

一维硅纳米线的生长机制及其量子限制效应的研究^{*}

冯孙齐 俞大鹏 张洪洲 白志刚 丁 强
杭青岭 邹英华 王晶晶

(北京大学物理系, 人工微结构和介观物理实验室, 北京 100871)

摘要 介绍一维硅纳米线的合成及控制硅纳米线直径的方法、生长机制和不同硅纳米线形态的生成机理以及硅纳米线的量子限制效应。

关键词 一维纳米结构 硅纳米线 VLS 生长机制 量子限制效应

纳米结构是当今科学技术发展前沿中, 极具挑战性的研究领域. 纳米结构是一种低维系统, 其某一维的尺度 $\leq$ 数十纳米: 厚度为纳米尺度的薄膜为二维纳米结构(量子阱); 直径为纳米尺度的纳米线(长度达微米量级以上)为一维纳米结构(量子线); 纳米团簇为零维纳米结构(量子点). 1991 年 Iijima^[1]在电弧放电法的阴极沉积物中发现了碳纳米管, 随后发现具有层状结构的 BN, BCN, MoS₂, 和 WS₂ 等, 也可形成纳米管^[2~5]. 1998 年, Morales 等^[6]和俞大鹏等^[7]分别独立地用高温激光蒸发沉积法成功制备了硅纳米线. 因此, 到目前为止已发现两类一维纳米结构: 纳米管和纳米线.

一维纳米结构是如何形成的, 其生长机制是怎样的? 一维纳米结构具有什么样的特殊物理性质, 它们有那些重大的潜在应用价值? 这是人们普遍关心的, 也是物理和化学基础研究应予回答的两个基本问题. 关于碳纳米管的结构特点和生长机制已进行了相当广泛和深入的研究^[8,9], 近年来, 对碳纳米管的量子输运特性^[10,11]和力学性质^[12]的研究已有报道. 碳纳米管在场发射和大面积平面显示技术^[13,14]及在扫描探针显微术^[15]中的应用研究, 均取得突破性进展, 显示出诱人的前景. 本文将侧重介绍一维硅纳米线的合成、生长机制及其量子限制效应.

1 一维硅纳米线的合成及其生长机制

1.1 硅纳米线的合成及其直径控制

用高温激光蒸发沉积法可制备直径分布均匀的硅纳米线, 详细的实验方法和装置可参见文献[6, 7]. 由于硅在 1 200 °C 的高温下有足够高的蒸气压(约 1.86×10^2 Pa), 因此可用简单的热蒸发沉积法(不使用激光)来制备硅纳米线^[16]. 实验表明, 这种简单的热蒸发沉积法制备的硅纳米线的产率和质量, 完全可与激光高温蒸发沉积法相媲美.

1999-02-09 收稿, 1999-05-12 收修改稿

^{*}国家自然科学基金委主任基金和重点基金(批准号: 19834080)及第 3 届周培源数学和物理基金的资助项目

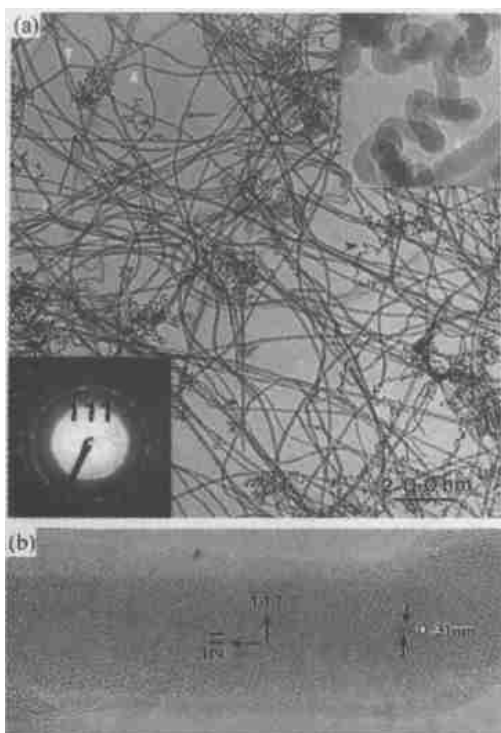


图 1 用热蒸发沉积法制备的硅纳米线的 TEM 和 HREM 照片

(a) 弯曲的和螺旋形(如黑色箭头所指, 右上插图为螺旋形硅线的放大照片)的硅纳米线, 在一些纳米线上有扭折(kink, 如白色箭头所指), (b) 硅纳米线的 HREM 照片

