

文章编号: 1004 - 0609(2004) S1 - 0398 - 06

掺杂硅纳米线的光电特性^①

唐元洪, 裴立宅

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要: 采用激光烧蚀法制备了磷掺杂硅纳米线和硼掺杂硅纳米链, 并运用透射电子显微镜(TEM)、近边 X 射线吸收精细结构光谱(NEXAFS)、X 射线光电子能谱(XPS)及场发射(FE)测量等对其进行了研究。结果表明: 硅纳米线包覆在二氧化硅层中及其核心由磷掺杂的晶体硅构成, 磷不仅存在于硅纳米线的核心内, 也存在于二氧化硅与硅核心的相界面上; 硼掺杂硅纳米链的外部直径约为 15 nm, 由直径 11 nm 的晶核和 2 nm 的无定形氧化物外层构成的晶格所组成, 其粒间距为 4 nm, 硅纳米粒子链的阈值场强为 6 V/ μm , 优于未掺杂的硅纳米线的阈值场强(9 V/ μm)。X 射线光吸收谱可以补充提供常规电流-电压测量得不到的信息, 并提示掺杂分布的细节。

关键词: 硅纳米线; 硅纳米链; 掺杂; 光电特性

Optoelectronic characteristics of doped Si nanowires

TANG Yuanhong, PEI Lizhai

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Phosphorus-doped silicon nanowire(P-SiNW) and boron-doped silicon nanoparticle chain(B-SiNC) synthesized by using laser ablation method were investigated by transmission electron microscopy(TEM), high resolution transmission electron microscopy(HRTEM), near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy(NEXAFS), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and field emission measurement etc. The results show that the nanowires are encapsulated within a silica layer and that the cores of the nanowires are crystalline silicon doped with phosphorus. Phosphorus is found to be inside the core of the Si wire and at the interface of silica outerlayer and silicon core. TEM and HRTEM show that the outer diameters of the nanoparticles are around 15 nm and the nanoparticles have perfect lattices with 11 nm crystalline core and 2 nm amorphous silica outerlayer while the distance of the interparticles is 4 nm. Field emission measurement show that the turn on field of B-SiNC is 6 V/ μm , which is much lower than that of undoped Si nanowires(9 V/ μm). And X-ray absorption spectroscopy can also provide complementary information to the common current-voltage measurement and detail information of the doped distribution, simultaneously.

Key words: silicon nanowire; silicon nanoparticle chain; doping; optoelectronic characteristic

自从 1998 年硅纳米线首次实现了大量制备以来^[1-3], 硅纳米线的研究取得了较大的进展。纳米线主要包括 Si 纳米线^[1-3]、Ge 纳米线^[1,4]、SiC 纳米线^[5-7]、Si₃N₄ 纳米线^[8]等。这些纳米线形貌的共同特点是其内部都存在均匀的具有无定形氧化物外层结构的晶核。前人对这些纳米材料进行了大量的研

究, 其中硅纳米线的透射电子显微镜(TEM)^[9,10]、X 射线衍射分析(XRD)^[2]、近边 X 射线吸收精细结构光谱(NEXAFS)^[11]、电子输运^[12,13]、光致发光特性^[14,15]、Raman 光谱^[16,17]以及场发射^[18]的研究均有报道, 这些研究对于硅纳米技术的发展打下了良好的基础。

① 基金项目: 香港研究基金委员会及加拿大国家科学与工程研究委员会(NSERC)资助项目(9040637); 美国国家科学基金(NSF)资助项目(DMR-0084402)

