

应变加载下Si纳米线电输运性能的原位 电子显微学研究*

王疆靖 邵瑞文 邓青松 郑坤†

(北京工业大学固体微结构与性能研究所, 北京 100124)

(2013年12月25日收到; 2014年2月23日收到修改稿)

半导体纳米材料超大的弹性极限使其物理性能具有很宽的调谐范围, 被认为是应变工程理想的研究材料, 引起了人们广泛的关注. 本研究中, 利用聚焦离子束技术从p型Si的单晶薄膜上切割出(100)取向的单根纳米线, 在透射电子显微镜中利用纳米操控系统对其加载弯曲形变, 同时实时监测其电流-电压曲线的变化, 研究弯曲应变对其电学性能的影响. 结果表明, 随着应变的增大, 纳米线输运性能明显增强, 当应变接近2%时, 输运性能随应变的提升接近饱和; 当应变达到3%以后, 输运性能有时会略微下降, 这可能由塑形事件导致的. 本实验结果可能会对Si应变工程起到重要的参考意义.

关键词: Si纳米线, 应变, 塑性形变, 电输运性能**PACS:** 73.61.Cw, 77.55.df**DOI:** 10.7498/aps.63.117303

1 引言

应力/应变的加载会引起材料原子间距的变化, 从而影响材料的电子态, 导致能带结构发生变化, 最终体现在物理性能的改变, 如压电效应、压阻效应、压磁效应、压光效应等. 压阻效应是指应变引起材料阻抗变化的效应, 对于任何材料来说, 这个效应都是存在的, 然而对于金属, 这个效应仅限于材料形状变化引起的阻抗的变化, 因此它非常有限; 而对于半导体材料, Smith等发现这个效应非常明显, 这是由于应变不仅仅引起形状变化, 更重要的是引起半导体材料能带结构的变化. 基于这样的发现, 半导体(尤其是硅)的压阻效应有广泛的应用, 除了如各类压阻传感器、惠斯登桥、X-Ducers、piezo-FETS, 以及双极性晶体管等元件, 另外一个重要的应用是在CMOS中引入应变, 可以有效提高其载流子迁移率, 大幅提高器件的性能. 因此, 对于半导体来说, 应变工程非常重要, 国

内外许多学者对此也进行了大量的研究^[1-6].

随着材料和器件微、纳米化的发展, 人们对应变调控材料性能的研究越来越关注. 这是由于对于半导体材料来说, 它们的本征脆性令可加载的应力非常有限, 通常小于0.1%, 因此对能带结构的改变非常有限. 然而, 纳米材料由于本身缺陷的减少, 它们可承载的应变大幅提高, 几乎可达到其理论极限, 甚至能够发生弹塑转变及相变^[7-9]. 大幅提高的可加载应力, 必然带来性能的巨大差异, 人们非常期待纳米材料在应变加载下的奇异表现. 由于纳米材料非常小的尺度, 施加应力、探测可靠的物理信号都需要克服非常多的困难, 这需要借助专门的实验仪器及发展相应的测试方法及装置, 是一个非常具有挑战性的工作. 即便如此, 近十年来, 越来越多的科学家进行了此方面的研究, 并获得了非常令人振奋的实验结果^[10-17]. 如Bai等发现了BN纳米管在应变下能够发生绝缘体到半导体的转变^[11], Wang等利用ZnO纳米线的压电效应, 发明了纳米发电机^[12], GaAs纳米线大的能带调控^[16]

* 国家自然科学基金(批准号: 11004004, 11374029, 11234011)、全国优秀博士学位论文作者专项资金(批准号: 201214)和北京市科技新星项目(批准号: Z121103002512017)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: kunzheng@bjut.edu.cn

等等. Si 是各类器件中的最重要的半导体材料, 人们最关注的焦点还是它的电学性能. 对纳米尺度 Si 来说, 人们依然主要关注应变对它电输运性能的影响, 无论是通过理论计算^[18–28]还是实验^[29–35]都试图搞清楚应变如何影响其输运性能. 研究表明, 晶体取向、尺寸、掺杂类型和应变是影响晶体硅的能带结构、载流子有效质量以及电学性能的主要因素^[19,23,26,27], 而 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 晶向则是研究应变下 Si 纳米线电输运性能三个最重要的晶向. 目前, 就实验方面而言, 可能是由于样品制备的原因^[36], Si 纳米线应变下电输运性能的研究主要集中在 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 这两个晶向^[26–35], 我们最近开展了针对 $\langle 100 \rangle$ 晶向纳米尺度 Si 应变加载下电输运性能的研究, 获取了 p 型掺杂 Si 纳米尺度下单轴拉应变和压应变加载下的输运特性^[37]. 而本工作主要开展 p 型 $\langle 100 \rangle$ 晶向的 Si 纳米线弯曲应变下电输运特性的研究.

