

纳米硅管的掺杂*

裴立宅

(安徽工业大学材料科学与工程学院 安徽省金属材料与加工重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

摘要:掺杂可以提高纳米硅管的高温稳定性及物理性能,从而制备出实用的纳米硅管基电子器件.系统地论述了钴、铁、锰、镍、铍、硼及磷等元素在掺杂纳米硅管方面的理论研究现状与进展.

关键词:纳米硅管; 掺杂; 进展

中图分类号: TB383; TN304.1

文献标识码: A

硅是现代微电子工业中重要的基础材料之一,现有的微电子类材料已不能满足电子器件小型化的要求,所以新型的低维纳米材料的开发被提上了研究日程.由于元素硅构成的纳米硅管具有尺寸小、半导体特性优良及与现代微电子工业相兼容等特点,在电池材料、光电器件、自旋电子与磁性器件、传感器、场发射显示屏、场效应晶体管等行业中有着广泛的应用前景,引起了人们的研究兴趣^[1-2].近年来,国内外的研究者已采用水热法^[3-4]、模板法^[5-8]、电化学溶液沉积法^[9]、化学气相沉积法^[10-12]、电弧法^[13]、热蒸发^[14]及激光烧蚀^[15]等方法成功地制备出了单晶、多晶及非晶纳米硅管,在纳米硅管的制备方面已取得了较大进展.

随着纳米硅管研究的进展,目前研究方向已从制备方面转向了基础应用方面,即提高纳米硅管的性能,从而实现其应用.掺杂是半导体硅实现应用的有效方法,通过掺杂一定元素来改善半导体硅的性能,从而制备出实用的半导体器件.理论研究也表明^[16-17],掺杂一定元素可以提高纳米硅管的稳定性、电学及场发射性能.本文旨在介绍纳米硅管的掺杂理论及实验掺杂研究的最新进展,以便在进行相关研究时起到一定的借鉴作用.

1 纳米硅管掺杂的理论研究

1.1 钴掺杂

钴作为一种掺杂元素,可以与Si形成 CoSi_2 晶体,该晶体在高温下能够稳定存在,并具有很好的导电性.由于 CoSi_2 的晶格常数与Si的很接近,因此很容易与现有微电子工业相兼容^[18].

目前,已有一些学者对钴掺杂纳米硅管的导电特性进行了理论研究. He等人^[18-19]借助自旋极化密度泛函理论,研究了钴掺杂单壁纳米硅管的能量及电子结构.结果发现,将钴原子掺入纳米硅管的管壁中,不仅使纳米硅管在300~1000 K时可以稳定存在,而且还可调控纳米硅管的电子性能.这是由于自由式钴掺杂纳米硅管的卷曲诱导应力能的补偿作用,所以此种纳米管一般形成束状结构.通过理论研究发现,纳米硅管的 π 轨道、Si原子及Co原子之间的空间内有电子转移现象.说明此种纳米硅管具有高电子态密度的金属特性,这种金属特性与纳米管的手性无关,此结果与金属掺杂的单壁四边形、五边形及六边形纳米硅管的研究结果是一致的^[20].与以上结果不同的是, Bai等人^[21]采用第一原理计算方法,对单壁六方结构钴掺杂纳米硅管进行了研究,结

收稿日期:2010-03-20

* 基金项目:安徽工业大学青年自然科学基金资助项目(QZ200904)

作者简介:裴立宅(1977—),男,河北肃宁人,博士,副教授.

