

硅纳米线的固-液-固热生长及升温特性研究¹

邢英杰 奚中和 俞大鹏*
杭青岭* 严涵斐* 冯孙齐* 薛增泉

(北京大学电子学系 北京 100871)

*(北京大学物理系 北京 100871)

摘 要 该文报道一种直接在硅片上热生长硅纳米线的新方法。与传统的 VLS 生长机制不同,该方法在生长硅纳米线的过程中没有引入任何气态或液态硅源,是一种全新的固-液-固(SLS)生长机制。实验中使用了 Ni, Au 等金属作为催化剂,由 Ar, H₂ 等作为载流气体。系统压强为 2.5×10^4 Pa, 生长温度为 950-1000°C。生长出的硅纳米线表面光滑,呈纯非晶态,直径为 10-40 nm,长度可达数十微米。升温特性对硅纳米线 SLS 热生长起重要作用。研究了各项实验参数(包括气氛压强,加热温度及加热时间等)对硅纳米线生长的影响。

关键词 硅纳米线, SLS 生长机制, 升温特性

中图分类号 TN304.1

1 引 言

自碳纳米管发现以来^[1],一维纳米材料已成为举世瞩目的研究热点。硅纳米线是一种新型的一维纳米材料,由于量子限制效应,它显示出与其体材料不同的物理性质。例如它可以发出肉眼可见的红光^[2],而其体材料因为是间接带隙半导体,不能发出可见光。实验还表明硅纳米线仍然具有半导体的电学性质。用掺杂为 n 型和 p 型的硅纳米线制备的纳米二极管和纳米三极管显示了良好的整流及放大特性^[3]。这些结果说明,硅纳米线在基础研究和未来应用方面都有很好的前景。

硅纳米线的制备方法目前主要有脉冲激光蒸发法^[4],物理蒸发法^[5],硅烷分解法^[6]等几种。这些方法的共同特点是生长气氛中有一个由外部提供的硅原子源,再由气-液-固生长机制(VLS 机制)^[7-8]实现硅线的一维生长。这里我们报导一种用固态硅源(硅衬底)生长硅纳米线的新颖方法。它不需要外部的硅原子源,硅纳米线直接从硅衬底上长出,我们称为固-液-固(SLS)热生长。这种方法不仅成本低廉、方法简单、易于控制,而且重复性也很好,实验表明此方法也可用于制备其它种类的纳米线。

2 硅纳米线的固-液-固(SLS)热生长

在置于管式电炉中的石英管内,放入镀有催化剂的硅片。管内通以高纯氢气和高纯氩气的混合气体。气氛的压强、流量及气体配比由节流阀及质量流量计调节。衬底采用(111)硅片(n型或p型),电阻率 $\sim 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 。硅片在严格清洗后,在其表面沉积一层催化剂。然后在特定的升温 and 气氛工艺下,硅片上生长出一层灰白色的浓密的硅线。

图 1 是由 Amary-1910E 场发射扫描电子显微镜(SEM)观测到的用此方法生长的硅纳米线的形貌。可以看出硅线光滑均匀,直径约 10-40 nm,长度可达几十微米。图右上角为由 Hitachi-9000H 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)得到的这种纳米线的选区电子衍射像,说明硅

¹ 2001-08-14 收到, 2001-11-26 改回
国家自然科学基金资助项目(No.60071015)

线是典型的非晶态结构。X 射线能谱分析显示纳米线的主要成分是硅。能谱中同时测到少量的氧可能是硅线暴露大气后表面氧化的结果。

从我们的实验条件来看,显然这里存在着一种不同于传统 VLS 模型的生长机制。首先,在我们的系统中不存在任何外来的气相硅源。其次,供纳米线生长的硅源也不可能来自硅衬底的蒸发。因为即使在系统工作的最高温度(用 Ni 作催化剂时,生长温度 950°C),硅的饱和蒸气压也很小,约为 10^{-3}Pa 。这个蒸发量在我们的系统里可以忽略不计。而且从 SEM 照片来看,硅线的端部未发现任何凝固的催化剂颗粒。那么,维持硅线生长的硅源只能来自于硅衬底。在生长条件下,衬底的硅原子不断的溶入 Ni-Si 共溶液滴,并从液滴的外侧析出。这里硅线的生长过程涉及固(硅衬底)-液(Ni-Si 共溶液滴)-固(硅纳米线)三相,我们称之为固-液-固(SLS)生长机制。

3 升温特性

图 2 是硅纳米线 SLS 生长的升温曲线。这里温度为硅衬底所在的石英管中心恒温区的温度,由微处理器根据设定程序自动控制调节。可以看出,硅线的热生长过程经历了三个阶段: A 过程、B 过程和 C 过程。A 过程为预处理阶段,这一过程的主要任务是形成 Ni-Si 共溶液滴。其间 A_1 段除了预热作用外,还要注意调节排气阀门,用纯氩气反复冲洗系统,去除系统中的氧和其它残气。 A_1 段在我们的电炉上大约为 70min,升温速率为 $10\text{--}12^{\circ}\text{C}/\text{min}$,到 700°C 就进入 A_2 段。 A_2 段主要是催化剂(Ni)的纳米微粒化过程。沉积在硅片上的 Ni 膜(50 nm 厚)经 700°C 热处理,会破裂、收缩和分离为 Ni 颗粒,直径为几十到几百纳米(如图 3)。这一过程大约持续 1h 左右。在此阶段,我们发现适当通入少量氢气是必要的,这不仅可以起钝化作用,也有利于形成小尺寸的 Ni 颗粒。氢气是由超纯氢发生器产生的。其后的半个小时升温为 A_3 段,是形成 Ni-Si 共溶液滴的阶段。由 Ni-Si 二元相图可以看到,富硅区域最低共晶温度为 964°C 。因为小尺度的颗粒熔点会降低,所以在低于 964°C 时也可以形成 Ni-Si 共溶液滴。我们观察到在 930°C Ni 膜就能与硅衬底发生反应形成液滴,因此设定升温至 950°C ,以保证共溶过程的实现。这一阶段通入的气氛为高纯氩,升温速率为 $8\text{--}10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

B 过程为硅线的生长阶段。在 950°C 的温度下,由于硅在 Ni-Si 液滴中相对较高的溶解度,大量硅原子从衬底经过固(硅衬底)-液(共溶液滴)界面进入液滴。在载流气体的碰撞作用下,液滴表面很快达到饱和,硅原子从液滴不断析出,导致硅纳米线的形成和生长。显然这一过程是硅线生长的关键阶段。实验证明低于 900°C 不可能形成 Ni-Si 共溶液滴,因而不可能长出硅线来。B 过程的时间因素不是关键,时间长短仅决定纳米线的产率。图 2 所示的 B 过程为 1h,如果加长到 2h,可以得到更为浓密的和更长的纳米线。B 过程中,气氛因素对硅线生长

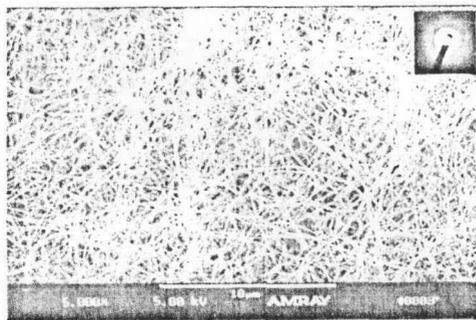


图 1 直接从硅衬底长出的硅纳米线的 SEM 照片, 右上角插图为硅纳米线的选区电子衍射照片

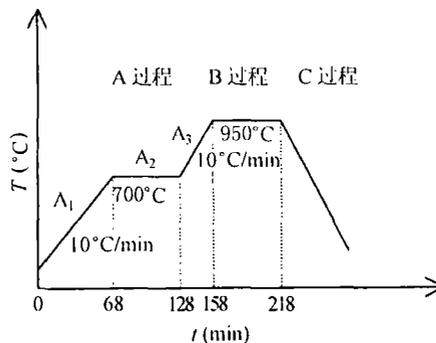


图 2 用 Ni 作催化剂热生长硅纳米线的升温曲线

的影响十分显著。载流气体的压强、流量和种类都会影响到纳米线的生长。我们发现用纯氩气作载气时, 硅线的生长十分迟缓, 其密度 (单位面积内的线数) 和生长速率都很小。而当有少量氢气加入时 (流量比 2.5%), 硅线的密度和生长速率就会有十分明显的提高。这可能与氢原子对硅-硅键有很强的插入作用, 从而有利于线结构从共熔液滴中析出有关。在我们的实验中, 气氛参数选为 H_2/Ar 流量比为 $36s \cdot cm^3 : 4s \cdot cm^3$, 管内气压调节为 $2.5 \times 10^4 Pa$ 。

C 过程为降温过程, 这个过程可用氩气作为载流气体。这样一方面保护已形成的硅线结构从高温过渡到室温, 另外也起到一定的退火作用。如果选择升 (降) 温速率还可调整其结构。

实验表明, 硅纳米线 SLS 生长的升温特性与硅片上所镀的催化剂种类关系密切。若硅片上催化剂镀层选用 Au, 相应的生长温度应为 $1000^\circ C$ (图 4), 否则没有硅线长出。这一点也从另一方面说明 SLS 生长机制与传统的 VLS 机制的不同: 由 VLS 机制用金作催化剂生长硅纳米线的最低生长温度仅决定于 Au-Si 的共晶温度 ($363^\circ C$)^[6]; 而在 SLS 过程中, 必须要很高的生长温度 ($1000^\circ C$)。这是因为只有在较高的温度时, 硅在 Au-Si 共溶液滴中有较大的溶解度 (即硅的浓度约大于 50%), 才能保证硅原子由液滴底部进入, 在过饱和的液滴顶端析出。而在 VLS 机制中, 气氛中硅原子在共溶液滴表面的吸附保证了硅在液滴中很容易达到过饱和而析出。

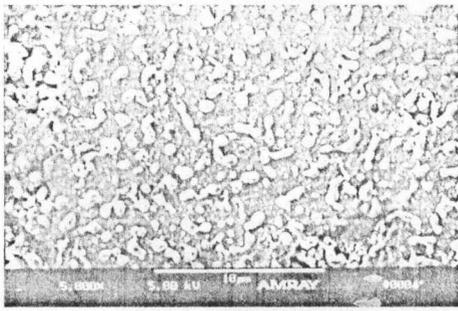


图 3 700°C 热处理后形成的 Ni 颗粒的 SEM 照片

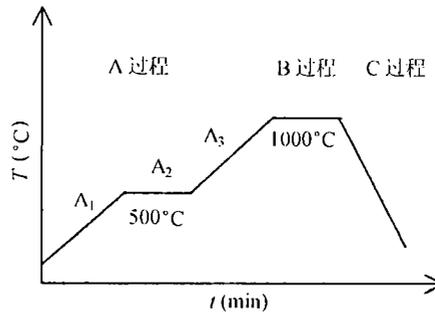


图 4 用 Au 作催化剂热生长硅纳米线的升温曲线

4 结 论

在适当的温度下硅纳米线可以直接从镀有催化剂的硅衬底上长出来。硅纳米线表面光滑, 直径为 10—40 nm, 长度可达几十微米。结构测量表明硅纳米线为纯非晶态。这种生长方法与传统的 VLS 机制不同: 它使用固态硅源, 不需要气相硅源; 生长点在根部衬底处, 不是在线的顶端; 生长温度并不完全对应硅与催化剂的共晶温度。我们称之为固-液-固 (SLS) 生长机制。用这种 SLS 机制生长硅纳米线时, 升温工艺十分重要。它决定着衬底里硅原子能否不断地进入共晶液滴而供给纳米线的生长。气氛因素对硅纳米线的 SLS 生长的影响也十分显著, 氢气有助于提高硅纳米线的密度和生长速率。这种 SLS 生长方法简单, 容易控制, 重复性好, 也可用于其他材料纳米线的制备。

参 考 文 献

- [1] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 1991, 354(6348), 56-58.
- [2] D. P. Yu, Z. G. Bai, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, J. S. Fu, H. Z. Zhang, Y. Ding, G. C. Xiong, S. Q. Feng, Direct evidence of quantum confinement from the size dependence of the photoluminescence of silicon quantum wires, *Phys. Rev. B*, 1999, 59(4), R2498-R2501.

- [3] Y. Cui, C. M. Lieber, Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks, *Science*, 2001, 291(5505), 851-853.
- [4] A. M. Morales, C. M. Lieber, A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires, *Science*, 1998, 279(5348), 208-211.
- [5] Yu D. P., Bai Z. G., Ding Y., Hang Q. L., Zhang H. Z., Wang J. J., Zou Y. H., Qian W., Xiong G. C., Zhou H. T., Feng S. Q., Nanoscale silicon wires synthesized using simple physical evaporation, *Applied Physics Letters*, 1998, 72(26), 3458-3460.
- [6] J. Westwater, D. P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, H. Ruda, Growth of silicon nanowires via gold/silane vapor-liquid-solid reaction, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1997, 15(3), 554-557.
- [7] R. S. Wagner, W. C. Ellis, Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth, *Applied Physics Letters*, 1964, 4(5), 89-90.
- [8] E. I. Givargizov, Fundamental aspects of VLS growth, *J. Cryst. Growth*, 1975, 31(1), 20-30.

HEATING PROCESS OF SOLID-LIQUID-SOLID (SLS) GROWTH OF SILICON NANOWIRES

Xing Yingjie Xi Zhonghe Yu Dapeng*

Hang Qingling* Yan Hanfei* Feng Sunqi* Xue Zengquan

(Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871, China)

**(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)*

Abstract Large-scale amorphous Si nanowires are prepared by heating the Si substrate at 950-1000°C under the ambient of Ar/H₂ (2.5×10⁴Pa) using Ni (or Au) catalyst. The nanowires have a length up to several tens micron and a diameter of 10-40 nm. A solid-liquid-solid (SLS) mechanism is found controlling the nanowire growth. The heating process during SLS growth is studied detailedly using SEM and TEM. Effects of several processing variables such as the pressure, temperature and heating time are investigated individually. The effect of three heating steps is also discussed.

Key words Si nanowires, SLS mechanism, Heating process

邢英杰: 男, 1970 年生, 博士生. 研究方向: 纳米电子学.
奚中和: 男, 1938 年生, 教授. 研究方向: 纳米电子学.
俞大鵬: 男, 1958 年生, 教授. 研究方向: 纳米材料.
杭青岭: 男, 1969 年生, 硕士生. 研究方向: 纳米材料.
严涵斐: 男, 1975 年生, 本科生. 研究方向: 纳米材料.
冯孙齐: 男, 1937 年生, 教授. 研究方向: 纳米材料.
薛增泉: 男, 1937 年生, 教授. 研究方向: 纳米电子学.