

Оптические свойства нитевидных наноструктур, полученных металлстимулированным химическим травлением пластин слабо легированного кристаллического кремния

© К.А. Гончар^{*†}, Л.А. Осминкина^{*}, В. Сиваков⁺, В. Лысенко^{*}, В.Ю. Тимошенко^{*}

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

⁺ Leibniz Institute of Photonic Technology,
D-07745 Jena, Germany

^{*} Nanotechnology Institute of Lyon,
69621 INSA de Lyon, France

(Получена 28 мая 2014 г. Принята к печати 9 июня 2014 г.)

Методами спектроскопии отражения, комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции были исследованы слои кремниевых нанонитей с диаметрами 20–200 нм, выращенных металлстимулированным травлением монокристаллических кремниевых подложек *p*-типа с удельным сопротивлением 1–20 Ом·см и ориентацией поверхности (100), полученных от трех компаний-производителей и характеризующихся различным временем жизни фотовозбужденных носителей заряда. Установлено, что для нанонитей с длиной более 1 мкм интенсивность комбинационного рассеяния в 3–5 раз превышает значение для подложек. Интенсивность межзонной фотолюминесценции на длине волны 1.12 мкм для нанонитей значительно превышала уровень для подложек и была максимальна для образцов с наибольшим объемным временем жизни, что указывает на низкий уровень темпа безызлучательной рекомбинации на поверхности нанонитей.

1. Введение

В последние годы наблюдается рост интереса к кремниевым нанонитям (КНН), которые могут использоваться в оптоэлектронике, фотонике, фотовольтаике и сенсорике [1–7]. КНН обладают оптическими свойствами, в значительной степени отличными от свойств объемного кристаллического кремния (*c*-Si). Это связано как с квантовым размерным эффектом в КНН малого диаметра [3], так и с сильным рассеянием света одиночными нанонитями [6] или их массивами [7]. Впервые КНН были получены методом пар–жидкость–кристалл (*varog-liquid-solid*, VLS) [8,9]. В методе VLS металлические наночастицы, например, золота (Au) или других металлов (Al, Ga, In и др.) [10], выступают катализаторами роста нанонитей при достаточно высокой температуре, необходимой для формирования эвтектики с кремнием [9,11]. Установлено, что проникновение атомов золота вследствие диффузии оказывает негативное влияние на оптоэлектронные свойства таких КНН [12,13].

Альтернативным методом приготовления КНН является жидкостное химическое травление (*metal assisted wet chemical etching*, MAWCE) пластин *c*-Si или даже тонких слоев кремния [14–16]. В методе MAWCE реализуется неоднородное анизотропное травление кремния в водных растворах плавиковой кислоты (HF), катализируемое металлическими наночастицами на поверхности подложек [15]. Слои КНН, изготовленные методом MAWCE, проявляют такие замечательные свойства, как фотолюминесценция (ФЛ) при комнатной температуре в видимом и инфракрасном (ИК) [16–20] диапазонах спектра. Причем ФЛ в видимом диапазоне, как прави-

ло, связывается с квантовым ограничением носителей заряда в нанокристаллах на поверхности КНН [16], в то время как ИК ФЛ объясняется межзонной излучательной рекомбинацией носителей заряда в объеме нанонитей в отсутствие квантового размерного эффекта [17]. В образцах КНН наблюдается также увеличение эффективности спонтанного комбинационного рассеяния света (КРС) [19,20] и когерентного антистоксова рассеяния света [21]. Во многих экспериментах было обнаружено крайне низкое значение коэффициента отражения света от слоев КНН [20,22].

В данной работе слои КНН, приготовленные на пластинах *c*-Si *p*-типа проводимости с низким уровнем легирования, поставленных разными фирмами, исследуются методами спектроскопии оптического отражения, КРС и ФЛ.

2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

В работе исследовались три серии образцов КНН, изготовленных на слабо легированных бором пластинах *c*-Si *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением 1–10 и 10–20 Ом·см с кристаллографической ориентацией (100), которые отличались объемными временами жизни фотовозбужденных носителей заряда. Последние измерялись методом микроволновой фотопроводимости на установке WT-2000PVN фирмы Semilab для образцов с одинаковой оксидной пассивацией поверхности пластин и составляли 5, 8 и 11 мкс для образцов серий А, В и С (см. таблицу).

