

# 微波等离子体化学气相沉积方法在 Si 衬底上 生长 SiC 纳米线\*

胡 颖

(首都师范大学物理系, 北京 100037)

(2001 年 5 月 20 日收到 2001 年 7 月 5 日收到修改稿)

应用微波等离子体化学气相沉积方法, 在单晶 Si(100) 衬底上生长出 SiC 纳米线. 应用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、能量损失谱(EDS)和选区电子衍射(SAD)等方法对纳米线化学组成和结构进行了分析和表征. 给出该纳米线的生长机理.

关键词: 微波等离子体化学气相沉积, SiC 纳米线, 生长机理

PACC: 6855, 8120

## 1 引 言

自从 1984 年德国的 Gleiter 成功地制备出纳米块状金属晶体 Fe, Pd, Cu 以来, 新的纳米材料层出不穷, 尤其以一维的纳米材料为最新热点. 一维 SiC 纳米线具有超高的强度和超高的韧性<sup>[1]</sup>. 同时它具有很好的场发射特性<sup>[2-4]</sup>. 由于纳米线良好的场发射特性, 它可以作为稳定的高密度电子束场发射源, 使它在电子器件上获得应用. 并且由于它的轻质, 直径只有几百甚至几十纳米, 长度达微米量级, 可用于制作大平板显示器. 因此, 研究 SiC 纳米线具有极其重要的意义. 本文应用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)方法生长了 SiC 纳米线, 这种方法有别于传统的方法, 如热分解法<sup>[5]</sup>等.

## 2 实 验

实验装置为常规的石英管式 MPCVD 装置, 其结构示意图如图 1 所示.

用(100)取向的单晶 Si 作为衬底, 采用 40 和 20 $\mu\text{m}$  的金刚石微粉在丙酮溶液中进行超声波研磨 40min, 并将研磨后的衬底置于丙酮溶液中进行超声波清洗, 将经过以上衬底预处理后的衬底放入

MPCVD 沉积装置中备用. 具体沉积工艺条件如表 1 所示.

沉积后的样品用扫描电子显微镜(SEM JSM6301F)观察表面形貌, 用配有 X 射线能谱仪(EDS Philips EDAX 9500)和高分辨电子显微镜(HREM Hitachi H-9000 NAR)的透射电子显微镜(TEM Philips CM12)分析形貌和化学组成.

沉积开始之前, 首先用氢等离子体刻蚀衬底 15min, 然后通入甲烷气体进行沉积实验, 沉积时间为 3h. 沉积后的样品用氢气冷却 20min 取出.

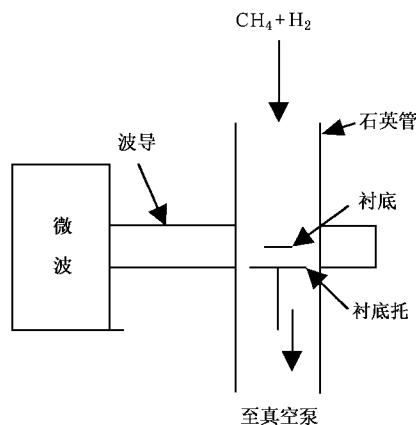


图 1 MPCVD 装置示意图

\*北京市自然科学基金(批准号 2982011)资助的课题.

表 1 SiC 纳米线沉积工艺参量

功率 $P/W$	800
$u(\text{CH}_4/\text{H}_2)\%$	0.8
气体流量 $(\text{cm}^3/\text{min})$	200
沉积气压 $P/\text{Pa}$	$8 \times 133.322$
沉积时间 $t/h$	3

### 3 结果与讨论

用 SEM 观察表面形貌时发现,样品的表面除了

有非晶和微晶的(SiC)颗粒外还有晶须结构.图 2 显示了样品有代表性的 SEM 形貌.从图 2(a)中可以看出 SiC 纳米线非均匀分布在区域,从图 2(b)可以看出生长出的 SiC 纳米线呈团状,

将其进一步放大,可以看出那些晶须结构为直径几十至几百纳米的长线.这些长线有些纵横交错在一起,有些从中心向外辐射.其有代表性的 SEM 形貌像如图 3 所示.这些线的直径在 20—200nm 之间,长度可达微米量级.这些长线大多有光滑的表面.它们有些呈棒状,有些呈针状.