反应温度为 $1\ 207\ ^\circ\text{C}$, 反应产物为 FeSi_2 . 在低于 $1\ 207\ ^\circ\text{C}$ 的温度下, 观察到硅纳米线的生长是合理的, 因为纳米颗粒的熔点明显低于相应大块固体的熔点^[18].

硅纳米线的生长(以铁为催化剂)可分为两个阶段: FeSi_2 液滴的成核和长大, 以及基于 VLS 机制^[19, 20] 的硅纳米线的生长. 在高温下, 原料中的硅和铁原子被蒸发出来, 它们与载气中的氩原子碰撞而损失热运动能量, 使铁、硅蒸汽迅速冷却成为过冷气体, 促使液滴(FeSi_2)自发生成核. 由于过冷度很大, FeSi_2 的临界核尺度可达纳米量级. FeSi_2 核(液滴)形成后可借助两种机制长大, 一种是核从气相中吸收硅、铁原子而长大, 另一种是核之间的碰撞聚合, 后者引起的核长大速率远大于前者.

当载气将在区域 I 中形成的 FeSi_2 液滴带入区域 II 时(见图 3, 区域 II 的温度 $\geq \text{FeSi}_2$ 液滴的凝固温度 T_2), 由于区域 II 中硅原子浓度相对较高,

图 1(a)显示在 $1.4 \times 10^4\ \text{Pa}$ 环境压强下制备的硅纳米线的直径约 $(13 \pm 3)\ \text{nm}$, 长度可达数个或数十个 μm . 由图 1(b)可知, 硅纳米线为单晶, (111)晶面($d_{(111)} = 0.31\ \text{nm}$)平行于硅纳米线轴, 线轴方向为 $[\bar{2}11]$. 实验表明^[17], 硅纳米线的平均直径(d_m)和直径分布与环境压强(p)有关($d_m \propto p^{0.4}$): p 越小, 硅纳米线平均直径越小且直径分布越均匀, p 越大, 硅纳米线平均直径越大且直径分布越不均匀. 因此, 可通过控制环境压强来获得所需直径的硅纳米线.

1.2 硅纳米线的生长机制

实验表明, 催化剂(Fe , Ni 或 Co)是制备硅纳米线的必要条件之一. TEM 观察显示, 在多数硅纳米线的一端总伴随有球状颗粒, 颗粒直径略大于硅纳米线的直径, 如图 2 所示. EDX 分析表明, 当用铁作为催化剂时, 颗粒成分为 FeSi_2 . 有时也可观察到颗粒位于硅纳米线中间的情况, 如图 2 中白色箭头所示. 在制备 TEM 样品的过程中(特别是在超声分散过程中), 硅纳米线端部的颗粒会脱落, 所以有时在 TEM 观察中在硅纳米线端部看不到颗粒.

制备硅纳米线的另一必要条件是需有足够高的温度, 在铁作为催化剂时, 温度不得低于 $1\ 150 \sim 1\ 200\ ^\circ\text{C}$. 在 Fe-Si 相图的富硅区存在一共晶反应,

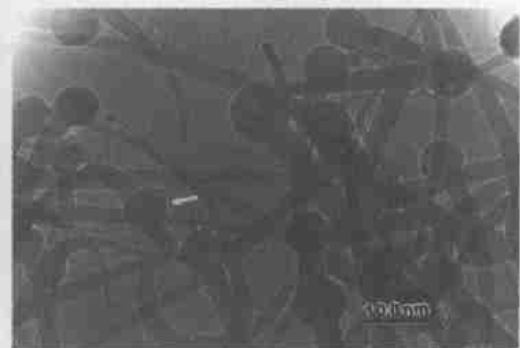


图 2 硅纳米线端部的催化颗粒
箭头所指颗粒位于硅纳米线中部

FeSi_2 液滴吸收的过量硅原子(过饱和状态)将从液滴中析出, 形成硅纳米线, 这就是所谓的 VLS 生长机制. 在区域 II 中 FeSi_2 保持液态, 上述过程不断发生, 维持硅纳米线不断生长. 当载气将硅纳米线和与之相连的 FeSi_2 液滴带出区域 II 后, 由于区域 II 的温度低于 T_2 , 液滴将凝固成 FeSi_2 颗粒, 于是硅纳米线停止生长.

