



# CVD 制备 $\text{SiO}_x$ 纳米线的各个生长阶段的直接实验证据

吴燕<sup>①②</sup>, 黄胜利<sup>①</sup>, 朱贤方<sup>①③④⑤\*</sup>, 李论雄<sup>①</sup>, 王占国<sup>③</sup>, 王连洲<sup>①④</sup>

① 厦门大学中国-澳大利亚功能纳米材料联合实验室, 厦门大学物理系, 厦门 361005;

② 集美大学理学院物理系, 厦门 361021;

③ 中国科学院半导体材料科学重点实验室, 中国科学院半导体研究所, 北京 100083;

④ ARC Centre of Excellence for Functional Nanomaterials, University of Queensland, St Lucia, Brisbane, Qld 4072, Australia;

⑤ 中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031

\* 联系人, E-mail: zhuxf@xmu.edu.cn

2009-04-13 收稿, 2009-05-24 接受

国家科技计划国际科技合作与交流专项(编号: 2008DFA51230)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB936603)、国家自然科学基金(批准号: 60776007、90401022)、中澳科技合作特别基金(编号: 20050222)和教育部科技重点项目(编号: 105099)资助

**摘要** 在纳米线的制备中, 气-液-固(VLS)生长机制得到了人们的广泛认可, 但该机制的很多细节还停留在模型阶段. 依托实验室自行设计的一台生长条件高度可控的高温化学气相沉积(CVD)系统, 采用较为简便的方法, 直接在 Si 片衬底上制备出了  $\text{SiO}_x$  纳米线. 通过严格控制实验参数, 用离位观测捕捉到了纳米线的催化、形核和长大的一系列过程及其相关细节, 并发现纳米线从细到粗的气-液-固(VLS)生长机制. 讨论了气-液-固(VLS)机制中气态 Si 原子的来源以及纳米线的催化、形核和长大过程中的纳米曲率效应和“纳米熟化”现象, 取得了对于  $\text{SiO}_x$  纳米线 VLS 催化生长机制的理解的突破.

**关键词** $\text{SiO}_x$  纳米线  
VLS 生长机制  
化学气相沉积

氧化硅纳米线由于具有较好的发光性能<sup>[1,2]</sup>及在纳米器件等领域中的潜在应用<sup>[3-5]</sup>而得到人们的关注. 目前, 人们已经能够利用激光离削、热蒸发、溶胶-凝胶、化学气相沉积等方法制备出  $\text{SiO}_x$  纳米线<sup>[2,6-11]</sup>. 然而在这些  $\text{SiO}_x$  纳米线制备的相关文献报道中, 很少有人捕捉到  $\text{SiO}_x$  纳米线的生长过程, 包括催化、形核、粗化、生长等细节, 而这些生长过程细节的研究对  $\text{SiO}_x$  纳米线的可控制备有着至关重要的作用和意义.

在总结前人制备  $\text{SiO}_x$  纳米线的经验的基础上, 我们通过设计温度、压强、气流等参数均高度可控的 CS-25 激光诱导高温化学气相沉积装置, 采用简单的方法在 950 的较低温度下制备出了  $\text{SiO}_x$  纳米线. 通过精确控制  $\text{SiO}_x$  纳米线的生长条件和生长时间, 我们成功捕捉到了  $\text{SiO}_x$  纳米线的催化、形核、粗化、生长的整个过程, 取得了对于  $\text{SiO}_x$  纳米线气-液-固(VLS)生长机制的更细致更透彻的理解, 为今后纳米线的可控生长和相关器件的制备提供了关键依据.

## 1 实验

### 1.1 实验装置

在  $\text{SiO}_x$  纳米线的制备过程中, 用到的主要仪器是我们实验室自行研制的 CS-25 激光诱导高温化学气相沉积装置, 该装置的示意图如图 1 所示, 主体部分为加热炉体和石英管反应腔. 我们研制的炉体的尺寸为  $\phi 219 \times 440$  mm, 内径仅为 35 mm, 石英管反应腔的尺寸仅为  $\phi 32 \times 545$  mm, 这比其他文献中报道的尺寸小很多. 这种小尺寸的加热炉体具有热惯性小的性质, 所以炉体的升温速率和降温速率都很快, 同时小尺寸的石英管反应腔内部的温区相对均匀, 而且有助于我们在实验时精确地控制压强和气流. 这些都为我们成功捕捉纳米线的生长过程提供了基础.

