

# 等离子体增强化学气相沉积法实现硅纳米线掺硼\*

曾湘波<sup>1)</sup> 廖显伯<sup>1)</sup> 王 博<sup>2)</sup> 刁宏伟<sup>1)</sup> 戴松涛<sup>2)</sup> 向贤碧<sup>1)</sup>  
常秀兰<sup>1)</sup> 徐艳月<sup>1)</sup> 胡志华<sup>1)</sup> 郝会颖<sup>1)</sup> 孔光临<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 中国科学院半导体研究所表面物理国家重点实验室, 北京 100083)

<sup>2)</sup> 清华大学物理系 原子分子纳米科学教育部重点实验室, 北京 100084)

(2003 年 11 月 3 日收到, 2004 年 4 月 19 日收到修改稿)

用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法成功实现硅纳米线的掺 B. 选用 Si 片作衬底, 硅烷( $\text{SiH}_4$ )作硅源, 硼烷( $\text{B}_2\text{H}_6$ )作掺杂气体, Au 作催化剂, 生长温度 440°C. 基于气-液-固(VLS)机制, 探讨了掺 B 硅纳米线可能的生长机制. PECVD 法化学成分配比更灵活, 更容易实现纳米线掺杂, 进一步有望生长硅纳米线 pn 结, 为研制纳米量级器件提供技术基础.

关键词: 硅纳米线, 化学气相沉积, 纳米器件

PACC: 8160C, 6870, 8115H

## 1. 引 言

目前, 一维纳米线引起人们极大的关注<sup>[1-5]</sup>, 这是因为量子限制效应使得纳米线有可能检验量子力学的基本概念, 并且在新兴的纳米技术中纳米线又有望作功能器件以及连接这些器件的互连线<sup>[6,7]</sup>. 纳米线可以定义为一种低维体系, 其三维中的两维尺度小于 100 nm, 即把三维体材料的两维减少到纳米数量级, 将得到一维纳米线. 纳米线的物理和化学性质与体材料相比有很大不同. 例如, 硅体材料是 1.1 eV 间接带隙的半导体材料, 室温下发光弱, 而多晶硅纳米线则显示出 3.89 eV<sup>[2]</sup>的直接带隙. 理论计算表明, 当线的直径接近载流子的德布罗意波长时, 量子限制效应改变了硅的有效带隙能量, 诱导出异常的光荧光和拉曼谱. 技术上纳米线能应用在许多方面, 如分子电子学中的功能器件和互连线, 扫描电子显微镜探针等. 为了认识和发挥硅纳米线在上述基础科学和高新技术方面的潜力, 要求研制限定尺寸、结构和组分的高质量硅纳米线, 其中纳米线的可控掺杂对研制硅纳米电子器件至关重要. 已有研究小组在硅纳米线的可控掺杂方面取得重大进展, 如 Cui 等<sup>[8]</sup>用激光催化生长法成功制备了掺杂的硅纳米

线, Tang 等<sup>[9]</sup>激光熔化  $\text{SiO}_2$  及  $\text{B}_2\text{O}_3$  粉末合成掺 B 硅纳米线. 这些研究显示了纳电子器件诱人的应用前景. 我们在用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)法成功制备硅纳米线基础上<sup>[10]</sup>, 在这里侧重介绍硅纳米线掺杂的一种新方法, 探讨掺杂硅纳米线的可能生长机制.

## 2. 掺 B 硅纳米线的制备方法及其显微结构

### 2.1. 掺 B 硅纳米线的制备

我们使用半导体工艺中 PECVD 方法制备掺 B 硅纳米线: 选用 n 型单晶硅(电阻率  $\rho = 2-4 \Omega\text{cm}$ )作衬底, 将硅衬底依次在丙酮、去离子水和乙醇中超声清洗各 10 min, 然后把清洗好的衬底放入真空镀膜机内, 在 200°C、真空度为  $1 \times 10^{-3}$  Pa 条件下将 Au 蒸发到衬底上(衬底上 Au 膜厚约为 0.5 nm). 随后将带 Au 膜的硅衬底转入管式电炉中的石英管内, 管内通以高纯  $\text{N}_2$ .  $\text{N}_2$  的流量由流量计调节, 硅衬底所在的石英管恒温区的温度由温控器控制在 1100°C, 恒温退火 60 min, 这时在硅衬底上形成 Si-Au 合金纳米粒. 最后将预处理过的衬底置入 PECVD 系统生长

\* 国家自然科学基金(批准号 60376026)资助的课题.