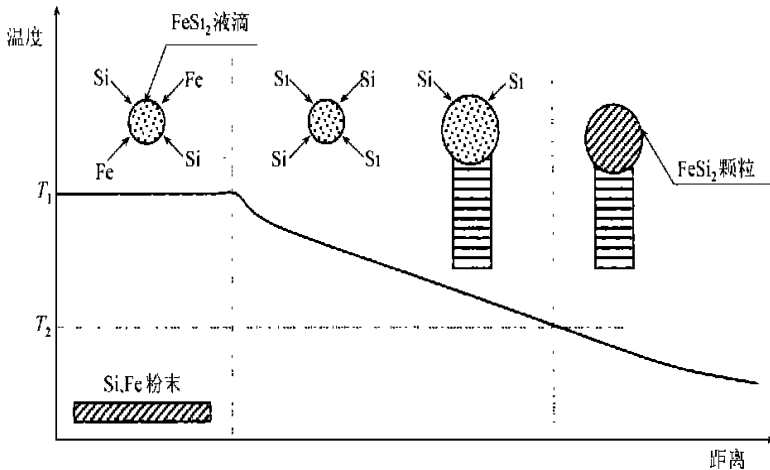


图 3 硅纳米线生长示意图

T_1 为恒温区温度($1\ 200\ ^\circ\text{C}$), T_2 为 FeSi_2 液滴的凝固温度

根据 VLS 生长机制, 硅纳米线直径取决于 FeSi_2 颗粒的尺寸. 用上述模型可以很好地解释硅纳米线直径与压强的关系: 当压强低时, 区域 I 中的 FeSi_2 核(液态)数量少, 核间碰撞几率小, 核长大主要靠吸收气相中的硅、铁原子. 压强愈低, 气相中的硅、铁原子数量愈少, 故进入区域 II 中的 FeSi_2 液滴尺寸愈小, 且液滴尺寸分布均匀. 因此, 所生成的硅纳米线直径小且分布均匀; 当压强高时, FeSi_2 核除通过吸收气相中的 Si, Fe 原子长大外, 还可通过核间碰撞聚合而长大, 所生长的硅纳米线直径大且分布不均匀. 在压强高时, 由于存在尺寸较大的 FeSi_2 液滴(主要通过碰撞聚合形成), 且在环境气氛中有充分的硅原子供应, 因此有可能出现在同一液滴(尺寸较大)上沿两个不同方向生长硅纳米线. 当 FeSi_2 液滴凝固后, FeSi_2 颗粒将位于硅纳米线的中间(见图 2).

1.3 硅纳米线的形态及其形成机理

由图 1(a)可知, 绝大多数硅纳米线呈弯曲形, 其上常可见到扭折(kink); 某些硅纳米线呈螺旋形(见图 1(a)中的插图). 图 4(a), (b)分别给出直径呈周期性变化和呈分叉形的硅纳米线. 过饱和硅原子从 FeSi_2 液滴析出而形成硅纳米线的过程, 类似于同质液相外延, 它是整个 VLS 生长过程的速率控制因素^[19, 20]. 硅纳米线的形态及结构缺陷, 主要由此液相外延过程决定.

