывают с Ми (Mie) резонансами [12,13]. В нашей работе проводилось экспериментальное исследование явления резонансного рассеяния света Si НП, изучалось влияние поверхностной пассивации на свойства НП. Были измерены спектры отражения от массивов Si НП.

2. Эксперимент

В качестве подложек использовались монокристаллические кремниевые пластины Si(100) *n*-типа. Общая схема технологических циклов создания Si НП с помощью ЭЛЛ приведена на рис. 1. Электронная литография проводилась на установках Pioneer и Raith 150 (Raith GmbH). В качестве негативного электронного резиста использовался ma-N2403 (фенолоальдегидный полимер). После проведения предварительной перекисно-аммиачной обработки поверхности кремния наносился резист методом центрифугирования со скоростью 3000 мин^{-1} в течение 90 с. (центрифуга Spin 150 Wafer spinner). Толщина резиста составляла 300 нм. Экспонирование резиста электронами проводилось с ускоряющим напряжением 20 или 30 кВ при различных токах

[¶] E-mail: golobokovals@isp.nsc.ru

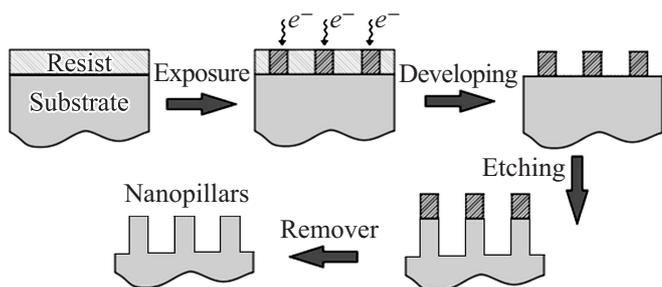


Рис. 1. Схема формирования Si НП.

пучка (от 10 до 200 пА). Для формирования маски в резисте в виде ансамблей пилларов различного диаметра электронную дозу на точку варьировали в диапазоне 0.01–0.1 пКл. Изменением диаметра пиллара управляли через изменение дозы. Проявление изображения в резисте проводилось в проявителе ma D525 в течение 150 с. Si НП формировались при реактивном ионном травлении кремния через маску из негативного электронного резиста. Травление проводилось в различных режимах в установках Plasmalab System 100 и Matrix. Использование плазменного травления позволяло обеспечить высокую анизотропность, высокую селективность и необходимое аспектное соотношение структур с Si НП. Для

травления на глубину до 300 нм использовались смеси газов SF₆/N₂ и CF₂Cl₂/Ar. Для глубокого травления кремния (на глубину до 600 нм и более) применялось анизотропное плазменное травление с использованием смеси SF₆/C₄F₈ в двухстадийном циклическом режиме (Bosch-процесс) [14]. Мощность ВЧ разряда варьировалась от 150 до 250 Вт. Мощность источника индуктивно-связанной плазмы (ICP) варьировалась от 100 до 350 Вт. Длительность травления изменялась от 10 до 120 с. В стадии пассивации осаждалась фторуглеродная полимерная пленка в плазме C₄F₈. Для удаления остатков маски негативного резиста ma-N2403 использовались ma-rem 404 и кратковременное травление в кислородной плазме. При Bosch-процессе достигается большая глубина травления без необходимости увеличения толщины резистивной маски.

Посредством электронно-лучевой литографии и реактивного ионного травления достигался точный контроль расположения, диаметра и высоты НП. Перед выполнением электрофизических и оптических измерений проводился отжиг исследуемых образцов с Si НП микроволновым излучением в установке плазмохимического травления полупроводников Matrix. Мощность ВЧ разряда (с частотой 13.56 МГц) составляла 100 Вт. Длительность микроволнового отжига составляла 1 мин. Чтобы добиться химической и электрической пассива-

