

УДК 535.375.5; 537.533.35; 539.23

ФОРМИРОВАНИЕ КРЕМНИЕВЫХ НАНОНИТЕЙ МЕТОДОМ МЕТАЛЛ-СТИМУЛИРОВАННОГО ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

А.В. БОНДАРЕНКО¹, К.В. ГИРЕЛЬ¹, С.А. НЕВЗОРОВ¹, К.А. ГОНЧАР^{2,3},
В.Ю. ТИМОШЕНКО^{2,4}

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет)
Ленинские Горы, Москва, 1119991, Россия

³Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия

⁴Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050, Россия

Поступила в редакцию 8 сентября 2015

Представлены результаты исследования особенностей формирования и оптических свойств кремниевых нанонитей (КН), формируемых методом металл-стимулированного химического травления (МСХТ) монокристаллического кремния дырочного и электронного типа проводимости. Установлено, что с увеличением времени химического травления длина КН линейно возрастает. Исследованы спектры полного и зеркального инфракрасного (ИК) отражения, спектры комбинационного рассеяния (КР) света сформированных КН, а также спектры фотолюминесценции (ФЛ). Выявлено, что полоса кремния в спектре КР с увеличением времени химического травления расширяется и сдвигается в коротковолновую область.

Ключевые слова: кремниевые нанонити, металл-стимулированное химическое травление, иммерсионное осаждение, комбинационное рассеяние, фотолюминесценция.

Введение

В последнее время наблюдается рост интереса к КН, полученным методом МСХТ [1–3], которые демонстрируют физико-химические свойства, отличные от свойств объемного кристаллического кремния. Также увеличивается количество публикаций, связанных с применением КН в наноэлектронике [4], оптоэлектронике [5], биомедицине [6], в качестве материала для создания активных субстратов для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) [7], а также в качестве материала анода для литий-ионных источников питания [8, 9].

Известны два варианта реализации метода МСХТ [10]. В первом варианте (одноступенчатый) используется одна операция селективного химического травления кремния в растворе, содержащем ионы металла и фтористоводородную кислоту (HF). При этом происходит осаждение частиц металла на поверхность монокристаллического кремния и одновременно травление кремния с образованием КН. Во втором варианте (двухступенчатый) вначале формируются наночастицы металла на поверхности кремния, а затем химическое травление в растворе, содержащем HF и перекись водорода (H₂O₂). Такой режим дает возможность более точно контролировать структурные параметры формируемых КН.

В данной работе представлены результаты исследования формирования массивов КН двухступенчатым методом МСХТ на подложках монокристаллического кремния *p*- и *n*-типа проводимости, а также приведены результаты исследования оптических свойств сформированных КН.

Методика эксперимента

В качестве исходных подложек использовались пластины монокристаллического кремния *p*-типа проводимости, легированные бором, и *n*-типа проводимости, легированные сурьмой, с кристаллографической ориентацией поверхности (100) и удельным сопротивлением равным 12 Ом·см и 0,01 Ом·см, соответственно. Из пластин были вырезаны образцы размером 1×1 см. Очистка образцов от органических загрязнений проводилась в насыщенном растворе CrO₃ в H₂SO₄ (конц.). Естественный окисел удалялся в 4,5%-м водном растворе HF. Иммерсионное осаждение Ag проводилось из водно-спиртового раствора, содержащего 10 мМ AgNO₃ и 2,5 М HF. Время осаждения серебра составляло 3 мин. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

Для селективного химического травления кремния использовался водный раствор, содержащий 5 М HF и 0,3 М H₂O₂. Пластины монокристаллического кремния со сформированными на их поверхности наночастицами серебра погружались в раствор на различное время от 1 до 60 мин. После травления образцы промывались в дистиллированной воде и в этиловом спирте и затем высушивались на воздухе.

Поверхность и сколы образцов на различных этапах их изготовления изучались методом сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа Hitachi-S4800.

Результаты и их обсуждение

При погружении кремниевой пластины в водно-спиртовой раствор AgNO₃ и HF, ионы Ag захватывают электроны из приповерхностной области кремния и восстанавливаются до атомарной формы, осаждаясь на поверхности пластины. Параллельно происходит процесс окисления кремния вокруг наночастиц Ag.

