

AFM 电化学阳极氧化制备二氧化钛纳米线

焦 正 吴明红 施利毅 李 珍* 王艳丽

(上海大学射线应用研究所, 上海 201800)

关键词: 纳米线 阳极氧化 AFM TiO_2
分类号: O614.41

当材料的微观尺度进入纳米量级后, 由于量子效应, 材料常常会显现出特殊的性能。因此近年来制备量子点、量子线, 以及具有量子效应的量子器件受到深入的研究。一些新的纳米尺度加工技术如原子力显微镜(AFM)微细加工技术受到研究者的重视。

AFM 微细加工技术的原理, 是在探针和样品之间加上阳极电压, 在水分子存在的条件下, 对样品表面纳米尺度的局部区域进行氧化, 从而加工得到纳米结构和纳米器件。1990 年 Dagata 等第一次成功地在 Si 表面进行了局部氧化^[1]。Sugimura 等提出了有吸附水存在时表面阳极氧化的原理^[2]。Snow 等首次利用 AFM 微细加工技术制备纳米器件, 制备了 Ti 量子线^[3]。Matsumoto 等利用 Ti 量子线制备了室温下工作的单电子晶体管^[4]。从此之后利用 AFM 进行微细加工成为可能。近年来在硅片表面利用 AFM 进行局部氧化的工作越来越多^[5-9]。

本文中采用 AFM 阳极氧化方法, 在 Ti/SiO₂/Si 表面对 Ti 进行氧化, 制备了二氧化钛纳米线。从半导体理论出发, 推导了氧化薄膜厚度和外加电压、反应时间等因素的关系, 并与试验结果进行了比较。

1 实验部分

衬底选用 P 型硅片 Si(100), 用热氧化工艺在表面制备厚度为 0.3 μm 的 SiO₂ 层。采用真空蒸发法在 SiO₂/Si 表面制备厚度为 80 nm 的 Ti 薄膜。Ti 源为日本 Nilaco 公司纯度为 99.999% 的 Ti 线, 缠绕于钨丝上。蒸发时真空度为 10^{-7} torr, 淀积速度为 0.1

$\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

上述制备的 Ti/SiO₂/Si 用于 AFM 阳极氧化实验。用于阳极氧化的 AFM 为日本 SEIKO 公司的 SPI3700/SPA300, 使用探针为 Olympus 公司的 Si₃N₄ 探针, 表面镀金, 工作在 contact 模式下。环境相对湿度为 40%。

2 结果与讨论

2.1 阳极氧化模型与理论推导

图 1 为 AFM 阳极氧化过程中薄膜内部电荷移动的示意图。其中 J_i 、 J_e 分别表示离子和电子产生的电流, J 表示全电流。 X_0 表示时间相关的氧化膜厚, X_i 表示起始氧化膜厚。 f 表示阴离子的移动, n_i 表示氧化膜中阴离子浓度。

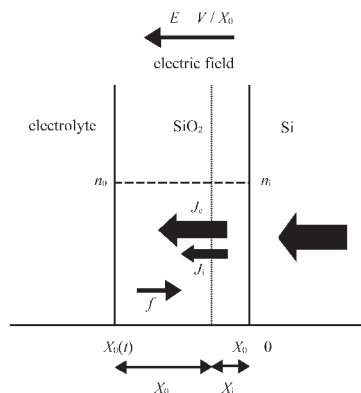


图 1 阳极氧化过程中电荷移动示意图

Fig.1 Movement of electrons during anode oxidation

根据半导体中电荷迁移的理论, 在氧化膜中,

收稿日期: 2004-03-02。收修改稿日期: 2004-06-30。

上海市应用材料研究发展基金(No.0318)和上海市启明星基金(No.03QB14017)资助。

* 通讯联系人。E-mail: zli@mail.shu.edu.cn

第一作者: 焦 正, 男, 32 岁, 副教授; 研究方向: 纳米材料和纳米器件。

$$J_i = -n_i q \mu_i E = -n_i q \mu_i \frac{V}{X_0(t)} \quad (2.1)$$

$$\text{同时 } J_i = -q f \quad (2.2)$$

其中 μ_i 为阴离子移动速率, E 为氧化膜中电场强度, V 为氧化膜上施加的外加电压。离子的电流效率 η 为:

$$\eta = \frac{J_i}{J} \quad (2.3)$$

$$J = J_i + J_e \quad (2.4)$$

到达氧化膜和硅表面的阴离子为:

$$f = N_i \frac{dX_0(t)}{dt} \quad (2.5)$$

(2.5)式代入(2.2)式:

$$J_i = -q N_i \frac{dX_0(t)}{dt} \quad (2.6)$$

其中 N_i 为氧化膜中单位体积内阴离子数目。

氧化膜上施加的外加电压为:

$$V = V_0 - JAR \quad (2.7)$$

式中 R 是硅层的阻抗, 是氧化膜面积。

(2.7)式代入(2.1)式:

$$J_i = -\frac{n_i q \mu_i}{X_0(t)} (V_0 - JAR) \quad (2.8)$$

假设离子电流效率的变化很小,

$$J \approx \frac{J_i}{\eta_{av}} \quad (2.9)$$

其中

$$\eta_{av} = \frac{1}{t_f - t_i} \int_i^f \eta(t) dt$$

(2.9)式代入(2.8)式

$$J_i = -\frac{n_i q \mu_i V_0 \eta_{av}}{X_0 \eta_{av} - n_i q \mu_i AR} \quad (2.10)$$

(2.10)式和(2.5)式合并整理,得:

$$\frac{dX_0}{dt} = \frac{n_i q \mu_i V_0 \eta_{av}}{q N_i \eta_{av} X_0(t) - n_i q \mu_i AR} \quad (2.11)$$

边界条件 $t=0$ 时 $X_0(t)=0$, 对(2.11)式积分:

$$\int_0^t dt = \int_0^{X_0-X_i} \left[\frac{N_i X(t)}{n_i \mu_i V_0} - \frac{q N_i AR}{V_0 \eta_{av}} \right] dx \quad (2.12)$$

X_i 是起始氧化膜厚。在 $X > 0$ 的条件下解式

(2.12):

$X_0 =$

$$\frac{n_i q \mu_i AR}{\eta_{av}} \pm \sqrt{\left(-\frac{n_i q \mu_i AR}{n_i \mu_i V_0} \right)^2 + \left(\frac{4 n_i \mu_i V_0}{N_i} \right) t} \quad (2.13)$$

加上起始氧化膜厚 X_i , 得到:

$$X_0(t) = X_i + \frac{n_i q \mu_i AR}{\eta_{av}} \pm \sqrt{\left(-\frac{n_i q \mu_i AR}{\eta_{av}} \right)^2 + \left(\frac{4 n_i \mu_i V_0}{N_i} \right) t} \quad (2.14)$$

当 $t \gg 0$ 时,

$$\left(\frac{4 n_i \mu_i V_0}{N_i} \right) t \gg \left(\frac{n_i q \mu_i AR}{\eta_{av}} \right)^2$$

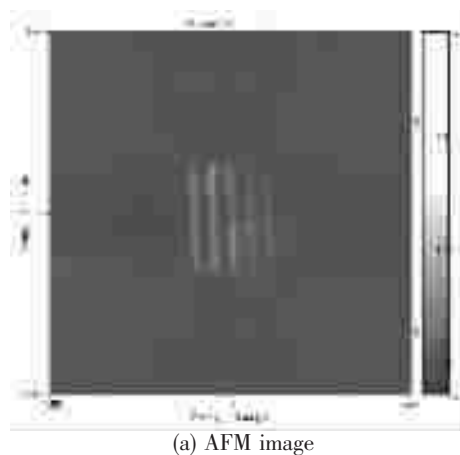
(2.14)式简化为:

$$X_0(t) = X_i + \left(\frac{4 n_i \mu_i V_0}{N_i} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (2.15)$$

