

Si 纳米线的固-液-固可控生长及其形成机理分析^{*}

彭英才^{1)2)†} 范志东¹⁾ 白振华¹⁾ 马 蕾¹⁾

1) (河北大学电子信息工程学院, 保定 071002)

2) (中国科学院半导体研究所半导体材料科学重点实验室, 北京 100083)

(2009 年 2 月 25 日收到; 2009 年 6 月 8 日收到修改稿)

以 Au 膜作为金属催化剂, 直接从 n-(111) Si 单晶衬底上制备了直径为 30—60 nm 和长度从几微米到几十微米的高质量 Si 纳米线. 实验研究了 Au 膜层厚、退火温度、N₂ 气流量和生长时间对 Si 纳米线形成的影响. 结果表明, 通过合理选择和优化组合上述各种工艺条件, 可以实现直径、长度、形状和取向可控的纳米线生长. 基于固-液-固生长机理, 定性阐述了 Si 纳米线的形成过程.

关键词: Si 纳米线, Au-Si 液滴合金, 固-液-固生长, 结构表征

PACC: 6140M, 6860, 6865, 8130

1. 引 言

近年来, Si 纳米线及其阵列的制备方法、结构表征、光电性质及其新型器件应用的研究, 已成为 Si 基纳米材料科学与技术领域中一个新的热点课题. 人们之所以对 Si 纳米线的研究广泛关注, 是由于这种准一维纳米结构具有许多显著不同于其他低维半导体材料的电学、光学、磁学以及力学等新颖物理性质, 从而使其在场发射器件、单电子存储器件、高效率激光器、纳米传感器以及高转换效率太阳能电池等光电子器件中具有重要的实际应用^[1]. 迄今, 人们已采用化学气相沉积 (CVD)、激光烧蚀沉积 (LAD)、热蒸发和电子束蒸发 (EBE) 等物理和化学合成方法制备了具有不同直径、长度和形状各异的高质量 Si 纳米线, 并利用各种表征技术对其结构特征进行了检测分析^[2–5].

但是 Si 纳米线是如何形成的, 及怎样才能实现直径、长度、形状和取向可控的 Si 纳米线生长, 这些问题不仅涉及采用什么制备方法, 同时也涉及基于何种生长机理, 影响它在新型器件中的实际应用. 因而, 研究 Si 纳米线的生长机理就显得十分重要. 目前, 已提出了气-液-固生长、气-固-固生长、固-液-固生长以及氧化物辅助生长等几种模型^[6–9]. 在上述

的四种生长机理中, 气-液-固生长在 Si 纳米线的合成中占据着主导地位. 然而, 固-液-固生长因具有制备方法简单、纳米线产量大, 并可以实现高质量 Si 纳米线生长等优点, 同样也显示出它在 Si 纳米线制备中的潜在应用.

2001 年, Yu 等^[10]在重掺杂的 n-Si(111) 单晶衬底上制备了非晶 Si 纳米线, 并基于固-液-固机理对 Si 纳米线的生长过程进行了合理解释. 2005 年, Wong 等^[11]在 p-Si(100) 单晶衬底上也利用固-液-固生长机理实现了对 Si 纳米线的可控生长, 其长度可达数百微米. 与此同时, Huang 等^[12]以金属 Ni 为催化剂, 并基于固-液-固生长机理直接从 n-Si(100) 单晶衬底上制备了平均直径为 ~20 nm 和长度为 ~10 μm 的高质量 Si 纳米线, 并研究了其场发射特性. 其后, Chang 等^[13]采用 Fe 作为金属催化剂, 获得了单晶 Si 纳米线的超快速生长. 他们认为, 固-液-固生长机理在 Si 纳米线的合成中占据着主导地位. 最近, Bahloul 等^[14]则从原子的表面热力学过程角度出发, 详细研究了固-液-固生长的微观机理, 这对于人们进一步深化对 Si 纳米线生长过程的认识大有裨益.