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения поверхности и скола образца кремния *p*-типа проводимости после осаждения частиц серебра из водно-спиртового раствора, содержащего 10 мМ AgNO₃ и 2,5 М HF, в течение 3 мин. Как видно из рис. 1, наночастицы Ag расположены на расстоянии от 10 до 150 нм друг от друга и имеют размеры от 50 до 200 нм. Также наблюдаются серебряные дендриты высотой до 2 мкм. Поверхность монокристаллического кремния под наночастицами Ag частично окислилась и стравилась в HF. Размеры сформированных таким образом полостей варьируются от 20 до 100 нм.

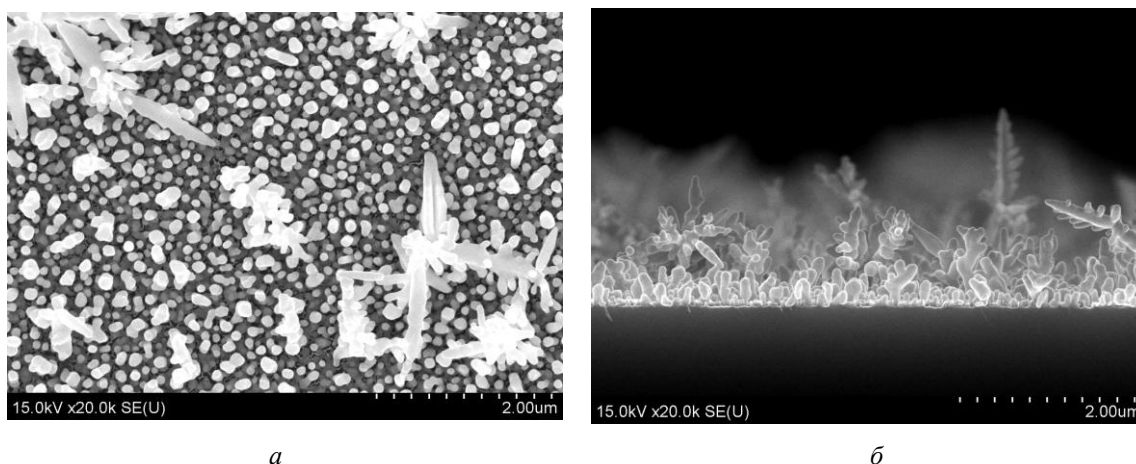


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности (а) и скола (б) структур Si/Ag

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения поверхности и сколов массивов КН, сформированных в водном растворе, содержащем 5 М HF и 0,3 М H₂O₂, в течение 60 мин на пластинах *p*- и *n*-типа проводимости.

