

高压条件下合成硅纳米线

陈扬文 江素华 邵丙铤* 汪荣昌
(复旦大学材料学系, 上海 200433)

关键词: 硅纳米线; 氧化物辅助生长; 高压裂解

中图分类号: O613.72; TN305.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)05-0915-04

Preparation of Silicon Nanowires under High Pressure

CHEN Yang-Wen JIANG Su-Hua SHAO Bing-Xian* WANG Rong-Chang
(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract: Silicon nanowires (SiNWs) were synthesized with silicon monoxide as the only starting material. At the beginning, a protective gas argon was charged into the reaction chamber and the temperature ramp was controlled at $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. The growth condition for SiNWs was controlled at $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ under the pressure of 2.8 MPa. The morphology and the structure of the products were characterized by TEM, HRTEM and XRD. The results revealed that SiNWs were diamond structure and their diameters were distributed from 5 to 25 nm. The SiNW was single crystal in the central core and was coated with amorphous silica shell at the exterior surface. Influenced by the quantum effect, Raman spectrum of the SiNWs was found to be redshifted. The oxide-assisted growth mechanism was suggested to explain the growth model of self-assembled SiNWs.

Key words: silicon nanowire; oxide-assisted growth mechanism; decomposition under high pressure

0 引 言

随着现代芯片集成度的不断增加,晶体管的特征尺寸持续减小,著名的摩尔定律受到了极大的挑战,按现在材料、工艺技术的发展,体硅技术在今后发展一段时间后将达到其极限,这就要求有新的材料、新的工艺来满足将来 IC 工业发展要求。硅纳米线由于其本征材料仍然是硅,能与现代微电子技术相兼容,受纳米尺度量子效应、库仑阻塞效应、表面效应等因素的影响,硅纳米线具有许多不同于其体材料的特殊光电特性,因此吸引了材料学、微电子学、物理学、化学等科学领域研究人员的广泛关注^[1-4]。现阶段硅纳米线已经在逻辑门和计数器^[5]、

纳米传感器^[6]、场发射器件^[7]等领域取得了一定的应用,并有望成为未来纳米电子器件的基材料。目前硅纳米线制备方法多种多样,其中包括激光烧蚀法^[8,9]、化学气相沉积(CVD)^[10]、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)^[11]、热蒸发^[12]、有机溶剂生长^[13]、水热法^[14]等方法。本文报道在温度不是很高的氩气氛中制备具有很好结晶效果、自组生长的硅纳米线。在本工作的硅纳米线生长过程中没有加入金属催化剂,而且硅纳米线的结晶过程是在相对较低的热应力条件下进行的,因此其位错密度远低于高温熔融条件($1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右)下相互扭曲、缠绕的硅纳米线,保持了很好的晶体结构。此外该方法操作简单、设备便宜,能满足工业化的要求。

收稿日期:2006-12-25。收修改稿日期:2007-03-22。

上海-应用材料研究与发展基金(No.06SA02)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: bxshao@fudan.edu.cn; Tel: 021-65643265

第一作者: 陈扬文, 28 岁, 博士研究生; 研究方向: 纳米半导体材料及其器件化。

1 实验部分

将 2~3 g SiO₂(纯度:99.99%、粒度:~50 μm、密度:2.1 g·cm⁻³)加入耐压的反应炉内,密封之后将氩气充入反应室,氩气初始压力为 1.1 MPa,此后将磁力搅拌器转速设置为 100 r·min⁻¹,以便更有利于 SiO₂ 的分解,控制加热功率使反应室内的升温速度约 3 °C·min⁻¹,当温度达到 480 °C、2.8 MPa 时,保温 1~2 h,此后反应室自然冷却至室温,在反应室内壁收集到一些黄褐色粉末,通过透射电镜(TEM、日立 H600 型,加速电压 100 kV)、高分辨透射电镜(HRTEM、JEOL·JEM 2010 型,点分辨率 0.19 nm,加速电压 200 kV)、X 射线衍射仪(XRD、日本理学电机 D/max-rB 型,40 kV/30 mA,λ=0.154 056 nm,扫描范

