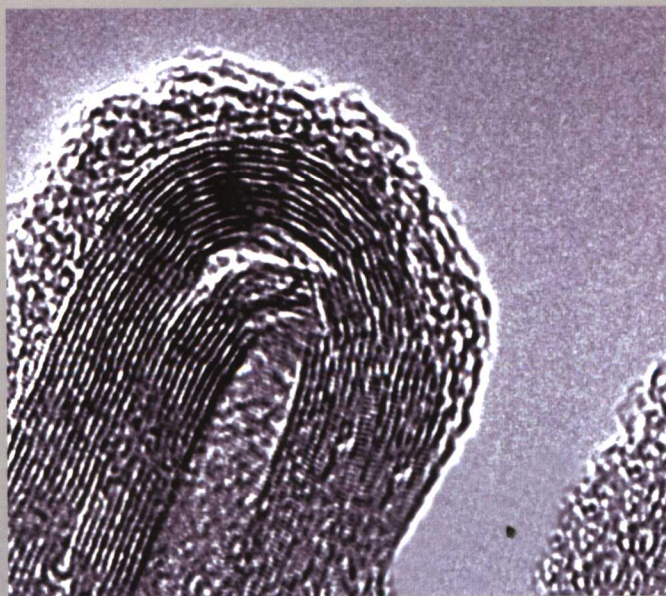




華夏英才基金學術文庫

唐元洪 著

硅纳米线 及硅纳米管



化学工业出版社

华夏英才基金学术文库

硅纳米线及硅纳米管

唐元洪 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书为系统介绍硅纳米线及硅纳米管的专著,论述了硅纳米线及硅纳米管的制备、结构、性能与应用。硅纳米线及硅纳米管由于结构及性能上的特殊性,以及与目前广泛应用的微电子硅材料的内在联系,因而在纳米材料与纳米器件方面有较大的潜在应用前景,使其成为当前国际前沿的研究热点。作者在国内外大量原始文献的基础上,结合自己的实验与理论,系统阐述了硅纳米线及硅纳米管的背景、现状和前景,内容丰富、翔实。

本书可供从事纳米科学与技术的专业人员阅读参考,也可供材料科学与工程、物理、化学、电子相关专业的本科生、研究生作为相关课题的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

硅纳米线及硅纳米管/唐元洪著. —北京:化学工业出版社, 2006. 10

ISBN 978-7-5025-9558-6

I. 硅… II. 唐… III. 硅-纳米材料-研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 126770 号

责任编辑: 窦 臻

文字编辑: 林 丹

责任校对: 于志岩

封面设计: 潘 峰

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 16 字数 301 千字 2007 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686)

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

前言

硅纳米线是新型的一维纳米材料,其线体直径一般在 10nm 左右,内晶核是单晶硅,外层有 SiO_2 包覆层。硅纳米线由于量子限制效应,表现出与体材料不同的物理性质,能够量子发光,且表面分布着高密度的悬挂键,能吸附大量的气体分子和生物分子,由于库仑阻塞效应,可制成单电子器件,其自身所特有的光学、电学性质和半导体所具有的特殊性质已越来越引起纳米科技界的广泛关注。自从硅纳米线于 1998 年被发现以来,其研究取得了较大进展,笔者是 1998 年在国际上发现硅纳米线的首批科学家之一,在 1998 年国际材料大会(MRS 秋季会议)以第一作者身份应邀在会议上发言,向世界报告了这一研究成果。同时几种特殊型形貌硅纳米线的命名由笔者在世界上首次给出,相关工作均在国际核心杂志上发表,结果被国际科学家广泛引用。人们对其进行的透射电子显微镜、X 射线衍射分析、近边 X 射线吸收精细结构光谱、电子输运、光致发光特性、拉曼光谱以及场发射的研究均有报道,为实现硅纳米线的应用奠定了良好的理论基础。硅纳米线在逻辑门和计数器、场发射器件、温度传感器、金属纳米线模板以及纳米传感器中的应用研究已取得了一定的进展。

因此,现时在国际上硅纳米线研究越来越受到重视,现已与碳纳米管一样受到纳米科学家关注。在 2001 年,硅纳米线与碳纳米管集成纳米器件被国际《科学》杂志评为当年十大世界科技进展的首位。在国外,研究硅纳米线的课题组包括多个名校(如哈佛大学、加州大学伯克利分校)及大公司(如 Intel、IBM)。在我国,这种课题组也分布在名校(如北京大学、清华大学)和中国科学院(如物理所、半导体所)等。

