Письма в ЖЭТФ, том 117, вып. 2, с. 115 – 120 © 2023 г. 25 января

Оптические свойства кремниевых нанонитей, полученных методом металл-стимулированного химического травления с использованием золотых наночастиц

К. А. Гончар[+1)], И. В. Божьев[+], О. А. Шалыгина[+], Л. А. Осминкина[+*]

[+]Физический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

[*]Институт биологического приборостроения РАН, 142290 Пущино, Россия

Поступила в редакцию 1 декабря 2022 г.
После переработки 1 декабря 2022 г.
Принята к публикации 2 декабря 2022 г.

Кремниевые нанонити (КНН), благодаря их уникальным структурным и физическим свойствам, являются перспективным материалом для использования в электронике, фотовольтаике, фотонике, сенсорике и биомедицине. Несмотря на множество методов, доступных для синтеза КНН, металл-стимулированное химическое травление (МСХТ) сегодня является одним из наиболее перспективных для их экономически эффективного производства. В большинстве работ в качестве катализатора химической реакции травления кристаллического кремния используют наночастицы серебра. Однако использование золотых наночастиц в МСХТ может существенно повлиять на морфологию и оптические характеристики получаемых образцов. В представленной работе КНН синтезированы методом МСХТ кристаллического кремния с использованием золотых наночастиц. Показано с помощью методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, что полученные нанонити имеют диаметр ~ 100 нм и представляют собой ~ 50 нм кристаллический стержень, покрытый ~ 25 нм слоем SiO_2, на границе которых присутствуют кремниевые нанокристаллы. Пористость массивов КНН оценивалась из их спектров зеркального отражения, и рассчитывалась с помощью модели эффективной среды Бруггемана, и составляет 70 %. При этом образцы демонстрируют крайне низкое (3–7 %) полное отражение в спектральной области 250–1000 нм, увеличение интенсивностей межзонной фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света по сравнению с исходной подложкой кристаллического кремния, за счет эффекта локализации света. Кроме того, обнаружена фотолюминесценция нанонитей в области 500–1000 нм с максимумом на 700 нм, что объясняется излучательной рекомбинацией экситонов в кремниевых нанокристаллах с размером 3–5 нм.

DOI: 10.31857/S1234567823020052, EDN: oefuvy

1. Введение. Кремниевые нитевидные наноструктуры являются в настоящее время объектом исследований многих научных групп. Такой интерес обусловлен легким и доступным способом получения данного материала, а также его уникальными электронными и оптическими свойствами [1]. Первоначально кремниевые нанонити (КНН) получали методом пар–жидкость–кристалл, который был предложен Вагнером и Эллисом в 1964 г. [2]. Однако такой метод является достаточно трудоемким. Вместе с тем было установлено, что полученные таким методом КНН содержат примесь золота во всем объеме, что негативно влияет на их электронные свойства [3]. Наиболее широко используемым в настоящее время методом производства КНН является металл-стимулированное химическое травление (МСХТ). В МСХТ жидкостное травление пластин кристаллического кремния (c-Si) в растворах, содержащих плавиковую кислоту (HF) и перекись водорода (H_2O_2), катализируется металлическими частицами при комнатной температуре [4–6]. Металлические частицы могут быть легко удалены химическим стравливанием после окончания процесса формирования КНН, что обеспечивает чистоту поверхности КНН от примеси металла-катализатора. Другими преимуществами метода МСХТ является простота, дешевизна и возможность воспроизводимо получать ансамбли КНН на большой площади. Показано, что КНН, полученные методом МСХТ, обладают такими замечательными оптическими свойствами, как видимая фотолюминесценция (ФЛ) [7], чрезвычайно низкое полное отражение [8], усиление комбинационного рассеяния (КР) света, когерентного антистоксова рассеяния света [9] и межзонной ФЛ

1)e-mail: k.a.gonchar@gmail.com

[10]. При этом, выбирая разные подложки и варьируя толщину слоя КНН, можно модифицировать оптические свойства КНН. Так в работе [11] показано, что, выбирая уровень легирования исходной подложки c-Si, можно получить либо полностью пористые КНН, либо непористые КНН, что будет влиять на интенсивность видимой ФЛ. А в работе [8] показано влияние толщины слоя КНН на величину полного отражения (минимум полного отражения приходится на толщину слоя КНН в 1–2 мкм), а также нелинейную зависимость усиления интенсивностей КР света и генерации третьей гармоники при росте толщины слоя КНН. Кроме того, КНН можно дополнительно легировать и тем самым управлять их электронными свойствами [12, 13].

