

电催化金属辅助化学刻蚀法制备硅纳米线/多孔硅复合结构

陈力驰^{1,2}, 王耀功^{1,2}, 王文江^{1,2}, 麻晓琴^{1,2}, 杨静远³, 张小宁^{1,2}

(1. 西安交通大学 电子物理与器件教育部重点实验室, 西安 710049; 2. 西安交通大学 电子科学与工程学院, 西安 710049; 3. 生态环境部核与辐射安全中心, 北京 100082)

摘要: 量子限制效应使硅纳米线具有良好的场致发射特性, 结合多孔硅的准弹道电子漂移模型可提高场发射器件的性能。传统的金属辅助化学刻蚀法制备硅纳米线的效率较低, 本研究在传统方法的基础上引入恒流源, 提出电催化金属辅助化学刻蚀法, 高效制备了硅纳米线/多孔硅复合结构。在外加 30 mA 恒定电流的条件下, 硅纳米线的平均制备速率可达 308 nm/min, 较传统方法提升了 173%。研究了 AgNO₃ 浓度、刻蚀时间和刻蚀电流对复合结构形貌的影响规律; 测试了采用电催化金属辅助化学刻蚀法制备样品的场发射特性。结果显示样品的阈值场强为 10.83 V/ μm , 当场强为 14.16 V/ μm 时, 电流密度为 64 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

关键词: 电化学; 金属辅助化学刻蚀法; 硅纳米线; 多孔硅; 场发射

中图分类号: TQ150 文献标志码: A

Preparation of Silicon Nanowires and Porous Silicon Composite Structure by Electrochemical Metal Assisted Chemical Etching

CHEN Lichi^{1,2}, WANG Yaogong^{1,2}, WANG Wenjiang^{1,2}, MA Xiaoqin^{1,2},
YANG Jingyuan³, ZHANG Xiaoning^{1,2}

(1. Key Laboratory of Physical Electronics and Devices of the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. School of Electronic Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. Nuclear and Radiation Safety Center, Beijing 100082, China)

Abstract: The quantum confinement effect brings good field emission characteristics to silicon nanowires, which is expected to improve the performance of field emission device through combination with the quasiballistic electrons drift model in porous silicon structure, but the efficiency of traditional metal assisted chemical etching is low. Constant current source was introduced on the basis of traditional metal assisted chemical etching in the present work, and a electrocatalytic metal assisted chemical etching method was proposed to achieve high-efficiency preparation of silicon nanowires and porous silicon composite structure. The preparation rate of silicon nanowires is 308 nm/min at 30 mA current, which is increased by 173% compared with that adopted the traditional method. Moreover, the effects of AgNO₃ concentration, etching time and etching current on the morphology of the composite structure were investigated. The field emission characteristics of the structure prepared by electrocatalytic metal assisted chemical

收稿日期: 2020-09-01; 收到修改稿日期: 2020-10-12; 网络出版日期: 2020-12-11

基金项目: 国家自然科学基金(51807156, 61771382); 陕西省国际合作计划项目(2018KW-034); 陕西省博士后基金(2018BSHYDZZ22)

National Natural Science Foundation of China (51807156, 61771382); International Cooperation Project of Shaanxi Province (2018KW-034); Shaanxi Province Postdoctoral Science Foundation (2018BSHYDZZ22)

作者简介: 陈力驰(1995-), 男, 博士研究生. E-mail: 734167430@qq.com

CHEN Lichi(1995-), male, PhD candidate. E-mail: 734167430@qq.com

通信作者: 杨静远, 工程师. E-mail: yjytonghu@163.com

YANG Jingyuan, engineer. E-mail: yjytonghu@163.com

etching were tested. The current density is $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ under the electric field of $14.16 \text{ V}/\mu\text{m}$, and threshold electric field is $10.83 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Key words: electrochemistry; metal assisted chemical etching; silicon nanowire; porous silicon; field emission

