

## Au诱导形成有序Si纳米孔阵列及其应用\*

王海澎 柯少颖 杨杰 王莞† 杨宇‡

(云南大学光电信息材料研究所, 昆明 650091)

(2013年11月21日收到; 2014年1月20日收到修改稿)

以自组装聚苯乙烯小球 (PS) 单层膜为掩膜, 利用 Au 对 Si 表面的催化氧化作用以及 KOH 溶液对单晶 Si 的各向异性腐蚀特性, 在 Si (100) 面上制备了一系列尺寸小于 100 nm 有序可控的 Si 纳米孔阵列. 扫描电镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 等的测试结果显示: 当 PS 小球溶液与甲醇溶液的体积比为 9:11 时, 可形成大面积无缺陷的单层膜; 但当体积比过大时, 会导致类似双层膜结构的形成; 而当体积比过小时, 会诱导形成点缺陷和线缺陷. 对 PS 小球及溅射 Au 处理过的 Si 晶片进行 KOH 溶液腐蚀, 随着腐蚀时间变长, 纳米孔的横向尺寸和深度增大, 其形貌由圆形逐渐变为倒金字塔型, 当腐蚀时间超过 10 min, 纳米孔阵列的有序性遭到破坏. 采用离子束溅射技术在倒金字塔型纳米孔衬底上获得了有序 Ge/Si 纳米岛, 而在圆形纳米孔衬底上获得了有序 Ge/Si 纳米环. 进一步对有序 Ge/Si 纳米岛及纳米环的形成机理进行了解释.

**关键词:** Au 诱导, 聚苯乙烯小球, Si 纳米孔, Ge/Si 纳米阵列

**PACS:** 81.16.-c, 81.16.Rf, 81.16.Dn, 81.15.Cd

**DOI:** 10.7498/aps.63.098104

## 1 引言

近年来, 纳米量级二维阵列结构表现出很多奇特的物理特性, 如量子隧穿、量子限制效应等, 它们在高密度磁性存储器件<sup>[1]</sup>, 纳米光子学<sup>[2]</sup>, 光子晶体器件<sup>[3]</sup>等方面有很多潜在的应用, 尤其是硅基纳米结构. 因此, 纳米量级二维阵列结构受到人们的广泛关注<sup>[4-6]</sup>. 目前, 硅基上周期性二维纳米阵列结构的制备方法有很多, 如聚焦离子束刻蚀 (FIB), 电子束刻蚀 (EBL), 光刻等<sup>[7-9]</sup>, FIB 和 EBL 能制备出任意形状和极高分辨率的纳米结构 (FIB 达到 6 nm<sup>[10]</sup>, EBL 达到 2 nm<sup>[11]</sup>), 然而高成本及复杂的制备工艺限制了其广泛应用. 光刻技术应用最为广泛, 具有成熟的技术, 可获得大尺度的有序排列结构, 但是其分辨率受到衍射条件的限制, 最小仅能达到 100 nm 左右<sup>[12]</sup>. 因此, 需要一种新的方法来制备二维纳米阵列结构, 而纳米球刻蚀技术因其

低成本、设备及制备过程简单、生产效率高等优势而成为一种很有前景的方法, 能够制备出尺寸分布在 20—1000 nm 的大面积有序纳米结构<sup>[13-15]</sup>, 在光学<sup>[16]</sup>、碳纳米管合成<sup>[17]</sup>、电化学<sup>[18]</sup>等方面得到了广泛应用.

纳米球刻蚀技术结合了纳米小球的自组装排列, 金属层的沉积以及硅的各向异性湿化学腐蚀这三个过程, 成功制备出周期性二维纳米孔阵列. 进一步利用有序的纳米孔阵列, 通过分子束外延 (MBE), 化学气相沉积 (CVD) 等设备在其表面沉积一层半导体材料, 可获得周期性半导体纳米柱<sup>[19]</sup>、纳米环<sup>[20]</sup>、纳米线<sup>[21]</sup>、纳米点<sup>[22]</sup>等特殊阵列结构, 展现出新颖的光学及电学特性, 但由于 MBE, CVD 等技术的成本较高、效率较低, 因此在量产过程中受到一定限制. 本文不仅通过纳米球刻蚀技术在硅衬底表面制备了二维有序纳米孔阵列, 且利用使用和维护成本较低, 易于产业化的离子束溅射技术在二维纳米孔阵列上制备出有序的 Ge/Si

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11274266)、国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (批准号: 2012CB326401)、云南省应用基础研究计划重点项目 (批准号: 2013FA029) 和云南大学理工项目基金 (批准号: 2013CG024) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: cwang6@163.com

‡ 通讯作者. E-mail: yuyang@ynu.edu.cn

纳米岛及 Ge/Si 纳米环阵列, 对降低高性能硅基微电子和光电子器件成本及大规模商业化制备有着重要意义。

## 2 实验方法

在实验中, 衬底选用  $n$  型 Si(100) 单晶衬底, 电阻率为  $1\text{--}2\ \Omega\cdot\text{cm}$ , 厚度为  $0.5\ \text{mm}$ , 面积为  $1\ \text{cm}\times 1\ \text{cm}$ . PS 胶体球浓度为  $1\ \text{wt.}\%$ , 胶体球尺寸为  $100\ \text{nm}$ , 标准偏差小于  $10\%$ . 衬底经标准 Shiraki 方法清洗后, 在浓度为  $2.5\%$  的氢氟酸溶液中漂洗  $50\ \text{s}$  去除表面氧化层的同时对表面进行氢钝化. 将处理过的硅衬底置于培养皿中, 并加入低温去离子水. 采用 Weekes 等<sup>[23]</sup>报道的自组装法在水面上制备有序排列的 PS 胶体球单层膜. 由于低温去离子水具有较大的表面张力, 因此 PS 胶体小球会自组装紧密排列在水的表面, 形成大面积有序 PS 胶体球单层膜. 通过改变小球溶液与甲醇溶液的体积比, 以获得较好质量的 PS 胶体球单层膜. 待去离子水完全蒸发以后, PS 胶体球单层膜转移到硅衬底上.

