SCIENTIA SINICA Chimica

www.scichina.com chem.scichina.com



评 述

化学方法学专刊

硅纳米线的化学气相沉积法合成

王永成、唐静、郑耿锋*

复旦大学化学系先进材料实验室,上海 200433 *通讯作者, E-mail: gfzheng@fudan.edu.cn

收稿日期: 2013-07-23; 接受日期: 2013-09-24; 网络版发表日期: 2013-11-21 doi: 10.1360/032013-241

摘要 硅纳米线是近十几年来在纳米科学与技术领域快速发展的一种重要材料.通过精细的结构设计与材料合成,硅纳米线在生物传感、锂离子电池、太阳能电池和光电化学等领域展示出良好的应用前景.化学气相沉积(CVD)法是一大类重要的自下而上合成硅纳米线方法.本文简介了 CVD 法合成硅纳米线的主要进展,包括具有单一结构和复合结构的硅纳米线的合成.其中,单一结构的硅纳米包括本征(无掺杂)、掺杂和超长的硅纳米线;复合结构的硅纳米线包括轴向异质结、径向异质结、转折结构和树枝状结构的硅纳米线.

关键词 硅纳米线 化学气相沉积法 单一结构 复合结构 掺杂

1 引言

硅作为自然界中存在含量仅次于氧的元素,-直被广泛使用. 例如, 以二氧化硅为主要成分的陶瓷 工业是中华文明的重要组成部分. 近半个世纪以来, 整个微电子工业的高速发展得益于单晶硅材料优良 的半导体性能. 此外, 单晶硅与多晶硅也是太阳能电 池的主要材料,被广泛应用于太阳能行业.最近十多 年,人们对微观世界认识的深入促进了纳米科技的 蓬勃发展. 在纳米尺度下, 材料可显示出显著不同于 宏观材料的物理和化学性质. 一维硅纳米线由于特 殊的各相异性结构和丰富的构效调控能力而受到广 泛研究[1, 2]. 硅纳米线的直径接近甚至小于光的波长 和激子的扩散长度,此外,与块体材料相比,硅纳米 线具有超大的比表面积[3,4].同时,硅纳米线的一维 轴向上不受量子效应的限制, 因此, 载流子可以被高 效输运,并能够被制作成纳米尺度的探针以探索微 观尺度的界面性质[5,6].

具有一维线状结构的单晶硅材料的合成已有五十多年的历史. 早在 1957 年, Treuting 和 Arnold^[7]首次合成了沿<111>方向生长的、肉眼可见尺度的硅线.

1964 年, Wagner 和 Ellis^[8]开创性地提出了一维硅线的气-液-固(VLS)三相生长机理,并成为至今为止利用自上而下方法合成硅纳米线的最重要机理. 然而,这些早期的研究工作只成功地合成了宏观尺寸的硅线. 直到1998 年,哈佛大学 Lieber 课题组^[9]和香港城市大学李述汤课题组^[10]分别报道了利用基于 VLS 生长机理的激光溅射法,合成出具有真正纳米尺度的硅纳米线. 此后,在纳米尺度控制硅纳米线的大小、形貌、组成、掺杂以及潜在应用等方面,取得了一系列突破^[11~13].

硅纳米线的合成包括自上而下(top-down)和自下而上(bottom-up)两大类方法^[14, 15]. 在自上而下方法中,硅纳米线始于均匀的宏观硅材料,运用各种刻蚀技术将材料的尺度缩减,以获得具有纳米尺度的硅线. 自上而下方法在微电子工业中获得了巨大的成功. 与自上而下方法的刻蚀原理不同,自下而上方法从具有分子结构的前驱体入手,使用如硅烷(SiH₄)、乙硅烷(Si₂H₆)或四氯化硅(SiCl₄)等含硅的小分子,使其在高温下裂解形成硅原子,并通过热力学和动力学等因素,控制结晶成核和晶体生长的过程,以获得硅纳米线^[13]. 该类方法摆脱了自上而下方法

对于包括光刻技术等的依赖以及尺度限制,具有可直接合成纳米线并组装成多功能、复杂结构的潜能.一般的自下而上方法包括化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)法^[12, 16]、激光溅射(laser ablation, LA)法^[9, 10]、分子東外延(molecular beam epitaxy, MBE) 法^[17]、SiO 蒸发法^[15, 18]和溶液合成法(如超临界-流体-液体-固体法(SFLS))^[19, 20]等.在这些方法中,CVD 法是生长硅纳米线最重要的方法.其采用气-液-固三相的生长机理,利用金属纳米颗粒作催化剂,诱导硅纳米线的一维、定向生长.下面将对硅纳米线的CVD 合成法进行详细的介绍.

