

Cấu trúc lõi/vỏ và sự phát huỳnh quang của dây nanô silic

Core/Shell Structure and Photoluminescence of Silicon Nanowires

Nguyễn Thị Thúy^{1,2,*}, Nguyễn Quang Huy¹, Nguyễn Khắc Tùng¹,
Vương Tuấn Dương¹, Nguyễn Hữu Lâm¹

¹ Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam

² Trường Đại học Sư Phạm Kỹ Thuật Hưng Yên, Hưng Yên, Việt Nam

Đến Tòa soạn: 20-6-2016; chấp nhận đăng: 20-12-2016

Tóm tắt

Dây nanô silic (SiNWs) được tổng hợp bằng phương pháp bốc bay nhiệt tại nhiệt độ cao trong khoảng từ 1100 °C đến 1200 °C trên đế Si (111) sử dụng vật liệu nguồn là hỗn hợp bột Si:C. Kết quả ảnh hiển vi điện tử quét cho thấy kích thước của SiNWs thu được có đường kính vài chục nanômét. Cấu trúc lõi/vỏ của dây nanô silic ở nhiệt độ phòng có liên quan đến hiệu ứng giam giữ lượng tử khi thu nhỏ kích thước của dây.

Từ khóa: SiNWs, phương pháp bốc bay nhiệt, cấu trúc lõi/vỏ;

Abstract

Silicon nanowires (SiNWs) were synthesized on Si (111) surfaces using the vapor-liquid-solid technique at high temperature ranging from 1100 °C to 1200 °C. Si:C mixture powders were used as the material sources. Scanning electron microscope images were revealed that the Si nanowires had few tens nanometer of diameter. The Si-core/SiO_x-shell structure of the nanowires was investigated via transmission electron microscopy. The photoluminescence of the nanowires at room temperature demonstrated a quantum confinement effect because of the reduced diameter of the nanowires.

Keywords: SiNWs, thermal evaporation method, core/shell structure;

1. Giới thiệu

Silic (Si) là vật liệu phổ biến và được sử dụng chủ yếu trong chế tạo linh kiện điện tử và vi cơ điện tử. Ở dạng cấu trúc khối, các tính chất của Si đã được nghiên cứu khá cụ thể và chi tiết. Tuy nhiên, khi kích thước của cấu trúc thu nhỏ tới kích cỡ vài nanômét, nơi mà hiệu ứng lượng tử xảy ra, thì chúng có những tính chất hết sức mới lạ. Do đó, tiềm năng ứng dụng của Si có cấu trúc nanô trong các ngành công nghệ cao như năng lượng sạch, vật liệu trong pin nhiên liệu, và sử dụng làm vật liệu trong cảm biến khí rất lớn [1-4]. Dây nanô Si là một dạng cấu trúc thấp chiều với kích thước đường kính rất nhỏ (kích thước nằm trong khoảng nanômét), còn gọi là cấu trúc một chiều. Việc tổng hợp cấu trúc Si một chiều cũng như các nghiên cứu về cấu trúc, sự liên quan tới tính phát quang, tính chất điện của loại vật liệu này luôn là chủ đề quan tâm của các nhà nghiên cứu. Trong bài báo này, chúng tôi tìm hiểu việc tổng hợp dây nanô silic bằng phương pháp bốc bay nhiệt, cấu trúc của chúng và sự liên quan của cấu trúc này đến việc phát huỳnh quang của dây Si đo ở nhiệt độ phòng.

Giống như các vật liệu cấu trúc nanô khác thì dây nanô Si cũng có rất nhiều phương pháp chế tạo, như phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) [5], phương pháp bốc bay có sự hỗ trợ của laser (laser ablation) [6], phương pháp ăn mòn hóa học [7] Trên cơ sở điều kiện phòng thí nghiệm tại Viện Vật lý kỹ thuật - Trường đại học Bách Khoa Hà Nội, chúng tôi đã lựa chọn phương pháp bốc bay nhiệt để tiến hành chế tạo dây nanô silic. Việc hình thành dây nanô Si được giải thích theo cơ chế hơi lỏng rắn (VLS) [8, 9].