2 实验方法

2.1 样品制备

将切割合适大小的 p 型绝缘衬底上的硅 (silicon-on-insulator, 顶层 Si 厚度为 300 nm, 氧化层厚度为 1500 nm, 衬底为 $\langle 001 \rangle$ Si) 浸泡于浓度为 10% 的氢氟酸溶液 24 h, 由于中间氧化层被腐蚀掉, 顶层 Si 薄膜会漂浮在溶液中, 然后将 Si 薄膜转移到去离子水再浸泡 24 h. 再利用扁平的金丝从水中将 Si 薄膜捞出 (注意: 将 Si 薄膜悬出金丝头部), 待水完全晾干后, 利用 AB 胶将 Si 薄膜与金丝固定. 然后将此金丝与 Si 薄膜放入双束电子显微镜中, 利用聚焦离子束在金丝上悬出的薄膜切割出单体纳米线, 如图 1(a) 所示.

2.2 样品操控与电学性能测试

本研究中的所有材料结构表征及电学性能测试均在 JEOL-2010F 和 JEOL-2010 透射电子显微镜中完成. 单体纳米材料的应力加载以及电学性能测试是通过 Nanofactory 公司生产的电学测试样品杆^[11,38]实现, 之前我们利用该系统成功的研究了单轴应变加载下 SiC^[17], Si^[37], ZnO^[39] 纳米线的电输运特性. 该样品杆通过压电陶瓷驱动实现探针在三维方向的运动, 通过控制探针的运动, 实现对被探测样品的应力加载以及通过电学测试系统

获得样品的电流-电压曲线. 图 1 给出了该系统的原理示意图. 图 1(a) 左半部分给出了样品杆操控部分, 探针 (本实验中是钨针尖) 与压电陶瓷连接. 图 1(a) 的右半部分给出了测试样品的示意图, 样品连同金丝固定于样品杆上. 当探针接触到样品上时, 就形成了一个闭合电路系统, 可以获得样品的电流-电压曲线. 电压最大加载范围为 -10 V 到 10 V. 利用压电驱动系统驱动探针对样品施加应力, 可以探测应变加载下的电学输运性能. 本实验中, 我们测试了侧应力加载下, Si 纳米线弯曲变形时的电学性能. 图 1(b) 给出了一个示意图, 显示了通过压电陶瓷驱动探针实施对 Si 纳米线的弯曲变形.

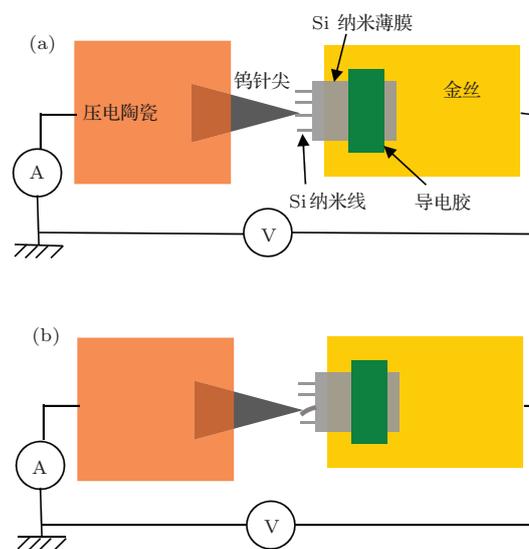


图 1 本实验的装置示意图 (显示通过连接于压电陶瓷的钨针尖接触固定于 Au 丝的 Si 样品, 形成一个电学闭合系统, 通过加载电压, 可以获得相应的电流电压曲线) (a) 和 (b) 显示了针尖对纳米线的不同应力加载过程