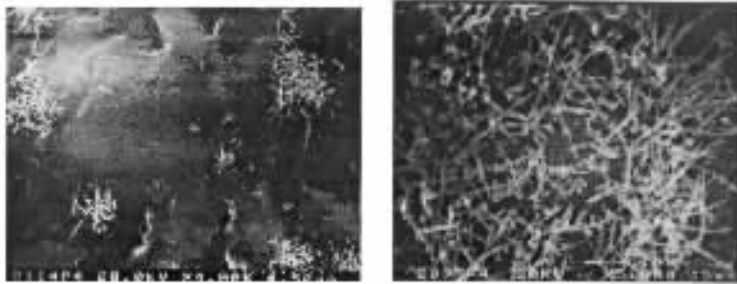
(a)为放大倍数( $\times 4000$ )(b)为放大倍数( $\times 5000$ )

图 2 SiC 纳米线的形貌

(a)为放大倍数( $\times 20000$ )(b)为放大倍数( $\times 20000$ )(c)为放大倍数( $\times 40000$ )

图 3 SiC 纳米线显微结构的形貌

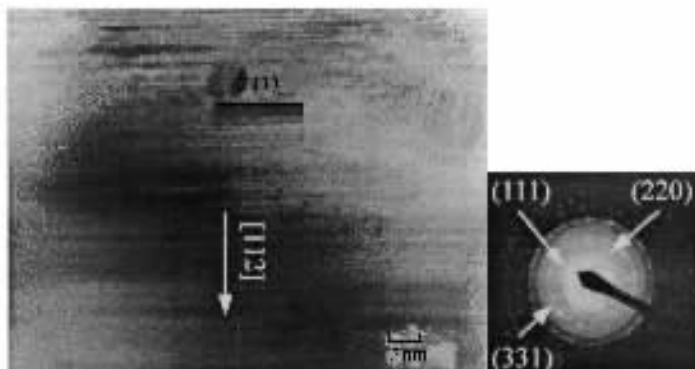


图 4 SiC 纳米线的截面高分辨像(Hitachi H-9000)及相应的选区电子衍射图

用高分辨电子显微镜对样品做进一步的观察与分析,可以看出这些长线实际为实心的长线,有些为单晶结构,有些为多晶结构。

图 4 给出的 HREM 像和选区电子衍射(SAED)照片,可以看出,在中心区域有直径为一百多纳米的准单晶结构的 SiC,靠近边缘是晶态和非晶态结构的混合,最边缘是非晶态结构。在中心区域有较多的孪晶和堆垛层错。该纳米线的中心区域为沿(111)面的[112]方向生长的准单晶结构的 SiC,与 Si 纳米线<sup>[6]</sup>的生长方向一致。SiC 纳米线的长度大约 1 $\mu$ m,随着工艺条件的改变, SiC 纳米线的长度也会改变。

图 5 为 SiC 纳米线结构的能量损失谱(EDS)能谱。

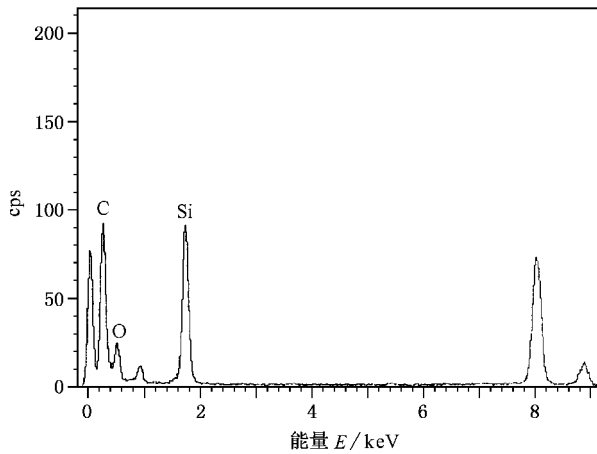


图 5 SiC 纳米线 EDS 能谱

图 5 中衍射峰上标出了相应的元素 C, Si, O。没标出的两个衍射高峰为 Cu,属于电子显微镜操作作用 Cu 网。

改变工艺条件进行实验,发现在不同的沉积条件下,这种纳米线的结构也不相同。图 6 给出了改变沉积工艺后生成的 SiC 纳米线结构的 SEM 形貌。可以看出它从衬底内部向外生长,线的长度长短不一,但平均长度变短。

关于晶体生长一般有两个过程同时进行:一是在气-固系统当中,气相直接沉积在固体基底上,如外延薄膜的生长<sup>[7,8]</sup>;另一种是在液-固系统当中,当气相溶入液体中达到饱和后沉积形成晶体<sup>[5]</sup>。液体连接在气相和固相之间,起着非常重要的作用,因液体表层有非常大的溶解度,为晶体的沉积提供了一个有利的场所。气相溶入液体当中,达到饱和后便会有晶体析出。晶体生长方向的选择是由于固-液界面能量的各向异性造成的。

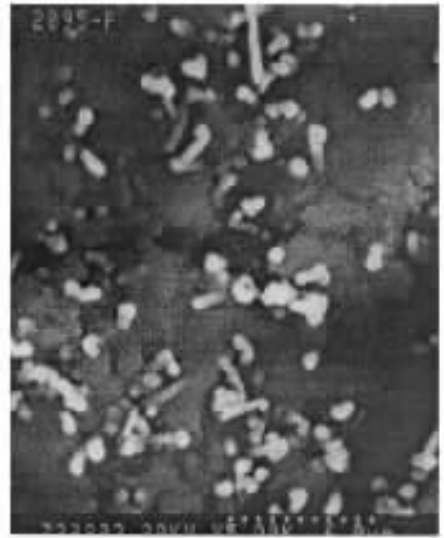


图 6 改变工艺纳米线结构 放大倍数(×5000)