目前国际上已广泛采用物理及化学方法成功合成了硅纳米线,但是由于元素硅的硅键为 sp^3 杂化,而不是易于形成管状具有石墨结构的 sp^2 杂化,所以硅纳米管难以合成。笔者带领自己的研究生于 2004 年在国际上首次制得了自组生长的硅纳米管,获得重要的突破,相关成果在 *Phys. Rev. Lett.* 及 *Adv. Mater.* 上发表。这一研究成果使得硅纳米管研究不仅限于理论方面,而且还为实际意义上的硅纳米管的各性能及其应用研究提供了基础。硅纳米管可同时拥有硅纳米线与碳纳米管的优点,因此硅纳米管在制备纳米电子器件等方面具有极大的应用前景,自组生长硅纳米管可望应用在纳米传感器、场发射显示屏中。

笔者在国内外大量原始文献的基础上,结合自己的实验与理论,首次系统阐述了硅纳米线及硅纳米管的背景、现状和前景。用九章的篇幅论述硅纳米线及硅

纳米管的制备、表征与同步辐射研究、生长机理、掺杂与金属化、性能及应用。

在撰写本书的过程中，得到了湖南省委统战部和湖南大学统战部领导的关心和支持，中央统战部“华夏英才出版基金”对本书的出版给予了资助，化学工业出版社为本书的出版提供了方便。同时，在撰写本书过程中，笔者的研究生裴立宅、林良武、张勇、郭池、张恩磊、陈扬文、朱利兵、谭艳、李小祥等参与了主要工作，在此谨向上述单位及有关人员表示衷心的感谢。

由于笔者水平有限，不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

唐元洪
2006年11月于长沙

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 硅纳米线概述	1
1.2 硅纳米线的制备	1
1.2.1 激光烧蚀法制备硅纳米线	2
1.2.2 化学气相沉积法	2
1.2.3 热气相沉积法	2
1.2.4 溶液法	3
1.2.5 模板法制备一维硅材料	3
1.2.6 硅衬底直接生长法	5
1.2.7 水热法制备硅纳米线	5
1.2.8 电子束平版印刷术制备硅纳米线	5
1.3 硅纳米线物理特性	6
1.3.1 硅纳米线场发射特性	6
1.3.2 硅纳米线电子传输特性	6
1.3.3 硅纳米线光学性能	7
1.3.4 硅纳米线磁学性能	7
1.3.5 硅纳米线热传导性能	7
1.4 硅纳米线应用的前期处理	8
1.4.1 减少晶体缺陷处理	8
1.4.2 分散以及除去表面氧化层处理	8
1.4.3 表面金属离子处理	9
1.5 硅纳米线的表征	10
1.5.1 电镜表征	10
1.5.2 X 射线光电子能谱	10
1.5.3 拉曼光谱	10
1.5.4 近边 X 射线吸收精细结构光谱	11
1.6 硅纳米线的应用及展望	11
1.6.1 场效应晶体管	12
1.6.2 单电子探测器	12
1.6.3 单电子存储元件	12
1.7 硅纳米管的制备及应用前景	13

1.7.1 硅纳米管的制备	13
1.7.2 硅纳米管的应用前景	14
参考文献	15

第2章 硅纳米线/管的制备

2.1 硅纳米线的制备	20
2.1.1 激光烧蚀法	21
2.1.2 化学气相沉积法	26
2.1.3 热气相沉积法	28
2.1.4 溶液法	31
2.1.5 其他方法	33
2.2 生长条件对硅纳米线的影响	35
2.2.1 不同载气	35
2.2.2 不同的原材料	37
2.2.3 靶的表面形态	40
2.3 硅纳米管制备的理论预测	42
2.4 硅纳米管制备的实验实现	46
2.4.1 模板法	46
2.4.2 水热法	48
2.4.3 其他方法制备硅纳米管	53
参考文献	56

