

学校编码: 10384

分类号__密级__

学号: 19820081152994

UDC__

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

AAO 膜的光反射非对称效应及
AAO 模板法制备 Si、Ge 纳米结构

Asymmetric light reflectance effect of AAO and
preparation of Si, Ge nanostructures using AAO template

李阳娟

指导教师姓名: 赖虹凯 副教授

专业名称: 凝聚态物理

论文提交日期: 2011 年 6 月

论文答辩时间: 2011 年 6 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

随着硅微电子产业的迅速发展,器件工艺水平不断提高,器件的尺度减小到纳米量级。然而,体 Si 是间接带隙材料,发光效率不高,制约了光电子集成的发展。制备高密度、小尺寸和大小均匀的 Si 基纳米结构对实现高性能的光电子器件具有重要的科学意义和应用价值。多孔阳极氧化铝膜(AAO)具有高度有序、孔径和孔间距可控、热稳定性好、绝缘、制备工艺简单等优点而成为制备均匀纳米结构的首选模板。

AAO 是一种宽带隙材料,具有良好的光学特性,在近紫外至近红外波段具有很高的透光性。利用 AAO 模板在透明的玻璃衬底上制备的不同纳米结构可应用于光催化、光染料电池和光电极等。因此,对玻璃基 AAO 的制备和光学性质研究也有着重要的意义。

本论文研究了玻璃基 AAO 膜的光反射非对称性和基于 AAO 模板的 Si 基纳米结构。主要工作和创新点如下:

1. 在玻璃基 AAO 膜上观测到了一个全新光学现象,样品正面入射时的反射光和背面入射时的反射光是互补色,我们称之为光反射的非对称效应。并证明了非对称光反射效应来自于玻璃和 AAO 膜间残留的 Al 二维纳米网络。
2. 利用 AAO 模板在 Si 衬底和 Si/GeSi 超晶格衬底上制备 Si 基纳米结构,获得大面积尺寸均匀的 Si 基纳米结构,在室温下获得了可见红光波段的光致发光,其中半高宽约为 24nm 窄的 585nm 的发光峰和 620nm 的发光峰在 10K-300K 变温测试下,峰位移动不明显,说明这两个峰是 Si 基纳米结构中不同发光中心的发光。
3. 将制得的尺寸均匀的 Si 纳米结构作为图形衬底,利用 UHV CVD 系统生长 Ge 岛,优化生长条件,得到高密度尺寸均匀的 Ge 岛,通过对其表面形貌的测试分析,表明图形衬底上的 Si 纳米结构对 Ge 岛生长的调制作用,即 Ge 岛优先成核于 Si 纳米结构图形衬底上。

关键词: 阳极氧化铝; 光反射非对称性; Si 基纳米结构; 图形衬底; Ge 岛

Abstract

With the rapid development of silicon microelectronics industry, the device technology has improved and size scale is reduced to nanometer scale. However, the low luminous efficiency has restricted the development of optoelectronic integration due to its indirect bandgap. High density, small size and uniform Si nano structures are promising materials to achieve high performance Si-based photonic devices. Because anodic alumina (AAO) are highly organized, controllable pore size and pore spacing, thermal stability, insulation, and simple preparation process, uniform nanostructures has been prepared using AAO template.

AAO is a wide bandgap material. It has good optical properties with high light transmission in the near ultraviolet to the near infrared. Various nanostructures have been prepared by AAO on the transparent glass substrates. And they are significant for application in photocatalysis and photovoltaic cells et al.

In this thesis, we have studied the asymmetric light reflectance effect of the AAO on glass substrate and the Si based nanostructures. The main work and innovations in this thesis are as follows:

1. A novel optical phenomenon, the asymmetric light reflectance effect, has been found in the glass-based AAO system. We demonstrate that the asymmetric light reflectance effect is caused by the residual Al network nanostructures between the glass and AAO.
2. Uniform small size Si based nanostructures in large area have been prepared using AAO template on the Si substrate and Si/GeSi quantum wells. The visible red photoluminescence at room temperature is observed in those Si-based nanostructures. These photoluminescence peaks were observed at 585 nm with a narrower band width and 620nm with a broader band, respectively. No obvious peak energy shift was measured for both of the PL signals by increasing the measurement temperature from 10K to 300K, which suggesting that the origin of the photoluminescence should be attributed to the defects and

interface states of the Si-based nanotips.