果显示所得纳米管具有半导体特性。

1.2 铁掺杂

铁掺杂纳米硅管不仅在高温下可以稳定存在,而且通常具有铁磁性,在自旋电子及相关器件上具有广泛的应用前景。

Wang 等人^[22]运用全电子密度泛函理论,研究了铁掺杂五边形纳米硅管及六边形纳米硅管的稳定性及磁性能。结果表明:随着纳米管长度的增加,六边形铁掺杂纳米硅管中 Fe 原子的局部磁偶极矩线性增加;纳米硅管中间部分的局部磁偶极矩高,而两端局部磁偶极矩低;随着纳米管直径增加,纳米管中部分 Si 原子的磁偶极矩与 Fe 原子的相同,说明纳米管中可能存在从反铁磁性到铁磁性的磁耦合转变。通过对纳米管内电荷转移过程的分析,可以解释铁掺杂纳米硅管中磁性能的变化,Fe 原子的磁偶极矩主要来自于 Fe 原子的 3d 态,对于铁掺杂的纳米硅管来讲,当 Fe 原子的 4s 态失去电子时,3d 态得到了额外的电子,所以纳米管内 Fe 原子的电子存在从 4s 态到 3d 态的电子输运过程。由于 Fe 原子的 4s 态和 3d 态与 Si 原子的 3s 态和 3p 态之间的杂化和电子转移,导致了五边形铁掺杂纳米硅管的磁性淬灭,而 FeSi₆ 六边结构的纳米硅管具有很好的铁磁性能。

铁的掺杂量对纳米硅管的磁性能也有很大影响。通过第一原理泛函理论对六边形铁掺杂纳米硅管进行计算,结果表明^[23],随着掺杂 Fe 原子数量的增加,纳米管的局部磁偶极矩不断增加,相应的局部磁偶极矩数值为 1.0~2.6 μ_B ,同时也存在从反铁磁性到铁磁性磁耦合的转变过程,当掺杂纳米硅管为 Si₂₄Fe₂ 和 Si₃₆Fe₃ 时,纳米管中铁原子间没有直接的相互作用,所以这两种纳米管表现出反铁磁性,这些结果与全电子密度泛函理论的计算结果是一致的。通过局限性基础理论方法进行计算,结果显示,六边形铁掺杂纳米硅管同样具有铁磁性,只是局部磁偶极矩的具体数值有所差别,纳米管内每个 Fe 原子的磁偶极矩为 2.39 μ_B ,大于块体铁的磁偶极矩 2.22 μ_B ^[24]。

1.3 其他元素掺杂

目前,除了对铁、钴掺杂纳米硅管的理论研究较多外,还有对锰、镍、铍、硼、磷、钛、铬等元素掺杂纳米硅管的理论研究报道。研究表明,锰掺杂六边形纳米硅管与铁掺杂纳米硅管具有相反的磁性,呈现反

铁磁性能,但是在 0.03 eV 处其具有铁磁性^[25]。而掺杂镍原子虽然也可以稳定纳米硅管,但是纳米管没有任何磁性^[24]。

Zhang 等人^[25]通过第一原理方法计算发现,纳米管内含金属原子 Sc, Ti, V 和 Cr 时,可得到一种新型的内含金属原子的稳定单壁纳米硅管,这种纳米硅管的塑性比六边形结构的纳米硅管更优。这是由于纳米管内硅与金属原子的杂化作用,可以使电荷随意流动,从而导致此种纳米硅管呈现金属特性。

Yan 等人^[26]通过第一原理计算发现,纳米硅管壁厚不均匀可引起波带尺寸的变化及波谱的显著频移,同时观察到有显著的量子限制行为。模拟掺杂结果显示,在纳米硅管较薄的管壁上通过掺杂硼或磷,可提高纳米硅管基晶体管的性能。Singh 等人^[27]根据总能量计算法对在硅团簇中掺杂 Be 进行了研究,结果显示,所形成的六边形 Si₁₂Be 纳米硅管具有金属特性。

通过不同的理论计算不同结构的掺杂纳米硅管,可得到不同甚至相反的结果。若测量纳米硅管的电学及磁学等性能,需制备相应结构的掺杂纳米硅管,继而与理论研究结果相比较,以提高掺杂纳米硅管理论预测的准确度。