硅纳米线(Silicon Nanowires-SiNWs)结构自问世以来,与体硅材料相比表现出优异的电学和光学特性,在生物系统^[1]、热电子器件^[2-3]和太阳能电池^[4-5]等领域表现出巨大的应用潜力。SiNWs 拉曼光谱不对称加宽和拉曼红移表明尺寸足够小时, SiNWs 存在量子限制效应,电子的运动在另外两个维度受到限制,使 SiNWs 具有良好的场致电子发射特性^[6]。目前, SiNWs 的制备主要分为“自上而下”和“自下而上”两种方式。“自上而下”主要是利用微纳加工的方法^[7],如反应离子刻蚀、电子束曝光和胶体晶体刻蚀等;“自下而上”则是利用了化学气相沉积的方法^[8],例如最典型的气-液-固(VLS)生长、固-液-固生长、氧化物辅助生长和激光烧蚀等。上述方法存在成本昂贵和操作技术复杂等不足。金属辅助化学刻蚀(Metal Assisted Chemical Etching-MACE)法具有操作简单、成本低和灵活等特点^[9]。Cong 等^[10]用两步 MACE 法制备了垂直均匀的 SiNWs,在沉积 1 min (15 mmol/L AgNO_3 , 4.6 mol/L HF)和刻蚀 50 min ($0.4 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$, 4.8 mol/L HF)的条件下制备出 SiNWs 的平均长度约为 $2 \mu\text{m}$ 。Viridiana 等^[11]在沉积 30 s (10 mmol/L AgNO_3 与 48% HF 体积比 25 : 0.5)和刻蚀 30 min ($V(\text{HF}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 4 : 34$)的条件下制备出约 $4 \mu\text{m}$ 长的 SiNWs。虽然 MACE 法有诸多优点,但传统的 MACE 法制备效率较低。目前改进 MACE 法主要围绕提升制备的均匀性、简化制备工艺及大面积制备技术等方面^[12-14],有关提升制备效率的报道较少。

本研究提出电催化金属辅助化学刻蚀(Electrocatalysis Metal Assisted Chemical Etching-EMACE)法,实现 SiNWs 结构的高效制备。该方法与传统方法在机理上存在差异,能够在制备 SiNWs 结构的同时制备多孔硅(Porous Silicon-PS)结构,形成硅纳米线/多孔硅(SiNWs/PS)复合结构。有研究表明,PS 层可以显著提高冷阴极电子源的电子发射能力^[15],电子通过 PS 层内级联的纳米晶硅加速通道加速后在 SiNWs/PS 界面聚集^[16],并在偏压下注入到 SiNWs 中,由于量子限制效应,电子在 SiNWs 中得到二次加速,在外电场的作用下发射至真空。通过复合 SiNWs 阵列与 PS 层有望进一步提高电子源的场发射能力,为廉价、高效和稳定的场发射器件及其应用提供新的思路。复合结构的形貌与电子源

的发射特性有着密切联系^[17],本工作通过改变 AgNO_3 浓度、刻蚀时间和刻蚀电流研究 EMACE 法的制备参数对 SiNWs/PS 复合结构形貌的影响规律,并研究了采用不同方法所制备样品的场发射特性。

1 实验方法

1.1 SiNWs/PS 复合结构的制备

采用晶向为 $\langle 100 \rangle$ 的 2 英寸(1 英寸=25.4 mm)单抛 N 型单晶硅作为生长复合结构的基底,电阻率为 $0.01 \sim 0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 。首先对衬底进行清洗及切割:(1)将硅片分别置于丙酮溶液、无水乙醇溶液及去离子水中超声清洗 5 min,以去除硅片表面的杂质污染物,然后烘干备用;(2)将硅片切割成四等份在大气压下进行刻蚀(图 1)。将切割好的硅片放入刻蚀槽,硅片背面紧贴着铜板,硅片表面用橡皮圈密封。EMACE 两步法操作步骤:先完成纳米银颗粒的沉积,向装置中倒入沉积液,1 min 后倒出并用去离子水洗净;然后加电刻蚀,向装置中倒入刻蚀液并通以恒定直流电流,刻蚀时铂丝作为阴极,铜板作为阳极,装置上方一定距离处设有光源。刻蚀完成后将样片烘干,待冷却后用一定浓度的 HNO_3 溶液清洗即可得到所需复合结构。刻蚀液为 4.6 mol/L 的 HF 溶液和 0.1 mol/L 的 H_2O_2 溶液;沉积液为 4.6 mol/L 的 HF 溶液和一定浓度的 AgNO_3 溶液。EMACE 一步法则是将上述刻蚀过程与沉积过程同时加电进行。

实验中所用的化学试剂包括 HF、 H_2O_2 、 HNO_3 、丙酮和无水乙醇等均为分析纯。为了进行对比,本研究分别采用 EMACE 一步法和两步法,以及传统 MACE 法制备样片。

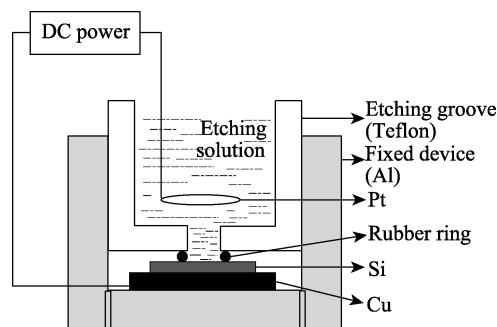


图 1 制备装置示意图

Fig. 1 Schematic drawing of preparation device

1.2 测试与表征

采用 GeminiSEM 500 场发射扫描电镜(FESEM)观察形貌,并用 EDS 分析元素;采用安捷伦 N6705A 直流功率分析仪测试场发射特性参数;使用 Nano Measurer 软件对 FESEM 照片进行微观统计。场发射测试时将制备好的样片背面用导电银浆粘在铜箔上,表面边缘处用绝缘胶带封接以防止边缘放电,距离样片表面 300 μm 处放置一铜板,铜板作为阳极(收集场发射电流),铜箔作为阴极,使用 SPELLMAN 直流高压源施加电压并采用吉时利 2700 记录回路电流,测试在 1.5×10^{-4} Pa 的真空环境下进行。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

采用 EMACE 方法制备的样片具有 SiNWs/PS 双层复合结构(图 2(a)),最上层为 SiNWs,中间为

PS 层,最下层为硅衬底。通过扫描电镜照片(图 2(d))发现, SiNWs 团簇(cluster)在一起,可能是由 SiNWs 产生的表面张力引起的^[18],团簇的纳米线之间存在 PS 孔洞。团簇纳米线的高倍电镜照片如图 2(f)所示,单根纳米线直径约为几十个纳米,插图为其分布情况。图 2(g)为团簇纳米线表面的元素分析结果,显示 SiNWs 主要由 SiO_2 构成。传统 MACE 法制备的样片只含有 SiNWs 结构(图 2(b, e))。通过对比图 2(c)(一步法)和图 2(a)(两步法)的结构形貌发现 EMACE 一步法的复合结构不规则,而 EMACE 两步法的复合结构规则并均匀,插图为其实物照片,肉眼可见区别。本工作选取 EMACE 两步法,研究实验参数对 SiNWs/PS 复合结构形貌的影响规律。

2.2 实验参数的影响

传统的 MACE 法中影响 SiNWs 形貌的参数有硅晶圆的导电类型、晶向、电阻率和溶液的配比等^[9,11,19],但有研究者发现 SiNWs 的形貌与银层厚度有关^[20],

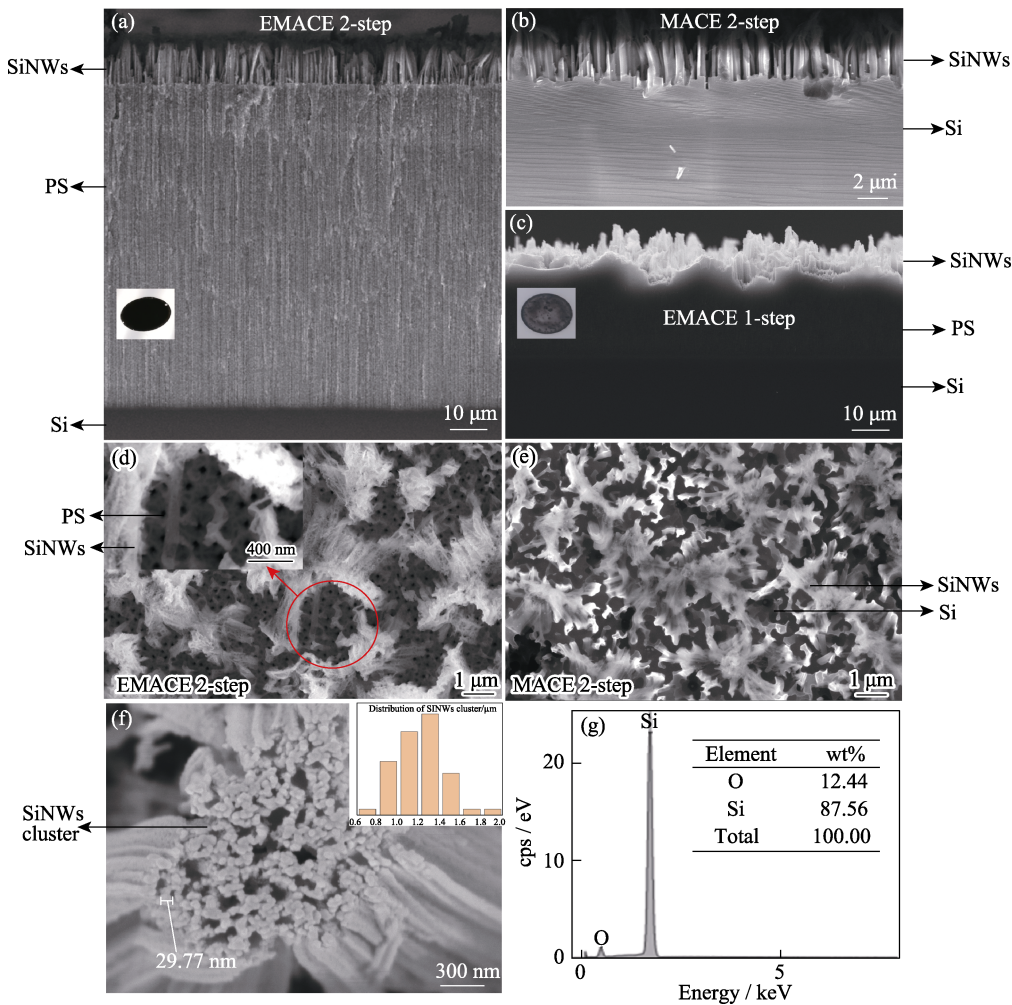


图 2 采用不同方法制备样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM morphologies of samples prepared by different methods (a,d) EMACE 2-step method; (b,e) MACE 2-step method; (c) EMACE 1-step method; (f) High resolution FESEM images of SiNWs clusters; (g) EDS of SiNWs clusters

也有研究表明刻蚀时间影响 SiNWs 的长度^[21]。本研究选取 AgNO_3 浓度、刻蚀时间和刻蚀电流这三个关键参数进行实验。

2.2.1 AgNO_3 浓度

AgNO_3 浓度分别为 1、4、8 和 20 mmol/L, 刻蚀时间为 10 min, 刻蚀电流为 10 mA。由如图 3 可以看出, 当 AgNO_3 浓度为 1 mmol/L 时只有一层 13.41 μm 厚的 PS (图 3(b)), 浓度增大到 4 mmol/L 时出现了 1.18 μm 长的 SiNWs, 随着浓度继续增大, SiNWs 长度增加。团簇直径从浓度为 4 mmol/L 时的 0.5 μm 增大到 20 mmol/L 时的 0.9 μm , 并逐渐趋于稳定, PS 层则呈现减小的趋势。当 AgNO_3 浓度为 20 mmol/L 时, SiNWs 长度为 2.35 μm , PS 厚度为 10.11 μm , 如图 3(c)所示。

2.2.2 刻蚀时间

控制 AgNO_3 浓度为 20 mmol/L, 刻蚀电流为 10 mA, 刻蚀时间分别为 1、3、5 和 10 min, 结果如图 4 所示。刻蚀 1 min 时看不到成形的 SiNWs 和 PS 层(图 4(b)), 刻蚀 10 min 时 SiNWs 和 PS 的长度分别达到 2.35 和 10.11 μm (图 4(c))。

2.2.3 刻蚀电流

控制刻蚀时间 10 min, AgNO_3 浓度为 20 mmol/L, 研究刻蚀电流对 SiNWs/PS 复合结构形貌的影响, 结果如图 5 所示。不加电时, SiNWs 的长度为 1.13 μm , 无 PS 层; 通入 10 mA 的电流时, SiNWs 的长度为

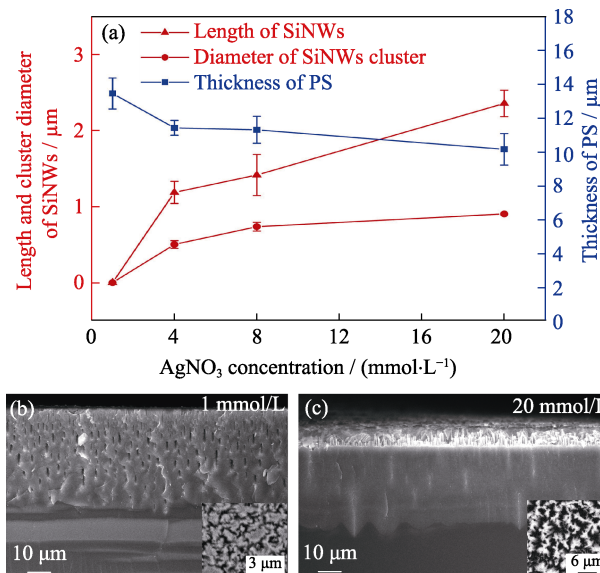


图 3 AgNO_3 浓度对 SiNWs/PS 复合结构形貌的影响
Fig. 3 Effect of AgNO_3 concentration on the morphology of SiNWs/PS composites
(a) Changes of length of SiNWs, PS and cluster with AgNO_3 concentration, and FESEM images of SiNWs/PS composites with AgNO_3 concentration of (b) 1 mmol/L and (c) 20 mmol/L

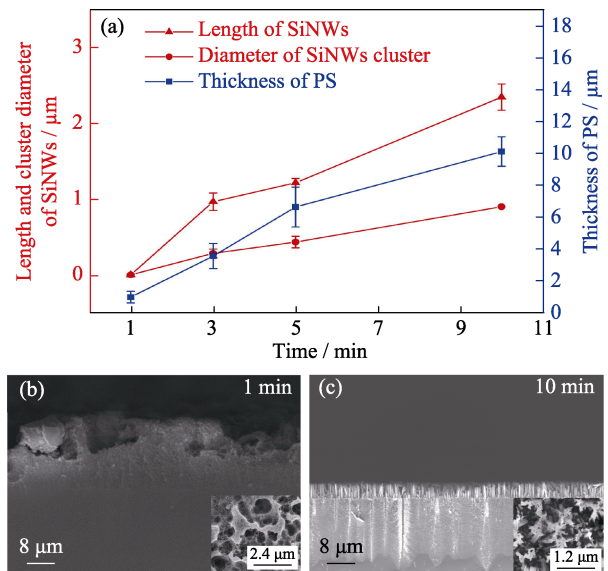


图 4 刻蚀时间对 SiNWs/PS 复合结构形貌的影响
Fig. 4 Effect of etching time on the morphology of SiNWs/PS composites
(a) Changes of length of SiNWs, PS and cluster with etching time, and FESEM images of SiNWs/PS composites with etching time of (b) 1 min and (c) 20 min

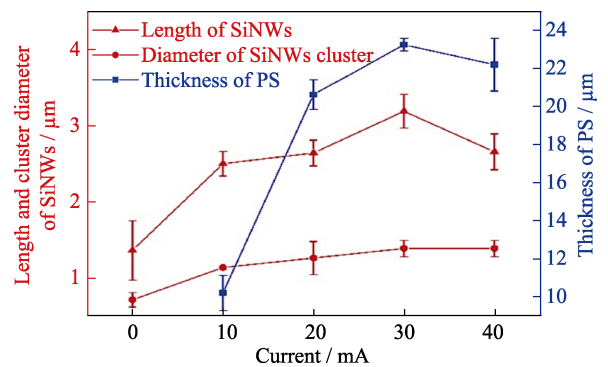


图 5 刻蚀电流对 SiNWs/PS 复合结构形貌的影响
Fig. 5 Effect of etching current on the morphology of SiNWs/PS composites

2.35 μm , 并产生了 10.11 μm 的 PS 层; 通入 30 mA 的电流时, SiNWs 的长度达到峰值 3.08 μm ; 通入 40 mA 的电流时, SiNWs 长度缩短为 2.51 μm 。在 10 mA 时 PS 层厚度较薄, 电流增大, PS 层变厚。团簇直径随电流增大从 0.9 μm 增大到 1.3 μm 。采用不同电流值制备样片的形貌如图 6 所示, 发现相比传统的制备方法, EMACE 法制备的 SiNWs 长度明显增大, 30 mA 时的制备速率为 308 nm/min, 较传统方法提升了 173%。

2.3 EMACE 法机理

EMACE 法是通过外加恒流源调制硅银肖特基结的势垒高度来促进刻蚀所需的氧化还原反应, 进而达到加速刻蚀的目的。在传统的 MACE 法模型中^[19], 溶液中的 Ag^+ 俘获来自硅片的电子被还原为

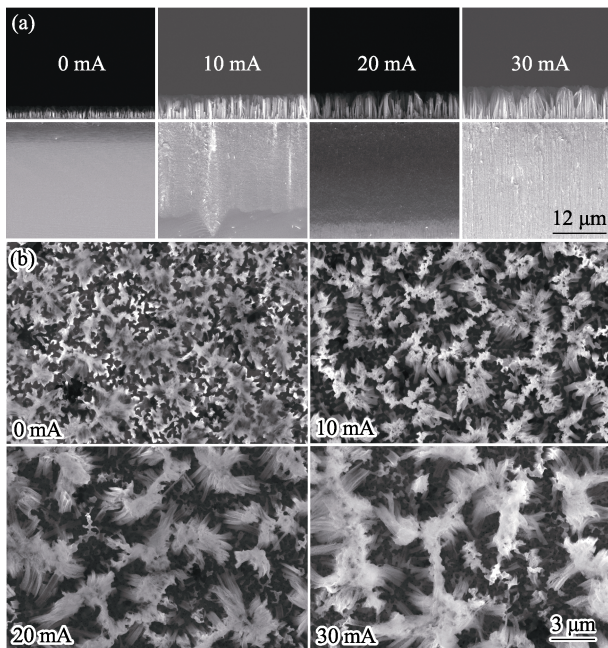
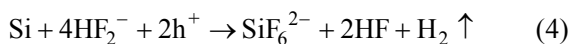
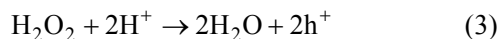
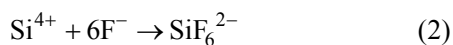
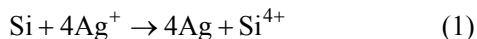


图 6 采用不同电流值制备样片的 SEM 照片

Fig. 6 Comparison of the morphology of samples prepared by different currents at the same scale

(a) Cross section; (b) Surface

纳米银颗粒沉积在衬底表面, 银颗粒与硅接触后, 由于银的功函数大于硅, 二者形成肖特基接触, 在界面处产生了向上的能带弯曲, 使得界面处形成了空穴聚集区(图 7(a)), 并在 H_2O_2 的作用下生成 SiO_2 层。这里的空穴主要来自光照带来的光生空穴以及过氧化氢的还原反应。由于溶液中存在 HF, 氧化层迅速被溶解, 纳米银颗粒下陷, 继续进行新的氧化还原反应。随着氧化还原反应的进行, 纳米银颗粒纵向运动加深, 下陷的纳米银颗粒占据“坑”中, 最终经过一定浓度 HNO_3 溶液的清洗, 孔壁形成 SiNWs。所涉及的化学反应式为:



其中, 式(1)和式(2)为银颗粒的沉积过程, 式(3)和式(4)为刻蚀过程, 即银颗粒下陷的氧化还原反应。

虽然纳米线的形成机制相同, 但 EMACE 法加快了式(3)和式(4)的氧化还原反应, 式(4)中的产物为氢气, 可以通过制备过程中产生气泡的程度判断氧化还原反应的强弱, 传统方法中气泡量少, EMACE 法中气泡量大, 原理示意图见图 7。式(4)需要消耗空穴(h^+), 而 EMACE 法由外加电场使更多的空穴聚集在界面, 氧化还原反应更快。因此, 在相同 Ag^+ 浓度条件下沉积、刻蚀一段时间后, 采用 EMACE

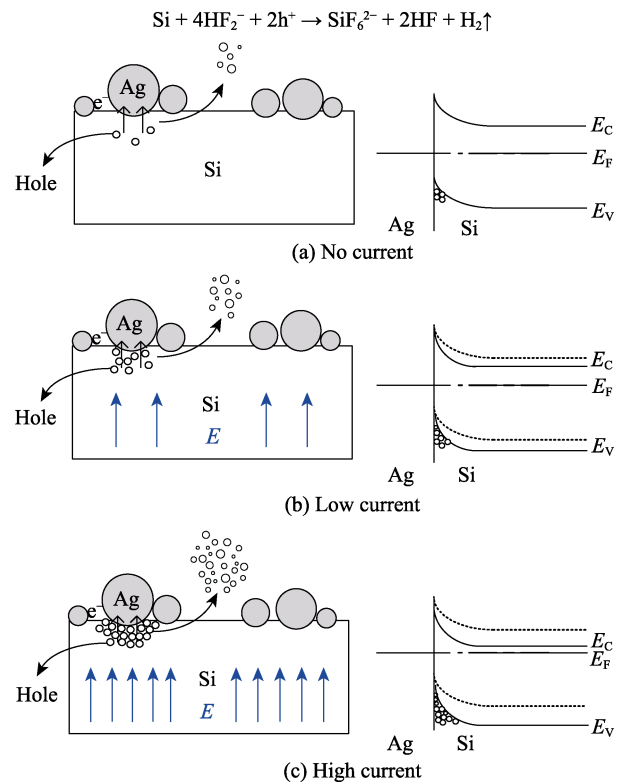


图 7 EMACE 法原理示意图

Fig. 7 Schematic diagram of EMACE method

法制备的 SiNWs 样片更长(图 5)。

在恒流条件下, 电压反映了空穴的聚集情况。图 8(a)为 EMACE 两步法低电流值的变化过程, 此时氧化还原反应将优先消耗聚集在硅银肖特基结处的空穴, 由电场将衬底内部的空穴拉向界面处, 电压迅速上升。空穴很快被消耗, 电压在短时间内又开始下降。在随后的过程中, 电场促使空穴移向表面, 界面的氧化还原反应消耗空穴, 对应震荡的电压。由于纳米银颗粒下沉, 空穴从底部覆盖至孔壁, 界面处空穴增多, 呈现电压整体震荡升高的趋势。对比图 8(b)中高恒流值下的电压随时间的变化过程发现, 电压震荡上升程度更大。图 8(c)为 EMACE 一步法时电压/电流随刻蚀时间的变化, 发现电压值比图 8(a)中同电流下的两步法低, 出现了“短路”现象。

EMACE 方法中的 PS 层是由电化学阳极腐蚀形成的^[22]。随 Ag^+ 浓度增大, 硅片表面由电化学阳极腐蚀过程向 SiNWs 的形成过程逐渐转变, 造成 PS 层厚度减小和 SiNWs 长度增加。

2.4 场发射特性

传统 MACE 方法与 EMACE 方法制备的样片场发射测试结果如图 9(a)所示。MACE 法制备的样片未收集到发射电流。EMACE 法制备的样片(20 mmol AgNO_3 , 10 min, 10 mA)的阈值场强(发射电流密度

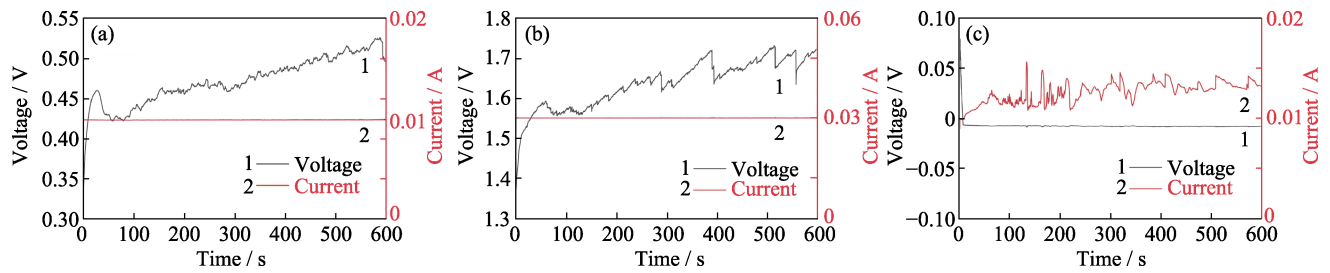


图 8 刻蚀过程中阴阳极间的电压/电流随时间的变化

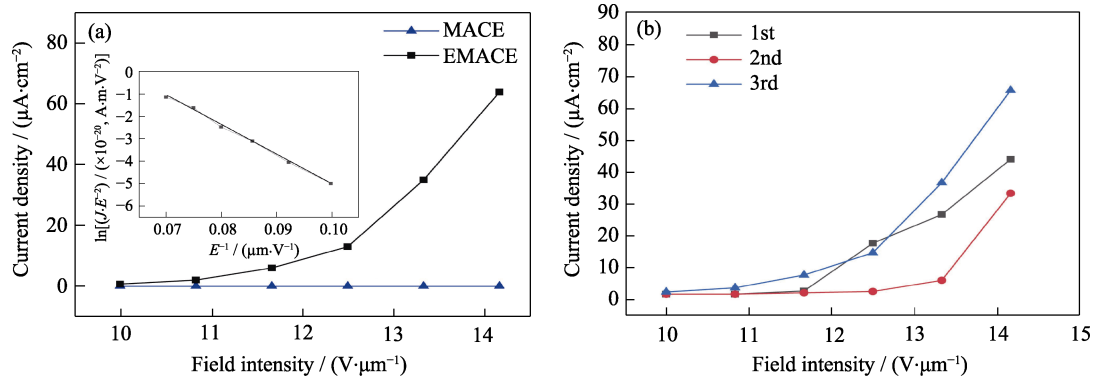
Fig. 8 Variation of voltage/current between anode and cathode with time during the etching
(a) EMACE 2-step method at 10 mA; (b) EMACE 2-step method at 30 mA; (c) EMACE 1-step method at 10 mA

图 9 场发射特性测试结果

Fig. 9 Test results of field emission characteristics
(a) J - E curves; (b) Repeatability test

大于 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的场强)为 $10.83 \text{ V}/\mu\text{m}$, 发射电流密度呈指数型增长, 在 $14.16 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时达到 $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。插图中线性曲线证明收集到的是场发射电流^[23]。图 9(b)为重复性测试。场发射测试结果表明使用 EMACE 方法制备的复合结构场发射性能优于传统方法。比较两种方法制备的样片形貌发现相较于 SiNWs 长度和团簇直径而言, PS 的差异更加显著(图 5), 说明 PS 层的存在对场发射性能有较大的影响。

3 结论

1)采用 EMACE 两步法实现了 SiNWs/PS 复合结构的快速制备, 使用 30 mA 电流参数时 SiNWs 的制备速率达到 $308 \text{ nm}/\text{min}$, 较传统方法提升了 173% 。

2)研究了 AgNO_3 浓度、刻蚀时间、刻蚀电流对 SiNWs 长度、PS 层厚度以及 SiNWs 团簇直径的影响规律。低 AgNO_3 浓度只能形成 PS 层, 不能形成 SiNWs。当溶液中的 Ag^+ 浓度达到一定浓度时形成了 SiNWs/PS 复合结构。PS 层的厚度随 AgNO_3 浓度增大而减小。延长刻蚀时间, SiNWs 长度、PS 层厚度以及团簇直径均增大。刻蚀电流增大, SiNWs 长度和 PS 厚度先增加后减小, 在 30 mA 时达到峰值 3.08 和 $23.16 \mu\text{m}$ 。

3)对比传统 MACE 方法与 EMACE 方法制备的样片的场发射特性发现, MACE 方法制备的样片未收集到发射电流; EMACE 法制备的样片的阈值场强为 $10.83 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。这表明 EMACE 方法制备的 SiNWs/PS 复合结构具有较好的场发射能力。

参考文献:

- [1] PIEDIMONTE P, MAZZETTA I, FUCILE S, *et al.* Silicon nanowires to detect electric signals from living cells. *Materials Research Express*, 2019, **6(8)**: 084005.
- [2] DIMAGGIO E, PENNELLI G. Potentialities of silicon nanowire forests for thermoelectric generation. *Nanotechnology*, 2018, **29(13)**: 135401.
- [3] PENNELLI G, ELYAMNY S, DIMAGGIO E, *et al.* Thermal conductivity of silicon nanowire forests. *Nanotechnology*, 2018, **29(50)**: 505402.
- [4] MOKSHIN P V, JUNEJA S, PAVELYEV V S. Synthesis of silicon nanowires using plasma chemical etching process for solar cell applications. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, **1368(2)**: 022060.
- [5] CHEN W H, CABARROCAS P R I. Rational design of nanowire solar cells: from single nanowire to nanowire arrays. *Nanotechnology*, 2019, **30(19)**: 194002.
- [6] KUMAR V, SAXENA S K, KAUSHIK V, *et al.* Silicon nanowires prepared by metal induced etching (MIE): good field emitters. *RSC Advances*, 2014, **4(101)**: 57799–57803.
- [7] ADAM T, HASHIM U. Silicon nanowire fabrication: silicon trimming via shallow anisotropic etching. *Microelectronics International*,

- 2014, **31(2)**: 78–85.
- [8] ACHARYA S, KOTTANTHARAYIL A. Poole–Frenkel transport in gold catalyzed VLS grown silicon nanowires. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2018, **65(5)**: 1685–1691.
- [9] LESTER U VINZONS, LEI SHU, SENPO YIP, *et al.* Unraveling the morphological evolution and etching kinetics of porous silicon nanowires during metal-assisted chemical etching. *Nanoscale Research Letters*, 2017, **12**: 385.
- [10] CONG L T, NGOC LAM N T, GIANG N T, *et al.* N-type silicon nanowires prepared by silver metal-assisted chemical etching: fabrication and optical properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, **90**: 198–204.
- [11] VIRIDIANA ACA-LÓPEZ, ENRIQUE QUIROGA-GONZÁLEZ, ESTELA GÓMEZ-BAROJAS, *et al.* Effects of the doping level in the production of silicon nanowalls by metal assisted chemical etching. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, **118**: 105206.
- [12] ZHU Y F, ZHOU L, PAN C J, *et al.* Fabrication of silicon nanorod arrays via a facile metal-assisted chemical etching method. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2016, **27(6)**: 5833–5838.
- [13] HUNG Y J, LEE S L. Manipulating the antireflective properties of vertically-aligned silicon nanowires. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014, **130**: 573–581.
- [14] LI L, FANG Y, XU C, *et al.* Fabricating vertically aligned sub-20 nm Si nanowire arrays by chemical etching and thermal oxidation. *Nanotechnology*, 2016, **27(16)**: 165303.
- [15] HE LI, WANG WEN-JIANG, ZHANG XIAO-NING. Improvement of electron emission characteristics of porous silicon emitter by using cathode reduction and electrochemical oxidation. *Applied Surface Science*, 2017, **399**: 592–598.
- [16] KOMODA T, SHENG X, KOSHIDA N. Mechanism of efficient and stable surface-emitting cold cathode based on porous polycrystalline silicon films. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1999, **17(3)**: 1076–1079.
- [17] FENG W, ARAKI H, OZAKI M, *et al.* Field emission properties of the nonaligned multiwalled carbon nanotube films with different length. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, **44(1–7)**: L253–L255.
- [18] ZHU K, VINZANT T B, NEALE N R, *et al.* Removing structural disorder from oriented TiO₂ nanotube arrays: reducing the dimensionality of transport and recombination in dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, 2007, **7(12)**: 3739.
- [19] HAN H, HUANG Z, LEE W. Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications. *Nano Today*, 2014, **9(3)**: 271–304.
- [20] ABDULKADIR A, AZIZ A, PAKHURUDDIN M Z. Effects of silver nanoparticles layer thickness towards properties of black silicon fabricated by metal-assisted chemical etching for photovoltaics. *SN Applied Sciences*, 2020, **2(4)**: 515.
- [21] ALHER M A, MOSLEH A, BANIHASHEMIAN S F. Investigation of silicon nanowires produced by metal-assisted chemical etching method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, **671(1)**: 012028.
- [22] CULLIS A G, CANHAM L T, CALCOTT P J. The structural and luminescence properties of porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 1997, **82(3)**: 909–965.
- [23] FOWLER R H, NORDHEIM L. Electron emission in intense electric fields. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1928, **119(781)**: 173–181.