作者简介: 唐元洪(1965-), 男, 博士, 特聘教授。

通讯作者: 唐元洪, 教授; 电话: 0731-8821778(0), 13873110210; E-mail: yhtang@hnu.cn

目前的硅基微电子集成电路技术将很快达到自身的物理极限^[19-20], 随着人们对超大容量电子存储器的需求, 硅纳米线极有可能在纳米电子学领域成为一种极有应用潜力的新材料。虽然用悬浮交叉纳米管序列制备碳纳米管基纳米电子器件作为随机存取存储器(RAM)的研究已有报道, 但是仅依靠碳纳米管作为交叉序列仍存在的问题。研究表明, 半导体型碳纳米管和金属型碳纳米管分别位于器件的底部和顶部进行组装才是一种理想方式, 且此种方式才能保证独立地读取每个接触面的状态信息^[21]。而碳纳米管是否具有金属或半导体特性取决于纳米管的石墨面碳原子排列的螺旋化方向^[22], 然而到目前为止还没有人成功地控制制备出金属或半导体纳米管。解决以上问题的一个方法是用掺杂半导体纳米线来代替半导体型碳纳米管, 不管碳纳米管是否具有金属或半导体特性, n 型硅纳米线总会与纳米管形成整流结^[23]。哈佛大学最近报道了磷掺杂 n 型硅纳米线的 I-V 特性的初步结果^[24], 但掺杂硅纳米线的细节, 包括化学键与电子结构却未见有报道。

Tang 等^[25]首先发现了硅纳米链, 这是硅纳米线的一种特殊形貌, 它是由硅纳米晶粒子连接成的链状线, 外面由二氧化硅层覆盖。由于硅纳米链在硅纳米线中的含量较少(< 5%), 且经常与硅纳米线孪生在一起, 纳米链本身电阻也非常大, 所以很难测出硅纳米链的电特性。在电子输运测量中, 文献[26]预测导体与绝缘体交替构成的一维纳米粒子链会展示出明显的库仑阻塞效应, 而硼掺杂的硅纳米粒子链正是这种导体-绝缘体结构, 因而引起了研究者的极大兴趣。

作者主要研究讨论了磷掺杂硅纳米线(P-SiNWs)和硼掺杂硅纳米链(B-SiNCs)的 X 射线光电子能谱、场发射测量及 X 射线吸收谱的结果, 并以此来研究掺杂硅纳米线的化学键与电子结构。

1 实验

采用激光烧蚀法制备了 P-SiNWs 与 B-SiNCs^[25]。制备工艺如下: 将 8 g SiO₂ 粉末与 1% 的掺杂源红磷粉末或 B₂O₃ 粉末在室温下液压成片状物体, 然后将其装入镶嵌在高温炉中的石英管中。将靶装入石英管中, 用机械真空泵将石英管抽至 4×10^{-2} Torr 的真空度, 然后向石英管内以 50 mL/min 的流量充入高纯 Ar 载气(99.99%), 并保持管内处于常压。当炉内的温度到达 1 200 °C 时,

将 KrF 准分子激光器的激光束照射在靶上, 激光能量为每脉冲 0.4 J, 脉冲持续时间 3.4×10^{-8} s, 频率 10 Hz。在炉子外部边缘的石英管内壁上出现了黄色海绵状产物, 将部分产物放在铜栅格上进行透射电镜(TEM)显微结构分析。采用双晶单色器(DCM)产生的光束进行近边 X 射线吸收精细结构光谱(NEXAFS)测量, 该设备位于美国 Wisconsin-Madison 大学的同步加速器辐射中心内。InSb(111)晶面的 DCM 光束和 3.5 keV 加速电压为 Si 和 P 的 K 边测量提供了良好的光学和标准参照物^[27]。测量了 P-SiNWs 的总电子产额谱(TEY)和 X 射线荧光产额谱(FLY)。

2 分析与讨论

2.1 磷掺杂硅纳米线(P-SiNWs)

图 1 所示为 P-SiNWs 的 TEM 照片。从图中可看出, P-SiNWs 的平均直径约为 16 nm, 且直径较一致, 表面光滑干净, 大多数呈直线状或具有较平滑的弯曲, 因此, P-SiNWs 的形貌与以前报道的未掺杂 SiNWs 的形貌基本上一致^[28]。采用高分辨电子显微镜(HRTEM)研究了 P-SiNWs 的显微结构, 高分辨电子显微图像的观察在 Philips CM 200FEG 透射电镜上进行, 工作电压为 200 kV, 如图 2 所示。图 2 所示为 P-SiNWs 的二维图像, 由图可观测到晶面间距为 0.31 nm 的晶核, 对应于硅(111)面。沿[112]轴生长是 P-SiNWs 的典型生长方向, 能量色散 X 射线光谱(EDS)证实 P-SiNWs 外层存在几纳米厚的无定形硅氧保护层。图 2 中空心箭头所指为纳米线晶核心内的一个典型缺陷区域, 这种(111)面的堆垛缺陷并没有沿着纳米线的[112]方向生长, 这与未掺杂的硅纳米线的观测结果不同, 即在未掺杂的硅纳米线中缺陷的生长方向与纳米线的生长方向相同^[9,29], 缺陷的出现可能是由于大量磷掺杂的结果。