第3章 硅纳米线/管的表征方法

3.1 硅纳米线/管的表征	60
3.1.1 形貌、成分及结构表征	60
3.1.2 能谱分析	66
3.1.3 电学及光谱学分析	67
3.1.4 其他表征方法	70
3.2 硅纳米线/管的形貌	71
3.2.1 本征硅纳米线的形貌	71
3.2.2 掺杂硅纳米线的形貌	74
3.2.3 硅纳米管的形貌	75
3.3 硅纳米线的拉曼光谱	78
3.3.1 实验数据与讨论	78
3.3.2 拉曼峰线形分析	79
3.3.3 新拉曼峰的出现	85

参考文献	85
第 4 章 硅纳米线/管的同步辐射研究	90
4.1 同步辐射原理	90
4.1.1 同步辐射介绍	90
4.1.2 X 射线吸收精细结构 (XAFS) 光谱	93
4.1.3 MCD	98
4.1.4 角分辨 X 射线吸收谱	99
4.2 研究纳米材料	99
4.2.1 从研究碳纳米线/管开始	99
4.2.2 X 射线吸收谱纳米线/管取向研究	101
4.2.3 X 射线吸收谱纳米线/管的缺陷、旋度研究	102
4.3 同步辐射研究硅纳米线/管	103
4.3.1 硅纳米线的研究	104
4.3.2 可推延至硅纳米管的研究	106
4.3.3 X 射线吸收谱纳米线/管电子结构研究	106
4.3.4 X 射线吸收谱研究纳米线/管的光电性能	107
4.3.5 储氢机理的研究	114
参考文献	118
第 5 章 硅纳米线的氧化物辅助生长机理	122
5.1 引言	122
5.2 硅纳米线的金属 VLS 催化生长机理	123
5.3 硅纳米线的氧化物辅助生长机理	124
5.4 氧化物辅助生长机理制备其他一维纳米材料	128
5.4.1 氧化物辅助生长机理制备锗纳米线	129
5.4.2 氧化物辅助生长机理制备二氧化锗纳米线	133
参考文献	136
第 6 章 硅纳米线的掺杂与金属化	140
6.1 掺杂硅纳米线的种类	140
6.1.1 磷掺杂硅纳米线	140
6.1.2 硼掺杂硅纳米线	141
6.1.3 锂掺杂硅纳米线	142
6.2 硅纳米线的掺杂工艺	142
6.3 掺杂硅纳米线的检测	143

6.3.1	拉曼光谱	143
6.3.2	近边 X 射线吸收精细结构光谱	146
6.3.3	X 射线光电子能谱	147
6.3.4	I-V 测量	147
6.4	硅纳米线的金属化	149
6.4.1	硅化镍纳米线及异质结的合成	149
6.4.2	硅化镍纳米线及异质结的表征	150
6.4.3	硅化镍纳米线及异质结的电学特性	155
6.4.4	硅化镍纳米线的巨磁电阻研究	157
6.4.5	其他硅化物纳米线	158
参考文献		163
第 7 章 硅纳米线/管的性能		167
7.1	硅纳米线的电学特性	167
7.1.1	载流子浓度与迁移率	167
7.1.2	场发射特性	168
7.1.3	电子输运特性	170
7.2	硅纳米线光学特性	173
7.2.1	硅纳米线的 PL 特性	174
7.2.2	掺杂硅纳米线	177
7.2.3	硅纳米线阵列	178
7.3	硅纳米线的光电特性	179
7.3.1	磷掺杂硅纳米线的光电特性	180
7.3.2	硼掺杂硅纳米链的光电特性	180
7.4	硅纳米管的性能	182
7.4.1	硅纳米管的光学特性	182
7.4.2	硅纳米管性能的理论研究	183
参考文献		190
第 8 章 硅纳米线与多孔硅		195
8.1	多孔硅概述	195
8.2	多孔硅的制备方法	197
8.2.1	阳极腐蚀法	197
8.2.2	染色腐蚀法	198
8.2.3	火花放电法	198
8.2.4	水热腐蚀法	199

8.3 多孔硅的形成机理	199
8.3.1 Beale 耗尽模型	200
8.3.2 扩散限制模型	200
8.3.3 量子限制模型	200
8.4 多孔硅的光致发光	202
8.4.1 多孔硅的光致发光特性	202
8.4.2 多孔硅的光致发光机理	204
8.5 无酸水热法多孔硅与电化学阳极氧化法多孔硅的比较	206
8.5.1 前言	206
8.5.2 无酸水热法制备多孔硅	206
8.5.3 电化学阳极氧化法制备多孔硅	208
8.5.4 无酸水热法多孔硅与电化学阳极氧化法多孔硅的形貌比较	209
8.5.5 无酸水热法多孔硅与电化学阳极氧化法多孔硅的拉曼光谱比较	210
8.5.6 无酸水热法多孔硅与电化学阳极氧化法多孔硅的光致发光比较	211
8.6 多孔硅作为制备硅纳米线的模板	212
8.6.1 前言	212
8.6.2 试验部分	213
8.6.3 试验结果	213
8.6.4 模板法硅纳米线生长机理分析	216
参考文献	218

第9章 硅纳米线/管的应用	221
9.1 硅纳米线的表面改性	221
9.1.1 金属纳米粒子改性	221
9.1.2 硅纳米线表面有机物改性	225
9.1.3 硅纳米线表面生物改性	226
9.2 硅纳米线应用的前期处理及准备工序	227
9.2.1 减少晶体缺陷处理	227
9.2.2 分散以及除去表面氧化层处理	229
9.3 硅纳米线纳米电子器件的制备	230
9.3.1 电子束蚀刻	231
9.3.2 反应性离子蚀刻	231
9.3.3 金属有机物化学气相沉积	232
9.4 各种硅纳米线纳米电子器件	232
9.4.1 场效应晶体管	232
9.4.2 单电子探测器	233

9.4.3	单电子存储元件	233
9.4.4	双方向电子泵	234
9.4.5	双重门电路	235
9.4.6	硅纳米线阵列	236
9.4.7	合成其他纳米材料的模板	236
9.4.8	其他半导体纳米器件	237
9.5	硅纳米线传感器的应用	237
9.5.1	硅纳米线传感器检测气体	238
9.5.2	硅纳米线传感器检测 pH 值及 Ca^{2+}	239
9.6	硅纳米管的应用前景	241
9.6.1	晶体管等纳米电子器件	241
9.6.2	纳米光电器件	242
9.6.3	自旋电子和纳米尺寸磁性器件	242
9.6.4	场发射显示屏等场发射器件	242
9.6.5	其他应用	243
参考文献		243

第 1 章

绪 论

1.1 硅纳米线概述

由于传统的“由上到下”微电子工艺受经典物理学理论的限制，依靠这一工艺来减小电子器件尺寸将变得越来越困难，但摩尔定律指出在微处理器上晶体管的数量在 18 个月内就要翻一番，越来越多的单元电路集成在一个芯片上，带来的结果是半导体器件尺寸的持续缩小。集成电路线宽尺寸目前已进入 100nm 以下，2004 年 2 月，IBM 公司的 90nm 线宽 CPU 正式上市，这标志着对器件的研究已进入了纳米尺度。器件要向纳米领域发展依赖于对新型的纳米半导体材料的研究，通过对纳米半导体材料的研究，使科学家能预先知道纳米电子器件的物性，预测纳米电子工业的成本与风险。同时，探索“由下到上”这种模式的可能性，故一维半导体材料是大家关注的重要材料。目前，碳纳米管^[1]、硅纳米线^[2~4]是科技界研究的两个热点。由于碳纳米管具有半导体属性还是金属属性是由其卷曲方向决定的，而制备碳纳米管时其卷曲方向很难得到有效控制，因而很难制备出完全意义上的半导体性或金属性碳纳米管，从此限制了碳纳米管在电子器件中的应用；一维纳米硅材料具有稳定的半导体性质并且能与现代半导体技术相兼容，这就决定了硅纳米材料在微电子领域更具有实用价值。最初采用光刻技术以及扫描隧道显微方法制得了硅纳米线^[5~7]，但产量很小，制约了实际应用，直到 1998 年采用激光烧蚀法^[2~4]成功大量制得硅纳米线后，硅纳米线的研究才取得了较大进展；此后，研究者分别采用化学气相沉积（CVD）、热气相沉积和有机溶剂生长^[8~10]等方法，成功制备出了硅纳米线。同时，研究人员还对硅纳米线的生长机理进行了研究，根据原料以及是否需要加入金属催化剂提出了相应的硅纳米线生长机理^[11,12]，从而完成了硅纳米线从理论计算到实验证实再回归其理论解释，使人们对硅纳米线有了本质的认识。