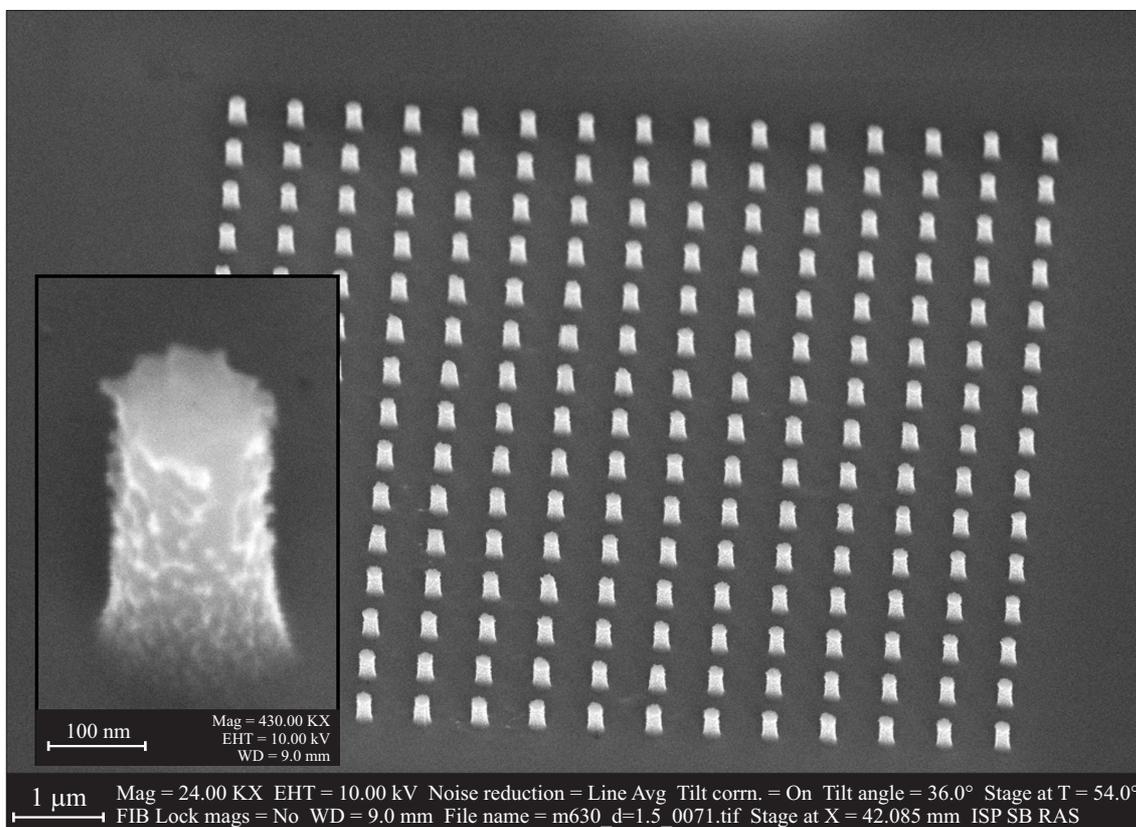


Рис. 2. РЭМ изображение массива Si НП и увеличенное изображение отдельного НП после кипячения в HNO₃. На вставке — масштабные метки 1 мкм и 100 нм.

ции поверхности, Si НП покрывались диэлектрическим нанослоем $TiON_x$, сформированным при плазмохимическом азотировании нанослоя титана [15]. Пассивация поверхности проводилась для уменьшения плотности поверхностных состояний и снижения поверхностной рекомбинации носителей заряда. Проводилась также пассивация методом кипячения образцов в растворе концентрированной азотной кислоты, в результате которого образовывалась пленка оксида кремния. Окисление в азотной кислоте требовалось для образцов, сформированных методом Bosch, чтобы удалить оставшийся полимер со стенок Si НП, при этом наблюдался незначительный подтрав стенок НП, увеличивалась шероховатость края (рис. 2).

Для измерения проводимости Si НП использовался атомно-силовой микроскоп с проводящим зондом. Кремниевый зонд (кантилевер) был покрыт пленкой золота, для того чтобы обеспечить электрический контакт с вершиной НП. Напряжение смещения (от -10 В до $+10$ В) прикладывалось к кремниевой подложке.