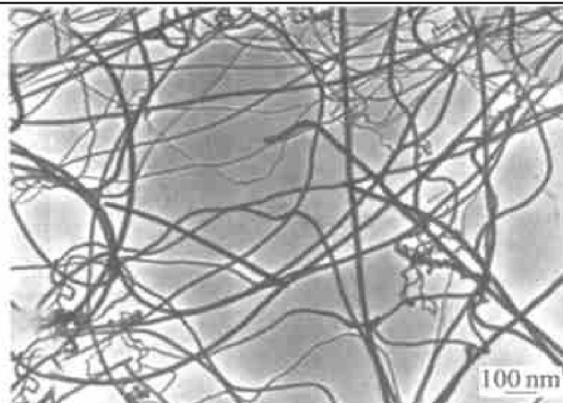


图 1 P-SiNWs 沿[112]方向的典型生长方向(TEM 图像)

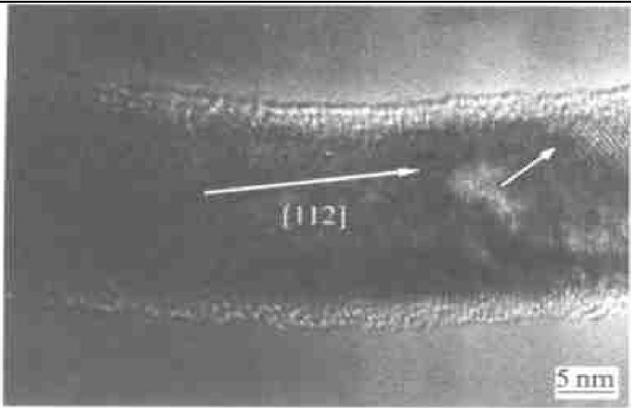


图2 磷掺杂硅纳米线高分辨TEM照片

因为TEY收集的为电子信号，是从样品表面发出的，而FLY收集的是声子信号，是从样品内部发出的。因此，通过NEXAFS的探测深度研究^[30]，可以确认元素磷究竟是存在于线的表面还是存在于核中及其化学存在状态。通过NEXAFS研究，测量了Si和P的K边不同的吸收常数，包括偶极子迁移从1s轨道到3p轨道以及比p轨道更高的能量

状态(探测了导带未填满态密度)，因此，通过Si和P的K边NEXAFS研究可提供P和Si相互关系的细节。

图3(a)~(d)分别为样品经过1%的HF腐蚀5 min和5%的HF腐蚀5 min的Si和P的K边NEXAFS光谱。在1847 eV时，随着腐蚀的增强，硅氧化物TEY和FLY光谱峰的强度明显减弱，且表面氧化物很容易被HF腐蚀掉，同时在1840 eV时出现了Si峰，并且Si特征峰渐渐变强。在进行足够的腐蚀(5%的HF腐蚀5 min)后，Si-O特征峰几乎完全消失，仅留晶体Si特征峰。与硅晶片的光谱相比较，P-SiNWs除了在更高能量状态下的振幅轻微减弱外，整体谱与同硅晶片有相同的振动方式。图4所示为更高的k值光谱在k空间分布图。该图表明P-SiNWs核内的晶体硅结构与硅晶片基本相似，但P-SiNWS核内的晶体硅结构的平均原子间距稍微大一些，也就是说在SiK边光谱中观察到了材料的局部结构轻微膨胀，这是由于体积大的磷原子的替代硅原子而引起的。