3. Ge islands are grown on patterned Si substrate prepared by AAO template in the UHVCVD system. High-density, uniform Ge islands are achieved by optimizing growth conditions. The results of Ge islands growth on Si nanodots suggest that Si nanodots play an important role in modulating the distribution and uniformity of Ge islands.

Keywords: anodized aluminum; asymmetric light reflectance effect; Si-based nanostructures; patterned substrate; Ge islands.

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 阳极氧化铝(AAO)的结构	1
1.3 AAO模板法制备纳米结构的研究进展	2
1.3.1 AAO模板制备Al基纳米结构的研究进展	3
1.3.2 AAO模板制备Si基纳米结构的研究进展	5
1.3.3 AAO模板制备玻璃基纳米结构的研究进展	8
1.4 本论文的主要工作	9
参考文献	11
第二章 玻璃基AAO膜的制备及光反射非对称效应	15
2.1 玻璃基AAO膜的制备和表征	15
2.2 光反射非对称效应的机理	18
2.3 本章小结	25
参考文献	26
第三章 模板法制备硅基纳米结构及其表征	28
3.1 Si基纳米结构的制备及光学性质的研究	28
3.1.1 模板法制备Si基纳米结构	29
3.1.2 Si基纳米结构的表征及光学性质的研究	30
3.2 Si纳米结构图形衬底上Ge岛的生长及结构研究	36
3.2.1 Si图形衬底上Ge岛的生长机理	36
3.2.2 Si纳米结构图形衬底上Ge岛的生长及结构研究	39
3.3 本章小结	47
参考文献	49
第四章 总结与展望	54
附录 硕士期间科研成果	56
致 谢	57

Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 The structure of anodic aluminum oxide (AAO)	1
1.3 Progress of nanostructures prepared by AAO template	2
1.3.1 Progress of nanostructures on Al substrate.....	3
1.3.2 Progress of nanostructures on Si substrate.....	5
1.3.3 Progress of nanostructures on glass substrate.....	8
1.4 Main works of this thesis	10
References	11
Chapter 2 Preparation of AAO on glass substrate and the asymmetric light reflectance effect	15
2.1 Preparation of AAO on glass substrate and the characterization	15
2.2 The mechanism of asymmetric light reflectance effect	18
2.3 Conclusion	25
References	26
Chapter 3 Preparation of Si-based nanostructures by AAO template and the characterization	28
3.1 Preparation of Si-based nanostructures and their optical properties	28
3.1.1 Preparation of Si-based nanostructures by AAO template.....	29
3.1.2 Optical properties of Si-based nanostructures	30
3.2 Growth and characterization of Ge islands on nano-patterned Si substrates	36
3.2.1 Growth mechanism of Ge islands on patterned substrate.....	37
3.2.2 Growth and characterization of Ge islands on patterned substrate.....	39
3.3 Conclusions	47
References	49

Chapter 4 Summary and future work	54
Appendix—List of Publication	56
Acknowledgements	57

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

纳米结构材料是指基本单元的颗粒或晶粒的三维尺寸中有一维处于纳米尺度(1~100nm)之间^[1,2]。纳米结构材料按维数可以分为:(i)零维,指在空间的三个方向上均在纳米尺度,例如纳米颗粒,原子团簇等;(ii)一维,指在空间的两个方向上均在纳米尺度,如纳米丝,纳米棒,纳米管等;(iii)二维,指在三维空间中的一个方向上在纳米尺度,如超薄膜、多层膜、超晶格等。在这些纳米材料基本单元中往往存在量子限制效应,所以零维、一维和二维的纳米材料又分别称之为量子点、量子线和量子阱。

当材料尺寸减小至可与电子自由程相比拟或更小时,这些纳米结构材料表现出与体材料不同的特有性质,如:表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应、量子隧穿效应等^[2-4]。由于纳米材料具有颗粒尺寸小、比表面积大、表面能高、表面原子所占比例大等特点,纳米材料在磁、热、光、电、催化、生物等方面具有非常广泛的应用前景,已经成为当今世界科技前沿的热点之一。

模板法制备纳米结构材料是近几年来广泛应用的一种非常具有吸引力的纳米结构合成方法。多孔阳极氧化铝膜(anodic aluminum oxide,简称AAO)具有高度有序、孔径和孔间距可控、热稳定性好、绝缘、制备工艺简单等优点,成为人们制备各种纳米结构材料的首选模板。

1.2 阳极氧化铝(AAO)的结构

铝基的阳极氧化铝(AAO)常在硫酸、磷酸和草酸等酸性溶液中制备。1953年 Keller^[5]首先报道了电化学方法制备的阳极氧化铝的结构,氧化铝薄膜由紧密排列的空心六棱柱组成,所有孔平行排列并垂直于铝基体。Thompson 和 Wood 等^[6]提出 Wood 模型,该模型显示氧化铝膜由多孔层和阻挡层构成,两层中含有不同的化学成分。如今人们普遍接受的阳极氧化铝的结构如图 1-1 所示,与衬底相邻的是薄而致密的阻挡层,厚而疏松的多孔层位居其上,多孔层的原胞为紧密

排列的六角棱柱,原胞中心有纳米级的微孔。这些孔具有一定的深度且大小均匀,孔与孔间相互平行且垂直于衬底表面,由阻挡层将孔和铝衬底隔开^[5,7]。改变阳极氧化条件可以改变孔的高宽比、孔径和孔间距等参数^[8,9]。这些结构特点决定了多孔阳极氧化铝是一种合成纳米材料的理想模板,并且,利用阳极氧化铝模板合成量子点、量子线或纳米管等,具有成本低,制备方法简单、尺寸小且均匀等优点。

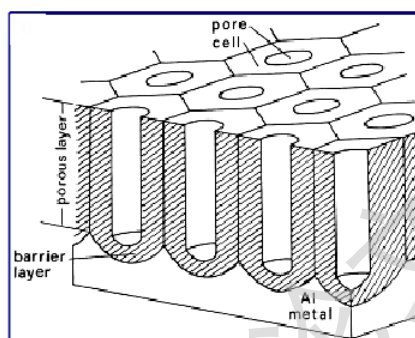


图 1-1 被普遍接受的阳极氧化铝的纳米孔阵列结构

1.3 AAO模板法制备纳米结构的研究进展

阳极氧化铝膜 (AAO) 能够自组织生成六角密堆的有序多孔结构,可以将它作为制备纳米管、纳米线和纳米点等各种光学、电学、磁学等的纳米结构材料和器件的模板,如:碳纳米管(CNT)^[10-12]、金属纳米线^[13,14]、光电元件^[15]、光子晶体^[16,17]、磁纳米材料^[18]等。

在不同衬底上的阳极氧化铝膜的氧化前端界面处略有不同。在纯 Al 衬底上阳极氧化,氧化前端的氧化速率快于边缘部分,随着氧化过程的进行,氧化前端呈凹下的半球形。随着硅基微电子产业的发展,将 AAO 应用于 Si 衬底上,当 Al 层完全氧化成氧化铝后,在氧化电压下溶液对 Si 衬底氧化形成 SiO₂ 岛层,体积膨胀使得 AAO 的氧化前端变成上凸的半球形,且在多孔的底部有 SiO₂ 岛。为了研究 AAO 的光学特性,将 AAO 应用于玻璃衬底上,由于玻璃衬底的绝缘性,当氧化前端进行到玻璃衬底上时,电流急剧减小,氧化停止,则在玻璃衬底和 AAO 之间还剩余一层 Al 纳米结构未被氧化。这三种衬底上的 AAO 结构如下图 1-2 所示。