Спектры отражения измерялись от отдельных микро-массивов Si НП. Свет от галогеновой лампы (100W) через объектив (Olympus LMPlan IR 100X, $NA = 0.8$) направляли на массив Si НП. Этот же объектив использовался для сбора сигнала, отраженного от образца. Детектирование сигнала производилось с помощью монохроматора FHR1000 и одноканального охлаждаемого кремниевый фотодетектора в режиме синхронного детектирования (синхронный детектор Stanford research SR830). Спектральное разрешение ~ 0.08 нм.

3. Результаты и обсуждение

После травления и пассивации был использован микроволновый отжиг Si НП для активации проводимости. Пассивация поверхности слоем $TiON_x$ существенно улучшает стабильность измеренных ВАХ. Окисление в азотной кислоте недостаточно для пассивации поверхности, измеренные ВАХ отличались значительной нестабильностью. ВАХ отдельных Si НП, изображенные на рис. 3, были измерены на Si НП одинакового диаметра, расположенных вдоль заданной кривой (рис. 4).

ВАХ, показанные на рис. 3, типичны для барьера Шоттки кремний-золото. Контакт кремния и зонда неидеален из-за рельефа верхней части Si НП и наличия слоя окисла. Дифференциальная проводимость, рассчитанная из наклона кривой ВАХ, при больших значениях электрического тока линейно увеличивалась с увеличением диаметра НП.

При освещении по методу „светлого поля“ в отраженном свете отдельный Si НП имел определенный цвет (рис. 5). Каждый Si НП обладал своим цветом, вне зависимости от соседних Si НП. Обнаружена сильная зависимость цвета от диаметра НП. После микроволнового отжига цвет Si НП не изменялся. После пассивации

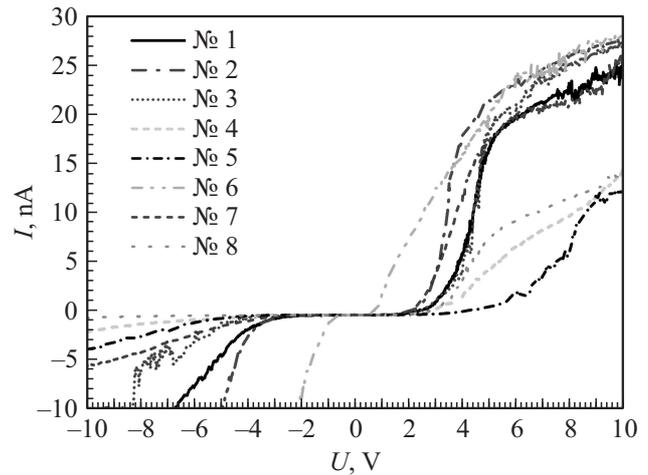


Рис. 3. ВАХ отдельных Si НП (№ 1–8).

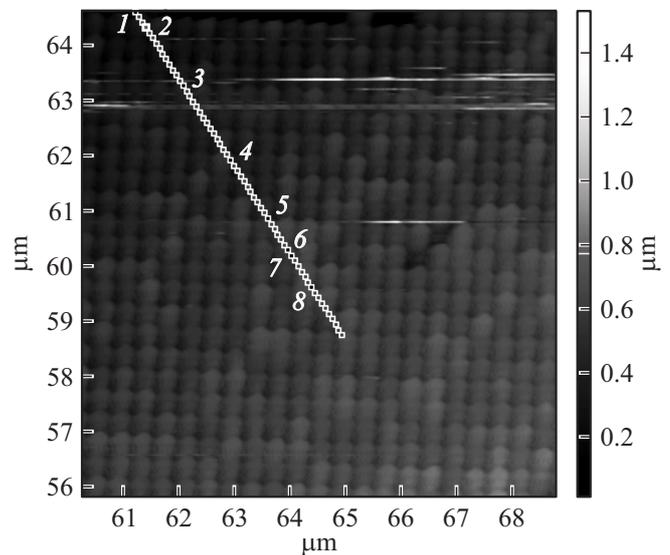


Рис. 4. АСМ изображение части массива Si НП (период $0.4 \mu m$, высота $0.6 \mu m$)

