

氧化铝模板法制备 Ge 纳米线*

叶好华¹ 叶志镇¹ 黄靖云¹ 吴贵斌¹ 赵炳辉¹ 涂江平² 侯 崑²

(1 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2 浙江大学材料系, 杭州 310027)

摘要: 采用氧化铝模板法结合具有高真空背景的低压化学气相沉积技术制备出 Ge 纳米线. 在氧化铝模板的背面喷金作为催化剂, 合成了 Ge 纳米线. 采用原子力显微镜、X 射线衍射、透射电镜、能量散射谱等手段对 Ge 纳米线进行了分析. Ge 纳米线的直径约为 30nm, 长度超过 600nm. 对 Ge 纳米线的生长机理进行了探讨.

关键词: Ge 纳米线; 氧化铝模板; 低压化学气相沉积; 气-液-固(VLS)生长机理

PACC: 8115H; 8120; 6480

中图分类号: TN304.1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)02-0173-04

1 引言

纳米线材料是纳米材料体系中一个重要的分支, 因为纳米线材料在介观物理和纳米器件研制方面有非常重要的应用前景. 自从 1991 年日本 NEC 公司的饭岛(Iijima)^[1] 制备出纳米碳管以来, 纳米线材料的制备与研究引起了许多科技领域的科学家的极大关注. 人们采用各种方法制备不同成分的纳米线材料, 如 GaN^[2], ZnO^[3], Si^[4-7], Ge^[8-10] 等.

Ge 是一种重要的半导体材料, 应用于高速微电子学器件和红外光学器件. 与 Si 相比, Ge 有更小的电子有效质量, 空穴有效质量和更低的介电常数, 并且 Ge 的激子波尔半径(24.3nm) 比 Si 的激子波尔半径(4.9nm) 大, 所以 Ge 会有更显著的量子尺寸效应. Ge 的尺寸减小至纳米量级, 能改善 Ge 的间接带隙的能带结构和材料的光学性质. 因此, Ge 纳米线材料的制备与性质的研究引起了研究者们很大的兴趣. 他们采用各种方法合成了 Ge 纳米线^[8-10]. Omi 等人^[8] 采用高指数面法在 Si(113) 晶面上生长 Ge 纳米线, 所制得的 Ge 纳米线取向一致, 但其直径和长度的分布范围很大. Gu 等人^[9] 基

于晶体的气-液-固生长机理在 Au 纳米颗粒上合成 Ge 纳米线, 他们制备的 Ge 纳米线虽然直径和长度比较均匀, 但是取向不一致, 无法阵列化. 要实现 Ge 纳米线的直径和长度可控及排列有序化, 氧化铝模板法是一种可行的方法. 因为氧化铝模板的孔洞为六角柱形垂直于膜面呈有序平行排列, 孔径可在 5 ~ 200nm 范围内调节, 深度也可通过改变阳极氧化时间来调节. 本文采用低压化学气相沉积(LPCVD) 技术和氧化铝模板法成功制备出 Ge 纳米线, 这在国内外还没有报道过.

2 实验

氧化铝模板的制备采用二步阳极氧化法^[11]. 首先, 将铝(99.99%) 片用丙酮除脂, 在 N₂ 氛围下 500℃ 退火 2h. 接着进行电解抛光, 获得光洁的表面. 随后开始进行二步阳极氧化. Al 的阳极氧化采用的电解液为 0.3mol/L 草酸溶液, 电压为 40V, 电解时间为 10h. 然后, 在磷酸和铬酸的混合液中浸泡 10h, 用以去除第一步阳极氧化产生的氧化层中的无序化部分. 接着的第二步阳极氧化采用与第一步相同的工艺条件. 两步阳极氧化后, 未氧化的 Al 层

* 国家自然科学基金资助项目

叶好华 女, 1977 年出生, 硕士研究生, 从事半导体材料研究.

叶志镇 男, 1955 年出生, 教授, 博士生导师, 从事半导体材料和器件的研究.

2002-05-11 收到, 2002-06-25 定稿

在饱和的 HgCl_2 溶液中去除. 在 5wt% H_3PO_4 溶液中, 多孔氧化铝层的底部被腐蚀掉, 形成贯通的氧化铝模板. 我们所制得的氧化铝模板孔径约为 30nm, 孔与孔的间距约为 70nm, 厚度约为 $50\mu\text{m}$. 氧化铝模板的表面形貌采用原子力显微镜 (AFM) 来表征, 所用的设备是 ZAFM-II 型原子力显微镜. 通孔后的氧化铝模板背面的形貌如图 1 所示.