### 1.2 实验方法

在 n 型的(111)Si 片上用磁控溅射的方法溅射一层厚度约为 30 nm 的 Ni 薄膜(溅射的条件为: 射频功

**引用格式:** 吴燕, 黄胜利, 朱贤方, 等. CVD 制备  $\text{SiO}_x$  纳米线的各个生长阶段直接实验证据. 科学通报, 2009, 54: 2988-2992Wu Y, Huang S L, Zhu X F, et al. Direct experimental evidence for detailed growth of  $\text{SiO}_x$  nanowire during CVD (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2009, 54: 2988-2992, doi: 10.1360/972009-754

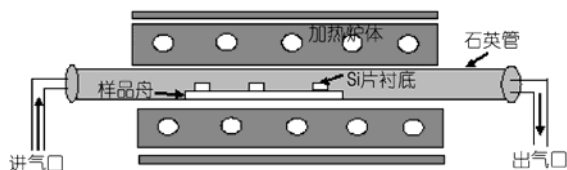


图1 SiO<sub>x</sub> 纳米线生长装置示意图

率 200 W、Ar 气流速 70sccm、基片转速 20 r/min、溅射时间 136 s)。将镀有 Ni 膜的 Si 片切成合适的大小放在石英舟中，将乘有样品的石英舟放在石英管的中央，然后将炉体抽真空到  $3 \times 10^{-5}$  Pa，通入 Ar(40sccm)、H<sub>2</sub>(4sccm)，加热到 950 °C，通过调节出气口处的指针式阀门使得反应室中的压强保持在 200 Torr(1 Torr=133 Pa)。反应 1 h 后自然冷却到室温，取出样品并用 LEO-1530 扫描电子显微镜、Tecnai F30 透射电子显微镜观察实验的结果并做进一步的分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 实验结果

将制备好的 Si 片衬底置于 LEO-1530 场发射扫描电子显微镜下观察，发现 Si 片衬底上分布有许多不规则排列的纳米线，这些纳米线杂乱无章的缠绕在一起，长度可达几十微米，同时在 SEM 下还可以看到许多衬底相对较亮的颗粒(如图 2(a)所示)。在 Tecnai F30 透射电子显微镜下，我们可以观察到这些纳米线的表面相对光滑但直径粗细不均，细的纳米线直径只有 20 nm 左右，粗的纳米线直径可达 100 nm，其中以直径约 40~50 nm 的纳米线居多(如图 2(b)所示)。高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图中没有出现晶格像，选区电子衍射(SAED)图中也没有出现衍射斑点(仅有衍射环出现)，说明了纳米线样品为非晶态结构(如图 2(c)所示)<sup>[12]</sup>。EDX 点分析显示纳米线样品中主要含有 Cu, C, Si, O 4 种元素，其中 Cu 和 C 分别来自铜网和碳膜，而 Si 元素与 O 元素的原子个数之比约为 1: 2(如图 2(d)所示)。通过以上形貌、结构、能谱的分析，说明我们制备的样品为 SiO<sub>x</sub> 纳米线。

### 2.2 分析与讨论

为了进一步研究 SiO<sub>x</sub> 纳米线的生长过程及细节，我们在保持实验条件不变的情况下，分别控制生长时间为 20, 25, 30, 40, 50, 60 min，成功捕捉到了 SiO<sub>x</sub> 纳米线的催化、形核、长大的整个过程及相关细节(如图 3 中(a)~(f)所示)。

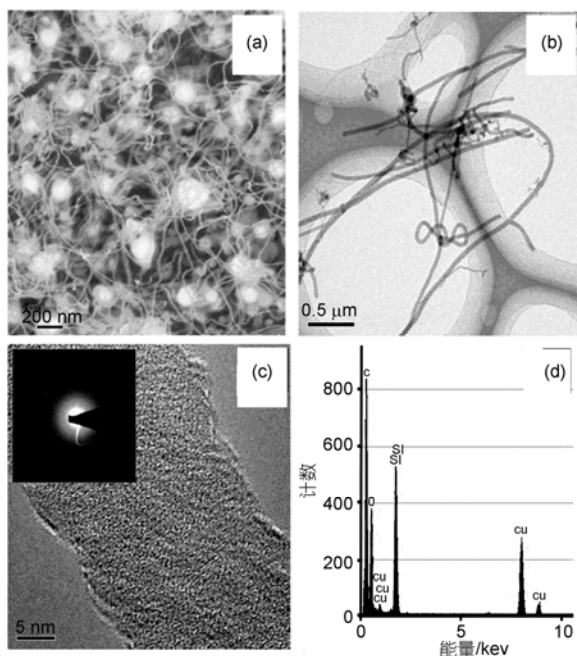


图 2

(a) SiO<sub>x</sub> 纳米线的 SEM 形貌图; (b) SiO<sub>x</sub> 纳米线的 TEM 图; (c) SiO<sub>x</sub> 纳米线的 HRTEM 图，左上角插入部分为 SAED 图; (d) SiO<sub>x</sub> 纳米线的 EDX 能谱分析图

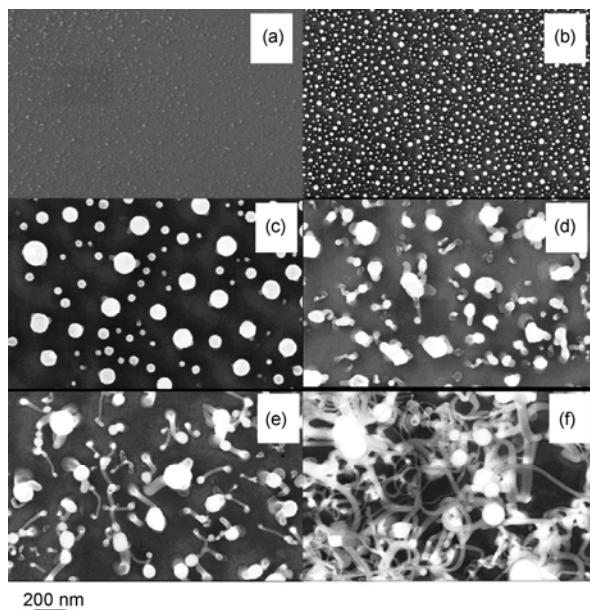


图 3 CVD 制备纳米线的形核、粗化及最后长成 SiO<sub>x</sub> 纳米线的 SEM 图

(a) 高温下沉积的金属 Ni 薄膜与 Si 衬底开始形成共晶液滴; (b) 共晶液滴不断形核、长大和增多; (c) 共晶液滴纳米熟化，同时 SiO<sub>x</sub> 纳米线开始析出并形核; (d) 邻近纳米线上液滴相互溶合成直径更大液滴; (e) 因大小不同液滴出现，SiO<sub>x</sub> 纳米线开始粗细不均生长; (f) 最后形成了直径阶段性粗细不均的 SiO<sub>x</sub> 纳米线

首先是 Ni 纳米颗粒的形成, Xing 等人<sup>[13]</sup>曾发现溅射在 Si 片衬底上的 Ni 纳米薄膜在 700 的温度下就可以“破裂”而形成一个个很小的 Ni 纳米颗粒, 我们实验时炉体的温度控制在 950, 这就更有利于 Ni 纳米薄膜破裂形成 Ni 纳米颗粒; 然后是 Ni 纳米颗粒与衬底 Si 形成 Si-Ni 共晶液滴. 根据 Si-Ni 的二元相图<sup>[14]</sup>可知, 块状的 Si 和块状 Ni 形成共晶液滴的最低温度是 964, 而纳米尺寸效应使 Ni 纳米颗粒的熔点比块状 Ni 低, 所以 Ni 纳米颗粒可以和 Si 衬底在更低的温度下形成共晶液滴, 最低只需 930<sup>[13]</sup>, 因此在 950 温度下反应 20 min 后, 我们会观察到 Si 片衬底上形成了很多 Si-Ni 的共晶液滴(如图 3(a)).

加热 25 min 后, 随着共晶液滴的不断形成与长大, 出现了大小不均的共晶液滴(如图 3(b)所示). 这时由于共晶液滴的表面曲率很大导致了整个体系具有很大的表面能<sup>[15,16]</sup>, 为了降低整个体系表面能, 就会出现先形核的较大的液滴将小液滴吞并的“纳米熟化”现象, 同时靠得较近的小液滴也会溶合成大液滴<sup>[17]</sup>. 30 min 后, 伴随着纳米熟化过程和小液滴相互溶合成大液滴过程的发生, 共晶液滴的尺寸不断增大、密度不断减小, 与此同时, 共晶液滴的表面开始析出 SiO<sub>x</sub> 纳米线并形核(如图 3(c)所示). SiO<sub>x</sub> 纳米线的析出与形核有两种可能的原因<sup>[18-20]</sup>: 一是 Si-Ni 共晶液滴中 Si 组元过饱和析出后就立刻被氧化成 SiO<sub>x</sub>, 形成 SiO<sub>x</sub> 纳米线; 也有可能是 Si 组元在 Si-Ni 共晶液滴中就已经被氧化成 SiO<sub>x</sub>, 而 SiO<sub>x</sub> 与 Ni 不具有互溶性, 所以就从共晶液滴中析出并形核. 而我们的实验中并没有通入氧气, 氧的主要来源有以下几种可能: 一是载气(Ar 气和 H<sub>2</sub> 气)中在通常情况下仍含有微量的氧气和水蒸气. 在以往制备 Si 纳米线的实验中发现<sup>[18, 19]</sup>, 反应腔中极少量的氧就可以导致晶态 Si 被氧化, 形成表面为非晶 SiO<sub>x</sub> 而内部为晶体 Si 的同轴纳米线结构. 因此, 载气中微量的的氧气和水蒸气在高温下可以源源不断地为 SiO<sub>x</sub> 纳米线的生长提供反应的氧. 此外, 反应前石英管内真空度虽然达到  $2 \times 10^{-5}$  Pa, 腔内仍可能留有一些氧气和水蒸气, Si 基片从外界拿进石英管时它表面也可能吸附上些氧, 这些都可能是使 Si 产生氧化的前提条件.

40 min 后, 大部分 SiO<sub>x</sub> 纳米线都形核完毕并开始长大, 同时还出现了一个共晶液滴下端同时出现两根甚至多根 SiO<sub>x</sub> 纳米线的现象, 这是由于两个或是多个

析出 SiO<sub>x</sub> 纳米线的共晶液滴溶合在一起而引起的(如图 3(d)所示); 50 min 后, 由于 Si 组元在共晶液滴中的继续溶解为 SiO<sub>x</sub> 纳米线的生长提供了足够的原料, 所以 SiO<sub>x</sub> 纳米线在形核的基础上进一步长大, 同时由于溶合后的共晶液滴的尺寸不断增大, 生长出来纳米线的直径也就逐渐变粗(如图 3(e)所示); 60 min 后, 在 Si 片衬底上长出长度可以达到几十个微米、直径阶段性粗细不均的 SiO<sub>x</sub> 纳米线(如图 3(f)所示).

通过以上分析, 我们发现 SiO<sub>x</sub> 纳米线的生长主要包括有以下几个过程: Ni 薄膜与 Si 衬底形成共晶液滴、纳米线从共晶液滴中析出并形核、纳米线在形核的基础上进一步生长, 这些过程与气-液-固(VLS)机制<sup>[21]</sup>的生长过程相吻合. 同时, 从生长过程的系列 SEM 图中, 可以看到纳米线的顶端都顶着一个衬度相对较亮的催化剂颗粒(如图 3 所示), 这也符合气-液-固(VLS)机制制备出来的纳米线的典型特征.

但在气-液-固(VLS)机制制备 Si 基纳米线的相关实验中一般都会用到硅烷气体, 利用高温下硅烷气体的分解为纳米线的生长提供 Si 气源, 然而在我们的实验中并没有提供硅烷气体或者是其他类似于硅烷可以在高温下分解出气态 Si 的气体, 因此在 SiO<sub>x</sub> 纳米线的生长过程中气态 Si 原子的来源只有以下两种可能:

(1) 来源于 Si-Ni 共晶液滴中 Si 原子的汽化. 刘建刚等人曾在实验中发现 Si-Cu 共晶液滴中的 Si 原子可以汽化并形成大量的 Si 纳米颗粒<sup>[22]</sup>. 我们的实验是在 950 的高温下进行的, 液态的 Si-Ni 共晶液滴中的 Si 受纳米曲率效应<sup>[15,16]</sup>的影响具有较大的表面能, 容易从 Si-Ni 共晶液滴中汽化逸出, 之后 Si 片衬底中的 Si 原子又会溶解在共晶液滴中继续被汽化, 这样就可以为纳米线的生长提供 Si 气源. Si-Ni 共晶液滴是先后形成在纳米线生长的整个过程中, 所以后形成的共晶液滴就会为先生长的纳米线提供 Si 气源, 促进 SiO<sub>x</sub> 纳米线的不断长大.

(2) 来源于 Si 片衬底. 晶态硅的熔点是 1420, 所以理论上 950 的温度不足以使 Si 熔化而后蒸发形成气态 Si 原子. 但是, 我们在纳米线的生长过程中通入有 H<sub>2</sub>, 高温下这些氢分子的运动非常激烈, 就会撞击 Si-Si 共价键并导致其断裂, 另外, 形成 Si-Ni 共晶液滴后, Si 片衬底表面不再呈平面而是纳米弯曲形态, 纳米曲率效应可以大大降低晶态硅的熔点, 这

样气态 Si 原子就可以在较低的温度下从 Si 衬底中蒸发出来为  $\text{SiO}_x$  纳米线的生长提供充足的 Si 气源。

### 3 结论

本文采用较为简便的方法,直接在 Si 片衬底上制备出了  $\text{SiO}_x$  纳米线。通过严格控制实验参数,用离位观测捕捉到了纳米线的催化、形核和长大过程及其相关细节,并发现纳米线从细到粗的气-液-固

(VLS)生长机制。文章重点讨论了气-液-固(VLS)机制中气态 Si 原子的来源和纳米线的催化、形核和长大过程中的纳米曲率效应和“纳米熟化”现象,取得了对气-液-固(VLS)机制生长过程的更细致更透彻的新理解。

### 参考文献

- 1 Yu D P, Hang Q L, Ding Y, et al. Amorphous silica nanowires: Intensive blue light emitters. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 3076—3078
- 2 Niu J J, Sha J, Zhang N S, et al. Tiny  $\text{SiO}_2$  nano-wires synthesized on Si (1 1 1) wafer. *Physica E*, 2004, 23: 1—4
- 3 Jang J, Yoon H. Novel fabrication of size-tunable silica nanotube using a microemulsion-mediated sol-gel method. *Adv Mater*, 2004, 16: 799—802
- 4 Zygmunt J, Krumeich F, Nesper R. Novel silica nanotubes with a high aspect ratio - synthesis and structural characterization. *Adv Mater*, 2003, 15: 1538—1541
- 5 Kovtyukhova N I, Mallouk T E, Mayer T S. Templated surface sol-gel synthesis of  $\text{SiO}_2$  nanotubes and  $\text{SiO}_2$ -insulated metal nanowires. *Adv Mater*, 2003, 15: 780—785
- 6 Zheng B, Wu Y Y, Yang P D, et al. Synthesis of ultra-long and highly oriented silicon oxide nanowires from liquid alloys. *Adv Mater*, 2002, 14: 122—124
- 7 Zhu Y Q, Hu W B, Hsu W H, et al. A simple route to silicon-based nanostructures. *Adv Mater*, 1999, 11: 844—877
- 8 Sun S H, Meng G W, Zhang M G, et al. Microscopy study of the growth process and structural features of closely packed silica nanowires. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 13029—13032
- 9 Pan Z W, Dai Z R, Ma C, et al. Molten gallium as a catalyst for the large-scale growth of highly aligned silica nanowires. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 1817—1822
- 10 Zhang M, Bando Y, Wada K, et al. Synthesis of nanotubes and nanowires of silicon oxide. *J Mater Sci Lett*, 1999, 18: 1911—1913
- 11 Liang C H, Zhang L D, Meng G W, et al. Preparation and characterization of amorphous  $\text{SiO}_x$  nanowires. *J Non-cryst Solids*, 2000, 277: 63—69
- 12 Kim H W, Shim S H. Helical nanostructures of  $\text{SiO}_x$  synthesized through the heating of Co-coated substrates. *Appl Surf Sci*, 2007, 253: 3664—3668
- 13 Xing Y J, Xi Z H, Yu D P, et al. Growth of silicon nanowires by heating Si substrate. *Chin Phys Lett*, 2002, 19: 240—242
- 14 Vegter R H, Den G. Diffusion bonding of zirconia to silicon nitride using nickel interlayers. *J Mater Sci*, 1998, 33: 4525—4530
- 15 Zhu X F. Evidence of an antisymmetry relation between a nanocavity and a nanoparticle: A novel nanosize effect. *J Phys: Condens Matter*, 2003, 15: L253—L261
- 16 Zhu X F, Wang Z G. Nanoinstabilities as revealed by shrinkage of nanocavities in silicon during irradiation. *Int J Nanotech*, 2006, 3: 492—516
- 17 Hannon J B, Kodambaka S, Ross F M, et al. The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires. *Nature*, 2006, 440: 69—71
- 18 Lugstein A, Hyun Y J, Steinmair M, et al. Some aspects of substrate pretreatment for epitaxial Si nanowire growth. *Nanotechnology*, 2008, 19: 485606
- 19 Kodambaka S, Hannon J B, Tromp R M, et al. Control of Si nanowire growth by oxygen. *Nano Lett*, 2006, 6: 1292—1296
- 20 Lai Y S, Wang J L, Liou S C, et al. Size and density control of silicon oxide nanowires by rapid thermal annealing and their growth mechanism. *Appl Phys A*, 2009, 94: 357—363
- 21 Wagner R S, Ellis W C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl Phys Lett*, 1964, 4: 89—90
- 22 刘建刚, 范新会, 陈建, 等. 热蒸发铜粉法制备硅纳米线的研究. *材料科学与工程学报*, 2005, 23: 589—592

# Direct experimental evidence for detailed growth of $\text{SiO}_x$ nanowire during CVD

WU Yan<sup>1,2</sup>, HUANG ShengLi<sup>1</sup>, ZHU XianFang<sup>1,3,4,5\*</sup>, LI LunXiong<sup>1</sup>, WANG ZhanGuo<sup>3</sup>,  
WANG LianZhou<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> China-Australia Joint Laboratory for Functional Nanomaterials and Physics Department, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

<sup>2</sup> Department of Physics, Jimei University, Xiamen 361021, China;

<sup>3</sup> Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China;

<sup>4</sup> ARC Centre of Excellence for Functional Nanomaterials, University of Queensland, St Lucia, Brisbane, Qld 4072, Australia;

<sup>5</sup> Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

**Among the mechanisms for nanowire growths, the vapor-liquid-solid (VLS) mechanism is the most widely accepted. Nevertheless, the growth process and relevant details for the VLS mechanism are not yet fully understood for the complicated nano processes involved. In the present article, with a precise control of temperature, gas flow, pressure, and reaction periods in a home-built high-temperature chemical vapor deposition (CVD) system, detailed processes of catalyzing, nucleation, and growth of the  $\text{SiO}_x$  nanowires and a stepwise non uniformity in diameter of nanowire were successfully traced. With analysis of these experimental results via nanocurvature and nano ripening effects, a further understanding of the vapor-liquid-solid mechanism, especially the mechanism for formation of the stepwise non uniformity in diameter of nanowires, was achieved for the first time.**

$\text{SiO}_2$  nanowire, vapor-liquid-solid (VLS) mechanism, chemical vapor deposition

doi: 10.1360/972009-754