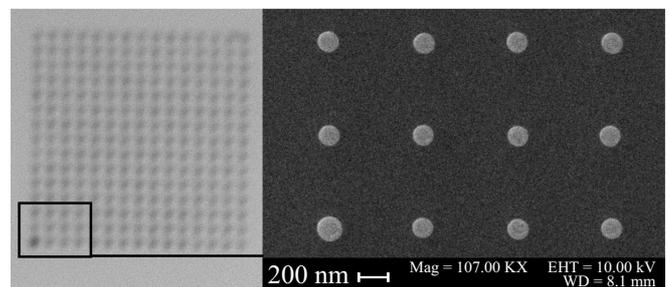


Рис. 5. Оптическое и РЭМ изображение (вид сверху) Si НП. Масштабная метка 200 нм.

поверхности цвет Si НП не изменялся, а интенсивность цвета уменьшалась.

Данные оптические резонансы можно объяснить в рамках теории Ми (Mie) [12], когда свет, распростра-

няющийся в свободном пространстве, взаимодействует с Si НП, который является резонатором размером, менее длины волны, вследствие чего Si НП поддерживает интенсивные резонансы в видимой области спектра.

Были измерены спектры отражения в диапазоне длин волн 500–1150 нм. Спектры имели характерный минимум, причем положение минимума отражения менялось с изменением диаметра Si НП. Наблюдался сдвиг в более длинноволновую область спектра при увеличении диаметра Si НП (рис. 6). На рис. 6 также представлен спектр отражения поверхности кремния без Si НП, структурированной в результате плазменного травления. Спектр не имеет особенностей, но из-за эффекта рассеяния коэффициент отражения данной поверхности зна-

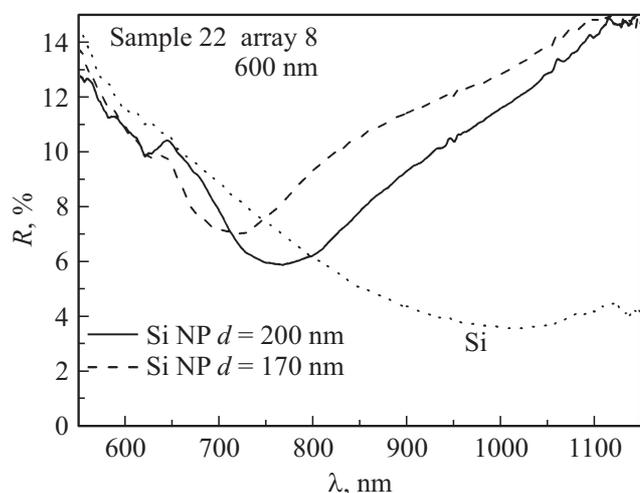


Рис. 6. Спектры отражения от массивов Si НП с диаметром 200 и 170 нм, период 600 нм, точками показан спектр отражения поверхности травленного кремния, измеренный вдали от массива Si НП.

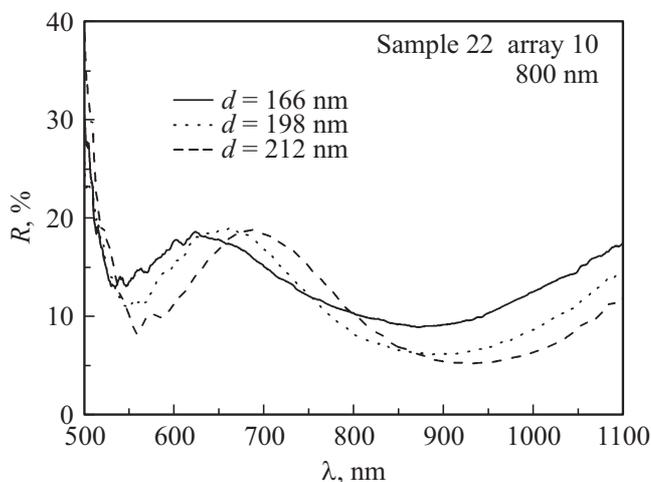


Рис. 7. Спектры отражения для массивов Si НП с периодом 800 нм, диаметры Si НП: 166, 198, 212 нм. Высота Si НП 445 нм. Стрелками помечены моды резонансов Ми (Mie).