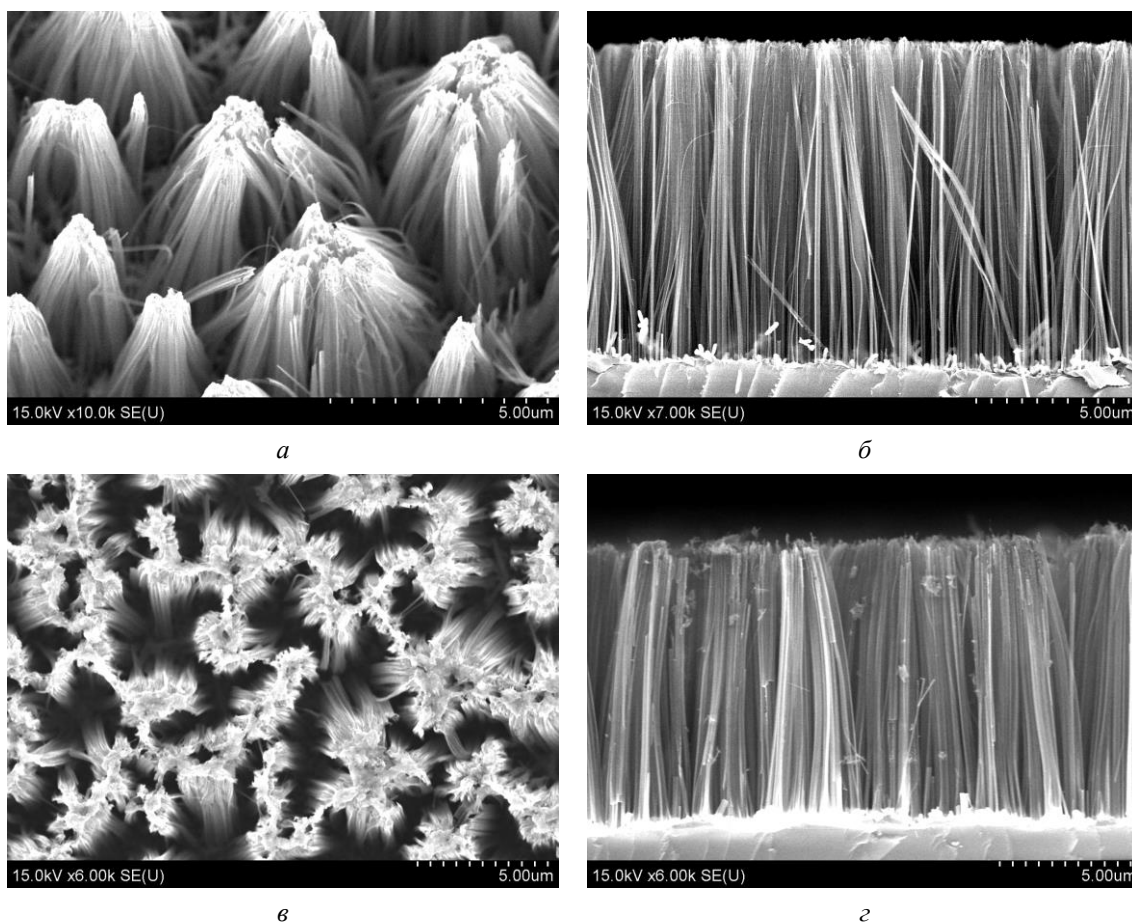


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности (а, в) и сколов (б, г) массивов КН, полученных методом МСХТ в течение 60 мин травления монокристаллического кремния

В растворе под наночастицами серебра образуется оксид, который стравливается и частицы погружаются вертикально вниз вглубь подложки, в результате чего формируются массивы КН длиной 10 и 8 мкм для образцов монокристаллического кремния *p*- и *n*-типа проводимости, соответственно (рис. 2 б, г). Диаметры КН составляют от 30 до 150 нм.

На рис. 3 изображены графики зависимости длины КН, сформированных на кремниевых пластинах с разным типом проводимости, от времени химического травления.

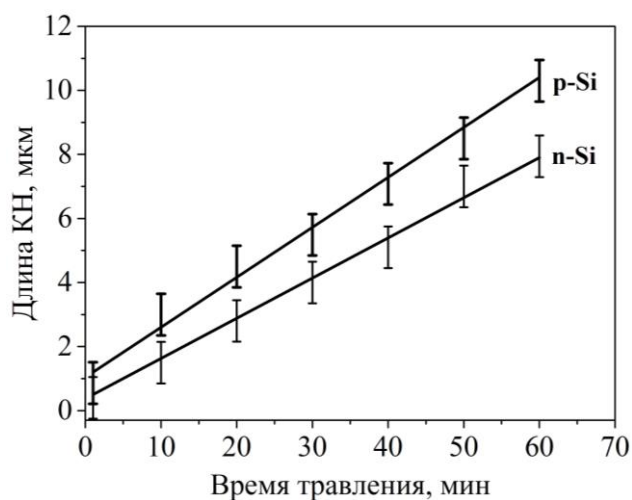


Рис. 3. Зависимость длины КН от времени химического травления

Как видно из рис. 3, длина КН, сформированных на подложках монокристаллического кремния *p*- и *n*-типа проводимости, практически линейно возрастает с увеличением времени

химического травления. Скорость образования КН на монокристаллическом кремнии *p*- и *n*-типа проводимости различна. На кремнии *p*-типа проводимости скорость образования КН составляет 158 нм/мин, а на кремнии *n*-типа проводимости – 125 нм/мин.

Для массивов КН, сформированных методом МСХТ на подложках монокристаллического кремния *p*- и *n*-типа проводимости были сняты спектры зеркального ИК отражения (рис. 4), а также полного (диффузионное и зеркальное) отражения в ультрафиолетовом (УФ), видимом и ИК диапазонах (рис. 5).

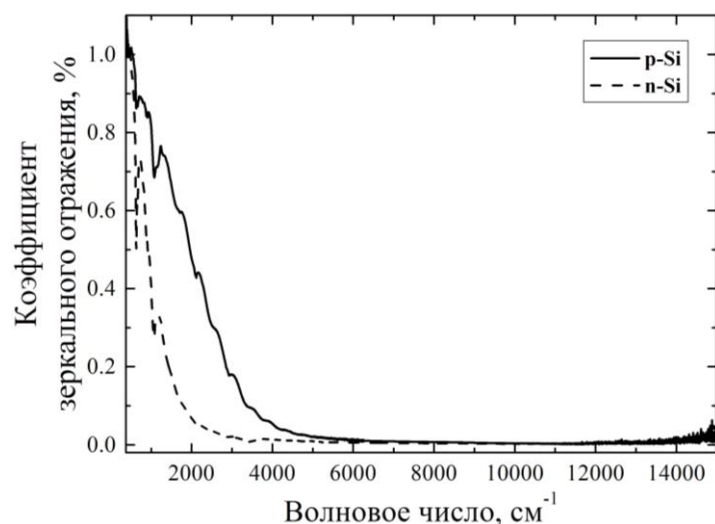


Рис. 4. Спектры зеркального отражения массивов КН, сформированных на подложках монокристаллического кремния *p*- и *n*-типа проводимости

