

SiO₂ 纳米球的粒径均一性研究及其在硅光学 共振纳米柱阵列中的应用

彭新村^{1,2}, 王智栋¹, 曾梦丝¹, 刘云¹, 邹继军¹, 朱志甫¹, 邓文娟¹

(东华理工大学 1. 江西省新能源工艺及装备工程技术中心; 2. 教育部核技术应用工程研究中心, 南昌 330013)

摘要: 近年来, 半导体纳米结构材料的光学共振效应作为一种重要的光调控手段被广泛应用于各类光电子器件。本文用改进的两步 Stober 法制备了粒径在 270~330 nm 之间的单分散二氧化硅纳米球, 通过优化工艺参数有效改善了纳米球的粒径均一性。采用恒温加热蒸发引诱自组装方法将纳米球在硅半导体上自组装成单层膜作为掩膜, 采用感应耦合等离子体技术刻蚀制备了硅纳米柱阵列并测试了其光反射谱。光谱结果表明直径在 300~325 nm 之间的硅纳米柱阵列可以激发四极子 Mie 光学共振, 其在可见光波段的最低反射率低于 5%, 具有良好的光调控性能。

关键词: 自组装纳米球; 纳米阵列; 光学共振

中图分类号: TN204 文献标识码: A

Improvement on Size Uniformity of SiO₂ Nanospheres Applied in Si Optical Resonance Nanopillar-arrays

PENG Xin-Cun^{1,2}, WANG Zhi-Dong¹, ZENG Meng-Si¹, LIU Yun¹,
ZOU Ji-Jun¹, ZHU Zhi-Fu¹, DENG Wen-Juan¹

(1. Engineering Research Center of New Energy Technology of Jiangxi Province, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 2. Engineering Research Center of Nuclear Technology Application, Ministry of Education, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: Recently, optical resonances of nanostructured semiconductor were proved highly effective for light management in many optoelectronic devices. In this work, the monodispersed silica nanospheres with particle sizes of 270–330 nm were synthesized by modified two-step Stober method, and the nanosphere size uniformity was improved by optimizing the synthesis conditions. Then, the as-prepared nanospheres were self-assembled into monolayer as etching mask on the silicon substrate by means of constant temperature heating and evaporation. Finally, Si nanopillar-arrays were fabricated by inductively coupled plasma etching. The light reflectance spectra show that the fabricated Si nanopillar-arrays with diameters of 300–325 nm can excite the quadrupole Mie resonance, and the reflectance of lower than 5% was obtained in visible wavelengths, which show excellent light management performances and can further match the requirements of actual optoelectronic devices.

Key words: self-assembly nanosphere; nanopillar-array; optical resonance

纳米结构材料的光学共振效应作为一种重要的光调控手段引起了广泛关注^[1-8]。间接带隙硅(Si)半

导体在可见光波段具有较高的折射率(>4)和较低的消光系数(<0.2), 其纳米结构材料对光具有较强的

收稿日期: 2018-09-18; 收到修改稿日期: 2019-01-10

基金项目: 国家自然科学基金(11875012, 61204071); 江西省新能源工艺及装备工程技术研究中心开放基金(JXNE2018-05) National Natural Science Foundation of China (11875012, 61204071); Opening Foundation of Engineering Research Center of New Energy Technology of Jiangxi Province (JXNE2018-05)

作者简介: 彭新村(1982-), 男, 讲师. E-mail: xcpeng@ecit.cn

通讯作者: 邹继军, 教授. E-mail: jjzou@ecit.cn

米氏散射作用, 能够激发米氏共振(Mie Resonances, MR)^[9]。MR 能激发较强的散射、陷光和非线性光学特性, 能够实现对光场的有效调控^[10-11]。Si 共振纳米阵列与 Si 基光电器件的制备工艺相互兼容, 有利于实现大规模批量生产, 被广泛应用于光电探测器^[12]、太阳能电池^[13-14]、激光器^[15]、超快全光开关^[16]、共振纳米天线^[17]、生物传感^[18]等各类光电子器件。