3 结果与讨论

3.1 样品形貌与结构表征

利用扫描电子显微镜和透射电子显微镜, 我们对制备的样品进行了整体的形貌和结构表征. 图 2(a) 给出了利用聚焦离子束技术从 Si 薄膜上切割出来的单体 Si 纳米线的扫描电镜图片; 利用这种技术我们可以切割不同长度、不同直径、不同取向的 Si 纳米线. 图 2(b) 是图 2(a) 黄框区域纳米线的放大图像, 显示出它具有均匀、光滑的表面. 图 2(c) 是单根纳米线的透射电子显微镜图片, 图 2(d) 图为其对应的选区电子衍射 (SAED) 图, 结合 (c) 和 (d), 我们可以确定出该 Si 纳米线的长轴方向为 $\langle 100 \rangle$ 取向, 且所有切面都是 $\{100\}$ 平面. 本研究中

所用 Si 纳米线均为 (100) 方向.

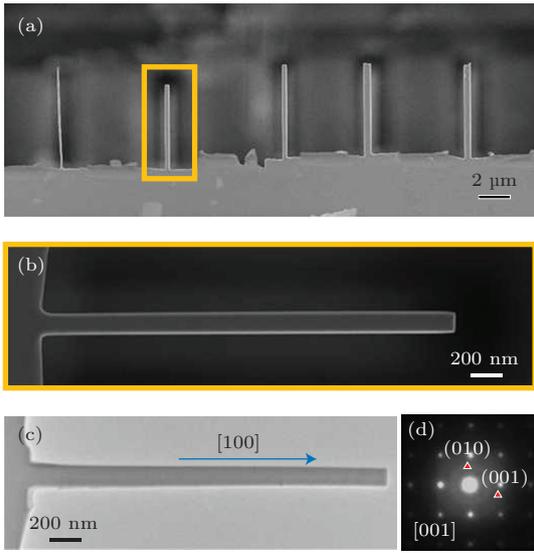


图 2 (a) 聚焦离子束切割出的 Si 纳米线的扫描电镜形貌图; (b) 单根 Si 纳米线的扫描电镜形貌图; (c) 单根 Si 纳米线的透射电镜形貌图; (d) 为 (c) 中所示单根 Si 纳米线的选区电子衍射图

3.2 Si 纳米线弯曲变形下的电输运性能

在透射电子显微镜中, 我们通过压电陶瓷驱动钨针尖接触到 Si 纳米线, 并利用钨针尖对纳米线施加侧应力, 研究在弯曲变形过程中电输运性能的变化. 图 3 给出了 12 幅图片, 显示了整个纳米线弯曲过程, 纳米线的最大弯曲应变达到 5.42%, 纳米线并没有发生断裂. 应变 ε 可通过下式计算得出^[40]:

$$\varepsilon = r/(r + R)\%, \quad (1)$$

式中 r 为实验所用 Si 纳米线的半径, R 为其弯曲的曲率半径. 通过计算, 我们可知图 3 (b)—(e) 中纳米线的弯曲应变分别为 0.18%, 0.72%, 0.85%, 1.12%, 1.78%, 2.19%, 2.77%, 3.37%, 3.94%, 4.51% 以及 5.42%.