在理想情况(平衡过程)下, 在外延面上各处硅晶体的生长速率均相同, 于是生成直的和无缺陷的单晶硅纳米线. 但是, 实际生长过程是非平衡的, 存在许多干扰因素, 例如热涨落(结晶为放热反应, 系统中存在温度梯度和热对流等等)、浓度涨落及固相和液相之间的相对运动(硅纳米线是在无约束的自由空间中生长)等等. 它们使外延面上各处生长速率不均匀, 造成硅纳米线生长时向生长速率低的方向弯曲, 这种情况与弯曲碳纳米管形成十分相似^[7]. 假定在某

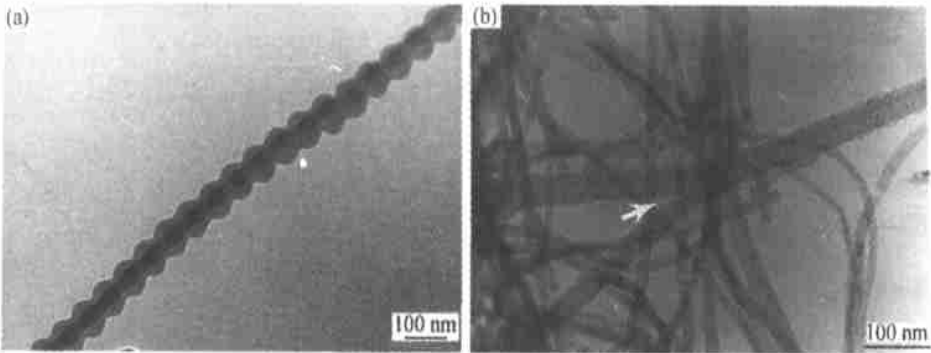


图 4 直径呈周期性变化和呈分叉形的硅纳米线

(a) 硅纳米线直径的周期性失稳, 外层为非晶二氧化硅, (b) 分叉形硅纳米线

一硅纳米线的整个生长过程中, 外延面上的不均匀生长速率分布保持不变, 且生长速率在生长面的切线方向有一定的分量, 则形成等螺距的螺旋线; 实际上由于干扰因素不断变化, 将形成复杂形状的螺旋线(见图 1(a)). 如果不均匀的生长速率分布在很小的时间间隔内出现, 则形成扭折; 若上述时间间隔更长一点, 则会形成弯曲的硅纳米线. 硅纳米线弯曲生长, 必然产生较大的内应力, 在弯曲生长的同时产生层错、孪晶、微孪晶和多重孪晶等缺陷(硅的层错能较低), 可使内应力得到弛豫, 这就是为什么在弯曲处更容易观察到这些缺陷的原因^[21, 22].

在环境压强足够高时, 在产物中可观察到直径周期性变化的硅纳米线(见图 4(a)). 根据 VLS 生长模型, 硅纳米线的直径由 FeSi_2 液滴尺寸决定. 因此, 硅纳米线直径的周期性失稳, 必然由在生长过程中 FeSi_2 液滴尺寸的自震荡造成, 这种现象与硅晶须直径的周期性失稳十分相似^[19, 20]. 环境压强越高, 过饱和度随液滴尺寸变化越陡, 液滴自震荡越明显. 因此, 只有在环境压强足够高时, 才能观察到硅纳米直径周期性失稳.

分叉形硅纳米线(见图 4(b))的形成可解释如下: 如果在一个较大的 FeSi_2 液滴上同时生长出的两根硅纳米线的夹角小于 180° , 这两根硅纳米线进一步生长将使它们会聚在液滴上, 此后的进一步生长将形成分叉形硅纳米线. 如果在两根硅纳米线会合前, FeSi_2 液滴凝固, 则形成 FeSi_2 颗粒位于硅纳米线中间的情况.

2 硅纳米线的量子限制效应

硅是间接带隙半导体, 且能隙较小(约 1.1 eV). 在低维硅纳米结构中, 硅的能带结构会发生重大变化, 使硅由间接带隙变为直接带隙半导体, 且能隙增大. 这种低维结构的量子限制效应, 在光荧光(PL)谱中表现为谱线的蓝移和强度的明显增强. 多孔硅和硅纳米晶体的 PL 研究^[23, 24]证实, 量子限制效应在这些硅的低维结构的光荧光中起重要的关键作用. 为了显示硅纳米线的量子限制效应, 硅纳米线的直径应小于自由激子的 Bohr 半径(约 5 nm). 在环境压强为 1.4×10^4 Pa 时, 我们获得平均直径为 (13 ± 3) nm 的硅纳米线; 进一步减小环境压强可望获得直径更小的硅纳米线, 这方面的实验正在进行中. 原始硅纳米线的表面有很薄的非晶二氧化硅层, 通过氧化处理可使非晶二氧化硅层增厚, 而得到芯部直径更小的硅纳米线. 因此氧化处理是另一种减小硅纳米线直径的有效而简便的方法.

