

# Структурные и фотолюминесцентные свойства нанонитей, формируемых металл-стимулированным химическим травлением монокристаллического кремния различной степени легирования

© В.А. Георгобиани<sup>¶</sup>, К.А. Гончар, Л.А. Осминкина, В.Ю. Тимошенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),  
119991 Москва, Россия

(Получена 12 января 2015 г. Принята к печати 19 января 2015 г.)

Методами электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции исследованы слои кремниевых нанонитей, выращенных металл-стимулированным травлением монокристаллических кремниевых подложек *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением 10 и 0.001  $\Omega \cdot \text{см}$  и ориентацией поверхности (100). Установлено, что нанонити, выращенные на слабо легированных подложках, имеют непористую структуру в виде кристаллических остовов, покрытых нанокристаллами с размерами 3–5 нм. Нанонити, выращенные на сильно легированных подложках, имеют пористую структуру и содержат как малые нанокристаллы, так и более крупные кристаллиты с равновесными носителями заряда, которые влияют на межзонную излучательную рекомбинацию. Установлено, что интенсивность фотолюминесценции нанонитей в диапазоне спектра 1.3–2.0 эВ зависит от присутствия молекулярного кислорода.

## 1. Введение

В настоящее время кремниевые нанонити (КНН) активно исследуются ввиду возможности их применения в фотонике, фотовольтаике, сенсорике и биомедицине [1–8]. КНН представляют собой наноструктуры, вытянутые вдоль одного направления и имеющие сечение от единиц до десятков и сотен нанометров в зависимости от условий изготовления. Исторически одним из первых способов получения КНН является так называемый метод „пар–жидкость–кристалл“ [9], в котором нити растут при повышенной температуре на границе раздела между каталитической металлической частицей, в большинстве случаев золотой, и поверхностью кристаллического кремния (*c*-Si). Установлено, что формируемые таким методом КНН содержат примесь золота, что негативно влияет на их электронные свойства [10]. Альтернативным вышеизложенному методу является метод металл-стимулированного химического травления (metal-assisted chemical etching, MACE), использующий жидкостное травление *c*-Si, катализируемое металлическими частицами в растворах, содержащих плавиковую кислоту, при комнатной температуре [11–13]. Металлические частицы могут быть легко удалены химическим травлением после окончания процесса формирования КНН, что обеспечивает чистоту поверхности КНН от примеси металла-катализатора. Другими преимуществами метода MACE является простота, дешевизна и возможность воспроизводимо получать ансамбли КНН на большой площади. Кроме того, выбирая подложки *c*-Si с определенной степенью легирования и ориентацией поверхности, можно формировать КНН различной формы, размеров и степени пористости [12,13].

Известно, что КНН, полученные методом MACE, обладают эффективной фотолюминесценцией (ФЛ) в диапазоне спектра 600–1000 нм [14]. В работах [15–19]

были обнаружены усиление интенсивности комбинационного рассеяния света (КРС), когерентного антистоксова рассеяния света и инфракрасной (ИК) ФЛ в ансамблях КНН по сравнению с подложкой *c*-Si, при этом интенсивность ИК ФЛ зависит от качества исходной подложки *c*-Si [20]. Установлено, что слои КНН могут обладать крайне низким (вплоть до 1%) полным отражением в видимой области спектра [6,21].