采用离子溅射仪 (SCD005 型) 在具有 PS 胶体球单层膜的硅衬底上溅射 Au 薄膜, 功率为  $30\ \text{mW}$ , 真空度为  $0.1\ \text{Pa}$ , 溅射时间为  $60\ \text{s}$ . 由于 PS 胶体球的掩膜作用, Au 会在硅衬底上形成六角状的颗粒阵列, 利用 Au 对 Si 的催化氧化作用, 在小球周围形成氧化硅及 Au-Si 合金层, 之后利用四氢呋喃溶液超声溶解掉 PS 小球, 随即将样品放入室温下、浓度为  $20\%$  的 KOH 溶液中进行腐蚀. 通过改变腐蚀时间, 在硅衬底表面获得了不同尺寸的纳米孔阵列结构, 制备过程如图 1 所示.

由于 Au 会对下一步材料生长造成影响<sup>[24]</sup>, 故将具有纳米孔阵列的硅衬底放入王水中以除去其表面残留的 Au. 之后将衬底经过标准 Shiraki 清洗后放入  $2.5\%$  的 HF 酸溶液中漂洗  $30\ \text{s}$ , 最后

经高纯氮气吹干后放入高真空离子束溅射设备 (FJL560III 型) 生长室. 从考夫曼离子枪发射出来的 Ar 离子以  $45^\circ$  角入射轰击靶材, 被轰击出来的原子沉积到位于靶材正上方的衬底表面, 本底真空为  $3.0\times 10^{-4}\ \text{Pa}$ , 衬底在  $700\ ^\circ\text{C}$  下脱气处理后, 调节溅射气压为  $2.0\times 10^{-2}\ \text{Pa}$ . 实验中首先溅射生长厚度为  $50\ \text{nm}$  的 Si 缓冲层, 其生长速率为  $0.17\ \text{\AA}/\text{s}$ , 生长完成后在  $700\ ^\circ\text{C}$  退火  $10\ \text{min}$ , 然后将温度调节至  $450\ ^\circ\text{C}$  溅射生长 11 个原子层 (M-L) 的 Ge 层, 其生长速率为  $0.09\ \text{\AA}/\text{s}$ . 在实验过程中采用 FEI Quanta-200 扫描电子显微镜 (SEM)、SPA-400 SPM 原子力显微镜 (AFM) 及 PHI 5000 VersaProbe II 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 对样品进行表征.

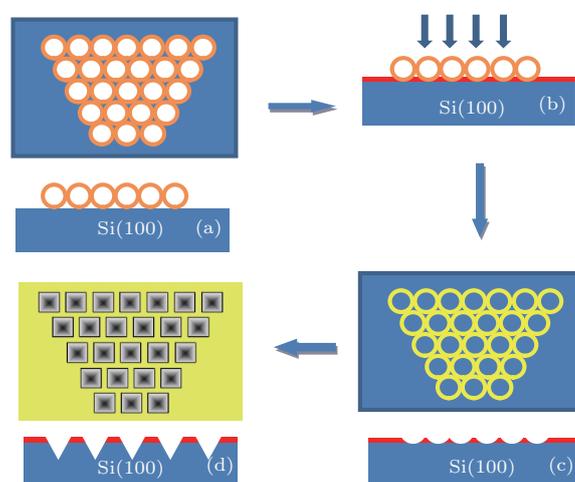


图 1 制备尺寸均匀, 排列规则的 Si 纳米孔阵列流程图 (a) Si(100) 上形成单层密排列 PS 小球薄膜; (b) 离子溅射 Au 薄膜; (c) 超声去掉 PS 小球; (d) 经 KOH 溶液腐蚀

## 3 结果与讨论

图 2 为硅衬底上制备的不同 PS 小球 (直径均为  $100\ \text{nm}$ ) 溶液与甲醇溶液体积比的单层膜样品的

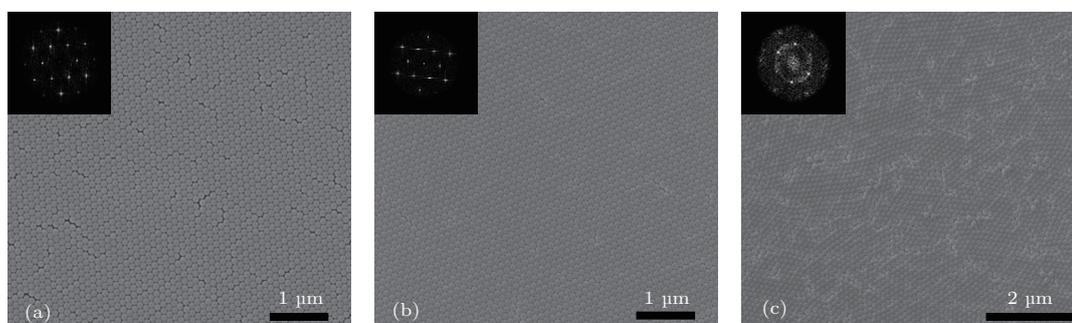


图 2 不同 PS 小球溶液与甲醇溶液体积比的单层膜 (左上角插图为相应 FFT 图像) (a) 1:3; (b) 9:11; (c) 11:9

SEM图片,左上角插图为对应的傅里叶转换(FFT)衍射光斑图. PS小球溶液与甲醇溶液的体积比范围为1:9—3:2,由于体积比低于1:3和高于11:9的样品分别与体积比为1:3和11:9的样品情况类似,故选取其中三个典型体积比的样品作为说明,其中图2(a), (b)和(c)分别对应PS小球溶液与甲醇溶液体积比为1:3, 9:11和11:9的样品.

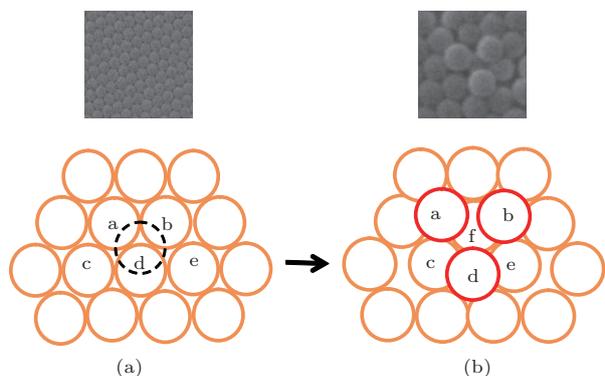


图3 缺陷形成过程 (a)缺陷形成前; (b)缺陷形成后

从图2(a)中可以看出当PS小球溶液与甲醇溶液的体积比为1:3时,观察到PS小球薄膜中存在部分点缺陷、裂纹及成片分布,这主要是由于当PS小球溶液与甲醇溶液的体积比较低时,在溶液蒸发过程中没有足够的PS小球传输到生长区域来促进薄膜的稳定形成.当PS小球溶液与甲醇溶液的体积比为9:11时,PS小球薄膜的均匀性较好,基本无缺陷,有序面积可达到平方厘米量级,PS小球自组织形成单层有序的六角密排点阵,插图中傅里叶衍射斑点也证明了这种单层有序六角密排结构,如图2(b)所示.当PS小球溶液与甲醇溶液的体积比增大到11:9时,观察到大量三个小球为一组堆积在单层膜上方的现象,如图2(c)所示,这可能是由于PS小球溶液与甲醇溶液的体积比过高造成的,在PS小球完全扩散之前部分小球被限制在薄膜的下方.如果单层薄膜下方存在一个PS小球,占据如图3(a)中虚线所示的位置,即空隙的下方,当薄膜转移到硅衬底时, a, b, d三个小球由于下方PS小球的挤压作用而脱离单层膜.这个过程就导致了小球 a, b, d原来所占据的位置被小球 f 占据,而 a, b, d三个小球则被挤到如图3(b)中的位置<sup>[25]</sup>.但不论在何种体积比下,即使是最优化的体积比,也会有一些微小的裂纹存在,这很可能是由于在薄膜向硅衬底转移的过程中水面的微小波动造成

的.这与Stavroulakis及Lu等观察到的结果类似,Stavroulakis等<sup>[26]</sup>为这种现象与应力释放机理有关,这种应力机理是在单层膜转移到衬底过程中形成的,而应力来源于同步形成的晶格,其作用在表面不同位置的不同方向上,从而导致类双层结构的形成.而Lu等<sup>[25]</sup>则在实验中加入表面活性剂,使得PS小球表面的亲水性增加,导致PS小球更容易浸入到水中形成类双层结构.

图4为在不同腐蚀时间下获得的不同尺寸有序纳米孔阵列的AFM形貌图,以及有序纳米孔尺寸随腐蚀时间的变化曲线图.有序纳米孔的形成说明在小球周围由于Au的作用形成的氧化层可作为掩膜层,有效保护其下方的Si不被KOH溶液腐蚀,而只是腐蚀与小球直接接触未形成掩膜层的位置.同时,腐蚀过程是从小球正下方开始逐渐向外扩展,形成纳米孔阵列的周期约为100 nm,与小球的尺寸一致,因此可以通过调节小球的尺寸来获得不同周期的有序纳米孔阵列结构.腐蚀刚开始时,PS小球下方形成圆形浅孔,如图4(a)所示.随着腐蚀时间增加,由四个(111)侧面及(100)底面组成的纳米孔开始形成,如图4(b)和(c)所示.当腐蚀时间进一步增加,最终获得了类似于截去顶部的倒金字塔型纳米孔,其四个侧面和底面分别由(111)面和(100)面组成,如图4(d)和(e)所示.图4(g)显示了倒金字塔型纳米孔尺寸随腐蚀时间的变化曲线图,从图中可以看出,在一定腐蚀时间范围内,随着腐蚀时间的增加,纳米孔的横向尺寸逐渐增大,深度也逐渐加深,因此,纳米孔的尺寸可以通过调节腐蚀时间来改变.但当腐蚀时间过长,孔与孔之间形成连通孔,使得整个有序纳米孔阵列的结构遭到破坏,如图4(f)所示.

通过AFM图像观察单个倒金字塔型纳米孔的截面,并计算得到(111)面与(100)面的夹角为 $52.33^\circ$ ,而非标准单晶Si各向异性化学腐蚀的角度 $54.7^\circ$ <sup>[27]</sup>,这可能是由于Si(111)面的腐蚀速率并没有完全终止.在腐蚀过程中,对于Si(100)面,有两个悬挂键暴露于KOH溶液中,而Si(111)面只有一个悬挂键暴露于KOH溶液中<sup>[28]</sup>,故Si(111)面的腐蚀速率远小于Si(100)面,沿(100)方向的腐蚀速率大约是(111)方向的100倍<sup>[29,30]</sup>.当腐蚀过程没有完全终止时(111)面与(100)面的夹角要小于标准的角度 $54.7^\circ$ .