为实现对光场的精确调控, 制备形状、尺寸、均一性等几何参数精确可控的 Si 共振纳米阵列较为关键。近年来, 半导体纳米材料的制备工艺水平迅速提升, 较典型的如聚焦离子束刻蚀^[19]、电子束光刻^[20]、纳米压印^[21]等方法均可以制备形状、尺寸精确可控的纳米阵列结构, 但它们的工艺过程复杂, 成本高昂。自组装纳米球刻蚀法采用化学方法合成纳米球, 利用毛细管力诱导作用将纳米球在半导体表面自组装成有序排列的大面积单层结构, 以此为掩模可以刻蚀制备相应的纳米阵列, 该方法因工艺简单, 成本低而被广泛关注^[22-23]。研究人员对基于气相法^[24]、沉淀法^[25]、反向微乳法^[26]、溶胶-凝胶法^[27-28]等多种方法合成二氧化硅(SiO₂)、聚苯乙烯(PS)自组装纳米球的制备工艺进行了广泛报道, 但所获得的纳米球的粒径均一性及其作为掩模的耐刻蚀性一直未得到有效解决, 使其在半导体纳米阵列光学共振方面的应用受到限制。Stober 法以溶胶-凝胶法为基础^[28], 利用 TEOS 的水解缩合反应可以制备具有良好单分散性的 SiO₂ 纳米球。两步 Stober 法被证明可以有效改善 SiO₂ 纳米球的粒径均一性^[29], 但其合成反应物的剂量、合成步骤及时间等工艺参数还有待进一步改进。

本工作采用两步 Stober 法合成粒径可控的 SiO₂ 纳米球, 通过优化工艺过程和参数提升其粒径均一性和耐刻蚀性。将所合成的纳米球自组装在 Si 表面作为掩模, 采用感应耦合等离子体(ICP)方法刻蚀获得 Si 纳米阵列。最后, 通过表面反射谱的测试验证 Si 纳米阵列的共振光学特性, 在可见光区实现良好的共振光调控性能。

1 实验方法

1.1 工艺流程

纳米阵列的制备流程如图 1 所示。首先用改进的两步 Stober 法制备直径在 260~400 nm 范围可调节的单分散 SiO₂ 纳米球, 将此纳米球垂直蒸发沉积在预处理好的 Si 基衬底上形成自组装的单层掩模, 再进行 ICP 刻蚀形成 Si 纳米柱阵列, 最后用缓冲氧化物刻蚀液(BOE)去除表面残留的二氧化硅纳米球。

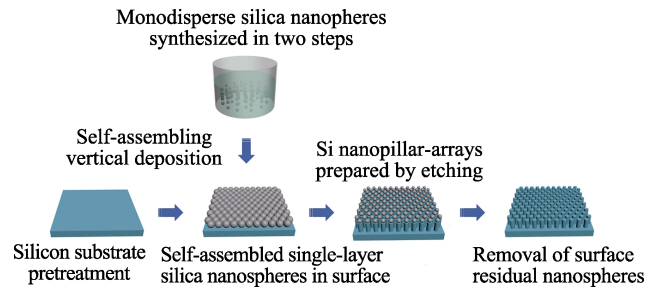


图 1 自组装纳米球刻蚀法制备 Si 纳米柱阵列的工艺流程
Fig. 1 Fabrication process of Si nanopillar-arrays by self-assembled nanosphere etching

1.2 实验条件

合成 SiO₂ 纳米球所采用的化学试剂包括正硅酸乙酯(TEOS) (含量 ≥ 28.4%, 国药集团化学试剂有限公司)、无水乙醇(纯度 ≥ 99.7%, 西陇化工股份有限公司)、浓氨水(25%~28%, 西陇化工股份有限公司)和去离子水(18.25 MΩ), 合成反应在磁力搅拌机中进行, 转速为 1100 r/min。各反应试剂的体积比以及合成反应步骤根据具体的实验要求进行设定。合成得到的 SiO₂ 纳米球首先进行离心提纯并清洗, 在去离子水中按 1:30 体积比进行稀释, 然后将 Si 衬底垂直固定在稀释液中并放入干燥箱在 40 °C 挥发 22 h, 最后 SiO₂ 纳米球留在 Si 衬底表面形成自组装的单层纳米球薄膜。以表面单层 SiO₂ 纳米球为掩模, 采用 ICP 方法在 Si 片表面刻蚀制备纳米柱阵列, 刻蚀条件为: SF₆ 与 O₂ 流量比 5 : 1, 源功率 100 W, 偏压功率 100 W, 腔室压强 4 Pa。完成刻蚀工艺后, 用 BOE(西陇化工股份有限公司)溶液腐蚀去除表面残留的 SiO₂ 纳米球, 最终获得 Si 纳米柱阵列。除文中特别说明外, 所采用的工艺参数均为本节所给出的值。针对所制备的样品, 采用扫描电子显微镜(SEM)(Nova NanoSEM 450)测试其表面和侧面形貌; 采用激光粒度分析仪(Microtrac Inc.公司, Nanotrac WaveII 型)表征 SiO₂ 纳米球的粒径分布特性, 本文中所有实验所涉及的纳米球粒径数据, 都是基于 SiO₂·H₂O 的折射率(1.41)进行测试; 采用上海复享光学公司的显微光谱仪(NOVA-EX 型)测试样品表面的光反射谱。