2. Thực nghiệm

Trước tiên, phiến Si (111) được sử dụng làm bề mặt đế để mọc dây nanô Si. Việc lựa chọn loại đế này có liên quan đến năng lượng liên kết các nguyên tử bề mặt và sự định hướng của tinh thể trong quá trình mọc dây Si. Phiến Silic có đường kính 4 inch được cắt thành các tấm nhỏ kích thước (2x1) cm. Các tấm này được làm sạch bề mặt bằng phương pháp hóa học sử dụng các hóa chất như cồn, axêton, nước cất hai lần, kết hợp rung siêu âm để loại bỏ bụi bề mặt, các tạp chất hữu cơ bám dính bề mặt. Dung dịch axit HF 1% được sử dụng để loại bỏ lớp oxit thụ động ban đầu do môi trường gây ra. Các tấm này sau đó được rửa bằng nước cất hai lần và làm khô trong môi

* Liên hệ tác giả: Tel: 0962490411;
Email: thuyiop@gmail.com; lam.nguyenhuu@hust.edu.vn

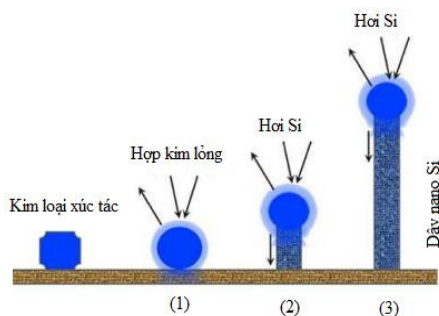
trường khí nitơ. Tiếp theo, một lớp mỏng vàng (Au) với độ dày 2 nm được phủ lên bề mặt đế Si bằng phương pháp bốc bay bằng chùm điện tử để làm xúc tác. Hệ bốc bay sử dụng là Boc-Edward Auto 500 với chân không ban đầu đạt $\sim 10^{-6}$ mbar.

Các tấm Si(111) có phủ màng Au này sau đó được đặt vào bộ giá mẫu và chuyển nhanh vào lò của hệ bốc bay nhiệt để thực hiện quá trình hình thành dây nano Si. Nguồn vật liệu bay hơi là hỗn hợp bột Si (Testbourne – 200 mesh) và bột C trộn với tỷ lệ 1:1 [10], được đặt trong cốc đựng vật liệu bằng ôxít nhôm ở giữa lò – nơi có nhiệt độ được xác định chính xác bằng cặp nhiệt. Khoảng cách giữa cốc đựng vật liệu và đế Si là 5 cm, đảm bảo nhiệt độ bằng nhiệt độ ở tâm lò nhiệt. Tốc độ nâng nhiệt, thời gian nâng nhiệt được điều khiển thông qua bộ điều khiển nhiệt độ. Khí Ar tinh khiết (99,9%) được đưa vào buồng phản ứng với lưu lượng khí được giữ ổn định ~ 500 sccm. Nhiệt độ trong lò được nâng lên đến nhiệt độ mọc dây Si trong khoảng từ 1100 °C đến 1200 °C với tốc độ nâng nhiệt 10 °C/min. Tại nhiệt độ cao, quá trình tạo dây nano Si hình thành và thời gian mọc là 30 phút.

Kết thúc quá trình, các mẫu được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng trong môi trường khí trơ. Mẫu dây Si sau khi chế tạo sẽ được khảo sát một số tính chất về cấu trúc và tính chất quang thông qua các phép đo hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM-S4800 Hitachi) kết hợp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM-JEM 2100 Jeol), và phổ phát xạ huỳnh quang (PL - Jobin Yvon) dùng nguồn kích thích laser có bước sóng 325 nm đo ở nhiệt độ phòng.