纳米线. 制备工艺参数选用: 反应室预真空  $1 \times 10^{-3}$  Pa, 沉积时的真空度 50 Pa, 衬底温度  $440^\circ\text{C}$ , 反应气体的流量比  $\text{SiH}_4:\text{B}_2\text{H}_6:\text{H}_2$  为 4:0.2:40, 其中  $\text{SiH}_4$  流量为  $4 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 高频电源频率为 30 MHz, 输出功率为  $0.12 \text{ W}/\text{cm}^2$ , 反应时间为 10 min.

制备的纳米线由型号为 JEOL JSM-35C 扫描电子显微镜 (SEM) 和型号为 JEOL2000FX 透射电子显微镜 (TEM) 表征. 用于 TEM 的样品通过如下方法制备: 在无水乙醇中将纳米线从衬底上用超声取下, 再将含有纳米线的乙醇溶液滴到微栅上, 滤纸滤干乙醇在微栅上留下纳米线. 纳米线的组成成分由能量色散 x 射线谱 (EDS) 检测.

## 2.2. 掺 B 硅纳米线的显微结构表征

图 1 是由 SEM 观测到的用上述方法生长的掺 B 硅纳米线的形貌. 从图 1 可以看出, 所观测的样品由长度大于  $1 \mu\text{m}$  的线 (实际上很难找到线的两端) 组成.

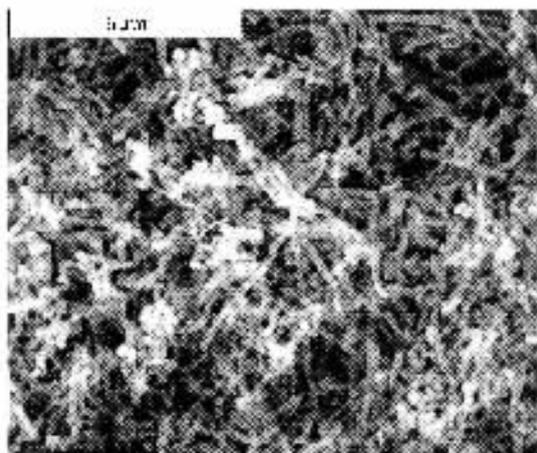


图 1 掺 B 硅纳米线的 SEM 图像

图 2 (a) 为典型的掺 B 硅纳米线的 TEM 图像. 从图 2 (a) 可看出, 硅纳米线直径大约为 50 nm, 线的顶端有 Si-Au 合金粒 (如图 2 (a) 箭头所指). 纳米线的选区电子衍射 (SAED) 图像 (图 2 内插图) 显示弥散的衍射环, 说明硅纳米线是非晶结构. 这与我们所作掺 B 硅纳米线的 x 射线衍射 (XRD) 测试只出现非晶包的结果一致. EDS (图 2 (b)) 显示线体中含有 Si, B, O 成分, B 谱的出现证实硅纳米线中掺入了 B, 而 O 信号可能来源于反应室中残余的 O 与 Si 的反应以及转移过程中被空气氧化, C 信号来自微栅上的 C 膜.

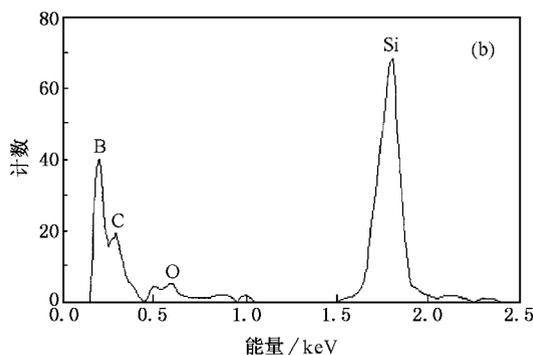
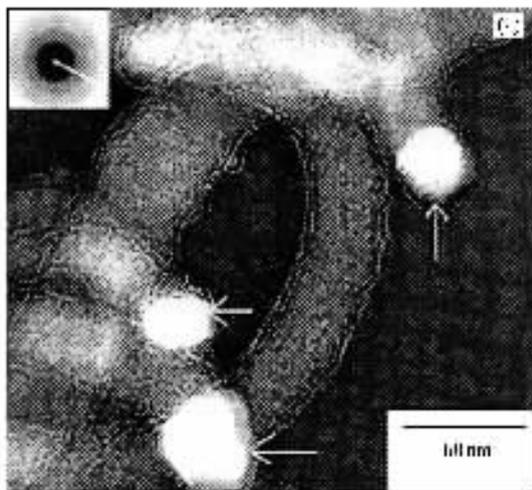