1.2 硅纳米线的制备

自从 1998 年硅纳米线制备技术取得突破后，科学家们结合其他制备一维纳

米材料工艺手段成功地大量制备了硅纳米线,现阶段比较成熟的硅纳米线制备方法有:激光烧蚀法、化学气相沉积法、热气相沉积法、溶液法、模板法、硅衬底生长等生长方法^[13~19],以下对上述硅纳米线典型实验方法做一简要的概述。

1.2.1 激光烧蚀法制备硅纳米线

激光烧蚀法制备硅纳米线选择靶材时可以有两种可行的方案。一是以少量的 Fe、Au、Ni 等纳米金属元素掺入硅靶中^[2,13~15],液态金属催化剂纳米颗粒限制了纳米线的直径,并通过不断吸附反应物使之在催化剂与纳米线界面上过饱和溢出,使得纳米线沿一维方向生长。这种方案的一个重要之处在于它蕴涵了一种具有预见性的选择催化剂和制备条件的手段:可以根据相图选择一种能与纳米线材料形成液态合金的金属催化剂,再根据相图选定液态合金和固态纳米线材料共存区及制备温度^[16]。另外,还可以以 SiO 或硅与二氧化硅混合为靶材^[3,4],以 Ar 或 N₂ 等作保护气体,在一定温度条件下依靠硅原子的堆积到饱和状态,开始沿某一特定生长方向析出硅原子,形成一维实心的硅纳米线。

1.2.2 化学气相沉积法

化学气相沉积(CVD)方法制备纳米材料主要是利用含有所需制备元素的一种或几种气相化合物或单质在衬底表面上进行化学反应生成纳米材料。其材料形成的基本过程包括气体扩散、反应气体在衬底表面的吸附、表面反应、成核和生长以及气体解吸、扩散挥发等步骤。

Zeng 等人^[17]以单晶硅为衬底,在真空度为 1×10^{-5} Torr (1Torr = 133.322Pa) 时将 Au 蒸发到 Si 片表面上,形成厚度大约为 0.5nm 的 Au 膜,然后将样品移至石英管中在 1100℃、氮气气氛下退火 1h,再将此衬底放入 PECVD 室中,室内真空度 1×10^{-5} Torr,RF(射频)功率密度 (30Hz) 0.12W/cm²,硅烷流率 4sccm,气体压力 0.5Torr,440℃时保温数十分钟,成功制备了多晶硅纳米线,直径为 15~100nm。研究人员根据 Au-Si 相图指出:在 363℃、溶解于 Au 中的 Si 大于 18.6%时^[17],Si、Au 即可形成 Au-Si 合金,440℃时 Au-Si 合金完全熔化并保持为液态,因此 Au-Si 液滴可以吸收硅原子直至饱和,达到饱和状态后硅开始从合金液滴中析出并不断长大而形成了硅纳米线,而在未退火的衬底上不会出现液态物质是因为在 440℃时 Si 和 Au 都没有熔化,因此 Au 不能吸收硅烷中的 Si 原子。

1.2.3 热气相沉积法

热气相沉积法是以一氧化硅、二氧化硅或者硅与二氧化硅的混合粉末为硅源,Ar 气等惰性气体为保护气体,将硅源放入高温管式炉中加热至 1200℃,并

在 920~950℃处沉积硅纳米线。实验中 Si 与 SiO₂ 反应生成 SiO, SiO 升华后, 为了减少自由能, SiO 分子结合形成了纳米团簇, 随后纳米团簇气体在低于 950℃的管内壁沉积下来, 由于 SiO 颗粒为纳米级, 所以 SiO 团簇的熔化温度有所降低, 纳米团簇为液相, 在 Si 纳米线的生长端结合形成了黏性 SiO_x 基体, 不均匀化学反应引起了硅沉积, 并且形成了由单晶硅核和氧化物外鞘所构成的硅纳米线^[18]。硅纳米线的生长过程如下: ①热升华, SiO 粉末→SiO 气体; ②沉积, SiO 气体→SiO 黏性沉积物; ③相分离, SiO 黏性沉积物→Si + SiO₂ 混合物; ④再结晶 (Si 原子结合到晶格内), Si + SiO₂ 混合物→Si 晶核 + SiO₂ 无定形外鞘。在硅纳米线的生长过程中, 纳米线尖端半融化状 SiO_x 可以作为一种催化剂, 稳定的 SiO₂ 鞘层的存在阻止了硅纳米线的横向生长, 同时晶核顶部的堆积缺陷促使硅纳米线沿一维方向生长。