3. Kết quả và thảo luận

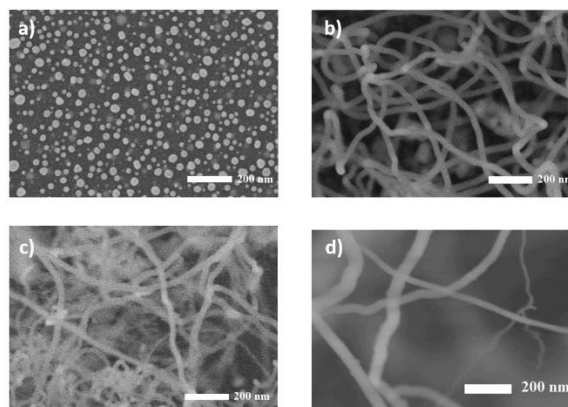
Trong phương pháp chế tạo dây nano Si, cơ chế hơi-lỏng-rắn (VLS) đóng vai trò quan trọng trong quá trình hình thành cấu trúc nano một chiều. Đường kính dây Si phụ thuộc vào kích thước hạt xúc tác.



Hình 1. Quá trình mọc dây theo cơ chế VLS, theo đó Si sẽ khuếch tán vào vùng chất lỏng quá bão hòa của hợp kim Au-Si, phát triển định hướng một chiều với hạt xúc tác nằm trên đầu dây.

Hình 1 mô tả cơ chế VLS của quá trình hình thành dây nano Si. Với một lớp mỏng Au, ở nhiệt độ cao sự liên kết mạng bị phá vỡ, các nguyên tử sẽ co cụm tạo thành các hạt Au nhỏ có đường kính cỡ nanomet. Các hạt kim loại nhanh chóng kết hợp với đế Si tạo thành hợp kim Au-Si. Khi được cấp nguồn hơi do sự bốc bay nhiệt của bột Si, các nguyên tử Si có thể bám vào và khuếch tán xung quanh các hạt nano Au tạo trạng thái quá bão hòa. Các nguyên tử Si tiếp tục khuếch tán vào vùng hợp kim lỏng Au/Si quá bão hòa nêu trên, sau đó kết tinh tạo cấu trúc một chiều là dây Si.

Hình 2 thể hiện các kết quả của sự tạo hạt nano Au và dây nano Si ở các điều kiện chế tạo khác nhau. Hình 2.a là ảnh SEM của đế Si có chứa các hạt nano Au khi ủ nhiệt tại nhiệt độ 900 °C đối với màng Au dày 2 nm. Có thể thấy lớp màng vàng dưới tác dụng của nhiệt độ đã co cụm lại thành các hạt kim loại xúc tác, các hạt nano Au này có kích thước nhỏ vài chục nanomet và có ảnh hưởng đến đường kính dây Si. Theo cơ chế phát triển dây VLS, nếu kích thước hạt xúc tác lớn, đường kính dây Si nhận được sẽ lớn. Khi kích thước hạt xúc tác nhỏ thì đường kính dây sẽ bé. Tuy nhiên, kích thước, sự đồng đều cũng như phân bố hạt xúc tác cũng phụ thuộc vào bề dày của màng mỏng Au. Trong một số nghiên cứu trước, chúng tôi đã đề cập [11].

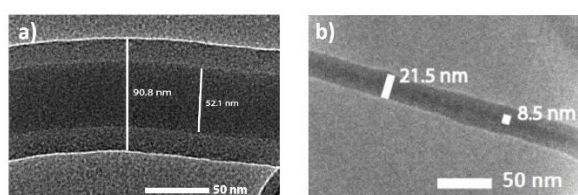


Hình 2. Ảnh SEM bề mặt đế Si tại các điều kiện chế tạo khác nhau: Sự hình thành hạt nano vàng tại nhiệt độ 900 °C (a), dây nano Si hình thành tại các nhiệt độ 1100 °C (b), 1150 °C (c), và 1200 °C (d).

Sự hình thành dây nano Si các điều kiện nhiệt độ khác nhau được khảo sát. Kết quả cho thấy dây nano Si sẽ khó hình thành trên đế nếu nhiệt độ bốc bay nhỏ hơn 1000 °C và phụ thuộc vào nhiệt độ để mọc dây [12]. Hình 2.b là ảnh SEM của đế có chứa SiNWs mọc ở nhiệt độ 1100 °C, dây có kích thước khá đồng đều với đường kính dây vào khoảng 25 nm, chiều dài dây khá lớn. Quan sát trên ảnh có thể thấy được các hạt kim loại (màu sáng) nằm ở đầu dây, điều này chứng tỏ SiNWs được hình thành theo cơ

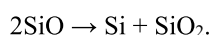
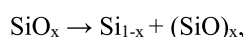
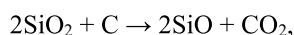
chế VLS. Hình 2.c và 2.d là các ảnh SEM của bề mặt chứa dây nano Si tổng hợp tương ứng ở các nhiệt độ 1150 °C và 1200 °C.

Khi nhiệt độ mọc dây tăng lên, kích thước của dây Si không đồng đều. Các dây Si có đường kính lớn 70-90 nm nằm xen kẽ các dây có đường kính nhỏ ~20-30 nm. Có thể lý giải điều này là do sự tiếp tục co cụm của một số hạt xúc tác kích thước nhỏ tạo thành các hạt có kích thước lớn hơn khi ở nhiệt độ cao để giảm thiểu năng lượng bề mặt, do đó có sự phân bố lại về kích thước và mật độ hạt Au. Chính sự thay đổi này dẫn đến sự thay đổi về kích thước và sự không đồng đều của dây nano Si trên bề mặt đế Si(111). Sự thay đổi về kích thước của dây Si phụ thuộc vào kim loại xúc tác cũng đã được một số nghiên cứu khác đề cập đến [13, [14].



Hình 3. Ảnh HRTEM của dây nano Si mọc trên đế Si (111). Có thể quan sát thấy cấu trúc lõi/vỏ của dây Si. Với dây có kích thước 90 nm thì lõi Si có đường kính ~52 nm và bao bọc bởi lớp vỏ ôxít vô định hình (a), với dây nhỏ hơn có kích thước 21,5 nm thì lõi có đường kính 8,5 nm (b).

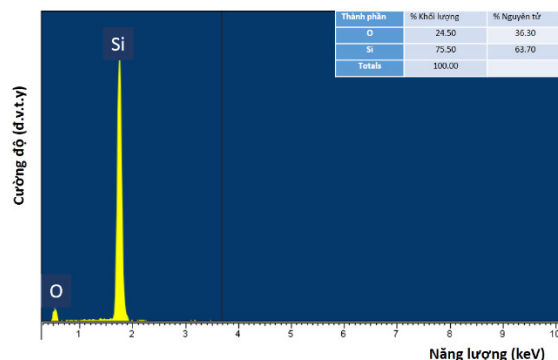
Hình 3 thể hiện ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM) đặc trưng của hai cấu trúc dây nano Si tổng hợp ở nhiệt độ cao. Có thể quan sát rõ nét cấu trúc lõi/vỏ của dây nano Si. Với dây Si có kích thước lớn khoảng 90 nm (hình 3.a), lõi Si tinh thể có đường kính 52 nm được bao bọc bởi lớp vỏ ôxít silic khá dày. Trong khi dây Si có kích thước nhỏ 21,5 nm (hình 3.b) thì đường kính lõi của Si tinh thể khoảng 8,5 nm. Sự hình thành cấu trúc lõi/vỏ nêu trên có liên quan đến quá trình hình thành dây Si với một số phản ứng hóa học xảy ra. Rõ ràng, vật liệu nguồn Si ban đầu luôn bị ôxi hóa trong môi trường không khí. Khi đó, C đóng vai trò xúc tác sẽ tham gia quá trình khử SiO₂ thành SiO và tham gia vào phản ứng phân tách tạo dây Si. Ở nhiệt độ cao lớn hơn 1000 °C, xảy ra các phản ứng sau [10, 15]:



Trong quá trình hình thành dây nano Si, vật liệu nguồn là bột Si bao quanh bởi lớp ôxít (SiO_x) tới vùng có hạt xúc tác kim loại là hạt nano Au, nơi quá trình mọc theo cơ chế VLS xảy ra. Dây nano Si một chiều hình thành là kết quả của phản ứng phân tách

của SiO_x và SiO nói trên. Khi đó Si khuếch tán vào vùng quá bão hòa của hợp kim Au-Si và phát triển theo hướng xác định và bị bao bọc bởi lớp vỏ vô định hình SiO_x (bao gồm cả SiO₂, SiO).

Kết quả chụp phổ tán sắc năng lượng (EDX) của dây Si thể hiện trên hình 4 cho thấy phù hợp với kết quả ảnh HRTEM nhận được về cấu trúc lõi/vỏ. Theo đó, nguyên tố silic chiếm 75,5 % khối lượng (tương ứng 63,7 % về nguyên tử), nguyên tố ôxi chiếm 24,5 % khối lượng (ứng 36,3 % nguyên tử), sự hiện diện của nguyên tố Au gần như không có do quá ít.



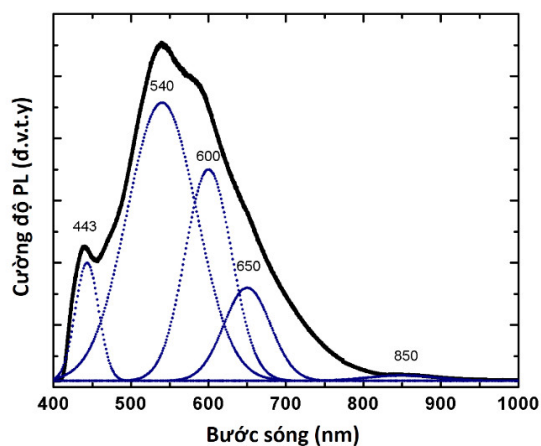
Hình 4. Phổ EDX của màng chứa dây nano Si với tỷ lệ nguyên tố Si chiếm 75,5% khối lượng và nguyên tố O chiếm 24,5% khối lượng, kết quả cho thấy dây Si chiếm tỷ lệ Si khá nhiều trong cấu trúc.

Khi kích thước của dây nano Si thu giảm tới mức gần giá trị của bán kính Bohr (với Si tinh thể giá trị này vào khoảng 5 nm), hiệu ứng giam giữ lượng tử mạnh sẽ xảy ra trong cấu trúc. Vùng năng lượng của cấu trúc sẽ thay đổi từ cấu trúc vùng cấm xiên (ứng với bán dẫn khối) sang vùng cấm thẳng (cho cấu trúc thấp chiều). Bề rộng vùng cấm của dây nano Si sẽ thay đổi phụ thuộc vào kích thước của dây. Đường kính dây Si càng giảm, bề rộng vùng cấm càng tăng lên [16, 17].

Hình 5 thể hiện phổ phát xạ huỳnh quang của cấu trúc lõi/vỏ dây nano Si đo ở nhiệt độ phòng. Phổ huỳnh quang thể hiện hai vùng: Vùng có bước sóng từ 400 nm đến 700 nm và vùng phát ánh sáng đỏ với đỉnh phổ gần bước sóng 850 nm. Nguồn gốc sự phát xạ của ánh sáng trong vùng bước sóng thấp (ứng với năng lượng cao) được xem xét do các yếu tố với sự tham gia của các nút khuyết ôxi có trong lớp vỏ vô định hình SiO_x (các đỉnh phổ tại 443 nm và 540 nm), đồng thời do sự tái hợp của các tâm hạt tải tại phân biên của cấu trúc lõi vỏ Si/SiO_x (các đỉnh tương ứng bước sóng 600 nm và 650 nm) [18].