Формирование КНН проводилось методом MAWCE в два этапа с использованием двух растворов. Первый

[†] E-mail: k.a.gonchar@gmail.com

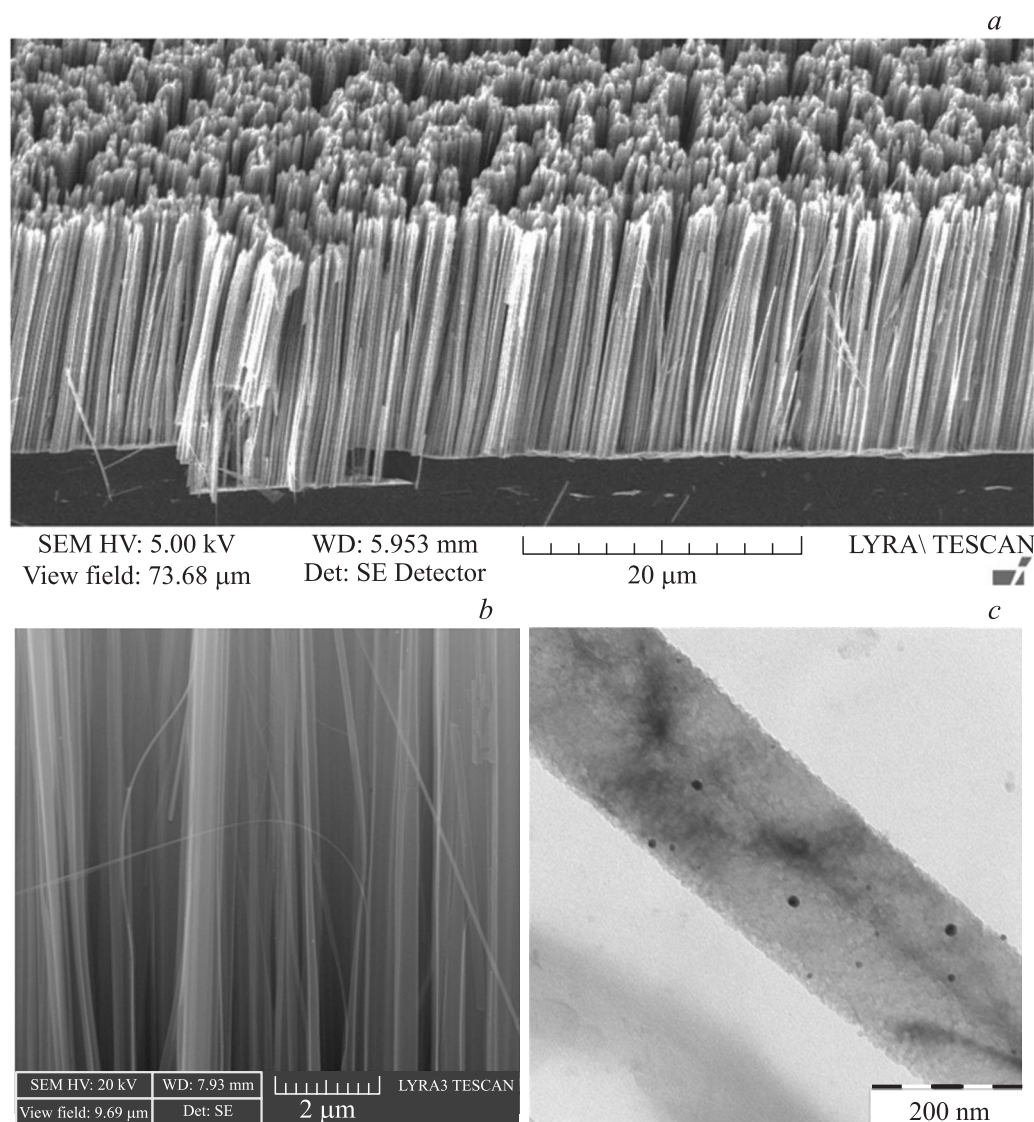


Рис. 1. Типичные микрофотографии полученных КНН в сканирующем (*a*, *b*) и просвечивающем (*c*) электронных микроскопах.

раствор представлял собой смесь 0.02 М AgNO_3 и 5 М HF в соотношении 1:1, в который помещались пластины c-Si на 60 с. На этой стадии происходил процесс нанесения серебра на поверхность пластины. Вторым раствором служила смесь 5 М HF и 30% H_2O_2 в соотношении 10:1, в котором происходил процесс химического травления пластины c-Si в местах, покрытых серебром. Время травления варьировалось от 5 с до 60 мин для получения слоя КНН с различной длиной нанонитей. После окончания процесса MAWCE образцы промывались дистиллированной водой. Для того чтобы удалить частицы серебра, образцы погружались в концентрированную азотную кислоту (HNO_3) на 15 мин и затем опять промывались дистиллированной водой.