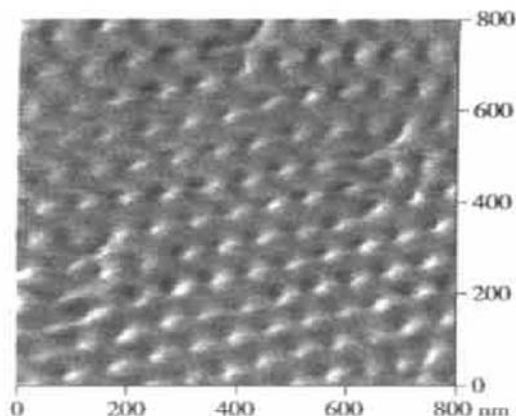


图 1 氧化铝模板背面的 AFM 图

Fig. 1 AFM image of porous alumina template

Ge 纳米线的制备采用 Au 催化的 LPCVD 生长法. 首先在氧化铝模板背面喷一层 Au, 然后将模板样品放入 LPCVD 系统中, 气源为 GeH_4 , 纯度为 99.99%, 流量为 5sccm, 温度设定为 660°C , 生长压力为 0.12Pa, 生长时间为 30min.

反应前后都对模板进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, 通过对比来探究 Ge 纳米线的晶体结构性质, 模板的面积为 0.25cm^2 , 采用的 X 射线衍射是 X'Pert, MPD, Philips, $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 0.154056\text{nm}$. 然后进行 Ge 纳米线的透射电镜 (TEM) 观察, 要对 Ge 纳米线作单独的分析, 必须得先将 Al_2O_3 模板去除掉. 将样品置于 20°C 的 1mol/L NaOH 溶液中浸泡 10h, 由 NaOH 溶液的选择性腐蚀去除 Al_2O_3 , 然后采用超声波清洗, 将 Ge 纳米线分散在溶液中. 用针筒吸取溶液滴在微栅铜网上, 经干燥后进行 TEM 测试. 采用的透射电镜为 Philips CM200 (加速电压为 200kV), 对 Ge 纳米线的微结构和晶体特性进行分析, 同时作 Ge 纳米线的选区电子衍射 (SAED) 分析及能量散射谱 (EDX) 分析.

3 结果和讨论

图 2 是生长 Ge 前后的氧化铝模板的 X 射线衍

射图. 曲线 a 是背面喷金的氧化铝模板的 XRD 曲线, 出现的两个峰是 Au(111) 和 Au(200) 的峰, $20^\circ \sim 40^\circ$ 间的弥散峰是氧化铝模板的衍射峰, 这个馒头峰说明我们所制得的氧化铝模板本身是一种微晶结构. 曲线 b 是生长了 Ge 纳米线后的氧化铝模板的 X 射线衍射曲线, 它的弥散峰与曲线 a 中的类似, 也是氧化铝模板本身的峰. 曲线 b 中两个标有 A 的峰是立方晶系的 Ge 的衍射峰, 峰位在 $28.1^\circ, 45.6^\circ$, 分别是立方晶系的 Ge(111) 和 Ge(220) 峰. 曲线 b 中标有 B 的两个峰是四方晶系的 Ge 的衍射峰, 峰位在 $32.9^\circ, 36.2^\circ$, 分别是四方晶系的 Ge(112) 和 Ge(211) 峰, 而且四方晶系的 Ge 的衍射峰比立方晶系的 Ge 的衍射峰要强. 由曲线 b 可以看出, 我们所制得的这个样品中同时含有四方晶系的 Ge 和立方晶系的 Ge, 而且在 660°C 生长的 Ge 纳米线的晶体结构是以四方晶系为主的多晶结构. 当温度升高时, Ge 纳米线的生长以立方晶系为主. 因为立方结构的晶体更为稳定, 需要更高的生长温度才能形成.

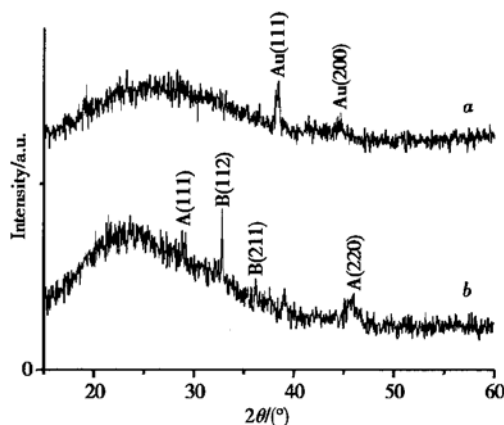


图 2 生长 Ge 纳米线前后的氧化铝模板的 XRD 图 a: Ge 纳米线生长前; b: Ge 纳米线生长后

Fig. 2 X-Ray diffraction of alumina template a: Before growth of Ge nanowires; b: After growth of Ge nanowires