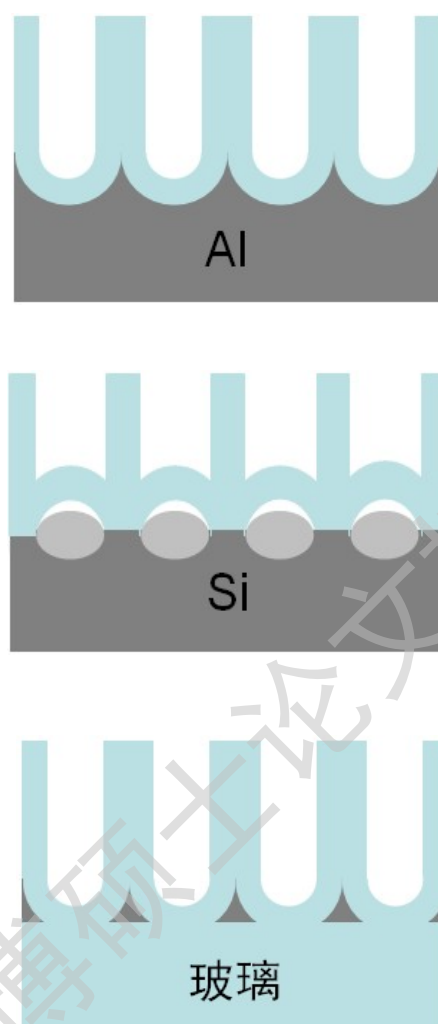


图 1-2 三种不同衬底上的 AAO 结构

1.3.1 AAO模板制备Al基纳米结构的研究进展

1995年 Masuda 和 Fukuda 等^[19]以氧化铝薄膜为模板,采用两步法成功地制备了具有规则排列纳米孔的铂膜和金膜,如图 1-3(a)所示。1996年 Masuda^[20]使用两步法阳极氧化制备了薄的具有规则贯通纳米孔的氧化铝薄膜,并以此氧化铝膜为模板,通过真空蒸发技术,在硅基体上制备出了圆锥形纳米金点阵。1997年, Masuda 等^[21]提出了压印法(图 1-3(b))制备高有序度多孔氧化铝膜的方法,采用六角密堆结构的 SiC 单晶突起阵列模板在铝箔上刻出凹槽图形再两步法阳极氧化获得大面积高有序度的 AAO 膜,如图 1-3(c)所示,这种方法制得的 AAO 膜有序度高于两步法,可作为有效制备光子晶体的方法^[22]。