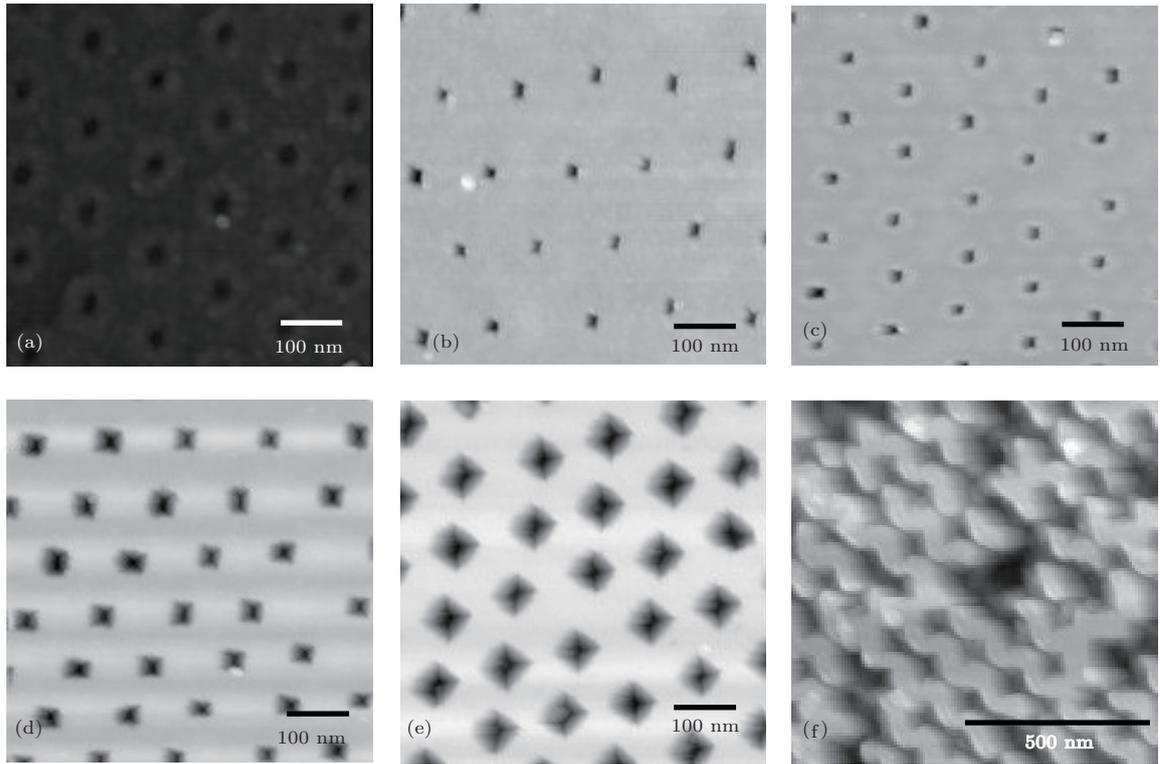


图4 室温下,不同KOH溶液腐蚀时间下制备的有序纳米孔模板AFM形貌图 (a) 30 s; (b) 1 min; (c) 2 min; (d) 4 min; (e) 6 min; (f) 10 min; (g) 倒金字塔型纳米孔的尺寸随腐蚀时间变化曲线图

表1 不同Au处理时间后经KOH溶液腐蚀后表面粗糙度值

不同Au处理时间/s	0	30	60	90	150	300
KOH溶液腐蚀后表面粗糙度(RMS)/nm	0.1156×10	0.3545	0.2422	0.3141	0.2896	0.2394

为了进一步证实Au薄膜对Si表面的特殊作用,首先在经过HF酸处理过的一组Si片上沉积不同时间的超薄Au层,之后将其去掉,最后经KOH溶液腐蚀,而另一片Si片经过相同的处理步骤,不同之处在于未沉积超薄Au层,其结果由图5给出.不同Au处理时间的Si(100)表面在相同条件下经过KOH溶液腐蚀相同时间后,其表面较为平整,如图5(a), (b), (c), (d)和(e)所示,而未经过Au处理

的Si(100)表面在KOH溶液腐蚀后,形成了很多形貌相似的块状突起,如图5(f)所示.由表1统计的表面粗糙度也可看出,经过Au处理的样品表面粗糙度较未经过Au处理的样品表面粗糙度小约一个数量级.结果说明了Si表面经过Au处理后,其表面都由于Au的作用自发形成了一层保护层,这层保护层有效的保护了下方的Si片,避免其被KOH溶液腐蚀.