Как видно из рис. 4, КН очень слабо отражают свет в области 6000–14000 см⁻¹, что свидетельствует о сильном рассеянии и поглощении света.

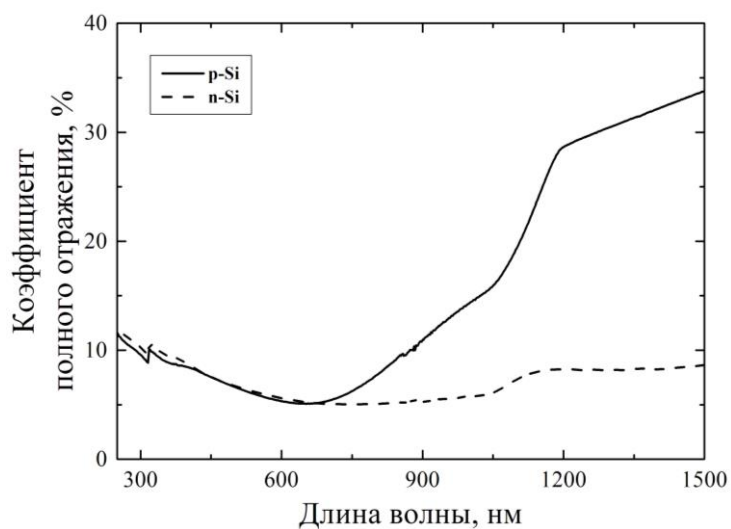


Рис. 5. Спектры полного отражения в видимом и ближнем ИК-диапазонах массивов КН, сформированных на подложках монокристаллического кремния *p*- и *n*-типа проводимости

Из рис. 5 видно, что в видимой области спектра полное отражение КН составляет менее 10 %. В области ближнего ИК диапазона коэффициент полного отражения увеличивается.

Для массивов КН, сформированных методом МСХТ, был проведен анализ спектров ФЛ и КР. Для возбуждения ФЛ использовалось излучение с длиной волны 1064 нм. При такой длине волны возможно наблюдение на спектрах сигналов межзонной ФЛ, а также сигналов КР.

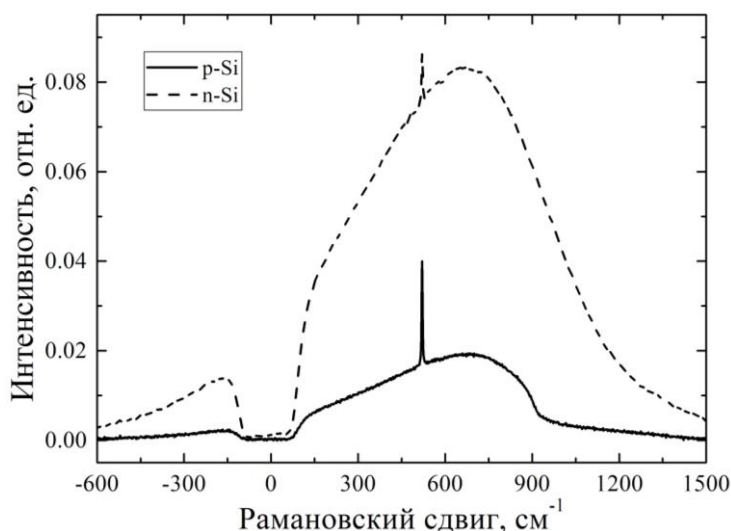


Рис. 6. Спектры ФЛ и КР массивов КН, сформированных на подложках монокристаллического кремния *p*- и *n*-типа проводимости. Снятие спектров проводилось с использованием notch-фильтра, который обеспечивает подавление линии возбуждающего излучения

Для массива КН, сформированных на подложке монокристаллического кремния *n*-типа проводимости, наблюдается более высокая интенсивность межзонной ФЛ.