在此纳米线弯曲的过程中, 我们还对它的电学性能进行了实时测试, 获得与之相对应的电流-电压曲线. 图 4 给出了每一个过程的电流-电压曲线,

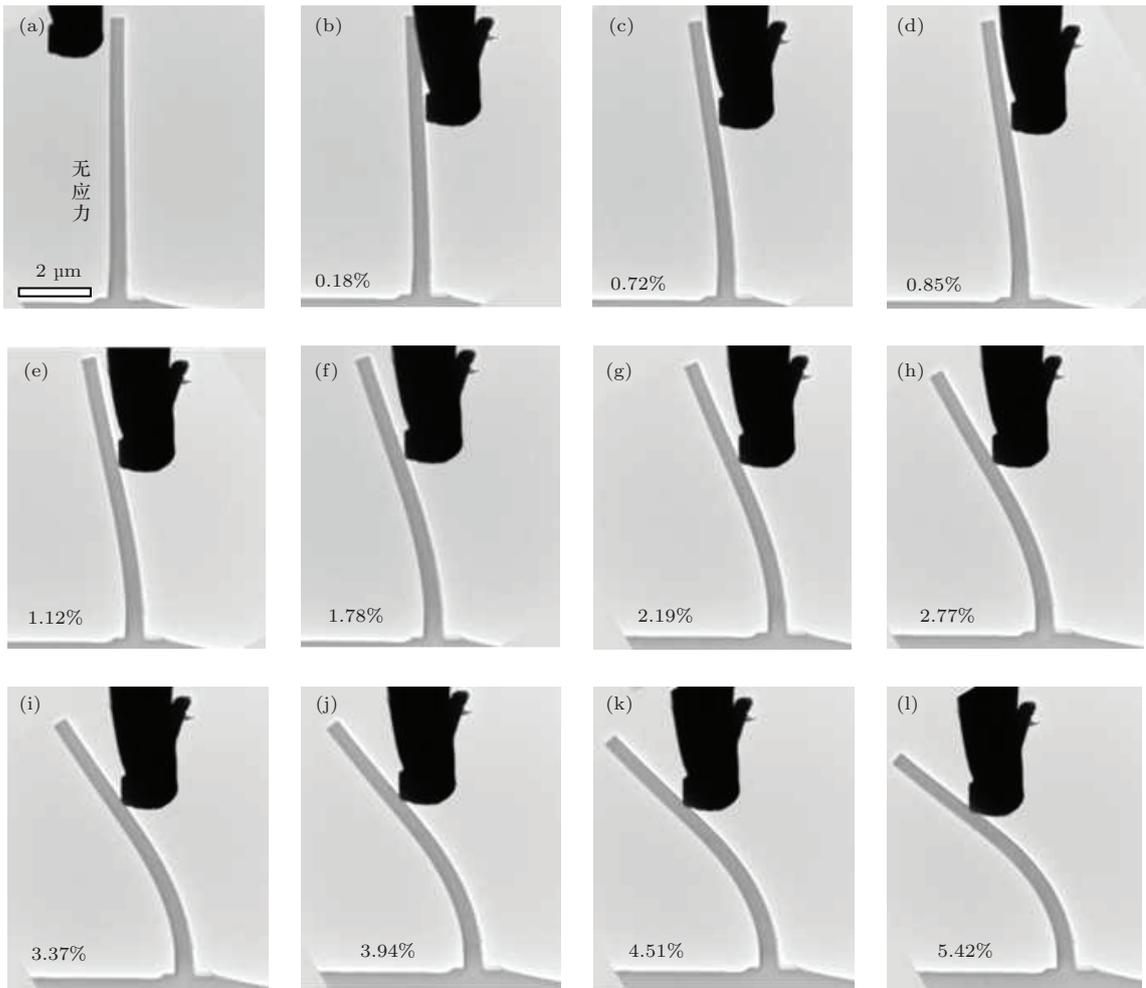


图 3 单根 Si 纳米线的弯曲应变

黑色直线显示了图 3(a) 钨针尖与纳米线未接触时电流-电压曲线, 随着应变的增大, 电流-电压曲线变得越来越陡峭, 说明纳米线在弯曲应变下电输运性能越来越好. 在此实验中, 我们的加载电压是从 -5 V 到 $+5\text{ V}$. 我们取电压为 $+5\text{ V}$ 时的不同应变加载下的电流值, 可以非常直观的看出应变可以在很大程度上提高导电能力, 如应变为 0.18% 时的电流值约为 3.4 nA , 而应变为 1.78% 时, 电流值约为 11 nA (提高 3.2 倍), 4.51% 时可达 15 nA (提高 4.4 倍), 5.42% 时可达 18 nA 左右(提高 5.6 倍).

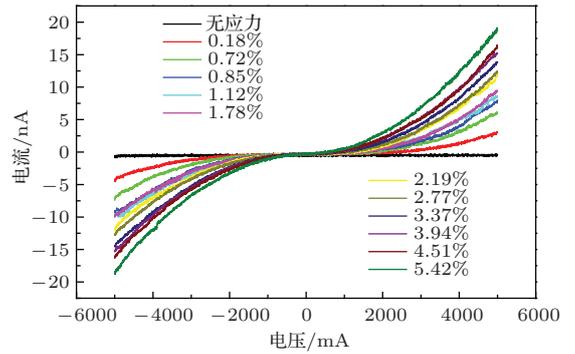


图 4 Si 纳米线应变过程中的电流电压曲线

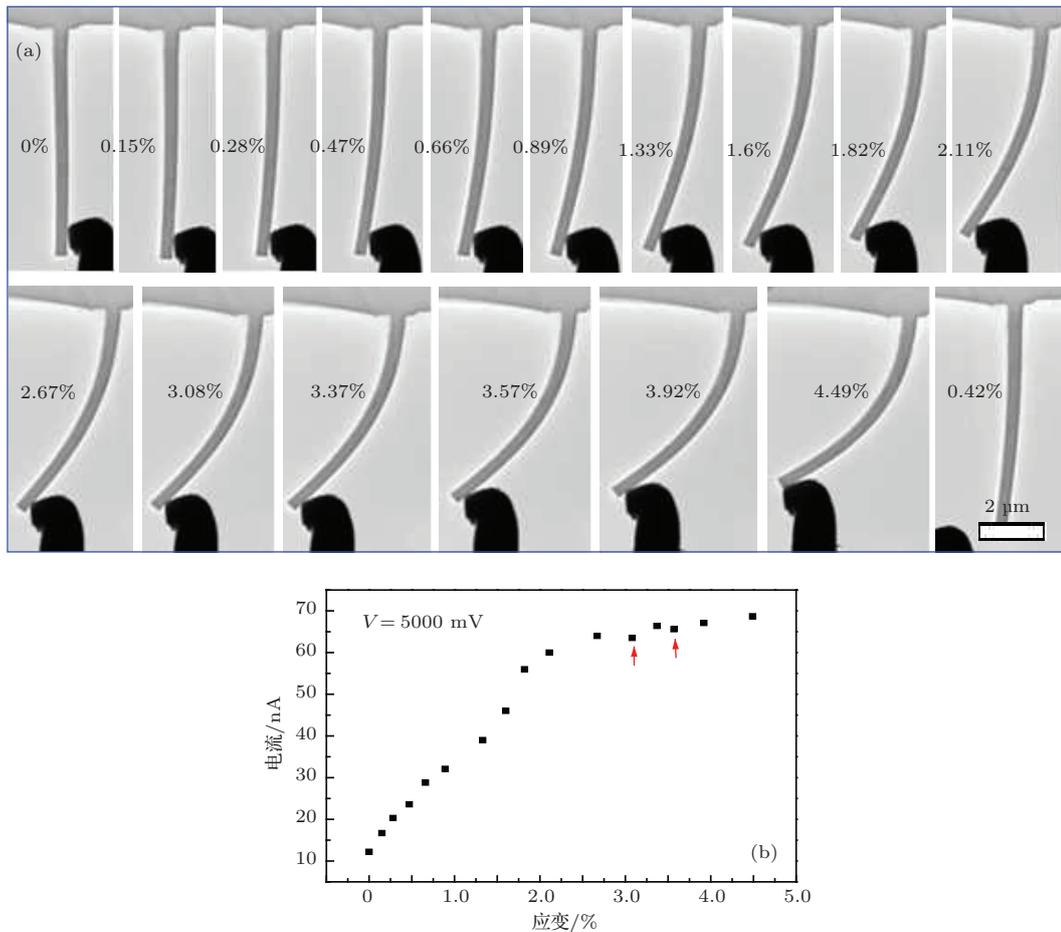


图 5 (a) 单根 Si 纳米线加载弯曲应变并发生塑性变形的过程; (b) 应变与电流值的关系图

为了更直观地将应变对导电能力的影响展现出来, 我们在另一种模式下进行了电学性能的测试. 在以下的实验中, 我们加载了一个恒定的 $+5\text{ V}$ 偏压, 然后改变纳米线的变形量, 获得不同应变下的电流值. 图 5(a) 给出了不同变形过程下的系列透射电镜照片, 图 5(b) 给出了各自相应状态下的电流值, 我们可以清晰地看出, 随着应变的增大, 电流值有个明显的提高, 特别是在应变小于 2% 时, 电流值随应变的增大提高的最快. 此纳米线应变为

0.12% 时, 电流值约为 1.6 nA , 当应变约 1.7% 时, 电流值约为 5.6 nA (提高 3.5 倍), 当应变约 4.49% 时, 电流值约为 6.9 nA (提高 4.3 倍). 本次实验结果与上一个实验符合得非常好, 说明了我们实验结果的可靠性. 另外我们在这个电流值的变化中, 我们注意到, 当应变超过 3% 时, 电流值有时会出现小幅的下降, 如图 5(b) 中两个红色箭头所指, 这与我们实验结果的整体变化趋势相反. 我们认为这可能与变形过程中位错事件有关. 在我们之前的原位原

子尺度研究中^[41-43], 我们发现纳米线在较大应变下会产生位错, 并发生运动. 这在我们本次实验中也能间接得到相关的证据. 图5(a)的最后一幅形貌图显示, 当我们的探针不再作用于纳米线上时, 纳米线依然有残余应变. 这说明在变形过程中, 的确发生了塑性事件. 不过这种少量的塑性事件不会大幅度的影响纳米线的电学性能, 这对我们应用Si纳米线为纳电子器件的安全设计评估提供一个实验依据.

3.3 接触面对Si纳米线的电输运性能的影响

上述实验中, 随着应变的加载, 钨针尖与Si纳米线的接触面积与接触势垒有可能会发生一定的变化, 从而引起接触电阻的变化. 之前研究结果中表明应变引起接触势垒的变化较小, 可以被忽略^[33,37]. 在本研究中我们着重研究了接触面积对电导率的影响, 我们设计了如下实验: 通过操控钨针尖使其与Si纳米线的接触面积发生变化, 同时原位下测试其 $I-V$ 曲线, 在这个过程中, 我们尽量不施加应力. 图6展示了实验过程中的一系列TEM低倍图以及相应的电流-电压曲线. 从图6(a)–(e)可以看到, 随着钨针尖的移动, 其与Si纳米线的接触面也在减小, 图6(e)中接触面已经变成一个点, 而相应的电流-电压曲线则显示其输运性能并没有发生太大的变化(图6(f)). 由此可见, 钨针尖与Si纳米线接触面的变化并不会影响到上文中的实验结果.

排除掉上述影响因素, 我们可以认为Si纳米线电导率的变化是由应变加载引起能带结构变化造成的. 对半导体来说, 电导率是由其载流子的迁移率和密度所决定的, 应变下Si的电输运性能发生变化的主要原因就是其载流子迁移率发生了变化^[27,28,33,34]. 应变会使能带分裂和变形, 改变其有效质量和态密度(DOS), 造成能带结构的改变及声子散射. p型半导体Si的载流子多为空穴, 其价带结构的改变会引发压电阻效应. Si的价带可分为有效质量较小的轻空穴和有效质量较大的重空穴两种, 应变会使轻空穴和重空穴之间的能级发生改变, 导致能带中的空穴重排, 影响其电输运性能. 在之前的研究中, 我们发现无论是单轴拉伸还是压缩应变都会导致p型[100]Si纳米线输运性能的增加,

主要的原因可能是由于单轴拉伸和压应变引起 v_2 (重空穴)和 v_1 (轻空穴)价带在 Γ 点退简并, 由此导致空穴载流子迁移率的提高^[37]. 弯曲应变亦是由纳米线外侧的拉伸和内侧的压缩应变构成, 因此弯曲应变下的趋势与拉和压应变下的一致.