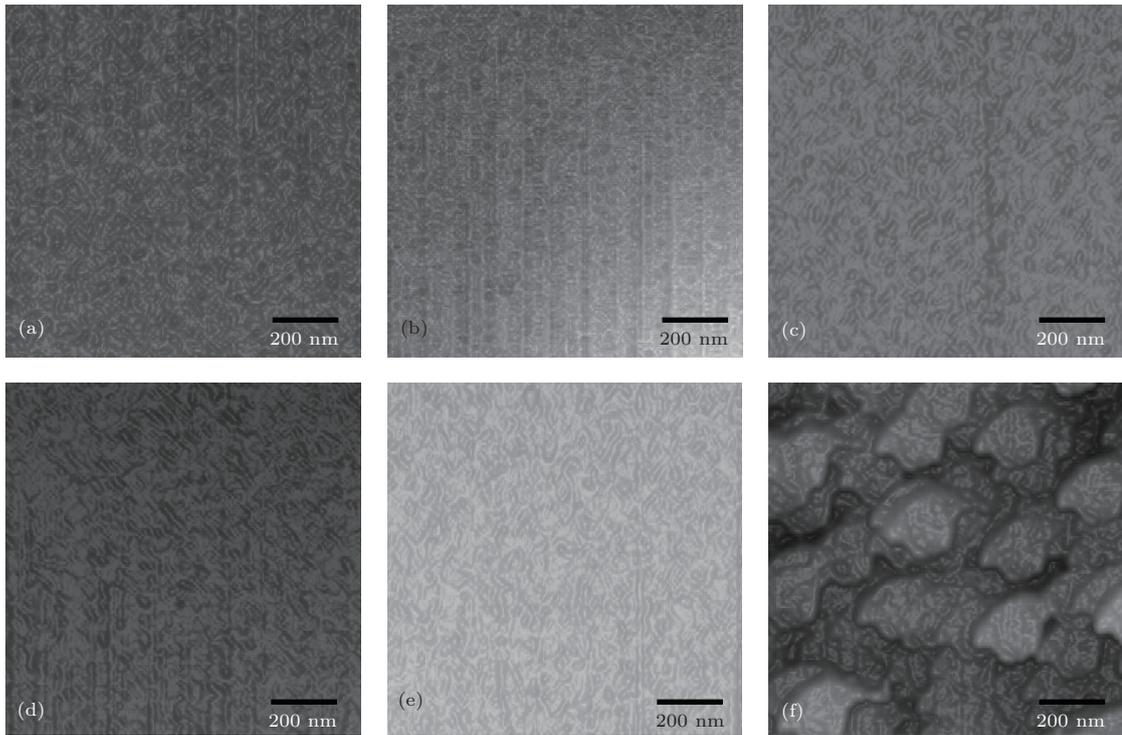


图5 经过不同 Au 处理时间并用 KOH 溶液腐蚀后的样品 AFM 形貌图 (a) 30 s; (b) 60 s; (c) 90 s; (d) 150 s; (e) 300 s; (f) 0 s

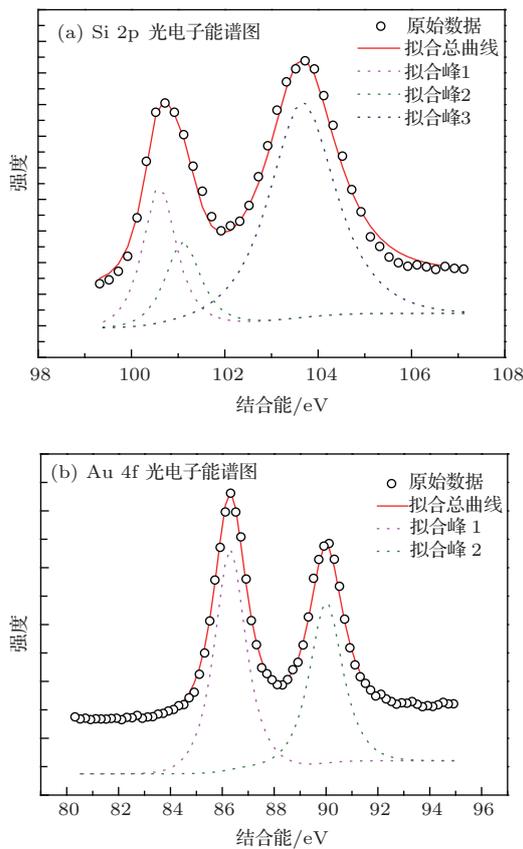


图6 (a) 经过 Au 处理过 Si 片的 Si 2p 芯能级光电子能谱图; (b) 经过 Au 处理过 Si 片的 Au 4f 芯能级光电子能谱图

为了验证这层保护层, 将经过 Au 处理过的 Si

片进行 XPS 测试, 其结果如图 6 所示, 图 6(a) 为经过 Au 处理的 Si 片 Si 2p 芯能级光电子能谱图, 使用高斯线形对其进行拟合后可知, 其由三个峰叠加而成, 峰位分别位于 100.5 eV, 101.1 eV 和 103.7 eV, 相对于单晶 Si 2p 的峰位 99.3 eV 向高结合能位置偏移, 这主要是由于形成了不同  $x$  值的  $\text{SiO}_{2-x}$  中间态, Si 的不同氧化态峰位的偏移情况为 ( $\text{Si}^{1+}$ : +1.0 eV;  $\text{Si}^{2+}$ : +2.0 eV;  $\text{Si}^{3+}$ : +2.9 eV;  $\text{Si}^{4+}$ : +3.7 eV) [31]. 同时, 由于 Au, Si 成键形成 Au-Si 合金层, 在合金层中, Au 的电负性 (2.4) 高于 Si 的电负性 (1.8), 导致电子从 Si 中转移到 Au 中 [32], 最终导致 Si 2p 峰位向高结合能偏移.

图 6(b) 为 Au 4f 芯能级光电子能谱, 对于纯 Au 元素的 Au 4f 峰由结合能为 84 eV 的  $4f_{7/2}$  和结合能为 88.6 eV 的  $4f_{5/2}$  两个峰组成, 而由图 6(b) 看出, 经拟合后的两个峰位分别位于 86.3 eV 和 89.9 eV, 向高结合能的位置偏移, 这主要是由于 Au-Si 键合形成合金层而导致的, 而在原来的金硅化合物的研究中同样也发现 Au 4f 峰位向高结合能的位置偏移, Lu 等提出电荷补偿机理来解释这种现象 [33], Au 从 Si 中获得 s 电子的同时失去 d 电子, 从而形成 sd 杂化, 以至于在合金中流向 Au 处的净电荷略有增加.