围 2θ:20°~80°)对产物进行形貌以及结构的表征,并利用 HRTEM 系统中附带的能量色散谱仪(EDS, JEOLJEM 2010,160 kV)分析产物的化学成分,此外还通过拉曼光谱(Raman、法国 JY 公司 LabRam-1B 型,氩离子激光源,波长为 632.8 nm)对其物理特性进行了表征。

2 结果与讨论

图 1(a)为一束硅纳米线的 TEM 图像,硅纳米线的直径分布为 7~25 nm,其平均值约为 10 nm,长度达到几微米,形状笔直且表面平滑,插图为该区域选区电子衍射花样,对应金刚石结构的(111)、(220)等衍射环。图 1(b)是实验样品经 2000 r·min⁻¹ 离心

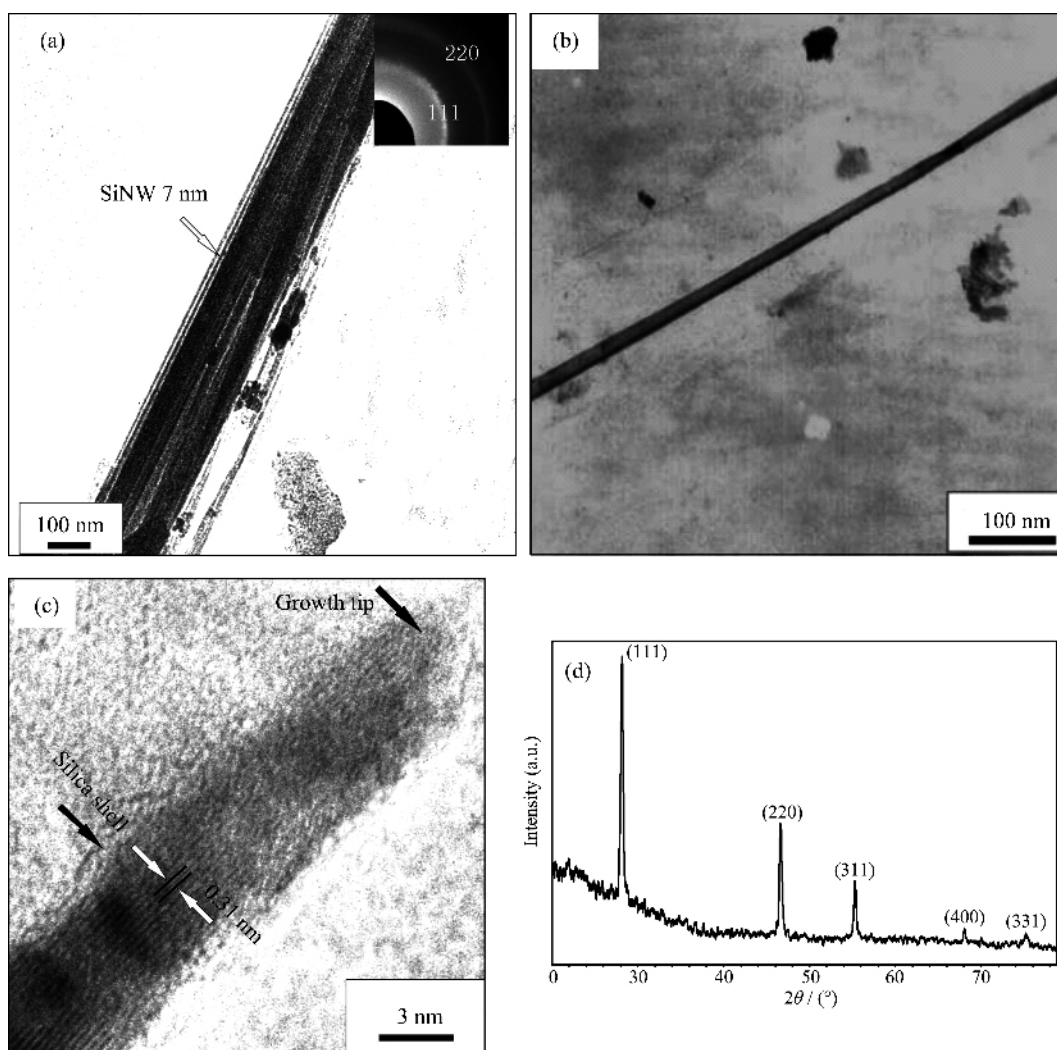


图 1 (a)硅纳米线 TEM 图像,插图为该区域选区电子衍射(SAED)花样;(b)离心处理后单根硅纳米线 TEM 图像;(c)硅纳米线 HRTEM 图像;(d)样品 XRD 图。

Fig.1 (a) TEM image showing the morphology of SiNWs, Insert is the SAED pattern of the SiNWs; (b) TEM image of a single SiNW; (c) HRTEM image of a SiNW; (d) XRD pattern of SiNWs