Структурные свойства КНН были исследованы, используя сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Tescan Lyra и просвечивающий электронный микроскоп

(ПЭМ) LEO912 AB Omega. Типичные микрофотографии полученных КНН представлены на рис. 1. Длина КНН варьировалась от 50 нм до 30 мкм в зависимости от времени травления. Спектры отражения в диапазоне $500\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ были исследованы с помощью инфракрасного спектрометра с обратным фурье-преобразованием фирмы Bruker OFS 66v/S. Измерения проводились при угле падения, близком к нормали слоев КНН. Спектры полного отражения в диапазоне $250\text{--}1150\text{ нм}$ были измерены на спектрометре фирмы Perkin Elmer Lambda 950, оборудованном интегрирующей сферой. Инфракрасная ФЛ и КРС измерялись при возбуждении непрерывным излучением лазера Nd:YAG на длине волны 1.064 мкм (мощность излучения 100 мВт, диаметр пятна 2 мм) в геометрии обратного рассеяния на приставке комбинационного рассеяния света FRA-106. Все измерения проводились при комнатной температуре на воздухе.

Характеристики используемых пластин *c*-Si (100), легированных бором, а также пористость выращенных на данных пластинах слоев КНН. Интенсивность межзонной ФЛ измерялась на длине волны 1.12 мкм и была нормирована на значение для серии А

Номер серии	Удельное сопротивление, Ом · см	Толщина пластины, мкм	Время жизни фотовозбужденных носителей заряда, мкс	Интенсивность межзонной ФЛ, отн.ед.	Пористость слоя КНН, %
А	10–20	470 ± 5	5 ± 1	1.0	70 ± 5
В	1–10	530 ± 5	8 ± 2	1.5	60 ± 5
С	1–10	385 ± 5	12 ± 2	1.8	60 ± 5

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования методами СЭМ и ПЭМ показали, что приготовленные образцы представляют собой квазиупорядоченные ансамбли кремниевых нанонитей, ориентированных практически по нормали к подложке (рис. 1, *a*). Толщина слоя КНН варьировалась от 0.1 до 28 мкм в зависимости от времени травления, а диаметр нанонитей составлял 20–200 нм (рис. 1, *b* и *c*). Было установлено, что длина КНН для разных серий несколько (в 1.5–2 раза) отличалась на начальных временах формирования (менее 60 с). При больших временах скорость роста КНН оказалась одинакова на всех пластинах *c*-Si и составила ~ 0.5 мкм/мин. Различие скоростей формирования слоев КНН на начальных этапах травления можно объяснить различием толщин слоя наночастиц серебра, образующихся на первом этапе процесса при погружении пластин *c*-Si в раствор AgNO₃/HF. Действительно, из данных СЭМ следовало, что для серии А толщина слоя серебра составляла 210 нм, для серии В — 110 нм, а для серии С — 140 нм.

В спектрах отражения КНН в ближнем и среднем ИК диапазонах (рис. 2) наблюдались осцилляции, ко-

торые объясняются проявлением интерференции света, отраженного от поверхности слоя КНН и от границы раздела слой КНН-подложка *c*-Si. Из величины периода интерференционных осцилляций величины отражения в среднем ИК диапазоне были оценены величины эффективных показателей преломления слоев КНН, приближенно рассматриваемых как однородные оптические среды в данном спектральном диапазоне. Затем, используя модель эффективной среды и формулу Бруггемана [23], был произведен расчет пористости полученных образцов. Для серии А пористость составила около 70%, для серий В и С — 60% (см. таблицу). Выявленные различия пористости связаны, по-видимому, с различием характеристик подложек *c*-Si разных серий, таких как, концентрация легирующей примеси, а также наличие примесей кислорода и дефектов, зависящих от технологии получения слитков *c*-Si и их последующей обработки в фирмах-производителях.