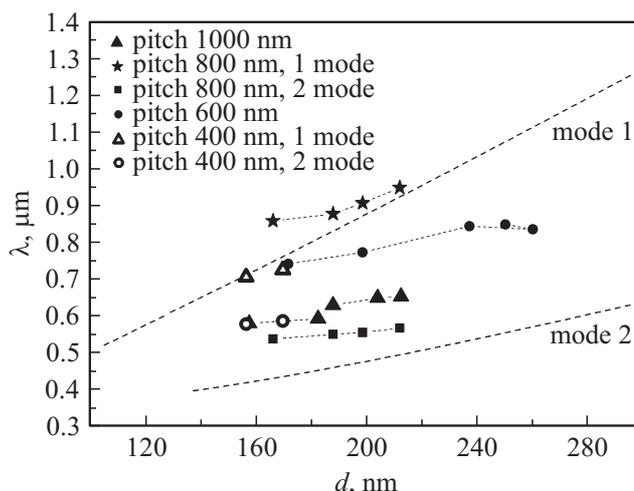


Рис. 8. Зависимость резонансной длины волны (для моды 1 и моды 2) от диаметра Si НП. Пунктиром показаны моды резонанса Ми [12].

чительно снижен по сравнению с типичным значением коэффициента отражения для поверхности кремния.

На рис. 7 приводится спектр отражения для массивов НП с периодом 800 нм. Из рис. 7 видно, что при увеличении диаметра НП происходит сдвиг 2 минимумов, кроме этого увеличивается глубина минимума отражения в спектре. Коэффициент отражения в минимуме достигает 5%. Наблюдается сдвиг положения минимумов в длинноволновую область при увеличении периода Si НП в массивах НП одинакового диаметра. Для отдельных массивов при периоде 400 нм наблюдался 3-й минимум на длинах волн больше 1 мкм, который мы связываем непосредственно с растравленной поверхностью кремния.

Наблюдаемая нами зависимость положения минимума отражения от диаметра нанопилларов (см. рис. 8) отличается от теоретической зависимости, рассчитанной из условия наблюдения резонанса Ми (Mie), предложенного в [12],

$$nkd = 2K, \tag{1}$$

где n — показатель преломления, k — волновой вектор, d — диаметр Si НП, $K \sim 2.6$ (для моды 1) и ~ 5.6 (для моды 2).

Данное несоответствие может говорить об ограничении применимости формулы (1) или о том, что в ней не учитывается ряд важных факторов, которые влияют на возникновение резонансов (шероховатость края, кривизна и др.).

Снижение коэффициента отражения света от структур с Si НП связано с значительным увеличением площади поверхности с массивами Si НП по сравнению с плоской поверхностью. Важно, что профиль показателя преломления модулируется упорядоченным массивом (среда–пиллар–среда), а при этом рассеяние происходит в отдельном нанопилларе.

4. Заключение

Исследованы оптические и электрические свойства кремниевых нанопилларов. Для создания массивов нанопилларов использовались электронно-лучевая литография и реактивное ионное травление через маску из резиста.

Кремниевые нанопиллары были химически и электрически пассивированы через нанесение слоя оксинитрида титана. Вольт-амперные характеристики были измерены на отдельных нанопилларах с использованием зонда атомно-силового микроскопа, при этом выявлено, что пассивация поверхности оксинитридом титана улучшает электрофизические свойства нанопилларов.

Продемонстрирован эффект сильного резонансного рассеяния света — изменение цвета отдельных кремниевых нанопилларов. В измеренных спектрах отражения фиксируется один или несколько минимумов, который мы связываем с Ми (Mie) резонансами. На основе кремниевых нанопилларов можно создавать новые среды с заданными оптическими и электрофизическими свойствами.

Данная работа была частично поддержана фондом РФФИ (проект № 13-02-01216).