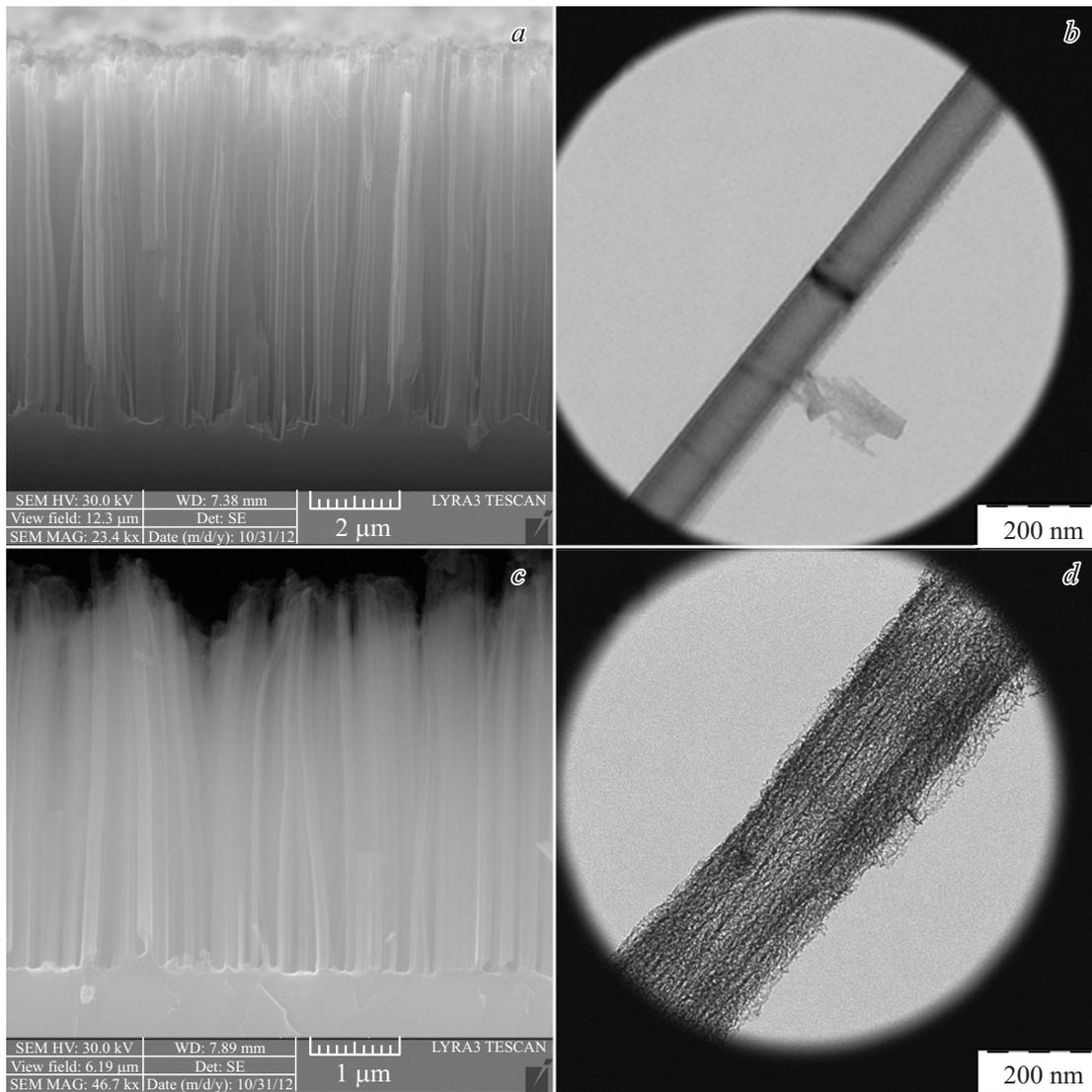
В данной работе исследованы структурные и ФЛ свойства КНН на подложках *c*-Si *p*-типа проводимости различной степени легирования, что позволяло формировать как пористые, так и непористые нанонити. Впервые представлены данные по влиянию молекулярного окружения на фотолюминесцентные свойства образцов КНН.