本工作以 Au 膜为催化剂, 并基于固-液-固生长机理, 直接从 n-Si(111) 单晶衬底上制备出了高质量的 Si 纳米线. 实验研究了 Au 膜厚度、退火温度、N₂

^{*} 河北省自然科学基金 (批准号: E2008000626) 和中国科学院半导体研究所半导体材料科学重点实验室基金 (批准号: KLSMS05-03) 资助的课题.

[†] E-mail: ycpeng2002@163.com

气流量和生长时间等工艺参数对 Si 纳米线生长的影响,并对其生长机理进行了定性分析.

2. 实验方法

实验采用电阻率为 $1.1\text{--}1.5\ \Omega\cdot\text{cm}$ 的 n-Si (111) 单晶片作为衬底. 首先采用 2% 的 HF 溶液 ($\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:50$) 对 Si 片清洗 3 min, 以去除表面的自然氧化层, 然后利用常规的清洗方法对 Si 片表面进行严格化学处理. 接着, 利用 DM-300B 型真空镀膜机, 在真空度为 $3.0\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 和衬底温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下蒸发高纯 Au 丝, 以在 Si 表面上沉积一层厚度为 $5\text{--}20\text{ nm}$ 的 Au 膜, 使其作为 Si 纳米线生长的金属催化剂. 其后, 将蒸发有 Au 膜的 Si 片置入高温退火装置中, 在温度为 $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$, 高纯 N_2 气流量为 $0.4\text{--}1.5\text{ L/min}$ 和生长时间为 $10\text{--}60\text{ min}$ 的工艺条件下对其进行热退火处理, 以形成具有一定直径和长度的 Si 纳米线. 利用 X 射线能量损失谱 (EDS) 和扫描电子显微镜 (S-4800 SEM) 对合成 Si 纳米线的化学组分与表面形貌进行了分析表征.

3. 结果与讨论

3.1. 工艺条件对 Si 纳米线生长的影响

3.1.1. Au 膜厚度

Au 膜层在 Si 纳米线的生长中起着一种金属催化剂的作用, 它是形成 Si 纳米线的一个必要前提条件. 不同的 Au 膜厚度, 在给定退火温度下所形成的 Au-Si 液滴合金的直径和密度亦不相同, 而这又直接决定了生长 Si 纳米线的直径、密度与分布的均匀

性. 图 1(a), (b) 和 (c) 是当退火温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 流量为 1.5 L/min , 生长时间为 60 min 和 Au 膜厚度分别为 $5, 10$ 和 15 nm 时所形成 Si 纳米线的 SEM 像. 可以看出, 当 Au 膜厚度为 5 nm 时, Si 片表面仅有少量的 Si 纳米线出现, 而且直径不均匀, 长度亦较短. 在 Si 片表面上仍有大量的 Au-Si 液合金存在, 并未形成 Si 纳米线; 当 Au 膜厚度增加到 10 nm 时, 有规律分布且直径均匀的呈弯曲形 Si 纳米线开始形成, 此时已基本看不到 Si 片表面的 Au-Si 液滴合金, 表明绝大部分的合金岛已经起到了 Si 纳米线生长的催化作用, 其纳米线直径约为 30 nm , 长度约为几微米; 而当 Au 膜厚度为 15 nm 时, 由 Si 片表面 Au-Si 液滴合金直径和密度的增加, 因而生长出了密度更高和长度更长的 Si 纳米线.

3.1.2. 退火温度

退火温度对 Si 纳米线的形成具有至关重要的影响, 它是 Si 纳米线生长的直接能量来源. 图 2(a), (b) 和 (c) 是当 Au 膜厚度为 10 nm , N_2 气流量为 1.5 L/min , 生长时间为 60 min 和退火温度分别为 $900, 1000$ 和 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时所形成 Si 纳米线的 SEM 像. 由图 2 可知, 当退火温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在 Si 片表面没有观测到任何 Si 纳米线的生长, 而只是形成了具有一定直径大小和密度分布的 Au-Si 合金岛. 这是由于在此温度下, 没有足够数量的 Si 原子从衬底扩散到 Au-Si 液滴合金中去, 以致于使该合金处于过饱和状态; 当退火温度升高到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Si 片表面有大量的 Si 纳米线形成, 但密度尚不够高; 而当退火温度达到 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 在 Si 片表面观测到了大量密集分布的 Si 纳米线, 而且长度和密度也进一步增加, 这说明此时 Si 表面的所有 Au-Si 液滴都对 Si 纳米线的合成产生了贡献.

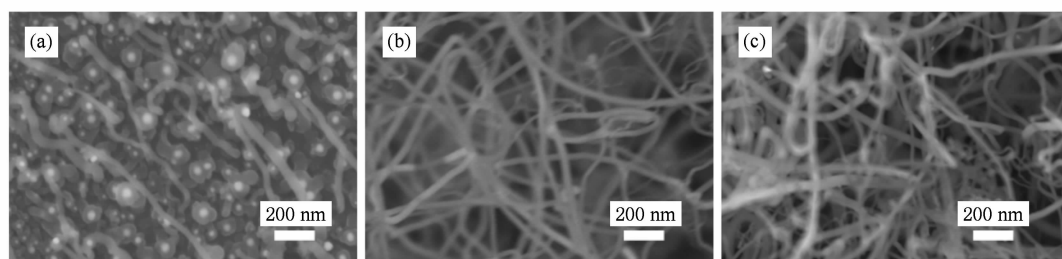


图1 在不同 Au 膜厚度下催化生长 Si 纳米线的 SEM 像 (a) Au 膜厚度为 5 nm , (b) Au 膜厚度为 10 nm , (c) Au 膜厚度为 15 nm

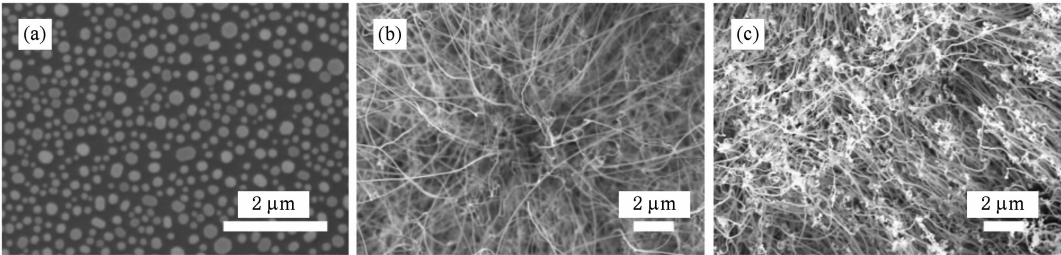


图2 在不同退火温度下生长 Si 纳米线的 SEM 像 (a)退火温度为 900 ℃, (b)退火温度为 1000 ℃, (c)退火温度为 1100 ℃

3. 1. 3. N₂ 气流量

在通常的膜层表面改性退火工艺中, N₂ 气一般只是起到一个保护气体的作用. 与此不同, 在 Si 纳米线的生长中, 它不仅起到了能使 Si 纳米线高质量生长的作用, 同时还扮演着一个能使 Si 原子从 Au-Si 液滴中分离析出的气流冷却和使 Si 原子在 Si 片表面发生定向迁移的重要角色. 图 3 (a), (b) 和 (c) 是当退火温度为 1100 ℃, Au 膜厚度为 10 nm, 生长时间为 60 min 和 N₂ 气流量分别为 0.4, 1.0 和 1.5 L/min 时所形成 Si 纳米线的 SEM 像. 实验发现, 当 N₂ 气流量仅有 0.4 L/min 时, 由于高纯 N₂ 气不能

及时将 Si-Au 液滴合金表面的热量带走, 所以 Si 原子也不能及时从处于过饱和状态的合金中分离析出, 而形成有序分布的 Si 纳米线. 此时, 只在 Si 片表面观测到了一些无序分布的 Au-Si 合金岛; 当 N₂ 气流量增加到 1.0 L/min 时, 可以清楚观测到沿着 N₂ 气流动方向形成的直径为 ~30 nm 的 Si 纳米线; 而当 N₂ 气流量继续增加到 1.5 L/min 时, Si 纳米线的密度和长度将随之进一步增加, 同时发生定向生长的趋势更加明显. 这意味着, 通过改变 N₂ 气流量的大小, 在一定程度上可以控制 Si 纳米线的生长方向.

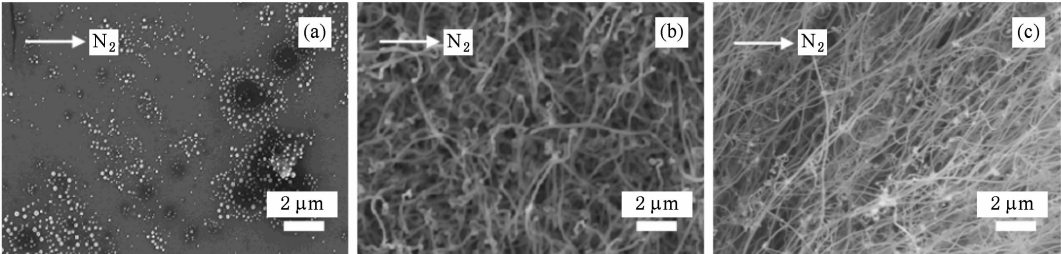


图3 在不同 N₂ 气流量下生长 Si 纳米线的 SEM 像 (a) N₂ 气流量为 0.4 L/min, (b) N₂ 气流量为 1.0 L/min, (c) N₂ 气流量为 1.5 L/min

3. 1. 4. 生长时间

金属催化固-液-固生长 Si 纳米线的长度主要由生长时间决定. 图 4 (a), (b) 和 (c) 是在 Au 膜厚度

为 10 nm, 退火温度为 1100 ℃, N₂ 气流量为 1.5 L/min 和生长时间分别为 5, 20 和 60 min 的条件下所形成 Si 纳米线的 SEM 像. 不难看到, 当生长仅有 5

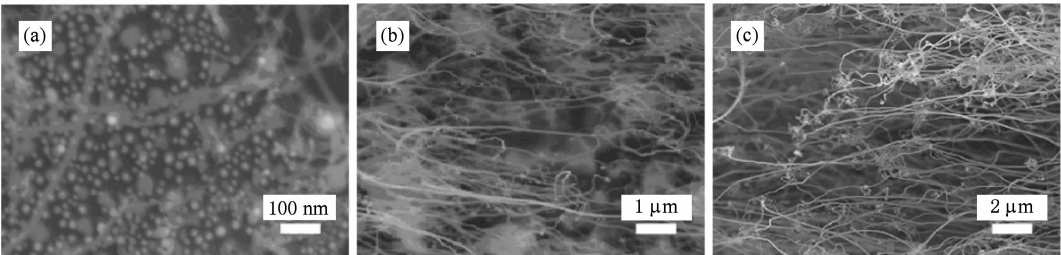


图4 在不同生长时间下生长 Si 纳米线的 SEM 像 (a)生长时间为 5 min, (b)生长时间为 20 min, (c)生长时间为 60 min

min 时, Si 片表面只有极少量的 Si 纳米线出现, 而大部分的 Au-Si 液滴合金并未参与 Si 纳米线的生长; 当生长时间增加到 10 min 时, 在 Si 片表面上观测到了有一定数量的 Si 纳米线的形成, 但纳米线的长度不一, 而且分布也不够均匀; 而当生长时间为 60 min 时, 分布有序的 Si 纳米线长度可达几十微米, 甚至更长.

3.2. Si 纳米线的固-液-固生长机理分析

3.2.1. Si 纳米线的形成过程

依据上述实验结果, 我们可以对 Si 纳米线的金属催化固-液-固生长机理进行定性分析. 图 5(a) — (d) 示意给出了 Si 纳米线的固-液-固生长步骤: 首先, 在衬底加热温度达到 Au-Si 共晶温度 (363 °C)

后, 在 Si 片表面上形成具有一定直径和密度分布的 Au-Si 液滴合金, 见图 5(a); 在给定的退火温度下, 单晶 Si 衬底靠近表面中的 Si 原子将挣脱周围原子价键的束缚, 并通过固-液界面以扩散运动方式进入处于 Si 表面的 Au-Si 液滴合金中去. 在 Au-Si 液滴合金中的 Si 原子尚未达到饱和状态之前, 它会不断吸收来自于 Si 衬底中的 Si 原子, 直到使其处于饱和状态为止, 见图 5(b); 当 Au-Si 液滴合金中的 Si 原子处于过饱和状态时, 它们将冲破该合金表面的张力作用并从中分离析出, 见图 5(c); 随着生长时间的不断增加, 大量 Si 原子将源源不断地从合金中析出, 并最终在衬底表面上形成具有一定形状、直径和长度的 Si 纳米线, 见图 5(d).

但是, Si 纳米线的实际生长过程却并非如此简

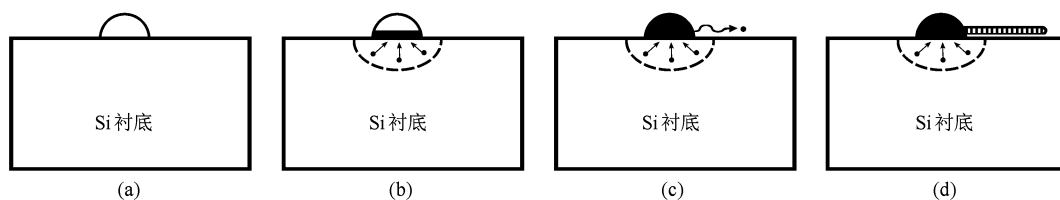


图 5 Si 纳米线的固-液-固生长模型示意图 (a) Au-Si 液滴合金的形成, (b) Si 原子从衬底向液滴合金的扩散, (c) Si 原子从过饱和的液滴合金中分离析出, (d) Si 纳米线的定向生长

单, 它是一个十分复杂的非平衡表面热力学过程. 在 Si 纳米线形成的整个过程中存在着诸多干扰因素, 如表面热涨落、表面不平整性、液滴合金分布的欠均匀性以及固-液之间的相对运动等, 这将使得从合金液滴中分离析出的 Si 原子迁移路径具有许多不确定性, 因而生长出了形状各异的 Si 纳米线, 如光滑型、扭折型、链状型、缠绕型或者分叉型等^[15]. 由此我们认为, Si 纳米线的生长是在 Au-Si 液滴合金的表面张力、Si 原子之间的价键结合力, N_2 气流量的驱动力和表面迁移运动等多种因素的综合作用下形成的. 为了获得人们所预期 Si 纳米线的可控生长, 还需要在理论和实验上做更多的探讨性研究.

3.2.2. Si 纳米线的可控生长

Si 纳米线的生长机理与制备方法紧密相关, 而制备方法又直接依赖于工艺条件的控制. 原则上讲, 只要合理选择和优化组合各种工艺参数, 便可以获得可控纳米线及其阵列的预期生长. 对于本研究的固-液-固生长机理来说, 所需要控制的主要工艺条件有四个, 即 Au 膜厚度、退火温度、 N_2 气流量和生长时间. 作者认为, Au 膜厚度将直接决定 Si 纳