从 Si 2p 芯能级光电子能谱图以及 Au 4f 芯能

级光电子能谱可以看出, 经过 Au 处理后的 Si 片, 暴露于空气中, 由于 Au 的诱导作用, 形成了不同 Au-Si, Si-O 以及 Au-Si-O 化学态. 而这些现象与文献报道的一致, 在室温下, 由于 Au 诱导 Si 原子杂化态改性形成的合金化 Au-Si 夹层加强了 Si 的氧化<sup>[34,35]</sup>. 在这个过程中, Au 直接与氢钝化的硅表面接触是至关重要的, 当样品暴露于空气中, 这种接触会在 Au 与 Si 之间形成电子导通路径, 以确保它们之间的电化学势能够促进 Si 的局部阳极氧化<sup>[36]</sup>. 因此, 通过 Au 的处理, 在 PS 小球没有覆盖的区域上形成一层蜂窝状的钝化层, 利用钝化层作为腐蚀的掩膜层, 最后制备出周期性的 Si 纳米孔阵列.

利用尺寸均匀, 周期性排列的硅纳米孔阵列衬底, 采用离子束溅射技术在其表面制备出了特殊的有序纳米结构. 在图 4(a) 所示的圆形纳米孔阵列衬底上获得了有序的 Ge/Si 纳米环阵列, 如图 7(a) 所示, 纳米环的外径和内径分别为 107.94 nm 和 60.79 nm, 高度为 4 nm, 密度为  $0.7 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ . 纳米环的形成可以从表面动力学角度进行解释, 由于腐蚀的作用, 在圆形纳米孔的周围形成一圈高为 0.9 nm 的突起, 这一圈突起相当于一个圆形台阶, 而台阶可以看作衬底上的表面缺陷, 当孤立原子具有足够大的迁移率时, 这些原子将最终黏附在台阶上. 由于单独处在衬底表面上的一个原子具有两个未饱和键, 而在台阶处的一个原子一般只有一个未饱和键, 这就为原子之间相互成键提供了一个有利的位置<sup>[37]</sup>. 因此, 溅射沉积在孔与孔之间的 Ge 原子逐渐迁移到台阶上, 随着 Ge 原子的沉积, 形成了有序的 Ge/Si 纳米环. 而当 Ge 原子的沉积量增大到一定程度, 纳米环的高度也达到最大值. 由于生长温度的限制, Ge 原子具有的扩散能量不足以让 Ge 原子从孔与孔之间或孔内继续迁移到更高的台阶上, 使得纳米环内沉积的 Ge 原子被限制在环内, 随着沉积时间的增加, 纳米环逐渐被封闭, 如图 6(a) 中部分封闭的纳米环. 这与 Zhang 等基于 PS 小球制备的 Co 纳米环结构类似<sup>[38]</sup>.

图 7(b) 为在图 4(b) 所示的倒金字塔形纳米孔阵列衬底上获得的有序 Ge/Si 纳米岛阵列, 纳米岛的底宽和高度分别为 71.25 nm 和 6.47 nm, 密度为  $0.65 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ . 对于纳米岛阵列的形成, 从动力学角度考虑, Ge 原子向下迁移所要克服的势垒比向上迁移的要小, 所以当 Ge 原子沉积在纳米孔阵列衬底上时, 原子更倾向于在纳米孔内聚集. 从能

量角度考虑, 在纳米孔内成核生长的 Ge 纳米岛更容易释放积累的应变, 其在纳米孔内成核所需要的能量比在平衬底上的要低<sup>[39,40]</sup>. 同时, Ge 原子在纳米孔阵列衬底上的扩散长度是温度的函数<sup>[41,42]</sup>, 其满足关系

$$L = a\sqrt{v\tau \exp(-E/k_B T)}, \quad (1)$$

式中  $L$  为 Ge 原子在纳米孔阵列衬底上的扩散长度,  $\tau$  为表面原子的扩散时间, 取溅射生长 1 个 Ge 原子层时间的四分之一,  $E$  为表面原子扩散所需要克服的平均势垒 (1.5 eV),  $a$  为表面原子单次横向迁移的长度 (3.84 Å),  $v$  为一前置因子,  $k_B$  为波尔兹曼常数, 从 (1) 式可以看出, 扩散长度  $L$  主要是由温度  $T$  决定, 温度越高, 扩散长度也越大, 故选择合适的生长温度, 可得到合适的 Ge 原子扩散长度, 而只有当 Ge 原子的扩散长度与纳米孔阵列的周期相似时, 才能获得有序排列的纳米岛阵列. 由于本实验中制备出纳米孔阵列的周期为 100 nm, 故选择 450 °C 作为 Ge 的生长温度, 最后获得了有序分布的 Ge/Si 纳米岛阵列, 实现了纳米岛形核位置的可控生长.