2 单一结构硅纳米线的合成

2.1 本征硅纳米线的合成

CVD 法合成具有纳米级直径的硅线,通常利用金属纳米颗粒,如金纳米粒子作为催化剂,通过气-液-固三相生长机理^[21]合成.该催化剂颗粒的粒径决定了成核过程及所生长的硅纳米线的直径.VLS 的生长过程如图 1 所示.首先,将金纳米颗粒沉积在平整的生长基底上,一般为表面包覆有热氧化层的单晶硅片,然后放入石英管中加热到 Au-Si 的最低共熔温度(≈363 ℃)以上.硅烷(SiH₄)作为硅源通入石英管中,并在高温下分解.分解产生的硅原子融入金纳米颗粒中形成纳米尺度的 Si-Au 溶液液滴.随着该纳米液滴中硅的含量逐渐增加,溶液逐渐达到过饱和,并出现晶核.持续通入气源产生更多的硅原子,具有固态结晶的硅纳米线从液滴中逐渐析出.硅纳米线的长度可通过反应条件,如反应温度、反应压力、气体流速和反应时间等进行调控.

需要强调的是,利用气-液-固方法生长硅纳米线应满足的重要条件是,纳米线必须通过金纳米颗粒催化剂的诱导,沿着轴向方向进行一维定向生长.若硅原子的沉积不通过金纳米颗粒,而是在已生长的纳米线表面进行均匀沉积,则会在纳米线外层包覆一层具有无定形结构的硅壳层,并导致纳米线直径逐渐增大,如图 2 所示. 这严重影响了纳米线的晶体结构和载流子的输运性能. 这种现象在硅纳米线的掺杂调控(2.2 小节)过程中需尤其注意. 因此,除非是特别设计,否则必须通过精确调控生长条件,以避免这种在表层的硅原子沉积. 为此,氢气(H₂)由于具有

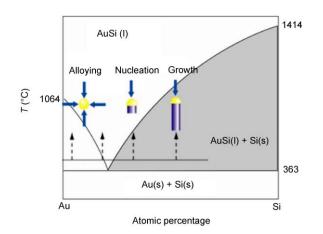


图 1 Au/Si 两元相图. 其阐明了用 Au 纳米颗粒催化的 CVD 法合成硅纳米线的沉积、成核及生长步骤

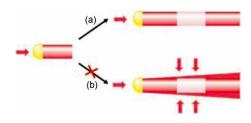


图 2 金纳米颗粒(黄色)催化硅纳米线生长示意图^[22]. (a) 单纯的一维轴向生长; (b) 轴向和径向同时生长. 由于(b) 导致无定形硅和掺杂原子在整根纳米线的表面沉积, 因此需要避免

显著抑制硅原子沉积的性能而常作为 CVD 反应的载气.

2.2 掺杂硅纳米线的合成

在 CVD 合成的过程中, 多种掺杂原子能够掺入本征硅纳米线中以实现特定的功能. 例如, 硼掺杂的p 型硅纳米线能够通过硅烷(SiH₄)与乙硼烷(B₂H₆)的混合前驱体气源合成; 磷掺杂的n型硅纳米线可以通过混合硅烷和磷化氢(PH₃)作为反应物得到. 由于硅源和掺杂原子的前驱体均为气体, 因此, 掺杂浓度可以通过控制不同比例的气相反应物实现. 但需指出的是, 因为不同气源的分解温度不同, 所以, 合成出的硅纳米线掺杂比例不一定等于气相反应物的比例. 此外, 加入的掺杂气源可能影响硅烷的分解, 例如, 与单纯的硅烷热分解速度相比, 加入乙硼烷可促进硅烷的分解, 而加入磷化氢则抑制硅烷的分解.