2 结果与讨论

以下经验公式给出了两步 Stober 法合成的 SiO₂ 纳米球的粒径与所加入 TEOS 量的关系^[29]:

$$\frac{y_2}{y_1} = \left(1 + \frac{x_2}{x_1}\right)^{1/3} \quad (1)$$

其中, y_1 和 y_2 分别为原始和最终粒径, x_1 和 x_2 分

别为初始和二次加入的 TEOS 用量。

两步 Stober 法的具体工艺流程如图 2 所示。两步法中, 以先期合成的一定粒径的纳米球作为种子溶液, 后续反应主要使已有纳米球长大而很难发生新的成核过程, 因此可以保持纳米球粒径的均一性。两步法的关键实验参数是种子溶液的粒径和反应时间, 以下详细讨论其对纳米球粒径分布的影响。

2.1 氨水及 TEOS 用量对种子溶液纳米球粒径分布的影响

两步法中, 种子溶液是后续合成反应的基础, 其粒径大小及分布决定了最终合成的纳米球粒径特性。将 TEOS 和乙醇混合液(体积比 7.5 : 30)的用量设定为 37.5 mL 不变, 并将去离子水在反应溶液中的总体积比保持为 24.75%, 图 3(a)给出了浓氨水的用量对种子溶液纳米球粒径的影响结果。氨水中的氢氧根离子(OH⁻)对纳米球的合成起到一定的催化作用, 增加氨水会使纳米球粒径呈现先减小后增大再减小的趋势。实验发现氨水用量在 11 mL 时粒径最小, 约为 260 nm, 通过粒径分析, 得出其粒径分布峰的峰宽(D50)达到了最小值, 即分布均一性最为理想。分析其原因, 认为氨水为 11 mL 时体系达到了反应完全, 进一步增加剂量, 过量的 OH⁻不仅没有起到催化作用, 反而抑制了纳米球的成核反应, 影响其成核均匀性。

TEOS 作为硅源参加的水解缩合反应对合成 SiO₂ 纳米球起着至关重要的作用。根据上述氨水

用量的优化结果, 将氨水和去离子水的含量维持在 12.14vol%和 24.75vol%, 图 3(b)给出了 TEOS 用量与纳米球粒径大小和分布的关系曲线, 可以看到 SiO₂ 纳米球的粒径和 TEOS 的用量呈近似线性增大关系。增加 TEOS 用量可以促进水解缩合反应的进行, 使 SiO₂ 纳米球变大。但是实验结果表明增加 TEOS 用量也会导致粒径的均一性变差, 即粒径分布峰的峰宽变大。主要是因为增加 TEOS 的用量会导致新核的生成, 同时随着 SiO₂ 纳米球的变大相邻纳米球会发生融合(图 3(c)), 成核均匀性变差。

根据实验结果, 在 TEOS : 乙醇 : 氨水 : 去离子水的体积比为 7.29 : 55.82 : 12.14 : 24.75 时, SiO₂ 纳米球种子溶液的均一性最佳, 粒径约为 260 nm。图 3(d)给出了其纳米球粒径分析结果, 可以看出粒径呈现良好的正态分布, 峰宽小于 100 nm, 具有较好的粒径均一性。

2.2 反应时间对纳米球粒径均一性的影响

实验发现, 两步法中优化最后一步的反应时间可以进一步提升纳米球的粒径均一性。图 4 给出了其对纳米球粒径均一性的影响结果。由图可以看出, 粒径服从正态分布。粒径的均一性可由粒径分布峰的峰宽来进行表征, 峰宽越窄, 表明均匀性越好。图 4 中, 随着反应时间的延长, 峰宽逐渐变小并在 4 h 时达到最小值, 继续延长反应时间, 峰宽又开始增大。这主要是因为磁力搅拌过程中, 粒径偏大的球会