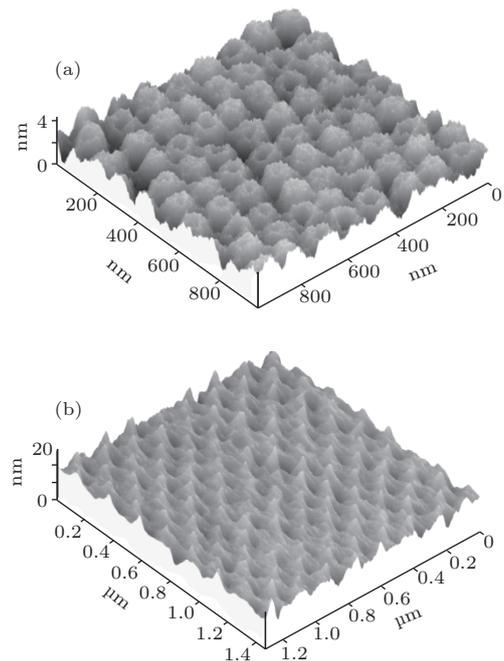


图 7 离子束溅射制备有序的 Ge/Si 纳米阵列 AFM 形貌图 (a) 有序 Ge/Si 纳米环; (b) 有序 Ge/Si 纳米岛

## 4 结 论

1) 采用纳米小球刻蚀技术, 在 Si 衬底上制备出一系列不同形状、尺寸的有序纳米孔阵列. 实验

结果表明: PS单层膜的质量受到PS小球溶液与甲醇溶液体积比的影响, 观察到小球溶液与甲醇溶液的体积比为9:11时, PS单层膜的均匀性较好且无缺陷, 进而可以获得高度有序的纳米孔阵列; 另外, 随着KOH溶液腐蚀时间的增加, 纳米孔的尺寸会而逐渐增大, 孔与孔之间甚至会形成连通孔, 从而导致纳米孔阵列的有序性遭到破坏.

2) 分析了Au薄膜对氢钝化后的Si衬底表面的催化氧化作用. 实验结果表面: 催化氧化形成的氧化层及合金层可作为纳米孔腐蚀过程中的掩膜层, 这对腐蚀Si衬底形成有序Si纳米孔阵列起到了至关重要的作用.

3) 由于在腐蚀过程中, 圆形纳米孔周围形成一圈可以看作表面缺陷态的台阶, 使得具有较大迁移率的原子最终迁移到台阶上, 从而获得有序Ge/Si纳米环阵列; 而在具有倒金字塔型纳米孔阵列的硅衬底上获得了有序Ge/Si纳米岛, 这是由于Ge原子在纳米孔阵列衬底上向下运动所要克服的势垒比向上的要小, 从而利于Ge原子在纳米孔内聚集形核, 只有当扩散长度(温度的函数)与纳米孔阵列的周期一致时, 才能得到较为理想的有序Ge/Si纳米岛.

## 参考文献

- [1] Chou S Y, Wei M S, Krauss P R, Fischer P B 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 6673
- [2] Shwn Y Z, Christopher S F, Jiang Y, Jakubczyk D, Swiatkiewicz J, Prasad P N 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 7577
- [3] Wang H Y, Xu X S 2013 *Chin. Phys. B* **22** 054205
- [4] Yang S k, Xu F, Ostendorp S, Wilde G, Zhao H P, Lei Y 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 2446
- [5] Chen Z X, Ren Y, Xiao G H, Li J T, Chen X, Wang X H, Jin C J, Zhang B J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 018502
- [6] Sun P, Xu L, Zhao W M, Li W, Xu J, Ma Z Y, Wu L C, Huang X F, Chen K J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1951 (in Chinese)[孙萍, 徐岭, 赵伟明, 李卫, 徐骏, 马忠元, 吴良才, 黄信凡, 陈坤基 2008 物理学报 **57** 1951]
- [7] Chen L M, Li P G, Fu X L, Zhang H Y, Li H L, Tang W H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 0582 (in Chinese) [陈雷明, 李培刚, 符秀丽, 张海英, L. H. Li, 唐为华 2005 物理学报 **54** 0582]
- [8] Awad Y, Lavallee E, Lau K M, Beauvais J, Drouin D, Cloutier M, Turcotte D, Yang P, Kelkar P 2004 *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** 1040
- [9] Hamouda F, Barbillon G, Held S, Agnus G, Gogol P, Maroutian T, Scheuring S, Bartenlian B 2009 *Microelectron. Eng.* **86** 583
- [10] Brambley D, Martin B., Prewett P D 1994 *Adv. Mater. Opt. Elec-tron.* **4** 55
- [11] Lan H B, Ding Y C 2012 *Nano Today.* **7** 94
- [12] Martin O J F 2003 *Microelectron. Eng.* **24** 67
- [13] Yang M F, Yu H Y, Sun X W, Li J S, Li X C, Ke L, Hu J H, Wang F, Jiao Z H 2011 *Solid State Communications* **151** 127
- [14] Xiang Y J, Liu D F, Zhang Z X, Song L, Zhao X W, Liu L F, Luo S D, Ma W J Shen J, Zhou W Y, Zhou J J, Wang C Y, Wang G, Wu X C 2006 *Chin. Phys. B* **15** 2080
- [15] Cheng S L, Lin Y H, Lee S W, Lee T, Chen H, Hu J C, Chen L T 2012 *Appl. Surf. Sci.* **263** 430
- [16] Chen X, Liang Z H, Chen Z X, Yang W M, Chen T F, Jin C J, Zhang B J 2013 *Chin. Phys. B* **22** 048101
- [17] Park K H, Lee S, Koh H K, Lacerda R, Teo K B K, Milne W I 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 024311
- [18] Sakamoto S, Philippe L, Bechelany M, Michler J, Asoh H, Ono S 2008 *Nanotechnology* **19** 405304
- [19] Cheung C L, Nikolic R J, Reinhardt C E, Wang T F 2006 *Nanotechnology* **17** 1339
- [20] Ma Y J, Cui J, Fan Y L, Zhong Z Y, Jiang Z M 2011 *Nanoscale Research Letters* **6** 205
- [21] Fuhrmann B, Leipner H S, Hoche H R, Schubert L, Werner P, Gosele U 2005 *Nano Letters* **5** 2524
- [22] Ma Y J, Zhong Z Y, Yang X J, Fan Y L, Jiang Z M 2013 *Nanotechnology* **24** 015304
- [23] Weekes S M, Ogrin F Y, Murray W A, Keatley P S 2007 *Langmuir.* **23** 1057
- [24] Eidelloth W, Sandstorm R L 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 1632
- [25] Lu Z C, Zhou M 2011 *Journal of Colloid and Interface Science* **361** 429
- [26] Stavroulakis P I, Christou N, Bagnall D 2009 *Mater. Sci. Eng. B* **165** 186
- [27] Lindroos V, Tilli M, Lehto A, Motooka T 2010 *Handbook of silicon based MEMS materials and technologies* (Burlington: William Andrew) pp375-407
- [28] Yun M 2000 *Journal-Korean Physical Society.* **37** 605
- [29] Shikida M, Sato K, Tokoro K, Uchikawa D 2000 *Sens. Actuator A* **80** 179
- [30] Seidel H, Csepregi L, Heuberger A, Baumgartel H 1990 *J. Electrochem. Soc.* **137** 3612
- [31] Hollinger G, Himpel F J 1984 *Appl. Phys. Lett.* **44** 93
- [32] Sundaravel B, Sekar K, Kuri G, Satyam P V, Dev B N, Bera Santanu, Narasimhan S V, Chakraborty P, Caccavale F 1999 *Appl. Surf. Sci.* **137** 103
- [33] Lu Z H, Sham T K, Norton P R 1993 *Solid State Commun.* **85** 957
- [34] Hiraki A, Nicolet M A, Mayer J W 1971 *Appl. Phys. Lett.* **18** 178
- [35] Cros A, Derrien J, Salvan F 1981 *Surf. Sci.* **110** 471
- [36] Robinson J T, Ratto F, Moutanabbir O, Heun S, Locatelli A, Mentès T O, Aballe L, Dubon O D 2007 *Nano Lett.* **7** 2655