Во всех типах исследуемых образцов КНН наблюдалось уменьшение полного отражения света в диапазоне длин волн от 250 до 1150 нм по сравнению с подложкой *c*-Si (рис. 3), что свидетельствует о проявлении эффекта локализации света, связанного с сильным его рассеянием в условиях сильного поглощения в ансамблях КНН [20,22]. При этом, с увеличением длины КНН значение коэффициента полного отражения света уменьшается (ср. рис. 3, *a* и *b*). Наблюдалось различие величины полного отражения для КНН малой длины (200–400 нм) разных серий (рис. 3, *a*). Данное различие становилось менее заметно в УФ и видимом диапазоне спектра для слоев КНН большей толщины (более 1 мкм) (рис. 3, *b*). Следует отметить, что при малой толщине слоя КНН в районе 280 и 370 нм наблюдаются пики отражения, связанные с прямыми межзонами переходами в *c*-Si (вертикальные пунктирные линии на рис. 3, *a*), которые становятся практически неразличимыми при увеличении толщины слоев КНН (рис. 3, *b*). Данный факт свидетельствует о том, что при субмикронной толщине слоя КНН существенное влияние на спектр отражения оказывает подложка *c*-Si, чья роль уменьшается по мере роста длины КНН.

На рис. 4 представлены типичные спектры сигналов ФЛ и КРС для различающихся длиной нанонитей, *L*, образцов КНН серии С, а также спектр для соответствующей подложки. Для образцов этой серии наблюдалась наиболее интенсивная межзонная ФЛ с максимумом на длине волны 1.12 мкм по сравнению с подложками

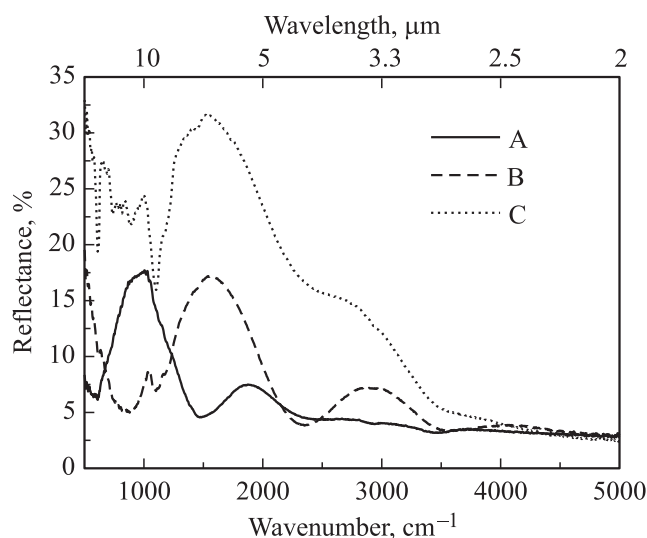


Рис. 2. Спектры отражения в ближнем и среднем ИК диапазонах образцов КНН серии А (сплошная линия), В (штриховая линия) и С (пунктирная линия) с толщиной слоев (длиной нанонитей) 2–4 мкм.

других серий. Это можно объяснить тем, что подложки серии С обладают наибольшим временем жизни фотовозбужденных носителей заряда (см. таблицу), что в свою очередь обусловлено наименьшим числом объемных и поверхностных дефектов. Поскольку для измерения времени жизни и интенсивности межзонной ФЛ использовались подложки *c*-Si после идентичной процедуры очистки и пассивации их поверхности, это создавало условия для близости скоростей поверхностной безызлучательной рекомбинации для образцов разных серий. Как видно из данных рис. 4, при формировании слоя КНН даже субмикронной толщины происходит рост интенсивности ФЛ.

Что касается интенсивности КРС подложек *c*-Si, то она была примерно пропорциональна их толщине, что вполне объяснимо, учитывая используемое для возбуждения слабопоглощающее излучение с длиной волны 1.064 мкм. Использование такой длины волны воз-