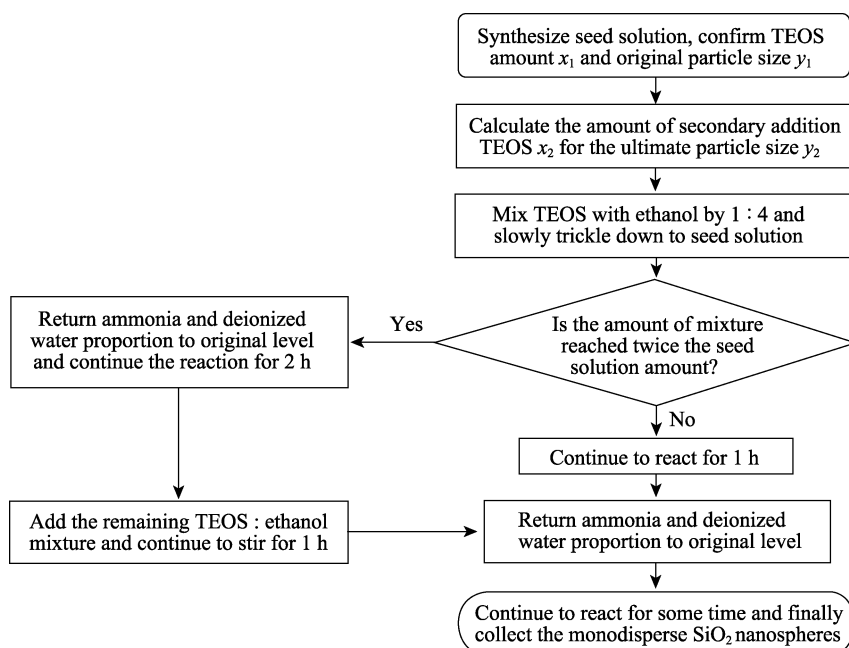


图 2 两步 Stober 法合成单分散 SiO₂ 纳米球的工艺流程

Fig. 2 Fabrication process of the monodisperse SiO₂ nanospheres by two-step Stober method