表 1 给出了经不同氧化处理后的硅纳米线芯部的直径. 图 5 给出了经不同氧化处理后的

表 1 经不同氧化处理后硅纳米线芯部的平均直径

样品编号	氧化处理	芯部平均直径/ nm	备注
1	—	10	原始硅纳米线
2	700 ℃/ 5 min	7	
3	700 ℃/ 10 min	5. 5	
4	700 ℃/ 15 min	4	
5	900 ℃/ 30 min	0	非晶 SiO ₂ 纳米线

硅纳米线的 PL 谱, 激发光源为紫外染料激光器 ($\lambda=313.5\text{ nm}$). 原始硅纳米线的 PL 谱在图 5 中未标出, 它的峰位和峰的相对强度与样品 2 基本相同. 由图 5 可知, 非晶二氧化硅纳米线仅有两个峰, 峰位分别为 486 nm (绿色) 和 420 nm (蓝色), 它们是由二氧化硅层中的氧空位形成的^[25]; 经不同氧化处理后的硅纳米线的 PL 谱中有 3 个峰, 峰位分别位于红、绿和蓝光区. 随 700 ℃氧化时间的延长, 位于绿和蓝光区的两个峰的位置不变而强度增加, 其中蓝峰峰位(420 nm)与非晶二氧化硅纳米线的蓝峰位(图 5 中的曲线 4)完全一致, 而绿峰峰位(515 nm)相对与非晶二氧化硅的绿峰(486 nm)有 29 nm 的位移, 显然此位移与存在非晶二氧化硅和晶态硅的界面有关, 详细的物理原因尚待研究; 随氧化时间增加, 红峰峰位从 804 nm(样品 1 或样品 2)蓝移到 786 nm(样品 4), 且峰强度迅速增加, 但经 900 ℃/30 min 氧化处理后, 红峰则完全消失. 由此, 我们可以得出合理的推论: (1) 绿峰和蓝峰是由非晶二氧化硅形成的, 其中绿峰的位移与量子限制效应无关; 随氧化时间延长, 非晶二氧化硅层增厚, 因此绿和蓝峰的强度增加. (2) 红峰来自硅纳米线的芯部, 随芯部直径减小, 红峰蓝移且强度增加, 这是由量子限制效应造成的: 量子限制效应使硅纳米线的能隙增大, 从而造成红峰的蓝移; 量子限制效应使硅纳米线的能带结构由间接带隙变为直接带隙, 从而使量子发光效率(红峰的强度)明显提高. EPR 实验表明, 原始硅纳米线中存在两类顺磁缺陷, 分别对应 (Si-Si₄) 四面体和 (Si-O₄) 四面体中的硅悬键(它们的 g 因子分别为 $g_1=2.005$ 和 $g_2=2.002$), 这两类顺磁缺陷均为复合中心. 实验表明, 高温退火可减小或消除这两类缺陷. 随 700 ℃氧化处理时间的延长, 满足量子限制的硅纳米线的数量增加, 顺磁缺陷的数量减少, 它们是红峰强度增加的另外两个物理因素.

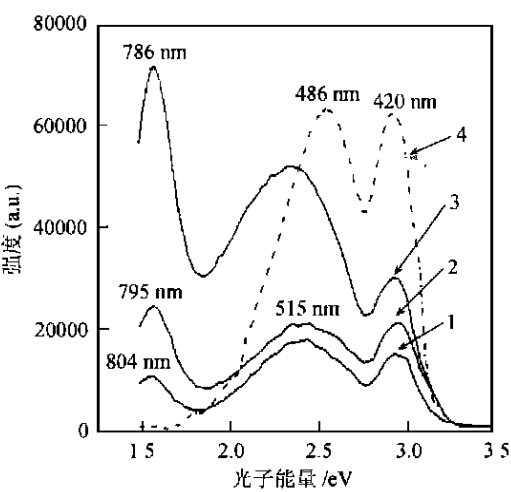


图 5 经不同氧化处理后的硅纳米线的 PL 谱
1. 700 ℃/ 5 min, 样品 2; 2. 700 ℃/ 10 min, 样品 3;
3. 700 ℃/ 15 min, 样品 4; 4. 900 ℃/ 30 min 样品 5