Trong khí đó, đỉnh phổ huỳnh quang quan sát được ở vùng ánh sáng đỏ có liên quan đến hiệu ứng giam giữ lượng tử của dây nano Si. Như trên ảnh HRTEM ở trên, dây nano Si có cấu trúc lõi/vỏ, trong đó lõi Si tinh thể bao bọc bởi lớp ôxít vô định hình.

Với trường hợp dây có kích thước lớn, sự tham gia vào quá trình phát quang do hiệu ứng lượng tử gây ra là không đáng kể. Trong khi các dây Si nhỏ có đường kính lõi là Si tinh thể ~8 nm, gần với giá trị bán kính Bohr, hiệu ứng giam giữ lượng tử các hạt tải điện sẽ xảy ra và khi đó dây nano Si sẽ phát quang khi bị kích thích bằng nguồn laser có bước sóng 325 nm.



Hình 5. Phổ huỳnh quang của dây nano Si đo ở nhiệt độ phòng, trong đó vùng phát quang ở bước sóng từ 400 nm đến 700 nm ứng với sự tái hợp phát quang do các tâm phát xạ tại lớp ôxít hoặc tái hợp vùng biên Si/SiO_x, trong khi đỉnh phát xạ tại bước sóng ~850 nm do sự giam giữ lượng tử của lõi Si tinh thể gây ra.

Từ mối quan hệ giữa sự phát xạ huỳnh quang và kích thước tinh thể nano Si do hiệu ứng giam giữ lượng tử gây ra, có thể tính được kích thước của lõi Si theo công thức [19,20]:

$$E_g = E_g^0 + \frac{C}{d^\alpha}$$

Trong đó, E_g và E_g^0 tương ứng là bề rộng vùng cấm của Si ở cấu trúc nano và cấu trúc khối, d là đường kính dây Si, C và α là thừa số cấu trúc xác định bằng thực nghiệm. Với dây nano Si, các giá trị $C = 3,73$ và $\alpha = 1,39$. Từ đó, kích thước lõi tinh thể theo tính toán là ~ 6,5 nm cho đỉnh phổ tại bước sóng 850 nm. Giá trị này thực tế nhỏ hơn kích thước đo được trên ảnh HRTEM là 8,5 nm. Tuy nhiên, như trên ảnh HRTEM nhận được, phân biên tiếp xúc Si/SiO_x thực tế chưa được tính đến.

4. Kết luận

Dây nano Si đã tổng hợp được bằng phương pháp bốc bay nhiệt sử dụng nguồn xúc tác là bột Si:C. Tùy thuộc điều kiện chế tạo như lớp xúc tác và nhiệt độ, cũng như thành phần hỗn hợp nguồn mà dây Si nhận được hoặc có kích thước khá nhỏ 20-30 nm đồng đều, hoặc có sự phân bố xen kẽ các dây có kích

thước lớn với các dây Si nhỏ hơn. Kết quả chụp ảnh HRTEM và phổ EDX cho thấy dây Si có cấu trúc lõi/vỏ, theo đó lõi tinh thể Si được bao bọc bởi lớp ôxít vô định hình SiO_x. Sự phát quang của ánh sáng đỏ trong phổ phát xạ huỳnh quang có liên quan đến hiệu ứng giam giữ lượng tử của các hạt tải điện trong lõi Si tinh thể có kích thước nhỏ gần giá trị bán kính Bohr đối với tinh thể Si.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2015.05.