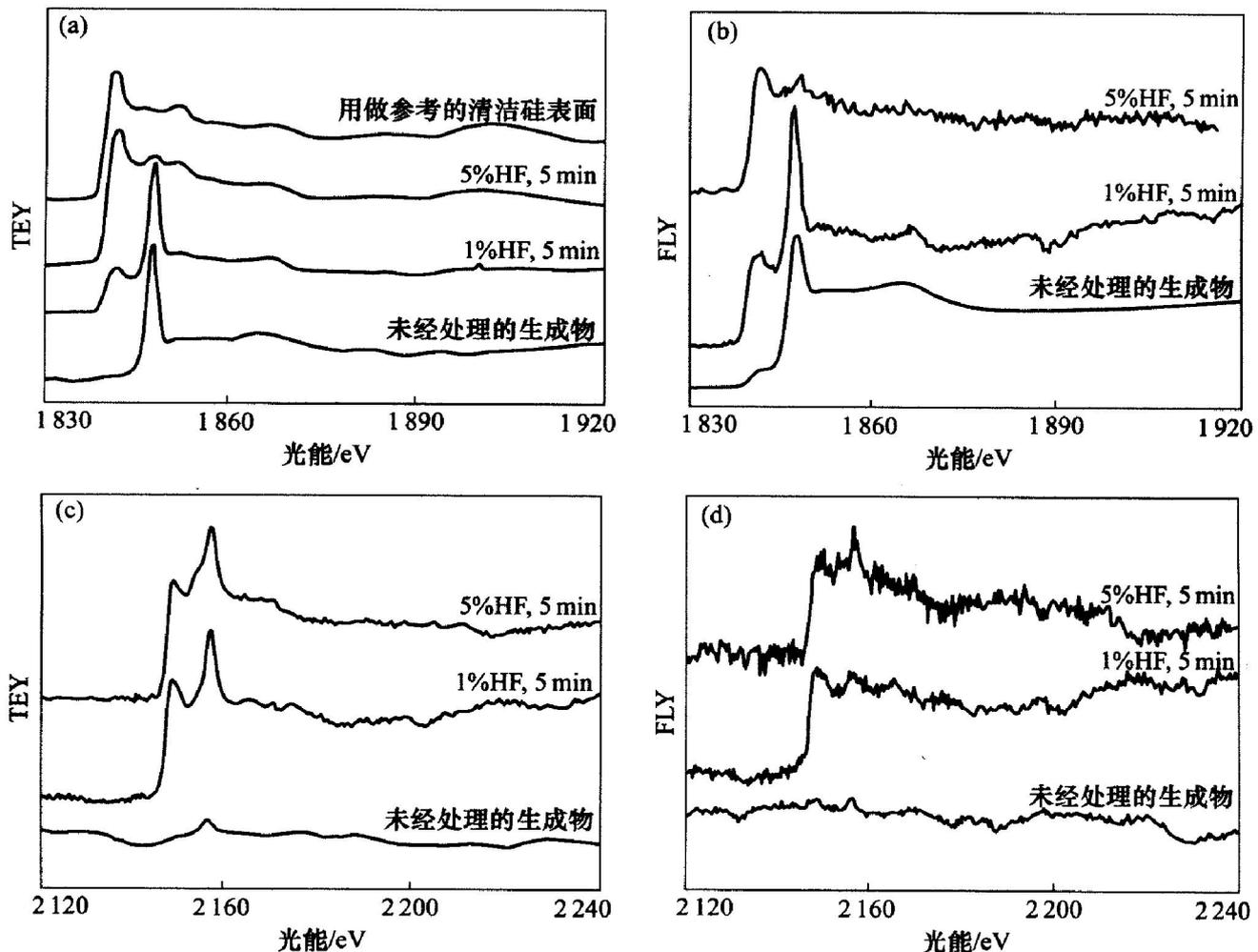


图3 HF腐蚀后的K边NEXAFS的TEY和FLY光谱

(a) —Si K边TEY光谱; (b) —Si K边FLY光谱; (c) —P K边TEY光谱; (d) —P K边FLY光谱

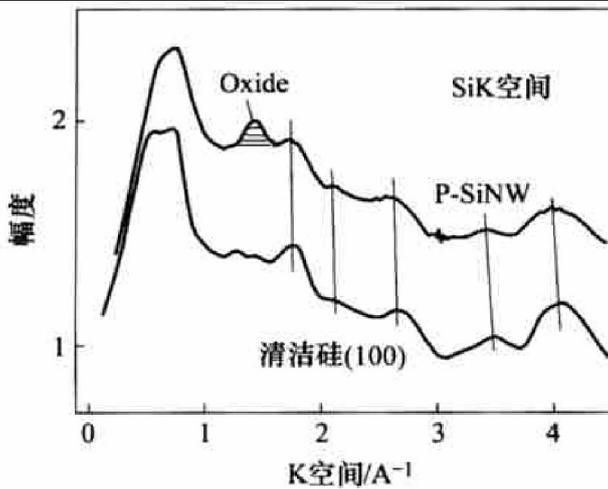


图 4 HF 腐蚀的 P-SiNWs 和硅晶片的 Si K 边 NEXAFS 光谱对比

表面氧化层在腐蚀后 P 的 K 边 NEXAFS 光谱的信号方显示出来。图 3(c) 的 TEY 和图 3(d) 的 FLY P 的 K 边光谱清楚地显示了很强的边缘跃迁以及在 2 145 eV 和 2 153 eV 时的 2 个锐利共振(以 2 144 eV 时的红磷白线为参考标准线)。对图 3(a) 中 HF 处理后的样品 Si 的 K 边 TEY 光谱和图 3(c) 中 HF 处理后的样品 P 的 K 边 FLY 光谱进行对比研究后表明, 如果不考虑 2 153 eV 时的波峰, 2 个光谱在一定程度上有相似的振动, 也可以定性地说明 P-SiNWs 中的磷替占据纳米硅线中的某些四面体位。由于 Si 在 2 153 eV 时的能量与磷氧化物的能量相同, 故这个波峰为氧化物外层与晶体硅核分界面上的 P_2O_5 - SiO_2 波峰。这种解释与硅氧化物被腐蚀掉后的 TEY 和 FLY 光谱的磷氧化物峰强减弱的现象是一致的。

2.2 硼掺杂硅纳米链(B-SiNCs)

图 5 所示为 B-SiNCs 的一般形貌(观察在 Philips CM20 电镜上进行, 工作电压为 200 kV)。由图 5 可看出硅纳米链与珍珠链相似, 且纳米粒子与无定形硅氧化物连接在一起。B-SiNCs 包含“结”与“颈”两部分, 且结与结的距离基本上相同, “结”与“颈”的平均直径分别为 15 nm 和 4 nm。整个样品的分布较均匀, 基本上没有混杂孤立的纳米粒子。样品中含有 95% 以上的 B-SiNCs, 其余均为共存的硅纳米线。用透射电镜(TEM)上的能谱仪(EDS)分析后证实硅纳米链主要由硅与氧两种元素组成。图 5 右上角的插图为 B-SiNCs 的选区电子衍射(SEAD)图像, 此衍射环与具有金刚石结构的硅(111)面、(220)面和(311)面的衍射环相吻合。

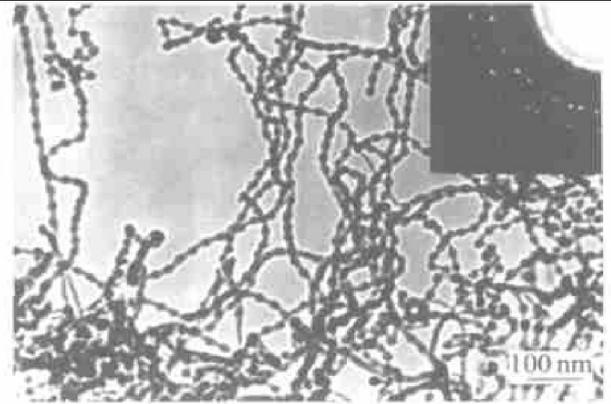


图 5 硼掺杂硅纳米链的 TEM 照片

用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)较深入地研究了 B-SiNCs 的显微结构(图 6), 并进一步证明了硅纳米链是由无定形氧化物将硅纳米粒子连接在一起的。由图可看出 B-SiNCs 是由直径为 11 nm 的晶核和 2nm 的无定形氧化物外层构成的晶格所组成, 其粒间距为 4 nm。

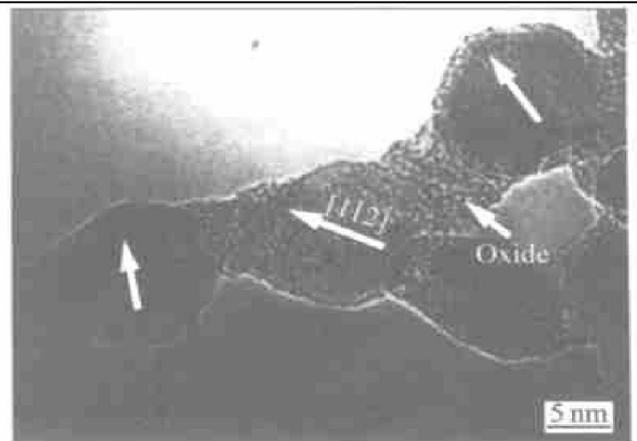


图 6 硼掺杂硅纳米链高分辨 TEM 照片

采用文献[18]所用的设备对 B-SiNCs 的场发射特性进行了测量。图 7 所示为硅纳米链的电流-电场特性图及其相应的 FN 图。用导电碳膜将 B-SiNCs 粘附于 Mo 基上, 样品与阳极探头的距离变化范围为 120~220 μm 。在电场中发射出 0.01 mA/cm^2 电流密度的阈值场强为 6 $\text{V}/\mu\text{m}$, 大大低于相同直径的本征硅纳米线的阈值场强(9 $\text{V}/\mu\text{m}$)^[18]。采用常规的 Fowler-Nordheim(FN)理论分析了 B-SiNCs 的场发射特性。根据 FN 理论, 场发射电流 I 可看成发射区面积 A 、电场 E 、发射端的局部功函数 ϕ 以及场增强因子 β 的函数, 即 $I \propto A (\beta^2/\phi) E^2 \exp(-7 \times 10^7 \phi^{3/2} \beta E)$ 。所有具有不同样品与阳极探头距离的 FN 曲线几乎都落在窄区域, 同时有相似的 y 截距值, 说明 B-SiNCs 分布均匀。同时, 对场发射也进行了稳定性测试, 初始场强电

流密度为 $110 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，并记录了工作电压和样品与阳极探头距离相同时 3 h 内场发射电流密度的变化数值，从这些记录数值中没有观察到电流密度有明显的下降趋势，其波动幅度也在 $\pm 15\%$ 以内，说明 B-SiNCs 在场发射器件中极有应用潜力。目前对 FN 曲线(图 7 插图)在高场区及低场区产生非线性变化的原因还不是很清楚，极有可能与 B-SiNCs 的粒子链结构有关。

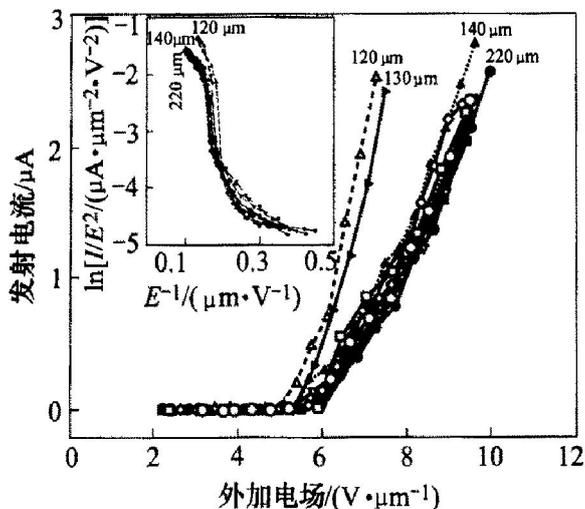


图 7 不同电极与样品距离的硅纳米链的电流与电场特性及其 FN 曲线

用 XPS 测定了元素硼 1s 轨道的化学偏移量来研究 B-SiNCs 中硼原子是否已掺杂在硅纳米晶中。图 8 所示为 B-SiNCs 经过不同处理后的硼元素 1s 轨道跃迁光谱。曲线(a)~(c)都存在 2 个明显的波峰，在 193.8 eV 和 188.5 eV 两个位置存在两个强度最大的波峰(即峰 1 和峰 2)，峰 1、峰 2 分别为硼氧化物(B-O 键)及硼化物(包括 B-Si 键)相应的波峰^[31]。样品经过不同的处理后，3 条曲线的波峰位置有些轻微的偏移，B-B 键的峰强度在 189~190 eV 时有所下降，使曲线(a)~(c)的分布不均匀。

随着 HF 腐蚀时间的增加，峰 1(B-O 键)的强度有所减弱，而峰 2(Si-B 键、B-B 键)的强度明显增强，证实了 B 原子掺杂在了 Si 核内，而 B-SiNCs 经过 2 keV 的 Ar 离子处理 200 s 后的光谱进一步证实了这一点。

目前的研究结果表明，在激光烧蚀靶上添加硼氧化物源会出现以下现象：1) B-SiNCs 的可控性生长；2) B 原子扩散进入了纳米链的 Si 核中。B-SiNCs 比传统光滑的未掺杂的硅纳米线具有更好的场发射特性，其原因可能为：1) 经过 B 掺杂后改变了纳米硅晶本身的场发射性能；2) 可能是纳米

粒子的形态引起了场发射强度的增强。而实际上，由导电性纳米粒子与绝缘性纳米粒子交替组成的纳米链状结构与 Carey 所报道的系统有一定的相似性^[32]。Carey 发现存在于绝缘基体内部的导电纳米级团簇不同的电介及导电性能可增加材料的场发射强度。但详细的增强机理仍不是很清楚，需要进一步的研究。

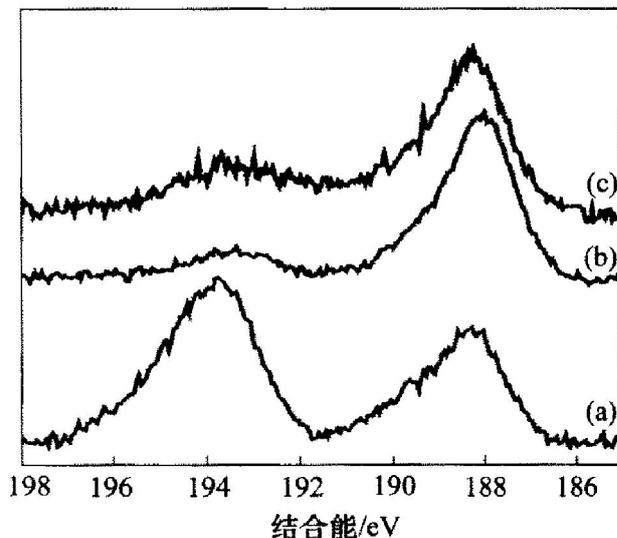


图 8 B1s 轨道的 XPS 光谱

- (a) 一未经过处理的 B-SiNCs;
- (b) -HF 酸腐蚀后的 B-SiNCs;
- (c) -HF 腐蚀及 Ar³⁺ 溅射处理后的 B-SiNCs

3 结论

1) 应用 NEXAFS 研究了 P-SiNWs 的电子结构和化学键，同时进行了 TEY 和 FLY 光谱测试，提供了掺杂分布的细节并证实了磷元素不仅掺杂于硅纳米线的核心内，也存在于核心与外层的相界面上。并为计算 P-SiNWs 的磷掺杂度并进行 I-V 测量^[24]提供了一些必要的补充信息。

2) 采用激光烧蚀 SiO 和 B₂O₃(1%) 混合粉末在 1 200 °C 合成了大量的一维 B-SiNCs，并研究了材料的显微结构与场发射性能。TEM 分析表明，B-SiNCs 由导体-绝缘体交替组成的一维纳米链所构成，这些一维纳米链有很强的场发射性能，是单电子晶体管存储器等器件的潜在应用材料。

总之，X 射线光吸收谱可以补充提供常规电流-电压测量得不到的信息，并提示掺杂分布的细节，且场发射测量证明了掺杂的硅纳米线具有更好的场发射特性。

致谢

感谢李述汤教授和沈俊江教授对本工作的大力支持。

参考文献

- [1] Morales A M, Lieber C M. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires [J]. *Science*, 1998, 279: 208 - 211.
- [2] Zhang Y F, Tang Y H, Wang N, et al. Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(15): 1835 - 1837.
- [3] Tang Y H, Zhang Y F, Lee C S, et al. Large scale synthesis of silicon nanowires by laser ablation [J]. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1998, 526: 73 - 77.
- [4] Lee S T, Wang N, Zhang Y F, et al. Oxide-assisted semiconductor nanowire growth [J]. *MRS Bull*, 1999, 24: 36 - 42.
- [5] Dai H, Wang E W, Lu Y Z, et al. Synthesis and characterization of carbide nanorods [J]. *Nature*, 1995, 375: 769 - 772.
- [6] Zhang Y, Suenaga K, Colliex C, et al. Coaxial nanocable: silicon carbide and silicon oxide sheathed with boron nitride and carbon [J]. *Nature*, 1998, 281(14): 973 - 975.
- [7] Zhou X T, Wang N, Lai H L, et al. β -SiC nanorods synthesized by hot filament chemical vapor deposition [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(26): 3 942 - 3 944.
- [8] Han W Q, Fan S S, Li Q Q, et al. Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube confined reaction [J]. *Science*, 1997, 277: 1 287 - 1 289.
- [9] 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 [J]. *Chem Phys Lett*, 1998, 283(13): 368 - 372.
- [10] Zhou G W, Zhang Z, Bai Z G, et al. Transmission electron microscopy study of Si nanowires [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(5): 677 - 679.
- [11] Zhang Y F, Liao L S, Chan W H, et al. Electronic structure of silicon nanowires: a photoemission and x-ray absorption study [J]. *Phys Rev B*, 2000, 61(12): 8 298 - 8 305.
- [12] Ng V, Ahmed H, Shimada T. Nonlinear electron transport characteristics in ultrathin wires of recrystallized hydrogenated amorphous silicon [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(7): 972 - 974.
- [13] Chung S W, Yu J Y, Heath J R. Silicon nanowire devices [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(15): 2 068 - 2 070.
- [14] Zhang Y F, Tang Y H, Peng H Y, et al. Diameter modification of silicon nanowires by ambient gas [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(13): 1 842 - 1 844.
- [15] Yu D P, Bai Z G, Wang J J, et al. Direct evidence of quantum confinement from the size dependence of the photoluminescence of silicon quantum wires [J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(4): R2 498 - R2 501.
- [16] Papadimitriou D, Nassiopoulou A G. Polarized Raman and photoluminescence study on silicon quantum wires [J]. *J Appl Phys*, 1998, 84(2): 1 059 - 1 063.
- [17] Li B B, Yu D P, Zhang S L. Raman spectral study of silicon nanowires [J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(3): 1 645 - 1 648.
- [18] Au F C K, Wong K W, Tang Y H, et al. Electron field emission from silicon nanowires [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(12): 1 700 - 1 702.
- [19] Muller D A. The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides [J]. *Nature*, 1999, 399: 758 - 761.
- [20] Schulz M. The end of the road for silicon [J]. *Nature*, 1999, 399: 729 - 731.
- [21] Rueckes T, Kim K, Joselevich E, et al. Carbon Nanotube Based Nonvolatile Random Access Memory for Molecular Computing [J]. *Science*, 2000, 289: 94 - 97.
- [22] Wildoer J W G, Venema L C, Rinzler A G, et al. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes [J]. *Nature*, 1998, 391: 59 - 62.
- [23] Dagoni R. Building from the bottom up [J]. *C&EN*, 2000, 78(16): 27 - 31.
- [24] Cui Y, Duan X, Hu J, et al. Doping and electrical transport in silicon nanowires [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104(22): 5 213 - 5 216.
- [25] Tang Y H, Zhang Y F, Wang N, et al. Morphology of Si nanowires synthesized by high temperature laser ablation [J]. *J Appl Phys*, 1999, 85(11): 7 981 - 7 983.
- [26] Tike A, Blick R H, Lorenz H, et al. Coulomb blockade in quasimetallic silicon or insulator nanowires [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(23): 3 704 - 3 706.
- [27] Zhu Y J, Coulthard I, Sham T K. XAFS studies of Rh nanostructures on porous silicon [J]. *J Synchrotron Rad*, 1999, 6: 529 - 531.
- [28] Tang Y H, Zhang Y F, Wang N, et al. Si nanowires synthesized from silicon monoxide by laser ablation [J]. *J Vac Sci Technol B*, 2001, 19(1): 317 - 319.
- [29] Tang Y H, Zheng Y F, Lee C S, et al. A simple route to annihilate defects in silicon nanowires [J]. *Chem Phys Lett*, 2000, 328(6): 346 - 349.
- [30] Stöhr J. NEXAFS Spectroscopy [M]. New York: Springer, 1992. 123.
- [31] Chastain J, King R C. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy [M]. Eden Prairie: Perkin-Elmer, NM, 1995. 5.
- [32] Carey J D, Forrest R D, Silva S R P. Origin of electric field enhancement in field emission from amorphous carbon thin films [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(16): 2 339 - 2 341.