单独的 Ge 纳米线的 TEM 测试结果如图 3 所示. 在电镜下可观察到微栅铜网上有很多条比较均匀的 Ge 纳米线, 图 3(a) 是其中一根 Ge 纳米线的明场像. 由图可见, Ge 纳米线的直径为 30nm, 长度超过 600nm, 而且沿纳米线轴向不同区域的直径均匀一致. 对纳米线进行能量散射谱分析, 结果显示为 Ge 元素. 图 3(b) 是 Ge 纳米线的高分辨透射电镜 (HRTEM) 图像, 由 HRTEM 可算出 Ge 纳米线晶

体的晶格面间距. 根据不同区域的 HRTEM 图计算出的晶格面间距不同, 有 0.27nm 和 0.25nm, 接近于四方晶系的 Ge(112) 和 Ge(211) 对应的面间距 0.269nm 和 0.247nm; 也有 0.327nm, 接近于立方晶系的 Ge(111) 对应的面间距 0.324nm. 但还是以四方晶系的 Ge(112) 居多, 这与 XRD 的结果相符. 图 3(b) 中的斜条纹即是立方晶系 Ge(111) 面的原

子层, 层间距为 0.327nm. 在电镜下进行选区电子衍射分析, 其衍射图如图 3(c) 所示, 为多晶圆环. 由公式 $Rd = L\lambda$, 可以计算出图 3(c) 中圆环对应的晶面间距 d . 计算结果, 有晶面间距为 0.269nm 和 0.236nm, 分别接近于四方晶系的 Ge(112) 和 Ge(211) 对应的面间距. 这也与 X 射线衍射的结果相符合, 都为多晶结构.

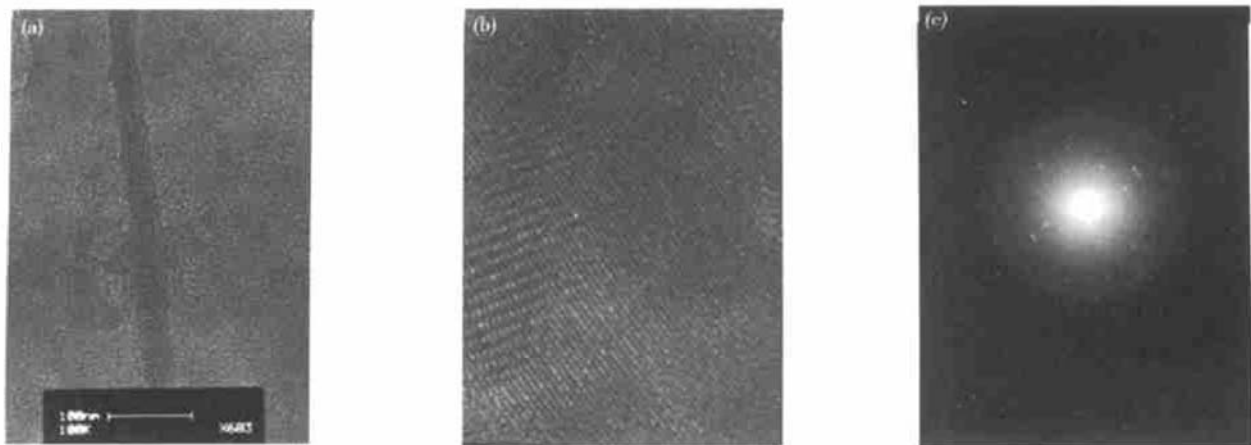


图 3 Ge 纳米线的 TEM 图 (a) 单根 Ge 纳米线的 TEM 明场像; (b) Ge 纳米线的高分辨透射电镜图 (放大 3360000 倍); (c) Ge 纳米线的选区电子衍射图

Fig. 3 TEM image of Ge nanowires (a) TEM bright field image of single Ge nanowire; (b) HRTEM image of Ge nanowires ($\times 3360000$); (c) SAED image of Ge nanowires