米线的直径与分布. 因为在一定退火温度下, 不同的 Au 膜厚度将使 Au-Si 液滴合金具有不同的直径、密度和表面张力. 换言之, 正是不同 Au-Si 液滴的直径与表面张力的大小决定了最终形成的 Si 纳米线的直径; 如上所述, 退火温度是 Si 纳米线生长的主要能量来源, 它直接决定着 Si 原子从衬底向 Au-Si 液滴合金中的扩散速率, 而这又取决于 Si 的扩散系数 (或扩散激活能). 另一方面, 温度的高低制约着 Si 原子从 Au-Si 液滴合金中分离析出和在 Si 片表面进行迁移能力的大小; 而 N_2 气流量的大小对 Si 纳米线形成的影响则主要表现为: 高纯 N_2 气的流动将使 Si 纳米线的生长不会受到外来环境气氛的干扰, 另一方面也起着一个气流冷却作用以使 Si 原子及时从 Au-Si 合金岛中分离析出, 同时还起着一个使 Si 原子在 Si 片表面发生定向迁移的驱动力作用, 这对有序分布 Si 纳米线的形成十分有利; 显而易见, 生长时间则主要决定了 Si 纳米线的长度. 无疑, 随着生长时间的延长, 其纳米线长度自然会不断增加, 这是获得超长 Si 纳米线生长的主要考虑依据. 大量实验结果证实, Si 纳米线的长度可以因时

间长短,其长度可以从几微米到几十微米,几百微米,甚至可达毫米量级.

3.2.3. 固-液-固生长与气-液-固生长的区别

目前,无论是固-液-固生长,还是气-液-固生长都已成功地用于 Si 纳米线的合成,二者的相同点都是利用金属 (Au, Ni, Fe 或 Al) 作为催化剂生长 Si 纳米线.但是,二者也有诸多不同之处.1) 生长 Si 纳米线的 Si 原子来源不同.固-液-固生长是直接从单晶 Si 衬底发生的,所需的 Si 原子来源于 Si 衬底材料,而气-液-固生长的 Si 原子则是来自于固体 Si 靶的热蒸发或含有 Si 原子的源气体 (SiH_4 , Si_2H_6 或 SiCl_4) 的气相热分解.2) 生长 Si 纳米线的所需温度不同.固-液-固生长一般采用 1000—1100 ℃ 的较高温度,而气-液-固生长的温度仅在 500—600 ℃ 之间.这是因为在固-液-固生长中,要使 Si 原子从衬底发生扩散,就必须具有足够大的扩散激活能,同时这一温度还和 Si 与金属形成共晶合金的温度直接相关.3) 生长 Si 纳米线的顶端形状不同.一般而言,采用气-液-固生长的 Si 纳米线,在其顶端将残留一定程度的 Au-Si 合金^[16],而采用固-液-固生长的 Si 纳米线,其顶端一般观测不到 Au-Si 合金的存在^[10].我们的 EDS 测量结果也证实,Si 纳米线的主要成分是由 Si 原子组成,同时含有少量的氧原子和微量的 Au 原子,其顶部末端未发现 Au 原子的存在,如图 6 所示.

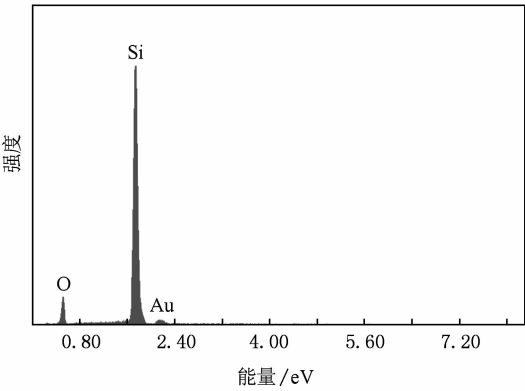


图 6 表征 Si 纳米线成分的 EDS 谱

4. 结 论

以 Au 膜为金属催化剂,基于固-液-固生长机理,直接从单晶 Si 衬底制备了具有一定直径和长度的 Si 纳米线.实验结果表明,合理选择与优化 Au 膜层厚、退火温度、 N_2 气流量和生长时间诸工艺条件,可以实现 Si 纳米线的预期可控生长.对固-液-固生长机理的定性分析与讨论指出,Si 原子由衬底表面从 Au-Si 液滴合金的扩散,再从处于过饱和状态合金岛中的析出,其后在各种综合因素作用下形成高质量的和取向有序的 Si 纳米线,这对于各类新型纳米线光电子器件的设计与制作具有潜在的应用价值.