Впервые метод МСХТ был применен для формирования слоев пористого кремния [14–16]. В дальнейшем он был детально изучен, и показана возможность его использования для формирования КНН [4–6]. Металлы, которые обычно используют в качестве катализатора для реакций травления – это серебро [17], золото [15, 18] или платина [14]. Однако в подавляющем большинстве работ используются серебряные наночастицы, нанесенные на поверхность c-Si из раствора нитрата серебра ($AgNO_3$) и HF. Что касается нанесения золотых наночастиц для дальнейшего формирования КНН, то чаще всего используются плохо воспроизводимые методы напыления золота на подложку c-Si [15, 18] и дорогостоящие методы литографии [19–23].

Недавно нами был предложен новый способ осаждения золотых наночастиц на подложку c-Si путем их восстановления из соли $AuCl_3$ в присутствии HF, которые затем использовали в МСХТ для получения КНН [24]. Этот метод намного проще, дешевле и быстрее по сравнению с предложенными ранее методами напыления и литографии. Он позволяет получать КНН на больших площадях в рекордно короткие сроки. Однако в представленной работе не были исследованы структурные и оптические характеристики получаемых образцов, что представляет значительный интерес для дальнейшего их использования в фотовольтаике, фотонике, сенсорике и биомедицине.

Целью настоящей работы является исследование структурных и оптических свойств КНН, полученных методом МСХТ, где в качестве катализатора реакций химического травления c-Si используются наночастицы золота.

2. Исследуемые образцы и методика эксперимента. КНН были получены методом МСХТ пластины c-Si p-типа проводимости с кристаллографической ориентацией (100) и удельным сопротивлением 10–20 Ом · см. Перед процедурой МСХТ пластину c-Si промывали в ацетоне и изопропаноле в течение 5 мин в ультразвуковой ванне (Elmasonic S15H) для удаления органических и неорганических загрязнений, а затем промывали в 5 М HF в течение 1 мин для удаления естественного оксида. На первом этапе МСХТ пластину c-Si погружались в раствор 0.01 М $AuCl_3$ и 5 М HF, взятых в соотношении 1 : 1 по объему, на 15 с, в результате чего поверхность c-Si покрывалась золотыми наночастицами. На втором этапе пластину c-Si, покрытую золотом, помещали на 8 мин в раствор 5 М HF и 30 % перекиси водорода (H_2O_2), взятых в соотношении 10 : 1 по объему. Травление происходило в местах, покрытых золотыми наночастицами. Затем для удаления золотых наночастиц образец помещали в царскую водку (раствор азотной (HNO_3) и соляной (HCl) кислот в соотношении 3 : 1 по объему) на 15 мин. Получение КНН происходило при комнатной температуре.

Структурные свойства полученных КНН изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss SUPRA 40 и просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (ПЭМ) Zeiss Libra 200FE. Спектры полного отражения КНН в спектральной области от 250 до 1500 нм измеряли на спектрометре Perkin Elmer Lambda 950, оборудованном интегрирующей сферой. Спектры зеркального отражения в ближнем и среднем инфракрасных (ИК) диапазонах спектра измеряли на ИК Фурье-спектрометре Bruker IFS 66v/S, а спектры межзонной ФЛ и КР при возбуждении непрерывным Nd : YAG-лазером на длине волны 1.064 мкм измеряли в геометрии обратного рассеяния на приставке FRA-106 того же ИК фурье-спектрометра Bruker IFS 66v/S. Для исследования ФЛ в спектральном диапазоне 500–1000 нм использовалось возбуждение от гелий-кадмиевого лазера с длиной волны 325 нм. Спектры регистрировались на монохроматоре SOLAR TII с ПЗС-камерой, работающей в видимом диапазоне спектра.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение. Микрофотография РЭМ массивов КНН (вид сбоку) представлена на рис. 1. Видно, что КНН выглядят как квазиупорядоченные массивы с преимущественной ориентацией вдоль кристаллографического направления [100]. Для получения представленного изображения золотые наночастицы не удалялись, и видны как светлые точки на границе нить-подложка. На вставке к рис. 1 четко видно, что золотые наночастицы находятся у основания КНН, и, следовательно, являются инициаторами МСХТ пла-