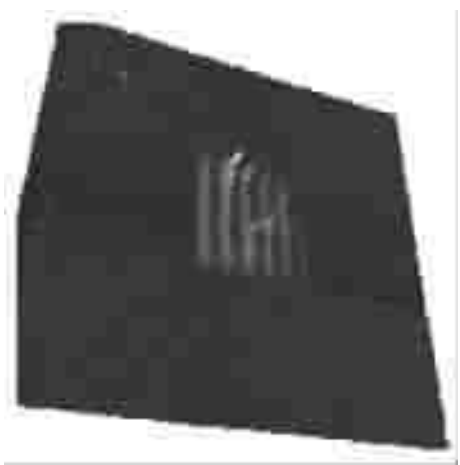
即当氧化时间足够长 (氧化膜有较大的厚度) 时, 膜厚与外加电压、氧化时间的平方根成正比。

2.2 实验结果与讨论

图 2 是用 AFM 阳极氧化法在 Ti/SiO₂/Si 表面制备的氧化铝纳米线形貌。工作条件为外加电压分



(a) AFM image



(b) 3D image

图 2 AFM 阳极氧化法制备的二氧化钛纳米线(从左到右外加电压分别为 20 V、18 V、16 V、14 V、12 V、10 V)

Fig.2 TiO₂ nanowire prepared by AFM oxidation

别为 10 V、12 V、14 V、16 V、18 V、20 V, 扫描速度 $2.3 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。由于二氧化钛的摩尔体积大于金属钛的摩尔体积, 当钛被氧化为二氧化钛时, 可以观察到体积增加。图中可见, 随着外加电压的提高, 同样条件下可以得到较厚较宽的二氧化钛纳米线。

从图 2 试验结果中计算得到二氧化钛纳米线厚度, 从而得到与外加电压平方根的变化关系, 见图 3。图 3 中 6 个点为来自图 2 的实验数据, 实线为软件拟合结果。从图中可以发现试验结果为很好的线性关系, 线性拟合相关系数为 0.994 62。该实验结果与理论推导的结论, 即 2.15 式膜厚与外加电压的平方根成正比, 吻合。

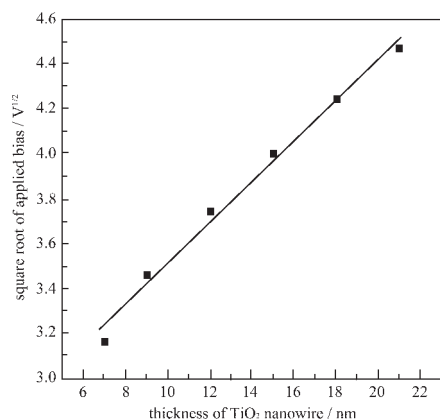


图 3 二氧化钛纳米线厚度与外加电压平方根的变化关系

Fig.3 Relationship between the thickness of TiO₂ nanowire and the square root of applied bias

图 4 是在不同扫描速率下 AFM 阳极氧化法制

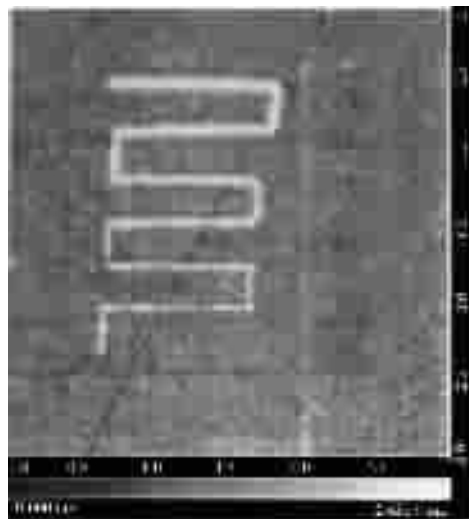


图 4 在不同扫描速率下 AFM 阳极氧化法制备的二氧化钛纳米线

Fig.4 TiO₂ nanowires prepared under different scanning rates

备的二氧化钛纳米线。实验条件为外加电压 10 V, 探针扫描速率自上而下分别为 0.05、0.1、0.5、1、2、5 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。在较快的扫描速率下, 反应时间较短, 制备的纳米线宽度较小。较慢的扫描速率下, 反应时间较长, 制备的纳米线宽度较大。图中随着扫描速率的增加, 从上到下纳米线的宽度逐渐减小。

图 5 是根据图 4 的实验结果得到的二氧化钛扫描速率与纳米线宽度的关系。由于扫描速率与反应时间为反比关系, 图 5 中的结果反映了纳米线宽度与反应时间平方根的正比关系, 与理论推导结果吻合。

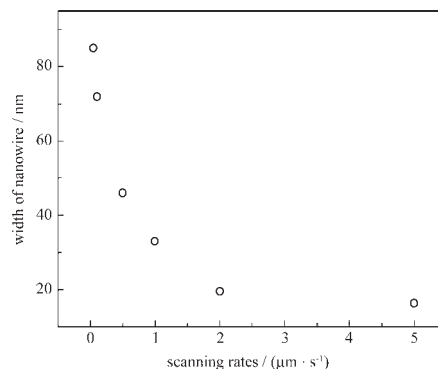


图 5 二氧化钛扫描速率与纳米线宽度的关系

Fig.5 Relationship between the width of nanowire and scanning rates

3 结 论

本文中采用 AFM 阳极氧化方法在 Ti/SiO₂/Si 表面制备了 TiO₂ 纳米线。从半导体理论出发, 推导了氧化薄膜厚度和外加电压、反应时间等因素的关系, 研究了外加电压、反应时间等因素对 TiO₂ 纳米线形成过程的影响。理论计算表明氧化层厚度与外加电压、反应时间的平方根成正比。试验结果与理论计算吻合。

参 考 文 献

- [1] Dagata A., Schneir J., Harary H. H. et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, *56*, 2001.
- [2] Sugimura H., Uchida T., Kitamura N. et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1993**, *32*, L553.
- [3] Snow E. S., Campbell P. M. *Science*, **1995**, *270*, 1639.
- [4] Matsumoto K., Ishii M., Segawa K. et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, *68*, 34.

- [5] Sasa S., Nakashima A., Yodogawa S. et al. *Physics B*, **2002**, **314**,95.
- [6] Nemutudi R., Smith C.G., Ford C. J. B. et al. *J Vac Sci Technol B*, **2002**,**20**,2810.
- [7] Piner Richard D., Zhu Jin, Xu Feng et al. *Science*, **1999**, **283**,661.
- [8] Moon W. C., Yoshinobu T., Iwasaki H. *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **2001**,**22**,805.
- [9] Moon W. C., Yoshinobu T., Iwasaki H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**,**41**,4754.

Preparation of TiO₂ Nanowire by Atomic Force Microscopy Electrochemical Anode Oxidation

JIAO Zheng WU Ming-Hong SHI Li-Yi LI Zhen* WANG Yan-Li
(Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800)

TiO₂ nanowires on Ti/SiO₂/Si were prepared by Atomic Force Microscopy(AFM) anode oxidation. The effects of applied bias and duration on the formation TiO₂ nanowires were discussed. The results show that the thickness of titanium oxide is inversely proportional to the square root of applied bias and duration.

Keywords: nanowire anode oxidation atomic force microscopy TiO₂

《分析试验室》技术期刊

国内统一刊号:CN11-2017/TF

国际 CODEN 码:FENSE4

国外代号:BM848

国际标准刊号:ISSN1000-0720

邮发代号:82-431

广告经营许可证:京西工商广字第 0038 号

《分析试验室》是中文核心期刊,月刊,国内外公开发行。1982 年创刊,目前已成为我国著名的分析化学专业刊物。影响遍及冶金、地质、石油化工、环保、药物、食品、农业、商品检验和海关等社会各行业及各学科领域。《分析试验室》以突出创新性和实用性为办刊宗旨,作者来自全国各行业的生产、科研第一线;在国际上常年被“CA”等国内外多家检索数据库、文摘收录,影响因子连续多年列化学类前列。本刊常设“研究报告”、“研究简报”、“仪器装置与设备”等栏目。“定期评述”栏目系统发布特邀知名专家学者撰写的国内外分析化学各领域的综合评述,连续跟踪学术发展前沿。“国际会议”栏目每期介绍影响广泛的分析化学领域国际学术交流会议。2004 年新设“特邀专家评论”,聚焦当前科研重点、难点、热点。

《分析试验室》每期定价 10 元,全年 12 期,120 元。

全国各地邮局征订,邮发代号 82-431。漏订的读者可直接与编辑部联系。

编辑部地址:北京新街口外大街 2 号

邮编:100088。电话:010-82013328

E-mail:analysislab@263.net