[1] Peng Y C, Zhao X W, Fan Z D, Bai Z H 2008 *Chin. J. Vac. Sci. Technol.* **28** 429 (in Chinese) [彭英才、Zhao X W、范志东、白振华 2008 真空科学与技术学报 **28** 429]

[2] Lew K K, Redwing J M 2003 *J. Cryst. Growth* **254** 14

[3] Sivakov V, Heroth F, Falk F, Andrä G, Christiansen S 2007 *J. Cryst. Growth* **300** 288

[4] Fukuda N, Oshima T, Tsurui T, Ito S, Murakami K 2005 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6** 628

[5] Yan X Q, Liu Z Q, Tang D S, Ci L J, Liu D F, Zhou Z P, Liang Y X, Yuan H J, Zhou W Y, Wang G 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 454 (in Chinese) [闫小琴、刘祖琴、唐东升、慈立杰、刘东方、周振平、梁迎新、袁华军、周维亚、王 刚 2003 物理学报 **52** 454]

[6] Kikkwa J, Ohno Y, Takeda S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **123** 109

[7] Xing Y J, Yu D P, Xi Z H, Xue Z Q, 2002 *Chin. Phys.* **11** 1047

[8] Hsu J F, Huang B R 2006 *Thin Solid Films* **514** 20

[9] Hu Q L, Li G Q, Suzuki H, Araki H, Ishikawa N 2002 *J. Cryst. Growth* **246** 64

[10] Yu D P, Xing Y J, Hang Q L, Yan H F, Xu J, Xi Z H, Feng S Q 2001 *Physica E* **9** 305

[11] Wong Y Y, Yahaya M, Salleh M M, Majlis B Y 2005 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6** 330

[12] Huang B R, Hsu J F, Huang C S 2005 *Diamond & Related Materials* **14** 2105

[13] Chang J B, Liu J Z, Yan P X, Bai L E, Yan Z J, Yuan X M, Yang Q 2006 *Mater. Lett.* **60** 2125

[14] Bahloul D H, Perrot P 2007 *C. R. Chimie* **10** 658

[15] Feng S Q, Yu D P, Zhang H Z, Bai Z G, Hang Q L, Zou Y H, Wang J J 1999 *Sci. Chin. Ser. A* **29** 291 (in Chinese) [冯孙齐、俞大鹏、张洪洲、白志刚、杭青岭、邹英华、王晶晶 1999 中国科学, A 辑 **29** 921]

[16] Wang Y W, Schmidt V, Senz S, Gösele U 2006 *Nature Nanotechnology* **1** 186

Controlled growth of silicon nanowires by solid-liquid-solid method and their formation mechanism^{*}

Peng Ying-Cai^{1)2)†} Fan Zhi-Dong¹⁾ Bai Zhen-Hua¹⁾ Ma Lei¹⁾

1) (College of Electronic and Information Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China)

2) (Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(Received 25 February 2009; revised manuscript received 8 June 2009)

Abstract

High quality silicon nanowires (SiNWs) were grown directly from n-(111) silicon single crystal substrate by using Au film as a metallic catalyst. The diameter and length of the formed nanowires are 30—60 nm and from several micrometers to several tens of micrometers, respectively. The effects of Au film thickness, annealing temperature, growth time and N₂ gas flow rate on the formation of the nanowires were experimentally investigated. The results confirmed that the silicon nanowires with controlled diameter, length, shape and orientation can be obtained via reasonably choosing and optimizing various technical conditions. The formation process of the silicon nanowires is analyzed qualitatively based on solid-liquid-solid growth mechanism.

Keywords: silicon nanowires, Au-Si liquid droplet alloys, solid-liquid-solid growth, structural characteristics

PACC: 6140M, 6860, 6865, 8130

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. E2008000626) and the Foundation of Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences (Grant No. KLSMS05-03).

[†] E-mail: ycpeng2002@163.com