处理并分离出的单根硅纳米线图像,该硅纳米直径约 20 nm。图 1(c)是硅纳米线的高分辨显微图像,该硅纳米线的直径约 6.5 nm,根据 HRTEM 测试所提供的软件(Software of Digital Micrograph)计算得硅纳米线内核的晶面间距为 0.31 nm,对应于硅的{111}面。由 HRTEM 可以看到硅核的外层包覆着一层无定型硅氧化物,但该氧化层很薄。图 1(d)是实验样品的 XRD 分析,其三强线对应的面间距 $d=0.31599$ 、 0.19467 、 0.16598 nm,即为硅的(111)、(220)、(311)等晶面,显然硅纳米线具有立方金刚石结构,并且实验样品的结晶效果较好。

EDS 分析(如图 2)表明实验产物中含有硅和氧,这与实验起始原料为 SiO₂、产物为硅纳米线是相吻合的,由于测试时探头对 O 峰相对不够灵敏并且硅纳米线中 Si 的量要超过 O 的量,所以 EDS 图中 Si 的峰要高于 O 的峰。反应室是钢铁结构所以在 EDS 能谱中有几个明显的 Fe 峰,而图中的 Cu 峰是透射电镜的微栅铜网所引起的。

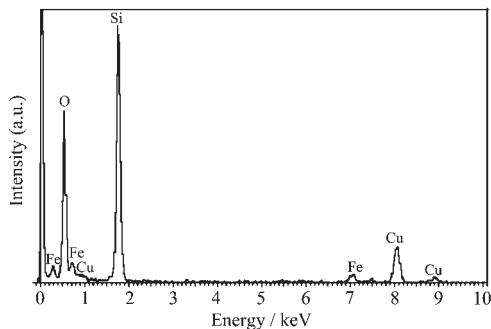


图 2 硅纳米线 EDS 能谱

Fig.2 EDS spectrum of SiNWs

对实验样品进行拉曼光谱的测试(如图 3),结果发现本实验制备的硅纳米线拉曼光谱一级振动模的特征峰在 508.8 cm^{-1} (TO),较之单晶硅 520.3 cm^{-1}

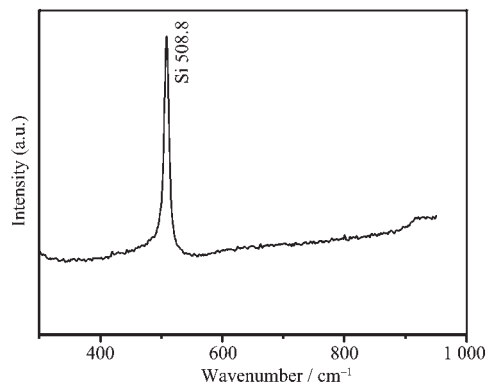
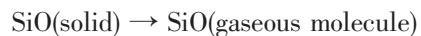


图 3 硅纳米线 Raman 光谱

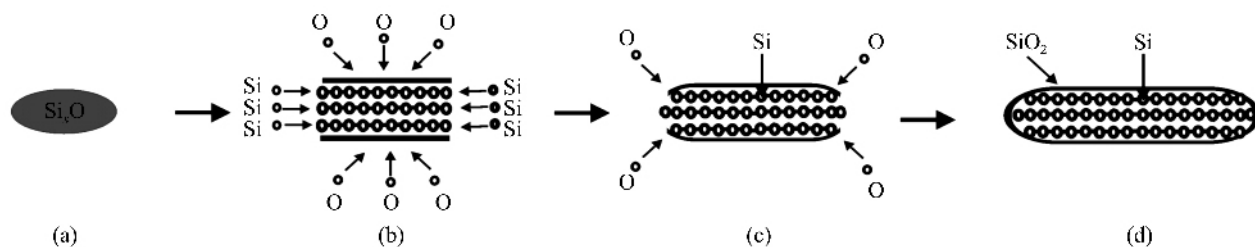
Fig.3 Raman spectrum of SiNWs

的特征峰有了 11.5 cm^{-1} 的红移^[15],这是由于硅纳米线直径较小,受到量子效应影响,导致其特征峰发生红移^[16]。受硅纳米线体内缺陷和声子限域效应的影响,硅纳米线的特征拉曼峰表现出了较明显的不对称性^[17]。

在硅纳米线生长过程中没有引入金属催化剂这就与决定了硅纳米线的生长过程不可能是传统的气-液-固(VLS)生长模式^[8,13](在高温下硅和金属催化剂原子气化,当与载气中原子碰撞而损失热运动能量,使金属和硅原子成核并形成液滴状合金,当硅原子浓度处于过饱和状态时从液滴中析出,形成硅纳米线)。但仍可以借助氧化物辅助生长(OAG)^[9]模型来分析本实验中的硅纳米线生长过程。硅纳米线生长包括 3 个过程:(1)从硅源中分解出硅原子;(2)分解的硅原子和硅氧化物分子堆积成初始晶核;(3)初始晶核吸收大量的硅原子,当硅原子达到饱和时从晶核中析出,通过相变分离(形成 Si 晶核及氧化物层),硅纳米线长大。根据 Clapeyron 方程分析表明微小颗粒的气化温度随着其周围环境压力的增加而急剧降低^[18,19]。在较高的周围压力环境下 SiO₂ 颗粒在较低的温度下能够部分发生气化,而在此条件下分子的化学键处于亚稳态,因而 SiO₂ 将发生分解:



分解后游离态的 Si 将在容器的内壁附近与 O 重新结合并成核,生成一个硅氧化物 Si_xO($x>1$)(图 4a),该化合物具有高活化能和强结合能,很容易和自由的硅原子键合,这是硅纳米线生长过程中具有类似金属催化剂作用的初始晶核核,伴随着 SiO 不断分解,硅原子源源不断地吸附在初始晶核上,而氧原子与外层硅原子成键以便填充其悬空键,初始晶核堆积缺陷促使硅原子沿某一特定的方向析出,从而降低体系的自由能,在此过程中将会发生相变分离,即硅氧化物通过相变形成单晶硅内核和外层无定型氧化层^[20],硅氧层的存在阻止了硅纳米线的横向生长(如图 4b 所示);经过一段持续保温过程后,硅纳米线持续沿一维方向生长,当停止加热后, SiO 停止分解,硅纳米线的生长过程也结束,氧原子和硅纳米线末端的硅原子成键(如图 4c 所示),硅纳米线趋于稳定状态。最后实验产物得到了表面覆盖无定型氧化层、内核为晶体的硅纳米线(如图 4d 所示)。



(a) Silicon atoms stack as initial nucleus (Si₃O); (b) With continual absorption silicon and oxygen atoms, one dimension nanostructure forms via phase separation; (c) The growth stops and oxygen atoms bond with the dangling bonds; (d) The formation of a SiNW

图4 硅纳米线生长示意图

Fig.4 Model describing the growth of SiNWs

在硅纳米线的生长过程中,由于搅拌器的不断搅拌,釜内温度比较均匀,外延面上硅晶体的生长速率相同,所以硅纳米线的生长过程中不容易弯曲,同时由于晶体生长在相对较低的热应力条件下^[21],所以 TEM 图像中硅纳米线呈笔直的线状而不同于其他方法制备的硅纳米线出现的弯曲现象,这就减少了因硅纳米线弯曲而带来的层错、孪晶、微孪晶等晶体缺陷。

3 结论

通过高压裂解 SiO 合成硅纳米线,采用这种方法制备的硅纳米线外观形貌笔直,降低了硅纳米线的缺陷密度;该方法制备硅纳米线是在没有金属催化剂的参与下依靠硅原子的自主装配而成,因此硅纳米线不被催化剂所污染具有其本征特性,借助氧化物辅助生长机理解释了硅纳米线的形成过程。

参考文献:

- [1] Wang N, Yao B D, Chan Y F, et al. *Nano Lett.*, **2003**,**3**(4): 475~477
- [2] Barsotti R J, Fischer J E, Lee C H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**,**81**(15):2866~2868
- [3] MacLpine M C, Friedman R S, Lieber C M. *Proceedings of the IEEE*, **2005**,**93**(7):1357~1363
- [4] Allen P B. *Nano Lett.*, **2007**,**7**(1):6~10
- [5] Huang Y, Duan X F, Cui Y, et al. *Science*, **2001**,**294**(9): 1313~1317
- [6] Cui Y, Wei Q Q, Park H K, et al. *Science*, **2001**,**293**(17):1289~1292
- [7] Tang Y H, Sun X H, Au F C K, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **79**(11):1673~1675
- [8] Morales A M, Lieber C M. *Science*, **1998**,**279**(9):208~211
- [9] Lee C S, Wang N, Tang Y H, et al. *MRS. Bulletin.*, **1999**:36~41
- [10] Wang N L, Zhang Y J, Zhu J. *Journal of Materials Science Letters*, **2001**,**20**:89~91
- [11] Zeng X B, Xu Y Y, Zhang S B, et al. *Journal of Crystal Growth*, **2003**,**247**(1):13~16
- [12] Feng S Q, Yu D P, Zhang H Z, et al. *Journal of Crystal Growth*, **2000**,**209**:513~517
- [13] Holmes J D, Johnston K P, Doty R C, et al. *Science*, **2000**, **287**:1471~1473
- [14] Pei L Z, Tang Y H, Chen Y W, et al. *Journal of Crystal Growth*, **2005**,**289**:423~427
- [15] Li B B, Yu D P, Zhang S L. *Phys. Rev. B*, **1999**,**59**:1645~1648
- [16] Liu J X, Niu J J, Yang D R. *Physica E*, **2004**,**23**(2):221~225
- [17] Piscanec S, Cantoro M, Ferrari A C et al. *Phys. Rev. B*, **2003**, **68**:241312
- [18] Chen C C, Li J C, Jiang Q. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**,**372**: 156~158
- [19] Bundy F P. *J. Chem. Phys.*, **1964**,**41**:3809~3814
- [20] Zhang Y F, Tang Y H, Peng H Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**,**75**(15):1842~1844
- [21] SHI Er-Wei(施尔畏), XIA Chang-Tai(夏长泰), WANG Bu-Guo(王步国), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1996**,**11**(2):193~206