## 2. Методика эксперимента

КНН были получены методом MACE на пластинах *c*-Si с кристаллографической ориентацией (100), *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением 10 и 0.001  $\Omega \cdot \text{см}$ . На первом этапе MACE пластина *c*-Si помещалась в раствор 0.02 М AgNO<sub>3</sub> : 5 М HF (1:1) на 30 с для осаждения на нее наночастиц серебра. На втором этапе пластина *c*-Si с осажденными наночастицами серебра погружалась на 20 мин в раствор 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 5 М HF в соотношении 1:10 по объему. Удаление частиц серебра с границы раздела КНН/*c*-Si, а также с поверхности полученных КНН происходило путем погружения пластины в 65%-й раствор HNO<sub>3</sub> на 15 мин. После окончания процесса травления пластина *c*-Si с КНН промывалась дистиллированной водой и высушивалась.

Структура полученных образцов исследовалась с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) на микроскопах Lyra Tescan и LEO912 AB OMEGA соответственно. ФЛ в диапа-

<sup>¶</sup> E-mail: v.georgobiani@gmail.com



**Рис. 1.** *a* — СЭМ изображение бокового среза ансамблей непористых КНН; *b* — ПЭМ изображение одиночной непористой КНН; *c* — СЭМ изображение бокового среза ансамблей пористых КНН; *d* — ПЭМ изображение одиночной пористой КНН.

зоне спектра 400–1000 нм измерялась на спектрометре Solar ТП, укомплектованном CCD-камерой Hamamatsu MS-101H, при возбуждении аргоновым лазером с длиной волны 364 нм. Для изучения влияния молекулярного окружения на ФЛ образцы КНН помещались в кварцевую ампулу, через которую продувался газ (азот или кислород) при давлении 1 атм. Для регистрации спектров ФЛ в ближней ИК области и одновременно комбинационного рассеяния света (КРС) использовался ИК фурье-спектрометр Bruker IFS 66 V/S с источником возбуждения — непрерывным лазером с длиной волны 1.064 мкм.

### 3. Результаты и обсуждение

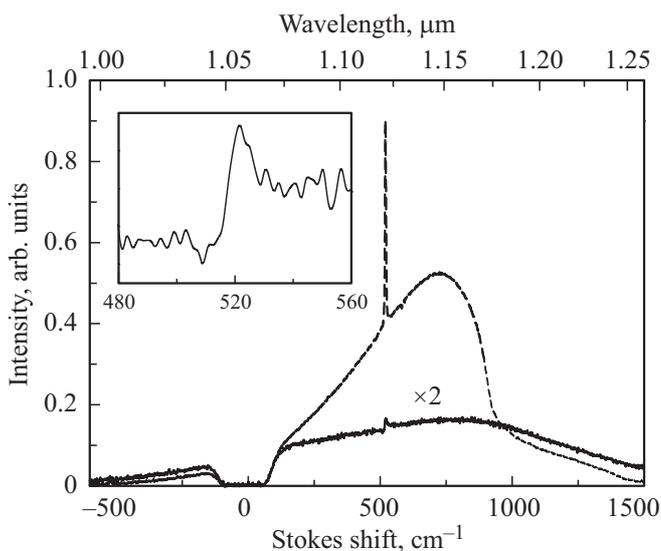
На рис. 1 приведены СЭМ и ПЭМ изображения исследуемых образцов. Видно, что КНН преимуще-

ственно ориентированы вдоль кристаллографического направления [100] (рис. 1, *a, c*). При этом КНН, выращенные на слабо легированной подложке, имеют диаметр 50–200 нм и длину  $\sim 9$  мкм (рис. 1, *a, b*). Диаметр КНН, выращенных на сильно легированной подложке, составлял 100–350 нм, а длина таких нанонитей  $\sim 4.5$  мкм (рис. 1, *c, d*). Изображения ПЭМ отдельных нанонитей (рис. 1, *b, d*), а также картин электронной дифракции (не показаны) свидетельствуют о том, что КНН, выращенные на слабо легированной подложке, имеют структуру в виде монокристаллической сердцевинки, повторяющей кристаллографическую ориентацию подложки, покрытой тонким (менее 10 нм) наноструктурированным слоем, в то время как КНН, выращенные на подложке сильно легированного *c*-Si, — полностью пористые. Из сравнения длин КНН, выращенных на сильно- и слабо легированных подложках, можно сделать вывод, что