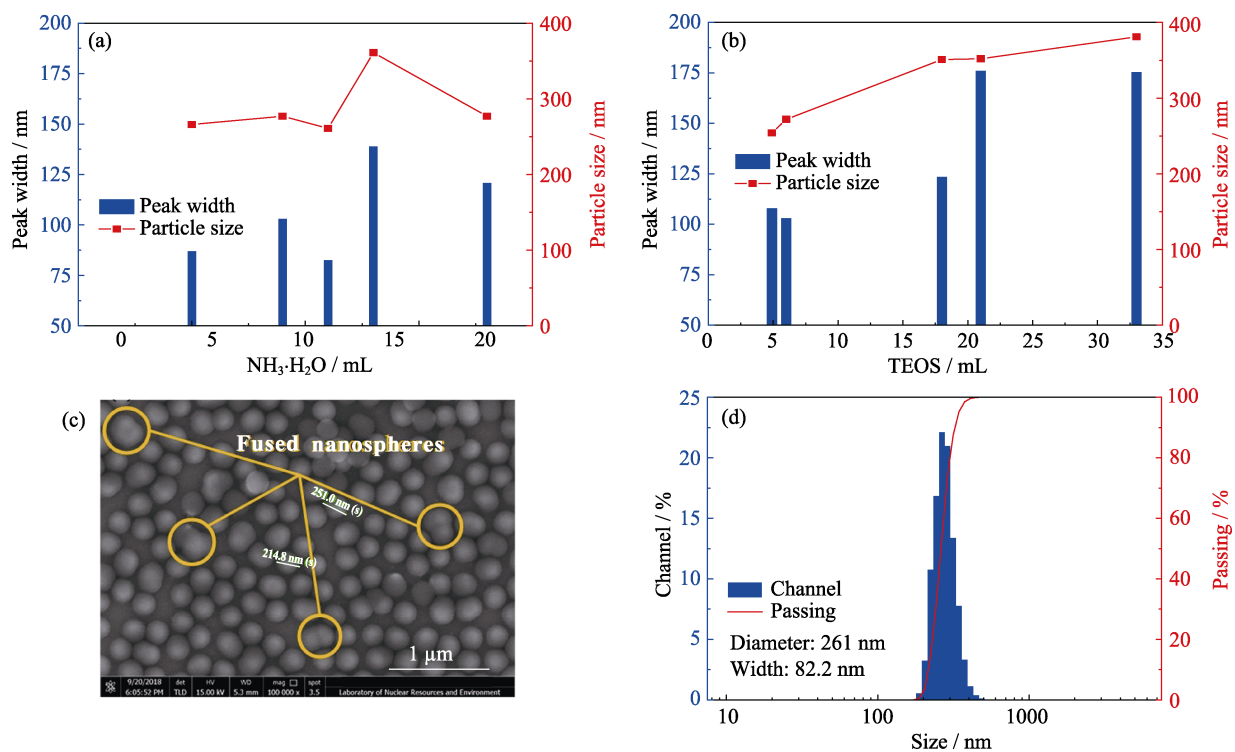


图 3 (a) 氨水用量对纳米球粒径分布的影响曲线; (b) TEOS 用量对纳米球粒径分布的影响曲线; (c) SEM 照片中出现的纳米球融合现象; (d) 最佳条件下纳米球种子溶液的粒径分布曲线

Fig. 3 (a) Effect of ammonia amount on particle size distribution of nanospheres; (b) Effect of TEOS amount on particle size distribution of nanospheres; (c) Fusion of the nanospheres found in the SEM image; (d) Particle size distribution of the SiO₂ nanosphere seed solution under the optimized synthesis condition

逐渐分解, 未分解的纳米球也会逐渐实心化, 因此使得粒径变小且分布总体上趋于一致。实心化的 SiO₂ 纳米球在后续工艺中作为掩模具有更强的耐蚀性, 在刻蚀较深时有利于保持纳米柱的尺寸。反应时间过长时, 纳米球的尺寸在磁力搅拌的作用下开始变小, 粒径分布的均一性又变差。针对本工作所设计的 300~330 nm 粒径值, 最佳反应时间为 4 h。图 4(g) 为反应 4 h 的纳米球的 SEM 照片, 可见其粒径大小与激光粒度仪的测试结果一致, 验证了实验测试的可靠性。

2.3 硅纳米柱阵列及其光学共振特性

将所合成的 SiO₂ 纳米球采用垂直沉积法自组装于 Si 衬底表面形成单层掩模, 图 5(a) 给出了其 SEM 照片, 可以看到, 纳米球粒径均一、排列整齐。以表面单层 SiO₂ 纳米球为掩模, 采用 ICP 方法在 Si 衬底表面刻蚀制备了 Si 纳米柱阵列。图 5(b~c) 为所制备的 Si 纳米阵列的顶面和侧面 SEM 照片。可以看到刻蚀所获得的 Si 纳米柱为正六边形排列, 其尺寸均一、排列整齐、侧面光滑, 表明所合成的 SiO₂ 纳米球具有良好的选择刻蚀性。

为了验证 Si 纳米柱阵列的光学共振特性, 测试了其表面光反射谱图。显微光谱仪以共轭成像方法

将入射光斑聚焦至微米量级尺寸, 从而获得表面纳米结构微区的光谱特性。图 6(a) 为样品表面的测试微区照片。图 6(b) 为不同尺寸 Si 纳米柱阵列的表面光反射谱图, 图中 s 、 d 和 h 分别为相邻纳米柱的中心间距、纳米柱的直径和高度。根据米氏共振理论, 共振光波长 λ 主要由纳米柱的直径 d 决定, 符合以下公式^[2]:

$$\frac{\lambda}{n} = \frac{d}{k} \quad (2)$$

其中, n 为材料折射率实部, k 为 Mie 共振级数, 如 $k=1, 2$ 分别对应偶极子(Dipolar)和四极子(Quadrupole)共振。在 500~1000 nm 波段范围, Si 的光学折射率约为 4, 由公式(2)可以得到直径在 300~325 nm 之间的 Si 纳米柱的四极子共振波长在 600~650 nm 之间, 与图 6(b) 的反射谱结果相符合。在共振波长处, Si 纳米阵列的表面反射率被降低至 5%, 其中 h 为 750 nm 的样品在整个可见光区都具有低于 10% 的表面反射率, 在太阳能电池等宽光谱器件中具有重要应用价值。

3 结论

相比于聚焦离子束刻蚀、电子束光刻、纳米压

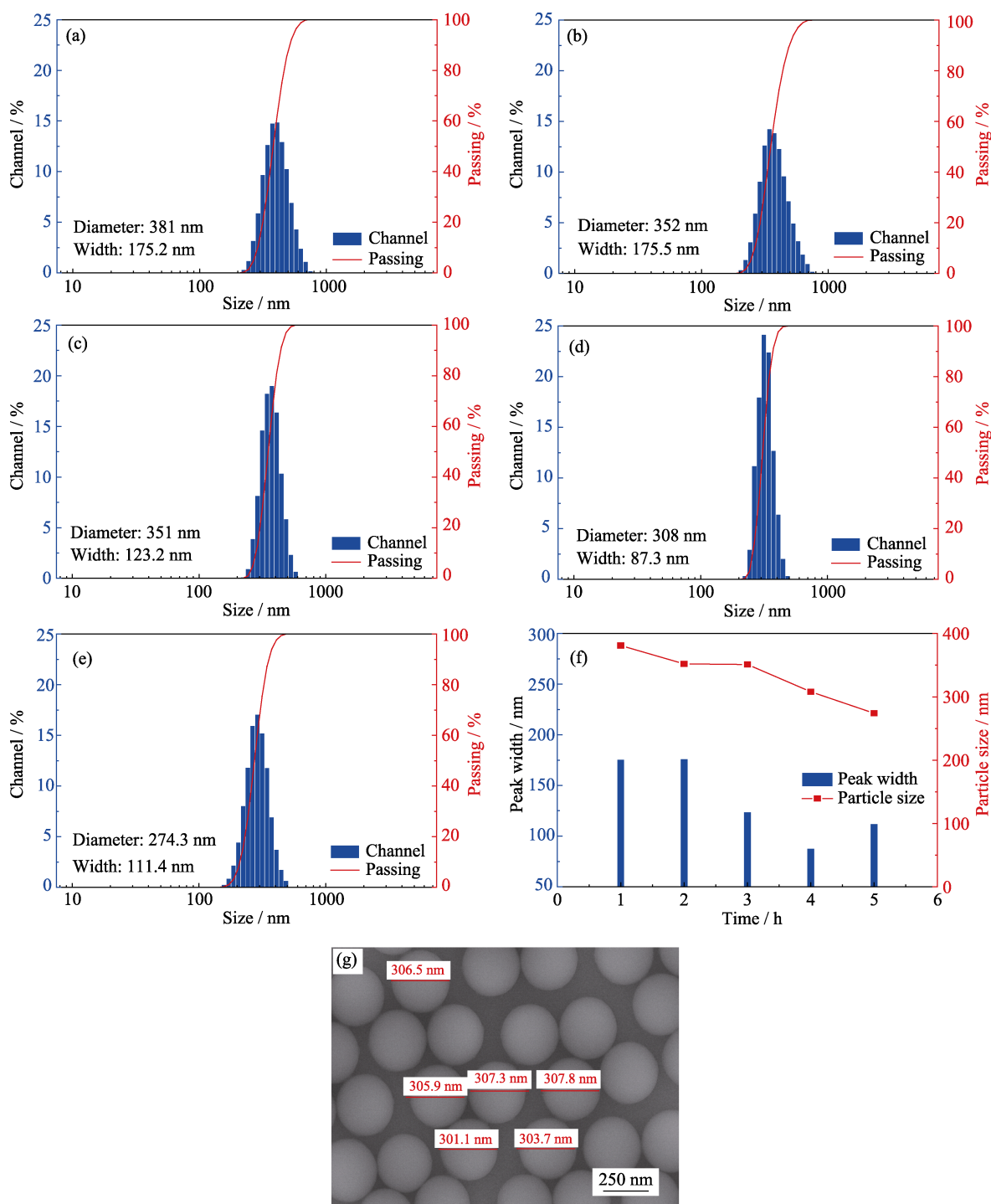


图 4 两步法中最后一步的反应时间对 SiO₂ 纳米球均一性的影响: (a)1 h, (b)2 h, (c)3 h, (d)4 h, (e)5 h; (f)SiO₂ 纳米球的粒径及其分布特性随反应时间的变化曲线; (g)反应时间为 4 h 的 SiO₂ 纳米球的 SEM 照片

Fig. 4 Effect of the last-step reaction time of the two-step Stober method on uniformity of SiO₂ nanospheres:

(a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h, (d) 4 h, (e) 5 h; (f) Dependence of the average particle size and its distribution on reaction time; (g) SEM image of the SiO₂ nanospheres with reaction time of 4 h

印等较复杂的工艺技术, 自组装纳米球刻蚀技术直接以化学合成的纳米球作为掩模刻蚀制备半导体纳米阵列, 具有工艺设备价格低廉、工艺过程简单的应用优势, 更容易实现大批量产业化制造。然而, 自组装技术的主要缺点就是难以实现对纳米阵列几何参数的精确控制。本工作采用改进的两步 Stober 法

合成自组装 SiO₂ 纳米球, 以先期合成的一定粒径的纳米球作为种子溶液, 后续反应主要使已有纳米球长大而很难发生新的成核过程, 可以保持纳米球粒径的均一性。通过优化种子溶液的合成工艺条件、后续反应时间等工艺参数, 实现了粒径均一分布的单分散 SiO₂ 纳米球。基于此, 采用 ICP 方法刻蚀制备

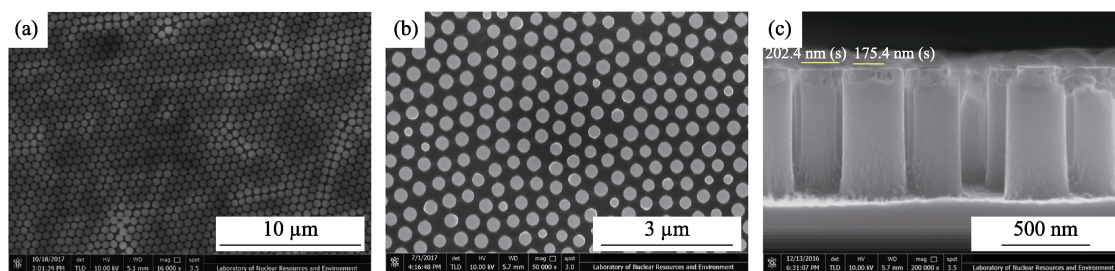


图 5 (a) Si 表面单层 SiO₂ 纳米球的 SEM 照片; (b) Si 纳米柱阵列的顶面 SEM 照片; (c) Si 纳米柱阵列的侧面 SEM 照片

Fig. 5 (a) SEM image of the single-layer SiO₂ nanosphere on Si substrate (top view) and SEM images of the Si nanopillar-arrays from (b) top view and (c) side view

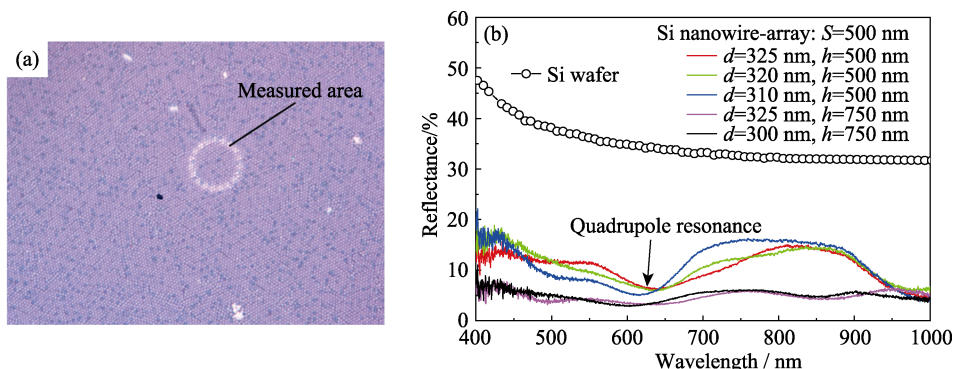


图 6 Si 纳米柱阵列的光学测试结果: (a) 测试微区照片; (b) 表面光反射谱图

Fig. 6 (a) Measured area for the light reflectance spectrum and (b) surface reflectance spectra of Si nanopillar-array samples