本文应用 MPCVD 方法生长 SiC 纳米线的生长机理是气-液-固(VLS)生长机理。在生长过程中,CH<sub>4</sub>和 H<sub>2</sub>在微波作用下,形成 CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH 等等离子体集团,另外 Si 基底在微波作用下被加热,温度达 500—1200℃,同时基底中含有的金属杂质在这个温度下转化为液态,充当一种催化剂,辅助纳米线的生成。在氢气刻蚀硅基底过程中形成 SiH 原子团,这些原子团和 CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH 等原子团到达气液界面,发生化学反应形成 Si<sub>2</sub>C 原子,这些原子溶入液体催化剂当中,达到饱和后,导致固体 SiC 沉积在基底上。金属粒子被推到生长的前端,这样的过程持续进行,于是生成了 SiC 纳米线。其示意图如图 7 所示。这种生长机理与以 C 和 Si 为原料,以热丝辅助化学气相沉积法制备的 β-SiC 纳米棒的生长机理<sup>[1]</sup>,和以 Si, C, SiO<sub>2</sub> 为材料,以热丝辅助化学气相沉积法制备的 β-SiC 纳米棒的生长机理<sup>[9]</sup>相类似。

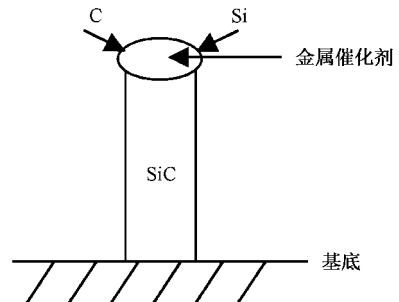


图 7 SiC 纳米线生长机理

## 4 结 论

本文用 MPCVD 方法在单晶 Si 衬底上生长出

SiC 纳米线,并给出该方法生长纳米线的生长机理. 为生长具有优良性能和广阔应用前景的纳米线提供了理论和实验参考.

- [ 1 ] X.T. Zhou , N. Wang , H. L. Lai , H. Y. Peng , I. Bello , N. B. Wong , C. S. Lee , *Appl. Phys. Lett.* , **74**( 1999 ) , 3942.
- [ 2 ] K. W. Wong , X. T. Zhou , Frederick C. K. Au , H. L. Lai , C. S. Lee , S. T. Lee , *Appl. Phys. Lett.* , **75**( 1999 ) , 2918.
- [ 3 ] R. H. Fowler , L. W. Noordheim , *Proc. R. Soc. London , Ser. A* , **119**( 173 )( 1928 ) , 1.
- [ 4 ] Yanchen , Sushil Patel , Yagu Ye , David T. Shaw , Liping Guo , *Appl. Phys. Lett.* **73**( 1998 ) , 2119.
- [ 5 ] X. C. Yang , X. B. Zhang , Z. Zhang , Z. S. Ding , G. Z. Zhou , *Acta Phys. Sin.* , **47**( 1998 ) , 1052[ in Chinese ] 杨修春、张孝彬、张泽、丁子上、周国治 , *物理学报* , **47**( 1998 ) , 1052 .
- [ 6 ] H. L. Lai , N. B. Wong X. T. Zhou , H. Y. Peng , Frederick C. K. Au , N. Wang , I. Bello , C. S. Lee , S. T. Lee , X. F. Duan , *Appl. Phys. Lett.* **76**( 2000 ) , 294.
- [ 7 ] X. C. He , H. S. Shen , Z. M. Zhang , Y. Z. Wan , T. Shen , *Acta Phys. Sin.* , **49**( 2000 ) , 532[ in Chinese ] 何贤昶、沈荷生、张志明、万永中、沈 挺 , *物理学报* , **49**( 2000 ) , 532 .
- [ 8 ] H. Yan , G. H. Chen , S. P. Huang , W. M. Guo , *Acta Phys. Sin.* , **46**( 1997 ) , 2274[ in Chinese ] 严 辉、陈光华、黄世平、郭伟民 , *物理学报* , **46**( 1997 ) , 2274 .
- [ 9 ] Albert P. Levitt Whisker , *Technology* ( Wiley-Interscience , a Division of John Wiley & Sons , Inc New York , 1970 ).

## SiC NANOWIRES GROWN ON SILICON( 100 ) WAFER BY MPCVD METHOD\*

HU YING

( Department of Physics , Capital Normal University , Beijing 100037 , China )

( Received 20 May 2001 ; revised manuscript received 5 July 2001 )

### ABSTRACT

Silicon carbide nanowires have been grown on single crystal silicon wafers by using microwave plasma chemical vapor deposition method. The nanowires are analyzed by scanning electron microscopy , transmission electron microscopy , energy dispersive spectroscopy and low-energy electron diffraction methods. The growth mechanism of nanowires is proposed.

**Keywords :** MPCVD , SiC nanowires , growth mechanism

**PACC :** 6855 , 8120

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Beijing , China ( Grant No. 2982011 ).