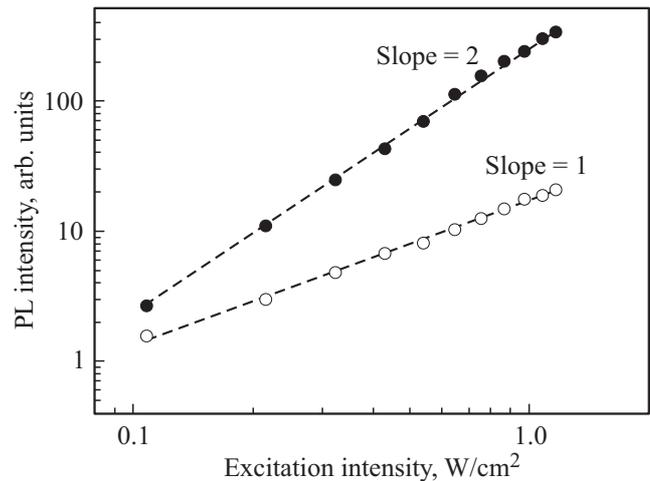
скорость формирования пористых КНН примерно в 2 раза меньше, чем у непористых.

Спектры ИК ФЛ и КРС образцов непористых (пунктирная линия) и пористых (сплошная линия) КНН при интенсивности возбуждения порядка  $0.2 \text{ Вт/см}^2$  представлены на рис. 2. В спектрах присутствует широкая полоса ФЛ с максимумом на длине волны около  $1.15 \text{ мкм}$ , которую можно объяснить межзонной излучательной рекомбинацией фотовозбужденных носителей заряда с энергией пары вблизи запрещенной зоны *c*-Si ( $1.1 \text{ эВ}$  [22]), на фоне которой наблюдается узкий пик стоксовой компоненты КРС с частотой  $520 \text{ см}^{-1}$ , также характерной для *c*-Si [23]. Схожесть формы спектра ИК ФЛ и КРС непористых КНН и *c*-Si [16,17] объясняется достаточно большими минимальными размерами кристаллических областей нанонитей, что не приводит к квантовому ограничению для носителей заряда [24].

Из рис. 2 видно, что интенсивность ФЛ и КРС от пористых КНН примерно в 6 и 50 раз соответственно слабее, чем у непористых КНН. При этом наблюдается изменение формы как спектра ФЛ, так и пика КРС. Последний становится асимметричным для пористых КНН (см. вставку на рис. 2), что можно объяснить эффектом Фано в связи с достаточно большой концентрацией (более  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) свободных носителей заряда [25,26]. Меньшая интенсивность межзонной ФЛ для пористых КНН по сравнению с непористыми может быть объяснена влиянием безызлучательной оже-рекомбинации носителей заряда ввиду наличия свободных равновесных носителей заряда (дырок) [22]. На достаточно высокую концентрацию равновесных носителей заряда в пори-



**Рис. 2.** Спектры ФЛ и КРС непористых (пунктирная линия) и пористых (сплошная линия, масштаб увеличен в 2 раза) КНН. Провал в спектре вблизи  $0 \text{ см}^{-1}$  связан с использованием notch-фильтра для подавления линии возбуждающего излучения. На вставке представлен участок спектра в области стоксовой компоненты пористых КНН.



**Рис. 3.** Зависимости интенсивности межзонной ФЛ для непористых (кружки) и пористых (пустые кружки) КНН от интенсивности лазерного возбуждения.

стых КНН дополнительно указывает изменение формы полосы межзонной ФЛ, пик которой несколько смещен в ИК область спектра по сравнению со спектром непористых КНН (рис. 2).

