

文章编号: 1001 - 9014(2008)03 - 0176 - 04

室温下 - 族纳米晶粒在 Si 衬底上的化学自组装

赵伟明¹, 甘新慧¹, 戴明¹, 徐岭¹, 孙萍¹, 李卫¹,
马懿¹, 马忠元¹, 吴良才², 徐骏¹, 陈坤基¹

(1. 南京大学固体微结构物理国家重点实验室 南京大学物理系, 江苏 南京 210093;

2. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050)

摘要:应用胶体化学的方法,在溶液中合成了 - 族化合物—CdSe, CdTe 纳米晶粒. 紫外-可见光吸收谱 (ABS) 和光致荧光谱 (PL) 显示 - 族纳米晶粒具有良好的单分散性. 在室温下利用双功能分子在 Si 衬底表面组装了 - 族纳米晶粒, 原子力显微镜图像和接触角实验证实, - 族纳米晶粒已经自组装到了 Si 衬底表面, 并且表面比较平整, 纳米晶粒分布均匀.

关键词:半导体纳米晶体; 自组装; 双功能分子; 刻蚀

中图分类号: O471.4 **文献标识码:** A

SELF-ASSEMBLY OF - COMPOUND NANOCRYSTALS ON Si WAFER AT ROOM TEMPERATURE

ZHAO Wei-Ming¹, GAN Xin-Hui¹, DA IMing¹, XU Ling¹, SUN Ping¹, LI Wei¹,
MA Yi¹, MA Zhong-Yuan¹, WU Liang-Cai², XU Jun¹, CHEN Kun-Ji¹

(1. State Key Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Physics,

Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2. Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, CAS, Shanghai 200050, China)

Abstract: The - compound nanocrystals CdSe and CdTe were synthesized in a solution by using a colloid chemistry method. The results of the ultraviolet-visible absorption and the photoluminescence spectra indicate that the nanocrystals have a good monodispersity. These nanocrystals were assembled on Si substrate by bifunctional linker molecule at room temperature. The results of atomic force microscopy analysis and contact-angle measurements confirm that the nanocrystals of uniform sizes are bound to Si substrate. The surface is smooth and the nanocrystals have uniform distributions.

Key words: semiconductor nanocrystals; self-assembly; bifunctional linker molecule; etch

引言

近年来,胶体化学技术制备的纳米晶粒在固体表面的自组装引起了人们广泛的关注. 自组装纳米晶粒阵列在催化剂、传感器、非线性光学器件、磁性材料和纳米电子元件等方面有着广泛的应用前景^[1,2]. 在化学上实现自组装的方法多种多样,有缓慢自然蒸发的方法、利用双功能分子的方法、Langmuir-Blodgett(LB)膜技术等. 其中,利用双功能分子形成的自组装单分子膜(SAMs),具有高度的有序性,双功能分子能和纳米晶粒形成共价键或离子键,

从而将纳米晶粒牢固地自组装在固体表面,这提供了一条从溶液中将胶体纳米晶粒组装到固体表面的途径,从而为人工晶体的合成准备了条件.

另一方面在当代规模巨大的半导体产业中,硅已成为大规模和超大规模集成电路的基石,在硅上组装纳米晶粒可以与 VLSI 平面工艺相兼容,因此具有尤为重要的意义. 但以前化学组装^[3]的工作大部分不是在室温下进行的,与 Si 平面工艺不能很好兼容.

在本文中,我们采用胶体化学法合成了 - 族化合物—CdSe, CdTe 纳米晶粒,通过紫外-可见光吸

收稿日期: 2007 - 12 - 24, 修回日期: 2008 - 04 - 18

Received date: 2007 - 12 - 24, revised date: 2008 - 04 - 18

基金项目: 国家自然科学基金 (10574069, 90301009, 60425414) 和国家 (973) 重点基础研究发展规划 (2007CB935400)

作者简介: 赵伟明 (1982-), 男, 江苏南京人, 南京大学物理系微电子与固体电子学硕士研究生, 主要从事 - 族化合物光学性质的研究.

收谱 (ABS)和光致荧光谱 (PL)研究了纳米晶粒的光学性质;室温下利用双功能分子将 β -族纳米晶粒自组装到 Si衬底表面:利用双功能分子 3-巯基丙基三甲氧基硅烷 (MPS)在经过氧化 (表面羟基化)的 Si衬底表面组装了 CdSe纳米晶粒;利用双功能分子 poly (diallyldimethylammonium chloride) (PD-DA)在 Si衬底表面组装了 CdTe纳米晶粒.用原子力显微镜 (AFM)和扫描电子显微镜 (SEM)研究了组装前后衬底表面的形貌.

1 CdSe纳米晶粒以及 CdSe自组装层状结构的制备

CdSe纳米晶粒是在室温下,用反相胶束溶液法制备的,制备过程见文献报道^[4].为了得到更好的单分散性,我们对 CdSe纳米晶粒进行了离心处理 (10000转/分,60分钟).制备好的 CdSe纳米晶粒反相胶束溶液封口保存以备后用.

我们利用自组装 MPS单层分子膜制备 CdSe层状结构,其过程如下:p型 Si(111)衬底清洗后在 Piranha溶液 (98% H_2SO_4 , 30% H_2O_2 = 4:1)中 80 氧化 10分钟 (表面羟基化)^[5],室温下浸入 10^{-5} M的 MPS的甲苯稀溶液中 6小时,MPS的甲氧基硅烷端可以与氧化后的 Si衬底中的羟基形成共价键,从而在 SiO_2/Si 表面形成单层自组装的 MPS分子膜.MPS分子膜形成后,再将经 MPS修饰的衬底放入 CdSe反相胶束溶液中浸泡 12小时,MPS的巯基可以与 CdSe纳米晶粒表面的 Cd^{2+} 共价键结合,使 CdSe组装在衬底表面.最后将样品从 CdSe溶液中取出分别用正庚烷和丙酮漂洗,以去除表面吸附的有机溶剂和 CdSe纳米晶粒,用 N_2 吹干并保存在干燥器中.

2 CdTe纳米晶粒以及 CdTe自组装层状结构的制备

CdTe纳米晶粒的制备过程见文献报道^[6,7],反应时在溶液中加入 thioglycolic acid (TGA)作为稳定剂,这样制备的 CdTe纳米晶粒胶体溶液在室温条件下可以在空气中保存几个月甚至几年^[8].我们制备了两种 CdTe纳米晶粒,直径分别为 1.8nm和 3.1nm.

类似地,我们也可以利用自组装 PD-DA单分子膜来制备 CdTe层状结构,我们在制作 CdTe层状结构的过程中利用了异种电荷之间的静电相互吸引作用 (图 1)^[9].

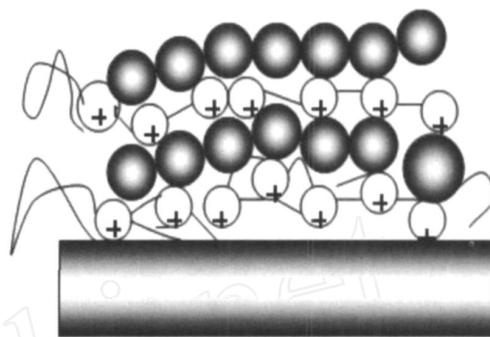


图 1 CdTe量子点/PDDA层状结构样品的制备示意图,空心球为带正电的 PDDA,黑球为带负电的 CdTe胶体颗粒

Fig 1 The structure of CdTe quantum dots and PDDA, and the hollow ball is the PDDA with positive charge, and the black ball is the CdTe colloidal particles with negative charge

将衬底材料硅片,先用标准的硅片清洗工艺将其洗净,然后放到盛有 0.5% PDDA溶液的烧杯中,静置 20min,使 PDDA分子能够均匀地吸附在衬底的表面,然后用去离子水洗去表面的 PDDA溶液,之后把附着有一层 PDDA分子的衬底浸泡在 CdTe溶液里面 25min.由于 PDDA颗粒带有正电荷,会吸引带有负电荷的 CdTe胶体颗粒,这样在衬底的表面便吸附了一层 PDDA和一层 CdTe胶体颗粒,从 CdTe溶液中取出样品后,同样用去离子水洗去表面的溶液.这样的一个过程重复若干遍就得到了若干层有序的 CdTe QDs/PDDA层状结构.

3 结果与讨论

我们用紫外-可见分光光度计和荧光仪分别测量了两种大小的 CdTe纳米晶粒 (分别为 1.8nm和 3.1nm)的光吸收谱和 PL谱 (激发波长 = 350 nm).图 2分别为两种尺寸的 CdTe纳米晶粒在反相胶束水溶液中的紫外-可见光吸收谱和 PL谱.由图可以看出:尺寸为 1.8nm和 3.1nm的 CdTe纳米晶粒的 PL谱分别在 510 nm和 580 nm附近出现了一个狭窄的带边发光峰 (半高宽分别为 35nm和 40nm左右),较窄的发光峰充分说明了我们制备的 CdTe样品具有良好的单分散性.光吸收谱显示 1.8nm和 3.1nm的 CdTe纳米晶粒分别在 450 nm和 550nm附近有一明显的 $1s-1s$ 跃迁峰,而 CdTe体材料的吸收峰在 712nm,这显示出制备的 CdTe纳米晶粒具有量子尺寸效应,并且 CdTe纳米晶粒的光学和电学性质依赖于样品的尺寸大小.

在硅表面组装量子点之后,我们用 Nanoscope III(Digital Instrument, USA)型原子力显微镜 (tap-

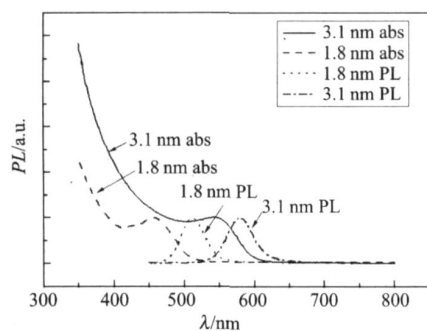


图 2 CdTe纳米晶粒的紫外-可见光吸收谱和 PL 谱
Fig 2 The ultraviolet-visible absorption and the photoluminescence spectra of CdTe nanocrystals

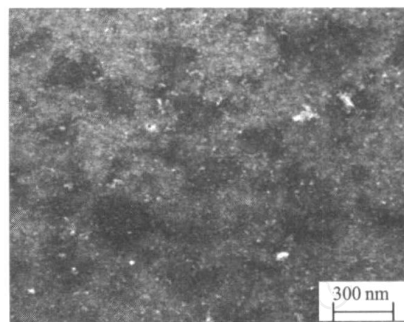


图 4 在 Si衬底上生长一层 CdTe/PDDA 结构的表面 SEM 图像
Fig 4 SEM image of the structure of CdTe/PDDA on Si substrate

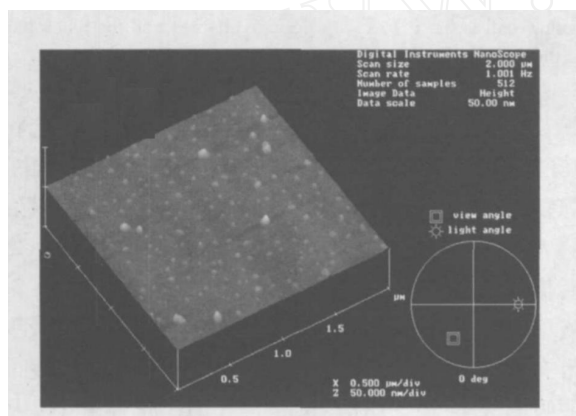


图 3 Si衬底上组装了 CdSe纳米晶粒 (CdSe/MPS/Si) 之后的表面 AFM 图像
Fig 3 AFM image of CdSe nanocrystals on Si substrate

ping AFM)观察了组装前后的 Si衬底表面形貌。组装前 Si衬底表面的 AFM 图像显示(未示出),表面比较平整,高度起伏小于 3nm。图 3 是经 MPS 修饰后的 Si衬底上组装 CdSe 纳米晶粒之后的表面 AFM 图像。从图中可以看到,在 MPS 单层分子膜上组装 CdSe 纳米晶粒以后,10~20 nm 左右的颗粒被锚定在衬底表面并且颗粒大致呈球形,在某些区域还出现了较大的颗粒,我们认为这可能是 CdSe 纳米晶粒本身发生了聚合,导致在这些区域形成了多层的 CdSe 膜。此外,由于 AOT 分子包裹在 CdSe 的表面,以及 AFM 测量在平面方向的放大作用,因此在 AFM 中测量出的颗粒尺寸比我们由吸收谱估算的实际尺寸(2~3nm)要大。

在经过氧化的 Si衬底表面,是富羟基(-OH)的,其密度约为 4.5 羟基/nm²。在浸入 MPS 的甲苯溶液后,MPS 中的甲氧基硅烷可以与羟基发生共价键合,从而在衬底表面形成 MPS 单层分子膜。而 MPS 分子的另一端是巯基(-SH),巯基和 Cd²⁺ 具有很强的亲合能力。当把 MPS 修饰的 SiO₂/Si 衬底

浸入表面富 Cd²⁺ 的 CdSe 纳米晶粒反向胶束溶液时,晶粒表面的 Cd²⁺ 可以与巯基发生取代反应,形成 Cd-S 共价键,就可以把 CdSe 纳米晶粒牢固地锚定在 SiO₂/Si 衬底表面。

为了证明 CdSe 纳米晶粒在 SiO₂/Si 衬底上的自组装,我们还分别测量了组装前后样品的表面接触角。经过氧化后 Si 衬底表面、MPS 单层分子膜表面和 MPS 吸附 CdSe 纳米晶粒后的表面接触角有着明显的区别,3 者分别约为 12°,19°和 30°。接触角的增大进一步表明 CdSe 纳米晶粒已经通过双功能分子膜(MPS)的作用自组装到了 SiO₂/Si 衬底表面。

除了以上 CdSe 纳米晶体的层状结构之外,我们还对在硅衬底上长了一层 CdTe 的样品进行了扫描电子显微镜(SEM)观测(图 4)。从图中可以看出样品表面显示出均匀起伏的区域,对应层状组装的区域,另外的一些区域有较大的颗粒(大于 20nm)出现,可能是表面的颗粒聚集,形成分布的不均匀造成的。在制作 CdTe 有序层状结构时,应尽量使得各层保持均匀的单层状态,但是实际情况是样品表面的颗粒在某些情况下会随机地聚集成团,所以得到的样品不可能是完全起伏均匀。这可以从以下几方面加以改进:自组装膜的制备要求环境清洁无尘,因此应在干净、密闭性较好的实验室内进行;同时,溶液和基片都应保存于较为密闭的容器中,以免灰尘污染。在制备自组装膜时所选的溶剂要求具有很高的纯度,同时溶质在溶剂中要有较好的溶解度,以利于反应物与基片活性部分快速、有效地反应。自组装膜的制备要求基片必须清洗得十分干净,而且应该根据制备膜的需要进行表面的亲水或疏水处理。

在以上 CdSe, CdTe 纳米晶体在 Si 衬底上自组装的研究基础上,我们又利用组装在 Si 衬底上的单层 CdSe 纳米晶体作为掩模,通过反应离子刻蚀,去

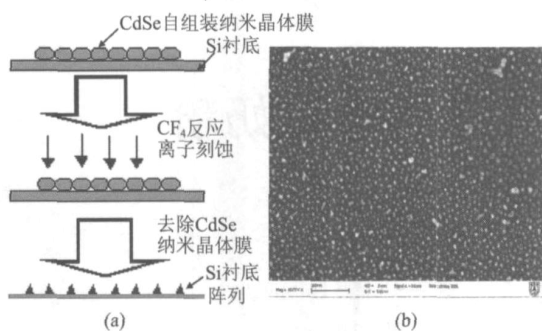


图 5 a)制备纳米阵列的原理步骤示意图 b)以组装的单层 CdSe纳米晶膜作为模版,经反应离子刻蚀,去除 CdSe模版后得到的 Si纳米阵列的 SEM照片

Fig 5 a) The fabrication procedure of the nano-array b) the silicon substrate with CdSe nanocrystals as mask is etched by reactive ion etching (RIE), then the SEM image of the Si nano-array is obtained after removing the CdSe nanocrystals

除 CdSe模版,得到纳米 Si阵列.图 5(a)为制备纳米阵列的原理步骤示意图,图 5(b)为经过反应离子刻蚀去除掩模后得到的纳米 Si阵列的 SEM图,从图中我们可以看出,Si纳米阵列分布比较均匀,其尺寸大约为 10nm,这与模版 CdSe纳米晶体的尺寸是相对应的.我们可以通过改变 CdSe纳米晶体模版的尺寸得到不同尺寸的 Si纳米阵列,从而实现纳米阵列的尺寸可控.Si纳米阵列由于其独特的性质在硅基光电与显示器件中具有广泛的应用前景.

4 结论

用胶体化学的方法,在溶液中合成了 - 族半导体 CdSe和 CdTe纳米晶粒,再利用化学方法分别将双功能分子 MPS和 PDDA 组装在 Si表面形成自组装单分子膜(SAMs),最后将 CdSe和 CdTe纳米晶粒自组装在经 MPS和 PDDA修饰后的 Si衬底上.在获得纳米晶粒单层自组装薄膜的基础上,用 AFM和 SEM研究了组装前后样品的表面形貌,证实纳米晶体已经均匀组装在硅衬底上.这一自组装的化学

方法操作简单易行,成本低廉,在制备纳米结构的微电子器件中将会得到广泛的应用.

REFERENCES

- [1] XU Xiang-Yan, YE Zhen-Hua, LI Zhi-Feng, *et al* Numerical modeling of middle wavelength two-color photovoltaic HgCdTe detectors[J], *J. Infrared Millim. Waves* (徐向晏, 叶振华, 李志锋, 陆卫. 中波双色光伏型 HgCdTe 红外探测器模拟研究. *红外与毫米波学报*), 2007, 26(3): 164—169.
- [2] QUAN Zhi-Jue, LI Zhi-Feng, HU Wei-Da, *et al* Parameters extraction from the dark current characteristics of long wavelength HgCdTe photodiode [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (全知觉, 李志锋, 胡伟达, 等. 光伏型碲镉汞长波探测器暗电流特性的参数提取研究. *红外与毫米波学报*), 2007, 26(2): 92—96.
- [3] Bowen Katari J E, Colvin V L, Alivisatos A P. X-ray photoelectron spectroscopy of CdSe nanocrystals with applications to studies of the nanocrystal surface [J], *J Phys Chem*, 1994, 98: 4109—4117.
- [4] Yi Ma, Minghai Li, Hatim Mohamed El-Khair, *et al* Room temperature self-assembly of CdSe nanocrystals on SiO₂-coated Si wafer [J]. *Physica E*, 2002, 15: 48—52.
- [5] Jian Wang, Tao Zhu, Jiaqing Song, *et al* Gold nanoparticle film bound to silicon surface with self-assembled monolayers [J]. *Thin Solid Films*, 1998, 327: 591—594.
- [6] Rogach Andrey L, Andreas Komowski, Mingyuan Gao, *et al* Synthesis and characterization of a size series of extremely small Thiol-Stabilized CdSe nanocrystals [J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 3065—3069.
- [7] Ling Xu, Jun Xu, Zhongyuan Ma, *et al* Direct observation of resonant energy transfer between quantum dots of two different sizes in a single water droplet [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89: 033121-1—033121-3.
- [8] Nikolai Gaponik, Dmitri V Talapin, Andrey L Rogach, *et al* Thiol-capping of CdTe nanocrystals: An alternative to organometallic synthetic routes [J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 7177—7185.
- [9] Thierry Cassagneau, Janos H Fendler, Thomas E Malbuc Optical and electrical characterizations of ultrathin films self-assembled from 11-Aminoundecanoic acid capped TiO₂ nanoparticles and polyallylamine hydrochloride [J]. *Langmuir*, 2000, 16: 241—246.