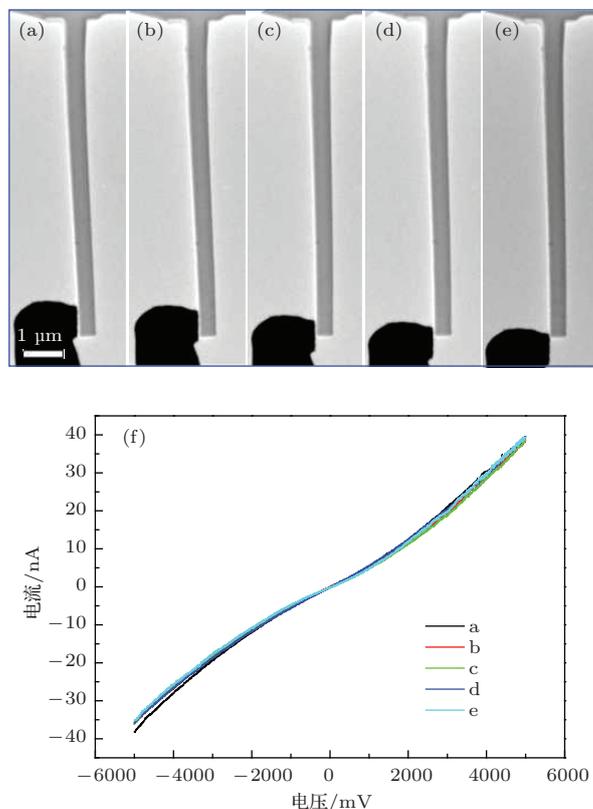


图6 接触面积不同对Si纳米线电输运性能的影响 (a)–(e) 不同的接触面积; (f) 相应的电流电压曲线

4 结 论

综上所述, 本实验中我们利用一个压电驱动的电学测试平台在原位下完成了对 $\langle 100 \rangle$ 晶体取向的p型单根Si纳米线的应力加载, 并实时测试其电输运性能. 结果表明, 弯曲应变可以提高Si纳米线的电输运性能, 塑性形变则与之相反. 当弯曲应变达到5.42%时, 其电导率比初始状态提高了5.6倍, 这是由于弯曲应变引起空穴迁移率提高导致的; 当应变超过3%时Si纳米线会发生一定的塑性形变, 这会导致其电导率的轻微减小, 但考虑到在反复变性过程中塑性事件的积累, 即疲劳效应以及应变对电学输运性能提高的效率, 2%的应变对于 $\langle 100 \rangle$ 取向p型Si是一个比较好的选择. 我们的实验结果对纳米Si应变工程有一定的指导意义.

参考文献

- [1] Zhao J, Zhang G Y, Shi D X 2013 *Chin. Phys. B* **22** 057701
- [2] Liu Z Y, Zhang J C, Duan H T, Xue J S, Lin Z Y, Ma J C, Xue X Y, Hao Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 097701
- [3] Song J J, Zhang H M, Hu H Y, Wang X Y, Wang G Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 057304 (in Chinese)[宋建军, 张鹤鸣, 胡辉勇, 王晓艳, 王冠宇 2012 物理学报 **61** 057304]
- [4] Rima K, Andersonb R, Boydb D, Cardonea F, Chana K, Chenb H, Christansena S, Chua J, Jenkinsa K, Karnarskyb T, Koestera S, Leeb B H, Leea K, Mazzeob V, Mocutab A, Mocutab D, Mooneya P M, Oldigesb P, Ota J, Ronsheimb P, Roya R, Steegenb A, Yanga M, Zhub H, Ieongb M, Wonga H S P 2003 *Solid-State Electronics* **47** 1133
- [5] Wang D, Ninomiya Masaharu, Nakamae Masahiko, Nakashima Hiroshi 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 122111
- [6] Nayak D K, Woo J C S, Park J S, Wang K L, MacWilliams, K P 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 2853
- [7] Stan G, Krylyuk S, Davydov A V, Levin I, Cook R F 2012 *Nano Lett.* **12** 2599
- [8] Smith D A, Holmberg V C, Korgel B A 2010 *ACS Nano* **4** 2356
- [9] Wei B, Zheng K, Ji Y, Zhang Y F, Zhang Z, Han X D 2012 *Nano Lett.* **12** 4595
- [10] Pang C Y, Lee G Y, Kim T, Kim S M, Kim H N, Ahn S H, Suh K Y 2012 *Nat. Mater.* **11** 795
- [11] Bai X D, Golberg D Y, Bando C, Zhi Y, Tang C C, Mitome M, Kurashima K 2007 *Nano Lett.* **7** 632
- [12] Wang Z L, Song J H 2006 *Science* **312** 242
- [13] Han X B, Kou L Z, Lang X L, Xia J B, Wang N, Qin R, Lu J, Xu J, Liao Z M, Zhang X Z, Shan X D, Song X F, Gao J Y, Guo W L, Yu D P 2009 *Adv. Mater.* **21** 4937
- [14] Han X B, Kou L Z, Zhang Z Y, Zhu X L, Xu J, Liao Z M, Guo W L, Yu D P 2012 *Adv. Mater.* **24** 4707
- [15] Xu S G, Guo W H, Du S W, Loy M M T, Wang N 2012 *Nano Lett.* **12** 5802
- [16] Signorello G, Karg S, Björk M T 2013 *Nano Lett.* **13** 917
- [17] Shao R W, Zheng K, Zhang Y F, Li Y J, Zhang Z, Han X D 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 233109
- [18] Wang J, Rahman A, Ghosh A, Klimeck, Lundstrom G M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 093113
- [19] Hong K, Kim J, Lee S, Shin J K 2008 *Nano Lett.* **8** 1335
- [20] Shiri K, Kong Y, Buin A, Anantram M P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 073114
- [21] Sajjad R N, Alam K 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 044307
- [22] Jin Z, Qiao L P, Guo C, Wang J A, Liu C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 058501 (in Chinese)[靳钊, 乔丽萍, 郭晨, 王江安, 刘策 2013 物理学报 **62** 058501]
- [23] Zhang J H, Huang Q A, Yu H, Lei S Y 2009 *Sensors* **9** 2746
- [24] Cao J X, Gong X G, Wu R Q 2007 *Phys. Rev. B* **75** 233302
- [25] Leu P W, Svizhenko A, Cho K 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235305
- [26] Zhao L X, Zhang H M, Hu H Y, Dai X Y, Xuan R X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6545 (in Chinese)[赵丽霞, 张鹤鸣, 胡辉勇, 戴显英, 宣荣喜 2010 物理学报 **59** 6545]
- [27] Niquet Y M, Delerue C, Krzeminski C 2012 *Nano Lett.* **12** 3545
- [28] Fishchetti M V, Laux S E 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 2234
- [29] Feste S F, Knoch J, Habicht S, Buca D, Zhao Q T, Mantl S 2009 *Solid-state Electronics* **53** 1257
- [30] Toriyama T, Funai D, Sugiyama S 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 561
- [31] Yang Y L, Li X X 2011 *Nanotech.* **22** 015501
- [32] Neuzil P, Wong C C, Rebound J 2010 *Nano Lett.* **10** 1248
- [33] Lugstein A, Steinmair M, Steiger A, Kosina H, Bertagnolli E 2010 *Nano Lett.* **10** 3204
- [34] He R H, Yang P D 2006 *Nat. Nanotech.* **1** 42
- [35] Milne J S, Rowe A C H, Arscott S, Renner C 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 226802
- [36] Qin Y, Zhang X N, Zheng K, Li H, Han X D, Zhang Z 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 063104
- [37] Zheng K, Shao R W, Deng Q S, Zhang Y F, Li Y J, Han X D, Zhang Z, Zou J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 013111
- [38] Svensson K, Jompol Y, Olin H, Olsson E 2003 *Rev. Sci. Instrum.* **74** 4945
- [39] Shao R W, Zheng K, Wei B, Zhang Y F, Li Y J, Han X D, Zhang Z, Zou J 2014 *Nanoscale* **4** 4936
- [40] Han X D, Zhang Y F, Zheng K, Zhang X N, Zhang Z, Hao Y J, Guo X Y, Yuan J, Wang Z L 2007 *Nano Lett.* **7** 452
- [41] Han X D, Zheng K, Zhang Y F, Zhang X N, Zhang Z, Wang Z L 2007 *Adv. Mater.* **19** 2112
- [42] Zheng K, Han X D, Wang L H, Zhang Y F, Yue Y H, Qin Y, Zhang X N, Zhang Z 2009 *Nano Lett.* **9** 2471
- [43] Wang L H, Zheng K, Zhang Z, Han X D 2011 *Nano Lett.* **11** 2382