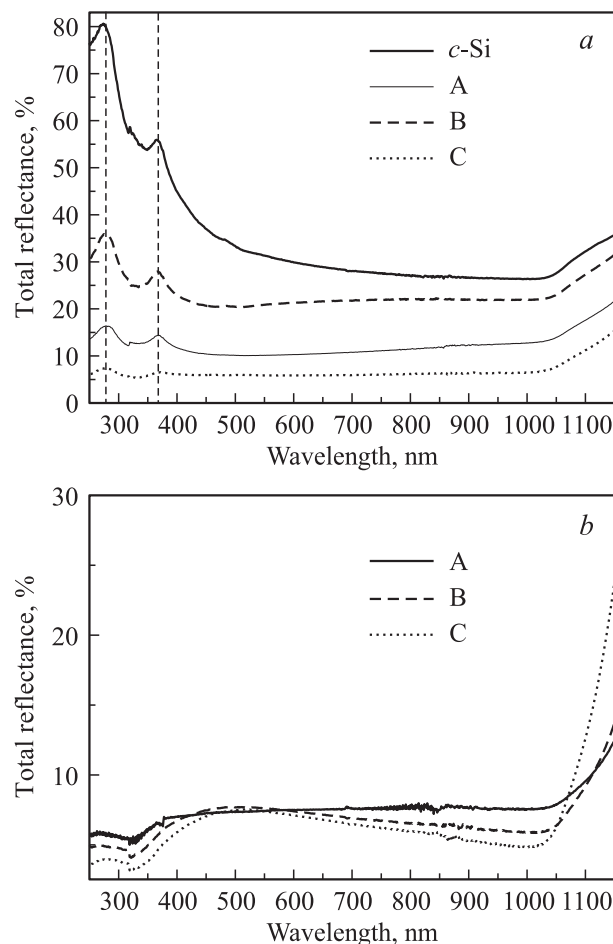


Рис. 3. Спектры полного отражения: *a* — исходных пластин *c*-Si (жирная сплошная линия) и слоев КНН с толщиной слоя 0.2–0.4 мкм серии А (тонкая сплошная линия), В (штриховая линия) и С (пунктирная линия), вертикальные пунктирные линии показывают положение пиков прямозонного перехода в кремнии; *b* — слоев КНН с толщиной слоя 1.5–2 мкм серии А (сплошная линия), В (штриховая линия) и С (пунктирная линия).

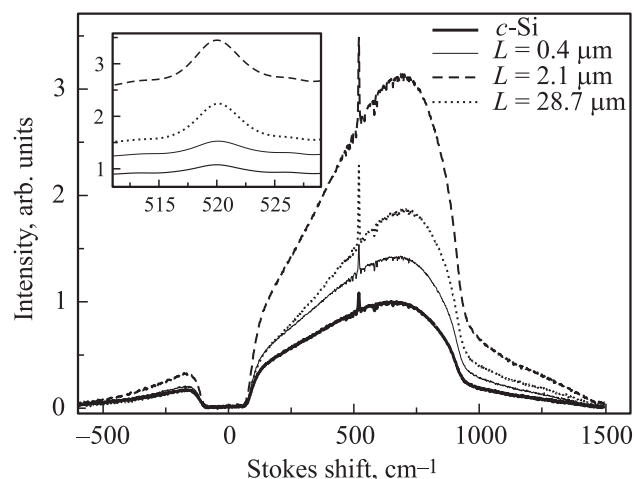


Рис. 4. Спектры ФЛ и КРС подложки *c*-Si серии (сплошная линия) и образцов со слоями КНН с различной длиной нитей *L*. Провал в спектре вблизи 0 см⁻¹ связан с использованием notch-фильтра для подавления линии возбуждающего излучения. На вставке представлены участки спектров в области стоксовой компоненты КРС.

буждения определяет также форму наблюдаемого спектра, содержащего одновременно сигналы межзонной ФЛ и КРС. Спектральное положение линии КРС для всех используемых подложек и выращенных на них слоев КНН соответствовало частоте 520.5 см⁻¹ объемных фононов в центре зоны Бриллюэна *c*-Si (см. вставку на рис. 4). Данный факт указывает на несущественность размерного эффекта для фононов в исследуемых слоях КНН. Зависимость интенсивности сигнала КРС от толщины слоя КНН различных серий представлена на рис. 5, *a* в сравнении с уровнем сигнала для соответствующей подложки *c*-Si. Видно, что для всех серий образцов имеет место логарифмический рост интенсивности с ростом толщины слоя КНН. Такая зависимость объясняется диффузионным характером проникновения возбуждающего света в образец ввиду сильного его рассеяния в массиве КНН, что можно интерпретировать как проявление эффекта частичной локализации света в неоднородной оптической среде [20].