На рис. 3 представлены зависимости интенсивности межзонной ФЛ для непористых (темные кружки) и пористых (светлые кружки) КНН от интенсивности лазерного возбуждения. Видно, что зависимость является квадратичной в случае непористых КНН и линейной для пористых КНН. Известно, что интенсивность межзонной ФЛ в полупроводниках можно описать с помощью следующего соотношения [26]:

$$I \sim np - n_0 p_0 = (n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p) - n_0 p_0, \quad (1)$$

где  $I$  — интенсивность ФЛ;  $n_0, p_0$  — концентрация равновесных электронов и дырок,  $\Delta n, \Delta p$  — концентрация неравновесных электронов и дырок. Раскрыв скобки в представленном выше уравнении, получим  $I \propto p_0 \Delta n + n_0 \Delta p + \Delta n \Delta p$ . Таким образом, исходя из представленных на рис. 3 зависимостей, можно сделать вывод, что для непористых КНН основной вклад в рост межзонной ФЛ вносит квадратичный член  $\Delta n \Delta p$  ( $\Delta n \approx \Delta p$ ) и, следовательно,  $I \propto \Delta n^2$ , а для пористых КНН линейный член  $p_0 \Delta n$ , так как  $p_0 \gg n_0, \Delta n$ , и  $I \sim \Delta n$ . Аналогичный результат по линейной зависимости межзонной ФЛ был получен для образцов мезопористого кремния [27]. Таким образом, полученные данные подтверждают наличие большого числа равновесных носителей заряда (в данном случае дырок) в образцах пористых кремниевых нанонитей.

На рис. 4 представлены спектры ФЛ в диапазоне спектра  $1.3\text{--}2.0 \text{ эВ}$  образцов непористых (пунктирная линия) и пористых (сплошная линия) КНН. Оба образца характеризуются широким спектром ФЛ с максимумом в области энергий около  $1.73$  и  $1.58 \text{ эВ}$  для непористых и пористых КНН соответственно. Причиной такой ФЛ

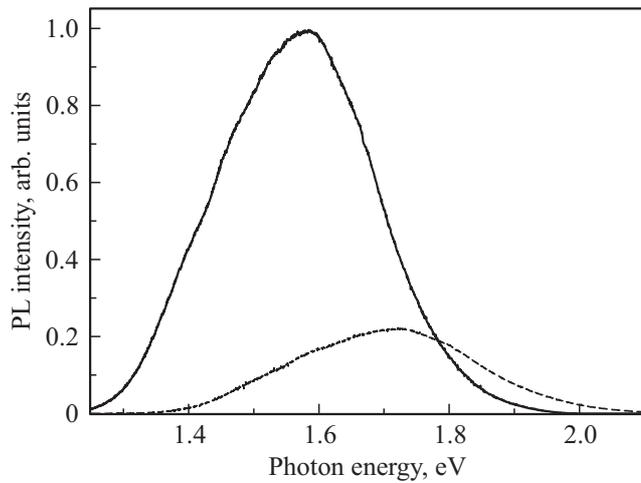


Рис. 4. Спектры ФЛ образцов непористых (пунктирная линия) и пористых (сплошная линия) КНН.