1.2.4 溶液法

溶液合成法具有很好的化学选择性及可控性, 这已在量子点的制备中得到了证明, 因此可控的溶液自组装制备法极有希望成功地制备高质量的半导体纳米线。

采用溶剂分散、尺寸单分散、烷烃硫醇包覆的金纳米晶可催化制备硅纳米线^[10], 其直径分布范围窄。例如, 将 Au-Si 摩尔比为 0.1% 的纳米晶分散于二苯基硅烷中, 然后放入高压容器 (0.2ml) 中并密封于氮气气氛中。采用高压液相色谱泵 (LDC 分析) 将去离子水抽至活塞的后面, 通过加热转换器转移无氧无水的正己烷至 200bar (1bar = 10⁵ Pa) 或 270bar 压力的反应室中, 并将其加热至 500℃, 反应时间为 1h。烷烃硫醇包覆的金纳米晶 (直径 2.5nm) 作为催化剂催化了一维纳米硅晶的生长, 通过调整反应压力可以控制硅纳米线的生长方向, 观察到了材料的可见光发光现象, 这种发光源于纳米材料的量子限制效应。

1.2.5 模板法制备一维硅材料

以纳米多孔氧化铝膜作为模板, 氧化铝膜的孔径为 4~200nm, SiH₄ 作为硅源, Au、Ag 作为催化剂, 于 400~600℃、硅烷压力 0.13~0.65Torr (1Torr = 133.322Pa) 时合成硅纳米线^[19]。SiH₄ 压力为 0.65Torr 时硅纳米线的生长速率从 400℃时的 0.068μm/min 增长到了 500℃时的 0.52μm/min, 当温度高于 500℃时 Si 沉积在了顶部表面及膜的孔壁上, 因此生长速率有所降低。在传统 VLS 生长机理中, 金属催化剂不仅在物质表面而且在气相中都会起作用, 而在模板 VLS 生长机制中金属催化剂粒子位于模板的孔中, 因此要选择合适的反应参数保证气相扩散到孔中并与催化剂优先发生反应, 而不是在孔的内部沉积下来。VLS 生长过程主要包括四步: ①大量的 SiH₄ 气体移至 Au 表面; ②SiH₄ 在

Au 表面的反应；③Si 通过 Au-Si 共熔液相的扩散；④Si 从过饱和 Au-Si 共熔液相中溢出并且结晶。研究人员选择了低温、低压的实验条件以保证大量的 SiH_4 气体通过模板孔移至 Au 表面时不会受到限制。

以两端开口的纳米沟道氧化铝 (NCA) 为模板, 并通过磁力溅射方法在 NCA 的内表面沉积一层金纳米层做催化剂, 以硅烷为硅源, 采用化学气相沉积 (CVD) 过程制得了直径 $50 \sim 100 \text{ nm}$ 的硅纳米管^[20], 分析表明硅管的壁层包括晶体硅及少量无定形硅。Sha 等认为由于金纳米粒子沉积过的纳米沟道两端处于开口状态, 当硅烷分解而得的硅原子以较慢的速度通过 NCA 沟道时, 一部分硅原子对称地沉积在了沟道壁上, 其余硅原子通过沟道另一端。有限的硅原子在沟道壁上沉积, 纳米沟道的限制作用形成了硅纳米管状。硅原子沉积过程中与金团簇发生了 VLS 反应, 导致了晶体硅的催化生长, 同时在没有沉积金团簇的地方形成了无定形硅。催化剂对于在 NCA 沟道内形成硅纳米管是必需的, 在低温下形成硅晶体方面金催化剂起到了决定性作用。