На рис. 5, *b* представлена зависимость интенсивности сигнала межзонной ФЛ, нормированного на величину сигнала от соответствующей подложки *c*-Si, как функция толщины слоя КНН. Видно, что для всех серий образцов КНН наблюдается усиление интенсивности ФЛ по сравнению с исходными подложками. При этом усиление ФЛ достигает своего максимума при толщине слоя КНН 2–3 мкм, после чего начинается спад интенсивности. Такой спад можно объяснить тем фактом, что в результате длительного химического травления КНН могут становиться тоньше, а также более пористыми, из-за чего возрастает безызлучательная рекомбинация на поверхности нанонитей. Тем не менее большие значения интенсивности межзонной ФЛ для КНН по сравнению с подложками *c*-Si свидетельствуют об относительно

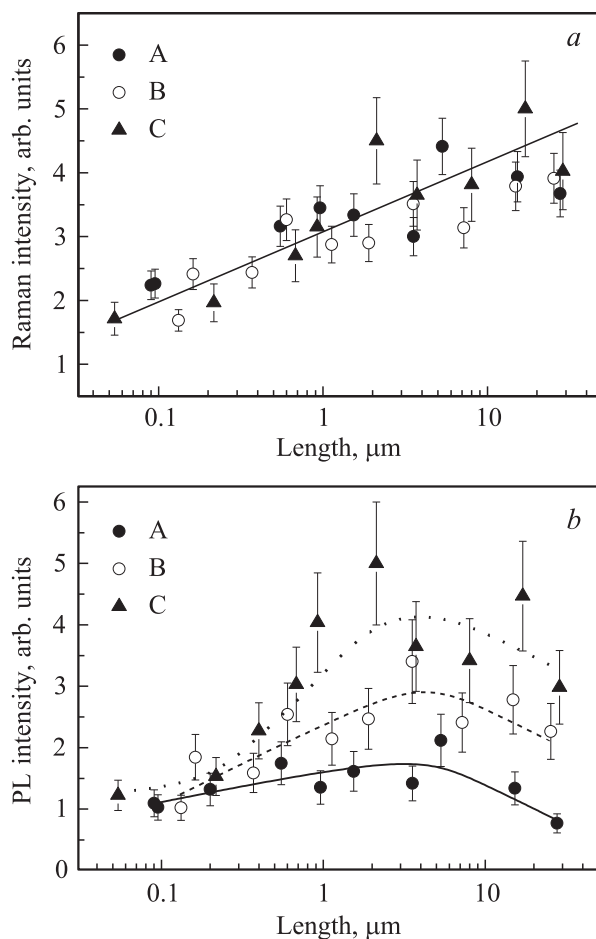


Рис. 5. *a* — зависимость интенсивностей сигналов КРС от толщины слоя КНН, нормированных на величину сигнала от соответствующих исходных подложек *c*-Si, для серии А (темные кружки), В (пустые кружки) и С (треугольники). *b* — зависимость интенсивностей сигнала ФЛ от толщины слоя КНН, нормированных на величину сигнала от соответствующих исходных подложек *c*-Si, для серии А (темные кружки), В (пустые кружки) и С (треугольники) в зависимости от толщины слоя КНН.

низком темпе безызлучательной рекомбинации в КНН. При этом темп генерации фотовозбужденных носителей заряда в КНН, по-видимому, значительно возрастает ввиду сильного рассеяния света по сравнению с подложкой *c*-Si. Наибольший рост интенсивности ФЛ для КНН серии С в сравнении с другими сериями свидетельствует о роли качества исходных кремниевых подложек при относительно более слабом влиянии поверхностной безызлучательной рекомбинации в КНН.

4. Заключение

В работе изучены оптические свойства слоев КНН, выращенных на подложках слабо легированного *c*-Si дырочного типа проводимости, полученных от трех различных фирм-производителей. Установлено различие

в величине полного отражения света в видимом и ближнем ИК диапазонах при малой толщине слоя КНН (до 1 мкм), которое, однако, нивелируется с ростом толщины слоя. Для всех исследованных серий образцов наблюдалось усиление сигналов ФЛ и КРС для слоев КНН по сравнению с исходными подложками *c*-Si. Однако относительный рост сигнала КРС с толщиной слоя КНН был практически одинаков для всех исследованных серий образцов, что может быть объяснено проявлением эффекта локализации света в ансамбле КНН. Обнаружено многократное увеличение интенсивности межзонной ФЛ от слоев КНН с длиной нанонитей 2–3 мкм, по сравнению с подложками *c*-Si, которое объясняется ростом темпа фотогенерации носителей заряда в ансамбле КНН в условиях частичной локализации света и низкой поверхностной безызлучательной рекомбинации. Эффект роста интенсивности ФЛ был максимален для подложек с наибольшим временем жизни неравновесных носителей заряда, что указывает на важность данного параметра для оптоэлектронных свойств формируемых КНН. Полученные результаты могут быть полезны для создания оптоэлектронных устройств и сенсоров на основе КНН.