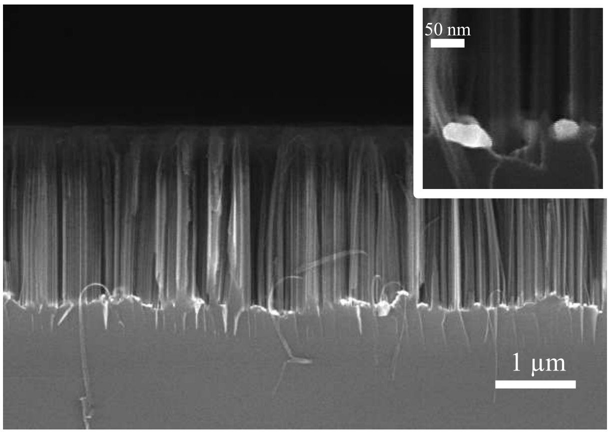

Рис. 1. Микрофотография РЭМ массивов КНН (вид сбоку) с золотыми наночастицами – инициаторами МСХТ. На вставке представлен увеличенный фрагмент КНН с золотыми наночастицами

стины c-Si. Толщина слоя КНН после 8 мин травления составляет около 2 мкм, диаметр нанонитей ~ 100 нм, а расстояние между ними 50–100 нм.

Микрофотография ПЭМ единичной КНН представлена на рис. 2. Видно, что получаемая нано-

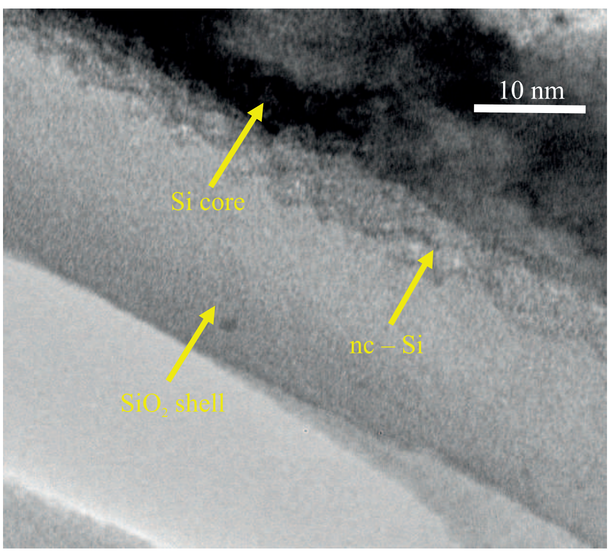

Рис. 2. (Цветной онлайн) Микрофотография ПЭМ кремниевой нанонити

нить состоит из ~ 50 нм кристаллической сердцевины (Si core), на которой наблюдается слой нанокристаллов кремния (nc-Si) размером 2–5 нм, и ~ 25 нм слоя поверхностного оксида (SiO_2 shell). Формирование оксидного слоя на поверхности КНН происходит как в процессе их синтеза, так и при обработке получаемых массивов в растворе соляной и серной кислот (процедуре удаления золотых наночастиц), а nc-Si являются результатом неоднородного окисления КНН в процессе МСХТ.

На спектрах зеркального отражения в ближнем и среднем ИК диапазонах обнаружены интерференционные пики, связанные с интерференцией в тонких пленках при отражении двух лучей от границы воздух-КНН и КНН-cSi (рис. 3).

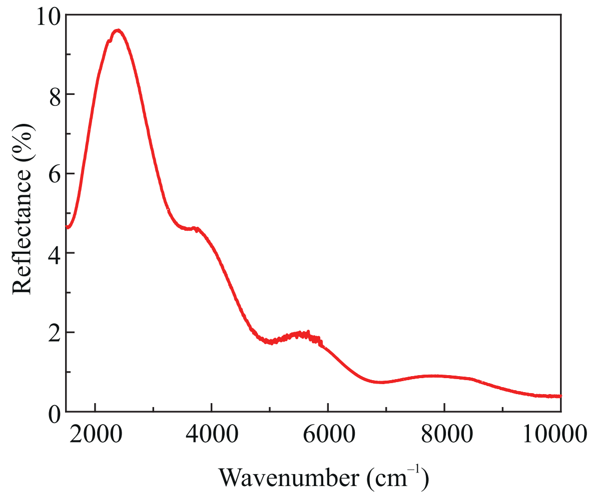

Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектр зеркального отражения массивов КНН в ближнем и среднем ИК диапазонах спектра

Эффективный показатель преломления массивов КНН (n_{eff}) рассчитывался согласно формуле (1) [25], где L – толщина слоя КНН, и Δk – расстояние между интерференционными пиками на рис. 3. Эффективную диэлектрическую проницаемость образцов ($\varepsilon_{\mathrm{eff}}$) определяли по формуле (2). Для расчета пористости полученных массивов КНН использовали модель эффективной среды Бруггемана [26], формула (3):

$$n_{\mathrm{eff}} = \frac{1}{2L\Delta k}, \qquad (1)$$

$$\varepsilon_{\mathrm{eff}} = n_{\mathrm{eff}}^2, \qquad (2)$$

$$f_{\mathrm{air}} \frac{\varepsilon_{\mathrm{eff}} - \varepsilon_{\mathrm{air}}}{\varepsilon_{\mathrm{eff}} + l(\varepsilon_{\mathrm{air}} - \varepsilon_{\mathrm{eff}})} + f_{\mathrm{Si}} \frac{\varepsilon_{\mathrm{eff}} - \varepsilon_{\mathrm{Si}}}{\varepsilon_{\mathrm{eff}} + l(\varepsilon_{\mathrm{Si}} - \varepsilon_{\mathrm{eff}})} = 0, \qquad (3)$$

где $\varepsilon_{\mathrm{air}} = 1$ – диэлектрическая проницаемость воздуха, $\varepsilon_{\mathrm{Si}} = 11.8$ – диэлектрическая проницаемость кремния, $l = 0.5$ – фактор деполяризации для цилиндра (КНН выглядят как продолговатые объекты, по форме наиболее близкие к цилиндру, чем к шару или плоскости), f_{air} – фактор заполнения воздуха (пористость массивов КНН), а f_{Si} – фактор заполнения кремния, при этом выполняется соотношение $f_{\mathrm{air}} + f_{\mathrm{Si}} = 1$. Рассчитанная согласно представленной модели пористость массивов КНН составила 70 %.

На рисунке 4 показаны спектры полного отражения исходной подложки c-Si и массивов КНН. На-

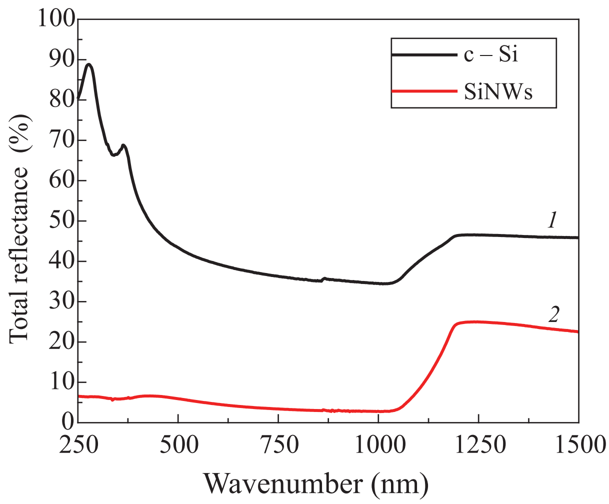

Рис. 4. (Цветной онлайн) Спектры полного отражения исходной подложки c-Si (*1*) и массивов КНН (*2*)