参 考 文 献

1 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991, 354: 56~58
2 Chopra N G, Luyken R J, Cherrey K, et al. Boron nitride nanotubes. *Science*, 1995, 269: 966~967
3 Stephan O, Ajayan P M, Colliex C, et al. Doping graphitic and carbon nanotube structure with boron and nitrogen. *Science*. 1994,

- 266; 1 683~1 685
- 4 Feldman Y, Wasserman E, Srolovitz D J, et al. High-Rate Gas-phase growth of MoS₂ nested inorganic fullerenes and nanotubes. *Science*, 1995, 267: 222~225
 - 5 Tenne R, Margulis L, Genut M, et al. Polyhedral and cylindrical structure of tungsten disulphide. *Science*, 1992, 360: 444~446
 - 6 Morales A M, Lieber C M. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, 1998, 279: 208~211
 - 7 Yu D P, Lee C S, Bello I, et al. Synthesis of nano-scale silicon wires by excimer laser ablation at high temperature. *Solid State Commun*, 1998, 105: 403~407
 - 8 Gamaly E G. In: Ebbesen T W, ed. *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties*. Florida: CRC Press, 1997. 163~188
 - 9 Amelinckx S, Zhang X B, Bemaerts D, et al. A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes. *Science*, 1994, 265: 635~639
 - 10 Frank S, Poncharal P, Wang Z L, et al. Carbon nanotube quantum resistors. *Nature*, 1998, 280: 1 744~1 746
 - 11 Bockrath M, Cobden D H, McEuen P L, et al. Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes. *Science*, 1997, 275: 1 922~1 925
 - 12 Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics: elasticity strength and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 1997, 277: 1 971~1 975
 - 13 de Heer W A, Chatelain A, Ugarte D. A carbon nanotube field-emission electron source. *Science*, 1995, 270: 1 179~1 180
 - 14 Saito Y, Uemura S, Hamaguchi K. Cathode ray tube lighting elements with carbon nanotube field emitters. *Jpn J Appl Phys*, 1998, 37: L346~L348
 - 15 Nagy G, Levy M, Scamozzino R, et al. Carbon nanotube tipped atomic force microscopy for measurement of < 100 nm etch morphology on semiconductors. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 529~531
 - 16 Yu D P, Bai Z G, Ding Y, et al. Nanoscale silicon wires synthesized using simple physical evaporation. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 3 458~3 460
 - 17 Zhang H Z, Yu D P, Ding Y, et al. Dependence of the silicon nanowires diameter on the ambient pressure. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 3 396~3 398
 - 18 Goldstein A N, Eder C M, Alivisatos A P. Melting in semiconductor nanocrystals. *Science*, 1992, 256: 1 425~1 427
 - 19 Givargizov E I. Periodic instability in whisker growth. *J Cryst Growth*, 1975, 31: 20~30
 - 20 Givargizov E I. Fundamental aspects of VLS growth. *J Cryst Growth*, 1973, 20: 217~226
 - 21 Zhou G W, Zhang Z, Bai Z G, et al. Transmission electron microscopy study on Si nanowires. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 677~679
 - 22 Wang N, Tang Y H, Zhang Y F, et al. Transmission electron microscopy evidence of the defect structure in Si nanowires synthesized by laser ablation. *Chem Phys Lett*, 1998, 293: 368~372
 - 23 Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl Phys Lett*, 1990, 57: 1 046~1 048
 - 24 Takagi H, Ogawa H, Yamazaki Y, et al. Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine particles. *Appl Phys Lett*, 1990, 56: 2 379~2 380
 - 25 Liao L S, Bao X M, Zhang X Q, et al. Blue luminescence from Si⁺-implanted SiO₂ films thermally grown on crystalline silicon. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 850~852