在不使用金属催化剂的情况下, 采用分子束外延 (MBE) 技术在多孔氧化铝模板上成功合成了直径约 40 nm 的硅纳米管^[21]。硅原子并没有吸附在氧化铝孔内表面, 而是到达氧化铝孔内壁时发生了原子散射到孔的末端, 所以硅纳米管生长多孔氧化铝的顶端, 没有平坦的氧化铝表面发现硅纳米管的存在, 研究者由此推断氧化铝孔凸起部分可能在纳米管的生长过程中扮演了重要作用。研究还表明, 利用射频磁控溅射可以调高硅纳米管的生长速度, 这就说明不仅生长位置对硅纳米管的生长有影响, 而且硅原子的迁移率也制约硅纳米管的生长。硅原子到达氧化铝表面或是其内壁时, 将发生漫散射到成核位置, 由于硅纳米管在分子束外延技术中较慢的生长速度, 下一个硅原子有足够的时间散射到邻近位置, 因此, 孔状结构就在硅纳米管生长过程中起到模板的作用。此外, 对硅纳米管样品光致发光 (PL) 性能进行测量, 发现在不同氧化温度、氧化时间测量得到的 PL 特征峰出现了蓝移, 这可能是由硅纳米管壁厚度减少而出现的量子限制效应引起的。

由于硅的晶格常数和硫化锌晶体晶格常数十分接近 (Si : $a = 0.357 \text{ nm}$, ZnS : $a = 0.356 \text{ nm}$), 根据晶体匹配理论, 在 ZnS 衬底上生长硅晶体是有可能实现的, 根据这一原理以 SiO_2 、ZnS 粉末为起始原料, 石英炉的中间部位放置石墨坩埚, 内装上 ZnS 粉末, 温度在 1200°C 保持 1.5 h , 得到了直径在 $20 \sim 60 \text{ nm}$ 的 ZnS 纳米线, 再将装在坩埚内的 SiO_2 粉末快速地加热到 1450°C , 此时 ZnS 纳米线为模板, SiO_2 分解成 Si 蒸气, 在 ZnS 纳米线表面结晶, 在 HCl 溶液里将 ZnS 除去只剩下包覆的单晶硅层, 里面中空即为硅纳米管^[22]。由于硅与 ZnS 的晶格常数十分接近, 硅晶体壳层和 ZnS 核生长取向关系十分明确, 即 $(111)_{\text{Si}} // (111)_{\text{ZnS}}$, $[111]_{\text{Si}} // [111]_{\text{ZnS}}$ 。

1.2.6 硅衬底直接生长法

以重掺杂的 n 型 Si(111) 晶片作生长衬底, 在它上面热沉积 40nm 的 Ni 薄层, 将沉积有 Ni 薄层的硅片放入石英管中, 并分别通入流量为 36sccm 的 Ar 和 4sccm 的 H_2 , 在管内压强保持在 200Torr 的条件下加热至 950℃, 保温一定时间后冷却至室温时可以制得高定向的无定形硅纳米线 (α -SiNWs)^[23]。在硅纳米线的生长过程中, 硅与镍首先在 930℃ 下生成 Si-Ni 共融合金 (Si_2Ni), 由于 Si 原子在 Si_2Ni 合金中有相对较高的溶解度, Si 衬底中的硅原子通过固-液面不断溶解在 Si_2Ni 合金中, 当达到过饱和状态时合金开始沿一特性的方向析出并开始生长, 最后形成长度约为几十微米的硅纳米线。

1.2.7 水热法制备硅纳米线

虽然激光烧蚀法制备的硅纳米线具有产量比较大、纯度高等优点, 但设备昂贵、产品成本高, 限制了其在工业领域的应用; 化学气相沉积法和热气相沉积法的生产成本相对较低, 但制得的硅纳米线直径分布范围较大且在纳米线中含有大量的纳米粒子链; 有机溶液生长法虽然能制备出高长径比的硅纳米线, 但需贵金属作催化剂, 同时溶剂为有机物且有毒, 对环境的污染很大, 不符合环保要求的现代工业的发展方向。这些方法大都需要金属催化剂的催化作用, 硅纳米线的直径主要由引入的金属催化剂纳米粒径所决定, 同时由于金属催化剂的引入, 影响了硅纳米线的固有结构和产品的纯度, 并且硅纳米线本身所具有的物理、光电等性质受金属催化剂的影响很大。水热法在制备纳米粉体材料的工艺已趋于成熟并且成功应用于制备一维纳米材料如碳纳米管^[24,25], 表明水热法在制备一维纳米材料方面具有一定的应用潜力。笔者小组采用水热法在高压反应釜内在高温、高压环境下, 以去离子水为反应介质, 使难溶的 SiO 通过硅原子的重结晶并生长出直径约 15nm 的硅纳米线, 很好的解决了以前方法的不足, 具有成本低、实验过程简单、对晶体结晶过程容易控制、反应物无毒无污染、生成物纯度高、硅纳米线直径分布范围小等优点。在硅纳米线生长过程中没有加入金属催化剂, 而且硅纳米线的结晶过程是在相对较低的热应力条件下进行, 因此其位错密度远低于高温熔融条件 (1000℃ 左右) 下生长的晶体保持了很好的晶体结构。