2.3 毫米长度硅纳米线的合成

超长(如毫米长度)的硅纳米线可被制备成硅纳米线的器件阵列,因而其在器件集成方面有重要作用.利用其他技术,如高温热蒸发氧化硅和硅粉以获得毫米级长度硅纳米线已有报道^[23].但是,用 VLS 法生长超长硅纳米线具有相当大的难度.大多数报道的硅纳米线生长速度均为 1~2 µm/min. 硅纳米线的生长速度受温度影响较大,说明硅烷分解成 Si 原子的过程是该反应的决速步骤,比气相输运步骤重要得多.因此,加速分解步骤的速度能够显著提高硅纳米线的生长速度.由于 Si-Si 键的断裂所需要的能量比 Si-H 键小,因而乙硅烷(Si₂H₆)可被作为 Si 的前驱体气源,以获得高的分解速度. 硅纳米线的生长速度可被提高约两个数量级,可以生长长度可达约 2 mm 的硅纳米线,其长径比可达 10⁵ (图 3)^[23].

3 复合结构硅纳米线的合成

3.1 轴向异质结硅纳米的合成

控制硅纳米线的化学组成和掺杂,有望使纳米 器件的组装及在生物医学上的应用成为可能.通

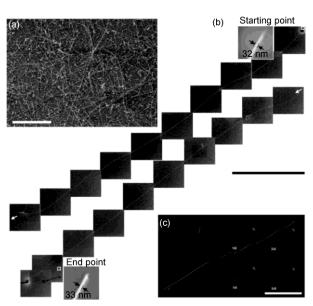


图 3 (a) 用 Si_2H_6 在 400 °C、30 min 条件下合成的超长硅纳米线,标尺为 20 μ m; (b) 转移到 SiO_2/Si 基底上的具有 2.3 mm 长度的硅纳米线的一系列 SEM 照片,标尺为 200 μ m. 插图为该硅纳米线头部和尾部的 SEM 照片; (c) 同一根纳米线的暗场光学照片,标尺为 500 μ m^[23]

过合成过程中材料的编码与功能化, 可精细控制硅 纳米线异质结的组成和掺杂, 并可获得具有独特性 能的电子光学器件. 从原理上讲, 轴向硅纳米线异质 结,如 p-Si/n-Si,可通过先合成一段 p型 Si 纳米线, 再切换反应物种类来生长一段 n型 Si 纳米线的方法 获得(图 4). 在此过程中, 可通过选择反应物以调控 掺杂,并合成多组分的超晶格结构. 然而,该过程可 能在前一步生长的硅纳米线上形成径向方向的沉积. 即使从 TEM 上看到的硅纳米线的表面几乎没有无定 型硅层的存在, 然而极少量的硼原子掺杂到 n 型硅纳 米线表面,都会对其电学性能产生显著的影响.为了 解决此问题, 实验中可以采用局域加热技术, 即可以 仅加热铺有 Au 纳米颗粒的基底, 而反应物气体基本 保持室温[22]. 反应物气体只有在接触到热的 Au 纳米 颗粒时才会分解,因而可以减少硅原子在纳米线表 面沉积和包覆的可能性. 通过这种方法可以成功合 成仅在沿轴向方向上具有调制掺杂的硅纳米线,而 没有径向上无定形硅的包覆. 该纳米线中, 不同掺杂 片段的尺寸可小于 50 nm, 突破了传统基于光刻的自 上而下法所能达到的极限.

3.2 径向异质结硅纳米线的合成

对于径向(核壳结构)异质结硅纳米线的合成,生长模式为从 VLS 机理转为在表面沉积的机理. 径向异质结可以通过改变反应物和生长条件得到,如图 4 所示. 通过连续切换反应物,在已有的纳米线表面上沉积生长壳层,理论上可以合成任意复杂的硅纳米线径向异质结结构,包括晶体硅/无定型硅核壳结构^[24]和 p-Si/n-Si 核壳结构^[25]. 此外,多种其他组成的材料如 Si-Ge 核壳纳米线结构^[26]和硅纳米管等^[27]也被合成出来.