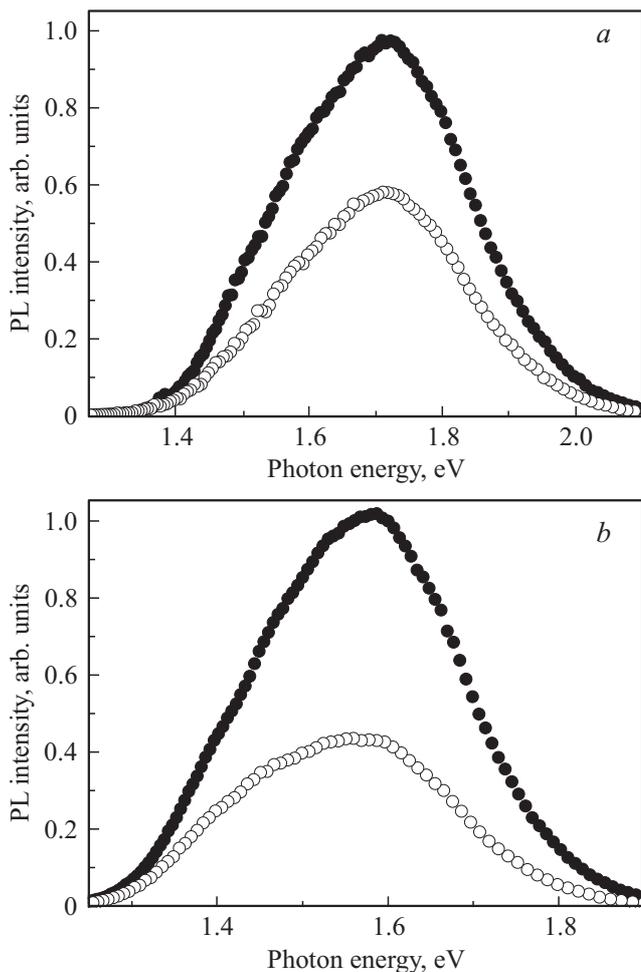


Рис. 5. Спектры ФЛ образцов непористых (а) и пористых (b) КНН в атмосфере азота (кружки) и кислорода (пустые кружки).

в образцах КНН является, по-видимому, излучательная рекомбинация экситонов, образующихся в кремниевых нанокристаллах малых размеров при их фотовозбуждении (квантово-размерный эффект (КРЭ) [28–30]). Данные нанокристаллы появляются в результате травления методом МАСЕ на поверхности непористых КНН [14] и в объеме пористых КНН (см. рис. 1, *b, d*). Широкий спектр ФЛ образцов вызван распределением кремниевых нанокристаллов по размеру [29,30].

Согласно полученным данным, пористые КНН обладают большей (примерно в 4.4 раза) интенсивностью ФЛ в диапазоне спектра 1.3–2.0 эВ, чем непористые. Это связано с наличием в пористой структуре КНН большего числа кремниевых нанокристаллов малых размеров, необходимых для существования в них КРЭ (ср. данные ПЭМ на рис. 1, *b* и *d*). Размер фотолуминесцирующих нанокристаллов, *d*, в КНН каждого типа можно оценить по формуле [14,30]

$$E_g = 1.12 + \frac{3.73}{d^{1.39}}, \quad (2)$$

где  $E_g$  соответствует максимуму ФЛ образцов КНН (рис. 4). Согласно полученным оценкам по формуле (2), для пористых КНН  $d \approx 4.5$  нм, для непористых —  $d \approx 3.7$  нм.

На рис. 5 приведены спектры ФЛ в диапазоне спектра 1.3–2.0 эВ образцов непористых (рис. 5, *a*) и пористых КНН (рис. 5, *b*) в атмосфере азота (кружки) и кислорода (пустые кружки). Видно, что в атмосфере кислорода наблюдается тушение ФЛ образцов КНН по сравнению с интенсивностями ФЛ в атмосфере азота примерно в 1.7 раза для непористых и в 2.2 раза для пористых КНН. Данный эффект можно объяснить тем фактом, что адсорбируемая молекула на поверхности КНН формирует заряженный комплекс  $O_2^-$ , т.е. в объеме нанокристаллов появляется свободная дырка, которая может давать тушение ФЛ в результате оже-рекомбинации [31]. Отметим, что после замены кислорода на атмосферу азота ФЛ практически полностью возвращалась к исходному уровню для образцов пористых КНН, в то время как для непористых КНН наблюдалось лишь частичное восстановление уровня ФЛ. Данный результат можно объяснить большей скоростью перезарядки и десорбции молекул кислорода ввиду более высокой концентрации равновесных носителей заряда в пористых КНН.