Авторы благодарят Д.В. Петрова и С.С. Абрамчука за измерения методами СЭМ и ПЭМ соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.132.21.1670, гранта РФФИ № 14-02-31544 и Министерства образования и научных исследований Германии (BMBF) в рамках проекта „NanoSemi“ № 01DJ13010.

Список литературы

- [1] Y. Cui, L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, J. Wang, C.M. Lieber. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2214 (2001).
- [2] F.M. Ross, J. Tersoff, M.C. Reuter. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 146 104 (2005).
- [3] A.I. Hochbaum, R. Fan, R. He, P. Yang. *Nano Lett.*, **5**, 457 (2005).
- [4] V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele. *Nano Lett.*, **5**, 931 (2005).
- [5] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C.M. Lieber. *Nature*, **409**, 66 (2001).
- [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] Th. Stelzner, M. Pietsch, G. Andrä, F. Falk, E. Ose, S.H. Christiansen. *Nanotechnology*, **19**, 295 203 (2008).
- [8] E.I. Givargizov. *J. Cryst. Growth*, **31**, 20 (1975).
- [9] R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).
- [10] M.K. Sunkara, S. Sharma, R. Miranda. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1546 (2001).
- [11] C.M. Lieber. *MRS Bulletin*, **28**, 486 (2003).
- [12] 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).
- [13] J.B. Hannon, S. Kodambaka F.M. Ross, R.M. Tromp. *Nature*, **440**, 69 (2006).

- [14] V. Sivakov, G. Andrä, A. Gawlik, A. Berger, J. Plentz, F. Falk, S.H. Christiansen. *Nano Lett.*, **9**, 1549 (2009).
- [15] K.-Q. Peng, Y.-J. Yan, S.-P. Gao, J. Zhu. *Adv. Mater.*, **14**, 1164 (2002).
- [16] V.A. Sivakov, G. Bronstrup, B. Pecz, A. Berger, G.Z. Radnoczi, M. Krause, S.H. Christiansen. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 3798 (2010).
- [17] 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).
- [18] К.А. Гончар, Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, В.А. Сиваков, С. Кристиансен. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **74**, 1782 (2010).
- [19] К.В. Буньков, Л.А. Головань, К.А. Гончар, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, М. Kulmas, V. Sivakov. *ФТП*, **47**, 329 (2013).
- [20] L.A. Osminkina, K.A. Gonchar, V.S. Marshov, K.V. Bunkov, D.V. Petrov, L.A. Golovan, F. Talkenberg, V.A. Sivakov, V.Yu. Timoshenko. *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 524 (2012).
- [21] L.A. Golovan, K.A. Gonchar, L.A. Osminkina, V.Yu. Timoshenko, G.I. Petrov, V.V. Yakovlev. *Laser Phys. Lett.*, **9**, 145 (2012).
- [22] K.A. Gonchar, L.A. Osminkina, 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).
- [23] Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. *УФН*, **177**, 619 (2007).

Редактор Т.А. Полянская

Optical properties of wire-like nanostructures formed by metal assisted wet chemical etching of lightly doped crystalline silicon substrates

K.A. Gonchar*, L.A. Osminkina*, V. Sivakov⁺,
V. Lysenko*, V.Yu. Timoshenko*

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

⁺ Leibniz Institute of Photonic Technology,
D-07745 Jena, Germany

• Nanotechnology Institute of Lyon,
69621 INSA de Lyon, France

Abstract Layers of silicon nanowires with diameters of 20–200 nm, grown by metal-assisted chemical etching of monocrystalline silicon substrates of *p*-type conductivity with a resistivity of 1–20 Ohm·cm and surface orientation (100), which were supplied by three manufacturing companies and were characterized by different lifetimes of photoexcited charge carriers, were investigated by means of the reflection spectroscopy, Raman scattering and photoluminescence. It was found that the Raman intensity for nanowires with length larger than 1 micron is 3–5 times stronger than that for the substrates. The intensity of interband photoluminescence at wavelength of 1.12 μm for the nanowires exceeded significantly those of the substrates and it was maximal for the samples with the longer volume lifetime that indicates a low rate of the non-radiative recombination on the surface of nanowires.