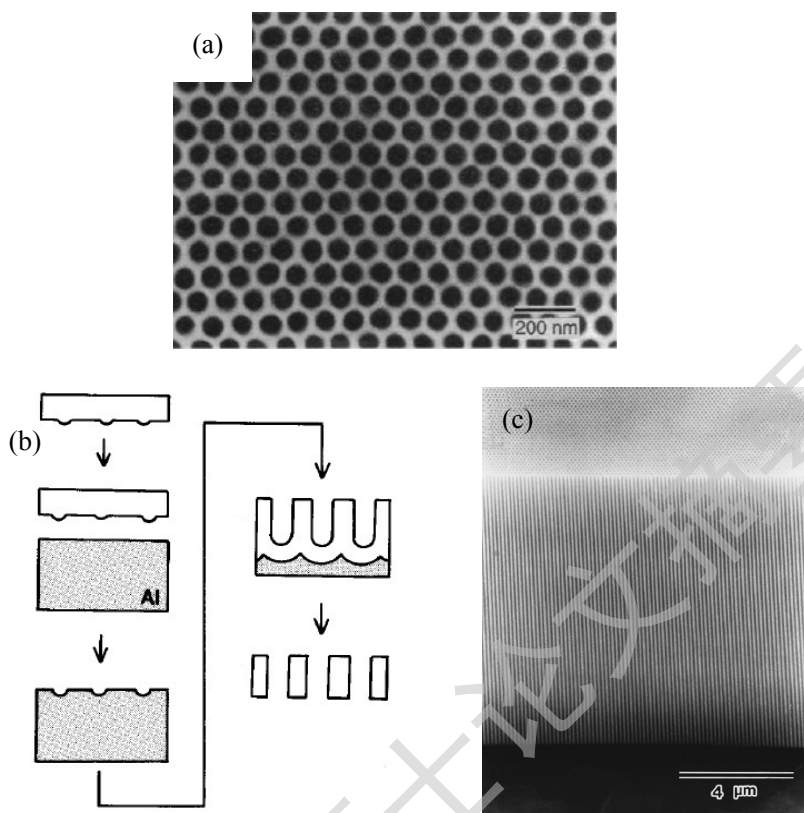


图 1-3 (a)具有规则纳米孔的铂膜 (b)SiC 模板压印法的制备过程
(c)压印法制备得 AAO 膜的平面和侧面 SEM 图

2004 年 Z. Chen 等^[23]利用规则的多孔 AAO 模板在 Si 衬底上蒸发合成 Ge 纳米点。两步法阳极氧化 Al 箔制备 AAO 模板后将剩余的 Al 基底用 HCl 和 CuCl_2 混合溶液腐蚀，用磷酸溶液除底部阻挡层后获得独立的 AAO 模板，在分子力的作用下模板与 Si 衬底粘连，最后在 Si 衬底上的多孔模板中蒸发淀积得到规则有序的 Ge 纳米点(图 1-4(a)和(b))。这种将 AAO 膜与半导体衬底相结合制备纳米结构的方法，会有膜与衬底接触不紧的问题，而且制备过程复杂，限制了其应用。1997 年 Shingubara 等^[13]研究了在不剥离 AAO 膜的条件下直流电沉积金纳米结构，首先两步法阳极氧化 Al 箔形成有序的多孔纳米阵列图形，然后用磷酸溶液腐蚀孔底 20-30nm 左右的势垒层，最后在直流电作用下电子透过阻挡层到达孔底与金属离子反应还原而成金纳米线，过程如图 1-4(c)所示。但是直流电沉积的制备方法不易控制，腐蚀过程既减薄了阻挡层，同时也减小了氧化膜的厚度，孔洞

不深，从而影响纳米线的长径比。

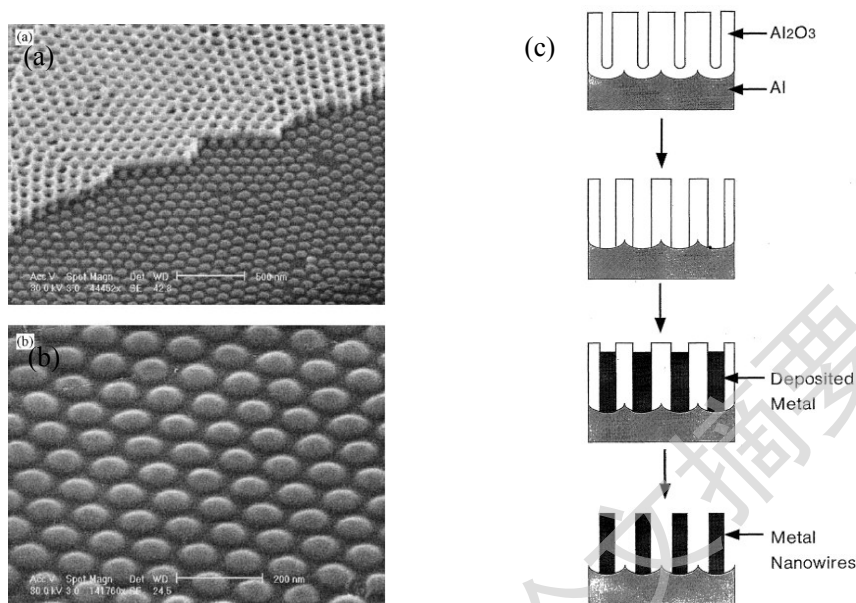


图 1-4 (a)移除 AAO 模板前 Ge 纳米点的 SEM 图

(b)去除 AAO 模板后的 Ge 纳米点的 SEM 高倍像

(c)直流电沉积制备金纳米线的过程

1.3.2 AAO模板制备Si基纳米结构的研究进展

硅微电子产业迅速发展，器件工艺水平不断提高，使器件的尺度减小到纳米量级，量子效应越来越明显，而以电子为载体传输信息的微电子器件的工作方式将受影响。若以光子为载体传输信息，与微电子集成结合，建立硅基光电子集成，避免了微电子器件的局限，且具有更快的响应速度和更大的数据存储量。Si 基材料是间接带隙材料，发光效率低，但与其与成熟硅工艺兼容的优势又是其他材料无法媲美的。因此，发展 Si 基光子学，实现 Si 基光电集成这个宏伟的研究课题备受关注^[24-26]。