Study on electrical transport properties of strained Si nanowires by in situ transmission electron microscope^{*}

Wang Jiang-Jing Shao Rui-Wen Deng Qing-Song Zheng Kun[†]

(*Institute of Microstructure and Properties of Advanced Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*)

(Received 25 December 2013; revised manuscript received 23 February 2014)

Abstract

Strain engineering in semiconductor nanostructure has been received great attention because their ultra-large elastic limit can induce a broad tuning range of the physical properties. Here, we report how the electrical transport properties of the p-type $\langle 100 \rangle$ -oriented Si nanowires may be tuned by bending strain and affected by the plastic deformation in a transmission electron microscope. These freestanding nanowires were prepared from commercial silicon-on-insulator materials using the focusing ion beam technique. Results show that the conductivity of these Si nanowires is improved remarkably by bending strain when the strain is lower than 2%, while the improvement is nearly saturated when the strain approaches to 2%. The electric current will reduce a little sometimes when strain exceeds 3%, which may result from plastic events. Our experimental results may be helpful to Si strain engineering.

Keywords: Si nanowires, strain, plastic deformation, electrical transport properties

PACS: 73.61.Cw, 77.55.df

DOI: [10.7498/aps.63.117303](https://doi.org/10.7498/aps.63.117303)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11004004, 11374029, 11234011), the Foundation for the Author of National Excellent Doctoral Dissertation of China (Grant No. 201214), and the Beijing Nova Program, China (Grant No. Z121103002512017).

[†] Corresponding author. E-mail: kunzheng@bjut.edu.cn