

学科综述

Si 纳米线器件及其研究进展

彭英才, 张志刚, 李俊颖, 娄建忠

(河北大学 电子信息工程学院, 河北 保定 071002)

摘 要: Si 纳米线是一种新型的准一维纳米半导体材料, 具有独特的电子输运特性、场发射特性和光学特性等。本文对利用 Si 纳米线制备的各类电子器件, 例如存储器、场效应晶体管、化学传感器和太阳能电池的研究进展做了简要评述。最后, 对 Si 纳米线的应用前景进行了初步展望。

关键词: Si 纳米线; 纳米线器件; 研究进展

中图分类号: TB 383

文献标志码: A

文章编号: 1000-1565(2011)03-0325-06

Si-based Nanowire Devices and Their Development

PENG Ying-cai, ZHANG Zhi-gang, LI Jun-ying, LOU Jian-zhong

(College of Electronic and Informational Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: As a novel one-dimensional semiconductor material, silicon nanowires (SiNWs) have excellent field emission, electrical transport, and optical properties. In this review, we mainly focus on the recent developments of SiNWs used for memory, field emission device, sensors and solar cells. Finally, major challenges and promises of SiNWs in this field are simply discussed.

Key words: Si nanowire; nano device; research development

近 10 余年来, 各类纳米线的制备方法、结构表征、物理性质及其新型器件应用的研究, 已成为纳米光电子技术领域一个热点课题^[1-3]。这是由于 Si 纳米线所呈现出的小直径尺寸、能级分立特性、大的表面/体积比、二维量子限制效应, 使其具有许多显著不同于其他低维半导体材料的电学、光学、磁学以及力学等新颖物理性质^[4-7], 尤其是 Si 纳米线与现有 Si 集成电路之间良好的工艺兼容和集成特性, 使其成为制备 Si 基纳米器件及其集成电路的首选材料。例如: 利用 Si 纳米线所具有的场发射特性, 可以制成高性能场致发射器件^[8]; 利用掺杂 Si 纳米线所具有的库仑阻塞性质, 可以制成单电子存储器件^[9]; 利用 Si 纳米线的显著的二维量子限制效应, 可以制作高效率发光器件^[10]; 利用 Si 纳米线具有的大面积光吸收与直线电子传输特性, 可以

收稿日期: 2010-12-10

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目 (E2008000626)

第一作者: 彭英才 (1948-), 男, 河北曲阳人, 河北大学教授, 博士生导师, 目前主要从事纳米光电信息薄膜材料的制备与光电特性研究。E-mail: ycpeng2002@163.com

制作高转换效率太阳能电池^[11].随着Si纳米线制备技术的日益成熟,一定程度上能够控制Si纳米线的直径、尺寸与生长取向等结构参数,从而可以满足多种纳米线器件制作的需要.另外,通过对Si纳米线进行p型或n型掺杂可以形成多种p-n结,这就进一步拓宽了Si纳米线在量子器件中的应用范围,因而对纳米电子器件的发展具有重要意义.Si纳米线器件的最终实现,主要取决于能否精确控制和调节其直径尺寸、化学组分、表面性质、结晶性能以及器件结构的合理设计^[12].本文简要介绍了近年来Si纳米线器件的最新研究进展,并对其发展前景进行了初步预测.

2 Si纳米线器件

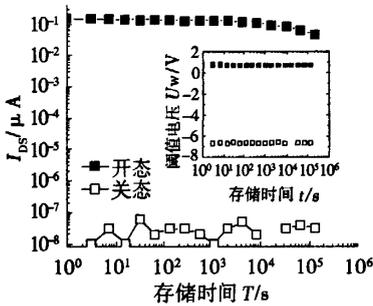
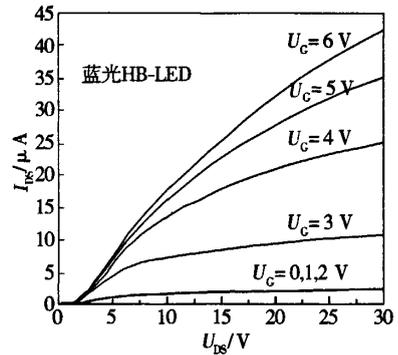
2.1 Si纳米线存储器件

纳米存储器件主要指利用纳米材料制备具有非易失性和大容量的存储器,要求器件应具有稳定的存储时间和较快的反应速度,并能够实现良好的读/写功能.利用掺杂Si纳米线的库仑阻塞效应,可以实现单电子存储元件的制作.研究发现,在Si纳米线存储器件中,精确控制Si纳米线尺寸可以优化诸如可逆性、读写速度、编程延时和存储时间等一系列相关参数^[13].Tsu等^[14]采用电子束蚀剂工艺制备了平均线宽为15 nm和长度为400 nm的Si纳米线器件,该器件呈现出了良好的存储特性.室温下对Si纳米线器件仿真测量证实,在其漏电流与顶栅电压关系曲线中观察到明显的电滞回线.当侧栅电压处于零偏时,得到的阈值电压漂移值约为2.2 V,而且器件存储时间能够稳定在 10^8 s.Zhu等^[15]通过一种自对准工艺制备了Si纳米线沟道非易失性存储元件,Si纳米线的直径为20 nm和长度为5~20 μm .器件的沟道长度在2~6 μm 内.由于栅和 HfO_2 层几乎完全包裹了Si纳米线,使得器件显示出了良好的栅控制特性,顶栅控制开启电压为6 V,开/关电流变换系数为 10^7 .当顶栅和背栅电压为零偏时,栅极漏电流在 10^5 s范围内下降约1个数量级,其结果如图1所示.开关态的存储时间约为 3×10^5 s,该时间长短主要与 HfO_2 晶粒间界中产生的漏电流有关.Yoon等^[16]则研究了基于p-Si纳米线的纳米浮栅存储器,在其制作的Si纳米线周围钝化层中内嵌了Au纳米颗粒.由于Au纳米粒子对Si纳米线中的电子有很强的复合作用,使得纳米浮栅存储器呈现出了优异的存储特性,其阈值电压漂移值为5.4 eV,存储有效时间约为 5×10^4 s.

2.2 Si纳米线场效应晶体管

利用掺杂Si纳米线的多导电通道和高电子迁移率特性,可以制备性能优良的Si纳米线场效应晶体管(FET),通过控制Si纳米线的长度、直径、掺杂浓度等参数,能够有效调节晶体管的导电沟道和串联电阻.Lee等^[17]报道了浅注入p-Si纳米线场效应晶体管的电学特性.当Si纳米线场效应晶体管中空穴浓度为 $1.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时,场效应迁移率达到 $0.4 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.当 $U_{\text{DS}}=1 \text{ V}$ 时,场效应晶体管的开关电流比约为 10^3 .开关电流较小的主要原因是:1)未完全激活的B离子对载流子的散射作用;2)浅注入p-Si纳米线场效应晶体管源-漏接触间形成的高势垒作用.Feste等^[18]分别研究了在绝缘体硅(SOI)和双轴拉伸应变绝缘体硅(SSOI)中合成的Si纳米线FET.实验仿真分别得到了二者的导通电流、跨导以及载流子迁移率.Si纳米线FET的开关电流比高达 10^7 ,而关闭电流仅为 10^{-13} A .基于SOI和SSOI的FET,反向亚阈值斜率分别为 80 mV/dec 和 65 mV/dec .与二维平面器件相比,Si纳米线场效应晶体管的导通电流对称性更好,载流子迁移率也更高.

Huang等^[19]利用催化反应,在 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 衬底上制备了Si纳米线场效应光电晶体管.图2是由蓝光发射二极管(LED)作为激发光源时,测得的光电晶体管的 $I_{\text{D}}-U_{\text{DS}}$ 特性曲线.当LED开启电压达到2.7 V时,观察到光电晶体管中暗电流为 $2.4 \mu\text{A}$, I_{DS} 随 U_{G} 的增加而增大.当 $U_{\text{G}}=6 \text{ V}$ 和 $U_{\text{DS}}=30 \text{ V}$ 时, $I_{\text{DS}}=43 \mu\text{A}$.进一步增大光照强度,能够明显提高沟道电流值.当采用红光LED光源时,结果显示光电晶体管的电流增益远小于在蓝光照射下的电流增益,二者相差约30倍.

图1 非易失性存储器 $I-T$ 关系曲线Fig.1 $I-T$ transfer curve of the NVM图2 蓝光照射下光电晶体管的 $I-U$ 曲线Fig.2 $I-U$ curve under blue illumination

2.3 Si 纳米线场发射器件

场发射是利用强电场使固体表面势垒降低并变窄,当纳米线层的表面势垒宽度窄到可与电子波长相比拟时,部分高能电子由于隧穿效应穿透表面势垒而进入真空。一维 Si 纳米线纳米结构的特定形貌使其能够产生足够大的场增强因子,从而使得外加电场不太高时也能获得良好的电子场发射特性。Xu 等^[20]利用纳米球刻蚀结合热氧化技术制作了高度有序的纳米线层,并对其场发射特性进行了测量。实验结果如图 3 所示,器件起始发射电流密度为 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的阈值场强为 $7\sim 8 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。经过时间为 3 min 的活性离子腐蚀工艺处理后,其发射电流密度达到 $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,对应的阈值场强为 $12 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。器件的场增强因子高达 850,远高于同类材料制作的场发射器件。Chueh 等^[21]通过对生长在(001)Si 衬底上的高密度 FeSi_2 纳米量子点进行高温退火处理,合成了具有场强发射特性的类圆锥 Si 纳米线,其直径为 $5\sim 10 \text{ nm}$,长度为 $\sim 6 \mu\text{m}$ 和占空比(长度与直径之比)为 $150\sim 170$ 。对于该纳米线而言,发射电流密度达到 $0.01 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时的阈值场强为 $6.3\sim 7.3 \text{ V}/\mu\text{m}$,而发射电流密度达到 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时的阈值场强为 $9\sim 10 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。Xiong 等^[22]实验研究了以 Au 为催化剂和以 SiH_4 为源气体,在 753 K 温度下生长的单晶 Si 纳米线的场发射特性。当发射电流密度达到 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时的阈值场强为 $3.4 \text{ V}/\mu\text{m}$,而发射电流为 $0.01 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时的阈值场强为 $21 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。Lu 等^[23]采用化学气相沉积模版法制备了平均直径为 50 nm 的 Si 纳米线阵列,并研究了其场发射特性。当纳米线在电场中发射出 $0.01 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度时,所对应的阈值场强为 $14 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。可以认为,该 Si 纳米线阵列的场发射是由 Si 纳米线的生长尖端及其定向生长引起的。对硼掺杂 Si 纳米线的场发射特性进行了测量,当电场中发射出 $0.01 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度时,对应的阈值电场为 $6 \text{ V}/\mu\text{m}$,此值低于相同直径本征 Si 纳米线 $9 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的阈值场强,这说明掺杂 Si 纳米线比本征 Si 纳米线有着更好的场致发射特性。

2.4 Si 纳米线传感器

准一维结构 Si 纳米线具有很大的表面/体积比和很高的表面化学活性,因此对某些特定的外界物质具有敏感响应特性^[24]。利用外加介质引起 Si 纳米线电阻变化,可以实现传感器检测。Chen 等^[25]采用 3 层纳米压印和湿法刻蚀工艺制备了尖端线宽为 22 nm 的 Si 纳米线气体传感器。将器件样品置于 NO_2 中进行测试发现,纳米线吸附 NO_2 后,电导率增加 15%,器件反应灵敏度为 14.7%,相对较低。Guo 等^[26]制备了用于检测登革热病毒的高灵敏度 Si 纳米线生物传感器,使用非纯的 RT-PCR 样品对传感器灵敏度进行检测,结果如图 4 所示。当测试样品浓度为 $0.1 \text{ pmol}/\text{L}$ 时, SiNWs 的电阻变化幅度为 13%。而当测试样品浓度下降为 $0.05 \text{ pmol}/\text{L}$ 和 $0.01 \text{ pmol}/\text{L}$ 时,电阻值变化幅度分别为 11% 和 9%,且响应时间均在 60 min 以内。Ajay 等^[27]采用标准的由上至下 CMOS 工艺制作了 Si 纳米线传感器。电阻式温度检测器(RTD)和二极管温度检测器,器件初始电阻温度系数(TCR)为 $7.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 。利用反馈偏置后,TCR 上升至 0.01 K^{-1} ,器件工作温度为 $293\sim 373 \text{ K}$ 。对应于浓度为 $10 \text{ pmol}/\text{L}$ 和 $1 \mu\text{mol}/\text{L}$ 的单链 DNA 检测液,器件灵敏度分别为 10% 和

16%，器件信噪比小于6。器件电导随温度呈线性变化关系，温度测量的标准误差维持在85 ps。利用Si纳米线电阻变化特性制备的超灵敏压阻式应变传感器最近由Marta等所报道^[28]。该传感器的主要特点是实现了将水平生长的Si纳米线层仅固定于机械活动悬臂中轴的一侧，因此能精确检测由悬臂转向产生的拉伸或压缩应力导致的电阻变化值，而不受其他扭力影响。传感器Si纳米线层接触电阻在10~100 Ω内，其传导灵敏度约为10⁵ m⁻¹，比传统的体Si压阻悬臂传感器灵敏度高1个数量级。

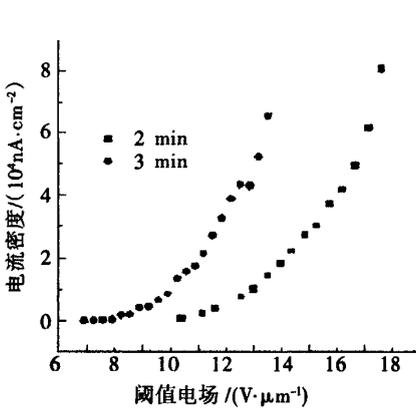


图3 发射电流密度与阈值电场间的关系

Fig. 3 Dependence of the field emission current

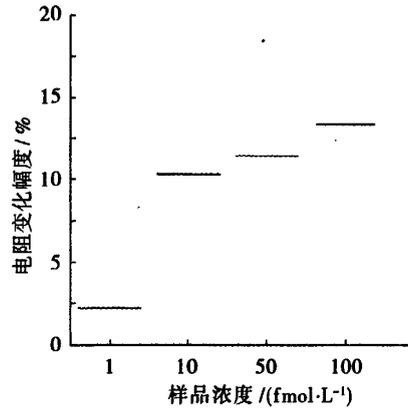


图4 传感器电阻随样品浓度变化关系

Fig. 4 Sensor Resistance change-versus-concentrations

2.5 Si 纳米线太阳能电池

Si 纳米线在未来的纳米结构太阳能电池中具有潜在的应用，这是由于在 Si 纳米线结构中原子具有定向的有序生长，因此可以提高其结晶质量，有效减少其中的缺陷态密度，从而使太阳能电池的转换效率得以提高^[11]。美国 IBM 贝尔实验室^[29]最新研制出一种核/壳结构 Si 纳米线太阳电池，结构如图 5 a 所示。实验测试结果如图 5 b 所示，Si 纳米线内量子效率在波长为 900 nm 时处于 60%~80% 内，并随着波长变化而迅速下降，表明 Si 纳米线太阳能电池表面复合效应比等价的平面器件更为明显。淀积 Al₂O₃ 作为钝化层后，最大量子转换效率从 1% 提升至 1.8%。Kumar 等^[30]为了克服太阳电池表面 Si 纳米线与金属电极的接触问题，制备了有源区 Si 纳米线层电池单元。实验测量和计算结果显示，Si 纳米线层在 300~1 000 nm 波谱范围内平均反射率 < 5%，纳米线层与金属电极间的接触电阻只有 0.85 Ω/cm²，较好地实现了两者的欧姆接触。有源区 Si 纳米线层电池单元的短路电流为 37 mA/cm²，开路电压为 544 mV，光电转换效率达到 13.7%。

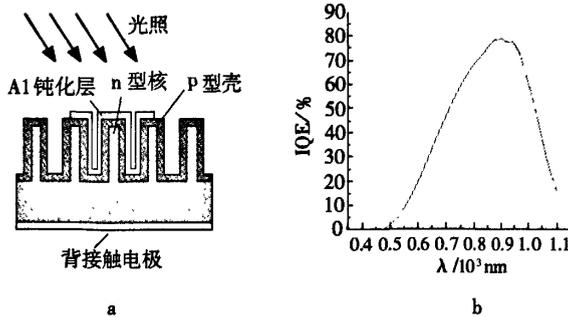


图5 纳米线 p-n 结太阳能电池结构 a 和内量子效率 b

Fig. 5 a. Schematic diagram of axial p-n junction SiNW solar cell; b. Inner quantum efficiency

Huang等^[31]研究了P3HT:PCBM混合异质结太阳能电池,并在AM1.5光照下对该电池进行了仿真测试.在没有Si纳米线的情况下,该太阳能电池的短路电流密度 $J_{sc}=7.17\text{ mA/cm}^2$,开路电压 $U_{oc}=0.414\text{ V}$,填充因子 $FF=0.407$ 和转换效率 $\eta=1.21\%$.而P3HT:PCBM/SiNWs太阳电池的 $J_{sc}=11.6\text{ mA/cm}^2$, $U_{oc}=0.425\text{ V}$, $FF=0.39$ 和 $\eta=1.91\%$.该结果说明, Si纳米线混合太阳能电池的光伏性能有了很大改善,主要归因于以下2点:1)是SiNWs减小了太阳电池的串联电阻,提供了增加光生载流子收集的快速运输通道.2)是高密度SiNWs增加了Si-P3HT的界面面积,从而提高了光吸收面积和激子的解离效率. Shu等^[32]结合Si纳米线和双壁碳纳米管制备了混合异质结光电化学太阳能电池,采用40%的HBr和3%的 Br_2 混合溶液作为氧化还原电解液.实验比较了不同Si纳米线密度和有无电解液对太阳电池的 $I-U$ 特性和转换效率的影响.结果指出,该太阳能电池的 $J_{sc}=10.5\text{ mA/cm}^2$, $U_{oc}=0.5\text{ V}$, $FF=0.25$, $\eta=1.29\%$.与同类太阳能电池相比较,性能参数提高的原因主要是:1)高密度SiNWs/CNNT异质结拥有更低的反射率,能够产生更多的光生载流子;2)氧化还原电解液的存在填补了Si纳米线间的空隙,改善了Si纳米线同碳纳米管之间的接触,从而使得Si纳米线收集光生载流子的能力大大增强.

3 结束语

Si纳米线器件所展示的良好的应用前景,启示人们应对此进行进一步探索.作为其未来发展,以下几个方面应值得重视:1)在理论上应深入揭示Si纳米线这类准一维纳米结构所具有的优异电子输运特性和光电子特性,这就需要对其的电子结构、价键状态以及结晶取向等进行理论计算与特性模拟;2)制作任何新型器件,掺杂材料的制备必不可少,如何对Si纳米线进行有效掺杂,使其呈现出预期的n型和p型掺杂性质,这就需要在杂质选取和掺杂方法等方面进行更多的尝试性研究;3)目前采用多种方法制备的Si纳米线,均呈无序状态.为了能使之付诸器件应用,有序Si纳米线生长至关重要,因此,需要开发出制备有序Si纳米线的工艺技术;4)现有的Si纳米线器件在器件结构上还存在可以进一步优化的空间,因为器件结构直接关系到器件的应用特性与器件的集成性能.

参 考 文 献:

- [1] DUAN Xiangfeng, HUANG Yu, AGARWAL R, et al. Single-nanowire electrically driven lasers[J]. Nature, 2003, 421: 241-245.
- [2] HUANG Yu, DUAN Xiangfeng, LIEBER C M. Nanowires for integrated multicolor nanophotonics[J]. Small, 2005, 1: 142-147.
- [3] PENG Kuiqing, YAN Yunjie, GAO Shangpeng, et al. Synthesis of large-area silicon nanowire arrays via self-assembly nano-electrochemistry[J]. Adv Matter, 2002, 14: 1164-1167.
- [4] HONG Hao, ZHANG Yin, SUN Jiangtao, et al. Si nanowires-the future materials[J]. Nano Today, 2009, 4: 399.
- [5] VENKATASUBRAMAN R, SIIVOLA E, COLPITTS T, et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperatures of merit[J]. Nature, 2001, 413: 597-602.
- [6] CAHILLA D G, FORD W K, GOODSSEN K E, et al. Nanoscale thermal transport[J]. Appl Phys Lett, 2003, 93: 793-818.
- [7] HEREMANS J P. Low-dimensional thermoelectricity[J]. Acta Phy Pol A, 2005, 108: 609-634.
- [8] PENG Kuiqing, FANG Hui, HU Jueun, et al. Metal-particle-induced, highly localized site-specific etching of Si and formation of single-crystalline Si nanowires in aqueous fluoride solution[J]. Chem Eur J, 2006, 12: 7942-7947.
- [9] SATO S, KAMIMURA H, HIDEAKI A, et al. Electrical characterization of Si nanowire field-effect transistors with semi-gate-around structure suitable for integration[J]. Solid-state Electronics, 2010, 54: 925-928.

- [10] MOHAMMED H K, HUSAM A, BENJAMIN N, et al. Fabrication of horizontally grown silicon nanowires using a thin aluminum film as a catalyst[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 8: 352–357.
- [11] 彭英才, 傅广生. 纳米光电子器件[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 142–145.
- [12] 唐元洪. 硅纳米线及硅纳米管[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 173.
- [13] HAYDENA O, AGARWAL R, LU W. Semiconductor nanowire devices[J]. *Nanotoday*, 2008, 3: 5–6.
- [14] TOSHIYUKI T, EIICHI S, KENICHI I, et al. Properties of Si nanowire devices fabricated by using an inorganic EB resist process[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2008, 28: 6.
- [15] ZHU X X, YANG Y, LI Q. Silicon nanowire NVM cell using high-k dielectric charge storage layer[J]. *Microelectronic Engineering*, 2008, 85: 2403–2405.
- [16] YOON C, CHO K, LEE J H, et al. P-type silicon nanowire-based nano-floating gate memory with Au nanoparticles embedded in Al_2O_3 gate layers[J]. *Solid State Sciences*, 2010, 12: 745–749.
- [17] LEE S K, LEE S Y, ROGDAKIS K, et al. Si nanowire p-FET with asymmetric source-drain I/V characteristics[J]. *Solid State Communications*, 2009, 149: 461–463.
- [18] FESTE S F, KNOCH J, HABICH S, et al. Silicon nanowire FETs with uniaxial tensile strain[J]. *Solid-State Electronics*, 2009, 53: 1257–1262.
- [19] HUANG B R, HSU J F, HUANG C S, et al. Silicon nanowire networks for the application of field effect phototransistor[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2007, 27: 1197–1200.
- [20] XU Ling, LI Wei, XU Jun, et al. Morphology control and electron field emission properties of high-ordered Si nanoarrays fabricated by modified nanosphere lithography[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255: 5414–5417.
- [21] CHUEH Y L, CHOU L J, CHENG S L, et al. Synthesis of taperlike Si nanowires with strong field emission[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 113112.
- [22] FANG X, YOSHIO B, GAUTAM U K, et al. Inorganic semiconductor nanostructures and their field-emission applications [J]. *J Mater, Chem*, 2008, 18: 509–522.
- [23] LU M, LI M K, KONG L B, et al. Silicon quantum-wires arrays synthesized by chemical vapor deposition and its microstructural properties[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 374: 542–547.
- [24] GAO Chen, DENG Shaoren, WAN Jing, et al. 22 nm silicon nanowire gas sensor fabricated by trilayer nanoimprint and wet etching[J]. *Microelectronic Engineering*, 2010, 87: 927–930.
- [25] WAN Jing, SHU Zhen, XIE Shenqi, et al. Duplication of nanoimprint templates by a novel SU-8/ SiO_2 /PMMA trilayer technique[J]. *Vac Sci Tech B*, 2009, 27: 1011–1013.
- [26] ZHANG G J, ZHANG L, HUANG M J, et al. Silicon nanowire biosensor for highly sensitive and rapid detection of Dengue virus[J]. *Sensors and Actuators B*, 2010, 146: 138–144.
- [27] AGARWAL A, BUDDHARAJU K, LAO I K, et al. Silicon nanowire sensor array using top-down CMOS technology [J]. *Sensors and Actuators A*, 2008, 145–146: 207–213.
- [28] REGULEZ M F, PLAZA J A, TAMAYO E L, et al. Lithography guided horizontal growth of silicon nanowires for the fabrication of ultrasensitive piezoresistive strain gauges[J]. *Microelectronic Engineering*, 2010, 87: 1270–1273.
- [29] GUNAWAN O, GUHA S. Characteristics of vapor-liquid-solid grown silicon nanowire solar cells[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, 93: 1388–1393.
- [30] KUMAR D, SRIVASTAVA S K, SINGH P K, et al. Fabrication of silicon nanowire arrays based solar cell with improved performance[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, 95: 215–218.
- [31] HUANG J S, HSIAO C Y, SYU S, et al. Well-aligned single-crystalline silicon nanowire hybrid solar cells on glass[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, 93: 621–624.
- [32] SHU Qinke, WEI Jinquan, WANG Kunlin, et al. Hybrid heterojunction and photoelectrochemistry solar cell based on silicon nanowires and double-walled carbon nanotubes[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(12): 4338–4342.

(责任编辑:孟素兰)