Список литературы

- [1] K.A. Gonchar, L.A. Osminkina, R.A. Galkin, M.B. Gongalsky, V.S. Marshov, V.Y. Timoshenko, M.N. Kulmas, V.V. Solovyev, A.A. Kudryavtsev, V.A. Sivakov. *J. Nanoelectron. and Optoelectron.* **7** (6), 602 (2012).
- [2] G. Jia, T. Arguirov, M. Kittler, Z. Su, D. Yang, J. Sha. *ФТП*, **41** (4), 407 (2007).
- [3] S.M. Wells, I.A. Merkulov, I.I. Kravchenko, N.V. Lavrik, M.J. Sepaniak. *ACS NANO*, **6** (4), 2948 (2012).
- [4] B. Wang, P.W. Leo. *Optics Lett.*, **37**, 3756 (2012).
- [5] Xiaocheng Li, Junshuai Li, Ting Chen, Beng Kang Tang, Jianxiang Wang, Hongyu Yu. *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 1721 (2010).
- [6] S. Dominguez, I. Cornago, O. Garcia, M. Ezquer, M.J. Rodriguez, A.R. Lagunas, J. Perez-Conde, J. Bravo. *Photonics and nanostructures — fundamental and applications*, **11**, 29 (2013).
- [7] M. Khorasaninejad, N. Abedzadeh, J. Walia, S. Patchett, S.S. Saini. *Nano Lett.*, **12**, 4228 (2012).
- [8] L. Cao, P. Fan, E.S. Barnard, A.M. Brown, M.L. Brongersma. *Nano Lett.*, **10**, 2649 (2010).
- [9] Seo Kwanyong, Munib Wober, Paul Steinvurzel, Ethan Schonbrun, Yaping Dan, Tal Ellenbogen, Kenneth B. Crozier. *Nano Lett.*, **11**, 1851 (2011).
- [10] A.A. Залуцкая, A.B. Проказников, A.B. Проказников. *Нано- и микросистемная техника*, **9**, 11 (2013).
- [11] K.T. Fountaine, W.S. Whitney, H.A. Atwater. *J. Appl. Phys.*, **116**, 153 106 (2014).
- [12] F.J. Bezares, J.P. Long, O.J. Glembocki, Junpeng Guo, R.W. Rendell, R. Kasica, L. Shirey, J.C. Owrutsky, J.D. Caldwell. *Opt. Express*, **21**, 27 588 (2013).
- [13] A.B. Evlyukhin, R.L. Eriksen, Wei Cheng, J. Beermann, C. Reinhardt, A. Petrov, S. Prorok, M. Eich, B.N. Chichkov, S.I. Bozhevolnyi. *Sci. Reports*, **4**, 4126 (2014).
- [14] Y.Q. Fu, A. Colli, A. Fasoli, J.K. Luo, A.J. Flewitt, A.C. Ferrari, W.I. Milne. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **27** (3), 1520 (2009).
- [15] F.N. Dultsev, S.N. Svitashva, Yu.V. Nastaushev, A.L. Aseev. *Thin Sol. Films*, **519**, 6344 (2011).

Редактор Т.А. Полянская

Optical and electrophysical properties of silicon nanopillars

L.S. Golobokova*, Yu.V. Nastaushev*, F.N. Dultsev*, N.V. Kryzhanovskaya⁺, E.I. Moiseev⁺, A.S. Kozhukhov*, A.V. Latyshev*

* Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia
⁺ St. Petersburg Academic University — Nanotechnology Research and Education Centre of Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The electrical and optical properties of ordered arrays of silicon nanopillars (Si NP) were investigated. We used electron beam lithography (EBL) and dry etching to create arrays of Si NP. Si NPs with diameters ranging from 60 nm to 340 nm with heights from 218 nm to 685 nm were fabricated. Si NPs were chemically and electrically passivated through the deposition of TiO_x nanolayer at 8 nm thickness. Scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscopy were used to characterize the Si NPs. Silicon NP arrays viewed under the bright-field illumination can demonstrate the vivid color generation. Reflectance spectra from arrays of Si NP were measured at wavelengths ranging from 500 to 1150 nm.