实现 Si 基光电集成的关键是 Si 基光电子材料与器件的制备，纳米技术是一重要途径。利用纳米材料可以实现 Si 基材料的发光，体现在：多孔 Si^[27]、SiGe 量子阱^[26]、Ge 量子点^[28]等。为达到器件应用水平，需要制得高密度、均匀小尺寸的纳米结构。因此，制备 Si 基纳米结构有其重要的研究意义。

阳极氧化铝（AAO）具有很好的图形转移特性，可以将 AAO 模板的图形转

移到Si衬底上形成Si基纳米结构，以硅基光电集成为目的，研制硅衬底阳极氧化铝模板。目前，主要有两种方法可以实现AAO与硅衬底的结合：一是在Al片上制得有序的多孔图形，将底部Al层腐蚀掉，剩下AAO模板，将其粘合在Si衬底表面^[29]。这种方法制备的硅基AAO表面多孔图形均匀有序，但衬底和AAO之间的结合强度较低、易脱落，难于将其应用于后续器件制作。另一种是在Si衬底表面直接蒸镀Al膜，再阳极氧化形成硅基AAO^[30,31]。这种方法制备的AAO表面有序度不如第一种方法，但AAO膜与Si衬底粘合较紧，制备方法简单、省略了剥膜过程，且可制备超薄的Si基AAO膜^[31]。

Si基AAO膜制备方法的研究工作在国内外已有许多报道。在1999年，日本小组S.Shingubara等^[32]首次报道在Si衬底上利用AAO模板淀积Cu纳米线。为了能够蒸镀较厚的Al膜以采用两步氧化法从而获得较高的有序度，首先在Si衬底上热氧化形成一层30nm左右的SiO₂层，再溅射10-30μm左右的Al膜。在5℃、40V下的草酸溶液中两步法阳极氧化形成多孔状均匀有序的Si基AAO。然后在AAO孔通道中用CuSO₄·5H₂O溶液淀积直径约为48nm的Cu纳米线。2001年S.Shingubara^[33]又利用AAO模板法制备Si纳米结构。热氧化的SiO₂层减小为10nm，两步法阳极氧化获得直径约为25nm、孔间距为90nm的Si基AAO模板，如图1-5。然后利用RIE刻蚀AAO底部势垒层、薄的SiO₂层和Si衬底从而形成Si纳米结构。另外，2004年南大研究小组^[34]利用AAO模板的图形转移特性直接在Si衬底上得到Si纳米结构。首先在P型Si衬底上蒸发1μm的Al膜，5℃、40V下阳极氧化。除去AAO模板及势垒层和SiO₂层后得到Si纳米结构，如图1-6所示。Si纳米结构的密度为4×10¹⁰cm⁻²，这是一种制备Si纳米结构简单且经济的方法，也证明AAO模板的图形转移性质。

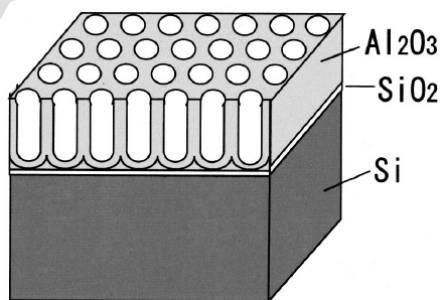


图 1-5 Si 基 AAO 模板

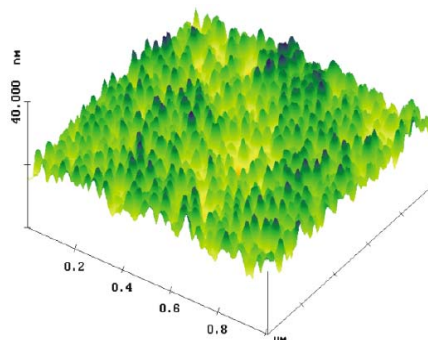


图 1-6 40V 下 Si 纳米结构的 AFM 图

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库