我们认为, Ge 纳米线的生长应该是晶体的气-液-固生长机理和模板的限制共同作用的结果. Au 与 Ge 能形成合金, 熔点为 365°C, Ge 的饱和浓度为 12wt%. 在生长过程中, 温度高达 660°C 时, 气源 GeH₄ 热解, 形成小的 Ge 原子团簇, Ge 原子团簇在高温下与 Au 形成合金液滴. 在化学气相沉积过程中, Ge 原子团簇不断地从上部进入合金液滴中, Ge 组分不断地达到过饱和而在下端析出, 如此过程的持续进行, 在合金液滴下面就形成了 Ge 的纳米线结构. 由于本文中氧化铝模板的应用, 氧化铝模板的柱形孔对喷在模板后面的 Au 的颗粒度有了一定的限制作用, 使 Au 的颗粒度很小, 而且比较均匀, 约为 30nm. 氧化铝模板的柱形孔对 Au-Ge 合金液滴的大小也有限制作用, 将 Au-Ge 合金液滴限制在柱形孔中, 合金液滴的大小对所形成的 Ge 纳米线的尺寸有很大的影响; 而且在 Ge 纳米线的生长过程中, 孔壁的限制使 Ge 纳米线的直径比较均匀, 都约为柱形孔的直径. 因此, 可以通过调节氧化铝模板孔径的大小来实现 Ge 纳米线的可控生长. 本文所制

备的 Ge 纳米线的直径都集中在 30nm 左右, 其均匀度高于 Gu 等人^[9]单纯以 Au 薄膜为催化剂的晶体气-液-固生长机理制备的 Ge 纳米线的均匀度. 由此可见, 低压化学气相沉积与氧化铝模板法相结合制备 Ge 纳米线, 能有效地控制 Ge 纳米线的直径和长度, 甚至能合成可控的 Ge 纳米线阵列. 这是一种切实可行的制备纳米线材料的新方法.

4 结论

本文首次采用氧化铝模板法结合具有高真空背景的 LPCVD 外延方法制备出 Ge 纳米线. 在模板的背面喷金作为催化剂, 660°C 的温度下生长的 Ge 纳米线是一种多晶结构, 同时包含四方晶系和立方晶系, 但以四方晶系为主. Ge 纳米线的直径约为 30nm 左右, 长度在 600nm 以上. Ge 纳米线的生长可能是晶体的气-液-固生长机理和氧化铝模板的限制共同作用的结果. 采用氧化铝模板和低压化学气相沉积相结合的方法, 能实现 Ge 纳米线的直径和长度的

可控生长, 是一种切实可行的制备纳米线材料的新方法.

参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56
- [2] Cheng G S, Zhang L D, Zhu Y, et al. Large-scale synthesis of single crystalline gallium nitride nanowires. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 2455
- [3] Li Y, Meng G W, Zhang L D, et al. Ordered semiconductor ZnO nanowire arrays and their photoluminescence properties. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 2011
- [4] Morales A M, Lieber C M. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, 1998, 279: 208
- [5] Zhang H Z, Yu D P, Ding Y, et al. Dependence of the silicon nanowire diameter on ambient pressure. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 3396
- [6] Yu D P, Bai Z G, Ding Y, et al. Nanoscale silicon wires synthesized using simple physical evaporation. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 3458
- [7] Li M K, Wang C W, Li H L. Synthesis of ordered Si nanowires arrays in porous anodic aluminum oxide templates. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 46: 1793
- [8] Omi H, Ogino T. Self-assembled Ge nanowires grown on Si (113). *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 2163
- [9] Gu G, Burghard M, Kim G T, et al. Growth and electrical transport of germanium nanowires. *J Appl Phys*, 2001, 90: 5747
- [10] Zhang Y F, Tang Y H, Wang N, et al. Germanium nanowires sheathed with an oxide layer. *Phys Rev B*, 2000, 61: 4518
- [11] Masuda H, Satoh M. Fabrication of gold nanodots array using anodic porous alumina as an evaporation mask. *Jpn J Appl Phys*, 1996, 35: L126

Growth of Ge Nanowires by Alumina Template*

Ye Haohua¹, Ye Zhizhen¹, Huang Jingyun¹, Wu Guibin¹, Zhao Binghui¹,
Tu Jiangping² and Hou Kun²

(1 State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2 Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Ge nanowires are synthesized by low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) combined with porous alumina template. Gold film is evaporated on the back side of alumina template, and used as a catalyst. The Ge nanowires are characterized by the means of AFM, XRD, TEM and EDX. The Ge nanowires are uniform, about 30nm in diameter and more than 600nm in length. The growth of mechanism of the Ge nanowires is discussed.

Key words: Ge nanowires; porous alumina template; low pressure chemical vapor deposition ; vapor-liquid-solid mechanism

PACC: 8115H; 8120; 6480

Article ID: 0253-4177(2003)02-0173-04

* Project supported by National Natural Science Foundation of China

Ye Haohua female, was born in 1977, master candidate. She is engaged in the research on semiconductor materials.

Ye Zhizhen male, was born in 1955, professor. He is engaged in the research on the semiconductor materials and devices.

Received 11 May 2002, revised manuscript received 25 June 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics