

分类号 0469

密级 非涉密

UDC

编号 200818003007012

中国科学院研究生院 博士学位论文

硅和锗一维纳米结构的湿法刻蚀研究以及银纳米线
在染料敏化太阳能电池中的应用

刘运宇

指导教师 师文生 研究员 中国科学院理化技术研究所

申请学位级别 理学博士 学科专业名称 凝聚态物理

论文提交日期 2011.12 论文答辩日期 2011.12

培养单位 中国科学院理化技术研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席

摘 要

利用湿法刻蚀制备半导体纳米结构具有很多优点：可以在常温下进行，过程简单，不需要复杂的反应设备，能够制备大面积的定向纳米结构阵列；在辅以模板的情况下，容易得到图形化的纳米结构；纳米结构的掺杂可以由刻蚀所用原材料来控制。本论文用湿法刻蚀制备了硅的弯折纳米线阵列和锆的微米/纳米锥阵列结构，并研究了基于锆纳米锥阵列的荧光 pH 传感器。本文还研究了银纳米线掺杂的染料敏化太阳能电池，探讨了银纳米线提高太阳能电池光电转换效率的机制。主要工作如下：

1. 利用(111)晶向单晶硅片化学刻蚀可控制备硅纳米线，发现刻蚀方向与刻蚀液的氧化性强弱有关，在氧化性强的刻蚀液中，倾向于沿硅<100>方向优先刻蚀，在氧化性弱的刻蚀液中，倾向于沿硅<111>方向优先刻蚀。利用这一规律，通过改变刻蚀液中的双氧水浓度或者刻蚀液温度，调控刻蚀液的氧化性强度，得到了弯折硅纳米线阵列。
2. 研究了单质锆在不同氧化剂和氢氟酸的混合溶液中的各向异性刻蚀规律，在双氧水和氢氟酸的混合溶液中，得到大长径比、定向性好的锆/氧化锆的核/壳锥状结构阵列。在刻蚀过程中，空穴有加快刻蚀的作用，而锆的低价氧化物有抑制刻蚀的作用。在这两种作用下，形成了锆/氧化锆的锥状核/壳结构阵列。这一机理在实验上得到了很好的验证。
3. 将锆/氧化锆核/壳锥状结构阵列在还原性气氛中还原为单质锆锥状阵列，并将氨基荧光素通过共价键连接到阵列表面，制备了基于锆锥阵列的荧光 pH 传感器。结果表明，在酸性条件下传感器的荧光猝灭，在碱性条件下传感器的荧光恢复。在 pH=4 到 9 的范围内，荧光强度与 pH 值呈现出很好的线性关系。该传感器具有良好的选择性、灵敏度和稳定性，并且可以反复使用。
4. 用乙二醇还原硝酸银的方法制备了银纳米线，并将银纳米线掺杂到染料敏化太阳能电池的光阳极 P25 膜中。通过实验探讨了银纳米线对电子的收集作用、对光的散射作用、以及银纳米线表面等离子共振作用引起的光吸收增强作用对电池效率的贡献。通过在光阳极中加入银纳米线的方法，可以

明显提高太阳能电池的光电转换效率。

关键词: 弯折硅纳米线阵列, 锗纳米锥阵列, 金属辅助化学刻蚀, 表面修饰, 荧光传感器, 银纳米线, 染料敏化太阳能电池

Wet Etching of Si and Ge 1D Nanostructures and Application of Ag Nanowires in Dye-Sensitized Solar Cells

Yunyu Liu

Directed by Professor Wen-Sheng Shi

Abstract

Wet etching method exhibits a lot of advantages for the preparation of semiconductor nanostructures. Without the need for complex equipments, wet etching can be carried out at room temperature in a simple process. Wet etching is an effective way to fabricate large area, highly ordered arrays of nanowire, such as wafer scale Si and GaN nanowires. With the assistant of templates, patterned nanostructures can be achieved by this method. In this dissertation, bending Si nanowires and Ge micro/nano-cone arrays were prepared by wet etching. Considering the stability and biological compatibility of Ge nanocone arrays, a fluorescent pH sensor was prepared by modifying the surface Ge cone arrays. In addition, Ag nanowires were synthesized and applied to TiO_2 dye-sensitized solar cells(DSSCs). The contribution of silver nanowires to the improvement of the DSSCs performance was investigated. The main work and conclusions are summarized as follows:

1. The chemical etching of (111) Si substrate was investigated. It was found that the preferential etching direction of (111) Si is related with the oxidbillity of the etchant. The preferential etching direction is the $\langle 100 \rangle$ direction in a solution with strong oxidbillity, while the $\langle 111 \rangle$ direction in a weak oxidbillity. By altering the oxidbillity of the etchant through the variation of the hydrogen peroxide concentration or temperature of the etching solution, the arrays of bending Si nanowires were obtained.
2. The anisotropic etching of Ge in solution of hydrofluoric acid and different oxidant was studied. High ordered arrays of Ge/ GeO_x core/shell cone structure with

large aspect ratio were obtained. It is suggested that the electropositive holes promote the etching, while the GeO restrains the etching. The formation of the cone structure could be attributed the rivalry between these two process.

3. The Ge/GeO_x core/shell structure was reduced to pure Ge cone in the reducing ambient. A fluorescent pH sensor was realized by covalently binding a fluorescein derivate (fluoresceinamine) onto the surface of the as-prepared 1D cone Ge nanostructures. Experimental results showed that the fluorescence intensities of the sensors vary under the different pH values and strong fluorescence could be obtained only at high pH value. A linear relationship between fluorescence intensities of the sensor and pH values was observed in the range of pH=4 to 9. The fluorescent pH sensor has a good sensitivity, selectivity and can be reproduced by washing with water.

4. Ag nanowires were prepared by the reduction of silver nitrate in the ethylene glycol solution. The Ag nanowires were added into the mesoporous TiO₂ DSSCs to improve the photoelectric conversion efficiency. The contribution of the conductivity, light scattering and plasmonic resonance effect of the Ag nanowires within DSSC to the efficiency improvement are investigated. The Ag nanowires added TiO₂ DSSCs were optimized and the photoelectric conversion efficiency was increased.

Keywords: bending silicon nanowire arrays, germanium nanocone arrays, metal-assisted chemical etching, surface modification, fluorescence sensor, silver nanowires, dye-sensitized solar cells

目 录

摘 要	i
Abstract.....	iii
第一章 绪论	1
1.1 硅一维纳米材料的研究进展	2
1.1.1 “自下而上”制备硅的一维纳米材料	2
1.1.2 “自上而下”制备硅的一维纳米结构	4
1.2 锗一维纳米材料的研究进展	18
1.2.1 “自下而上”制备锗一维纳米材料	18
1.2.2 “自上而下”制备锗的一维纳米结构	19
1.3 一维纳米材料在化学传感器方面的应用	21
1.4 染料敏化太阳能电池光阳极的研究进展	23
1.4.1 染料敏化太阳能电池的结构和基本原理	23
1.4.2 通过改善光吸收提高光电转换效率	24
1.4.3 通过改善载流子的传输提高光电转换效率	25
1.5 本论文的选题思路和主要工作	25
第二章 湿法刻蚀制备弯折硅纳米线阵列	36
2.1 前言	36
2.2 实验部分	36
2.2.1 仪器和试剂	36
2.2.2 实验过程	37
2.3 结果与讨论	38
2.3.1 表面沉积的银纳米颗粒的表征	38
2.3.2 刻蚀液中双氧水浓度对硅纳米线方向的影响	38
2.3.3 温度对刻蚀方向的影响	39
2.3.4 弯折硅纳米线阵列的制备	41
2.3.5 多次弯折的硅纳米线的制备	42
2.3.6 硅纳米线刻蚀方向发生改变的机理讨论	43
2.4 本章小结	44

2.5 参考文献	45
第三章 湿法刻蚀制备锗的一维纳米结构	48
3.1 引言	48
3.2 实验部分	48
3.2.1 仪器和试剂	48
3.2.2 实验过程	49
3.3 结果与讨论	49
3.3.1 形貌与结构的表征	49
3.3.2 刻蚀机理的研究	52
3.3.3 不同氢氟酸浓度对刻蚀形貌的影响	55
3.3.4 银纳米颗粒对刻蚀过程的影响	56
3.3.5 温度对刻蚀过程的影响	57
3.3.6 双氧水浓度对刻蚀过程的影响	58
3.3.7 用硝酸银或硝酸铁作氧化剂的刻蚀液	58
3.3.8 氯离子和碘离子的钝化作用	60
3.4 本章小结	61
3.5 参考文献	62
第四章 锗纳米锥阵列的应用：荧光 pH 传感器.....	67
4.1 前言	67
4.2 实验部分	67
4.2.1 仪器和试剂	67
4.2.2 实验过程	68
4.3 结果与讨论	68
4.3.1 荧光 pH 传感器的机理.....	68
4.3.2 表面修饰过程的解释	69
4.3.3 荧光 pH 传感器的性质.....	70
4.4 本章小结	72
4.5 参考文献	73
第五章 银纳米线在染料敏化太阳能电池中的作用	75

5.1 前言	75
5.2 实验部分	76
5.2.1 仪器和试剂	76
5.2.2 实验过程	76
5.3 结果与讨论	78
5.4 本章小结	85
5.5 参考文献	86
第六章 结论及展望	91
6.1 结论	91
6.2 展望	92
发表论文及专利	93
致 谢	94
学位论文声明	96

第一章 绪论

著名物理学家、诺贝尔奖获得者理查德·费曼于 1959 年最早提出了纳米科技的设想。但是限于当时的科学技术水平，直到 20 世纪 70 年代后期，随着制备技术的发展，这一设想才得以真正起步。此后，由于纳米材料具有的奇异性能和广泛的应用潜力，纳米科技得到迅速发展。

纳米材料是指至少在一个维度上为纳米量级(0.1-100nm)的材料。比如纳米颗粒、原子团簇等在三个维度上都是纳米量级，为零维纳米材料；纳米线、纳米管和纳米带等在两个维度上是纳米量级，为一维纳米材料；而纳米薄膜、超晶格等只在一个维度上是纳米量级，为二维纳米材料；还有一些微孔、介孔材料，如多孔硅，孔隙的尺寸在纳米量级，也是比较常见的纳米材料。材料尺寸降到纳米尺度以后，载流子的运动受到约束，因而电子的态密度函数发生极大的变化，正是这一原因使纳米材料产生很多宏观材料所不具有的物理、化学性质。人们把这些纳米材料所特有的性质归类为表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等，这些特殊的性质使纳米材料在诸多领域都有着广阔的应用前景[1-7]。纳米科技，正是研究纳米材料的加工制造、性质以及应用的科学技术。经过几十年的发展，纳米科技已经被广泛应用于能源、材料、信息、环境、生物、化学等领域[8-11]。

在众多的纳米材料中，硅和锗是极为重要的两种。硅和锗的微米/纳米结构的应用已经遍及生活的各个方面。由于纳米结构的制备方法决定了材料的组成、结构、晶相、尺寸和分布等，而这些又影响着纳米材料的性质。因而，研究硅和锗纳米结构的制备一直是纳米科技领域的重要研究方向。

另外，虽然市场上已经商品化的单晶硅和多晶硅太阳能电池的生产成本在不断降低，但仍不能为市场所广泛接受。经过多年的研究，人们发现，染料敏化太阳能电池恰好具有解决这一问题的潜力。染料敏化太阳能电池的生产工艺和所用原料都具有低成本的优势，但是染料敏化太阳能电池的光电转换效率还不够高，还需要进一步的提高。本文针对染料敏化太阳能电池的光阳极结构做了一些改进研究。

由于本论文的工作主要为化学刻蚀法制备硅和锗的一维纳米结构阵列, 锗的微米/纳米锥阵列在荧光化学传感器方面的应用以及银纳米线在染料敏化太阳能中的应用, 本章将主要介绍以下几个方面: (1) 硅一维纳米结构的研究进展, 着重介绍湿法刻蚀制备硅的一维纳米结构; (2) 锗一维纳米结构的研究进展; (3) 一维纳米材料在传感器方面的应用; (4) 染料敏化太阳能电池光阳极的研究进展; (5) 本课题的设想。

1.1 硅一维纳米材料的研究进展

目前, 已经发展了多种纳米材料的合成方法, 从设计思路可形象地分为“自下而上”和“自上而下”两种途径, 如图 1.1 所示。简单地说, 前者是利用外界条件的限制或分子自身的性质, 通过自组装把基本微粒聚集成纳米结构, 是从小到大的过程; 后者则是从大块材料出发, 通过粉碎、球磨、微加工等方法得到纳米结构材料。单晶硅的制备技术目前已经非常成熟, 因而, 除了常用的“自下而上”的方法, 还可以用“自上而下”的刻蚀方法制备硅的纳米结构。

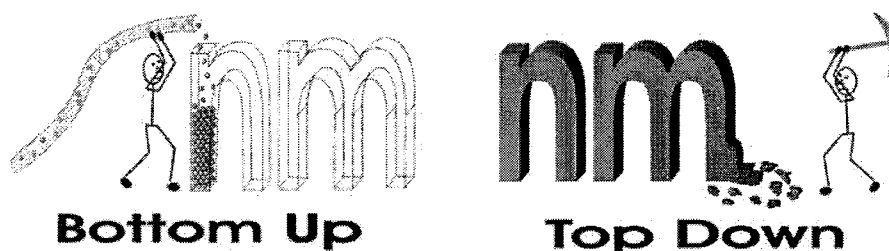


图 1.1 纳米材料的两种制备途径¹

1.1.1 “自下而上”制备硅的一维纳米材料

1.1.1.1 自下而上制备硅一维纳米材料的机理

“自下而上”制备硅的一维纳米材料, 基本上都是基于 VLS(气-液-固)生长机理, 或者是由 VLS 发展而来的一些机理。VLS 生长机理最早是 Wagner 和 Ellis 提出的[12]。他们发现, 必须加入某些金属杂质才能生长出硅的晶须, 而且这些杂质形成小球处于晶须的末端。从这些现象中, Wagner 和 Ellis 提出: 这些金属小球可能是硅原子阱, 起到收集硅原子的作用。用 VLS 机理制备硅纳米线, 需

¹ <http://www.chem.toronto.edu/staff/GAO/flashed/book.htm>

先在硅基底上沉积一层金膜，较高的温度使金和硅形成液态合金。然后让硅烷或者四氯化硅等作为硅源从液态合金表面通过，其中的硅就会溶解在液态合金中，不断溶解直至过饱和，硅就在衬底界面处析出(如图 1.2)。由于反应过程是气态(Vapour)的硅源通过液态(Liquid)合金，最后形成固态(Solid)析出，因而称为 VLS 机理。与 VLS 生长机制类似，还有 VSS(气-固-固)生长机理和氧化物辅助生长机理，所用的催化剂是固体状态。氧化物辅助生长过程中，是二氧化硅起到催化作用。

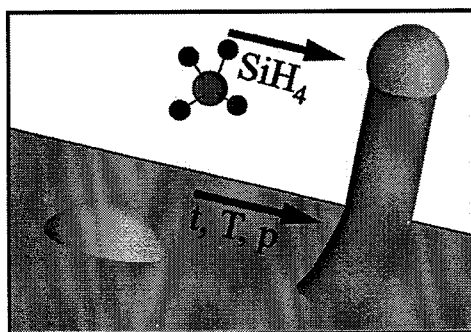


图 1.2 VLS 机理生长纳米线过程示意图[13]

1.1.1.2 “自下而上”制备硅一维纳米材料的常用方法

1. 化学气相沉积(chemical vapor deposition ,CVD)法

CVD 是制备纳米材料的常用方法。Zeng 等人[14]在硅基底上沉积一层 0.5nm 厚的金膜，在 1100℃氮气气氛下退火一个小时，再让硅烷在 440℃通过，沉积出直径为 15-100nm 的无序多晶硅纳米线。CVD 方法也可以用来外延生长定向的单晶硅纳米线[15]。如果在载气中混入其它原料可以方便地实现纳米材料的掺杂。在沉积过程中改变沉积原料或沉积条件，能够制备异质或分层结构。近年来，人们用等离子体和激光辅助等技术促进化学反应，使 CVD 可在较低的温度下进行，降低了对衬底的要求，从而扩大了 CVD 法的应用范围。但是，CVD 法也有一些不足，比如在生长直径小于 50nm 的硅纳米线时，不易得到定向的硅纳米线阵列[16]。虽然可以使用模板来克服，但是，对于制备大面积定向的硅纳米线还是存在困难。

2. 分子束外延法(Molecular Beam Epitaxy, MBE)

分子束外延制备硅纳米线，需要用高纯硅作为靶材。在高温下，蒸发的硅在

衬底上以晶格堆积的形式沉积出来。MBE 法也可以通过使用不同的源实现硅纳米线的掺杂。由于 MBE 法中原子是外延生长的,对真空度、靶材纯度的要求都极高,并且生长缓慢。还有一个缺陷是由于 Gibbs-Thomson 效应,不易制备直径 40nm 以下的纳米线[17]。

3. 溶液基生长法

除了气相法外,硅纳米线也可以在溶液相中制备。有一种超临界-流体-液相-固相[Supercritical fluid-liquid-solid (SFLS)]方法制备硅纳米线。在有机溶液中,加入液态的二苯硅烷作为硅前驱物,同时加入金作为催化剂。体系处在超临界状态,在高温高压下金和硅形成合金,之后在合金的催化作用下,硅析出形成一维纳米结构。Hanrath 用这个方法制备出了硅和锗的纳米线[18]。相对于气相生长法,液相生长法产量更大。但超临界技术涉及高压系统,其工艺过程和技术的要求较高,特别是大规模使用时,设备费用很大。

4. 激光烧蚀法

激光烧蚀法是用高能脉冲激光加热蒸发靶材,在惰性气体保护下,蒸发出的原子冷却凝结成纳米结构。激光烧蚀法得到的硅纳米线成分与靶材成分相同。但是激光烧蚀法制备硅纳米线速度很慢,条件不易控制,硅纳米线的直径受载气的种类和流量影响很大。

1.1.2 “自上而下”制备硅的一维纳米结构

1.1.2.1 干法刻蚀

干法刻蚀包括物理刻蚀、化学刻蚀和物理化学相结合的刻蚀。物理刻蚀依靠高速离子的轰击把原子打出,是各向异性的,对材料几乎没有选择性。化学刻蚀是硅原子与离子参与反应形成挥发性气体,对材料有较好的选择性,但是各向异性较差。现在用的比较多的反应离子刻蚀(reactive ion etching, RIE)是一种物理和化学相结合的刻蚀技术。在高频电场的作用下,使氯或氟等气体辉光放电形成高反应活性的化学基团,硅基底在这些活性基团的轰击下发生化学反应生成挥发性气体脱离硅片。干法刻蚀一般要加掩膜,以形成特定的刻蚀结构。图 1.3 是 Hsu 等人利用干法刻蚀制备的不同直径的硅纳米柱阵列[19]。他们用 LB(Langmuir-Blodgett)法把二氧化硅小球均匀铺在(100)单晶硅上作为模板,再用

二氧化硅的各向同性反应离子刻蚀把二氧化硅球缩小，之后用硅的各向异性刻蚀得到纳米柱结构。纳米柱顶端的二氧化硅球可以用氢氟酸去除。除了用各向异性离子刻蚀得到纳米柱，他们还把各向同性与各向异性刻蚀相结合，得到了硅纳米锥阵列。

反应离子刻蚀可以根据材料选择不同的刻蚀气体，刻蚀速率较快，各向异性较好。该方法的不足之处在于高强度的离子轰击可能会破坏基底的晶格结构，并在刻蚀的结构表面引入大量的缺陷[20,21]，反应离子刻蚀制备小直径的纳米线也存在一定难度。

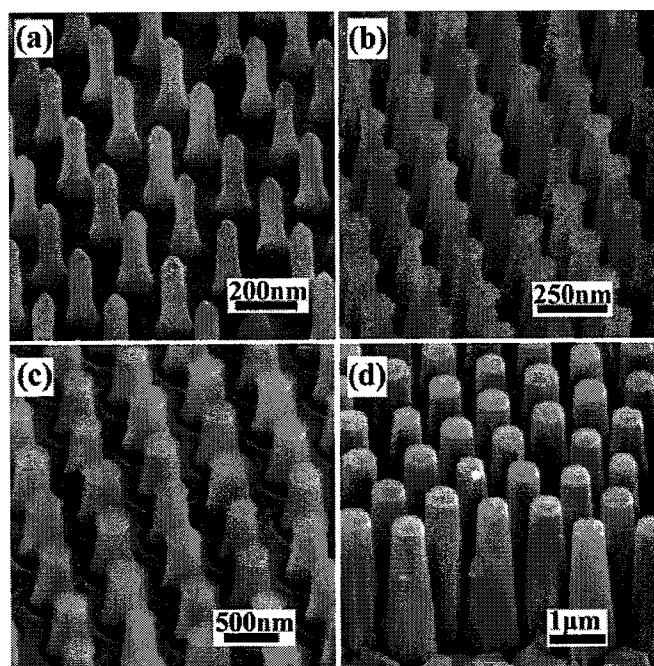


图 1.3 不同的二氧化硅小球作为掩模时得到的硅纳米柱，顶端直径分别为：(a) 60nm, (b) 125nm, (c) 300nm, (d) 600nm。[19]

1.1.2.2 常规湿法刻蚀

湿法刻蚀最先应用于集成电路(IC)和微机电系统(Microelectromechanical Systems, MEMS)，通常是在有掩膜的情况下对半导体进行选择性的刻蚀以获得所需的图形[22]。各向异性湿法刻蚀是硅片微机械加工的重要技术之一[23]。一般来说，湿法刻蚀是半导体表面氧化和氧化物的溶解过程。其中的氧化过程需要空穴的参与，空穴可以由化学反应提供，也可以通过电化学手段由外电路提供。虽然湿法刻蚀成本低、实验过程简单、对样品的几何外形几乎没有要求，但是湿法

刻蚀应用并不广泛，目前，仅有少数几种半导体材料能够用这种方法制备纳米结构。这是因为，影响湿法刻蚀的因素很多，除了要选择合适的刻蚀液、控制刻蚀温度、有些还要考虑光照的影响。最为重要的是，能否使用湿法刻蚀与待刻蚀晶体密切相关，晶体的晶形、缺陷、掺杂情况都决定着刻蚀能否成功。按照刻蚀机理，可以把湿法刻蚀可分为两大类：(1)电化学刻蚀，包括阳极腐蚀、无电腐蚀(electroless etching)和光电化学刻蚀；(2)化学刻蚀，包括在水溶液中的传统刻蚀和熔盐中的缺陷刻蚀。

(1)电化学刻蚀

在阳极腐蚀过程中，半导体和惰性电极分别相连于直流电源的正极和负极，插在电解质溶液中。在外加电压的作用下，半导体表面的原子失去价电子，即注入空穴，发生氧化过程。随后，生成的氧化物溶解在电解液中。如此不断氧化和溶解，就是阳极腐蚀[24]。

所谓的无电腐蚀，是指既不需要外加电压，也没有电接触的要求。半导体氧化所需的空穴由电解质中的氧化剂提供，氧化过程在化学反应势的驱动下自发进行。只要氧化还原电位比半导体与溶液的平衡电位高，无电化学腐蚀就是热力学所允许的。刻蚀的速度取决于半导体能带位置与溶液中的氧化还原电对的能级。还有一些无电化学刻蚀需要有大于半导体带隙的光照辅助[25]。这种光辅助的无电化学刻蚀由光照产生电子-空穴对，在光生空穴的作用下，半导体表面发生氧化过程，而过量的电子则在氧化剂的还原过程中消耗掉。光辅助无电化学刻蚀的速率与光照产生空穴的量有关，因此，增加光照强度可以加快刻蚀的速度。

如果把上述光辅助化学刻蚀接上对电极，让产生的过量电子在对电极上参与还原反应，而不是直接还原氧化剂，这种刻蚀就成为光电化学刻蚀过程[26]。光辅助无电化学刻蚀和光电化学刻蚀过程都利用光生空穴氧化半导体，光照都是必不可少的条件。这些刻蚀机理也可以相互结合，比如，光辅助与阳极腐蚀相结合可以用于 n-型半导体的刻蚀[27]。

(2)化学刻蚀

化学刻蚀与电化学刻蚀机理完全不同。在化学刻蚀中，没有载流子或者电解

质溶液参与，因而，刻蚀过程不受外加电压的影响。刻蚀时，表面原子直接与刻蚀液中的反应分子作用形成氧化物。比如 GaN、AlN 在熔盐中以及传统的 SiC 在水溶液中的缺陷选择性刻蚀。

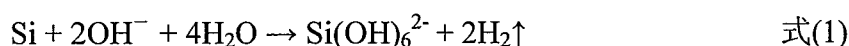
干法刻蚀与被刻蚀材料关系不大，选择性差，只能垂直刻蚀或是各向同性地刻蚀。同时，离子轰击会对表面产生一定的破坏。相对来说，湿法刻蚀对材料有很强的选择性，而对表面产生的破坏小得多。湿法刻蚀不需要使用氢气，不会对 III 族氮化物的电导率产生影响[28]。湿法刻蚀操作简单、成本低廉、刻蚀速率快、可靠性和各向异性选择比高。各向同性湿法刻蚀每分钟可刻蚀几微米至几十微米，各向异性湿法刻蚀每分钟大概可以刻蚀 $1\mu\text{m}$ ，而典型的干法刻蚀速率仅为 $0.1\mu\text{m}/\text{min}$ [29]。

(3)常规湿法刻蚀的方法与常用模型

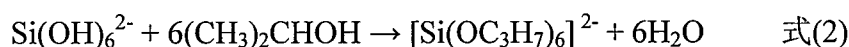
常用于硅各向异性刻蚀的刻蚀剂可分为无机和有机两类。无机刻蚀剂包括氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铵等，有机刻蚀剂包括 EPW(乙二胺、邻苯二酚混合溶液)、TMAH(四甲基氢氧化铵)、联胺等。

(a)氢氧化钾刻蚀液

氢氧化钾刻蚀液是氢氧化钾和异丙醇的混合溶液。刻蚀温度一般在 50°C 到 90°C 之间，常用的氢氧化钾溶液浓度为 30%。异丙醇可以提高(100)与(111)面的刻蚀速率比。硅在氢氧化钾中先是被氧化为含水硅化物，并放出大量的气体，反应方程式如下：



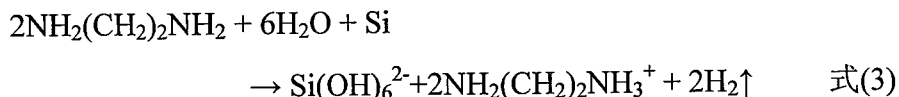
异丙醇与上述产物进一步反应，形成可溶的络合物，使反应不断进行：



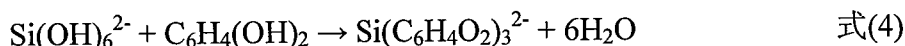
氢氧化钾浓度低于 20%时，或者刻蚀液温度高于 80°C 时，刻蚀面会比较粗糙。在 KOH 溶液中，(100)晶面腐蚀速率最大，可达到 $1.4\mu\text{m}/\text{min}$ ，且 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 方向的刻蚀速率比优于 EPW 的速率比。但是 KOH 刻蚀剂的碱性金属离子对敏感的电子元器件的制造具有致命的影响，比如，在 KOH 中 Al 的引脚会很快被腐蚀，因而氢氧化钾刻蚀液在器件制造方面受到了限制。

(b) EPW 刻蚀液

早期刻蚀硅就在使用 EPW 作为刻蚀液[30]，是乙二胺($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$)和邻苯二酚($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$)的水溶液，简称 EPW 或 EDP。反应也是分为两步进行：



形成的含水硅化物发生络合：

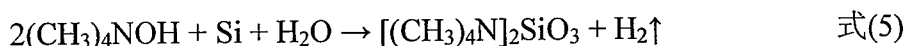


由反应方程式可知，硅片被乙二胺和水氧化，邻苯二酚使氧化物溶解。

EPW 溶液所用的刻蚀温度一般在 90°C 以上，这时 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 方向的刻蚀速率比可达到 35:1 以上， $\langle 100 \rangle$ 方向的刻蚀速率约 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}/\text{min}$ 。EPW 对二氧化硅的刻蚀速率约为 $0.1 \sim 0.2 \text{nm}/\text{min}$ ，对硅和二氧化硅的选择比达到 5000:1，远远小于 KOH，因而，二氧化硅可作为硅各向异性湿法刻蚀的掩膜，这是 EPW 刻蚀液的一个优点。但是也要注意，因为硅表面即使只有非常薄的本征氧化层，也会使 EPW 的刻蚀难以进行。EPW 具有很强的还原性，平时必须密封保存，如果与氧接触，溶液会变成红褐色并失去刻蚀效果。另外，EPW 刻蚀液毒性和腐蚀性很大，能致癌，使用时应注意防护。

(c) 四甲基氢氧化铵(TMAH)刻蚀液

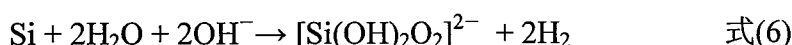
TMAH 是一种新型的有机碱刻蚀液，与硅的反应产生可溶于水的硅酸四甲基铵络合物，并有氢气放出[31]，反应式为：



TMAH 刻蚀液对 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 方向的刻蚀速率比为 12.5~50 之间，不如在 KOH 和 EDP 中大，但是对二氧化硅和氮化硅掩膜都表现出较好的选择性，比如，对二氧化硅的刻蚀速率大约是 $0.05 \sim 0.25 \text{nm}/\text{min}$ 。TMAH 在 2% 浓度时刻蚀速率最大，随着浓度的增加，刻蚀速率会缓慢降低，但是刻蚀面会更为平整，一般所用浓度高于 22%，以避免刻蚀表面过于粗糙。但是浓度太高会损失各向异性和刻蚀速率，需要根据实际要求选择刻蚀浓度。TMAH 的优点是价格便宜，无毒，不污染环境，且与 CMOS 工艺兼容；缺点是刻蚀的表面较粗糙，添加过硫酸铵等强氧化剂可以提高刻蚀面光滑程度。

(4)各向异性刻蚀常用模型

硅能发生各向异性刻蚀，与其本身的晶格结构有关。硅属于金刚石立方晶体结构，其刻蚀的各向异性特性取决于不同方向上的原子面密度和键合的强度差异。在金刚石的晶格结构之中，(111)晶面的原子比(100)晶面的原子排列得更为紧密，因此硅的三个低指数晶面之间的刻蚀速率关系一般为 $V(100) > V(110) > V(111)$ 。基于此，人们都是围绕硅的表面悬挂键和背键的密度和数量来讨论各向异性刻蚀的机理，并提出了多种可能的刻蚀模型。但是，到目前为止，还没有定论。下面是一种比较普遍接受的观点。硅在碱性溶液中的反应通常可以用下式表示[32]：



这其实是一个复杂的多步反应过程。其中有两步反应最为重要。首先，表面自然氧化层去除后，在硅表面形成硅氢键。刻蚀的第一步是氢氧根的亲核反应(图 1.4a 中 Si 原子另一侧不只与一个硅相连)：

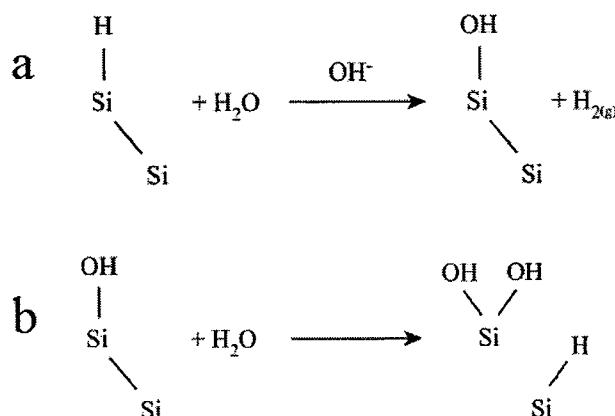


图 1.4 硅湿法刻蚀过程中(a)氢氧根的亲核反应，硅羟键取代硅氢键。(b)新的硅氢键和硅羟键的形成。

硅表面的氢与水作用后脱离形成氢气释放出来，同时表面的硅由本来连接氢变为连接羟基。第二步，形成表面羟基化使表面的硅原子背键发生极化。这些极化的 Si-Si 键被水分子攻击，新的羟基添加到发生正极化表面的硅原子上，而氢原子加在下面一层原子上，如图 1.4b 所示。这步反应重新形成了表面氢化的硅。表面究竟是氢化的还是羟基化，决定于上述第一步和第二步的相对速度。

作为例子，考虑理想情况，假设起初的表面是绝对平整的(100)和(111)面。

从图 1.5 可以看到, 在(100)面的情况下, 每个表面原子连有两个氢原子, 并且背面与两个硅原子相连。而对于(111)面, 每个表面原子只连有一个氢原子, 背面与三个硅原子相连。

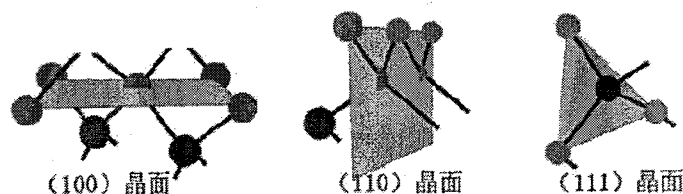


图 1.5 硅晶体三个主要晶面的硅原子化学键示意图。

正是这一差别对各晶向的反应速率产生了重要的影响。硅与两个氢原子相连时不如只连有一个氢原子时稳定。也就是说, 图 1.4a 所示的反应在(100)面上比(111)面上更容易发生。另一方面, 只需要断裂两个 Si-Si 键就可使(100)面的一个硅原子脱离表面, 因而 1.4b 所示的反应在(100)面上也比(111)面上容易发生。这就是为什么两个面的刻蚀速率存在差别。

然而, 这仍然无法解释为什么在一些刻蚀液中某些晶面的刻蚀速率比其它的晶面快得多, 相差几十倍甚至上百倍。为了解释这个现象, 人们建立了以下几种模型。

(a)化学键密度模型

Price 等人[33]提出化学键密度模型。这种模型基于原子在空间排列的各向异性。他们认为, 刻蚀速率与表面悬挂键的密度相关, 表面悬挂键密度高的面刻蚀速率快。从图 1.5 可以看到, (111)晶面上硅原子密度最大, 每个硅原子与次表面的三个硅原子形成三个共价键; (100)晶面的硅原子密度次之, 每个硅原子与次表面的两个硅原子形成两个共价键; (110)晶面的硅原子密度最小, 每个硅原子与次表面上的一个硅原子形成一个共价键, 与同平面上的两个原子形成两个共价键。按照化学键密度模型理论, (110)晶面的刻蚀速率最大, (100)晶面的刻蚀速率次之, (111)晶面的刻蚀速率最小。这只是一种理想化的模型, 不管是(100)还是(111)面, 实际晶体的表面都有一定的角度和不平整度, 硅原子形成台阶状表面结构。在台阶的边缘或者位错处, 硅原子的配位较低, 更容易脱离硅表面。此外, Kendall 指出了此模型的缺陷, 即(100)和(111)面表面悬挂键的密度变化只有两倍,

按化学键密度模型,对刻蚀速率的影响不足以达到几十到上百倍。Kendall 认为,刻蚀过程中在(111)面比(100)面更容易产生钝化层是(111)面刻蚀速率低的根本原因[34]。

(b) Seidel 模型

Seidel 模型[35]是在 Palik 等人提出的理论基础上建立的。Palik 通过拉曼谱分析发现,在碱性溶液中刻蚀的产物不是 $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$, 而是 $\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}^{2-}$ 。Palik 认为各向异性刻蚀不只与背键结构有关,还受到各晶面的激活能影响。Seidel 等在这些理论和实验基础上,用能带理论和电化学理论来解释各晶向反应速率的差异。这种模型认为,在接触前,刻蚀液的费米能级($\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ 的氧化还原电位)高于硅的费米能级,所以,接触后,不管硅是 n 型还是 p 型,电子都从溶液向硅迁移,使硅的能带如图 1.6 所示向下弯曲(如图 1.6 所示)。图中 A 表示悬挂键, B 表示背键,都是表面态。

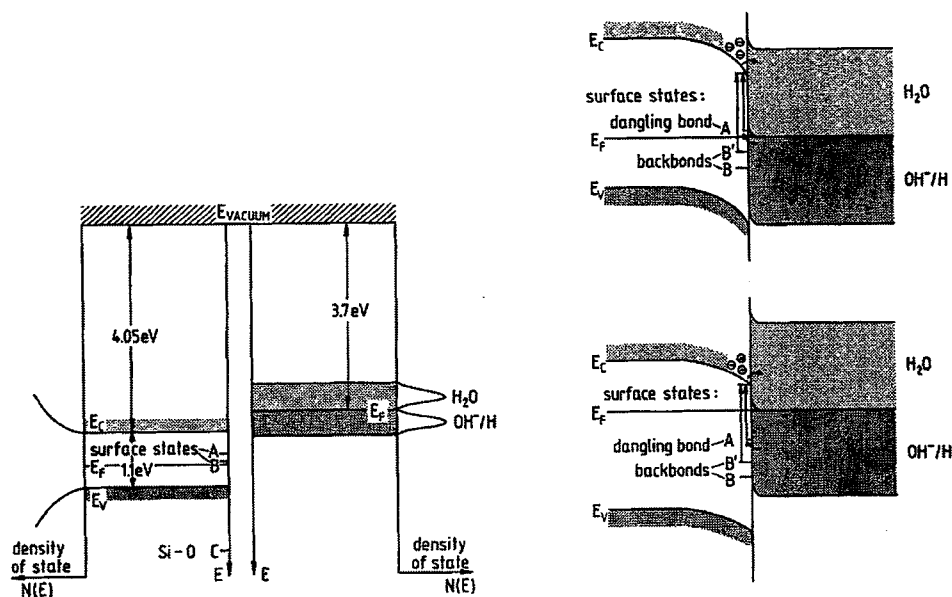


图 1.6 硅和电解质溶液界面处的能带结构图[35]。左图表示接触前各自的能带结构和态密度。右图分别表示 p 型(上)和 n 型(下)硅与溶液接触后的能带结构图。

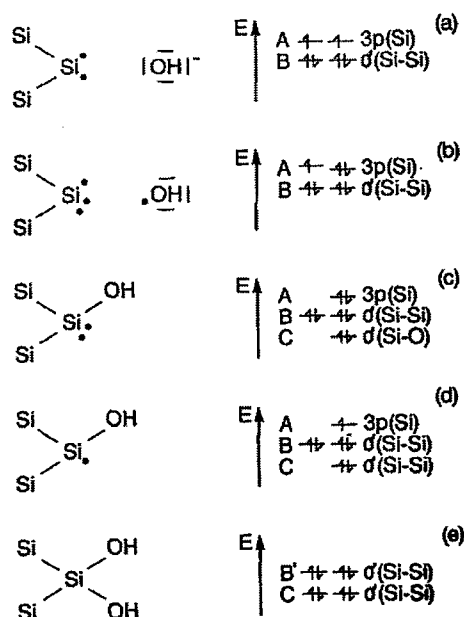
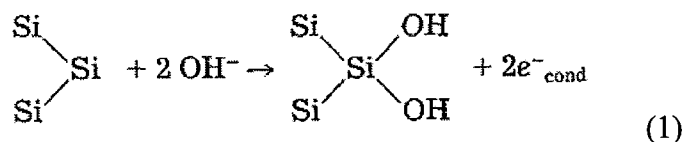


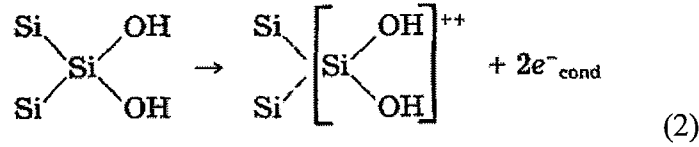
图 1.7 (100)面刻蚀过程中的化学反应示意图和相应的硅原子的电子结构[35]。(a)硅原子表面有两个悬挂键。(b)硅原子得到氢氧根的一个电子，氢氧根变为氢氧自由基。(c)一个氢氧自由基连接到表面硅原子上。(d)硅原子上的一个电子激发到导带。(e)另一个氢氧自由基连接到表面硅原子上。

仍以(100)表面为例来说明反应过程。每个表面硅原子有两个悬挂键(图 1.7a)，反应第一步是氢氧根的电子隧穿过 Helmholtz 层并转移给一个悬挂键表面态 A(图 1.7b)。电子转移之后，表面的硅原子产生一个不成对电子，氢氧基就可以与之相连，形成新的表面态 Si—O σ 键(图 1.7c)。接下来，一个表面态 A 的电子热激发到导带中(图 1.7d)。由于有两个悬挂键，这一过程可以发生两次，形成两个 Si-OH 键(图 1.7e)，并向导带注入两个电子，这一过程也可以简单地记为反应(1)：



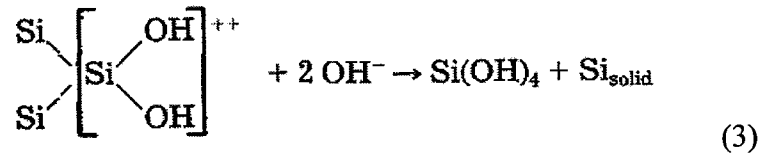
能带向下弯曲为电子的注入提供了一个势阱，使电子停留在半导体的表面。因此，只要不是掺杂浓度特别高，注入的电子复合率都很低。由于氧原子的电负性较大，表面硅原子连接氢氧基后，Si-Si 背键的能级 B 被抬高到 B'(图 1.6 和 1.7e)。

下一步是剩下的两个 Si-Si 背键的断裂，使硅原子形成可溶化合物并溶于刻蚀液。这一步是 B' 态的电子热激发到导带，形成如反应(2)所示的带正电的化合物。这种阳极氧化半反应过程也适用于锗在水溶液中的反应。

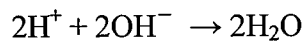
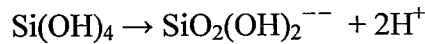


假设表面态 B' 与导带之间的能量差值正是测得的溶液激活能 0.6eV，背键断裂这一步就成为制约整个反应速率的决定因素。反应(1)和(2)合在一起，每个硅原子的溶解需要 4 个电子，其中两个来源于两个氢氧根离子，两个来自于 Si-Si 键。这些电子注入到晶体硅的导带，并由图 1.6b 所示的能带弯曲导致停留在表面附近。

反应(2)生成的带正电的硅化合物再与两个氢氧根反应，生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ ，

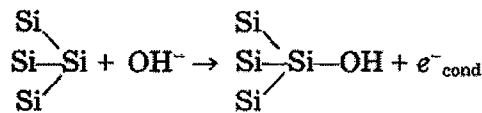


背键的断裂反应(2)和氢氧根的连接反应(3)可以认为是同时发生的。中性的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 分子可溶于刻蚀液。但是在碱性刻蚀液中，pH 值较高， $\text{Si}(\text{OH})_4$ 不能稳定存在，而是发生如下反应：



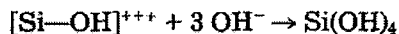
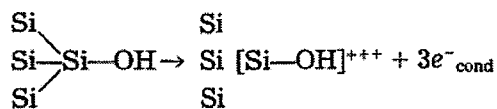
这个反应的产物 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{--}$ 已经被拉曼光谱检测到[36]。

再来比较(111)面。每个表面原子的悬挂键的数量与晶面相关，(111)面最少，每个原子只有一个悬挂键，而(100)面和(110)面都有两个。所以，最初的反应，(111)晶面只产生一个 Si-OH 键。



要把这个硅原子从晶格中脱离出来，需要三个电子激发到导带中去，并且需

要三个氢氧根与之反应形成可溶的 $\text{Si}(\text{OH})_4$:



这一过程与(100)面发生的过程类似, 只是此时硅原子有三个背键。这时 B' 能级比(100)晶面时的低, 最高的是(110)晶面。Seidel 等人认为, 正是各晶面表面态的能级高度不同导致了不同晶向刻蚀速率的差异。他们还指出, 反应的氢氧根来源于溶液中的水, 而不是碱性溶液, 因而, 反应的速率和水的含量有关。

(c) 晶体生长理论模型

该模型认为, 晶体的刻蚀和生长是同时进行的, 生长速率低的晶面刻蚀速度也慢。只有背键和悬挂键数量相等的原子, 刻蚀和生长才能发生。这些原子因此被称为活性结点。各面上结点数目的差异造成了各向异性刻蚀[37]。理想的(111)晶面没有结点, (100)面每个原子都是一个结点。这一模型根据结点的数量定义表面的光滑度, (100)面总是不光滑的, (111)面只在高温下不光滑。只有不光滑面才有较大的刻蚀速率。

1.1.2.3 金属辅助化学刻蚀

金属辅助化学刻蚀法是最近几年才发展起来的硅纳米线制备方法, 最常用的金属催化剂是银。金属辅助化学刻蚀法又分为一步法和两步法。一步法是指清洗并除去表面氧化层的硅片直接放入刻蚀液刻蚀, 刻蚀液为氢氟酸和硝酸银的混合溶液, 刻蚀液中的硝酸银既起到沉积银催化剂的作用, 又起到氧化剂的作用[38]。两步法中把银催化剂的沉积和刻蚀分开进行, 可以在含有银离子的溶液中沉积随机分布的银多孔颗粒膜, 也可以用模板法制备特定图案的银膜来控制硅片的刻蚀形貌, 之后再在刻蚀液中浸泡刻蚀[39]。一步法刻蚀过程更简单, 但是只能得到随机的硅纳米线阵列, 且样品表面会有一层絮状银需要处理。两步法中银催化剂的形貌和分布可以控制, 可以得到图案化的刻蚀, 且样品刻蚀后表面比较干净。图 1.8 是一步法刻蚀得到的硅纳米线阵列的典型形貌和一种由两步法制备的硅纳米棒阵列结构。

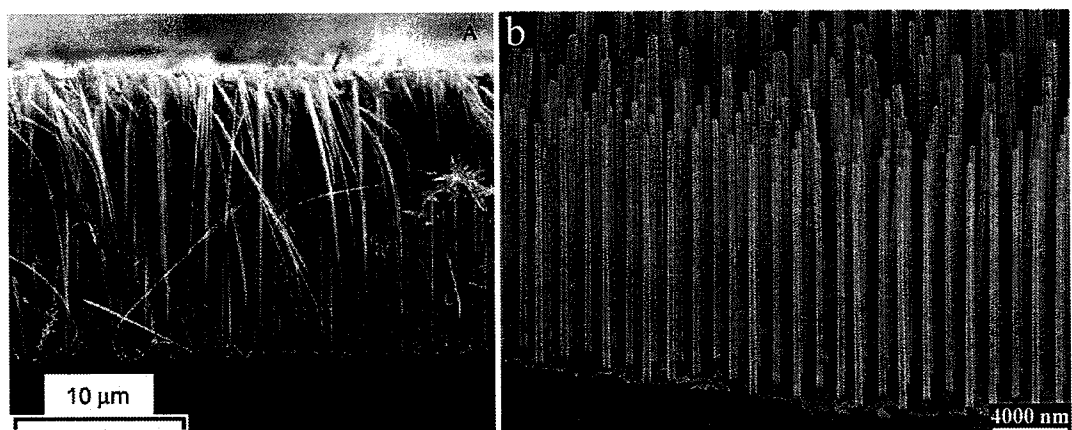


图 1.8 一步法刻蚀得到的硅纳米线阵列的典型形貌(左图)[40]和两步法用模板沉积银膜后刻蚀得到的规则分布的银纳米棒阵列(右图)[41]。

目前为止,文献中关于刻蚀过程所提出的理论模型都不能解释所有的实验现象。这里简单介绍彭奎庆等人就该问题的理论解释[42]。他们用的是两步法,先生长银催化剂颗粒,再用含有氧化剂的刻蚀液刻蚀,所用氧化剂是 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 。最初沉积银的过程仍然是原电池反应,硅片表面附近的银离子获得硅的一个电子而吸附到硅表面,形成沉积核(图 1.9a),更多的银离子在此处沉积出来,形成银纳米颗粒。与此同时,附近的硅通过银给出电子后形成二氧化硅(图 1.9b)。由于溶液中含有氢氟酸,二氧化硅在形成的同时也在溶解(图 1.9c)。随着二氧化硅的溶解,银纳米颗粒向硅内部移动。

对于表面没有沉积银的硅片来说,在 $\text{HF}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中刻蚀的速率非常慢。但是,在表面沉积了银之后,三价铁离子得到硅的电子被还原为二价铁离子的过程和硅的氧化过程都得到加速。人们认为这是因为银的电负性比硅强,银会吸引硅中的电子而带负电(图 1.9d),然后作为微阴极加速阴极反应[43,44]。三价铁离子从带负电的银处得到电子,还原为二价,而失去电子的硅被氧化(图 1.9e),随后被氢氟酸溶解。这个过程持续进行,银纳米颗粒就不断向硅片内部刻蚀(图 1.9f)。用双氧水作为氧化剂时,刻蚀过程一样。对于一步法刻蚀,溶液中的银离子同时起着生成反应催化中心和氧化剂的作用。由于银是刻蚀反应的中心,利用 PS 球等作为模板或光刻方法,实现真空蒸发在硅片表面的银纳米颗粒分布的控制,并用双氧水和氢氟酸作为刻蚀液,最终能够得到直径和分布密度可控的硅纳米线阵列[45]。

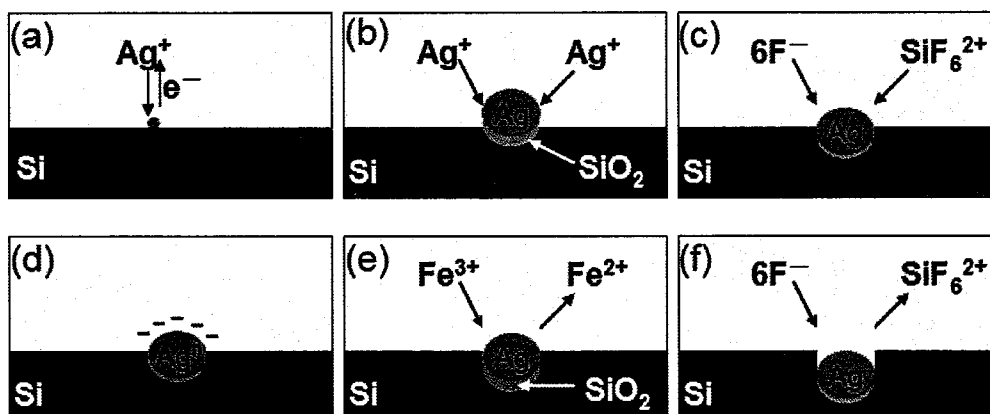


图 1.9 (a)、(b)、(c): 银的沉积和硅的氧化过程; (d)、(e)、(f): 三价铁离子使银颗粒下的硅氧化并被氢氟酸溶解的过程。

对于(100)晶向的硅片[46,47], 目前得到的刻蚀方向都是垂直于硅片的, 即沿 $\langle 100 \rangle$ 方向。但是对于(111)[48,49]和(110)[50,51]晶向的硅片, 有沿 $\langle 110 \rangle$ 方向刻蚀的, 也有 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 方向的。Chen 等人[52]研究了(100)、(110)和(111)三种硅片的刻蚀, 在他们所用的条件下, (100)和(110)晶向的硅片都只沿 $\langle 100 \rangle$ 晶向刻蚀, (111)晶向的硅片则有 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 两种刻蚀方向, 如图 1.10 所示。他们认为各向异性来源于硅自身的晶格结构和表面的硅氢键的钝化作用。

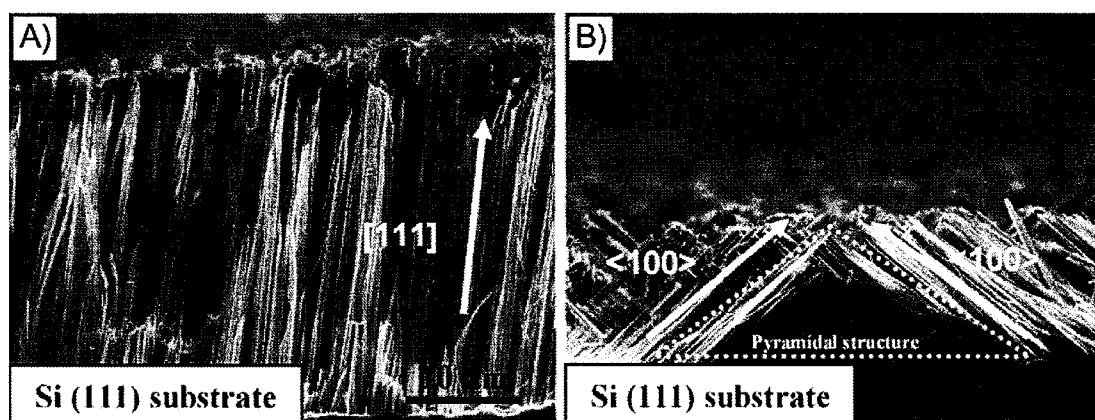


图 1.10 (111)硅片的刻蚀方向有两种, A), 沿 $\langle 111 \rangle$ 方向; B)沿 $\langle 100 \rangle$ 方向。[52]

中国科学院微电子研究所的黄志鹏等人研究了(110)晶向的硅片的刻蚀方向与银催化剂的尺寸的关系[53]。在催化剂相互独立且面积比较小时, 刻蚀倾向于沿 $\langle 100 \rangle$ 方向, 当银催化剂的面积比较大时, 则沿着垂直于衬底的 $\langle 110 \rangle$ 方向刻蚀, 如图 1.11 所示。5nm 厚的银催化剂形成的是 $\langle 100 \rangle$ 方向的硅纳米线, 10nm 厚的银催化剂形成的是 $\langle 110 \rangle$ 方向的硅纳米线。他们通过模板控制银催化剂的形

貌，实现了垂直于衬底的硅纳米线的制备。

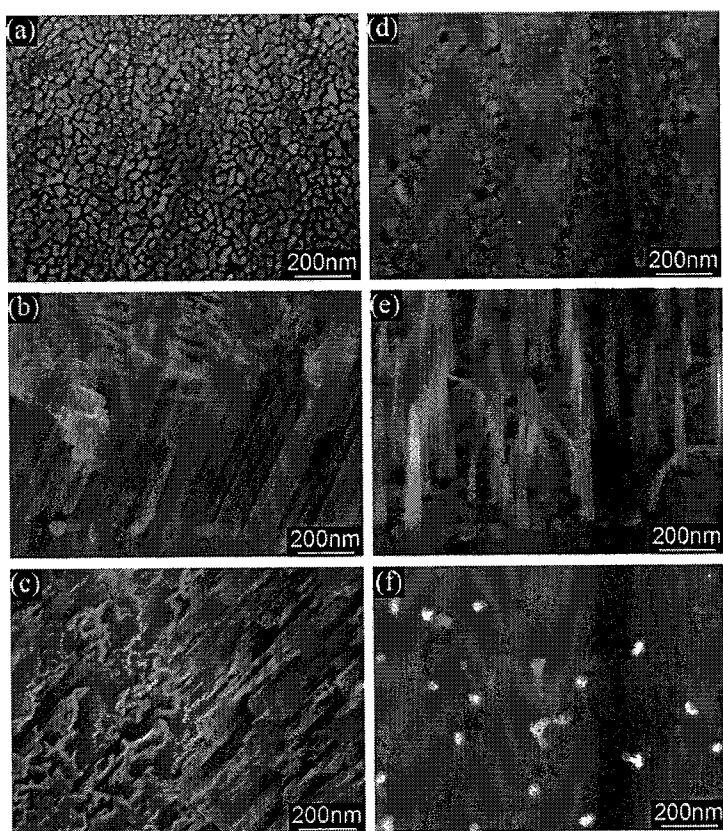


图 1.11 催化剂大小与刻蚀方向的关系[53]。硅片为(110)晶向，(a)溅射的 5nm 厚的银催化剂。(b)、(c)用 5nm 厚的银作催化剂刻蚀得到的样品的侧视图和顶视图。(d)溅射的 10nm 厚的银催化剂。(e)、(f)用 10nm 厚的银作催化剂刻蚀得到的样品的侧视图和顶视图。

Tsujino 等人通过银纳米颗粒的刻蚀轨迹研究颗粒大小与刻蚀方向的关系[54]。他们用的是(100)晶向的硅片，刻蚀方向会在表面附近发生几乎直角的改变(图 1.12a)，即使把硅片表面化学腐蚀 50 微米仍然观察到这一现象，所以排除了表面附近的缺陷的影响。他们认为，方向改变和银颗粒的形状有关。银颗粒的催化作用是产生空穴并注入到与之接触的硅中并且将这些空穴束缚在附近。因此，硅的溶解反应 $\text{Si} + 6\text{F}^- + 4\text{h}^+ \rightarrow \text{SiF}_6^{2-}$ 在界面处发生。如果双氧水浓度很高，空穴注入很多，有些远离了硅和银的界面，就会在硅片表面形成多孔结构(图 1.12b)。由于在含 F 离子的溶液中(100)面的溶解最快，所以形成的孔倾向于<100>方向。如果银颗粒形貌规则，形成的<100>方向的刻蚀会保持不变。实际的银颗粒形状不规则，刻蚀方向就有可能发生改变。他们认为这是横向孔形成的原因。银颗粒在氧化性溶液中会有少量溶解，形状会慢慢发生变化，因而刻蚀方向会产生相应

的变化。

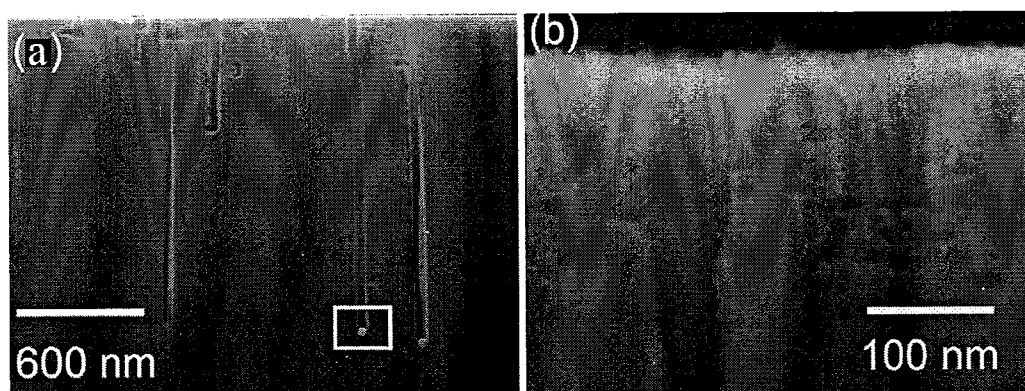


图 1.12(a)5.3 mol/L HF 和 0.18mol/L H_2O_2 刻蚀液中银颗粒的刻蚀轨迹；(b)5.3 mol/L HF 和 1.8mol/L H_2O_2 刻蚀液中形成的表面多孔结构。[54]

1.2 锆一维纳米材料的研究进展

1.2.1 “自下而上”制备锆一维纳米材料

Kamins 等人[55]以金作为催化剂, GeH_4 作 Ge 源, 用 CVD 方法在(100)和(111)硅片上制备了单晶锆纳米线。纳米线在 320—380℃ 范围内生长, 很可能是 VLS 生长机理。在(100)硅片上, 锆纳米线相互交织在一起。在(111)晶向的硅片上, 温度为 320℃ 时, 锆纳米线沿着<111>方向在硅表面外延生长, 可以得到较好的方向性, 如图 1.13a。Nguyen 等人[56]也用 CVD 法制备了锆的纳米线, 他们得到的纳米线更细。Pei 等人[57]使用水热法, 反应在 350℃, 6.4—6.8MPa 下进行, 持续搅拌状态下反应 24 小时, 在铜衬底上得到锆纳米线, 如图 1.13b。

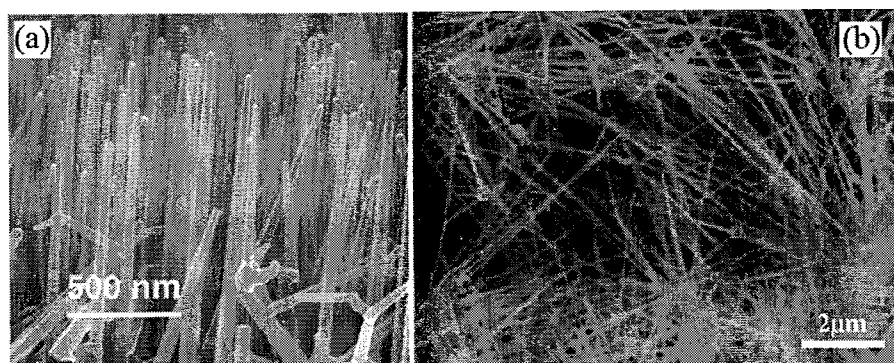
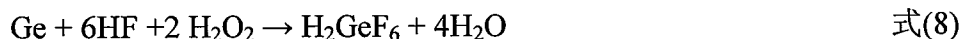
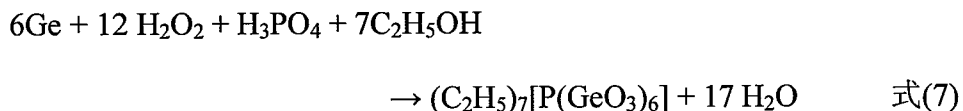


图 1.13(a)CVD 方法外延生长的锆单晶纳米线[55]和(b)水热法制备的锆纳米线[57]。

1.2.2 “自上而下”制备锗的一维纳米结构

1.2.2.1 化学刻蚀法

锗的各向异性刻蚀特性不明显。Ralu 研究了几种不同的刻蚀液。他们用 Cr 作掩模, 在 $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(1:1:1)$ 刻蚀液中得到了 V 型槽[58]。作者认为, 锗氧化为二氧化锗时需要较高的能量是锗刻蚀速率慢并产生各向异性刻蚀的主要原因。目前的几种解释和硅的刻蚀模型基本相同, 认为溶液中的氢氧根起到重要的作用。在硅的刻蚀过程中, 两个 OH 能够使硅的背键能量足够低, 因而硅原子容易脱离, 而只有一个 OH 时, 背键强度有所降低, 但是还不足以让硅原子从硅基上脱离。锗在 KOH 中的刻蚀很慢, 并且各向异性非常不明显。这是因为锗的原子序数大, 导致吸引电子的能力较大, OH 吸引电子的能力弱, 即使一个锗上连有两个 OH, 对相邻的 Ge-Ge 背键产生的弱化作用也较小, 因而各向异性不明显。锗在 $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 刻蚀液中总的反应总结如下:



Schwartz 研究了不同浓度和温度下锗在 $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ 中的刻蚀[59]。Schwartz 认为, 元素半导体要被刻蚀, 必须先发生氧化过程, 形成可溶性产物。所以氧化剂是必不可少的。用的比较多的氧化剂是硝酸, 但是, 在硝酸中刻蚀会产生一些不可控的钝化层[60]。他们由实验数据得出: 在大浓度氢氟酸刻蚀液中, 双氧水的浓度是控制刻蚀速度的主要因素。

1.2.2.2 电化学刻蚀法

Fang 等人在电化学刻蚀方面做了大量的工作[61,62], 并成功制得了锗纳米线阵列(图 1.14a)。和金属辅助化学刻蚀硅纳米线阵列类似, 锗纳米线阵列也是由相邻刻蚀孔洞互相连接所剩下的部分所形成的。图 1.14b 显示了锗纳米线的形成过程。

使用四电极体系实现电化学刻蚀锗一维纳米结构, 电路连接方法如图 1.15[61], 一个铂参比电极放在刻蚀液中, 一个铂对电极, 一个铂工作电极, 还

有一极连接刻蚀的锗片。刻蚀液是 2.5—2.7% 的盐酸。刻蚀时，不停地搅拌电解质溶液，把反应所需要的离子和分子带到反应界面上。反应时避光，因此，对于 n 型锗所需的空穴主要来自电子的雪崩击穿和热激发。温度和电解质溶液浓度对刻蚀的方向和形貌影响非常大。在 14℃ 时可以得到较好的纳米线形貌，但是温度升高到 20℃ 时，就很难得到好的纳米线形貌。另外，阴离子在锗表面的吸附能力按照顺序 $I^- > Br^- > Cl^- > F^- > SO_4^{2-}$ 排列[63]，如果盐酸浓度提高，表面的羟基钝化会被氯原子钝化取代，刻蚀孔的方向倾向于 $\langle 111 \rangle$ 方向[64,65]。

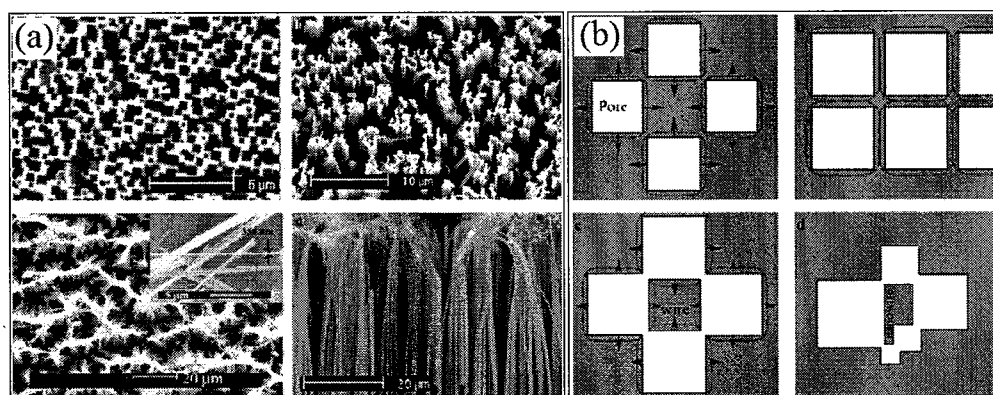


图 1.14 (a)电化学刻蚀的锗纳米线阵列。(b)锗纳米线阵列的形成示意图。

电化学刻蚀锗纳米线的过程可分解成三步：第一步是形成均匀的高密度的孔，第二步是这些孔保持原有高密度并稳定变大，第三步是孔壁的溶解，剩下的孔壁形成纳米线。对于锗来说，前两步比其它的半导体更困难，第三步却更容易，甚至可以自发发生。因此，电化学刻蚀锗纳米线的难点在于优化孔形成时的分布。

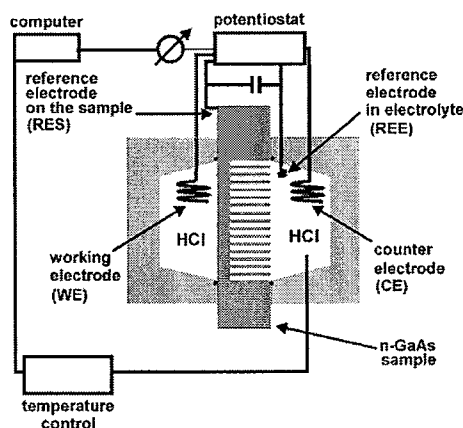


图 1.15 电化学刻蚀锗所用的电路连接方式[66]

1.3 一维纳米材料在化学传感器方面的应用

Zhou 等人[67]利用硅纳米线的电导率在不同气氛下的变化制备了气体传感器。他们首先把硅纳米线在氢氟酸中去除表面的氧化层,然后把一束硅纳米线固定在两个银电极之间(图 1.16),放在不同的气氛下测量电阻的变化。实验表明,在氮气中,硅纳米线的电阻率变化不明显;当通过氨气时,电阻很快下降三个数量级;通空气时,湿度越大电阻越小。并且,通过抽真空可以让传感器还原。

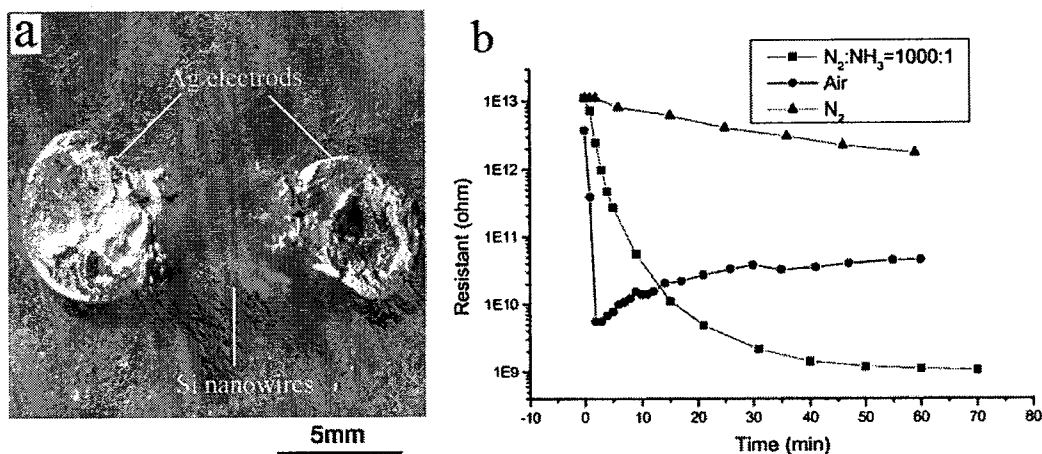


图 1.16 (a)硅纳米线气体传感器的 SEM 照片和(b)传感器电阻在不同气氛下的变化。[67]

Elibol 等人[68]在低掺杂的 p 型硅片上用掩模和湿法选择刻蚀等微加工技术制备了厚度只有 7nm 的单晶硅膜,并结合横向选择外延生长直径 40nm 的硅纳米线。用金和铬引出两个电极,在密闭容器中,通入氩气中含有 20%的氧气时,传感器的电导率下降 9%。

这些传感器利用纳米线的电学性质随气氛的变化而变化的特性实现对气体的传感,但是没有很好地解决选择性问题。通过对纳米材料的表面修饰可以改善传感器的选择性,实现对特定分子、离子、DNA 和 pH 等的传感,并具有很好的抗干扰性。常规化学修饰方法是利用纳米材料本身的化学性质或结构,通过与修饰物或连接体的化学反应,达到纳米材料表面修饰的目的。比如氧化硅、氧化锌、氧化铝等,可以利用氧化物表面的羟基直接或间接与被修饰物的反应实现修饰[69,70]。三乙氧基硅烷和三氯硅烷是最常用的连接体,分别利用分子的硅氧烷和氯与氧化物表面羟基的水解反应实现共价修饰(图 1.17),再利用连接体分子的氨基、巯基、醛基、卤素等连接其它官能团[71-73]。对碳纳米管的修饰,可以先通过碳纳米管的氧化使其表面形成羧基,然后再与其它试剂反应[74-76]。也可以

用电化学耦合的方法，在碳纳米管的表面修饰芳香化合物[77]。通过控制反应条件，可以实现碳纳米管表面的多种共价修饰。

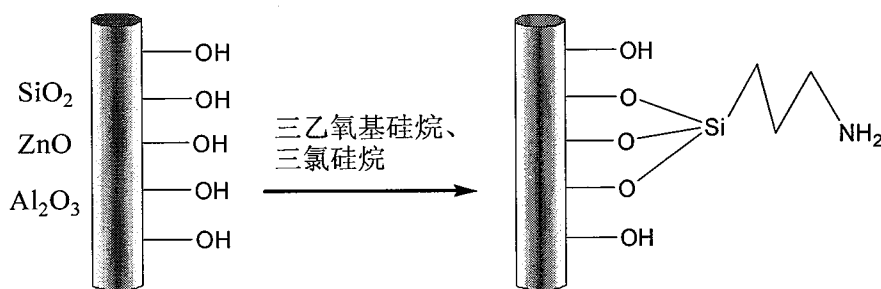


图 1.17 三乙氧基硅烷、三氯硅烷与氧化物表面羟基的反应

硫化物通常用含巯基的化合物作为连接体，连接体的巯基与硫化物表面连接，另一端与蛋白质、DNA 等生物分子作用，实现化学或生物分子的修饰[78,79]。金纳米材料的表面修饰主要是通过巯基化合物中硫与金的相互作用来实现[80,81]。有些材料不易与传感分子相连，也没有合适的连接体，可以先用酸或氧等离子体等方法处理，使表面羟基化再进行修饰。比如 GaN 和 AlN 就可以通过以 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ (3:1) 进行处理，使表面形成羟基与氨丙基三乙氧基硅烷相连[82]。对锗纳米线的表面修饰，可以用图 1.18 所示的方法，先用氢氟酸去除表面的自然氧化层，并形成氢键，再与巯基相连；或者用盐酸形成氯端基，再与格利雅试剂发生取代反应。

还有一些表面修饰反应需要在光照辅助下才能发生。例如，氢化的硅纳米线在紫外光的照射下，可以与对苯二酚发生加成反应[83]。碳纳米管也可以在紫外光的照射下与四氧化钨发生加成反应[84]。

Cui 等人在硅纳米线表面修饰 3-氨丙基三乙氧基硅烷，制成了 pH 传感器[85]。其工作机理是，在不同的酸碱条件下，修饰分子上的氨基会发生质子化和反质子化。例如在酸性溶液中，氨基质子化会消耗硅纳米线的一个空穴，引起硅纳米线的电荷分布变化，使 p 型硅纳米线的电导率降低(图 1.19)。

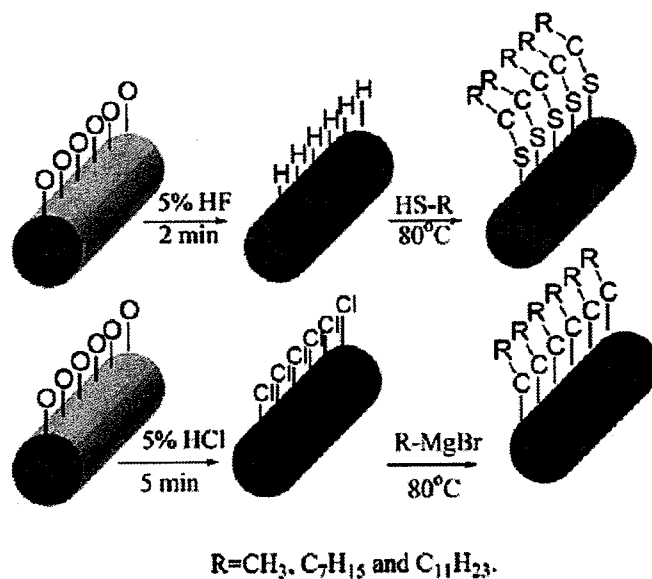


图 1.18 锗纳米线的表面修饰[86]

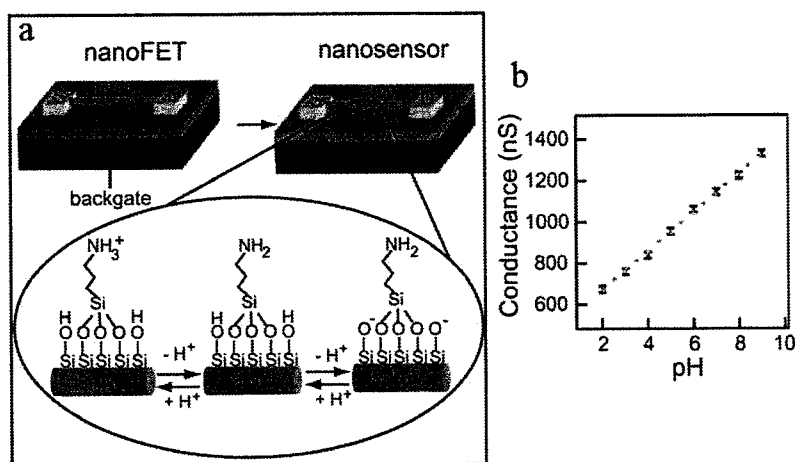


图 1.19 表面修饰的硅纳米线 pH 传感器示意图及电导率随 pH 的变化[85]。

1.4 染料敏化太阳能电池光阳极的研究进展

染料敏化太阳能电池具有低成本的优势,在小面积上染料敏化太阳能电池的光电转换效率已达到 11% 以上[87],市场前景十分喜人。但是,到目前为止,染料敏化太阳电池的效率还比较低,距实际应用还有一段距离。这是因为传统的染料敏化太阳能电池本身存在一些缺陷:载流子迁移率低,复合几率大,对光的吸收利用不充分、稳定性差等。

1.4.1 染料敏化太阳能电池的结构和基本原理

染料敏化太阳能电池的结构如图 1.20 所示,主要由透明导电玻璃、 TiO_2 纳

米多孔膜、染料敏化剂、电解质溶液和对电极组成。染料分子受光照射时，染料吸收光子的能量，从基态跃迁到激发态。激发态不稳定，电子迅速注入到 TiO_2 的导带中，染料分子自身成为氧化态。注入到 TiO_2 中的电子通过扩散在导电玻璃上富集，进入外电路产生电流。失去电子的染料分子从电解质溶液中获得电子被还原到基态，而失去电子的电解质则扩散到对电极，从外电路中补充失去的电子，完成光电循环。

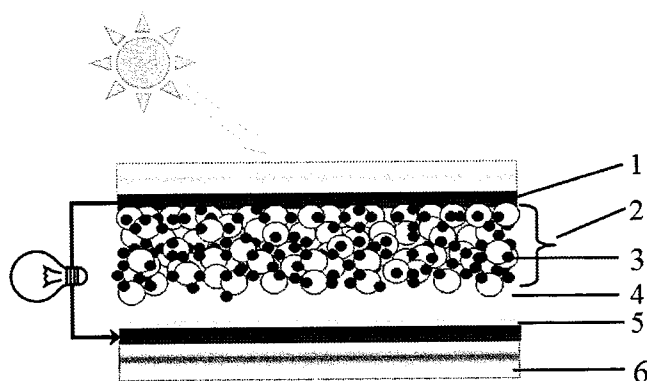


图 1.20 染料敏化太阳能电池的结构：1.导电玻璃 2. TiO_2 纳米颗粒薄膜 3.染料 4.电解质溶液 5.导电玻璃上的铂催化剂 6.玻璃基底

从电流的循环过程可以看到，染料敏化太阳能电池的光电转换过程可以分为光的吸收利用和载流子的传输两个过程。因而，人们都是围绕着这两个过程提高光电转换效率。

1.4.2 通过改善光吸收提高光电转换效率

在改善染料敏化太阳能电池的光吸收方面，Kim 等人在导电玻璃上沉积一层长程有序的介孔二氧化钛膜，这层膜能减小光的反射率，把入射光的透过率提高 23%，并且使二氧化钛的接触更加牢固。电池的短路电流从 $12.3\text{mA}/\text{cm}^2$ ，提高到 $14.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ，开路电压也提高了 55mV，效率从 5.77% 提高到 7.48%，提高了 30%[88]。

Harry 等人研究了金属颗粒的等离子共振作用在太阳能电池中的应用。他们把金属纳米颗粒加在半导体吸光层的不同位置，金属颗粒分别起到光散射增加光的有效路径以及等离子共振增加有效吸收截面的双重作用[89]。

1.4.3 通过改善载流子的传输提高光电转换效率

在改善载流子的传输方面,有大量的研究用纳米线、纳米管代替二氧化钛纳米晶颗粒膜[90-92]。但是,纳米线或者纳米管的表面积比纳米颗粒小得多,相应的,染料的吸附量也少得多,因而,在改善了载流子的传输的同时,却降低了光的有效吸收和利用率。并且有研究表明,由于类激子束缚态的存在,二氧化钛纳米管并不会增加电子的迁移率,即不会降低载流子的复合几率,对载流子的传输可能没有益处[93]。

为了在改善载流子的传输的同时不降低对光的有效吸收,有人把碳纳米管[94-95]等一维纳米材料加入到二氧化钛纳米晶颗粒膜中。由于掺到二氧化钛纳米晶颗粒膜中的纳米管的量较少,对表面积的影响不大,因而,染料的吸附量没有大幅度的减少,不会显著降低对光的吸收。所加的碳纳米管能有效提高电子的传输,提高染料敏化太阳能电池的光电转换效率。但是碳纳米管本身也会吸收光,这部分光被吸收后不能转化为电能,对光的利用是一种损失。

Kim 等人还利用二氧化钛的层次结构,把小的纳米二氧化钛颗粒团聚成较大的团簇,这些大的团簇之间的孔隙较大,对电解质溶液的交换起到“高速公路”的作用[96],有助于染料与电解质间的空穴交换。

1.5 本论文的选题思路 and 主要工作

半导体硅和锗纳米材料具有多种优异的性能,在能源、信息、生物等领域都有着不可取代的重要地位。目前硅纳米材料的制备方法中,金属辅助化学刻蚀法无需复杂的设备,所用的方法简单,对实验条件要求宽松,是最简单经济的微米/纳米结构的制备方法。因此,本论文在已有实验和理论的基础上,进一步研究化学刻蚀条件对硅纳米线形貌的影响,探讨硅纳米线的形貌变化规律,实现对硅纳米线形貌的更好控制。鉴于化学刻蚀法的优势,本文希望进一步把化学刻蚀法推广到制备锗的一维纳米阵列结构,并探索锗在氢氟酸和双氧水中的刻蚀规律。

由于得到的一维纳米材料具有比表面积大、稳定、生物兼容性好等优点,可用于制备高灵敏度的传感器。考虑到光化学传感器不易受到干扰,细胞内检测时不需要参比电极和对电极,灵敏度高,操作简单等特点[97],并且得到的纳米锥阵列结构有固定细胞的潜力[98,99],本文希望通过表面共价修饰荧光分子实现对

pH 敏感的荧光传感器。通过进一步改进,有可能实现细胞内 pH 的实时检测。

考虑到金属纳米线的高电导率能起到收集载流子的作用,又能对光产生散射,另外,银纳米线的等离子共振作用可以增加光的吸收,因而,将银纳米线加在电池的光阳极材料中,以改善染料敏化太阳能电池的性能。

1.6 参考文献

- 1 熊善新, 王琪, 夏和生, 高分子材料科学与工程, 2003, 19, 42。
- 2 Tenne, R., Advances in the Synthesis of Inorganic Nanotubes and Fullerene-Like Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 5124-5132.
- 3 Greta, R. P.; Krumeich, F.; Nesper, R., Oxidic Nanotubes and Nanorods-Anisotropic Modules for a Future Nanotechnology. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 2446-2461.
- 4 Guo, J. D.; Zhi, C. Y.; Bai, X. D.; Wang, E. G., Boron Carbonitride Nanojunctions. *App. Phys. Lett.*, 2002, 80, 124-126.
- 5 Nath, M.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R., Simple Synthesis of MoS₂ and WS₂ Nanotubes. *Adv. Mater.*, 2001, 13, 283-286.
- 6 Remskar, M.; Mrzel, A. Inorganic Nanotubes Self-Assembly and Geometrical Stabilization of New Compounds. *Vacuum*. 2003, 71, 177-183.
- 7 Muhr, H.; Krumeich, J. F.; Schonholzer, U. P.; Bieri, F. Niederberger, M.; Gauckler, L.; Nesper, J. R. Vanadium Oxide Nanotubes-A New Flexible Vanadate Nanophase. *Adv. Mater.*, 2000, 12, 231-234.
- 8 Mayers, B.; Xia, Y. N. One-Dimensional Nanostructures of Trigonal Tellurium with Various Morphologies can be Synthesized Using a Solution-Phase Approach. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 1875-1881.
- 9 Li, L.; Zhang, Y.; Li, G. H.; Zhang, L. D., A Route to Fabricate Single Crystalline Bismuth Nanowirearrays with Different Diameters, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 378, 244-249.
- 10 Jin, C. G.; Jiang, G. W.; Liu, W. F.; Cai, W. L.; Yao, L. Z.; Yao, Z.; Li, X. G. Farbication of Large-Area Single Crystal Bismuth Nanowire arrays, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 1743-1746.
- 11 Sunkara, M. K.; Sharma, S.; Miranda, R.; Lian, G.; Dickey, E. C., Bulk Synthesis of Silicon Nanowires Using a Low-Temperature Vapor-Liquid-Solid Method, *App. Phys. Lett.*, 2000, 76, 562-564.
- 12 Wagner R. S.; Ellis W. C. Vapor-liquid-solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, 4: 89~91.

- 13 Schmidt, V.; Wittemann, J. V.; Senz, S.; Gosele, U., Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and Their Electrical Properties. *Adv. Mater.* 2009, 21 (25), 2681-2702.
- 14 Zeng X. B.; Xu Y. Y., Zhang S. B. Silicon Nanowires Grown on a Pre-annealed Si Substrate. *J. Cryst. Growth*, 2003, 247 (1):13-16.
- 15 Kodambaka, S.; Tersoff, J.; Reuter, M. C.; Ross, F. M., Diameter-Independent Kinetics in the Vapor-Liquid-Solid Growth of Si Nanowires. *Phys. Rev. Lett.* 2006, 96 (9). 096105.
- 16 Schmidt, V.; Senz, S.; Gosele, U., Diameter-Dependent Growth Direction of Epitaxial Silicon Nanowires. *Nano Lett.* 2005, 5(5), 931-935.
- 17 Werner, P.; Zakharov, N. D.; Gerth, G.; Schubert, L.; Gosele, U., On the Formation Of Si Nanowires By Molecular Beam Epitaxy. *Int J Mater Res* 2006, 97 (7), 1008-1015.
- 18 Hanrath, T.; Korgel, B. A. Supercritical Fluid-Liquid-Solid (SFLS) Synthesis of Si and Ge Nanowires Seeded by Colloidal Metal Nanocrystals, *Adv. Mater.*, 2003,15, 437-440,
- 19 Hsu, C. M.; Connor, S. T.; Tang, M. X.; Cui, Y., Wafer-Scale Silicon Nanopillars and Nanocones by Langmuir-Blodgett Assembly and Etching. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93 (13), 133109.
- 20 Haberer, E. D.; Chen, C. H.; Abare, A.; Hansen, M.; Denbaars, S.; Coldren, L.; Mishra, U.; Hu, E. L., Channeling as a Mechanism for Dry Etch Damage in GaN. *Appl. Phys. Lett.* 2000, 76, 3941.
- 21 Dimitrov, R.; Tilak, V.; Yeo, W.; Green, B.; Kim, H.; Smart, J.; Chumbes, E.; Shealy, J. R.; Schaff, W.; Eastman, L. F.; Miskys, C.; Ambacher, O.; Stutzmann, M., Influence of Oxygen and Methane Plasma on the Electrical Properties of Undoped AlGaIn/GaN Heterostructures for High Power Transistors. *Solid-State Electron.* 2000, 44, 1361.
- 22 Mohamed Gad-el-Hak. 微机电系统设计与加工. 张海霞等译. 北京: 机械工业出版社. 2010.2
- 23 Michael Q.; Julian S., 半导体制造技术 韩郑生等译. 北京: 电子工业出版社. 2004.1
- 24 Meek, R. L.; Schumake.Ne, Anodic Dissolution and Selective Etching of

- Gallium-Phosphide. *J. Electrochem. Soc.* 1972, 119 (9), 1148
- 25 Green, R. T.; Tan, W. S.; Houston, P. A.; Wang, T.; Parbrook, P. J., Investigations on electrode-less wet etching of GaN using continuous ultraviolet illumination. *J. Electron. Mater.* 2007, 36 (4), 397-402.
- 26 Evseeva, M. A.; Antropova, T. S.; Kitaev, G. A., Contour Anodic Etching of Cadmium-Sulfide Films under Illumination. *J. Appl. Chem. Ussr.* 1981, 54 (7), 1403-1405.
- 27 Chen, S. C.; Zaidel, S. A.; Hwang, J. C. M., Anodic Etching of GaAs under Illumination. *J. Electrochem. Soc.* 1985, 132 (6), C218-C218
- 28 Pearton, S. J.; Abernathy, C. R.; Vartuli, C. B.; Mackenzie, J. D.; Shul, R. J.; Wilson, R. G.; Zavada, J. M.; Hydrogen Incorporation in GaN, AlN, and InN during Cl₂/CH₄/H₂/Ar ECR Plasma Etching. *Electron. Lett.* 1995, 31(10), 836.
- 29 徐泰然, MEMS 和微系统——设计与制造, 王晓浩等译, 北京: 机械工业出版社, 2004.1.
- 30 Petersen, K. E., Silicon as a Mechanical Material. *Proceedings of the IEEE*, 1982, 70(5), 420-457.
- 31 Tokoro, K.; Uchikawa, D.; Shikida, M.; Sato, K., Anisotropic Etching Properties of Silicon in KOH and TMAH Solutions. MHS '98, *Proceedings of the 1998 International Symposium on Micromechatronics and Human Science* 1998, 65-70.
- 32 Wind, R. A.; Jones, H.; Little M.J.; Hines M. A., Orientation-Resolved Chemical Kinetics: Using Microfabrication to Unravel the Complicated Chemistry of KOH/Si Etching. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106 (7), 1557-1569.
- 33 Price, J. B., Anisotropic Etching of Silicon with KOH-H₂O-Isopropyl Alcohol. in *Semiconductor Silicon*, H. R Huff and RR Burgess, Eds. Princeton, NJ: Electrochemical Soc. 1973, 339-53
- 34 Kendall, D. L., Vertical Etching of Silicon at Very High Aspect Ratios. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1979, 9, 373-403.
- 35 Seidel, H.; Csepregi, L.; Heuberger, A.; Baumgartel, H., Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline-Solutions. *J. Electrochem. Soc.* 1990, 137 (11), 3612-3632.

- 36 Palik, E. D.; Gray, H. F.; Klein, P. B., A Raman-Study of Etching Silicon in Aqueous Koh. *J Electrochem Soc* 1983, 130 (4), 956-959.
- 37 Elwenspoek, M., On the Mechanism of Anisotropic Etching of Silicon. *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140 (7), 2075-2080.
- 38 Peng, K. Q.; Yan, Y. J.; Gao, S. P.; Zhu, J., Synthesis of Large-Area Silicon Nanowire Arrays Via Self-Assembling Nanoelectrochemistry. *Adv. Mater.* 2002, 14(16), 1164-1167.
- 39 Zhang, M. L.; Peng, K. Q.; Fan, X.; Jie, J. S.; Zhang, R. Q.; Lee, S. T.; Wong, N. B., Preparation of Large-Area Uniform Silicon Nanowires Arrays through Metal-Assisted Chemical Etching. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112 (12), 4444-4450.
- 40 Peng, K. Q.; Fang, H.; Hu, J. J.; Wu, Y.; Zhu, J.; Yan, Y. J.; Lee, S., Metal-Particle-Induced, Highly Localized Site-Specific Etching of Si and Formation of Single-Crystalline Si Nanowires in Aqueous Fluoride Solution. *Chem. Eur. J.* 2006, 12 (30), 7942-7947.
- 41 Huang, Z. P.; Geyer, N.; Werner, P.; de Boor, J.; Gosele, U., Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review. *Adv. Mater.* 2011, 23 (2), 285-308.
- 42 Peng, K.; Wu, Y.; Fang, H.; Zhong, X.; Xu, Y.; Zhu, J., Uniform, Axial-Orientation Alignment of One-Dimensional Single-Crystal Silicon Nanostructure Arrays. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44 (18), 2737-2742.
- 43 Gorostiza, P.; Diaz, R.; Servat, J.; Sanz, F.; Morante, J. R., Atomic Force Microscopy Study of the Silicon Doping Influence on the First Stages of Platinum Electroless Deposition. *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144 (3), 909-914.
- 44 Teerlinck, L.; Mertens, P. W.; Schmidt, H. F.; Meuris, M.; Heyns, M. M. Impact of the Electrochemical Properties of Silicon Wafer Surfaces on Copper Outplating from HF Solutions. *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143, 3323.
- 45 Peng, K. Q.; Zhang, M. L.; Lu, A. J.; Wong, N. B.; Zhang, R. Q.; Lee, S. T., Ordered Silicon Nanowire Arrays via Nanosphere Lithography and Metal-Induced Etching. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 90 (16), 163123.
- 46 Peng, K. Q.; Yan, Y. J.; Gao, S. P.; Zhu, J., Synthesis of Large-Area Silicon Nanowire Arrays Via Self-Assembling Nanoelectrochemistry. *Adv. Mater.* 2002, 14 (16), 1164-1167.

- 47 Huang, Z. P.; Fang, H.; Zhu, J., Fabrication of Silicon Nanowire Arrays with Controlled Diameter, Length, and Density. *Adv. Mater.* 2007, 19 (5), 744-748
- 48 Fang, H.; Li, X. D.; Song, S.; Xu, Y.; Zhu, J. Fabrication of Slantingly-aligned Silicon Nanowire Arrays for Solar Cell. Applications. *Nanotechnology*. 2008, 19, 255703.
- 49 Peng, K. Q.; Wu, Y.; Fang, H.; Zhong, X. Y.; Xu, Y.; Zhu, J. Uniform, Axial-Orientation Alignment of One-Dimensional Single-Crystal Silicon Nanostructure Arrays. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 2737-2742.
- 50 Peng, K. Q.; Zhang, M. L.; Lu, A. J.; Wong, N. B.; Zhang, R. Q.; Lee, S. T. Ordered Silicon Nanowire Arrays via Nanosphere Lithography and Metal-Induced Etching. *Appl. Phys. Lett.* 90 (16): 163123
- 51 Peng, K. Q.; Lu, A. J.; Zhang, R. Q.; Lee, S. T. Motility of Metal Nanoparticles in Silicon and Induced Anisotropic Silicon Etching. *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 3026-3035.
- 52 Chen, C. Y.; Wu, C. S.; Chou, C. J.; Yen, T. J. Morphological Control of Single-Crystalline Silicon Nanowire Arrays near Room Temperature. *Adv. Mater.* 2008, 20, 3811-3815.
- 53 Huang, Z. P.; Shimizu, T.; Senz, S.; Zhang, Z.; Zhang, X. X.; Lee, W.; Geyer, N.; Gosele, U., Ordered Arrays of Vertically Aligned [110] Silicon Nanowires by Suppressing the Crystallographically Preferred Etching Directions. *Nano Lett.* 2009, 9 (7), 2519-2525.
- 54 Tsujino, K.; Matsumura, Morphology of Nanoholes Formed in Silicon by Wet Etching in Solutions Containing HF and H₂O₂ At Different Concentrations Using Silver Nanoparticles as Catalysts. *Electrochim. Acta* 2007, 53, 28-34.
- 55 Kamins, T. I.; Li, X.; Williams, R. S., Growth and structure of Chemically Vapor Deposited Ge Nanowires on Si Substrates. *Nano Lett.* 2004, 4 (3), 503-506.
- 56 Nguyen, P.; Ng, H. T.; Meyyappan, M., Growth of Individual Vertical Germanium Nanowires. *Adv. Mater.* 2005, 17 (5), 549
- 57 Pei, L. Z.; Zhao, H. S.; Tan, W.; Yu, H. Y.; Chen, Y. W.; Fan, C. G.; Zhang, Q.-F., Smooth Germanium Nanowires Prepared by A Hydrothermal Deposition Process. *Mater. Charact.* 2009, 60 (11), 1400-1405.
- 58 Leancu, R.; Moldovan, N.; Csepregi, L.; Lang, W., Anisotropic Etching of Germanium.

- Sensor. *Actuat. A-Phys.* 1995, 46 (1-3), 35-37.
- 59 Schwartz, B., Chemical Etching of Germanium in the System HF-H₂O₂-H₂O. *J. Electrochem. Soc.* 1967, 114(3), 285.
- 60 Schwartz B.; Robbins, H. Chemical Etching of Germanium in Solutions of HF, HNO₃, H₂O, and H₂O₂. *J. Electrochem. Soc.* 1964, 111, 196.
- 61 Fang, C.; Föll, H.; Carstensen, J., Long Germanium Nanowires Prepared by Electrochemical Etching. *Nano Lett.* 2006, 6 (7), 1578-1580.
- 62 Fang, C.; Föll, H.; Carstensen, J., Electrochemical Pore Etching in Germanium. *J. Electroanal. Chem.* 2006, 589 (2), 259-288.
- 63 P.J. Holmes (Ed.), *The Electrochemistry of Semiconductor*, Academic Press, New York, 1962.
- 64 Hanrath, T.; Korgel, B. A., Chemical Surface Passivation of Ge Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126 (47), 15466-15472.
- 65 Adhikari, H.; McIntyre, P. C.; Sun S. Y.; Pianetta, P.; Chidsey, C. E. D. Photoemission Studies of Passivation of Germanium Nanowires, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 263109, 2005.
- 66 Langa, S.; Carstensen, J.; Christophersen, M.; Foll, H.; Tiginyanu, I. M., Observation of Crossing Pores in Anodically Etched N-GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78 (8), 1074-1076.
- 67 Zhou X. T.; Hu J. O.; Li C. P.; Ma, D. D.; Lee, C. S.; Lee S. T.; Silicon Nanowires as Chemicalsensors. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 369, 220-224.
- 68 Elibol, O. H.; Morisette, D.; Akin, D.; Denton, J. P.; Bashir, R., Integrated Nanoscale Silicon Sensors Using Top-Down Fabrication. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83 (22), 4613-4615.
- 69 Tang E.; Cheng G.; Ma X.; Pang X.; Zhao Q., Surface Modification of Zinc Oxide Nanoparticle by PMAA and Its Dispersion in Aqueous System, *Appl. Surf. Sci.* 2006, 252, 5227.
- 70 Hong R.; Pan T.; Qian J.; Li H., Synthesis and Surface Modification of ZnO Nanoparticles, *Chem. Eng. J.* 2006, 119, 71.
- 71 Grasset F.; Saito N.; Li D.; Park D.; Sakaguchi I.; Ohashi N.; Haneda H.; Roisnel T.;

- Mornet S.; Duguet E., Surface Modification of Zinc Oxide Nanoparticles by Aminopropyltriethoxysilane, *J. Alloys Compd.* 2003, 360, 298.
- 72 Coffinier Y.; Janel S.; Addad A.; Blossey R.; Gengemre L.; Payen E.; Boukherroub R., Preparation of Superhydrophobic Silicon Oxide Nanowire Surfaces, *Langmuir*, 2007, 23, 1608.
- 73 Rupert B. L.; Mulvihill M. J.; Arnold J., Atom-Transfer Radical Polymerization on Zinc Oxide Nanowires, *Chem. Mater.* 2006, 18, 5045.
- 74 Ajdydni P. M.; Zhou O. Z., Applications of Carbon Nanotubes, *Topics Appl. Phys.* 2001, 80, 391.
- 75 Wong S. S.; Joselevich E.; Woolley A. T.; Cheung C. L.; Lieber C. M., Covalently Functionalized Nanotubes as Nanometer-Sized Probes in Chemistry and Biology. *Nature*, 1998, 394, 52.
- 76 Yao Z.; Braidy N.; Botton G. A.; Adronov A., Polymerization from the Surface of Single-Walled Carbon Nanotubes Preparation and Characterization of Nanocomposites. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 16015.
- 77 Balasubramanian K.; Burghard M., Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. *Small*, 2005, 1, 180.
- 78 Hao L.; Mo X.; Wang C.; Wu Y.; Huang D.; Zhu Y.; Hu Y.; Chen Z., Fabrication of CdS Nanocrystals with Various Morphologies in Selective Solvents Via A Convenient Ultraviolet Irradiation Technique. *Mater. Res. Bull.* 2001, 36, 1005.
- 79 Chakrabarti R.; Klibanov A. M., Nanocrystals Modified with Peptide Nucleic Acids(Pnas) for Selective Self-Assembly and DNA Detection, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 12531.
- 80 Labande A.; Ruiz J.; Astruc D., Supramolecular Gold Nanoparticles for the Redox Recognition of Oxoanions: Syntheses, Titrations, Stereoelectronic Effects, and Selectivity, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 1782.
- 81 Reynolds R. A.; Mirkin C. A.; Letsinger R. L., Homogeneous, Nanoparticle-Based Quantitative Colorimetric Detection of Oligonucleotides, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 3795.
- 82 Baur B.; Steinhoff G.; Hernando J.; Purucker O.; Tanaka M.; Nickel B.; Stutzmann

- M.; Eickhoff M., Chemical Functionalization of GaN and AlN Surfaces, Appl. Phys. Lett. 2005, 87, 263901.
- 83 Bunimovich Y. L.; Ge G.; Beverly K. C.; Ries R. S.; Hood L.; Heath J. R., Electrochemically Programmed, Spatially Selective Biofunctionalization of Silicon Wires. Langmuir, 2004, 20, 10630.
- 84 Cui J.; Burghard M.; Kern K., Reversible Sidewall Osmylation of Individual Carbon Nanotubes, Nano Lett. 2003, 3, 613.
- 85 Cui, Y.; Wei, Q. Q.; Park, H. K.; Lieber, C. M., Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species. Science, 2001, 293 (5533), 1289-1292.
- 86 Wang D.; Chang Y. L.; Liu Z.; Dai H., Oxidation Resistant Germanium Nanowires: Bulk Synthesis, Long Chain Alkanethiol Functionalization, and Langmuir-Blodgett Assembly, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 11871.
- 87 刘春平, 秦艳涛, 吴敏等 染料敏化太阳能电池中的纳米 TiO_2 多孔膜研究进展 化工时刊 2005. Vol.19, No.8
- 88 Kim, Y. J.; Lee, Y. H.; Lee, M. H.; Kim, H. J.; Pan, J. H.; Lim, G. I.; Choi, Y. S.; Kim, K.; Park, N. G.; Lee, C.; Lee, W. I., Formation of Efficient Dye-Sensitized Solar Cells by Introducing an Interfacial Layer of Long-Range Ordered Mesoporous TiO_2 Thin Film. Langmuir 2008, 24 (22), 13225-13230.
- 89 Atwater, H. A.; Polman, A., Plasmonics for Improved Photovoltaic Devices. Nat. Mater. 2010, 9 (3), 205-213.
- 90 Charoensirithavorn, P.; Ogomi, Y.; Sagawa, T.; Hayase, S.; Yoshikawa, S., A Facile Route to TiO_2 Nanotube Arrays for Dye-Sensitized Solar Cells. J. Cryst. Growth 2009, 311 (3), 757-759.
- 91 Han, J. B.; Fan, F. R.; Xu, C.; Lin, S. S.; Wei, M.; Duan, X.; Wang, Z. L., ZnO Nanotube-Based Dye-Sensitized Solar Cell and Its Application in Self-Powered Devices. Nanotechnology 2010, 21 (40).
- 92 Adachi, M.; Okada, I.; Ngamsinlapasathian, S.; Murata, Y.; Yoshikawa, S., Dye-sensitized Solar Cells Using Semiconductor Thin Film Composed of Titania Nanotubes. Electrochemistry 2002, 70 (6), 449-452.

-
- 93 Richter, C.; Schmittenmaer, C. A., Exciton-Like Trap States Limit Electron Mobility in TiO₂ Nanotubes. *Nat. Nanotechnol.* 2010, 5 (11), 769-772.
- 94 Lee, K. M.; Hu, C. W.; Chen, H. W.; Ho, K. C., Incorporating Carbon Nanotube in A Low-Temperature Fabrication Process for Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 2008, 92 (12), 1628-1633;
- 95 Jung, K. H.; Jang, S. R.; Vittal, R.; Kim, V. D.; Kim, K. J., Photocurrent Improvement by Incorporation of Single-Wall Carbon Nanotubes in TiO₂ Film of Dye-Sensitized Solar Cells. *B. Korean. Chem. Soc.* 2003, 24 (10), 1501-1504.
- 96 Kim, Y. J.; Lee, M. H.; Kim, H. J.; Lim, G.; Choi, Y. S.; Park, N. G.; Kim, K.; Lee, W. I., Formation of Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells by Hierarchical Pore Generation with Nanoporous TiO₂ Spheres. *Adv. Mater.* 2009, 21 (36), 3668
- 97 Ando M.; Kobayashi T.; Haru M., Enhancement in the Optical Co Sensitivity of Nio Film by the Deposition of Ultrafine Gold Particles, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1994, 90, 1011.
- 98 Xie, C.; Hanson, L.; Xie, W. J.; Lin, Z. L.; Cui, B. X.; Cui, Y., Noninvasive Neuron Pinning with Nanopillar Arrays. *Nano Lett.* 2010, 10 (10), 4020-4024.
- 99 Kim, W.; Ng, J. K.; Kunitake, M. E.; Conklin, B. R.; Yang, P. D., Interfacing Silicon Nanowires with Mammalian Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129 (23), 7228.

第二章 湿法刻蚀制备弯折硅纳米线阵列

2.1 前言

纳米材料或纳米结构的性能取决于它们的大小、形貌、结构、晶体取向和排列方向等，这些参数又可以通过制备工艺来调控。目前通常使用的基于 VLS 机制的制备硅纳米线方法，需要的温度较高，并且得到的硅纳米线的长度不易控制，不利于器件的应用。近年，研究者在金属辅助化学刻蚀法制备大面积定向生长硅纳米线阵列方面取得了巨大的成功[1-3]。金属辅助化学刻蚀是在含有氧化剂的氢氟酸溶液中进行，在银颗粒的催化作用下，单晶块体硅被刻蚀出大量的孔道，当这些孔道连接在一起，剩下的未刻蚀部分就形成了硅纳米线[4,5]。这种方法在室温下即可进行，反应易于控制，简单经济，对样品几何形貌没有要求，能够容易地控制纳米线的生长方向、直径和长度，并且制备的硅纳米线掺杂情况完全决定于单晶硅材料，是一种非常有潜力的有序硅纳米线制备方法。同时，还可以用这种方法得到硅的不同微观结构，像孔状、片状、粗细不同的纳米结构等[6-9]。用这种方法制备的硅纳米线是大面积有序结构，非常有利于器件的制作。大量的研究者对刻蚀过程进行了系统的研究，虽然得到了很多非常有价值的实验数据和理论结果[10-17]，但是硅纳米线的刻蚀机理和实验规律还没有完全掌握，如(111)晶向硅片的刻蚀方向文献报道的既有 $\langle 111 \rangle$ 方向，也有 $\langle 100 \rangle$ 方向[18,19]。系统地研究(111)晶向硅片的刻蚀规律，是十分有必要的，既有助于对刻蚀机理的理解，也有助于器件制备。

如第一章所述，由于化学刻蚀是一个先氧化再溶解的过程，氧化过程在刻蚀中起到至关重要的作用。本章将通过实验证明氧化剂双氧水的浓度能够影响(111)晶向硅片的刻蚀方向，得到刻蚀方向与双氧水浓度的关系，并通过调节双氧水的浓度得到弯折的硅纳米线阵列。

2.2 实验部分

2.2.1 仪器和试剂

仪器：超声仪；25mL 聚四氟内胆高压釜；30mL 塑料大离心管；恒温水浴

槽(DC-2006); 扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S4300FEG); 透射电子显微镜(TEM, JEOL 2010)。

试剂: n-型(111)晶向单晶硅片, 电阻率 $0.015\Omega\cdot\text{cm}$, p-型(111)晶向单晶硅片, 电阻率 $0.015\Omega\cdot\text{cm}$; 乙醇, 丙酮, 硫酸, 双氧水, 氢氟酸, 硝酸银, 盐酸, 硝酸, 异丙醇(所有试剂都是分析纯)。

2.2.2 实验过程

1. 硅片清洗

刻蚀前, 先把硅片按要求尺寸切割, 然后进行清洗。清洗过程主要是去除表面的有机物以防止下一步的金属催化剂薄膜生长不均匀。清洗依次用蒸馏水、乙醇和丙酮超声清洗。或用蒸馏水超声清洗后用浓硫酸和双氧水 3: 1 的混合溶液浸泡, 再用蒸馏水冲洗。之后浸泡在 5%质量浓度的氢氟酸溶液中去除表面的自然氧化层。

2. 金属催化剂的生长

沉积银纳米颗粒的溶液由 HF 和 AgNO_3 的混合溶液组成, HF 的浓度对银的沉积影响不大, 影响较大的是 AgNO_3 的浓度。 AgNO_3 的浓度越大, 形成银颗粒越快, 尺寸不易控制; 而浓度较小时, 形成的颗粒较小, 也较均匀。实验中 HF 浓度为 5mol/L , AgNO_3 的浓度为 5mmol/L 。沉积银纳米颗粒的时间一般控制在 30 秒到 2 分钟。

3. 刻蚀

最后是用含有氢氟酸和双氧水的混合溶液进行刻蚀。把生长了银纳米颗粒膜的硅片取出后用蒸馏水冲去表面残留的溶液, 放入双氧水与氢氟酸组成的刻蚀液中。对于恒温的刻蚀, 刻蚀液在使用前先放置在恒温水浴槽中半个小时以上, 使刻蚀液达到恒定温度。刻蚀时间可以从数分钟到数小时, 取决于所需要硅纳米线的长度。刻蚀一段时间后调节刻蚀液的浓度。调节方法可以分为: 1. 在原刻蚀液中加入合适浓度的氢氟酸或双氧水; 2. 直接更换刻蚀液, 使双氧水的浓度发生变化。可以多次调节刻蚀液的浓度。

4. 后处理

后处理是指针对制得的硅纳米线的应用要求, 可以去除银纳米颗粒催化剂、表面氧化层, 或氢钝化等。银的去除很简单, 对于絮状的银可直接用蒸馏水冲掉, 表面吸附不易去除的, 则用硝酸或者新配制的王水浸泡去除。王水浸泡时间以一个小时为宜。之后要用稀的 HF 酸去除表面的氧化层, 形成氢钝化的硅纳米线。但是硅氢键在有水汽存在的空气中不稳定, 仍然会被氧化, 最好是处理完后马上使用。除了去除催化剂银颗粒, 如果刻蚀时间较长, 得到的硅纳米线长度较大, 相邻的硅纳米线易黏附在一起, 这就需要在干燥前用表面张力小的有机溶剂浸泡, 这样相邻的硅纳米线在干燥时的黏附能得到一定的减轻。

2.3 结果与讨论

2.3.1 表面沉积的银纳米颗粒的表征

如图 2.1 所示。硅片表面银颗粒的尺寸不是一直生长, 而是长到相互还有一定距离时, 就开始向外生长, 形成枝杈状结构。实验发现, 形成的枝状结构对刻蚀没有明显的影响, 仍然可以得到很好的纳米线阵列。正是因为如此, 用硝酸银与氢氟酸作刻蚀液时, 表面盖着厚厚的絮状银时, 下面还是刻蚀出很整齐的硅纳米线[20]。

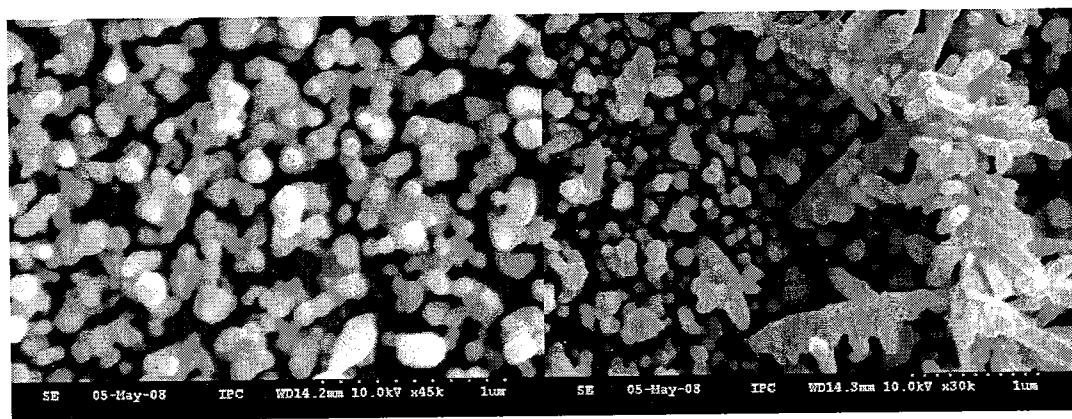


图 2.1 硅片表面沉积的银纳米颗粒的 SEM 照片和表面的枝状结构。

2.3.2 刻蚀液中双氧水浓度对硅纳米线方向的影响

在室温下, 固定氢氟酸的浓度为 4.8 mol/L, 双氧水为 0.02 mol/L, 对于(111)方向的单晶硅片, 得到的硅纳米线与衬底垂直, 即刻蚀沿着 $\langle 111 \rangle$ 方向进行, 如图 2.2a。如果氢氟酸浓度仍用 4.8 mol/L 不变, 并保证硅片的清洗过程、刻蚀前金属银催化剂的沉积以及刻蚀温度等条件不变, 只把双氧水浓度变为原来的十

倍, 即 0.2 mol/L , SEM 观察得到的硅纳米线与衬底成一定角度(如果不加说明, 后面提到角度都是指硅纳米线与硅片衬底的法线之间的夹角), 如图 2.2b、c 和 d, 虽然所有硅纳米线与衬底的夹角是相同的, 但是整体上并不是向一个方向倾斜, 而是从顶面看成 120° 的三个方向。从晶体结构上看, 这三个方向应该是等效的。大多数情况下硅纳米线沿着统一的方向倾斜, 并且刻蚀方向不会改变。但是也有从一个方向变为另一个晶格等效方向的情况发生(图 2.2c), 并且这种方向的改变是随机发生的。实验还发现, n 型和 p 型硅刻蚀结果都是如此, 与硅片的掺杂类型无关。由于样品的观察角度不确定, 硅纳米线与基底硅片所成的角度很难确定, SEM 观察到硅纳米线与硅片法线的最大的角度约为 50° 。

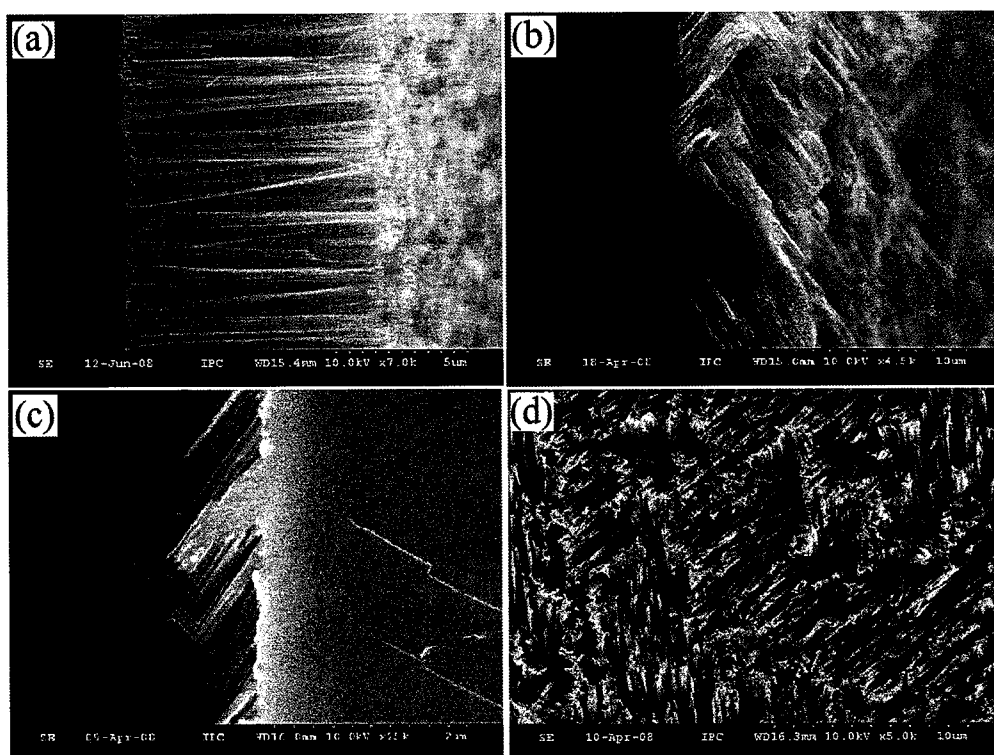


图 2.2 (111)晶向硅片在不同双氧水浓度的刻蚀液中所得到的硅纳米线结构的 SEM 照片。(a) 4.8 mol/L HF 和 $0.02 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$ 中的刻蚀情况; (b)、(c)、(d) 4.8 mol/L HF 和 $0.2 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$ 中的刻蚀情况。(b)和(c)为截面图, (d)为顶视图, 顶视图中所有的硅纳米线方向都沿夹角为 120° 的三个方向。

2.3.3 温度对刻蚀方向的影响

温度会影响双氧水的氧化性强弱和氢氟酸的电离程度。氢氟酸浓度对刻蚀方向影响不大, 因此, 温度改变有可能通过双氧水的氧化性强弱变化对刻蚀方向产生影响。双氧水在温度高时活性大, 氧化性强。因此, 温度高时, 刻蚀结果应该

倾向于双氧水浓度较大时的刻蚀，温度低时，应该与双氧水浓度低时更接近。图 2.3 中样品所用的刻蚀液相同，都是 6 mol/L 的 HF 和 0.7 mol/L 的双氧水。样品 (a) 所用的温度为 5℃，刻蚀方向与硅片衬底不垂直，角度比前面室温下大浓度的双氧水的角度小。这应该是在温度较低时，双氧水的氧化性变弱导致的。另外样品 (a) 的刻蚀角度越来越小，应该是刻蚀液预冷不充分，开始刻蚀时温度尚未平衡，还在继续降低的原因。样品 (b) 是在 45℃ 刻蚀的结果。(a) 和 (b) 表明温度确实通过影响双氧水的氧化性影响刻蚀方向。(c) 的 (d) 样品能进一步证明这一观点。(c) 样品先在 5℃ 下刻蚀再升为 45℃，因而，开始刻蚀的方向与 (a) 基本相同，刻蚀角度较小，当温度逐渐升高后，双氧水的氧化性升高，显示出的浓度大时的刻蚀效果，角度变大。样品 (d) 是先在高温下刻蚀，再降低温度，因而开始刻蚀时角度大，然后减小，并最后与硅片垂直。这四个样品，都表明温度确实可以通过影响双氧水的氧化性强弱来影响刻蚀的方向。

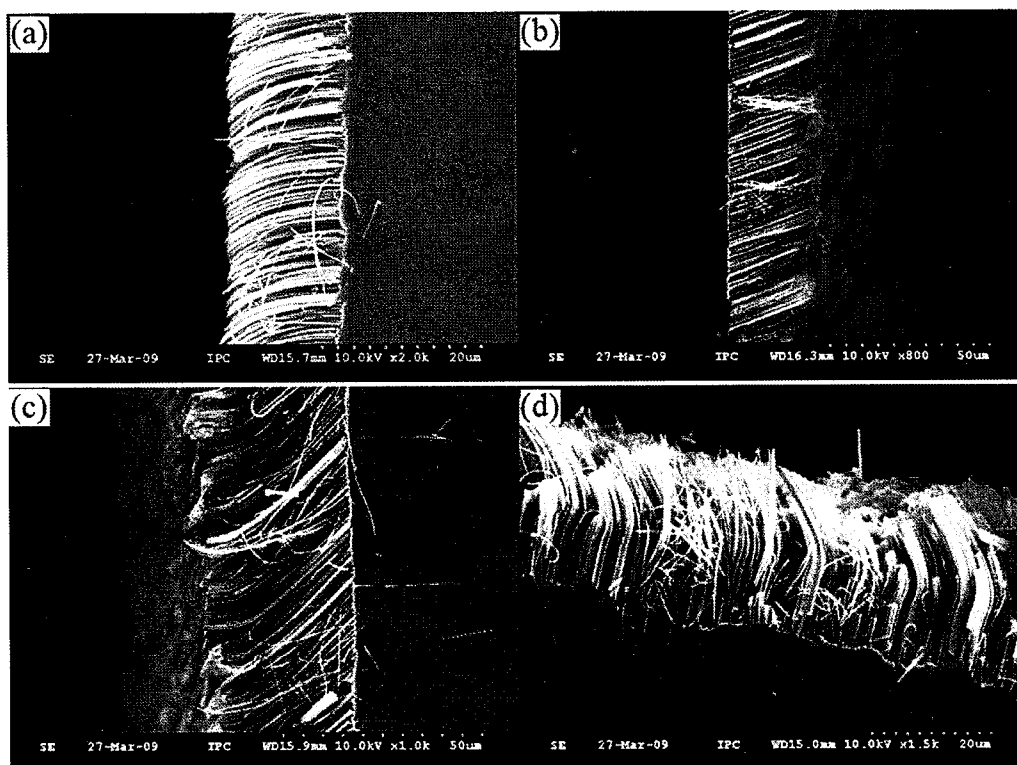


图 2.3 不同温度对刻蚀方向的影响：HF 为 6 mol/L，H₂O₂ 为 0.7 mol/L (a) 5℃，刻蚀 2.5 小时；(b) 45℃ 刻蚀 10 分钟；(c) 5℃ 刻蚀 2.5 小时后升高温度为 45℃，维持 1 小时；(d) 45℃ 刻蚀 10 分钟后开始降温，降至 0℃ 后维持 2 小时。

2.3.4 弯折硅纳米线阵列的制备

上面的实验表明,双氧水氧化能力的强弱,决定着硅纳米线的刻蚀方向:氧化性强时,形成的硅纳米线与衬底成一定的角度;氧化性弱时,硅纳米线方向与衬底垂直。利用上面改变温度的方法可以得到弯折的硅纳米线阵列。但是,改变温度是一个缓慢的过程,不容易控制,因而我们可以通过在刻蚀过程中调整双氧水的浓度来改变硅纳米线的生长方向,得到方向发生改变的弯折硅纳米线阵列。

首先在 25°C ,我们先让沉积好银纳米颗粒的硅片在 4mL 双氧水浓度为 0.2mol/L ,氢氟酸浓度为 4.8mol/L 的刻蚀液中刻蚀 10 分钟,由于加入的氢氟酸的浓度和量都比较大,可以不考虑氢氟酸浓度的变化。然后,向刻蚀液中加入 4.8mol/L 的氢氟酸溶液 20mL 。加完氢氟酸后,刻蚀液中氢氟酸浓度仍为 4.8mol/L 。如果也不考虑前 10 分钟刻蚀双氧水浓度的变化,则加氢氟酸后双氧水浓度被稀释为 0.03mol/L 。得到的硅纳米线形貌如图 2.4a 所示。与我们的预期一样,在刻蚀过程中把双氧水的浓度从高变到低,刻蚀方向从与硅片成一定角度变成了垂直于硅片的方向。与这个实验同时进行的平行实验是,用相同的刻蚀过程,只是第一步的刻蚀时间缩短为 5 分钟。刻蚀的形貌显示在图 2.4b 中。从 2.4a 和 2.4b 的对比中,可以看到,两者形貌很相近,只是倾斜的硅纳米线的长度前者大约为后者的两倍,这正好与改变刻蚀液中双氧水浓度前的时间相一致,可以证明硅纳米线方向的改变确实是双氧水浓度改变导致的。

上面的两个实验都是先在双氧水浓度较大再在双氧水浓度较小的刻蚀液中刻蚀得到的结果,硅纳米线也都是先倾斜一定角度,再垂直于衬底。如果反过来,先在双氧水浓度较小后在双氧水浓度较大的刻蚀液中刻蚀,得到的是图 2.4c 和 d 的结果。图 2.4c 是先用 30mL 氢氟酸为 4.8mol/L 、双氧水浓度为 0.02mol/L 的刻蚀液刻蚀 1 小时,之后向刻蚀液中滴加少量双氧水,使双氧水浓度变为 0.1mol/L 。得到的硅纳米线一部分方向从垂直变为倾斜,还有一部分一直是垂直方向的。2.4d 所示的样品刻蚀中滴加的双氧水量比较多,双氧水浓度从 0.02mol/L 变化到 0.2mol/L ,刻蚀方向都从垂直于衬底变为倾斜的方向。

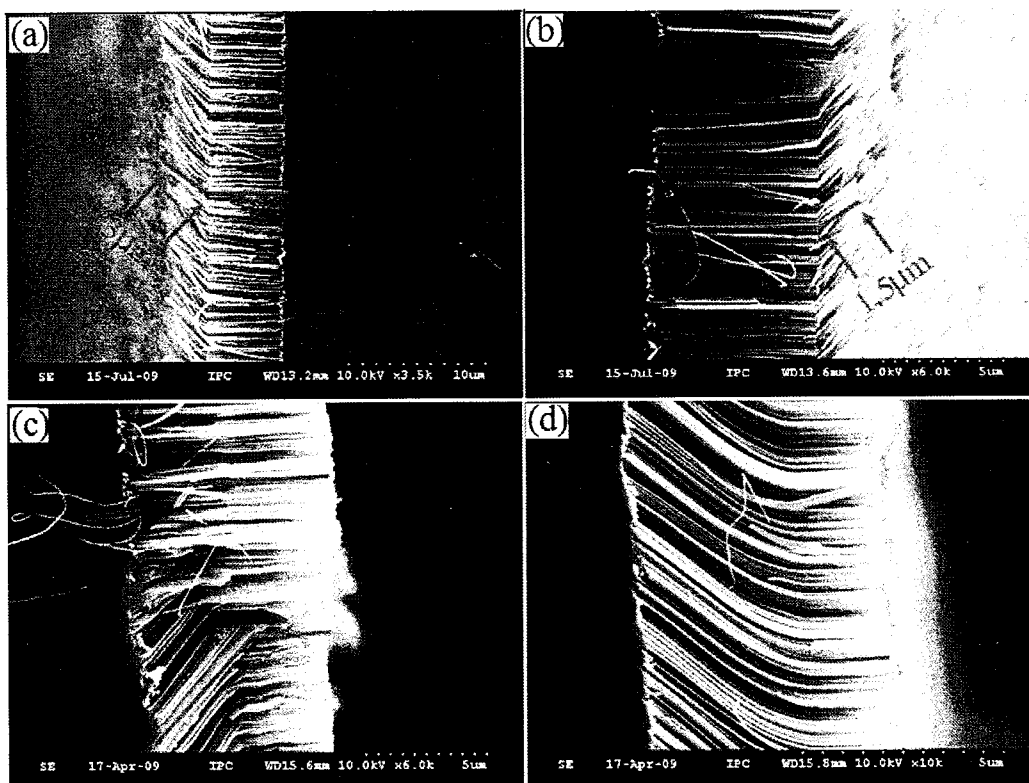


图 2.4 改变刻蚀液中双氧水浓度对刻蚀方向的影响: (a)、25℃,在 4.8mol/L HF, 0.2mol/L H_2O_2 中刻蚀 10 分钟,再在 4.8mol/L HF, 0.03mol/L H_2O_2 中刻蚀 60 分钟。(b)25℃,先在 4.8mol/L HF, 0.2mol/L H_2O_2 中刻蚀 5 分钟, 再在 4.8mol/L HF, 0.03mol/L H_2O_2 中刻蚀 60 分钟。(c)30℃, 在 4.8mol/L HF, 0.02mol/L H_2O_2 中刻蚀 1 小时后向刻蚀液中加双氧水达到 0.1mol/L H_2O_2 再刻蚀 1 小时。(d)30℃, 在 4.8mol/L HF, 0.04mol/L H_2O_2 中刻蚀 4 小时后向刻蚀液中加双氧水达到 4.8mol/L HF, 0.2mol/L H_2O_2 再刻蚀 1 小时。

如果双氧水浓度较大,但所用的刻蚀液量比较少,随着刻蚀液中双氧水的消耗,刻蚀时双氧水浓度从较大变为较小,氧化性逐渐变弱,可以发现刻蚀方向缓慢变化,开始角度较大,然后越来越小。利用这点,可以得到弯折方向逐渐改变的硅纳米线阵列。

2.3.5 多次弯折的硅纳米线的制备

如果在刻蚀过程中不只一次调整氧化剂的氧化强度,就可以得到方向改变多次的硅纳米线。图 2.5 是通过多次改变刻蚀液中的双氧水浓度得到的弯折硅纳米线阵列。开始时双氧水浓度为 0.2mol/L,之后变为 0.02mol/L,再分别变为 0.1mol/L 和 0.05mol/L。由于最后一次调节双氧水浓度时双氧水添加量较少,随着刻蚀时间的延长,双氧水浓度逐渐降低,刻蚀从氧化性强的优先刻蚀<100>方向变为

<111>方向。但是图 2.5a 是缓慢变化的，而图 2.5b 是突然变化的。目前还不清楚为什么方向的改变有时是突然的，有时又是缓慢的。

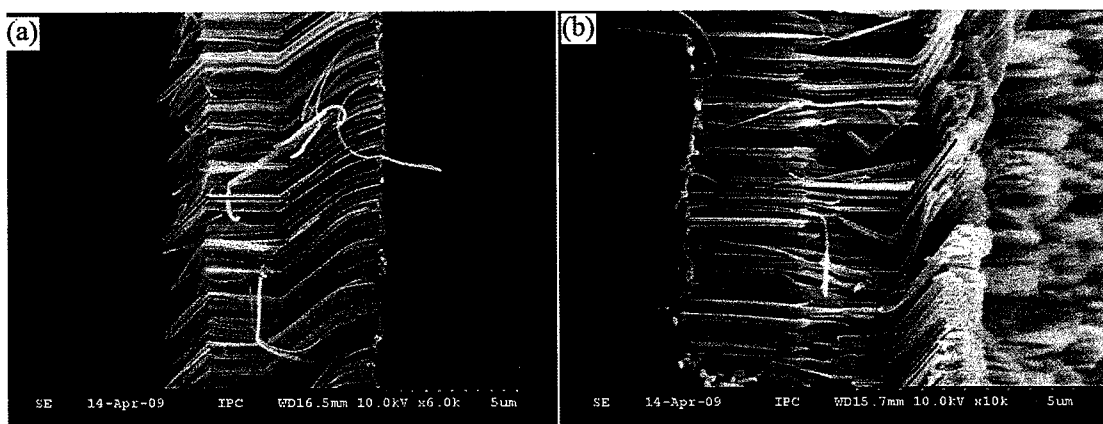


图 2.5 方向改变多次的硅纳米线的制备：(a)40℃，先在 4mL 4.8mol/L HF, 0.2mol/L H_2O_2 中刻蚀 5 钟，然后向刻蚀液中加入 30mL 4.8mol/L 的氢氟酸，使 H_2O_2 变为 0.02mol/L，刻蚀 80 分钟后再向刻蚀液中滴加 H_2O_2 ，使 H_2O_2 浓度达到 0.1mol/L。(b)40℃，先在 4mL 4.8mol/L HF, 0.2mol/L H_2O_2 中刻蚀 5 钟，然后向刻蚀液中加入 30mL 4.8mol/L 的氢氟酸，使 H_2O_2 变为 0.02mol/L，刻蚀 80 分钟后向刻蚀液中滴加 H_2O_2 ，使 H_2O_2 浓度达到 0.05mol/L。

2.3.6 硅纳米线刻蚀方向发生改变的机理讨论

到目前为止，所有文献中，(100)晶向的硅片刻蚀得到的硅纳米线无一例外都是沿<100>方向，不受双氧水浓度或温度的影响。也就是说不管刻蚀液的氧化性强弱，刻蚀都是垂直于衬底的。而对于(110)、(111)甚至(113)[21]晶向的硅片，刻蚀既有沿<100>方向的，也有垂直于硅片的[22]。在绪论中我们总结过硅的各向异性刻蚀：在<111>方向，需要三个空穴才能把一个硅原子溶解，而在<100>方向只需要两个空穴。因而<100>方向比<111>方向刻蚀快得多。在金属辅助化学刻蚀中，硅氧化需要的空穴主要来源是双氧水分解，银颗粒只是起到催化加速的作用，它可以促进双氧水的分解，并把产生的空穴传递给硅。双氧水浓度比较小时，双氧水分解提供的空穴较少，都集中在银颗粒周围，氧化过程只能在银颗粒表面进行，因而各向异性不明显，刻蚀垂直于硅片方向进行(图 2.6a)。当双氧水浓度比较大时，双氧水提供的空穴比较多，空穴可以扩散到离银颗粒较远的地方，因而氧化过程不限于在银颗粒表面进行，这时就显示出了硅的各向异性，在<100>方向氧化溶解速度更快(图 2.6b)。实际的刻蚀方向是在各向异性刻蚀和竖

直向下刻蚀的共同作用下形成的。在双氧水浓度较大时，各向异性刻蚀占据优势，得到 $\langle 100 \rangle$ 方向的刻蚀；双氧水浓度较小时，氧化才只在银表面进行，得到垂直于表面的刻蚀。这就解释了为什么刻蚀液氧化强度不同，(111)硅片的刻蚀方向就不同。

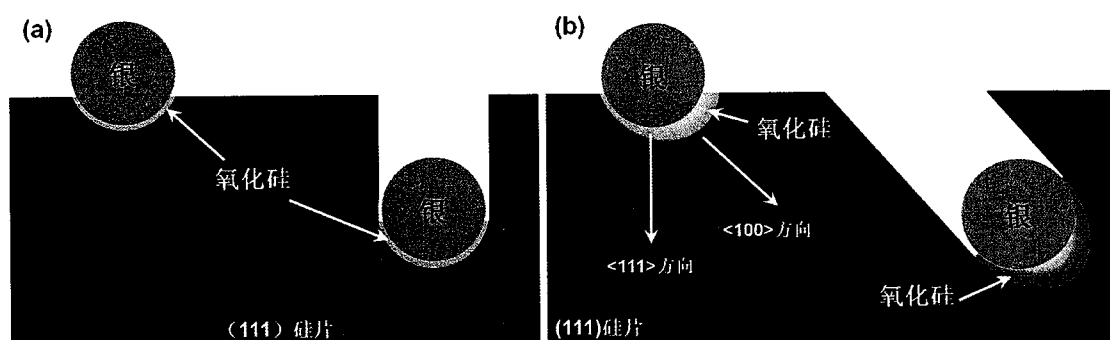


图 2.6 (a)双氧水浓度小时，氧化过程只发生在银颗粒的表面，产生竖直向下的刻蚀，(b)双氧水浓度大时，空穴扩散较远，刻蚀过程显示出各向异性。

对于绪论中提到的银催化剂尺寸影响刻蚀方向的情况，在这里也可以得到解释。文献中所用的双氧水的浓度比较大，银颗粒比较小时，符合我们的情况，得到的刻蚀沿 $\langle 100 \rangle$ 方向。当银颗粒较大或者干脆成为一个面时，银覆盖的面积较大，大部分的氧化溶解过程发生在银的下表面。由于各向异性刻蚀有三个等效的方向，平均作用在银上可能相互抵消，所以刻蚀垂直于硅片。

2.4 本章小结

本章通过实验研究了(111)晶向的硅片刻蚀方向与刻蚀液的氧化性强弱的关系。在氧化性强的刻蚀液中，倾向于沿 $\langle 100 \rangle$ 方向刻蚀，而在氧化性弱的刻蚀液中，倾向于垂直硅片刻蚀，即 $\langle 111 \rangle$ 方向。这是因为在氧化性弱的刻蚀液中，刻蚀过程只发生在银颗粒的附近，刻蚀沿着垂直于硅片的方向进行；而在氧化性强的刻蚀液中，银催化双氧水产生的空穴可以扩散到离银颗粒较远的地方，硅本身的各向异性决定刻蚀方向。按照这一规律，通过改变刻蚀液中双氧水的浓度或改变刻蚀温度，可以控制硅纳米线的刻蚀方向，得到弯折的硅纳米线阵列。

2.5 参考文献

- 1 Peng, K. Q.; Xu, Y.; Wu, Y.; Yan, Y. J.; Lee, S. T.; Zhu, J., Aligned Single-Crystalline Si Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications, *Small* 2005, 1, 1062-1067.
- 2 Garnett, E. C.; Yang, P. D., Silicon Nanowire Radial p-n Junction Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 9224-9225.
- 3 Sivakov, V.; andrä, G.; Gawlik, A.; Berger, A.; Plentz, J.; Falk, F.; Christiansen, S. H., Silicon Nanowire-Based Solar Cells on Glass: Synthesis, Optical Properties, and Cell Parameters, *Nano Lett.* 2009, 9, 1549-1554.
- 4 Peng, K. Q.; Fang, H.; Hu, J. J.; Wu, Y.; Zhu, J.; Yan, Y. J.; Lee, S., Metal-Particle-Induced, Highly Localized Site-Specific Etching of Si and Formation of Single-Crystalline Si Nanowires in Aqueous Fluoride Solution. *Chem. Eur. J.* 2006, 12 (30), 7942-7947.
- 5 Peng, K. Q.; Lu, A. J.; Zhang, R. Q.; Lee, S. T., Motility of Metal Nanoparticles in Silicon and Induced Anisotropic Silicon Etching, *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 3026-3035.
- 6 Huang, Z. P.; Fang, H.; Zhu, J., Fabrication of Silicon Nanowire Arrays with Controlled Diameter, Length, and Density. *Adv. Mater.* 2007, 19, 744.
- 7 Huang, Z. P.; Zhang, X. X.; Reiche, M.; Liu, L. F.; Lee, W.; Shimizu, T.; Senz, S.; Gosele, U., Extended Arrays of Vertically Aligned Sub-10 nm Diameter [100] Si Nanowires by Metal-Assisted Chemical Etching. *Nano Lett.* 2008, 8, 3046.
- 8 Choi, W. K.; Liew, T. H.; Dawood, M. K., Synthesis of Silicon Nanowires and Nanofin Arrays Using Interference Lithography and Catalytic Etching. *Nano Lett.* 2008, 8, 3799.
- 9 Tsujino, K.; Matsumura, M. Helical Nanoholes Bored in Silicon by Wet Chemical Etching Using Platinum Nanoparticles as Catalyst. *Electrochem. Solid State Lett.* 2005, 8, C193.

- 10 Hung, Y. J.; Lee, S. L.; Wu, K. C.; Tai, Y.; Pan, Y. T., Antireflective Silicon Surface with Vertical-Aligned Silicon Nanowires Realized by Simple Wet Chemical Etching Processes. *Opt. Express* 2011, 19 (17), 15792-15802.
- 11 Zhu, M. G.; Chen, X. J.; Wang, Z. L.; Chen, Y.; Ma, D. F.; Peng, H.; Zhang, J., Structural and Optical Characteristics of Silicon Nanowires Fabricated by Wet Chemical Etching. *Chem. Phys. Lett.* 2011, 511 (1-3), 106-109.
- 12 Kim, J.; Kim, Y. H.; Choi, S. H.; Lee, W., Curved Silicon Nanowires with Ribbon-like Cross Sections by Metal-Assisted Chemical Etching. *Acs Nano* 2011, 5 (6), 5242-5248.
- 13 Voigt, F.; Sivakov, V.; Gerliz, V.; Bauer, G. H.; Hoffmann, B.; Radnoczi, G. Z.; Pecz, B.; Christiansen, S., Photoluminescence of Samples Produced by Electroless Wet Chemical Etching: Between Silicon Nanowires and Porous Structures. *Phys. Status Solidi A*. 2011, 208(4), 893-899.
- 14 Zaremba-Tymieniecki, M.; Li, C.; Fobelets, K.; Durrani, Z. A. K., Field-Effect Transistors Using Silicon Nanowires Prepared by Electroless Chemical Etching. *IEEE Electr. Device L.* 2010, 31(8), 860-862.
- 15 Huang, J. Q.; Chiam, S. Y.; Tan, H. H.; Wang, S. J.; Chim, W. K., Fabrication of Silicon Nanowires with Precise Diameter Control Using Metal Nanodot Arrays as a Hard Mask Blocking Material in Chemical Etching. *Chem. Mater.* 2010, 22 (13), 4111-4116.
- 16 Zhao, F.; Zhao, D. D.; Wu, S. L.; Cheng, G. A.; Zheng, R. T., Fabrication and Electron Field Emission of Silicon Nanowires Synthesized by Chemical Etching. *J. Korean Phys. Soc.* 2009, 55 (6), 2681-2684.
- 17 Zhang, M. L.; Peng, K. Q.; Fan, X.; Jie, J. S.; Zhang, R. Q.; Lee, S. T.; Wong, N. B., Preparation of Large-Area Uniform Silicon Nanowires Arrays Through Metal-Assisted Chemical Etching. *J. Phys. Chem. C*. 2008, 112 (12), 4444-4450.
- 18 Fang, H.; Li, X. D.; Song, S.; Xu, Y.; Zhu, J. Fabrication of Slantingly-aligned Silicon Nanowire Arrays for Solar Cell Applications. *Nanotechnology* 2008, 19, 255703.
- 19 Peng, K. Q.; Wu, Y.; Fang, H.; Zhong, X. Y.; Xu, Y.; Zhu, J., Uniform, Axial-Orientation Alignment of One-Dimensional Single-Crystal Silicon Nanostructure Arrays. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 2737-2742.

- 20 Peng, K. Q.; Fang, H.; Hu, J. J.; Wu, Y.; Zhu, J.; Yan, Y. J.; Lee, S., Metal-Particle-Induced, Highly Localized Site-Specific Etching of Si and Formation of Single-Crystalline Si Nanowires in Aqueous Fluoride Solution. *Chem. Eur. J.* 2006, 12 (30), 7942-7947.
- 21 Peng, K. Q.; Zhang, M. L.; Lu, A. J.; Wong, N. B.; Zhang, R. Q.; Lee, S. T., Ordered Silicon Nanowire Arrays Via Nanosphere Lithography and Metal-Induced Etching. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 90(16) 163123.
- 22 Tsujino, K.; Matsumura, M., Morphology of Nanoholes Formed in Silicon by Wet Etching in Solutions Containing HF and H₂O₂ at Different Concentrations Using Silver Nanoparticles as Catalysts. *Electrochim. Acta.* 2007, 53 (1), 28-34.

第三章 湿法刻蚀制备锗的一维纳米结构

3.1 引言

Ge 是一种窄带隙半导体，化学性质稳定，载流子迁移率高。由于带隙只有 0.66eV[1]，对红外光透明，而可见和紫外光都无法透过，所以，锗可以作为红外光学材料应用于红外探测[2,3]；由于带隙较小，锗作为核心组成部分可以制备高灵敏度的辐射探测器，比如应用于探矿以及高能物理和宇宙辐射研究的核辐射探测器等[4]。另外，由于高的电子和空穴的迁移率[5,6]，锗可以用来制作高频微/纳米器件，比如，作为高速开关器件被广泛用于航天航空的锗隧道二极管[7-9]。锗还有很大的负温度系数，作为热敏电阻器可以用于温度测量、温度补偿等[10,11]。锗还是高效率三结太阳能电池的必要组成部分[12]。

近年来，由于器件的小型化和集成化需求，锗的微米/纳米器件越来越引起人们的重视。因而，人们发展了多种锗的纳米结构制备方法，如电化学腐蚀法[13,14]、化学气相沉积法[15-21]、激光烧蚀法[22,23]、模板法[24-27]、水热法[28-33]等。但是，这些方法有的涉及复杂的过程，有的需要昂贵的设备和苛刻的实验条件，或者由于金属催化剂的使用而引入不需要的杂质。锗纳米结构的制备方法还不够成熟，限制了锗的应用。比如，锗的各向异性刻蚀特性不如单晶硅那么明显，因而锗的微电子器件等很难用化学刻蚀的方法得到，晶体管和二极管的制备通常需要用外延法制备[34]。这使得锗器件的制备工艺比较复杂，且成本比较高。因而，研究一种简单的锗纳米结构制备方法具有重要的意义。

本文针对这一问题，研究单晶锗在氢氟酸基刻蚀液中的化学刻蚀行为。通过改变刻蚀温度以及刻蚀液中氧化剂的种类和各成分的浓度，我们得到了锗表面的多种结构，包括大长径比的锗一维有序阵列结构。这为锗的微结构制备提供了一种简单可行的方法，也会促进锗器件的应用。

3.2 实验部分

3.2.1 仪器和试剂

仪器：超声仪；25mL 聚四氟内胆高压釜；30mL 塑料大离心管；恒温水槽

(DC-2006); 扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S4300FEG); 透射电子显微镜(TEM, JEOL 2010); X-射线能量散射谱(EDS); 电加热炉(SWGL-1600X); X 射线光电子能谱仪(XPS, VG Scientific ESCALab220i-XL, Al K α , 300 W, 3×10^{-9} mbar)。

试剂: N-(111), (100)晶向和 P-(100), (110)晶向单晶锆片(合肥科晶, 电阻率 $0.015 \Omega \cdot \text{cm}$ 到 $15 \Omega \cdot \text{cm}$); 乙醇, 丙酮, 双氧水, 氢氟酸, 硝酸银, 异丙醇(北京化工试剂有限公司, 分析纯)。93%氩 7%氢混和气体(北京达安拓有限公司)。

3.2.2 实验过程

1. 化学刻蚀过程

锆片样品被切成约 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 大小, 并用蒸馏水、乙醇和丙酮依次超声清洗 10 分钟以上, 最后用蒸馏水冲洗。刻蚀前先放入 5%左右的氢氟酸中浸泡, 去除表面的自然氧化层。刻蚀在 30mL 的大离心管中进行, 刻蚀液体积约为 20mL, 锆的待刻蚀面朝上, 刻蚀时间从一小时到一天不等。刻蚀后用蒸馏水冲洗, 自然干燥。所用刻蚀液为: (I)氢氟酸和双氧水的混合溶液; (II)氢氟酸和 FeCl_3 的混合溶液; (III) 氢氟酸和 AgNO_3 的混合溶液。其中氢氟酸的浓度从 2mol/L 到 15mol/L 不等。具体浓度在结果与讨论中说明。退火在电加热炉中 650°C 下还原性气氛中(氩气: 氢气=93: 7)进行。退火时间为 6 小时以上, 待自然降温到室温后取出样品。

2. 银颗粒膜的制备

部分样品刻蚀前先在锆表面化学沉积一层金属银多孔层, 沉积多孔银所用的沉积液中氢氟酸和硝酸银的浓度分别为 5mol/L 和 5mmol/L, 浸泡时间为 2 到 5 分钟。沉积银后用蒸馏水缓慢冲洗吹干, 在马弗炉或气氛炉中 250°C 退火处理。

3.3 结果与讨论

3.3.1 形貌与结构的表征

实验发现, 在不同的氢氟酸和双氧水浓度下, 得到的形貌为棱锥状、圆锥状或柱状, 样品颜色从银白色到棕色再到黑色, 长径比越大其颜色越深。p 型(100)锆片, 在 20°C 时, 以 4.8 mol/L 氢氟酸和 0.2 mol/L 双氧水作刻蚀液, 得到的形貌为类似于柱状的有序阵列结构, 阵列基本与衬底垂直, 长度大约 $50 \mu\text{m}$, 尖端

直径 100 到 500nm, 逐渐变粗, 在底部约为 7—10 μm , 如图 3.1 SEM 照片中 a 和 b 所示。刻蚀形貌与温度有关, 将上述刻蚀条件变为 50 $^{\circ}\text{C}$, 得到的阵列结构长度只有 10 μm , 是长径比明显变小的圆锥状, 如图 3.1c 和 d 所示。另外, 从 SEM 照片中还可以看到, 样品表面有不明显的棱角。

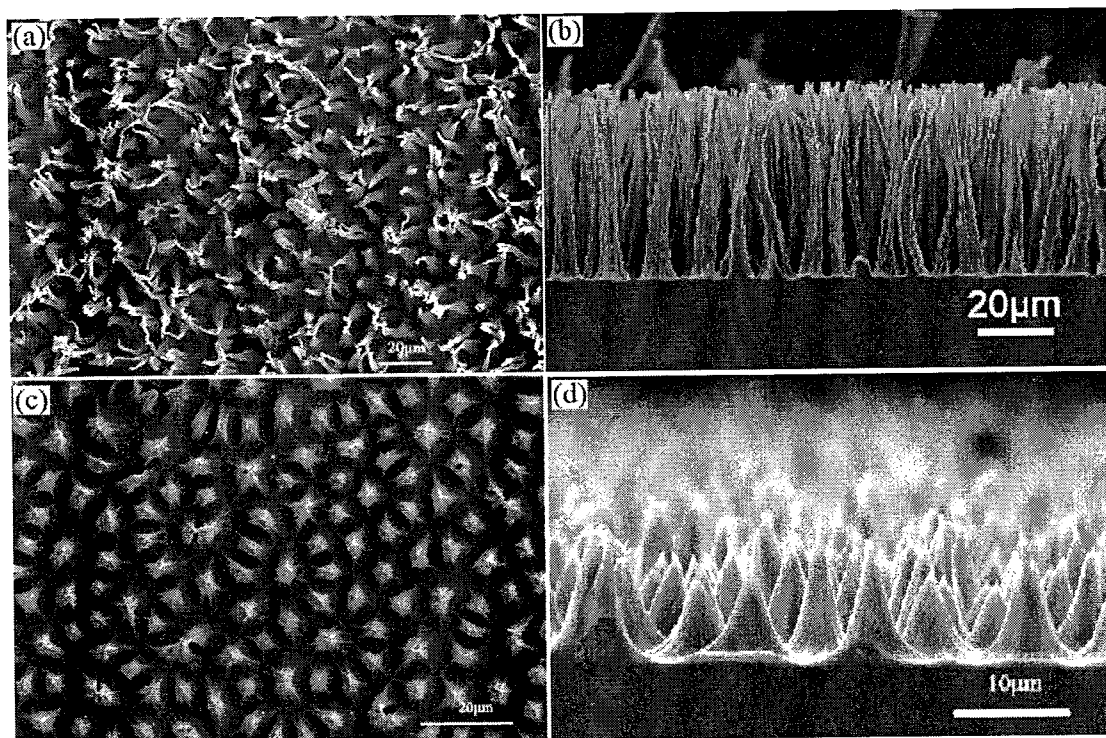


图 3.1 以 4.8 mol/L HF 和 0.2 mol/L H_2O_2 作刻蚀液 (a), (b) 20 $^{\circ}\text{C}$, (c), (d) 50 $^{\circ}\text{C}$ 刻蚀 12 小时后的 SEM 照片。

为了确定样品的化学组分, 我们对上述样品作了 TEM、EDS 和 XPS 等表征。图 3.2a 是一个典型的锥状样品的 TEM 照片。由于样品尺寸较大, 不能观察到高分辨透射显微像。但是相应的能谱分析表明, 在锥的不同部位, 只有锆和氧两种元素。氧元素在锥的不同位置含量差别很大, 元素的原子比例 O/Ge 显示在图 3.2a 的插图中, 尖端含氧量最高, 氧含量从锥的尖端到底端逐渐减少, 到圆锥体的底部几乎检测不到氧元素。这一结果表明: 锥状阵列是由锆和氧两种元素组成, 氧化在整个锥上是不均匀的。将上面 TEM 样品的尖端放大, 能够看到表面是一种多孔结构, 且是分层的(图 3.2b)。

用 XPS 进一步确认刻蚀得到的锥状阵列的化学成分和化学状态。图 3.2 c 显示的是 Ge3d 的 XPS 谱。Ge3d 的谱可以分解为三个峰的叠加, 峰的位置分别为 32.5、30.5 和 29.4 eV, 分别对应二氧化锆、一氧化锆和单质锆[35,36]。结果表明,

样品中存在三种价态的锗，因而样品的成分是锗和氧化锗[$\text{GeO}_x(x = 1, 2)$]。利用 EDS 和 XPS 等分析大长径比的锗纳米结构，结果大体相同，只是含量上略有差别。

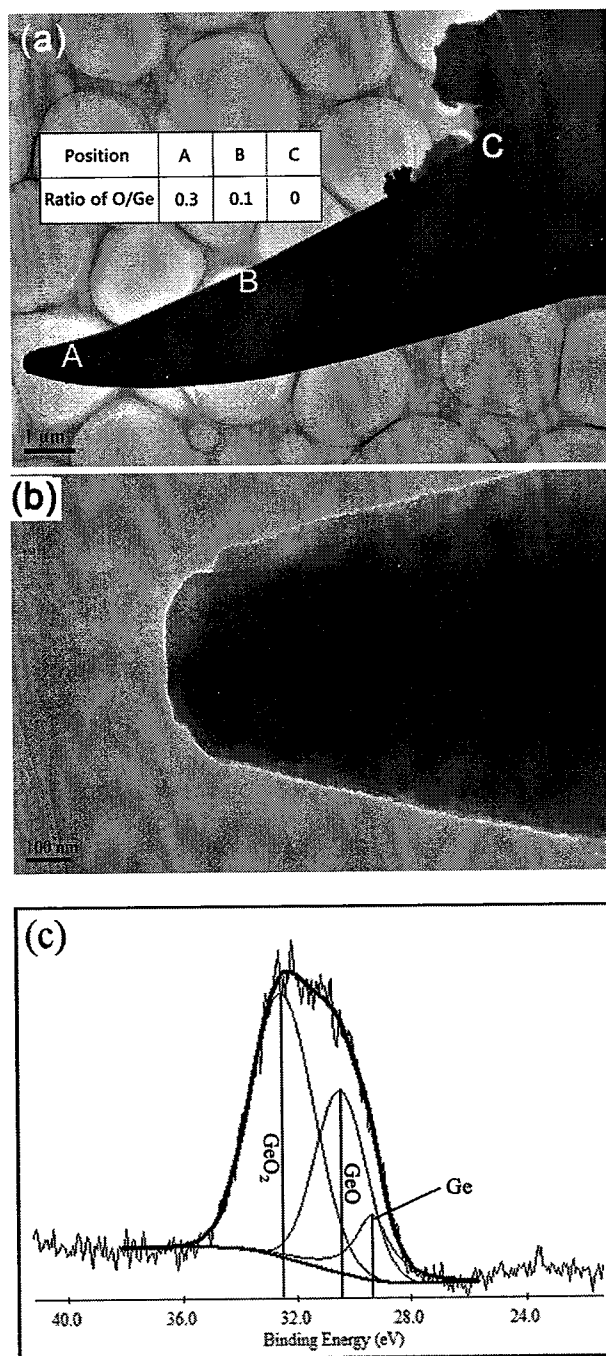


图 3.2 (a) 单一锥的 TEM 照片。图中的表显示的是不同位置处 O/Ge 的原子数比。(b) 图(a) 尖端的放大照片。(c) Ge 3d 的高分辨 XPS 谱。谱峰被分为 Ge^0 , Ge^{2+} , Ge^{4+} 三个拟合线。

二氧化锗和一氧化锗能溶解于浓的氢氟酸中[37-39]，把刻蚀得到的阵列样品放入浓度为 40% 的氢氟酸中，浸泡 4 个小时以上，然后取出冲洗干净。SEM 图

像显示原本很粗密的锥状阵列变成非常小的锥状阵列,如图 3.3a。样品的直径和长度都减小很多,且能谱显示剩下的为单质锆,不再含氧元素,这表明氧化锆只存在于刻蚀样品的表面,样品的内部是单质锆。经过上述的表征,我们认定,刻蚀得到的锥是锆/氧化锆的核/壳结构。

上述刻蚀得到的锆/氧化锆的核/壳阵列结构,也可以在还原性气氛下还原为单质锆[40]的锥状阵列。由于一氧化锆在高于 700°C 有挥发性,我们控制退火的温度为 650°C ,时间为 4 小时以上。退火后,能谱显示样品中没有氧元素存在,且浸泡氢氟酸也不会再改变样品的形貌(图 3.3b)。这个结果证明,通过退火可以得到形貌基本不变的单质锆锥状阵列。

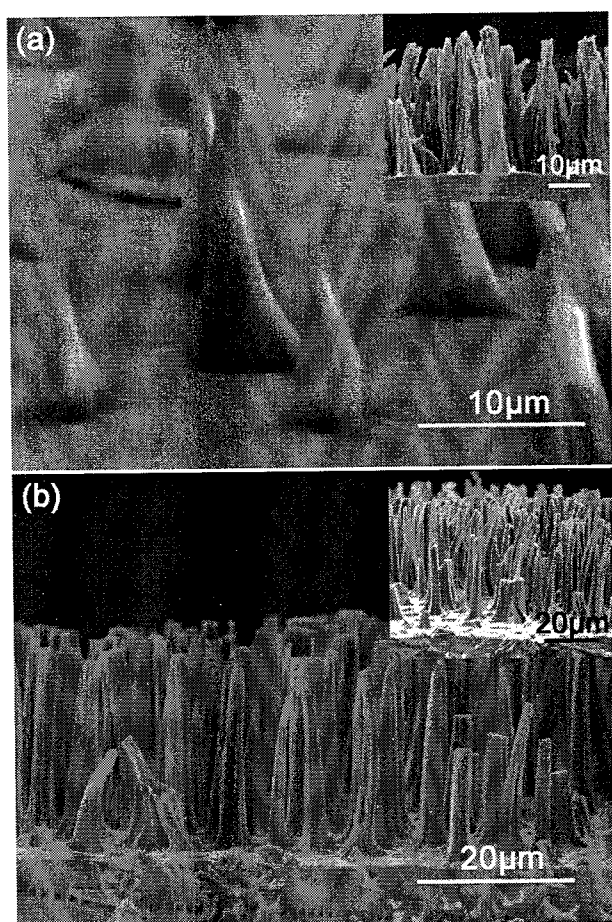


图 3.3 (a) 未退火的样品在 40%的氢氟酸中浸泡 4 小时以后的形貌(插图是浸泡氢氟酸之前的形貌) (b) 在还原性气氛下退过火的样品在 40%的氢氟酸中浸泡 4 小时以后的形貌(插图是浸泡氢氟酸之前的形貌)。

3.3.2 刻蚀机理的研究

锆的化学性质稳定,常温下不与空气或水蒸汽作用,甚至与盐酸、稀硫酸也

不起作用。在硝酸和王水中，锗易溶解，在浓硫酸中则只有在加热时，锗才会缓慢溶解。碱溶液与锗的作用很弱，但在熔融的碱中，能迅速溶解。从锗的这些化学性质能够推断，在强的氧化性溶液中锗才能够溶解。在不含氧化剂的氢氟酸溶液中，锗片不能发生反应。因而，氧化剂是关键，不同的双氧水浓度可能对形貌产生重要的影响。

为了研究形貌形成的机理，我们观察了刻蚀时间为 1 小时和 3 小时的刻蚀形貌随，如图 3.4a 所示。把锗放入刻蚀液 1 小时后，会形成很多沟槽。这些沟槽相互交叉，将锗表面切割成一个个的岛状结构。随着刻蚀过程的进行，这些沟槽逐渐加深，同时，这些岛状结构的表面缓慢溶解逐渐变小，如图 3.4b 所示。随着时间的进一步延长，最后就形成上面图 3.1 所示的锥状结构。图 3.4c 和 d 是形成过程的一个示意图，图中网格表示的是锗的氧化物。

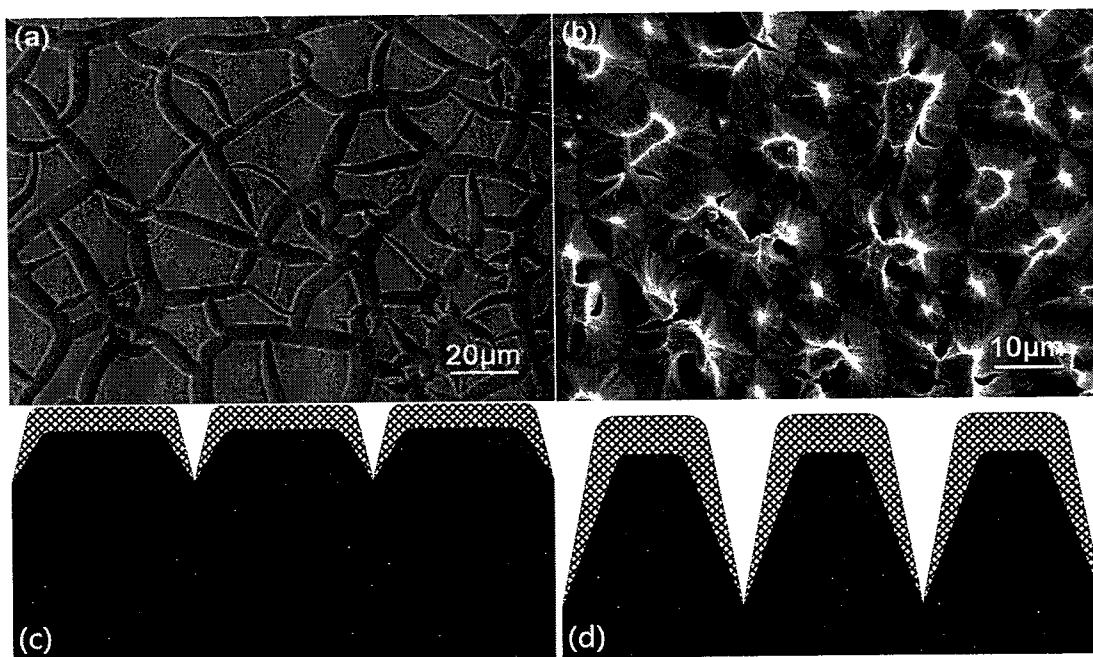
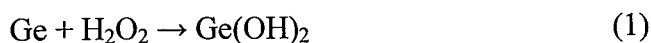
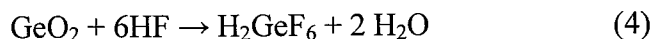
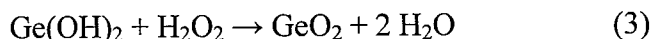
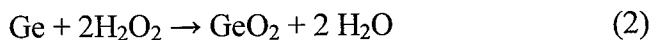


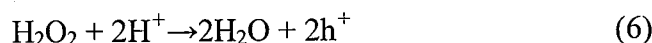
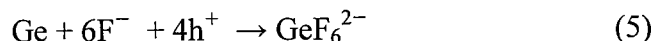
图 3.4 形貌随时间的变化 SEM 顶视照片(a)刻蚀 1 小时；(b)刻蚀 3 小时。(c)和(d)是分别对应(a)和(b)的截面示意图。

上面所述是形貌的变化过程。当锗片浸入到刻蚀液中时，锗片的表面被双氧水氧化形成氢氧化锗 $[\text{Ge}(\text{OH})_2]$ 和二氧化锗(GeO_2)，氢氧化锗能够进一步发生氧化反应，也形成二氧化锗(反应 1、2 和 3)。形成的二氧化锗缓慢地溶于刻蚀液(反应 4)。





与此同时，锗还可以在双氧水存在的情况下与氢氟酸反应(反应 5)：



最初，锗片放到刻蚀液中时，表面会随机形成 Ge-H，Ge-F 以及 Ge-OH 三种化学键。由于 F 具有非常强的负电性，F 原子与 Ge 原子之间形成非常强的吸引作用。Ge-F 间的强烈吸引，使与之相联的另外三个 Ge-Ge 键产生强烈变形，因而更容易断裂，并被溶液中的 F 或者 -H、-OH 取代，最后脱离锗基底溶解于刻蚀液中[41]。另一方面，F 原子强烈的负电性对空穴产生一定的吸引作用，使更多的空穴扩散到附近，促进与之相联的 Ge 原子的溶解。正是这一原因，使反应 5 容易发生，并在化学刻蚀的初始阶段形成一些沟槽，把锗片表面分割成相互独立的小区域。反应 5 能够不断进行，是因为锗片本身以及溶液中的双氧水都能够提供反应所需的空穴(反应 6)[42]。从几何上看，沟槽底部相对于其它位置更深入锗片。考虑锗片本身提供的空穴来自锗片的内部，那么，沟槽一旦形成，沟槽底部得到空穴的机会就比其它位置更容易，加上负电性的 F 的吸引，加大了已经形成的沟槽向下刻蚀的优势。在两种来源的空穴的促进下，沟槽越刻越深。另一方面，在没有形成沟槽的位置，即那些独立的岛状结构的表面，由于氧化形成氧化层的缘故，溶解缓慢，最后就形成一端比较尖的锥状结构。

表面的刻蚀速度比较慢，也与表面的成分有关。在所用的刻蚀液中，双氧水浓度较低，为 0.01~0.2mol/L，锗的表面形成 Ge-H 或 Ge-OH，不会迅速形成可溶的氧化层，而是缓慢地形成低价氧化物一氧化锗[43]。一氧化锗在溶液中相对比较稳定，不易溶解。在双氧水的作用下进一步氧化形成二氧化锗，形成的二氧化锗能缓慢溶解于水中。相对于沟槽的快速刻蚀，与其说表面的氧化物在缓慢溶解，倒不如说这层氧化物起到保护作用。沟槽的快速加深及伴随着表面氧化物的缓慢溶解，使得沟槽围成的岛的顶端越来越尖，最后形成锥状的核壳结构。该结构的表面是氧化锗，内部的核则是单质锗。

3.3.3 不同氢氟酸浓度对刻蚀形貌的影响

上面对刻蚀机理的分析表明，刻蚀过程是沟槽底部与岛表面刻蚀的竞争过程。双氧水与氢氟酸都会对刻蚀速度产生影响。我们固定刻蚀液中双氧水的浓度为 0.1mol/L ，分别用 7mol/L 、 10mol/L 和 15mol/L 的氢氟酸进行刻蚀。刻蚀结果显示在图 3.5 中。三个反应在相同的双氧水浓度下进行，表面氧化的速率是相同的，虽然二氧化锗在浓度高的氢氟酸溶液中溶解更快，但是表面形成的一氧化锗却不易溶解，使得形成的岛的表面保持了缓慢的刻蚀速度。由反应 5 可以看到，在空穴足够时，氢氟酸浓度越大，锗的直接刻蚀速度越快，这两个原因导致了在 15mol/L 氢氟酸中得到的结构长度最大， 7mol/L 氢氟酸中的最小。

从图 3.5 中还可以看到，氢氟酸从 7mol/L 增加到 10mol/L 时，得到的阵列顶端更尖，这是因为氢氟酸也加速了表面的溶解。但是，当氢氟酸浓度增加到 15mol/L 时，尖顶反倒变成了平头。我们认为，在 15mol/L 氢氟酸浓度下，最开始形成的沟槽会迅速向下刻蚀，消耗绝大部分空穴，因而，表面形成的沟槽的量会大大减少，这些沟槽分割出的岛的面积相对于小浓度的氢氟酸来说会比较大。另一方面，氧化锗在溶液中的溶解是有限的，氧化锗的溶解会越来越慢，即反应 4 越来越慢，最终就形成了比较大的平头。从图 3.5 可以看到，使用 7mol/L 氢氟酸时每个锥的底部直径平均是 $6\mu\text{m}$ ， 10mol/L 时平均为 $8\mu\text{m}$ ，而 15mol/L 时就已经超过 $10\mu\text{m}$ 。这可以表明，在大浓度的 HF 溶液中形成的沟槽比在小浓度的 HF 溶液中形成的沟槽数量要多。

对比图 3.1 与 3.5 的样品，前者锥的长度在 $40\mu\text{m}$ 左右，后者却只有 $20\text{--}30\mu\text{m}$ 。同样是在 20°C 时刻蚀，前者是 $p\text{-(100)}$ 锗片衬底刻蚀得到的，后者是 $n\text{-(100)}$ 锗衬底得到的。虽然后者所用的氢氟酸浓度更大，但是 $p\text{-(100)}$ 锗片得到的样品长度更大。这也说明了在刻蚀过程中 n 型锗片受到空穴不足的限制，刻蚀速度受到影响。

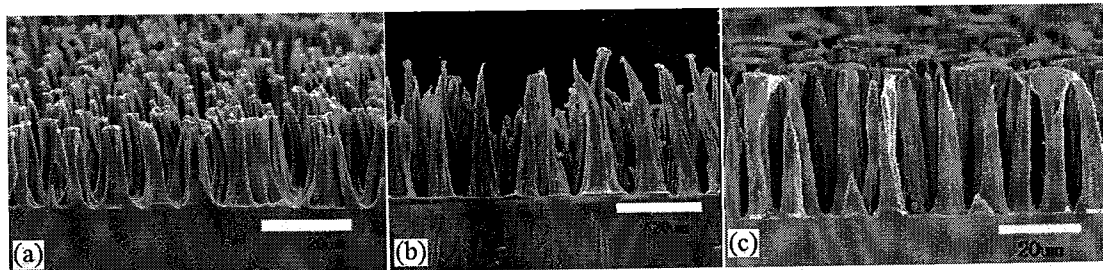


图 3.5 n(100)型锗片在不同浓度刻蚀液中的刻蚀形貌: (a) H_2O_2 0.1mol/L, HF 7mol/L; (b) H_2O_2 0.1mol/L, HF 10mol/L; (c) H_2O_2 0.1mol/L, HF 15mol/L

3.3.4 银纳米颗粒对刻蚀过程的影响

前面分析空穴在刻蚀过程中起到非常重要的作用,有空穴存在,刻蚀才能进行。那么,如果没有空穴,刻蚀应该会受到抑制。为了证实这种想法,刻蚀前先在锗表面沉积银纳米颗粒。银的功函数是 4.6 eV,而锗的约为 5.0 eV[44],因而,当锗与银接触时,电子从银进入锗中,使锗成为富电子状态,也就是说在与银接触的附近,锗形成空穴耗尽层。在含有 4.6 mol/L 氢氟酸和 0.2 mol/L 双氧水的刻蚀液中常温刻蚀 6 个小时后,得到是一维阵列,只是阵列的形貌与用 15 mol/L 氢氟酸时更为接近,顶端不是尖的,而是顶着一个粗糙球状的头,头的表面是银颗粒,如图 3.6 所示。可以看到,连接有金属颗粒处的锗不易刻蚀,最终保留下来,而没有接触金属颗粒处,则被刻蚀掉,形成的形貌与没有金属时形成的形貌相差不多。加入银后,沟道的刻蚀基本不受影响,仍然在空穴的辅助下较快地溶解。不同的是,原来是在岛表面形成的低价氧化物抑制刻蚀反应的进行,沉积银后,锗的富电子状态消耗了空穴起到钝化作用。沉积银对空穴的消耗的结果是直接抑制刻蚀反应进行。另一方面,锗在获得银的电子后,负电性变强,比较容易吸引溶液中的正离子 H^+ ,形成 Ge-H 键,而不易吸引负离子 F^- 形成 Ge-F 键。前面分析过,锗在刻蚀液中溶解,是从 Ge-F 键开始的,而 Ge-H 是比较稳定的键,所以银颗粒附近的刻蚀也受到影响,这是空穴耗尽层对刻蚀的间接抑制。因而,锥状结构的形成仍然是沟道的快速刻蚀和岛表面的较慢刻蚀共同作用的结果。

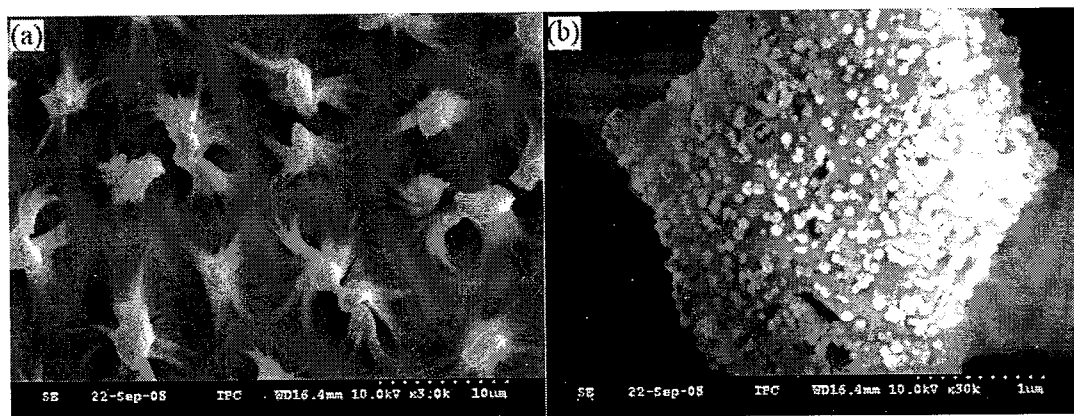


图 3.6 (a)先沉积金属银再刻蚀得到的形貌; (b)顶端的放大照片。

上面对于空穴消耗假设没有考虑银在沉积时会形成少量的一氧化锗。实际

上,即使考虑这些一氧化锆,结论也是相同的。考虑到沉积银时银纳米颗粒能够继续长大,说明这层一氧化锆(或二价氢氧化锆)是很薄的,银和锆还是会建立起一个电子的平衡势。并且,即使不考虑银把电子传给相邻的锆,使锆形成空穴耗尽层,形成的这层一氧化锆对双氧水也起到一定的隔绝作用,使双氧水不易为内部的氧化提供空穴。当然,这两种作用可能都是存在的,很难确定哪个起到主要作用。

银辅助化学刻蚀制备硅纳米线阵列时,也用到银纳米颗粒膜,银起到的是催化剂的作用[45],有银的地方被刻蚀,没有银的地方剩下形成纳米线。锆的刻蚀与之正好相反,银在这里的作用是抑制刻蚀过程的进行,相当于起保护作用的掩模板。这一实验结果是空穴辅助化学刻蚀的很好证明。

3.3.5 温度对刻蚀过程的影响

温度变化会影响载流子的浓度和迁移率。在 300 K 时,锆的本征载流子浓度就达到 $2.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。考虑到锆的原子密度是 $4.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$,如果掺杂浓度低于 10^{-9} ,本征载流子浓度就可以与掺杂的载流子浓度相比。在室温附近,温度每升高 12 K 左右,锆的本征载流子浓度就增加约一倍[46]。因为刻蚀过程中需要空穴的参与,载流子浓度及其迁移率都会对刻蚀产生影响。温度变化除了对锆本身的性质产生影响,还会使刻蚀液的活性加大。氢氟酸在温度升高时,电离程度变强,游离的氟离子浓度变大,并且在溶液中迁移的速度也加快。与此同时,双氧水的氧化性也变强。所以,温度对刻蚀会产生很多间接的影响,需要根据实际得到的刻蚀形貌判断哪些影响占优势。比如,在 160℃ 时,得到的仍然为锥状形貌,但是锥的长度很小,如图 3.7a 所示。温度达到 170℃ 时,用硝酸银作氧化剂的刻蚀液可以得到很整齐的阵列,如图 3.7b 所示,而在室温下却得不到锥状的阵列。但是,锥与锥之间的距离变大了,每个锥的直径也变小了。简单地理解,温度升高后,双氧水溶解锆的能力变强,表面形成低价氧化层继续氧化为高价进而被溶解的速度变快,所以形成的锥才会变短变细。

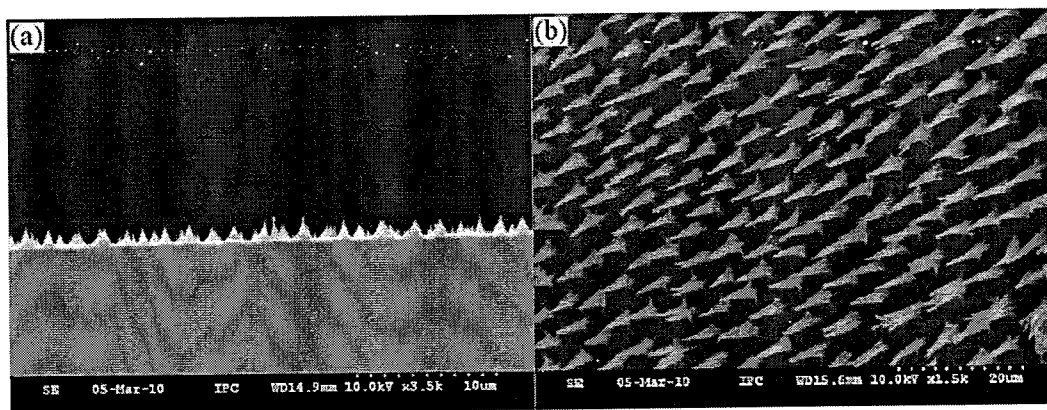


图 3.7 n(111)锆片在(a)4.6 mol/L 氢氟酸和 0.1 mol/L 双氧水中，120℃，刻蚀 2 小时(b)在 4.6 mol/L 氢氟酸和 5 mmol/L 硝酸银中，170℃刻蚀 10 小时

3.3.6 双氧水浓度对刻蚀过程的影响

在双氧水浓度过大时，会形成龟裂的形貌。我们认为，这是因为，双氧水浓度很大时，沟槽还来不及形成，锆的表面就会迅速被氧化为氧化锆，不会有裸露的锆参与式(5)的反应，而形成的氧化锆由于体积的变化产生应力，故而产生起皮龟裂。

3.3.7 用硝酸银或硝酸铁作氧化剂的刻蚀液

对于硅的刻蚀，只要事先沉积好银纳米颗粒作为催化剂，用硝酸银、硝酸铁等作为氧化剂，几乎可以刻蚀出完全相同的形貌。我们也尝试了其它多种氧化剂对锆进行刻蚀。用硝酸银和氢氟酸混合溶液时，起初与刻蚀硅纳米线类似，硝酸银会自动在锆表面还原出单质银的纳米颗粒层，纳米颗粒生长到一定尺寸后，慢慢形成网状枝杈结构，如图 3.8 所示。图 3.9 显示经过 2 个小时后的形貌。表面的银大部分已经用水冲掉。由图 3.9 中可以看到，硝酸银刻蚀液中，表现出一定的各向异性，得到的是带有明显的棱角的结构，得不到大长径比的一维结构。

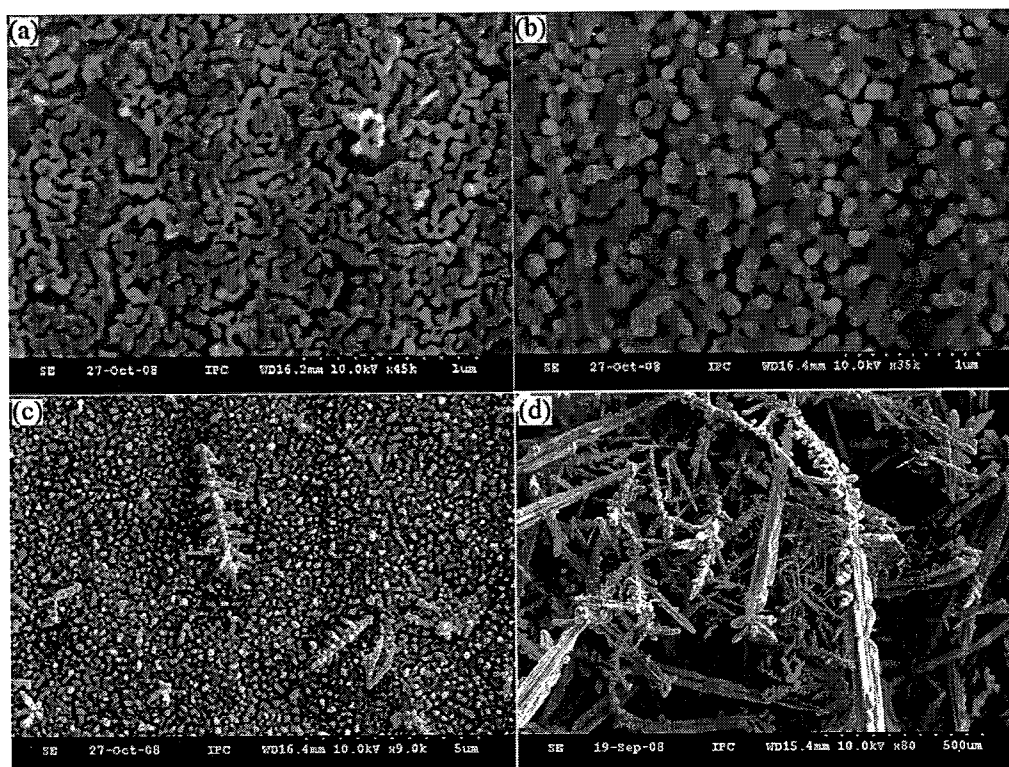


图 3.8 P(100)锆片放在 4.8 mol/L 氢氟酸和 5 mmol/L 硝酸银的混合溶液中, 分别经过 15、120 和 300 秒和 4 小时后银的沉积形貌 SEM 照片。

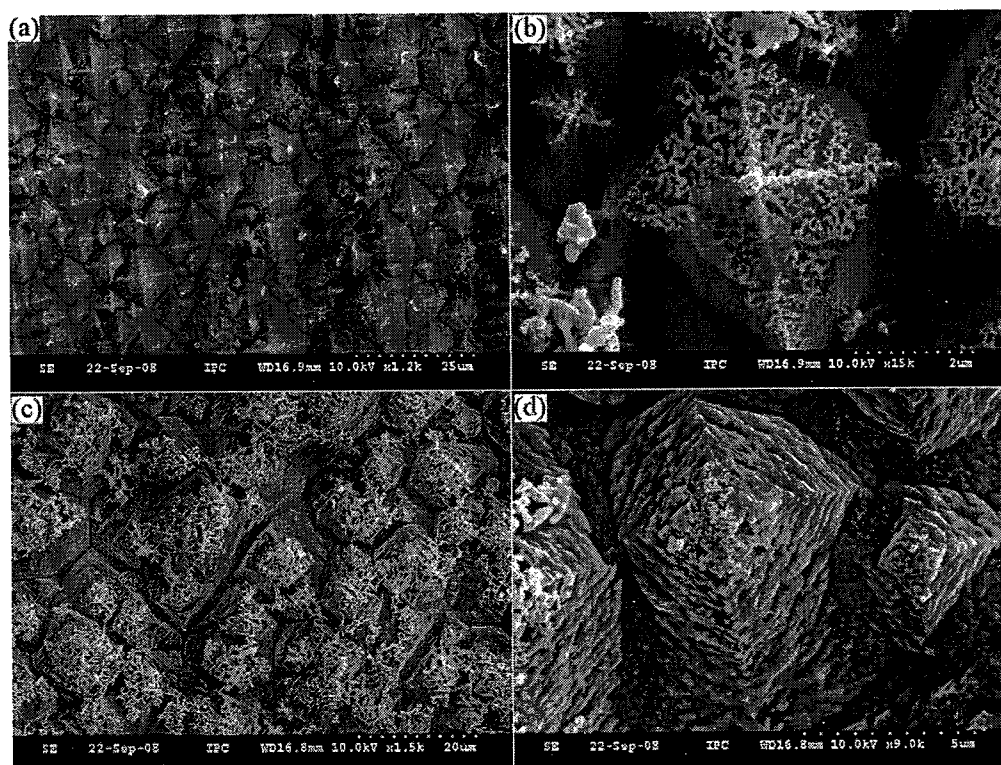
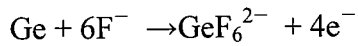
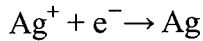


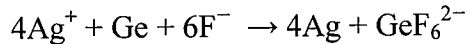
图 3.9 (a)、(b)25 mmol/L 硝酸银/2.5 mol/L 氢氟酸的刻蚀液, (c)、(d)35 mmol/L 硝酸银/5.5 mol/L 氢氟酸的刻蚀液, 35°C, 刻蚀 2 小时。

形成的银不会把锗表面完全覆盖住，这使刻蚀液仍然能与锗接触。但是，我们前面分析的刻蚀机理表明，刻蚀过程需要消耗空穴，在以双氧水为氧化剂时，双氧水能够提供反应所需的空穴，并形成不易溶解的低价锗的氧化物，起到抑制刻蚀的作用。换成硝酸银时，银的沉积也给锗提供了空穴，使银颗粒沉积处的锗氧化，形成低价锗的氧化物。与双氧水作氧化剂的情况一样，这些氧化物对锗起到了保护作用。

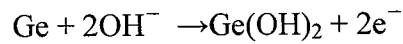
硝酸银和氢氟酸的刻蚀液中发生的反应是：



总的反应可以写为：



在上述反应的同时，锗还有氧化为氢氧化锗的反应发生：



在酸性刻蚀液中，这一反应比较弱，因而用硝酸银和氢氟酸作刻蚀液时，形成的氧化层很薄。

硝酸铁也不能在表面形成较为致密的氧化层，或者由于氧化性比双氧水弱，形成氧化层的速度相对于溶解的速度可以忽略，因而不能像双氧水或者先沉积银颗粒那样有抑制作用的保护层存在，所以刻蚀是常规的各向异性刻蚀。得到的刻蚀形貌与图 3.8 形貌类似，只是表面没有银纳米颗粒。

3.3.8 氯离子和碘离子的钝化作用

有文献专门研究过卤族元素和负二价的硫等离子对锗的表面钝化作用[47-51]。氯离子、溴离子和碘离子对锗的(111)面都有钝化作用，形成 Ge-X 键(X=Cl⁻、Br⁻、I⁻)。用双氧水作氧化剂，刻蚀液中加入少量的盐酸或者用氯化铁做氧化剂，由于 Cl 原子在锗的(111)表面形成 Ge-Cl 键[52,53]，因而各向异性腐蚀表现出来，形成棱角分明的金字塔状结构(图 3.10a)。在双氧水与氢氟酸的混合刻蚀液中，加入少量碘化钾，碘离子也会与锗的(111)面反应，形成稳定的 Ge-I 键，使(111)面钝化[54]，因而也得到比较规则金字塔结构的刻蚀(图 3.10b)。

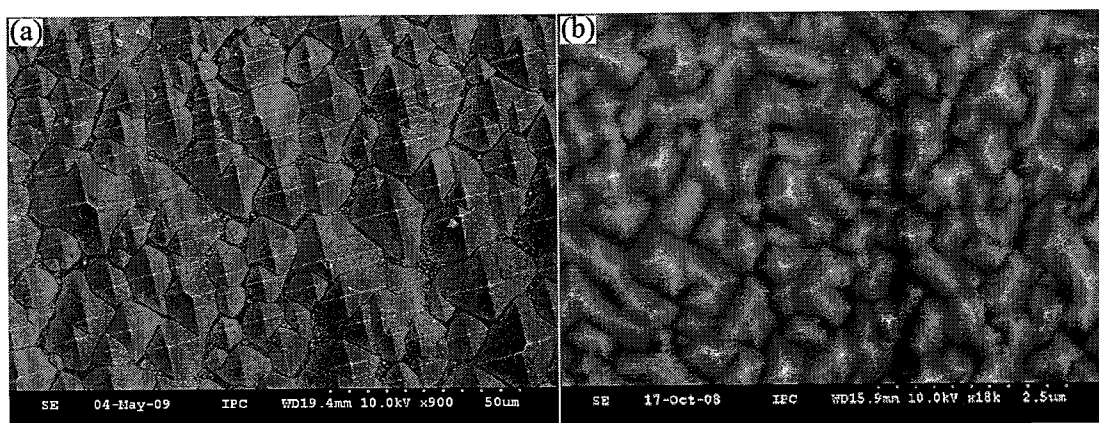


图 3.10 (a)0.2mol/L FeCl_3 , 4.4mol/L 氢氟酸, P<100>锆片, 20℃。(b)5mol/L 氢氟酸, 0.1mol/L 双氧水, 5mmol/L 碘化钾。

3.4 本章小结

利用氢氟酸和双氧水的混合溶液做刻蚀液, 得到了锥状阵列结构。通过表征发现这种结构是锆/氧化锆的核/壳结构。这种结构的形成, 可能是锆本身在空穴的作用下快速刻蚀与表面形成的氧化物抑制刻蚀的共同作用的结果。这种结构在还原性气氛中退火可以还原为单质锆的锥状阵列结构。本文为制备锆的微米/纳米结构提供了一种简单经济的方法。

3.5 参考文献

- 1 Nguyen, P.; Ng, H. T.; Meyyappan, M., Growth of Individual Vertical Germanium Nanowires. *Adv. Mater.* 2005, 17 (5), 549.
- 2 Bosi, M.; Attolini, G. Germanium: Epitaxy and Its Applications. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 2010, 56, 146-174.
- 3 Chueh, Y. L.; Fan, Z.; Takei, K.; Ko, H.; Kapadia, R., Black Ge Based on Crystalline/Amorphous Core/Shell Nanoneedle Arrays, *Nano Lett.*, 2010, 10(2), 520–523.
- 4 Buttermann, W. C.; Jorgenson, J. D. Mineral Commodity Profiles: Germanium. U.S. Geological Survey Open-File Report 2004-1218.
- 5 Handbook of Chemistry and Physics, 78th ed. (Ed: D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, FL 1998.
- 6 Sze S. M.; Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed., Wiley, New York 1981.
- 7 Xiang, J.; Lu, W., Hu, Y., Wu, Y., Yan, H., and Lieber, C.M., Ge/Si Nanowire Heterostructures as High-Performance Field-Effect Transistors, *Nature*, 2006, 441, 489-493.
- 8 Guberman, D. E. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey-Germanium Advance release, 2007 Minerals Yearbook.
- 9 Moskalyk R. R. Review of Germanium Processing Worldwide. *Miner. Eng.* 2004, 17, 393.
- 10 Mayrwöger, J.; Reichl, W.; Krutzler, C.; Jakoby B. A Simple Fabry-Perot-Based Germanium Bolometer for CO₂ Monitoring: Simulation and Measurement. *Procedia. Chem.* 2009, 1, 1375–1378
- 11 Liddiard, K. C. Thin-Film Resistance Bolometer IR Detectors-II, *Infrared Phys.* 1986, 26(1), 43-49.
- 12 Bosi M. Pelosi.C. The Potential of III-V Semiconductors as Terrestrial Photovoltaic

- Devices. Prog. Photovolt. Res. Appl., 2007, 15, 51.
- 13 Fang, C.; Föll, H.; Carstensen, J., Long Germanium Nanowires Prepared by Electrochemical Etching, Nano Lett. 2006, 6, 1578–1580.
 - 14 Fang, C.; Föll, H.; Carstensen, J. Electrochemical Pore Etching in Germanium. J. Electroanal. Chem. 2006, 589, 259-288.
 - 15 Dailey J. W.; Taraci J.; Clement T., Vapor-Liquid-Solid Growth of Germanium Nanostructures on Silicon. J. Appl. Phys. 2004, 96 (12), 7556-7567.
 - 16 Wang D.; Dai H., Low-Temperature Synthesis of Single Crystal Germanium Nanowires by Chemical Vapor Deposition. Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4783-4786.
 - 17 Lauhon L. J.; Gudiksen M. S.; Wang D., Epitaxial Core-Shell and Core-Multishell Nanowire Heterostructures. Nature, 2002, 420, 57-61.
 - 18 Kamins T. I.; Li X.; Williams R. S. Growth and Structure of Chemically Vapor Deposited Ge Nanowires on Si Subst Rates. Nano Lett. 2004, 4 (3), 503-506.
 - 19 Tutuc E.; Guha S.; Chu J. O., Morphology of Germanium Nanowires Grown in Presence of B₂H₆. Appl. Phys. Lett. 2006, 88, 043113.
 - 20 Mathur, S.; Shen, H.; Sivakov, V., Germanium Nanowires and Core-Shell Nanostructures by Chemical Vapor Deposition of [Ge(C₅H₅)₂]. Chem. Mater. 2004, 16, 2449-2456.
 - 21 Lensch-Falk, J. L.; Hemesath, E. R.; Lopez, F. J.; Lauhon, L. J., Vapor-Solid-Solid Synthesis of Ge Nanowires from Vapor-Phase-Deposited Manganese Germanide Seeds, J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 10670-10671.
 - 22 Morales, A. M.; Lieber, C. M., A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires. Science, 1998, 279 (15), 208-211.
 - 23 Zhang, Y. F.; Tang, Y. H.; Wang, N., Germanium Nanowires Sheathed with an Oxide Layer. Phys. Rev. B. 2000, 61 (7), 4518-4521.
 - 24 Coleman, N. R. B.; Ryan, K. M.; Spalding, T. R., The Formation of Dimensionally

- Ordered Germanium Nanowires within Mesoporous Silica. *Chem. Phys. Lett.* 2001, 343, 1-6.
- 25 Mei, Y. F.; Li, Z. M.; Chu, R.; M., Synthesis and Optical Properties of Germanium Nanorod Array Fabricated on Porous Anodic Alumina and SiO Based Templates. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, 021111.
- 26 叶好华, 叶志镇, 黄靖云, 等. 氧化铝模板法制备 Ge 纳米线. *半导体学报*, 2003, 24 (2), 173-176.
- 27 Al-Salman, R.; Mallet, J.; Molinari, M.; Fricoteaux, P.; Martineau, F., Template Assisted Electrodeposition of Germanium and Silicon Nanowires in an Ionic Liquid, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 6233–6237.
- 28 Shah, P. S.; Hanrath, T.; Johnston, K. P.; Korgel, B. A., Nanocrystal and Nanowire Synthesis and Dispersibility in Supercritical Fluids. *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108 (28), 9574-9587.
- 29 Hanrath, T.; Korgel, B. A., Nucleation and Growth of Germanium Nanowires Seeded by Organic Monolayer-Coated Gold Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124 (7), 1424-1429.
- 30 Hanrath T, Korgel B A. Crystallography and Surface Faceting of Germanium Nanowires. *Small*, 2005, 1(7), 717-721.
- 31 Tuan, H. Y.; Lee, D. C.; Hanrath, T.; Korgel, B. A., Germanium Nanowire Synthesis: An Example of Solid-Phase Seeded Growth with Nickel Nanocrystals. *Chem. Mater.* 2005, 17 (23), 5705-5711.
- 32 Lu, X. M.; Fanfair, D. D.; Johnston, K. P.; Korgel, B. A., High Yield Solution-Liquid-Solid Synthesis of Germanium Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127 (45), 15718-15719.
- 33 Zaitseva, N.; Harper, J.; Gerion, D.; Saw, C., Unseeded growth of germanium nanowires by vapor-liquid-solid mechanism. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86 (5). 053105.
- 34 锗及其冶金, 吴绪礼编著, 1988 年 11 月第一版 4.2.8.

- 35 Hanrath, T.; Korgel, B. A., Chemical Surface Passivation of Ge Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126 (47), 15466-15472.
- 36 Kabashin, A. V.; Marien, V. G. P.; Yang, D. Q.; Magny, F.; Meunier, M., Porous Nanostructured Layers on Germanium Produced by Laser Optical Breakdown Processing. *P. Soc. Photo-Opt. Ins.* 2003, 4977, 632-638.
- 37 Rivillon, S.; Chabal, Y. J.; Amy, F.; Kahn, A., Hydrogen Passivation of Germanium (100) Surface Using Wet Chemical Preparation. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87 (25), 253101.
- 38 Swain, B. P.; Takato, H.; Liu, Z. X.; Sakata, I., Ambient Stability of Wet Chemically Passivated Germanium Wafer for Crystalline Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2011, 95 (1), 84-88.
- 39 Bodlaki, D.; Yamamoto, H.; Waldeck, D. H.; Borguet, E., Ambient Stability of Chemically Passivated Germanium Interfaces. *Surf. Sci.* 2003, 543 (1-3), 63-74.
- 40 Greenwood N. N., E. A., in *Chemistry of the Elements*, 2nd Ed.; Reed Educational and Professional Publishing Ltd, Oxford, U. K., 1997, p 369.
- 41 Leancu, R.; Moldovan, N.; Csepregi, L.; Lang, W., Anisotropic Etching of Germanium. *Sensor Actuat a-Phys* 1995, 46 (1-3), 35-37.
- 42 Chartier, C.; Bastide, S.; Levy-Clement, C., Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon in HF- H₂O₂. *Electrochim. Acta* 2008, 53 (17), 5509-5516.
- 43 Rivillon, S.; Chabal, Y. J.; Amy, F.; Kahn, A., Hydrogen Passivation of Germanium (100) Surface Using Wet Chemical Preparation. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87 (25), 253101.
- 44 Speight, J. G., *Lange's Handbook of Chemistry*. 16 ed.; McGraw-Hill, Inc.: New York, 2005; Vol. Section 1. Inorganic Chemistry.
- 45 Zhang, M. L.; Peng, K. Q.; Fan, X.; Jie, J. S.; Zhang, R. Q.; Lee, S. T.; Wong, N. B., Preparation of Large-Area Uniform Silicon Nanowires Arrays Through Metal-Assisted Chemical Etching. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112 (12), 4444-4450.
- 46 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学 (第四版), 国防工业出版社 1994 年,

p60.

- 47 Bodlaki, D.; Yamamoto, H.; Waldeck, D. H.; Borguet, E., Ambient Stability of Chemically Passivated Germanium Interfaces. *Surf. Sci.* 2003, 543 (1-3), 63-74.
- 48 Cao, S.; Tang, J. C.; Wang, L.; Zhu, P.; Shen, S. L., Multiple-Scattering Studies of the Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure of the Cl-Passivated Ge(111) Surface. *Surf. Sci.* 2002, 505 (1-3), 289-294.
- 49 Hanrath, T.; Korgel, B. A., Chemical Surface Passivation of Ge Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126 (47), 15466-15472.
- 50 Swain, B. P.; Takato, H.; Sakata, I., Wet Chemical Surface Passivation of Germanium Wafers by Quinhydrone-Methanol Treatment for Minority Carrier Lifetime Measurements. *Appl. Phys. Express* 2009, 2 (10).
- 51 Poelman, D.; Clauws, P.; Depuydt, B., Chemical Surface Passivation of Low Resistivity P-Type Ge Wafers for Solar Cell Applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2003, 76 (2), 167-173.
- 52 Lu, Z. H.; Tylliszczak, T.; Hitchcock, A. P.; Dharma-wardana, M. W. C., Structure of the Cl-Passivated Ge(111) Surface Determined Using X-Ray Absorption and First Principles Calculations. *Surf. Sci.* 1999, 442 (1), L948-L952.
- 53 Lu, Z. H.; Tylliszczak, T.; Hitchcock, A. P., Structure of the Cl-passivated GaAs(111) surface. *Phys. Rev. B.* 1998, 58 (20), 13820-13823.
- 54 Göthelid, M.; LeLay, G.; Wigren, C.; Björkqvist, M.; Karlsson, U. O., Iodine reaction and passivation of the Ge(111) surface. *Surf. Sci.* 1997, 371 (2-3), 264-276.

第四章 锆纳米锥阵列的应用：荧光 pH 传感器

4.1 前言

近几年来,微米和纳米科学技术的蓬勃发展为传感器的研究提供了新的机遇和手段[1-10]。由于微米和纳米结构比表面积大,作为检测器件的探针,同样大小的传感器能够附载更多的传感分子,因而可以有效增强检测信号,降低对检测仪器灵敏度的要求。到目前为止,一维纳米结构的传感器主要采用电学或电化学方法,光化学研究较少。与电化学方法相比,光学信号检测有更好的抗电磁干扰性、容易通过光纤进行数据获取和传输、在细胞中检测时能避免电化学方法中使用对电极对细胞造成破坏等。pH 值是很多重要化学、生物、环境过程中的关键指标。快速、准确、便捷地测定 pH 值对认识和控制这些过程非常重要。因此,制备高灵敏、低成本、方便实用的 pH 传感器是很有必要的。

本章首先对基于化学刻蚀方法得到的锆微米/纳米锥阵列进行表面等离子体处理,使其表面活化;然后以共价键方式把对 pH 敏感的氨基荧光素修饰到处理过的锆微米/纳米锥阵列表面。通过测量修饰后的锆微米/纳米锥阵列的荧光强度随 pH 值的变化,实现对 pH 的检测。细胞内 pH 值是反映细胞状态的一个重要生理学参数。准确、动态、无损伤地监测活细胞内 pH 值及其变化,对于研究开展细胞代谢及相关作用机制具有重要意义。由于锆具有稳定性高、生物兼容性好的特点,通过进一步的发展,该传感器有望通过插入细胞实现单细胞中 pH 的直接检测。

4.2 实验部分

4.2.1 仪器和试剂

仪器:超声仪;氧等离子体清洗机;荧光显微镜(带 100W 氙灯);油浴;pH 计(上海精科,PHS-3C)

试剂:还原的锆纳米锥阵列;3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES);戊二醛;氨基荧光素;醋酸硼氢化钠;甲苯;乙醇;pH 缓冲剂(混合磷酸盐、邻苯二甲酸氢钾、四硼酸钠);氯化钠,氯化钾;氯化钙。所有试剂都是分析纯。

4.2.2 实验过程

荧光 pH 传感器的制备过程如下：首先将在氩氢混合气氛中完全还原为单质锆的纳米锥阵列样品在乙醇中超声清洗 10 分钟以上，去除表面的有机污染物，然后用氮气吹干。为了提供足够的反应活性位点，样品在表面修饰前先在氧等离子体中 500 V 处理 5 分钟。处理后，马上将样品放入 10 mmol/L 惰性气体保护下的 3-氨丙基三乙氧基硅烷的甲苯溶液中，其中的甲苯溶剂是重蒸除过水的。用油浴维持在 90℃，回流反应 12 小时。待自然降温到室温后，把处理过的样品用乙醇反复冲洗去除表面未反应的 3-氨丙基三乙氧基硅烷。之后把样品放入 50%的戊二醛水溶液中浸泡 2 小时。再次取出样品，用乙醇反复冲洗后，把样品放入 2mmol/L 的氨基荧光素的乙醇溶液中，室温下浸泡 1.5 小时。最后，把样品用乙醇和蒸馏水冲洗干净，放入 3mmol/L 的醋酸硼氢化钠的乙醇溶液中 50℃处理 2 小时，然后用乙醇冲洗即得到对 pH 敏感的荧光传感器。

使用 100W 氙灯作为光源测试传感器的荧光响应，并用滤光片控制激发光的波段在 475—490nm。曝光时间定为 1/40 秒。用 pH 缓冲剂(混合磷酸盐、邻苯二甲酸氢钾、四硼酸钠)配制 pH 从 4 到 9 的缓冲溶液。用不同 pH 值的缓冲溶液标定传感器的荧光强度与 pH 的依赖关系。

4.3 结果与讨论

4.3.1 荧光 pH 传感器的机理

该荧光 pH 值传感器是基于锆纳米锥表面修饰的荧光素分子的荧光强度随 pH 值的变化而变化。图 4.1 是传感器的传感机理示意图。这是一个可逆反应，在酸性溶液中反应向左进行，表面连接的荧光分子更多地形成闭环结构；在碱性溶液中反应则向右进行，荧光分子形成更多的开环结构。荧光分子的闭环结构不发荧光，荧光分子的开环结构具有荧光性质。pH 值变化时，能够发射荧光的分子的数量随着 pH 变化而发生变化。因而，在同样的光源激发下，就能根据荧光强度测定相应的 pH 值。由于锆纳米锥阵列在 475—490nm 的光照射下没有荧光，因而作为基底不会对传感器的荧光产生干扰。

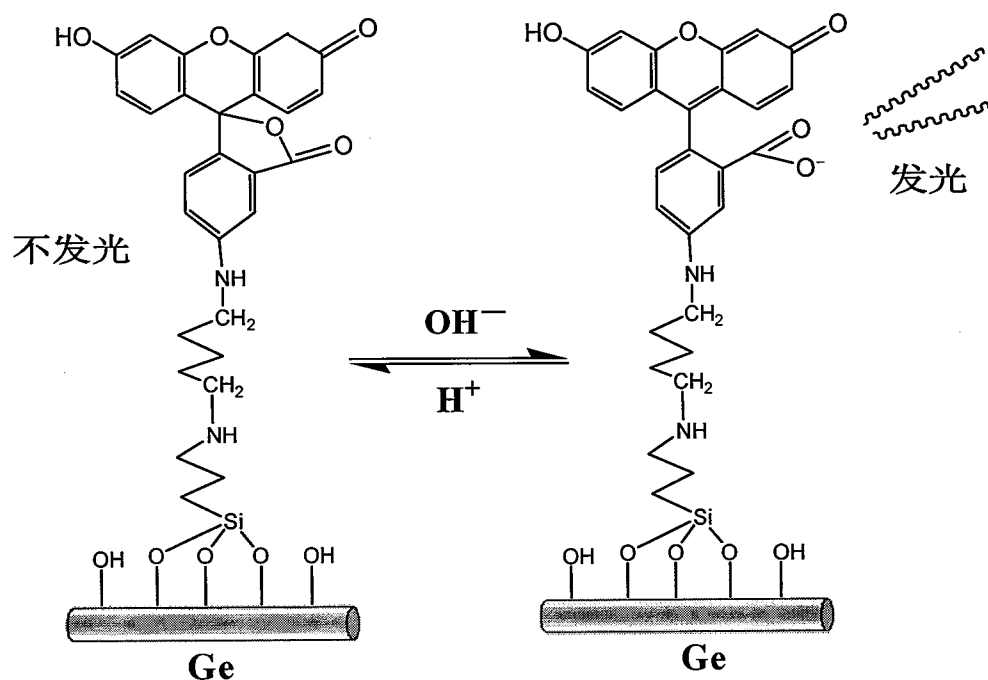


图 4.1.在不同的 pH 值下传感器荧光强度变化机理示意图。

4.3.2 表面修饰过程的解释

图 4.2 显示的是修饰过程。为了修饰更多的荧光分子，锗的纳米锥阵列样品先用氧等离子体处理，使表面羟基化。然后利用这些羟基，把连接体分子 3-氨丙基三乙氧基硅烷连接到锗的表面。再利用醛基与氨基的反应把戊二醛连接到连接体分子上。由于戊二醛还有一个醛基，正好可以把氨基荧光素分子接上。最后利用醋酸硼氢化钠把 C=N 双键还原为单键，使整个结构更稳定。

3-氨丙基三乙氧基硅烷极易水解，反应要在严格无水的环境中进行，所以实验中所用的甲苯溶液需要事先重蒸，反应容器也要严格密闭，并用氮气保护。为了尽量多连接荧光分子到样品表面，表面羟基化后要马上开始与 3-氨丙基三乙氧基硅烷的反应。第一步的反应较慢，时间要稍微长一些，以保证有足够的氨基硅烷修饰到锗表面。后面几步反应时间都在两个小时左右即可。

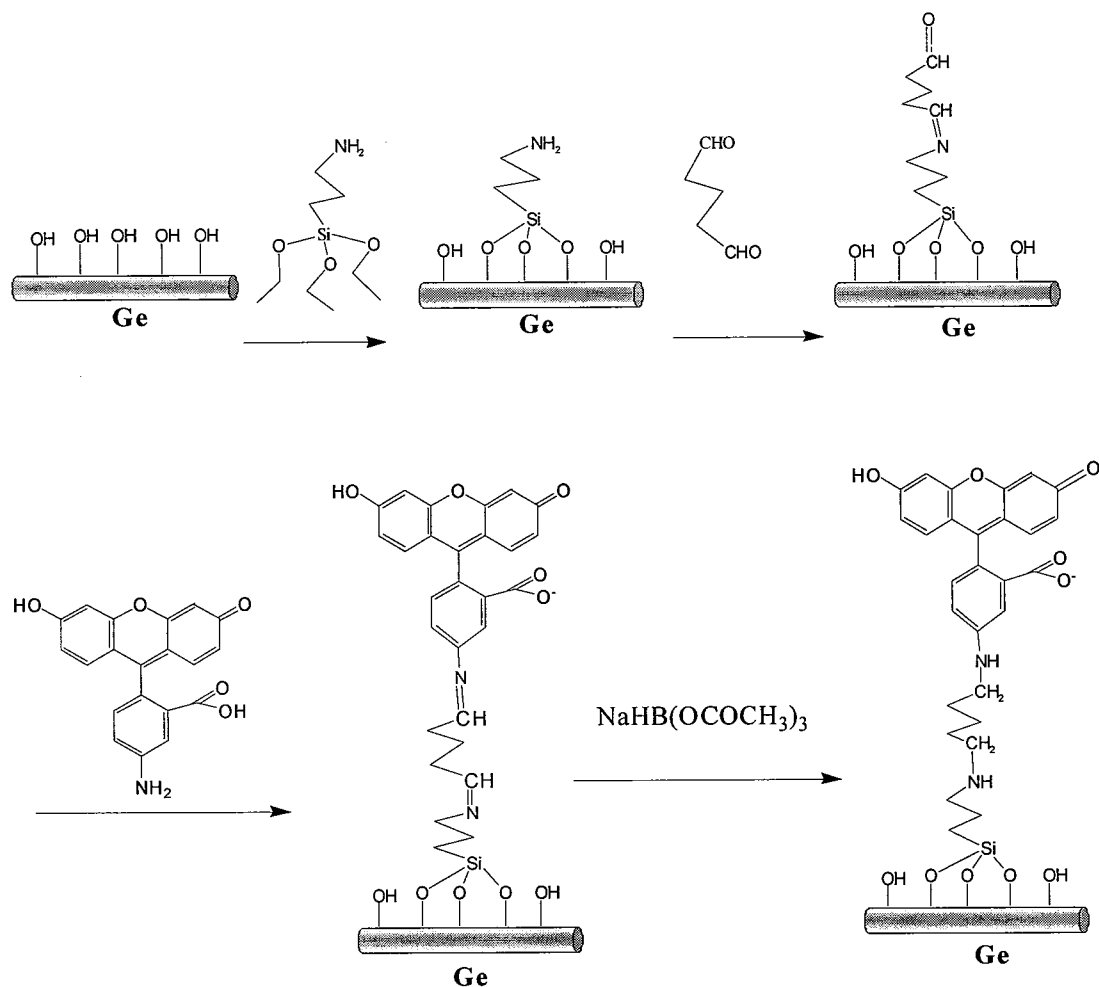


图 4.2 传感器的表面修饰过程

4.3.3 荧光 pH 传感器的性质

从图 4.3 中可以看出, $\text{pH}=4$ 时, 传感器的荧光强度非常弱, 当 pH 升到 9 时, 荧光变得非常强。从 $\text{pH}=4$ 到 9, pH 值每隔 1 拍一张照片, 用 Image-Pro Plus 6.0.0.26 将照片进行荧光强度的积分, 得到荧光强度与 pH 值的关系, 作成柱状图 4.4。图中每个点都是三个数据的平均值, 并在图中标出了标准误差。 pH 值从 4 到 9, 荧光强度变为原来的 3 倍以上。 $\text{pH}=7$ 附近, pH 值每增加 0.1, 荧光强度增加约 3%。 $\text{pH}=4$ 到 9 的测量范围内, 荧光强度与 pH 值成很好的线性关系, 表明该传感器具有很宽的响应范围。

Wolfbeis 等人用镧系化合物纳米棒制备 pH 传感器, 有红光和绿光两种荧光发射, pH 值从 10 降到 6 时, 荧光强度分别下降 28% 和 52%[11]。我们的传感器 pH 从 9 降到 5 时荧光强度下降 51%, 灵敏度与之相接近。Feng 等人用二氧化硅颗粒制备 pH 传感器, 他们得到了更高的灵敏度, 但是线性曲线比较窄, 只适

合作近中性溶液的传感[12]。除此之外，锆纳米锥阵列化学性质稳定，具有很好的生物兼容性。如果在该传感器表面培养并固定细胞，有望对细胞进行原位的实时的观测。

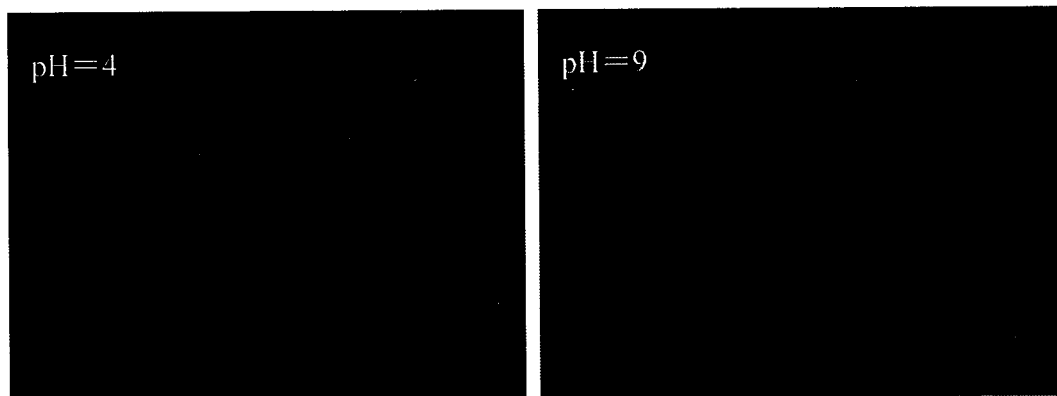


图 4.3 在 pH=4 和 pH=9 时的荧光照片。

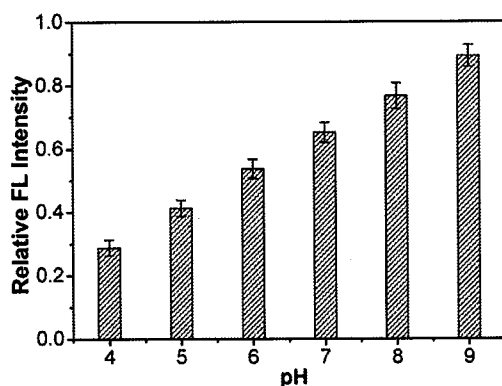


图 4.4 相对荧光强度随 pH 值的变化。图中每个点是三个数据的平均值。

在水溶液中，氨基荧光素只对 pH 敏感，其它离子基本没有影响。但是，连接到锆基表面后荧光分子的选择性有可能发生变化，所以我们对动物体内浓度最大的几种离子进行了选择性的测试，包括 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Cl^- 。测试时用的是 200mmol/L 的 KCl、100mmol/L 的 $CaCl_2$ 和 Na_2SO_4 ，浓度都比动物体内相应的离子浓度大。实验结果表明，修饰到锆基表面的荧光素分子其荧光强度不受这些干扰离子的影响。

传感器还表现出较好的稳定性和重复性。将制备好的传感器放置于空气中保存十天后，在相同的 pH 值时传感器的荧光强度只有很小的衰减（小于 10%），结果显示在图 4.5 中。为了验证重复性，我们在测试时反复用蒸馏水和 pH 值在 4 到 9 之间的缓冲溶液冲洗，多次测量，没有出现明显的荧光强度变化。

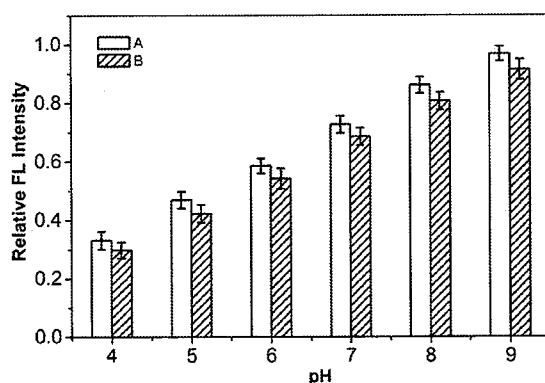


图 4.5 传感器的荧光强度的衰减，A 表示第一次测试，B 表示间隔十天后的测试。

4.4 本章小结

通过简单的化学反应在锆纳米锥阵列表面修饰荧光素分子，得到了荧光 pH 传感器。测试表明，该 pH 传感器具有较好的灵敏度和选择性，在 pH=4 到 9 的范围内，荧光强度与 pH 值呈现很好的线性关系。该传感器可以在水和 pH 缓冲溶液中保持稳定，能够反复使用。通过标定，这种传感器可以用于微量溶液的检测，并且有可能用于细胞内 pH 值的检测。更进一步的，这是一种比较普适的方法，可以在锆纳米锥阵列表面通过化学手段修饰其它传感分子，从而实现对环境、细胞的其它化学合成成分的检测。

4.5 参考文献

- 1 Li Q. H.; Liang Y. X.; Wan Q.; Wang T. H., Oxygen Sensing Characteristics of Individual ZnO Nanowire Transistors, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85, 6389.
- 2 Wan Q.; Li Q. H.; Chen J.; Wang T. H., Fabrication and Ethanol Sensing Characteristics of ZnO Nanowire Gas Sensors, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 3654.
- 3 Fan Z. Y.; Lu J. G., Gate-refreshable Nanowire Chemical Sensors, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, 123510.
- 4 Kolmakov A.; Klenov D. O.; Lilach Y.; Stemmer S.; Moskovits M., Enhanced Gas Sensing by Individual SnO₂ Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles, *Nano Lett.* 2005, 5, 667.
- 5 Li C.; Lei B.; Zhang D. H.; Liu X. L.; Han S.; Tang T.; Rouhanizadeh M.; Hsiai T.; Zhou C. W., Chemical Gating of In₂O₃ Nanowires by Organic and Biomolecules, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 4014.
- 6 Baratto C.; Comini E.; Faglia G.; Sberveglieri G.; Zha M.; Zappettini A., Metal Oxide Nanocrystals for Gas Sensing, *Sens. Actuators, B.* 2005, 109, 2.
- 7 Yu H. Y.; Kang B. H.; Pi U. H.; Park C. W.; Choi S. Y.; Kim G. T., V₂O₅ Nanowire-Based Nanoelectronic Devices for Helium Detection, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, 253102.
- 8 Shao M. W.; Yao H.; Zhang M. L.; Wong N. B., Fabrication and Application of Long Strands of Silicon Nanowires as Sensors for Bovine Serum Albumin Detection, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 183106.
- 9 Li Z.; Chen Y.; Li X.; Kamins T. I.; Nauka K.; Williams R. S., Sequence-specific Label-free DNA Sensors Based on Silicon Nanowires, *Nano Lett.* 2004, 4, 245.
- 10 Patolsky F.; Zheng G.; Hayden O.; Lakadamyali M.; Zhuang X.; Lieber C. M., Electrical Detection of Single Viruses, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2004, 101, 14017.
- 11 Wolfbeis, O. S.; Sun, L. N.; Peng, H. S.; Stich, M. I. J.; Achatz, D., pH Sensor Based on Upconverting Luminescent Lanthanide Nanorods. *Chem. Commun.* 2009, 33,

5000-5002

- 12 Gao, F.; Chen, X. X.; Ye, Q. Q.; Yao, Z.; Guo, X. Y.; Wang, L., Core-shell Fluorescent Silica Nanoparticles for Sensing Near-Neutral pH values. *Microchim. Acta.* 2011, 172 (3-4), 327-333.

第五章 银纳米线在染料敏化太阳能电池中的作用

5.1 前言

染料敏化太阳能电池为低成本利用太阳能提供了一种可能[1,2],因而引起了人们的广泛重视。传统的半导体 $p-n$ 结或异质结太阳能电池,光能的吸收(即电子空穴对的产生)是在结区,电子和空穴在结区内建电场的作用下发生分离。在染料敏化太阳能电池中,光能被染料分子吸收,产生的激发态染料把电子传给大带隙的半导体材料,然后从电解质中获取电子重新还原为基态。载流子的产生和传输不在同一种介质中,且电子和空穴的分离不是靠内建电场的作用,而是发生在两种材料间的光生载流子的跃迁过程,电子在半导体内的传输也是靠扩散作用,即从高浓度向低浓度扩散[3-6]。虽然与半导体太阳能电池有很大的区别,但是,染料敏化太阳能电池也面对着与传统半导体太阳能电池相同的问题,即光能的利用率和载流子的传输之间的矛盾。二氧化钛纳米颗粒膜的电子传输速率和扩散长度都比较小[7],这导致电子扩散到导电电极之前有较高的复合几率[8,9],使得吸收的光能不能转化为电能传输到外电路。为了解决这一问题,人们做了很多研究工作,比如引入一维纳米线[10-14]或纳米管[15-17],或用它们代替传统的纳米晶颗粒。然而,一维纳米材料的比表面积通常比纳米颗粒的比表面积小,为了吸附足够多的染料,一维纳米线或纳米管阵列的长度必须较长,这又导致电子必须经过更长的路程才能到达导电电极,因而增加了复合的几率。为了增加电子传输速率和扩散长度,并同时保证较大的光阳极表面积来吸收光,一个有效的方法是在纳米颗粒薄膜中加入银纳米线。银纳米线不仅可以增加光散射,还具有等离子共振作用,能够增加光阳极对光的吸收率[18,19]。此外,银纳米线的高电导率使载流子可以迅速导出,从而抑制载流子复合[20]。基于这种考虑,本章中,我们合成了银纳米线,将其掺杂到染料敏化太阳能电池的光阳极中,并讨论了银纳米材料的散射、等离子共振和导电性对二氧化钛染料敏化太阳能电池效率的影响。我们发现导电性的增加和光的散射增强对电池效率提高起到主要作用,而等离子共振的作用是次要的。

5.2 实验部分

5.2.1 仪器和试剂

仪器：电化学分析仪(Potentiostat/Galvanostat Model 283 和上海辰华 CHI660); 弱光功率计(Optometer S370, USA); 单色仪(Spectrapro 150); 氙灯(畅拓科技, CHF-XM500W, 配 AM1.5 滤光片); 马弗炉(合肥科晶 CMF1100); 超声仪; 25mL 聚四氟内胆高压釜; 玛瑙研钵; 磁力搅拌器; 扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S4300FEG); 透射电子显微镜(TEM, JEOL 2010)。

试剂：聚乙烯吡咯烷酮(PVP K30, Mw~40000), 六水合三氯化铁, 硝酸银, 乙二醇, 无水乙醇, 丙酮, 乙酰丙酮, 曲拉通 x-100, 四氯化钛(分析纯); 二氧化钛(Degussa P25); 3M 胶带; 染料 N719(Solaronix); I^-/I^{3-} 电解质。

5.2.2 实验过程

1. 银纳米线和银纳米颗粒的制备

银纳米线的制备有很多种方法[21-23], 我们采用比较简便易行的方法, 即在乙二醇溶液中还原硝酸银[24]。分别配制(1)0.1 mol/L (170mg)的硝酸银溶液 10mL, (2)0.1 mol/L(110mg)的 PVP K30 和 0.3mmol/L 的三氯化铁溶液 10mL。溶剂都是乙二醇。将溶液(2)滴加到剧烈搅拌状态下的溶液(1)中, 待溶液变成混浊后, 停止搅拌, 把溶液移入高压釜中密封, 放到马弗炉中加热到 160℃, 持续 3 个小时后自然降温, 得到团絮状的银纳米线, 用丙酮溶液反复超声清洗后离心, 再用 25wt%的氨水浸泡两个小时。再次用蒸馏水冲洗干净后, 将得到的银纳米线包裹二氧化钛[25]。包裹的方法为: 4mL 钛酸四丁酯加到 10mL 无水乙醇中, 然后加 1mL 硝酸, 50mL 蒸馏水, 加入银纳米线浸泡两个小时以上。最后用乙醇溶液配成悬浮液。银纳米颗粒的合成只需要将三氯化铁的量减少或去掉即可。

2. 染料敏化太阳能电池光阳极的制备

二氧化钛光阳极用传统的手术刀涂膜法[26]。在玛瑙研钵中加入 5mL 去离子水和 2 滴乙酰丙酮, 称取 3g 二氧化钛 P25, 缓慢加入到上述 5mL 水中, 并不断研磨, 待搅拌均匀后加入 4 滴曲拉通 x-100, 继续搅拌均匀即得到二氧化钛浆料。取等量的二氧化钛浆料三份, 分别加入等重量的银纳米线的乙醇悬浮液、银纳米

颗粒的乙醇悬浮液及乙醇溶液并搅拌均匀。加乙醇溶液的浆料作为对比用。用 FTO 导电玻璃作为电极衬底, 使用前先用专门的清洗剂(TFD 7, Franklab S.A.)清洗, 然后用去离子水冲洗干净。将含有银纳米线、银纳米颗粒和不含银的浆料用手术刀法刮涂在洗净的 FTO 导电玻璃上。待样品干燥后, 在 400°C 下退火 0.5 小时, 降到室温后放入 0.2mol/L 的四氯化钛溶液中浸泡两个小时[27-33], 冲洗干净后再次在 400°C 下退火 0.5 小时。待样品自然降温到 85°C 时, 放入 $3\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 的 N719 染料溶液中避光浸泡 24 小时, 即得到染料敏化太阳能电池的光阳极。

3. 电池的组装和光电转换性能测试

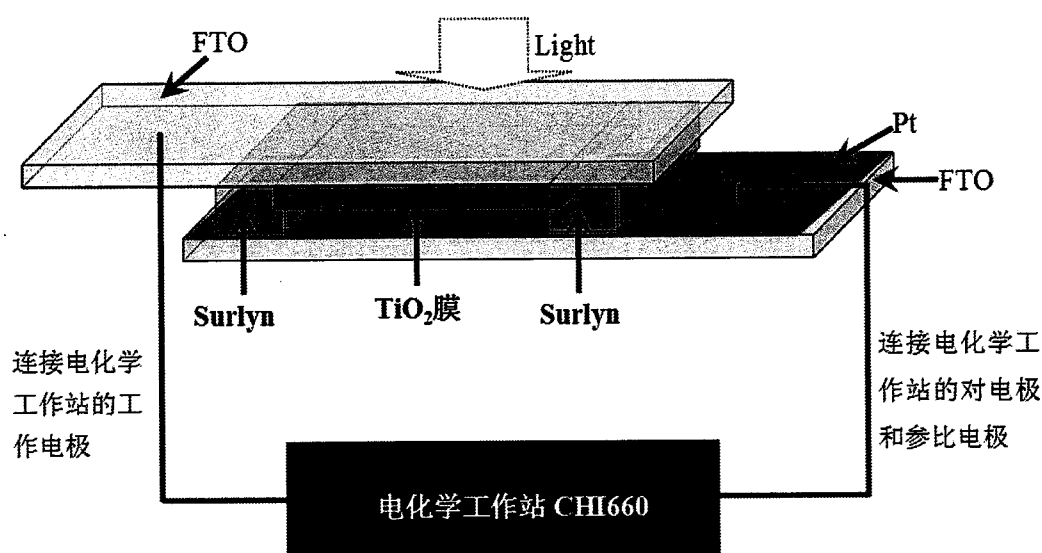


图 5.1 染料敏化太阳能电池的组装测试示意图。

将上面得到的电极用无水乙醇冲掉表面的染料溶液后, 用电风吹干, 作为光阳极, 构建一个染料敏化太阳能电池, 其结构和测试连接方式如图 5.1 所示。光阳极与对电极之间用 Surlyn 热封膜隔开, 对电极是镀铂的 FTO 导电玻璃。电解质溶液用注射器滴在两电极之间。上下两个电极用铜夹子引出并连接在电化学工作站上。电化学工作站的工作电极与电池的对电极连在一起, 电化学工作站的对电极和参比电极则作为另一极与电池的光阳极相连。测试时, 所有电池的光阳极用同一个开孔的挡板遮挡, 使光照面积都为 0.1 cm^2 。光源用标准硅电池校准为 AM1.5。用线性扫描记录电流电压特性曲线, 电压范围从 -0.1 伏到 0.75 伏, 扫描速度为 0.01 伏/秒。每个电池都是装好后马上测试, 各测四到五次, 以保证条件相同。

5.3 结果与讨论

图 5.2 是银纳米线的 SEM 照片,从照片中可以看到,银纳米线的直径主要分布在 100—300nm 之间,直径为 200nm 左右的最多。用氨水处理银纳米线,目的是除去合成银纳米线时表面可能粘附的氯化银。在实验中发现,经过氨水浸泡处理后,加热退火时银纳米线不易熔成颗粒。5.3a 和 b 是二氧化钛膜中加入银纳米线后的断面 SEM 照片,从照片中可以看到银纳米线分布在二氧化钛薄膜中,没有影响二氧化钛颗粒膜的致密程度;并且,银纳米线没有团聚,在膜中分散较好。

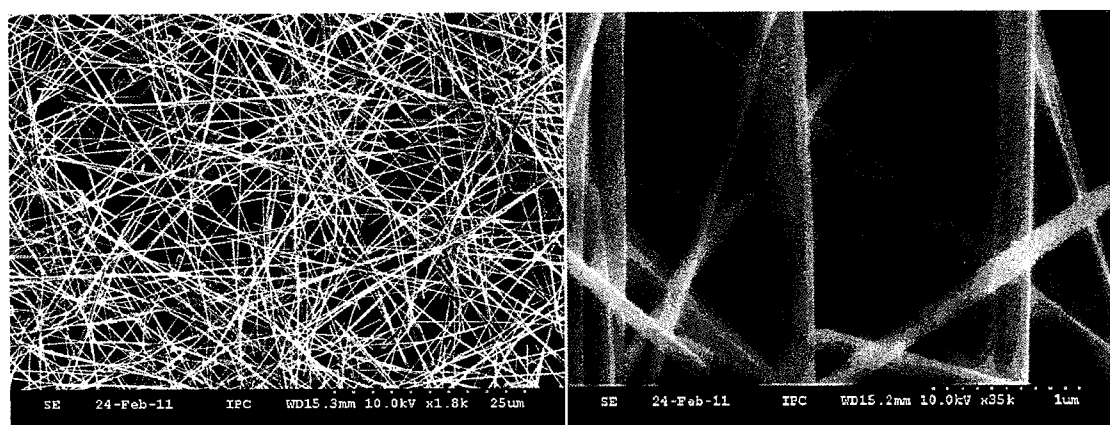


图 5.2 不同放大倍数的银纳米线的 SEM 照片。

由于银与电解质中的碘能够反应,因而,需要将银纳米线与电解质溶液完全隔绝开来。两次退火之间用四氯化钛处理光阳极,可以在银纳米线表面形成二氧化钛薄膜。但是,形成的二氧化钛薄膜不够致密,所以有必要事先将银纳米线包裹,以避免与电解质接触。在银纳米线表面包裹一层致密二氧化钛是最好的方法之一,作为包裹的二氧化钛,不会在银纳米线与 P25 膜之前形成能带势垒,有助于电子的传输。图 5.3c 是银纳米线表面包裹二氧化钛后的 TEM 照片,插图是处理前的照片,能够明显看到处理后表面的二氧化钛薄膜。

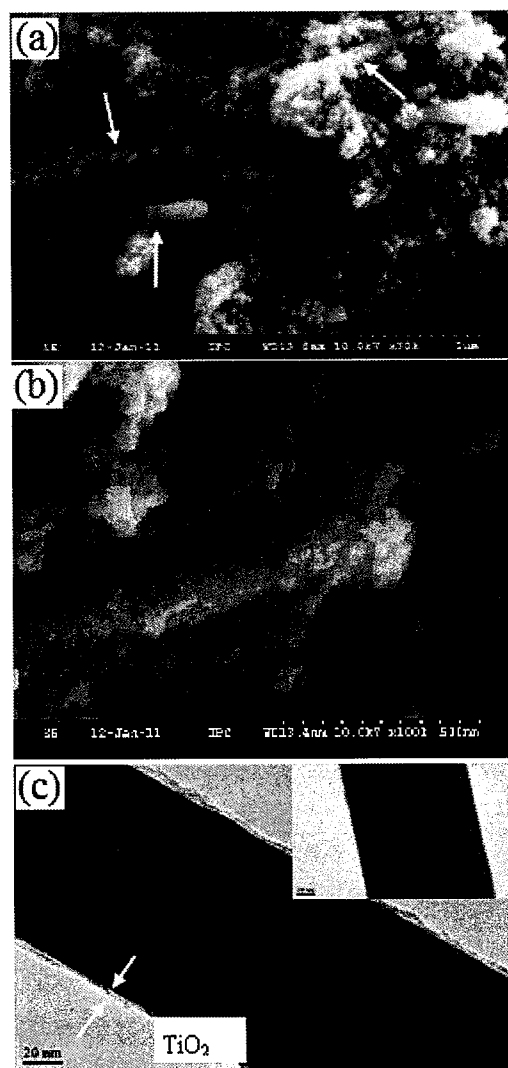


图 5.3 (a)含有银纳米线的二氧化钛颗粒膜的断面 SEM 照片，图中白色箭头示意银纳米线。(b)银纳米线表面的形貌。(c)表面用钛酸四丁酯处理过的银纳米线的透射电子显微镜照片，插图是处理前的照片。

染料敏化太阳能电池的效率与光阳极的厚度相关。一方面，随着光阳极厚度的增加，电解质溶液的循环受到影响，在贴近 FTO 的一面，染料从电解质溶液中获得电子更加困难，因而整个氧化还原过程受到抑制；另一方面，膜较薄时，虽然染料可以迅速地完成循环，但是由于薄的膜吸附染料量较少，不能有效地吸收太阳光，大部分的光透过电池而不能被利用。由此可见，二者相互制约，导致有一个最佳膜厚。膜的厚度可根据刮涂时所用的浆料的浓度调整为 $3\sim 14\mu\text{m}$ 。经过实验测试，膜中的银纳米线的掺杂量约为膜总重量的 1% 时，膜厚是 $10\mu\text{m}$ 时光电转换效率最高。

图 5.4 是加有银纳米线、银纳米颗粒的二氧化钛膜以及纯二氧化钛膜作为光

阳极的电池的电流电压特性曲线。三种电池的膜厚都是约 $10\mu\text{m}$ ，银纳米线和纳米颗粒都占整个膜质量的 1%。从图中可以观察到三种电池的开路电压 V_{oc} 几乎相同，即加了银纳米线和颗粒后，开路电压几乎不受影响。而加银纳米线后电池短路电流密度 J_{sc} 则从纯二氧化钛参照电池的 17 mA/cm^2 提高到 24 mA/cm^2 以上，加银纳米颗粒的也提高到接近 23 mA/cm^2 。经过计算，银纳米线掺杂的染料敏化太阳能电池效率为 7.76%，相比纯二氧化钛电池(5.1%)，效率提高了 51%，填充因子 FF 也从 0.46 提高到 0.482，增加接近 5%。

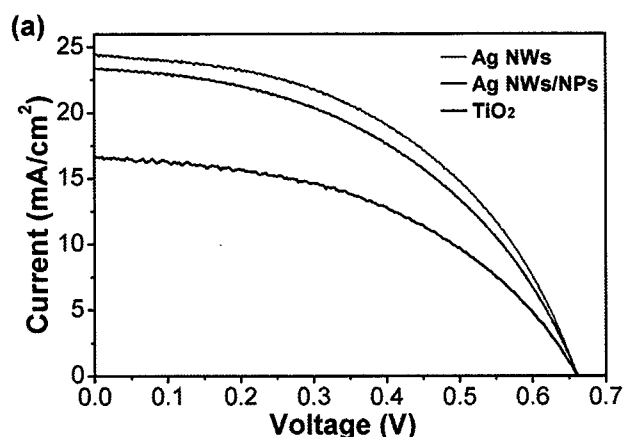


图 5.4 加有银纳米线、银纳米颗粒和纯二氧化钛染料敏化太阳能电池的电流电压特性曲线。

加入银纳米线后电池效率的提高，一个原因可能是因为银纳米线的高电导率能够把电子迅速导出到外电路，降低复合。银的功函数高于二氧化钛，所以，当银与二氧化钛相接触时，电子会从银注入到二氧化钛中，因而，在银纳米线与二氧化钛接触的界面附近，二氧化钛的导带向下弯曲[34]。这种能带弯曲形成的是金属与半导体之间的欧姆接触。此外，退火过程也有助于形成欧姆接触，使得电子更容易在二氧化钛与银纳米线之间传输。

电化学阻抗谱可以用来研究电池的阻抗[35-39]。按照文献的报导，奈奎斯特图谱的高频部分代表电池的串联阻抗[40]。通过电化学阻抗谱，能比较加入银纳米线对电池内阻的影响。图 5.5 显示染料敏化太阳能电池加银纳米线后电化学阻抗谱(EIS)的变化，图中只给出了高频部分。很明显，二氧化钛中混有银纳米线后，光阳极的电阻变小了。光阳极电阻变小有助于电子的收集和导出，使填充因子 FF 和光电转换效率同时得到提高。从电化学阻抗谱也可以看到，电阻虽然变小了，但是变化并不很大，只是从 8 欧降到 6 欧。这是因为银纳米线在二氧化钛

中是自由分布的，没有定向性，因而很多银纳米线并没有影响到电阻。

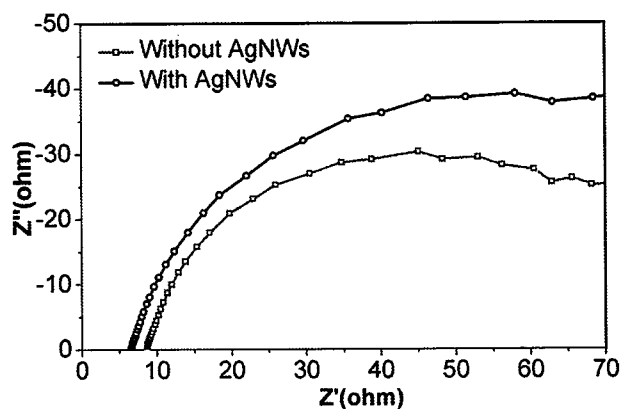
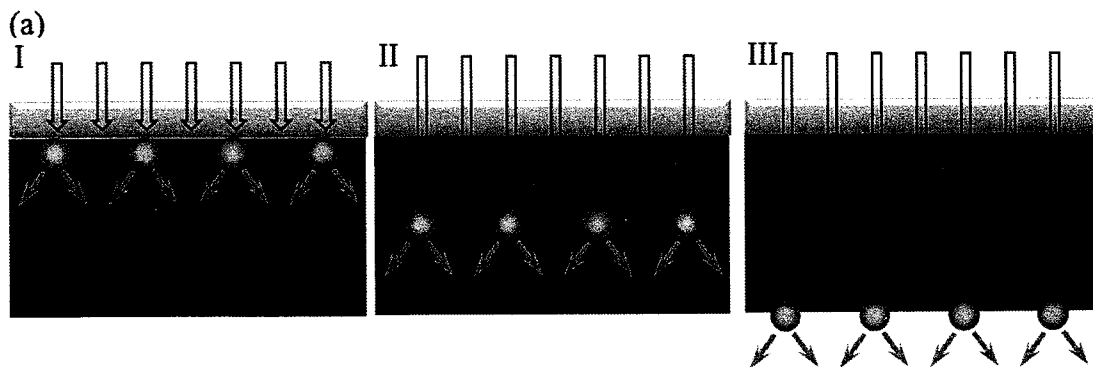


图 5.5 加银纳米线与不加银纳米线的奎斯特图对比。

银纳米线除了能快速传递电子外，还能对光产生散射，使光在光阳极中的有效路径变长，从而使染料有更多的机会吸收入射光。已经有文献证实金属纳米颗粒能起到光散射的作用，从而提高光电转换效率[41,42]。为了证实银纳米线也能起到很好的光散射作用，我们设计了一组实验，即将银纳米线加在二氧化钛光阳极的三个不同位置，如下图 5.6a 所示：I. 银纳米线加在导电玻璃 FTO 和二氧化钛膜之间，光入射的一侧；II. 加在二氧化钛膜的中间；III. 加在二氧化钛膜的表面。三组电池样品制备时都是把浆料浓度调稀一倍，每个电池涂两次膜。银纳米线是采用滴加的方法加到二氧化钛膜的不同位置。在这三组电池样品中，银纳米线与电极平行，因而其导电作用可以忽略。另一方面，由于所加银纳米线是非常薄的一层，其等离子共振增强作用也可以忽略。这样，起主要作用的就只有对光的散射。图 5.6b 是三个电池的电流电压特性曲线。三个电池的光电转换效率大小排序为：I> II> III，III 的效率几乎和纯二氧化钛的电池效率相同，即在 III 的情况下，银纳米线起到的作用基本可以忽略。



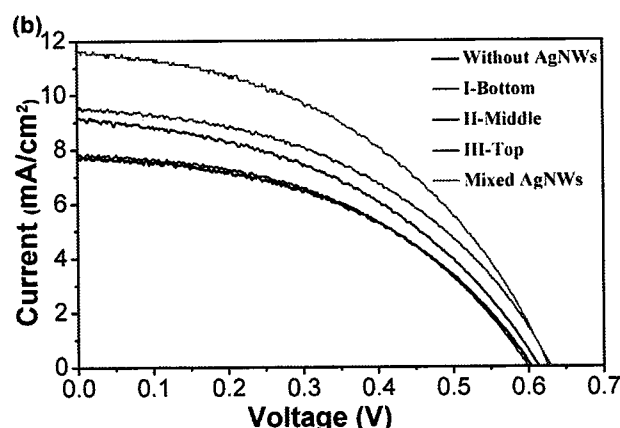


图 5.6 (a)银纳米线加在二氧化钛膜中的不同位置：(I)加在二氧化钛与导电玻璃 FTO 之间；(II)加在二氧化钛膜的中间；(III)加在二氧化钛膜的表面。(b)银纳米线加在二氧化钛膜的不同位置及混合在二氧化钛中的电流电压特性曲线。

在 I 型中，银纳米线最接近电极，光从入射进光阳极即被散射，这样就显著增加了光在光阳极中的有效路径，从而产生更多的光生载流子。除了光的有效吸收量，还要考虑光在什么位置被吸收的问题(这句话是总结还是引出下一个问题？)。由于在这情况下，光一进入光阳极就发生散射，因而，在贴近 FTO 玻璃附近的染料受益最多，光生载流子的增加最多。由于这部分光生载流子离 FTO 最近，可以迅速导出，因而复合损失的几率最小，对光的利用是最有效的。在 5.6b 中看到电流显著地增加。当银纳米线添加的位置距离导电玻璃有一段距离时，光不是入射后马上被散射，而是传播到银纳米线所处的位置后才被散射。这样，光在光阳极中的有效路径有所增加，但是不如第 I 种情况增加得多。相对来说，当银纳米线加的距离 FTO 有一段距离时，即使考虑到一部分光被银纳米线反射回来，光吸收增加最多的位置也不是紧邻 FTO 处，所以，多产生的有效载流子要走更远的距离到达电极。相对 I 型电池来说，II 型电池复合损失更大。第 III 种情况，光虽然被散射了，但是散射的光大部分在光阳极之外，因而作用很弱，几乎看不出来。这种情况也可以认为，银纳米线对光的反射作用也是很弱的。

众所周知，等离子共振效应只在亚波长范围内起作用。由于银纳米线在二氧化钛膜中只占 1%，绝大部分的染料分子并不能受到等离子共振增强光吸收的作用。为了验证这一想法，可以用同等重量的银纳米颗粒来代替纳米线，因为在相同重量的情况下，颗粒的等离子共振作用比纳米线的强得多。图 5.4 中显示了测试结果，在用纳米颗粒后，光电流比用银纳米线时有所降低。这是因为，虽然等

离子共振作用增强了,但是纳米颗粒没有起到增强导电性和降低复合的作用。所以至少可以得到一个结论——银纳米线的等离子共振对电池起到的作用较其高电导高传输性来说要小得多。

Wen 等人在二氧化钛膜表面沉积银纳米颗粒来改善电池的性能,但是他们没有对银颗粒进行保护,银与电解质溶液直接接触,产生了较强的背反应,因而,电子的传输受到了影响,总的效果是光电流降低。在我们的试验中,电解质与银纳米线或纳米颗粒之间事先用一层致密的二氧化钛膜分隔开,因而不会因为银的加入加剧背反应过程。

上面三种情况中,I型对光吸收的增加效果最好。但是,由于银纳米线集中在几百纳米的一个薄层中,为了不让银纳米线挡住入射光,银纳米线的用量是很有限的。这使得本来就比较弱的等离子共振增强作用几乎显示不出来,同时,银纳米线的导电作用也无法发挥作用。为了获得更好的效果,我们把银纳米线分散在整个二氧化钛膜中,其结果已经在前面的图 5.4 中看到了。这种情况下,入射光被有效地散射,同时,由于银纳米线的量较多,在整个二氧化钛膜中等离子共振作用范围较大。所以银纳米线混合在整个二氧化钛膜中,对光的吸收增强作用是最大的。在不搅拌的情况下,二氧化钛浆料中的银纳米线在两分钟内就会沉淀,这使得我们必须搅拌好浆料后马上涂膜。这是实验上的一个不利因素。

图 5.7 是电池的紫外-可见吸收光谱和单色光效率(IPCE)的测试结果。吸收光谱清楚地表明加入银纳米线可以显著提高二氧化钛薄膜的吸光度。电池的 IPCE 也得到了相应地提高,并且,IPCE 与吸收谱的提高是一致的,提高的范围覆盖整个可见光谱区,但是短波区提高更多。金属纳米线的导电作用与光的波长无关,所产生的电池光电流的提高是不受入射光波长的影响。所以,图中吸收光谱的变化和 IPCE 的提高在短波区主要体现的是银纳米线对入射光的散射以及等离子共振作用引起的光吸收增强。

图 5.7c 是银纳米线在乙醇溶液中的吸光度。Quocanh N. 等人报导银纳米线在甲醇溶液中的吸收在 375nm。由于在我们的试验中银纳米线的直径更大且分布更宽,其吸收峰的中心位置转移到 420nm 处,且没有快速下降,而是缓慢下降,一直延伸到超过 900nm 处。这与吸收光谱和 IPCE 在整个可见光区都有增强且短

波区增强更多相一致。另外吸收光谱和 IPCE 在 420nm 处没有出现明显的峰，这也说明等离子共振增强光吸收的作用小于光散射和高电导作用。

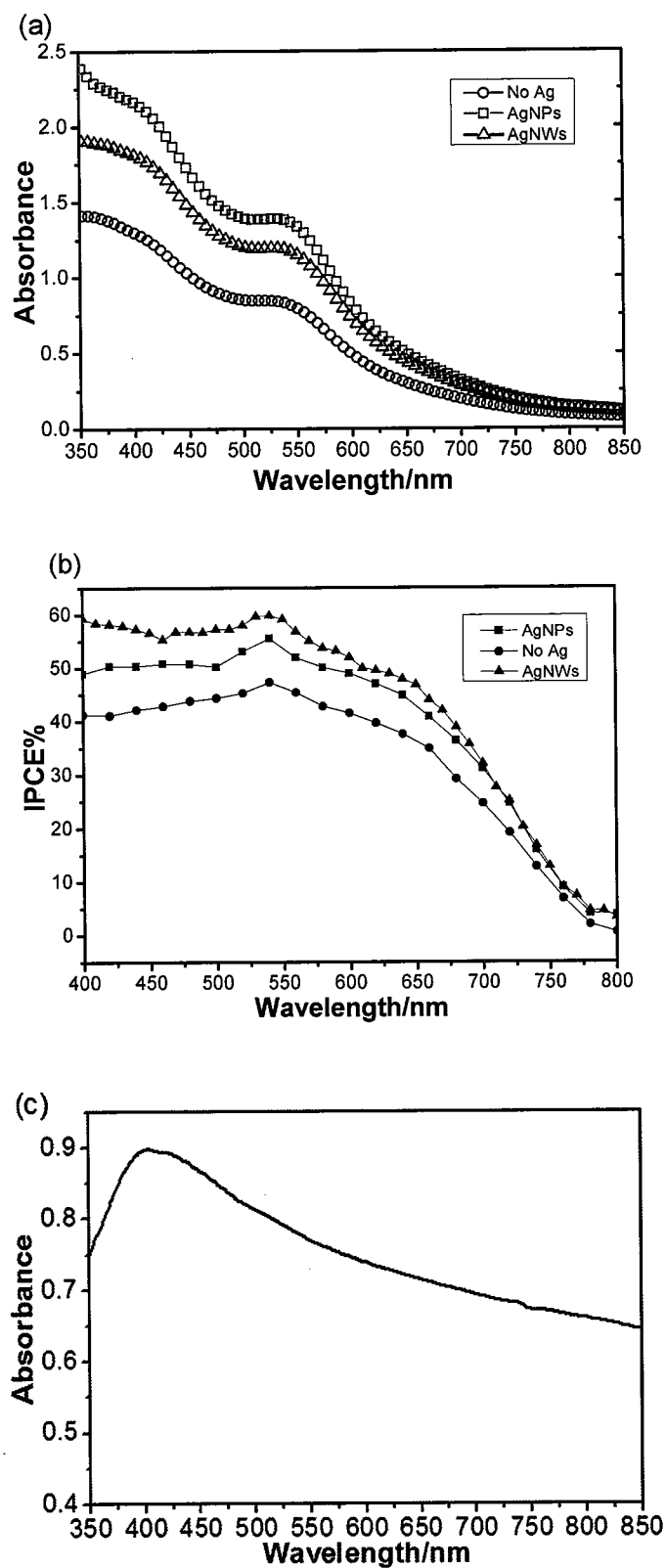


图 5.7 (a)加有银纳米线、纳米颗粒以及纯二氧化钛的 DSSCs 的吸收谱。(b)加有银纳米线、纳米颗粒以及纯二氧化钛的单色光效率 IPCE。(c)银纳米线的乙醇溶液的吸光度。

既然银纳米线的加入可以增强光的吸收，在保证光吸收的前提下二氧化钛膜就可以做得更薄。这可以使丝网印刷制膜更容易，且使用更少的昂贵染料。图 5.8 显示不同厚度的电池的电流电压曲线。5 μm 厚加银纳米线的二氧化钛膜即可达到原来 10 μm 厚的膜的光电转换效率。为了得到最高的效率，可以把膜厚增加到 10 μm 左右。然而，当膜厚达到 16 μm 时光电转化效率反而会大幅下降。这组实验证明，银纳米线的加入允许我们在不影响电池光电转化效率的情况下减小二氧化钛膜的厚度，节省了电池的成本。

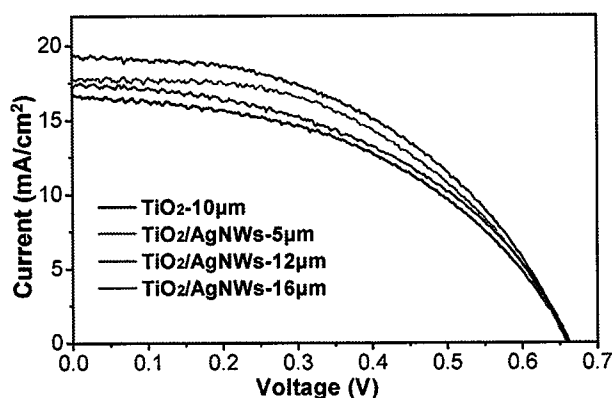


图 5.8 不同厚度的电池的电流电压曲线

5.4 本章小结

本章通过在染料敏化太阳能电池的二氧化钛膜中加入银纳米线，增加了对入射光的吸收，并改善了载流子在光阳极中的传输。同时，通过在不同位置增加银纳米线，我们验证了银纳米线的三个作用：光散射和高传导性是提高光电流的主要原因，等离子共振也有一定的作用，但是相对来说作用效果要小得多。加有银纳米线的 DSSCs，在膜厚为 10 μm 时光电转换效率提高最多。加入银纳米线可以在膜厚较小的情况下得到较高的光电转换效率，有助于降低电池的制备成本。

5.5 参考文献

- 1 Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphrybaker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Gratzel, M., Conversion of Light to Electricity by Cis-X₂bis (2,2'-Bipyridyl-4, 4'-Dicarboxylate) Ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, Cn-, and Scn-) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115 (14), 6382-6390.
- 2 Lindquist, S. E.; Hagfeldt, A.; Lindstrom, H.; Rensmo, H.; Bjorksten, U.; Sodergren, S., Colloidal Films from TiO₂, an Electrode Material for Dye-Sensitized Solar-Cells. *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion* Xii 1993, 2017, 240-251.
- 3 Boschloo, G.; Hagfeldt, A., Activation Energy of Electron Transport in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells. *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109 (24), 12093-12098
- 4 Oekermann, T.; Yoshida, T.; Boeckler, C.; Caro, J.; Minoura, H., Capacitance and Field-Driven Electron Transport in Electrochemically Self-Assembled Nanoporous ZnO/Dye Hybrid Films. *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109 (25), 12560-12566
- 5 Mora-Sero, I.; Anta, J. A.; Dittrich, T.; Garcia-Belmonte, G.; Bisquert, J., Continuous Time Random Walk Simulation of Short-Range Electron Transport in TiO₂ Layers Compared with Transient Surface Photovoltage Measurements. *J. Photoch. Photobio. A.* 2006, 182 (3), 280-287
- 6 Anta, J. A.; Mora-Sero, I.; Dittrich, T.; Bisquert, J., Dynamics of Charge Separation and Trap-Limited Electron Transport in TiO₂ Nanostructures. *J. Phys. Chem. C.* 2007, 111 (37), 13997-14000.
- 7 Kim, Y. J.; Lee, Y. H.; Lee, M. H.; Kim, H. J.; Pan, J. H.; Lim, G. I.; Choi, Y. S.; Kim, K.; Park, N. G.; Lee, C.; Lee, W. I., Formation of Efficient Dye-Sensitized Solar Cells by Introducing an Interfacial Layer of Long-Range Ordered Mesoporous TiO₂ Thin Film. *Langmuir*, 2008. 24(22): 13225-13230
- 8 Zhu, J.; Dai, S. Y.; Zhang, Y. H., Electron Transport and Recombination in Dye Sensitized Solar Cells. *Prog. Chem.* 2010, 22 (5), 822-828.
- 9 Barnes, P. R. F.; O'Regan, B. C., Electron Recombination Kinetics and the Analysis of Collection Efficiency and Diffusion Length Measurements in Dye Sensitized Solar

- Cells. *J. Phys. Chem. C*. 2010, 114 (44), 19134-19140.
- 10 Meng, S.; Ren, J.; Kaxiras, E., Natural Dyes Adsorbed on TiO₂ Nanowire for Photovoltaic Applications: Enhanced Light Absorption and Ultrafast Electron Injection. *Nano Lett.* 2008, 8 (10), 3266-3272;
- 11 Enache-Pommer, E.; Boercker, J. E.; Aydil, E. S., Electron Transport and Recombination in Polycrystalline TiO₂ Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91 (12), 123116
- 12 Tao, R. H.; Wu, J. M.; Xue, H. X.; Song, X. M.; Pan, X.; Fang, X. Q.; Fang, X. D.; Dai, S. Y., A Novel Approach to Titania Nanowire Arrays as Photoanodes of Back-Illuminated Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Power Sources* 2010, 195 (9), 2989-2995.
- 13 Vomiero, A.; Jimenez, G.; Baratto, C.; Comini, E.; Concina, I.; Faglia, G.; Falasconi, M.; Ferroni, M.; Kholmanov, I.; Poli, N.; Ponzoni, A.; Todros, S.; Sberveglieri, G., Integration of Metal Oxide Nanowires in Dye Sensitized Solar Cells. 2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Vols 1-3 2009, 841-842;
- 14 Feng, X. J.; Shankar, K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Latempa, T. J.; Grimes, C. A., Vertically Aligned Single Crystal TiO₂ Nanowire Arrays Grown Directly on Transparent Conducting Oxide Coated Glass: Synthesis Details and Applications. *Nano Lett.* 2008, 8 (11), 3781-3786.
- 15 Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Shankar, K.; Grimes, C. A., A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO₂ Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties, and Solar Energy Applications. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*. 2006, 90 (14), 2011-2075;
- 16 Yu, K. H.; Chen, J. H., Enhancing Solar Cell Efficiencies through 1-D Nanostructures. *Nanoscale Res. Lett.* 2009, 4 (1), 1-10.
- 17 Chen, C. C.; Jehng, W. D.; Li, L. L.; Diao, E. W. G., Enhanced Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Using Anodic Titanium Oxide Nanotube Arrays. *J. Electrochem. Soc.* 2009, 156 (9), C304-C312.
- 18 Tsai, F. J.; Wang, J. Y.; Huang, J. J.; Kiang, Y. W.; Yang, C. C., Absorption Enhancement of An Amorphous Si Solar Cell Through Surface Plasmon-Induced Scattering with Metal Nanoparticles. *Opt. Express* 2010, 18 (13), A207-A220;

- 19 Brown, M. D.; Suteewong, T.; Kumar, R. S. S.; D'Innocenzo, V.; Petrozza, A.; Lee, M. M.; Wiesner, U.; Snaith, H. J., Plasmonic Dye-Sensitized Solar Cells Using Core-Shell Metal-Insulator Nanoparticles. *Nano Lett.* 2011, 11 (2), 438-445.
- 20 Chen, T. Y.; Fan, C. M.; Wu, J. Y.; Lin, T. L., Hybrid Silver Nanowire/Titanium Oxides Nanocomposites as Anode for Dye-Sensitized Solar Cell Application. *J. Chin. Chem. Soc-Taip.* 2009, 56 (6), 1244-1249.
- 21 Zhang, P. X.; Zhang, L. S.; Fang, Y., Magnetron Sputtering of Silver Nanowires Using Anodic Aluminum Oxide Template: A New Active Substrate of Surface Enhanced Raman Scattering and An Investigation of its Enhanced Mechanism. *Anal. Chim. Acta.* 2007, 591 (2), 214-218.
- 22 Zhao, X. J.; He, X.; Chen, Y. X.; Feng, J. Y.; Sun, Z. Y., Synthesis and Characterization of Silver Nanowires with Zigzag Morphology in N,N-dimethylformamide. *J. Solid State Chem.* 2007, 180 (8), 2262-2267.
- 23 Xu, J.; Hu, J.; Peng, C. J.; Liu, H. L.; Hu, Y., A Simple Approach to the Synthesis of Silver Nanowires by Hydrothermal Process in the Presence of Gemini Surfactant. *J. Colloid. Interf. Sci.* 2006, 298 (2), 689-693.
- 24 Qiao, X. L.; Chen, D. P.; Qiu, X. L.; Chen, J. G.; Jiang, R. Z., Large-scale Synthesis of Silver Nanowires via a Solvothermal Method. *J. Mater. Sci. Mater. El* 2011, 22 (1), 6-13.
- 25 Yu, J. G.; Cheng, B.; Le, Y., Preparation and Enhanced Photocatalytic Activity of Ag@TiO₂ Core-Shell Nanocomposite Nanowires. *J. Hazard. Mater.* 2010, 177 (1-3), 971-977.
- 26 Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphrybaker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Gratzel, M., Conversion of Light to Electricity by Cis-X₂bis (2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylate) Ruthenium(Ii) Charge-Transfer Sensitizers (X=Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115 (14), 6382-6390.
- 27 Charoensirithavorn, P.; Ogomi, Y.; Sagawa, T.; Hayase, S.; Yoshikawaa, S., Improvement of Dye-Sensitized Solar Cell Through TiCl₄-Treated TiO₂ Nanotube Arrays. *J. Electrochem. Soc.* 2010, 157 (3), B354-B356.
- 28 Chen, D. P.; Zhang, X. D.; Wei, C. C.; Liu, C. C.; Zhao, Y., Effect of Blocking Layers

- Prepared by the Hydrolysis of TiCl_4 Solution on the Photovoltaic Performance of a Dye-Sensitized Solar Cell. *Acta Phys. Chim. Sin.* 2011, 27 (2), 425-431.
- 29 O'Regan, B. C.; Durrant, J. R.; Sommeling, P. M.; Bakker, N. J., Influence of the TiCl_4 Treatment on Nanocrystalline TiO_2 Films in Dye-sensitized Solar Cells. 2. Charge Density, Band Edge Shifts, and Quantification of Recombination Losses at Short Circuit. *J. Phys. Chem. C.* 2007, 111 (37), 14001-14010
- 30 Kusama, H.; Kurashige, M.; Sayama, K.; Yanagida, M.; Sugihara, H., Improved Performance of Black-dye-sensitized Solar Cells with Nanocrystalline Anatase TiO_2 Photoelectrodes Prepared from TiCl_4 and Ammonium Carbonate. *J. Photoch. Photobio. A.* 2007, 189 (1), 100-104
- 31 Sommeling, P. M.; O'Regan, B. C.; Haswell, R. R.; Smit, H. J. P.; Bakker, N. J.; Smits, J. J. T.; Kroon, J. M.; van Roosmalen, J. A. M., Influence of a TiCl_4 Post-Treatment on Nanocrystalline TiO_2 Films in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B.* 2006, 110 (39), 19191-19197
- 32 Fan, S. Q.; Li, C. J.; Yang, G. J.; Zhang, L. Z., Influence of TiCl_4 Treatment on Performance of Dye-sensitized Solar Cell Assembled with Nano- TiO_2 Coating Deposited by Vacuum Cold Spraying. *Rare Metals* 2006, 25, 163-168
- 33 Park, N. G.; Schlichthorl, G.; van de Lagemaat, J.; Cheong, H. M.; Mascarenhas, A.; Frank, A. J., Dye-sensitized TiO_2 Solar Cells: Structural and Photoelectrochemical Characterization of Nanocrystalline Electrodes Formed from the Hydrolysis of TiCl_4 . *J. Phys. Chem. B.* 1999, 103 (17), 3308-3314.
- 34 Ren, C. L.; Yang, B. F.; Wu, M.; Xu, J. A.; Fu, Z. P.; Lv, Y.; Guo, T.; Zhao, Y. X.; Zhu, C. Q., Synthesis of Ag/ZnO Nanorods Array with Enhanced Photocatalytic Performance. *J. Hazard. Mater.* 2010, 182 (1-3), 123-129.
- 35 Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Palomares, E.; Haque, S. A.; Durrant, J. R., Impedance Spectroscopy Study of Dye-Sensitized Solar Cells with Undoped Spiro-OMeTAD as Hole Conductor. *J. Appl. Phys.* 2006, 100 (3), 034510
- 36 Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Palomares, E.; Otero, L.; Kuang, D. B.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M., Correlation between Photovoltaic Performance and Impedance Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. C.* 2007, 111 (17), 6550-6560.

- 37 Hsu, C. P.; Lee, K. M.; Huang, J. T. W.; Lin, C. Y.; Lee, C. H.; Wang, L. P.; Tsai, S. Y.; Ho, K. C., EIS Analysis on Low Temperature Fabrication of TiO₂ Porous Films for Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta.* 2008, 53 (25), 7514-7522.
- 38 Hoshikawa, T.; Yamada, M.; Kikuchi, R.; Eguchi, K., Impedance Analysis for Dye-Sensitized Solar Cells with a Three-Electrode System. *J. Electroanal. Chem.* 2005, 577 (2), 339-348.
- 39 He, C.; Zhao, L.; Zheng, Z.; Lu, F., Determination of Electron Diffusion Coefficient and Lifetime in Dye-Sensitized Solar Cells by Electrochemical Impedance Spectroscopy at High Fermi Level Conditions. *J. Phys. Chem. C.* 2008, 112 (48), 18730-18733.
- 40 Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A., Influence of Electrolyte in Transport and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells Studied by Impedance Spectroscopy. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 2005, 87 (1-4), 117-131.
- 41 Brown, M. D.; Suteewong, T.; Kumar, R. S. S.; D'Innocenzo, V.; Petrozza, A.; Lee, M. M.; Wiesner, U.; Snaith, H. J., Plasmonic Dye-Sensitized Solar Cells Using Core-Shell Metal-Insulator Nanoparticles. *Nano Lett.* 2011, 11 (2), 438-445.
- 42 Ihara, M.; Kanno, M.; Inoue, S., Photoabsorption-Enhanced Dye-Sensitized Solar Cell by Using Localized Surface Plasmon of Silver Nanoparticles Modified with Polymer. *Physica E* 2010, 42 (10), 2867-2871.

第六章 结论及展望

6.1 结论

本论文研究了金属辅助化学刻蚀法制备硅纳米线阵列的过程中,温度和刻蚀液中双氧水浓度对(111)晶向硅片刻蚀方向的影响,实现了弯折硅纳米线的可控制备,并对刻蚀方向的影响因素进行了分析。同时用化学刻蚀的方法首次实现了锗的大长径比的一维纳米阵列的制备,提出了相应的反应机理,并将锗纳米结构应用于荧光化学传感器制备,实现对 pH 值的检测。主要结论如下:

1. 研究了(111)晶向单晶硅片以银纳米颗粒作为催化剂、以氢氟酸和双氧水混合溶液为刻蚀液的刻蚀过程中,硅纳米线阵列的刻蚀方向的调控。研究发现,硅纳米线的刻蚀方向取决于刻蚀液的氧化性强弱。在氧化性弱的刻蚀液中,刻蚀方向垂直于硅片衬底;在氧化性强的刻蚀液中,刻蚀方向沿 $\langle 100 \rangle$ 方向。通过在刻蚀过程中调整刻蚀液氧化性的强弱可以得到弯折硅纳米线。调整氧化性强弱,可以通过调整双氧水的浓度,也可以通过调整刻蚀温度改变双氧水的活性来实现。

2. 研究了单晶锗在含有氧化剂和氢氟酸刻蚀液中的刻蚀规律。在以双氧水为氧化剂的条件下,通过调整刻蚀液的浓度,得到了大长径比的 Ge/GeO_x 核壳锥状阵列结构。我们认为空穴在刻蚀的过程中起到决定性的作用。在空穴的作用下,一部分锗刻蚀速度快,另一部分被一氧化锗等锗的氧化物覆盖,因而刻蚀速度慢,最终形成了锥状结构。

3. 上述得到的 Ge/GeO_x 核壳结构在还原性气氛下退火可以得到单质锗一维纳米结构阵列,并保持原有的锥状。通过表面氧等离子处理,使锗表面羟基化后,共价修饰氨基荧光素,得到荧光 pH 传感器。传感器稳定性良好,并有较好的选择性和灵敏度。在 pH=4 到 9 的范围内,荧光强度与 pH 值呈很好的线性关系。该传感器可以用于微量液体的 pH 测量。

银纳米线的高电导性能迅速传输载流子,从而大大降低载流子的复合几率,对电池效率的提高起到很大作用。另外银纳米线对光的散射能大大增加入射光的有效路径,使光的吸收率得到很大提高,因而对电池的贡献也很大。银表面的等

离子共振也能起到一定的作用,但是由于等离子共振的作用距离只限于银纳米线表面光波长的距离内,影响范围较小,对电池效率的提高作用也较小。调整银纳米线在二氧化钛中的分布,染料敏化太阳能电池的光电转换效率得到很大提高。

6.2 展望

湿法刻蚀是一种简单方便的制备纳米结构的方法,本文对硅和锗湿法刻蚀的研究,有助于理解刻蚀反应的机理,为制备硅和锗的纳米结构提供了一种有效的方法,也为其它半导体材料的化学刻蚀提供一定的实验基础。

纳米阵列结构表面积大,通过表面修饰选择性好、灵敏度高的荧光传感分子,能够提高荧光传感器的灵敏度。由于阵列结构有固定细胞的潜力,通过进一步的研究和改进,该类传感器有可能实现实时测试细胞内的 pH 值。

研究银纳米线在染料敏化太阳能电池中的应用,有助于为提高电池的效率找到新的方法。为制备经济的光伏器件提供实验基础。