图 2 掺 B 硅纳米线的 TEM 图像和 EDS (a) TEM 图像, 内插图为掺 B 硅纳米线的 SAED 花样 (b) 纳米线的 EDS

## 3. 硅纳米线的生长机制

实验表明, 带 Au 膜硅衬底的预退火是用 PECVD 方法制备硅纳米线的必要步骤之一. 为了考察硅纳米线的形成机制, 我们准备了两种带有 Au 的硅衬底: 一个带 Au 膜的硅衬底经高温预退火 ( $1100^\circ\text{C}$ , 60 min), 另一个带 Au 膜的硅衬底未置入管式电炉中预退火. 然后将这两种衬底同批放入 PECVD 系统中, 我们发现经预退火处理的硅衬底表面形成浅棕色海绵状物, 在 SEM 下观察到浅棕色海绵状物由纳米线缠绕而成 (图 1). 未经预退火的硅衬底表面则无海绵状物, SEM 下也看不到线状物. 基于气-液-固 (VLS) 机制<sup>[11, 12]</sup>, 我们把这不同归因于高温预退火形成了 Si-Au 合金纳米粒, 如图 3 所示. Si-Au 相图<sup>[13]</sup>显示 Si-Au 的共晶温度为  $363^\circ\text{C}$ , 当温度高于  $363^\circ\text{C}$ , Si 在 Au 中的溶解度大于 18.6% 时, 固态 Si 与液态 Si-Au 共溶合金达到平衡. 在 PECVD

系统 440℃ 下, 预退火形成的 Si-Au 纳米粒熔成液滴, 成为能量上最有利吸附 Si 原子的点, Si-Au 液滴不断吸收  $\text{SiH}_4$  分解成的 Si 原子直至饱和, Si 原子从 Si-Au 液滴中析出形成硅纳米线. 只要 Si-Au 合金液滴保持液态, 并不断有 Si 原子补充, 硅纳米线就会生长下去, 如图 4(b) 所示. 对未经预退火 Si 衬底, 由于 Si 和 Au 的熔点都高于 1000℃, 在 440℃ 下固态 Au 膜不能熔成液滴吸附 Si 原子, 因而不能形成硅纳米线.

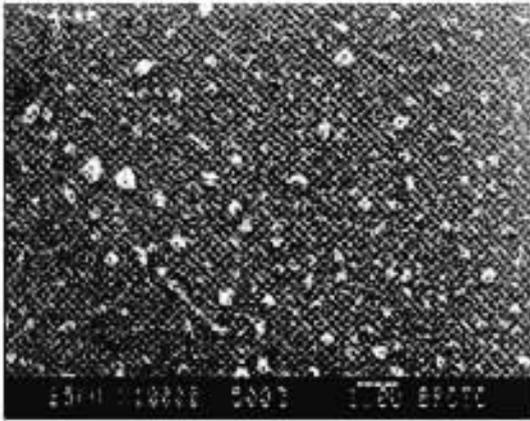


图 3 带金膜的 Si 衬底经预退火热处理后的 SEM 图像

硅纳米线中 B 的掺入也是由于 Si-Au 纳米液滴的形成, 吸附了  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  分解成的 Si, B 原子, Si, B 原子达到饱和从液滴中析出形成掺 B 硅纳米线, 如图 4(c) 所示.

## 4. 结 论

我们采用一种新方法成功地实现硅纳米线的掺 B, 并探讨其可能的生长机制. 这种方法先把带 Au

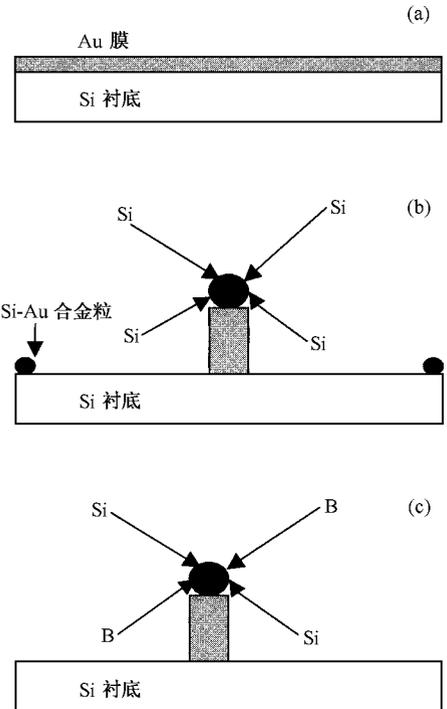


图 4 VLS 机制掺 B 硅纳米线示意图 (a) 硅衬底上淀积 Au 膜; (b) 预退火形成 Si-Au 合金液滴, 液滴吸附 Si 原子过饱和后从液滴析出形成纳米线 (c) PECVD 系统中 Si-Au 液滴吸附 Si, B 原子, Si, B 原子过饱和后从液滴析出形成纳米线

膜硅衬底高温预退火形成 Si-Au 纳米粒, 然后将这种衬底置入 PECVD 系统中生长掺 B 硅纳米线. 用 PECVD 生长纳米线化学配比更灵活, 更易实现对纳米线掺杂, 进一步有望生长 pn 结纳米线. 这将为制造纳米级器件提供技术基础.

本工作部分得到清华大学原子分子纳米科学教育部重点实验室开放课题的支持, 并受到许振嘉教授的关心, 在此一并致谢.

[1] Morales A M, Lieber C M 1998 *Science* **279** 208  
 [2] Holmes J D, Johnston K P, Doty R C *et al* 2000 *Science* **287** 1471  
 [3] Yu D P, Xing Y J, Hang Q L *et al* 2001 *Physica E* **9** 305  
 [4] Xing Y J, Yu D P, Xi Z H *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 1047  
 [5] Lew K K, Reuther C, Carim A H *et al* 2002 *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** 389  
 [6] Bettotti P, Cazzanelli M, Negro D L *et al* 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 8253  
 [7] Lieber C M 1998 *Solid State Commun.* **107** 607  
 [8] Cui Y, Duan X F, Hu J T *et al* 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 5213

[9] Tang Y H, Sun X H, Au F C K *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1673  
 [10] Zeng X B, Xu Y Y, Zhang S B *et al* 2003 *J. Cryst. Growth* **247** 13  
 [11] Wagner R S, Ellis W C 1964 *Appl. Phys. Lett.* **4** 89  
 [12] Westwater J, Gosain D P, Tomiya S *et al* 1997 *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** 554  
 [13] Moffatt W G 1978 *The Handbook of Binary Phase Diagram* (Schenectady: General Electric Company)

# Boron-doped silicon nanowires grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition \*

Zeng Xiang-Bo<sup>1)</sup> Liao Xian-Bo<sup>1)</sup> Wang Bo<sup>2)</sup> Diao Hong-Wei<sup>1)</sup> Dai Song-Tao<sup>2)</sup> Xiang Xian-Bi<sup>1)</sup>  
Chang Xiu-Lan<sup>1)</sup> Xu Yan-Yue<sup>1)</sup> Hu Zhi-Hua<sup>1)</sup> Hao Hui-Ying<sup>1)</sup> Kong Guang-Lin<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> (State Key Laboratory for Surface Physics, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

<sup>2)</sup> (Key Laboratory Molecular and Nano Science of Ministry of Education, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 3 November 2003; revised manuscript received 19 April 2004)

## Abstract

Boron-doped (B-doped) silicon nanowires have been successfully synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) at 440°C using silane as the Si source, diborane ( $B_2H_6$ ) as the dopant gas and Au as the catalyst. It is desirable to extend this technique to the growth of silicon nanowire pn junctions because PECVD enables immense chemical reactivity.

**Keywords** : silicon nanowires, chemical vapor deposition, nano-devices

**PACC** : 8160C, 6870, 8115H

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60376026).