3.3 转折硅纳米线的合成

除了只有一次结晶生长的直纳米线结构外, 其 他多级硅纳米线结构, 如转折结构, 可以通过控制重

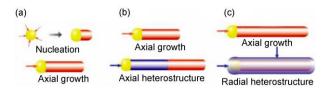


图 4 (a) 均匀单晶硅纳米线生长示意图; (b) 轴向硅纳米线 异质结生长示意图; (c) 径向硅纳米线异质结生长示意图^[21]

复结晶成核过程合成[28]. 这些具有转折结构的硅纳 米线由两根呈 120° 角的纳米线臂二级结构组成. 沿 着硅纳米线方向, 这些转折可被定向合成并限制在 一个平面内, 通常包括由纳米颗粒催化的 3 步生长 (图 5): (1) 轴向生长一维硅纳米臂部分; (2) 清除反 应气体暂停硅纳米线延长; (3) 重新通入反应气体至 过饱和, 通过 Au/Si 催化剂重新成核生长转折结构的 硅纳米线. 在清除反应气体过程中, 溶解在 Au/Si 纳 米颗粒催化剂中的 Si 浓度降低到不能维持持续生长. 当反应气体重新通入后, 纳米颗粒中 Si 浓度重新增 加至过饱和, 然后重新成核成长. 这 3 个实验步骤可 以往复循环, 以在二维平面上生长具有转折结构的 硅纳米线. 所生成的整根硅纳米线是单晶结构, 在连 结点处为类似三角结构,头尾面是(111)面,两边侧 面是(112)面, 且没有发现孪晶缺陷或者堆垛层错现 象. 另外, 每两个连结点之间的直硅纳米线单元的长 度与轴向生长的时间呈线性关系,这也说明了整根 纳米线是由 VLS 机理严格控制.

3.4 枝状硅纳米线的合成

枝状或分叉状硅纳米线是指一个或多个二级纳 米线枝条生长在一级主干纳米线上,其提供了一种 增加结构复杂性和实现多样功能的方法. 枝状结

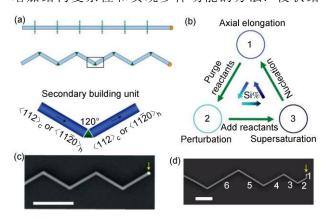


图 5 多级转折硅纳米线的设计和可控合成^[28]. (a) 连续的转折硅纳米和相应的二级结构单元,包括两条臂(蓝色)和一个连结点(绿色),多级转折纳米线(中间)是从上面一维纳米线在虚线处引入连结点所形成,下标 c 和 h 分别代表立方和六方结构; (b) 分步合成二级结构单元的循环图; (c) 相同臂长的多级二维转折硅纳米线 SEM 图,标尺为 1 μm, 黄色箭头标注为纳米颗粒催化剂的位置; (d) 臂长递减的多级转折硅纳米线 SEM,图标尺是 1 μm, 黄色箭头标注为纳米颗粒催化剂的位置

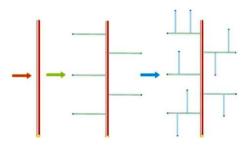


图 6 多步合成枝状硅纳米线^[30]. 红色、绿色和蓝色分别表示纳米线主干、第一级结构和第二级结构

构可以获得高维结构,且具有并行连接和交叉连接的能力^[29]. 该枝状纳米线结构类似于溶剂法合成的控制形貌和尺寸合成枝状结构,在生长中包括了多步纳米催化剂的 VLS 生长过程,每步过程中金纳米颗粒的大小和密度均可以独立调控.

合成枝状纳米线的关键步骤是在已合成的硅纳米线枝干上获得具有二级纳米金颗粒,一个简单的方法是物理吸附^[30],如图 6 所示. 首先,由金纳米颗粒经过 VLS 机理生长具有特定直径和组成的硅纳米线主干,然后新的金纳米颗粒通过物理吸附在硅纳米主干上,作为催化剂生长纳米线枝条. 这个生长枝条的循环能够重复,以获得具有多级枝条结构的硅纳米线.

另一个在已经合成的硅纳米线主体上选择性沉积金纳米粒子的方法是表面电化学还原^[29]. 首先用氢氟酸溶液硅刻蚀纳米线枝干,以除去表面氧化层,产生富氢的表面,然后浸泡在氯金酸溶液中还原出金纳米颗粒. 金纳米颗粒的密度和大小可以通过氯金酸溶液的浓度和反应时间进行控制. 这些电化学还原生成的金纳米颗粒可进一步作为催化剂以 VLS模式生长硅纳米线枝条或其他材料.