2 掺杂纳米硅管的制备及性能

由于大量制备纳米硅管有难度,因此目前的研究主要限于理论研究。最近几年,有研究者初步报道了纳米硅管的锗、铍、硼掺杂及其电学性能方面的研究进展。

2.1 硼掺杂纳米硅管

硼是现代微电子工业中提高半导体材料性能的基本掺杂元素,其可以改善半导体的电子性能。同样对纳米硅管进行硼掺杂,可得到 p 型半导体纳米硅管。

2009 年 Ishai 等人^[28]在硼掺杂纳米硅管方面的研究获得了突破性进展,在制备出直径及壁厚可控的本征纳米硅管之后,通过原位掺杂获得了硼掺杂的纳米硅管。他们以质量分数为 10% 的锗烷(GeH₄)、硅烷(SiH₄)和硼烷(B₂H₆)为原料, Au 为催化剂,在 450℃ 下通过化学气相沉积(CVD),制备出了硼掺杂的锗-硅核壳纳米线,然后将所制备的纳

米线放于体积比为 1 : 3 的 H_2O_2 与戊醇的混合溶液内,在 60℃ 下腐蚀 2~3 h 以去除锗核,从而得到硼掺杂纳米硅管。

化学功能化处理是获得实际应用纳米硅管的重要步骤,而在大部分溶剂中纳米硅管均不溶解,很容易聚集在一起。为了提高纳米硅管在溶剂中的可溶性,可对其表面进行不同功能团的硅烷分子共价键表面改性处理,处理后的纳米硅管外表面由硅烷醇 (SiOH) 构成。将经硅烷改性处理过的内孔尺寸 20 nm、壁厚 4 nm 的硼掺杂纳米硅管分散在 600 nm 厚的二氧化硅绝缘层的硅衬底上,采用电子束蚀刻工艺在单根纳米硅管的两端形成 Ni/Au 源-漏电极,从而集成场效应晶体管 (FET) 器件,电极间距为 1 μm ,通过快速退火工艺在硅衬底上形成了稳定、导电及具有低肖特基势垒的硅化物层。单根硼掺杂纳米硅管电流与偏压 (I - V) 的分析结果表明,此种纳米硅管的 FET 是典型的 p 型 FET,与纳米线基 FET 器件相似,在场效应晶体管方面具有很好的应用前景^[28]。

Xie 等人^[29]采用直流射频等离子脉冲方法实现了硼掺杂 p 型纳米硅管的合成。该方法并没有直接加入硼源,而是在氧化层厚 100 nm 的硅衬底上直接加入铜催化剂,在 500℃ 温度下持续保温 4 h 后自然冷却至室温,采用等离子脉冲方法,氮气作为等离子源,直接制备出了硼掺杂 p 型纳米硅管。该法所制备的纳米管直径通常为 50~80 nm,管壁厚为 10~15 nm。分析认为,铜催化剂形成的铜蒸气及等离子促进了纳米硅管的形成与生长,而不是形成实心的纳米硅线。纳米硅管内存在的铜填充物,可以用 30% FeCl_3 + 3% HCl + 67% H_2O 蚀刻剂腐蚀 1 h 而除去。拉曼光谱分析结果显示,对比块体硅在 520.7 cm^{-1} 处的拉曼峰,硼掺杂纳米硅管在 518.7 cm^{-1} 处有一拉曼峰,且出现了宽化现象,发生了 2.0 cm^{-1} 的红移,这是由于纳米硅管的声子限制效应引起的。通过导电型原子力显微镜,分析单根硼掺杂纳米硅管和硅衬底的纳米硅管的电学性能。结果显示,硅衬底的纳米硅管电流较大。表明通过等离子处理已经去除了衬底上的硅氧化层,硼掺杂纳米硅管的 I - V 曲线不对称,这是 p 型半导体的特征 I - V 曲线。

当前,纳米硅管在元素硼掺杂方面的研究取得了一定进展,结果显示所得的硼掺杂纳米硅管均有 p 型半导体特征,在场效应晶体管的应用方面具有很好的应用潜力。由于硼掺杂纳米硅管场效应晶体

管的性能与纳米线基场效应晶体管的相类似,而没有体现出理论预测的优异的性能,并且此种纳米硅管场效应晶体管的制备过程复杂。因此,在场效应晶体管上的实际应用还存在很大的距离,仍需要进一步提高其性能及简化制备过程,以利于掺杂纳米硅管的实际应用。