#### 4. Заключение

В данной работе изучены структурные и оптические свойства КНН, сформированных на пластинах кристаллического кремния с различным удельным сопротивлением. Показано, что КНН, выращенные на сильно легированных кремниевых подложках, имеют пористую структуру, в то время как КНН, выращенные на слабо легированных подложках, имеют непористую структуру.

Установлено, что оба типа КНН обладают интенсивной межзонной ФЛ, а также ФЛ в диапазоне спектра 1.3–2.0 эВ. При этом пористые КНН обладают большей интенсивностью ФЛ в диапазоне спектра 1.3–2.0 эВ, а непористые КНН — большей интенсивностью межзонной ФЛ. В то же время пик КРС для образца пористых КНН имеет асимметричную форму, что свидетельствует о наличии эффекта Фано в исследуемой структуре. Измеренная зависимость интенсивности межзонной ФЛ от интенсивности лазерного возбуждения является квадратичной для непористых и линейной для пористых КНН, что также указывает на наличие большого числа равновесных носителей заряда в пористом образце. Представленные выше данные указывают на различия в структурных свойствах исследуемых образцов: непористые КНН состоят из кристаллических остовов, покрытых нанокристаллами с размерами 3–5 нм, а пористые КНН состоят из большего числа нанокристаллов тех же размеров, а также включений более крупных кремниевых кристаллитов. Интенсивность экситонной ФЛ, связанной с наличием малых нанокристаллов, зависит от присутствия в окружающей атмосфере молекулярного кислорода, который является тушителем ФЛ. Установлено, что в пористых КНН частично сохраняются равновесные носители заряда, которые влияют на эффективность КРС, ФЛ свойства и их чувствительность к молекулярному окружению.

Авторы благодарят Д.В. Петрова за измерения методом сканирующей электронной микроскопии и С.С. Абрамчука за измерения методом просвечивающей электронной микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-02-31544.