4 结论

经过 50 多年的发展, 硅纳米线的合成已取得了长足的进步, 并且已成功应用于生物传感^[31-33]、锂离子电池^[34,35]、太阳能电池^[36-38]、热电^[39]和光电化学^[40,41]等领域, 但要进一步利用硅纳米线组装功能器件, 还需更为精细硅纳米线的合成调控, 包括在原子尺度上更深刻地理解和控制硅纳米线的形貌、结构和掺杂.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21071033, 21322311)资助,特此致谢.

参考文献 -

- 1 Lieber CM. Semiconductor nanowires: A platform for nanoscience and nanotechnology. MRS Bull, 2011, 36: 1052–1063
- 2 Ma D, Lee C, Au F, Tong S, Lee S. Small-diameter silicon nanowire surfaces. Science, 2003, 299: 1874–1877
- 3 Lieber CM, Wang ZL. Functional nanowires. MRS Bull, 2007, 32: 99
- 4 Nakayama Y, Pauzauskie PJ, Radenovic A, Onorato RM, Saykally RJ, Liphardt J, Yang P. Tunable nanowire nonlinear optical probe. *Nature*, 2007, 447: 1098–1101
- 5 Jiang Z, Qing Q, Xie P, Gao R, Lieber CM. Kinked p-n junction nanowire probes for high spatial resolution sensing and intracellular recording. Nano Lett, 2012, 12: 1711–1716
- 6 Tian B, Cohen-Karni T, Qing Q, Duan X, Xie P, Lieber CM. Three-dimensional, flexible nanoscale field-effect transistors as localized bioprobes. *Science*, 2010, 329: 830–834
- 7 Treuting R, Arnold S. Orientation habits of metal whiskers. *Acta Metall*, 1957, 5: 598
- 8 Wagner R, Ellis W. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. Appl Phys Lett, 1964, 4: 89-90
- 9 Morales AM, Lieber CM. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. Science, 1998, 279: 208-211
- 27 Zhang YF, Tang YH, Wang N, Yu DP, Lee CS, Bello I, Lee ST. Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature. Appl Phys Lett, 1998, 72: 1835
- 11 Lauhon LJ, Gudiksen MS, Wang D, Lieber CM, Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures. *Nature*, 2002, 420: 57–61
- 12 Schmidt V, Wittemann J, Gosele U, Growth, thermodynamics, and electrical properties of silicon nanowires. *Chem Rev*, 2010, 110: 361–388
- 13 Schmidt V, Wittemann JV, Senz S, Gösele U. Silicon nanowires: A review on aspects of their growth and their electrical properties. Adv Mater, 2009, 21: 2681–2702
- 14 Ramanujam J, Shiri D, Verma A. Silicon nanowire growth and properties: A review. *Mater Exp*, 2011, 1: 105–126
- 15 Zhang RQ, Lifshitz Y, Lee ST. Oxide-assisted growth of semiconducting nanowires. Adv Mater, 2003, 15: 635–640
- 16 Shao M, Ma DDD, Lee ST. Silicon nanowires-synthesis, properties, and applications. Eur J Inorg Chem, 2010, 27: 4264-4278
- 17 Das Kanungo P, Zakharov N, Bauer J, Breitenstein O, Werner P, Goesele U. Controlled *in situ* boron doping of short silicon nanowires grown by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 263107
- Pan Z, Dai Z, Xu L, Lee S, Wang Z. Temperature-controlled growth of silicon-based nanostructures by thermal evaporation of SiO powders. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 2507–2514
- 19 Holmes JD, Johnston KP, Doty RC, Korgel BA. Control of thickness and orientation of solution-grown silicon nanowires. Science, 2000, 287: 1471–1473
- Hanrath T, Korgel BA. Supercritical fluid-liquid-solid (SFLS) synthesis of Si and Ge nanowires seeded by colloidal metal nanocrystals. *Adv Mater*, 2003, 15: 437–440
- 21 Lieber CM. Nanoscale science and technology: Building a big future from small things. MRS Bull, 2003, 28: 486-491
- Yang C, Zhong Z, Lieber CM. Encoding electronic properties by synthesis of axial modulation-doped silicon nanowires. *Science*, 2005, 310: 1304–1307
- 23 Park WI, Zheng GF, Jiang XC, Tian BZ, Lieber CM. Controlled synthesis of millimeter-long silicon nanowires with uniform electronic properties. *Nano Lett*, 2008, 8: 3004–3009
- 24 Lauhon LJ, Gudiksen MS, Wang CL, Lieber CM. Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures. *Nature*, 2002, 420: 57–61
- 25 Tian BZ, Zheng XL, Kempa TJ, Fang Y, Yu NF, Yu GH, Huang JL, Lieber CM. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. *Nature*, 2007, 449: 885–810
- 26 Xiang J, Lu W, Hu YJ, Wu Y, Yan H, Lieber CM. Ge/Si nanowire heterostructures as high-performance field-effect transistors. *Nature*, 2006, 441: 489–493
- 27 Ben-Ishai M, Patolsky F. From crystalline germanium-silicon axial heterostructures to silicon nanowire-nanotubes. *Nano Lett*, 2012, 12: 1121–1128