2.2 锗掺杂纳米硅管

Ishai 等人^[28]在制备出硼掺杂纳米硅管的同时,还制备出了锗掺杂纳米硅管。通过能量色散光谱 (EDS) 分析显示,所得纳米硅管中 $r(\text{锗}) : r(\text{硅}) = 3 : 47$,锗在纳米管中分布较均匀。通过控制锗加入量,可以得到锗掺杂量不同的纳米硅管,而锗含量高于 60% 时,锗掺杂纳米管变得不稳定。

有研究者根据锗掺杂纳米硅管的理论研究结果,在 1.33×10^{-8} Pa 超高真空条件下,在硅衬底表面上通过沉积锗原子,制备出了蜂窝状的锗掺杂纳米硅管阵列^[30]。由于锗原子与硅衬底上的长周期性排列的硅相互作用而进入硅衬底内,形成了部分硅化锗,它有稳定纳米硅管的作用,从而最终形成了锗掺杂的六边形结构的纳米硅管阵列。这与 Singh 等人^[27]关于锗掺杂纳米硅管的理论研究结果是一致的,这也是目前所知唯一可以验证纳米硅管掺杂理论分析结果的例子。

3 结 语

纳米硅管作为一种硅材料,在硅基微电子器件向纳米电子器件的发展过程中起着重要的作用,是目前国际纳米材料的研究热点之一。通过选择掺杂原子的种类,可以控制纳米硅管的结构及性能。所以,对纳米硅管进行掺杂,可为纳米器件的发展提供新型的纳米材料,在纳米电子器件方面具有很好的应用前景。虽然目前对各种金属掺杂的纳米硅管的研究已有较多的报道,且已能采用多种方法制备出本征纳米硅管,但是大部分研究结果仍主要为结构方面的研究及对纳米硅管的理论结构预测进行验证,而很少有研究者研究实际掺杂纳米硅管的物理性能。由于大量制备纳米硅管,尤其是不同掺杂物的纳米硅管仍然有难度。因此,有必要将纳米硅管的理论研究与实际掺杂结合起来,对纳米硅管的掺杂进行深入分析,得到更多不同元素种类的掺杂数据,以期使其能达到实际应用的要求。

参考文献:

- [1] PARK M H, KIM M G, JOO J, et al. Silicon nanotube battery anodes[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(11): 3844-3847.
- [2] YAN B H, ZHOU G, WU J, et al. Bonding modes and electronic properties of single-crystalline silicon nanotubes [J]. *Phys Rev B*, 2006, 73(15): 155432.
- [3] LAN J H, CHENG D J, CAO D P, et al. Silicon nanotubes as a promising candidate for hydrogen storage: From the first principle calculations to grand canonical monte carlo simulations [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 5598-5604.
- [4] TANG Y H, PEI L Z, CHEN Y W, et al. Self-assembled silicon nanotubes under supercritically hydrothermal conditions [J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 95(11): 116102.
- [5] SHA J, NIU J J, MA X Y, et al. Silicon nanotubes [J]. *Adv Mater*, 2002, 14(17): 1219-1221.
- [6] JEONG S Y, KIM J Y, YANG H D, et al. Synthesis of silicon nanotubes on porous alumina using molecular beam epiaxy [J]. *Adv Mater*, 2003, 15 (14): 1172-1176.
- [7] MU C, YU Y X, LIAO W, et al. Controlling growth and field emission properties of silicon nanotubes arrays by multistep template replication and chemical vapor deposition [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(3): 113104.
- [8] HU J Q, BANDO Y, LIU Z W, et al. Synthesis of crystalline silicon tubular nanostructures with ZnS nanowires as removable templates[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(5): 63-66.
- [9] CHAIEB S, NAYTEH M H, SMITH A D, et al. Assemblies of silicon nanoparticles roll up into flexible nanotubes [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(12): 062104.
- [10] CRESCENZI M D, CASTRUCCI P, SCARSELLI M, et al. Experimental imaging of silicon nanotubes [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(7): 231901.
- [11] 刘增涛, 傅焰鹏, 李晨, 等. 竹节状硅纳米管的制备及锂离子嵌入/脱出性能研究 [J]. *电化学*, 2006, 12 (4): 363-367.
- [12] Li C, Liu Z T, Gu C, et al. Controllable synthesis and growth model of amorphous silicon nanotubes with periodically dome-shaped interiors [J]. *Adv Mater*, 2006, 18: 228-234.
- [13] CASTRUCCI P, SCARSELLI M, CRESCENZI M D, et al. Silicon nanotubes: Synthesis and characterization [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 508: 226-230.
- [14] HU J, BANDO Y, LIU Z, et al. The first template-free growth of crystalline silicon microtubes [J]. *Adv Func Mater*, 2004, 14(6): 610-614.
- [15] YAMADA S, FUJIKI H. Experimental evidence for nanostructural tube formation of silicon atoms [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2006, 45(31): L837-L839.
- [16] HE T, ZHAO M W, LI W F, et al. First-principles study of Co-doped single-walled silicon nanotubes [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(20): 205707.
- [17] PENG Q, SHEN J, CHEN N X. Geometry and electronic stability of tungsten encapsulated silicon nanotubes [J]. *J Chem Phys*, 2008, 129: 034704.
- [18] HE T, ZHANG H Y, WANG Z H, et al. First-principles study of cobalt silicide nanosheet and nanotubes: Stability and electronic properties [J]. *Physica E*, 2009, 41: 1795-1799.
- [19] HE T, ZHAO M W, LI W F, et al. First-principles study of Co-doped single-walled silicon nanotubes [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19: 205707.
- [20] BAI J, ZENG X C, TANAKA H, et al. Metallic single-walled silicon nanotubes [J]. *PNAS*, 2004, 101(9): 2664-2668.
- [21] BAI J, ZENG X C. Silicon-based half-metal: Metal-encapsulated silicon nanotube [J]. *Nano*, 2007, 2(2): 109-114.
- [22] WANG J G, ZHAO J J, MA L, et al. Stability and magnetic properties of Fe encapsulating in silicon nanotubes [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18: 235705.
- [23] SINGH A K, BRIERE T M, KUMAR V, et al. Magnetism in transition-metal-doped silicon nanotubes [J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(14): 146802.
- [24] JANG Y R, JO C, LEE J I. Magnetic properties of transition metal atoms doped in silicon nanotubes with hexagonal prism structure [J]. *IEEE Trans Mag*, 2005, 41(10): 3118-3120.
- [25] ZHANG C H, SHEN J. A novel endohedral silicon nanotube [J]. *Chem Phys Lett*, 2009, 478: 61-65.
- [26] YAN B H, ZHOU G, ZENG X C, et al. Quantum confinement of crystalline silicon nanotubes with nonuniform wall thickness: implication to modulation doping [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 103107.
- [27] SINGH A K, KUMAR V, BRIERE T M, et al. Cluster assembled metal encapsulated thin nanotubes of silicon [J]. *Nano Lett*, 2002, 2(11): 1243-1248.
- [28] ISHAI M B, PATOLSKY F. Shape- and dimension-controlled single-crystalline silicon and SiGe nanotubes: Toward nanofluidic FET devices [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 3679-3689.
- [29] XIE M, WANG J S, FAN Z Y, et al. Growth of p-type Si nanotubes by catalytic plasma treatments [J].

Nanotechnology, 2008, 19: 365609.

[30] SARANIN A A, ZOTOV A V, KOTLYAR V G, et al.

Ordered arrays of Be-encapsulated Si nanotubes on Si(111) surface [J]. Nano Lett, 2004, 4(8): 1469-1473.

Doping of silicon nanotubes

PEI Li-zhai

(School of Materials Science and Engineering, Key Lab of Materials Science and Processing of Anhui Province, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: High temperature stability and physical properties of silicon nanotubes can be improved by doping so as to prepare practical silicon nanotube-based electron devices. The research situation and development on the theory of silicon nanotubes doped by Co, Fe, Mn, Ni, Be, B and P are introduced in detail and the development on the experimental doping of silicon nanotubes by B, Ge and Be is also demonstrated in the paper.

Key words: silicon nanotubes; doping; development