## Список литературы

- [1] M.S. Gudiksen, L.J. Lauhon, J. Wang, D.C. Smith, C.M. Lieber. *Nature*, **415**, 617 (2002).
- [2] E. Garnett, P. Yang. *Nano Lett.*, **10**, 1082 (2010).
- [3] V. Sivakov, G. Andra, A. Gawlik, A. Berger, J. Plentz, F. Falk, S.H. Christiansen. *Nano Lett.*, **9**, 1549 (2009).
- [4] N. Elfstrom, A.E. Karlström, J. Linnros. *Nano Lett.*, **8** (3), 945 (2008).
- [5] Y. Qu, H. Zhou, X. Duan. *Nanoscale*, **3**, 4060 (2011).
- [6] M.D. Kelzenberg, D.B. Turner-Evans, B.M. Kayes, M.A. Filler, M.C. Putnam, N.S. Lewis, H.A. Atwater. *Nano Lett.*, **8**, 710 (2008).
- [7] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C.M. Lieber. *Science*, **293**, 1289 (2001).
- [8] M. Lv, S. Su, Y. He, Q. Huang, W. Hu, D. Li, C. Fan, S.-T. Lee. *Adv. Mater.*, **22** (48), 5463 (2010).
- [9] R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).
- [10] J.E. Allen, E.R. Hemesath, D.E. Perea, J.L. Lensch-Falk, Z.Y. Li, F. Yin, M.H. Gass, P. Wang, A.L. Bleloch, R.E. Palmer, L.J. Lauhon. *Nature Nanotechnol.*, **3**, 168 (2008).
- [11] V.A. Sivakov, G. Bronstrup, B. Pecz, A. Berger, G.Z. Radnoezi, M. Krause, S.H. Christiansen. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 3798 (2010).
- [12] M.L. Zhang, K.Qi. Peng, X. Fan, J.S. Jie, R.Q. Zhang, S.T. Lee, N.B. Wong. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4444 (2008).
- [13] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boor, U. Gösele. *Adv. Mater.*, **23**, 285 (2011).
- [14] V.A. Sivakov, F. Voigt, A. Berger, G. Bauer and S.H. Christiansen. *Phys. Rev. B*, **82**, 125446 (2010).
- [15] V.Yu. Timoshenko, K.A. Gonchar, L.A. Golovan, A.I. Efimova, V.A. Sivakov, A. Dellith, S.H. Christiansen. *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, **6**, 519 (2011).
- [16] К.А. Гончар, Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, В.А. Сиваков, С. Кристиансен. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **74**, 1782 (2010).
- [17] Л.А. Осминкина, К.А. Гончар, V.S. Marshov, K.V. Bunkov, D.V. Petrov, L.A. Golovan, F. Talkenberg, V.A. Sivakov, V.Yu. Timoshenko. *Nanoscale Res. Letters.*, **7**, 524 (2012).
- [18] К.В. Буньков, Л.А. Головань, К.А. Гончар, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, М. Kulmas, V. Sivakov. *ФТП*, **47**, 329 (2013).
- [19] L.A. Golovan, K.A. Gonchar, L.A. Osminkina, V.Yu. Timoshenko, G.I. Petrov, V.V. Yakovlev. *Laser Phys. Lett.*, **9**, 145 (2012).
- [20] К.А. Гончар, Л.А. Осминкина, В. Сиваков, В. Лысенко, В.Ю. Тимошенко. *ФТП*, **48** (12), 1654 (2014).
- [21] К.А. Гончар, Л.А. Осминкина, R.A. Galkin, M.B. Gongalsky, V.S. Marshov, V.Yu. Timoshenko, M.N. Kulmas, V.V. Solovyev, A.A. Kudryavtsev, V.A. Sivakov. *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, **7**, 602 (2012).
- [22] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (N.Y., Wiley, 1981).
- [23] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. *Sol. St. Commun.*, **58**, 739, (1986).
- [24] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch. *Phys. Status Solidi B*, **215**, 871, (1999).
- [25] A.E. Miroshnichenko, S. Flach, Yu.S. Kivshar. *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 2257 (2010).
- [26] П.Ю.М. Кардона. *Основы физики полупроводников* (М., Физматлит, 2002) [Пер. с англ.: P.Y. Yu, M. Cardona. *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties* (Springer-Verlag, Berlin, 1996)].
- [27] М.Г. Лисаченко, Е.А. Константинов, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. *ФТП*, **36** (3), 344 (2002).
- [28] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo. *Phys. Rev. B*, **48**, 11024 (1993).
- [29] A.G. Gullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [30] G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, C. Reynaud. *Appl. Phys. Lett.*, **80** (25), 4834 (2002).
- [31] П.К. Кашкаров, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко. *ФТП*, **30** (8), 1479 (1996).

Редактор Т.А. Полянская

**Structural and photoluminescent properties of nanowires obtained by metal-assisted chemical etching of monocrystalline silicon with different doping level**

*V.A. Georgobiani, K.A. Gonchar, L.A. Osminkina, V.Yu. Timoshenko*

Moscow State Lomonosov University,  
Physics Department,  
119991 Moscow, Russia

**Abstract** Layers of silicon nanowires, grown by metal-assisted chemical etching of monocrystalline silicon substrates of *p*-type conductivity with resistivity of 10 and 0.001 Ohm · cm and surface orientation (100) were investigated by means of the electron microscopy, Raman scattering and photoluminescence. It was shown that nanowires grown on the lightly doped substrates are non-porous and consist of crystalline skeleton covered by nanocrystals of 3–5 nm size. Nanowires grown on heavily doped substrates are porous and contain both small nanocrystals and larger crystallites with equilibrium charge carriers, which influence the interband radiative recombination. It was found that the intensity of photoluminescence of nanowires in the spectral range of 1.3–2.0 eV depended on the presence of molecular oxygen.