1.2.8 电子束平版印刷术制备硅纳米线

电子束平版印刷术^[26]和刻蚀技术^[27]也可制得硅纳米线。电子束平版印刷术是大规模集成电路工业中的传统技术, 可用来在注氧隔离 (SIMOX) 晶片上制备硅纳米线。SIMOX 晶片是采用高剂量 ($1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, 200keV) 的氧离子

注入 n 型 Si(100) 片, 随后在 Ar-O₂ 混合气氛中于 1310℃ 退火 6h 制备而成的。此方法可以制备 200nm 厚的单晶表面硅层和 400nm 厚的具有均匀嵌入结构的氧化物层。在氧气中于 1100℃ 时氧化表面硅层的厚度减少到了 70nm, 再于 1000℃ 时进行第二次氧化, 因受沉积类型阻力的影响, 限制了电子束平版印刷术制备硅纳米线的沉积范围。随后采用抗蚀剂掩模对 SiO₂ 层进行了反应性离子蚀刻处理及用 SiO₂ 掩模在 KOH 溶液进行各向异性湿法刻蚀。电子束平版印刷术的分辨率限制了硅纳米线的直径, 目前, 采用此方法制备的硅纳米线直径约 30~100nm^[28]。

1.3 硅纳米线物理特性

实验室制得的硅纳米线直径分布一般在 20nm 左右, 受纳米尺度效应的影响硅纳米线表现出纳米材料所共有的表面效应、小体积效应以及量子尺寸效应等共性; 此外, 由于硅在半导体技术中的特殊位置, 硅纳米线还具有其他纳米材料所没有的特殊性质, 例如掺杂硅纳米线有比碳纳米管等纳米材料更好的场发射性能, 在平版显示技术中有比碳纳米管更好的应用价值, 具有优良的电子传输性能及稳定的半导体属性等。

1.3.1 硅纳米线场发射特性

根据 Fowler-Nordheim(FN) 理论^[29] 所测试材料的场发射电流 I 可以看成发射区面积 A 、外加电场 E 、发射阴极的局部几何因子的函数, 即

$$I \propto A(\beta^2/\Phi)E^2 \exp(-7 \times 10^7 \Phi^{3/2} \beta E)$$

对硼掺杂硅纳米线 (B-SiNWs) 的场发射测量^[29] 表明, 当样品与阳极的距离变化范围在 120~220 μ m 时其阈值电场 (发射电流密度达到 0.01mA/cm² 时的开启电场强度) 为 6V/ μ m, 这要低于本征硅纳米线 9V/ μ m 的阈值电场, 而且要远低于同等定义条件下的碳纳米线阈值电场; 对样品的场发射稳定性测试表明初始电流强度为 110 μ A/cm², 三小时内场发射电流密度变化表明其波动幅度在 15% 以内, 这些说明硼掺杂硅纳米线比碳纳米管等纳米材料具有更好的场发射性能, 在平版技术中有更好的应用前景。

1.3.2 硅纳米线电子传输特性

半导体的电子传输特性是其在电子器件中应用的一个尤为重要的参数。哈佛大学的 Lieber 小组分别对以硼、磷为掺杂源的硅纳米线的电子传输特性进行了测量^[30]。研究表明, 掺杂硅纳米线样品分别按 SiH₄: B₂H₆ 为 1000:1 和 2:1 采用 CVD 技术合成时, 通过对零栅极电压 ($V_g=0$) I - V 曲线分析可知硅纳米线