- [37] Tu K N, Mayer J W, Feldman L C (translated by Huang X F, Du J F, Chen K J) 1997 *Electronic Thin Film Sciences* (Beijing: Science Press) pp113—114 (in Chinese) [杜经宁, 迈耶 J W, 费尔德曼 L C 著 (黄信凡, 杜家方, 陈坤基译) 1997 电子薄膜科学 (北京: 科学出版社) 第 113 第—114 页]
- [38] Zhang Y J, Wang X H, Wang Y X, Liu H L, Yang J H 2008 *Journal of Alloys and Compounds* **452** 473
- [39] Schulli T U, Vastola G, Richard M I, Malachias A, Renaud G, Uhlik F, Montalenti F, Chen G, Miglio L, Schaffler F, Bauer G 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 025502
- [40] Katsaros G, Tersoff J, Stoffel M, Rastelli A, Acosta-Diaz P, Kar G S, Costantini G, Schmidt O G, Kern K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 096103
- [41] Gruetzmacher D, Fromherz T, Dais C, Stangl J, Mueller E, Ekinci Y, Solak H H, Sigg H, Lechner T R, Wintersberger E, Bimer S, Holy V, Bauer G 2007 *Nano Lett.* **7** 3150
- [42] Zhong Z Y, Chen P X, Jiang Z M, Bauer G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 043106

## Fabrication and application of ordered Si nanopore array induced by Au\*

Wang Hai-Peng Ke Shao-Ying Yang Jie Wang Chong<sup>†</sup> Yang Yu<sup>‡</sup>

(Institute of Optoelectronic Information Materials, Yunnan University, Kunming 650091, China)

( Received 21 November 2013; revised manuscript received 20 January 2014 )

### Abstract

Size-controlled Si nanopore array with a pore size less than 100 nm is fabricated on Si (100) substrates by using monolayer self-assembled and KOH anisotropic wet etching technique. Morphology and structure of the pores are characterized by SEM and AFM. Results show that a large area of defect-free polystyrene (PS) monolayer film can be obtained when the volume ratio of PS solution to methanol solution is 9:11. A larger volume ratio or a smaller volume ratio will induce similar bilayer structure and defects (point and line) in the PS film, respectively. The lateral size and depth of the nanopore will increase with the etching time, and its morphology will change from circular to inverted pyramid type gradually. But the orderly arranged structure will be destroyed as the etching time is over 10 min. On the other hand, ordered Ge/Si nanoislands and nanorings will be grown on nanopore-patterned Si (100) substrates (inverted pyramid and circular nanopores, respectively) by ion beam sputtering. In addition, reasonable interpretations have been proposed for the formation mechanism of the ordered Ge/Si nanostructure.

**Keywords:** Au-induced, polystyrene spheres, Si nanopore, Ge/Si nano-array

**PACS:** 81.16.-c, 81.16.Rf, 81.16.Dn, 81.15.Cd

**DOI:** 10.7498/aps.63.098104

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11274266), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2012CB326401), the Key Project of Applied Basic Research Program of Yunnan Province, China (Grant No. 2013FA029), and the Science and Technology Project of Yunnan University, China (Grant No. 2013CG024).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [cwang6@163.com](mailto:cwang6@163.com)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [yuyang@ynu.edu.cn](mailto:yuyang@ynu.edu.cn)