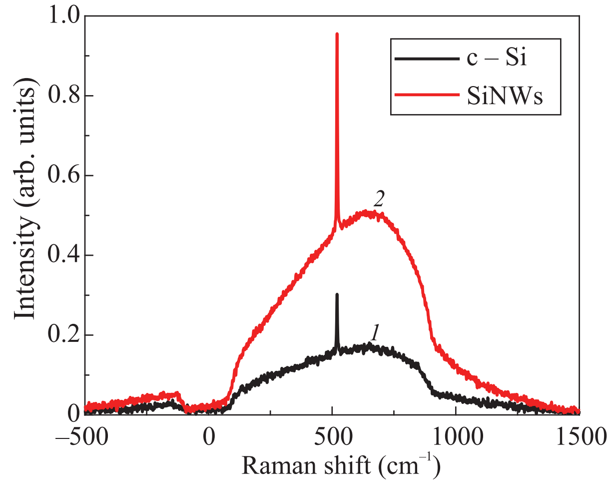

Рис. 5. (Цветной онлайн) Спектры межзонной ФЛ и КР исходной подложки c-Si (*1*) и массивов КНН (*2*)

блюдается характерный спектр от кремниевой подложки, где в области сильного поглощения ($\lambda < 1$ мкм) полное отражение составляет около 30 %, а в области прозрачности ($\lambda > 1$ мкм) около 50 %, так как в отражении участвуют передняя и задняя сторона подложки. Однако для массивов КНН в области сильного поглощения наблюдается крайне низкое полное отражение (3–7 %). Таким образом, полученные массивы КНН можно использовать при создании антиотражающего покрытия в фотовольтаике ("черный кремний"). Данный эффект наблюдался ранее для образцов с КНН, изготовленных МСХТ с использованием наночастиц серебра [8], и объясняется сильным рассеянием и поглощением света, что приводит к его частичной локализации в массивах КНН.

Эффект локализации света в КНН можно подтвердить также, сравнивая спектры межзонной ФЛ (широкая полоса) и КР (острый пик при 520 см$^{-1}$) исходной подложки c-Si и массивов КНН (рис. 5). Положение и форма пиков КР для КНН аналогичны подложке c-Si, что говорит о том, что сохраняется кристаллическая структура образца, а также отсутствует проявление квантового размерного эффекта для КР, поскольку диаметр нанонитей достаточно большой ($\sim$100 нм). Интенсивности ФЛ и КР для КНН возрастают в 3 и 4 раза, соответственно, по сравнению с подложкой c-Si. Такие же результаты наблюдались для КНН, полученных МСХТ с использованием наночастиц серебра [10], и могут быть объяснены сильным рассеянием и частичной локализацией света в неоднородной оптической среде.

Наряду с межзонной ФЛ, в массивах КНН обнаружена также ФЛ в спектральной области 500–1000 нм с максимумом на 700 нм (энергия фотона 1.77 эВ), спектр ФЛ представлен на рис. 6.

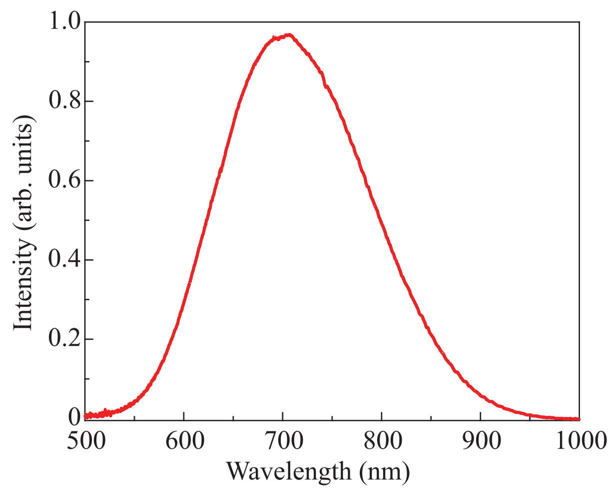

Рис. 6. (Цветной онлайн) Спектр видимой ФЛ массивов КНН

Такая ФЛ массивов КНН в видимой и ближней ИК области спектра может быть объяснена излучательной рекомбинацией экситонов в мелких nc-Si [7]. Действительно, такие nc-Si четко видны на границе кремниевый стержень–оксидная оболочка на изображениях ПЭМ (рис. 2). Средний размер nc-Si может быть вычислен по формуле (4) [27]:

$$h\nu = E_g + \frac{3.73}{d_{\text{nc-Si}}^{1.39}}, \tag{4}$$

где $h\nu$ – положение максимума ФЛ в эВ, E_g – ширина запрещенной зоны c-Si (1.12 эВ), $d_{\text{nc-Si}}$ – размер кремниевых нанокристаллов в нм. В результате для энергии фотона 1.77 эВ средний размер nc-Si составляет около 3.5 нм. Отметим, что наличие ФЛ в спектральной области 500–1000 нм позволит использовать КНН в качестве оптических сенсоров и люминесцентных меток в биомедицине.

4. Выводы. Исследованы структурные и оптические свойства КНН, полученных методом МСХТ с использованием золотых наночастиц в качестве катализатора химических реакций травления кремния.

Показано, что толщина слоя КНН составляет около 2 мкм после 8 мин травления, а диаметр нитей равен ~ 100 нм. При этом сами нанонити состоят из $\sim$50 нм кристаллической сердцевины, на которой наблюдается слой нанокристаллов кремния (nc-Si) размером 2–5 нм, и ~ 25 нм слоя поверхностного оксида. Пористость образца составляет 70 %.

Массивы КНН демонстрируют крайне низкое полное отражение (3–7 %) в спектральной области 250–1000 нм, что может быть объяснено эффектом локализации света. Интенсивности межзонной ФЛ и КР для КНН возрастают в 3 и 4 раза соответственно, по сравнению с подложкой c-Si, что также объясняется сильным рассеянием и частичной локализацией света в неоднородной оптической среде. Кроме того, обнаружена ФЛ в спектральной области 500–1000 нм с максимумом на длине волны 700 нм, что можно объяснить излучательной рекомбинацией экситонов в кремниевых нанокристаллах на поверхности КНН со средними размерами около 3.5 нм.

Полученные результаты перспективны для разработки на основе КНН антиотражающих покрытий для использования в фотовольтаике, а также для создания оптических сенсоров и люминесцентных меток.

Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета “Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина”. Исследование проводилось с использованием оборудования ЦКП МГУ “Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование”, приобретенного МГУ по программе обновления приборной базы в рамках национального проекта “Наука и университеты” и в рамках Программы развития МГУ. Использовалось оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ имени М. В. Ломоносова. Авторы выражают благодарность А. А. Елисееву за измерения на просвечивающем электронном микроскопе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда # 20-12-00297.

1. A. S. Kalyuzhnaya, A. I. Efimova, L. A. Golovan, K. A. Gonchar, V. Y. Timoshenko, *Silicon nanomaterials sourcebook: Volume II: Arrays,functional materials, and industrial nanosilicon*, CRC Press-Taylor & Francis Group, London (2017), p. 3.
2. R. S. Wagner and W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett. **4**, 89 (1964).
3. 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, and L. J. Lauhon, Nat. Nanotechnol **3**, 168 (2008).
4. K. Q. Peng, Y. J. Yan, S. P. Gao, and J. Zhu, Adv. Mater. **14**(16), 1164 (2002).
5. K. Q. Peng, J. J. Hu, Y. J. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S. T. Lee, and J. Zhu, Adv. Funct. Mater. **16**(3), 387 (2006).
6. K. Q. Peng, A. J. Lu, R. Q. Zhang, and S. T. Lee, Adv. Funct. Mater. **18**(19), 3026 (2008).
7. V. A. Sivakov, F. Voigt, A. Berger, G. Bauer, and S. H. Christiansen, Phys. Rev. B **82**(12), 125446 (2010).
8. A. Efimova, A. Eliseev, V. Georgobiani, M. Kholodov, A. Kolchin, D. Presnov, N. Tkachenko, S. Zabotnov, L. Golovan, and P. Kashkarov, Opt. Quantum Electron. **48**, 232 (2016).
9. L. A. Golovan, K. A. Gonchar, L. A. Osminkina, V. Yu. Timoshenko, G. I. Petrov, and V. V. Yakovlev, Laser Phys. Lett. **9**(2), 145 (2012).
10. К. А. Гончар, Л. А. Головань, В. Ю. Тимошенко, В. А. Сиваков, С. Кристиансен, Изв. РАН. Серия физическая **74**(12), 1782 (2010) [K. A. Gonchar, L. A. Golovan, V. Y. Timoshenko, V. A. Sivakov, and S. Christiansen, Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. **74**(12), 1712 (2010)].
11. В. А. Георгобиани, К. А. Гончар, Л. А. Осминкина, В. Ю. Тимошенко, ФТП **49**(8), 1050 (2015) [V. A. Georgobiani, K. A. Gonchar, L. A. Osminkina, and V. Yu. Timoshenko, Semicond. **49**(8), 1025 (2015)].
12. S. S. Bubenov, S. G. Dorofeev, A. A. Eliseev, N. N. Kononov, A. V. Garshev, N. E. Mordvinova, and O. I. Lebedev, RSC Adv. **8**(34), 18896 (2018).
13. A. I. Efimova, E. A. Lipkova, K. A. Gonchar, D. E. Presnov, A. A. Eliseev, A. V. Pavlikov, and V. Yu. Timoshenko, J. Raman Spectrosc. **51**(11), 2146 (2020).
14. P. Gorostiza, R. Diaz, M. A. Kulandainathan, F. Sanz, and J. R. Morante, J. Electroanal. Chem. **469**(1), 48 (1999).
15. X. Li and P. W. Bohn, Appl. Phys. Lett. **77**(16), 2572 (2000).
16. S. Chattopadhyay, X. Li, and P. W. Bohn, J. Appl. Phys. **91**(9), 6134 (2002).
17. V. A. Sivakov, G. Bronstrup, B. Pecz, A. Berger, G. Z. Radnoczi, M. Krause, and S. H. Christiansen, J. Phys. Chem. C **114**(9), 3798 (2010).
18. M. K. Dawood, S. Tripathy, S. B. Dolmanan, T. H. Ng, H. Tan, and J. Lam, Appl. Phys. **112**, 073509 (2012).

19. I. V. Bagal, M. A. Johar, M. A. Hassan, A. Waseem, and S.-W. Ryu, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **29**, 18167 (2018).
20. F. J. Wendisch, M. Rey, N. Vogel, and G. R. Bourret, Chem. Mater. **32**(21), 9425 (2020).
21. S. Wang, H. Liu, and J. Han, Coatings **9**, 149 (2019).
22. B. Li, G. Niu, L. Sun, L. Yao, C. Wang, and Y. Zhang, Mater. Sci. Semicond. Proc. **82**, 1 (2018).
23. M. Bechelany, E. Berodier, X. Maeder, S. Schmitt, J. Michler, and L. Philippe, ACS Appl. Mater. Interfaces **3**(10), 3866 (2011).
24. A. D. Kartashova, K. A. Gonchar, D. A. Chermoshentsev, E. A. Alekseeva, M. B. Gongalsky, I. V. Bozhev, A. A. Eliseev, S. A. Dyakov, J. V. Samsonova, and L. A. Osminkina, ACS Biomater. Sci. Eng. **8**(10), 4175 (2021).
25. B. Rossi, *Optics*, Addison-Wesley, Reading, MA (1957).
26. D. A. G. Bruggeman, Ann. Phys. (Leipzig) **416**(7), 636 (1935).
27. G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huisken, B. Kohn, and V. Paillard, Phys. Rev. B **62**(23), 15942 (2000).