Tài liệu tham khảo

- [1] Y. Wan, J. Sha, B. Chen, Y. Fang, Z. Wang, and Y. Wang, "Nanodevices based on silicon nanowires.," *Recent Pat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–9, Jan. 2009.
- [2] S. Chen, A. van den Berg, and E. T. Carlen, "Sensitivity and detection limit analysis of silicon nanowire bio(chemical) sensors," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 209, pp. 486–489, 2015.
- [3] C. H. Peters, a. R. Guichard, a. C. Hryciw, M. L. Brongersma, and M. D. McGehee, "Energy transfer in nanowire solar cells with photon-harvesting shells," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 12, p. 124509, 2009.
- [4] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. a Huggins, and Y. Cui, "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 1, pp. 31–5, Jan. 2008.
- [5] D. W. Kwak, H. Y. Cho, and W.-C. Yang, "Dimensional evolution of silicon nanowires synthesized by Au–Si island-catalyzed chemical vapor deposition," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 37, no. 1–2, pp. 153–157, Mar. 2007.
- [6] X. T. Zhou, J. Q. Hu, C. P. Li, D. D. D. Ma, C. S. Lee, and S. T. Lee, "Silicon nanowires as chemical sensors," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 369, no. 1–2, pp. 220–224, Feb. 2003.
- [7] Fei Zhao, Dan-dan Zhao, Shao-long Wu, Guo-an Cheng and Rui-ting Zheng, "Fabrication and Electron Field Emission of Silicon Nanowires Synthesized by Chemical Etching," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 55, no. 61, p. 2681, Dec. 2009.
- [8] H. Fang, Y. Wu, J. Zhao, and J. Zhu, "Silver catalysis in the fabrication of silicon nanowire arrays," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 15, pp. 3768–3774, 2006.
- [9] E. Zhang, Y. Tang, Y. Zhang, and C. Guo, "Synthesis and photoluminescence property of silicon carbon nanowires synthesized by the thermal evaporation method," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 41, no. 4, pp. 655–659, Feb. 2009.

- [10] G. Gundiah, F. L. Deepak, a. Govindaraj, and C. N. R. Rao, "Carbon-assisted synthesis of silicon nanowires," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 381, no. 5–6, pp. 579–583, Nov. 2003.
- [11] T. Nguyen, T. T. Nguyen, A. X. Vuong, L. D. Mai, T. H. Nguyen, C. D. Nguyen, and L. H. Nguyen, "Growth of silicon nanowires by sputtering and evaporation methods," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 210, no. 7, pp. 1429–1432, 2013.
- [12] Z. W. Pan, Z. R. Dai, L. Xu, S. T. Lee, and Z. L. Wang, "Temperature-Controlled Growth of Silicon-Based Nanostructures by Thermal Evaporation of SiO Powders," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 13, pp. 2507–2514, 2001.
- [13] M. Lajvardi, H. Eshghi, M. E. Ghazi, M. Izadifard, and a. Goodarzi, "Structural and optical properties of silicon nanowires synthesized by Ag-assisted chemical etching," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 40, pp. 556–563, 2015.
- [14] A. Kramer, T. Boeck, P. Schramm, and R. Fornari, "Investigation of Au and In as solvents for the growth of silicon nanowires on Si(111)," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 40, no. 7, pp. 2462–2467, May 2008.
- [15] R. J. Barsotti, J. E. Fischer, C. H. Lee, J. Mahmood, C. K. W. Adu, and P. C. Eklund, "Imaging, structural, and chemical analysis of silicon nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 15, p. 2866, 2002.
- [16] a. D. Yoffe, "Advances in Physics Low-dimensional systems: Quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems," *Adv. Phys.*, vol. 51, no. January 2015, pp. 799–890, 2002.
- [17] G. Belomoin, J. Therrien, A. Smith, S. Rao, R. Twesten, S. Chaieb, M. H. Nayfeh, L. Wagner, and L. Mitas, "Observation of a magic discrete family of ultrabright Si nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 5, pp. 841–843, 2002.
- [18] J. A. Rodríguez and M. Aceves-Mijares, "Emission Mechanisms of Si Nanocrystals and Defects in SiO₂ Materials," *J. Nanomater.*, vol. 2014, pp. 1–17, 2014.
- [19] H. Scheel, S. Reich, and C. Thomsen, "Electronic band structure of high-index silicon nanowires," *Phys. status solidi*, vol. 242, no. 12, pp. 2474–2479, Oct. 2005.
- [20] G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois and C. Reynaud, "Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: confirmation of quantum confinement", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, pp. 4834-4836, 2002.