- 28 Tian B, Xie P, Kempa TJ, Bell DC, Lieber CM. Single-crystalline kinked semiconductor nanowire superstructures. Nat Nanotechnol, 2009, 4: 824–829
- 29 Jiang XC, Tian BZ, Xiang J, Qian F, Zheng GF, Wang HT, Mai LQ, Lieber CM. Rational growth of branched nanowire heterostructures with synthetically encoded properties and function. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 12212–12216
- 30 Wang D, Qian F, Yang C, Zhong Z, Lieber CM. Rational growth of branched and hyperbranched nanowire structures. Nano Lett, 2004, 4: 871–874
- 31 Fan ZY, Ho JC, Takahashi T, Yerushalmi R, Takei K, Ford AC, Chueh YL, Javey A. Toward the development of printable nanowire electronics and sensors. *Adv Mater*, 2009, 21: 3730–3743
- 32 Ramgir NS, Yang Y, Zacharias M. Nanowire-based sensors. Small, 2010, 6: 1705-1722
- 33 Gong JR. Label-free attornolar detection of proteins using integrated nanoelectronic and electrokinetic devices. Small, 2010, 6: 967–973
- Chan CK, Peng H, Liu G, McIlwrath K, Zhang XF, Huggins RA, Cui Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 31–35
- 35 Chan CK, Patel RN, O'Connell MJ, Korgel BA, Cui Y. Solution-grown silicon nanowires for lithium-ion battery anodes. *ACS Nano*, 2010, 4: 1443–1450
- 36 Garnett E, Yang PD. Light trapping in silicon nanowire solar cells. Nano Lett, 2010, 10: 1082-1087
- 37 Peng KQ, Lee ST, Silicon nanowires for photovoltaic solar energy conversion. Adv Mater, 2011, 23: 198-215
- 38 Peng KQ, Wang X, Li L, Hu Y, Lee ST. Silicon nanowires for advanced energy conversion and storage. Nano Today, 2013, 8: 75–97
- 39 Boukai AI, Bunimovich Y, Tahir-Kheli J, Yu J-K, Goddard III WA, Heath JR. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature*, 2008, 451: 168–171
- 40 Boettcher SW, Spurgeon JM, Putnam MC, Warren EL, Turner-Evans DB, Kelzenberg MD, Maiolo JR, Atwater HA, Lewis NS. Energy-conversion properties of vapor-liquid-solid-grown silicon wire-array photocathodes. *Science*, 2010, 327: 185–187
- 41 Liu C, Tang J, Chen HM, Liu B, Yang PD. A fully integrated nanosystem of semiconductor nanowires for direct solar water splitting. *Nano Lett*, 2013, 13: 2989–2992

Silicon nanowire synthesis by chemical vapor deposition

WANG YongCheng, TANG Jing, ZHENG GengFeng*

Laboratory of Advanced Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China *Corresponding author (email: gfzheng@fudan.edu.cn)

Abstract: Semiconducting silicon nanowires (SiNWs) represent one of the most interesting research directions in nanoscience and nanotechnology, and have been successfully applied in the fields of biological sensing, lithium-ion battery, solar cells and so on, with capabilities of realizing structural and functional complexity through rational design and synthesis. Chemical vapor deposition (CVD) method is one of the most common methods in the bottom-up approach. This review provides a brief summary of SiNW synthesis through the CVD method in the past decade, which mainly divided into the single structured and complex structured SiNWs. The synthesis of single structured SiNWs includes intrinsic, doped, and super-long SiNWs. The synthesis of complex structured SiNWs includes the axial, radial heterostructures, kinked, and branched SiNWs.

Keywords: silicon nanowire, chemical vapor deposition, single structure, complex structure, doping