На рис. 7 изображены спектры КР КН, сформированных методом МСХТ в течение различного времени травления. Для измерения спектров был использован лазер с длиной волны 473 нм. Как видно из рис. 7, для КН, сформированных в течение 1 мин, наблюдается значительное увеличение интенсивности сигнала КР по сравнению с подложкой монокристаллического кремния, что может быть связано с малой длиной КН, формируемыми за 1 мин и близким расположением наночастиц серебра к области измерения, что вносит значительный вклад в усиление КР.

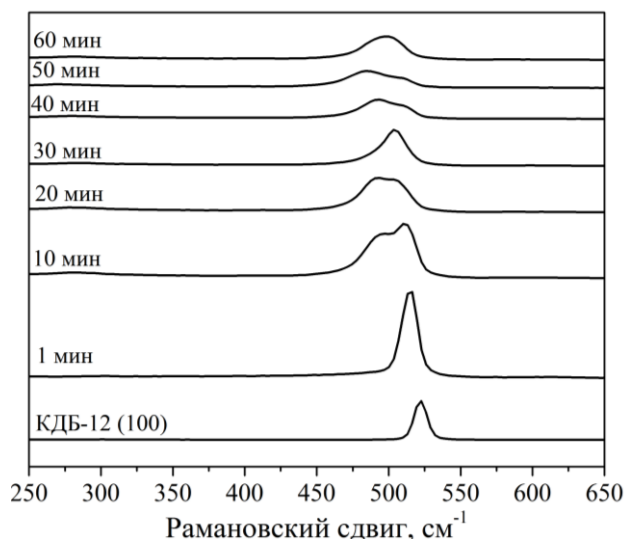


Рис. 7. Спектры КР массивов КН, сформированных в течение различного времени химического травления

Сдвиг в коротковолновую область и уширение полосы кремния в спектре КР с увеличением времени химического травления может быть обусловлено увеличением числа нанокристаллитов кремния с размерами менее 10 нм на поверхности КН в процессе химического травления их поверхности в течение более длительного процесса МСХТ. Такие нанокристаллы, как известно, приводят к появлению видимой ФЛ КН [2]. К низкочастотному сдвугу линии КР от КН может привести их нагрев при использовании сильпоглощаемого излучения даже малой интенсивности.

Заключение

Методом МСХТ на подложках монокристаллического кремния *p*- и *n*-типа проводимости были сформированы КН длиной 10 и 8 мкм, соответственно. Толщина КН линейно зависит от времени химического травления. Были исследованы спектры зеркального и полного отражения. Выявлено, что сформированные массивы КН обладают низким коэффициентом зеркального отражения, что обуславливается сильным рассеянием и поглощением света. Для массива КН, сформированных на подложке монокристаллического кремния *n*-типа проводимости, наблюдается высокая интенсивность межзонной ФЛ.

FORMATION OF SILICON NANOWIRES BY METAL-ASSISTED CHEMICAL ETCHING AND STUDY OF ITS OPTICAL PROPERTIES

H.V. BANDARENKA, K.V. GIREL, S.A. NIAUZORAU, K.A. GONCHAR, V.U. TIMOSHENKO

Abstract

The results of study and development of silicon nanowires (SiNWs) formation by metal-assisted chemical etching (MACE) are introduced. Linear dependence of SiNWs length from etching time is established. Total and mirror reflectance spectra, Raman scattering spectra of SiNWs and photoluminescence (PL) spectra are studied. Si band broadening and shifting to short-wave region in Raman spectra with increasing of etching time are revealed.

Keywords: silicon nanowires, metal-assisted chemical etching, immersion deposition, Raman scattering, photoluminescence.

Список литературы

1. *Pal A.* // Appl. Phys. Lett. 2015. Vol. 107. P. 072104-1–072104-5.
2. *Gonchar K.A.* // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2012. Vol. 7. P. 602–606.
3. *Cheng H.* // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 52217–52225.
4. *Hee H.* // Nanotoday. 2014. Vol. 9. P. 271–304.
5. *Youngseok Y.* // Mat. Sci. Semicon. Proc. 2015. Vol. 40. P. 391–396.
6. *He Y.* // Nano Today. 2010. Vol. 5. P. 282–295.
7. *Niauzorau S., Girel K., Bandarenka H. et. al* // E-MRS Fall Meeting. 2015. Abs.12-4.
8. *McSweeney W.* // Nano. Res. 2014. Vol. 8. P. 1395–1442.
9. *Li. J.* // J. Inorg. Mater. 2013. Vol. 28. P. 1207–1212.
10. *Peng K.* // Adv. Func. Mater. 2006. Vol. 16. P. 387–394.