了 Si 纳米柱阵列, 并通过测试表面光反射谱验证了其可以激发四极子 Mie 共振效应, 具有良好的共振光学调控性能。本工作提出的方法也可以应用于 GaAs、GaN 等其他半导体纳米阵列的制备, 在纳米共振光调控领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] BAZARS F J, LONG J P, GEMSBOK Q J, *et al.* Mie resonance-enhanced light absorption in periodic silicon nanopillar arrays. *Optics Express*, 2013, **21**(23): 27587–27601.
- [2] KUZNETSOVA A I, MIROSHNICHENKO A E, BRONGERSMA M L, *et al.* Optically resonant dielectric nanostructures. *Science*, 2016, **354**(6314): 2472–1–8.
- [3] DECKER M, STAUDE I. Resonant dielectric nanostructures: a low loss platform for functional nanophotonics. *Journal of Optics*, 2016, **18**(10): 103001–1–31.
- [4] YU RUI, LIN Q F, LEUNG S F, *et al.* Nanomaterials and nanostructures for efficient light absorption and photovoltaics. *Nano Energy*, 2012, **1**(1): 57–72.
- [5] STEWART MATTHEW E, ANDERTON CHRISTOPHER R, THOMPSON LUCAS B, *et al.* Nanostructured plasmonic sensors. *Chem. Rev.*, 2008, **108**(2): 494–521.
- [6] GAO HONGWEI, TUNG KAR HOO PATRICK, TENG JINGHUA, *et al.* Coupling of surface plasmon with InGaAs/GaAs quantum well emission by gold nanodisk arrays. *Applied Optics*, 2013, **52**(16): 3698–3702.
- [7] GARRELIE F, COLOMBIER J P, PIGEON F, *et al.* Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples. *Optics Express*, 2011, **19**(10): 9035–9043.
- [8] KRUK SERGEY and KIVSHAR YURI. Functional meta-optics and nanophotonics governed by Mie resonances. *ACS Photonics*, 2017, **4**(11): 2638–2649.
- [9] KIM E, CHO Y, PARK K T, *et al.* Mie resonance-mediated antireflection effects of Si nanocone arrays fabricated on 8-in. wafers using a nanoimprint technique. *Nano Research Letters*, 2015, **10**: 164–1–5.
- [10] FU YUAN HSING, KUZNETSOV ARSENIY I, MIROSHNICHENKO ANDREY E, *et al.* Directional visible light scattering by silicon nanoparticles. *Nature Communications*, 2013, **4**: 1527–1–6.
- [11] SPINELLI P, VERSCHOOR M A, POLMAN A. Broadband omnidirectional antireflection coating based on subwavelength surface Mie resonators. *Nature Communications*, 2012, **3**: 692–1–5.
- [12] GARIN M, FENOLLOSA R, ALCUBILLA R, *et al.* All-silicon spherical-Mie-resonator photodiode with spectral response in the infrared region. *Nature Communications*, 2014, **5**: 3440–1–6.
- [13] SPINELLI P, POLMAN A. Light trapping in thin crystalline Si solar cells using surface Mie scatterers. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2014, **4**(2): 554–559.
- [14] BRONGERSMA MARK L, CUI YI, *et al.* Light management for photovoltaics using high-index nanostructures. *Nature Materials*, 2014, **13**: 451–460.
- [15] GARCIA P D, IBISATE M, SAPIENZA R, *et al.* Mie resonances to tailor random lasers. *Physical Review A*, 2009, **80**(1): 013833–1–6.
- [16] SHCHERBAKOV M R, VABISHCHEVICH P P, SHOROKHOV A S, *et al.* Ultrafast all-optical switching with magnetic resonances in nonlinear dielectric nanostructures. *Nano Letters*, 2015, **15**(10): 6985–6990.
- [17] BOUNDARHAM G, ABDEDDAIM R, BONOD N. Enhancing the magnetic field intensity with a dielectric gap antenna. *Applied Physics Letters*, 2014, **104**(2): 021117–1–4.

- [18] YAVAS O, SVEDENDAHL M, DOBOSZ P, *et al.* On-a-chip biosensing based on all-dielectric nanoresonators. *Nano Lett.*, 2017, **17(7)**: 4421–4439.
- [19] LI R K, TO H, ANDONIAN G, *et al.* Surface-plasmon resonance-enhanced multiphoton emission of high-brightness electron beams from a nanostructured copper cathode. *Physical Review Letters*, 2013, **110(7)**: 074801–1–5.
- [20] SHEMELYA C, DEMEO D F, VANDERVELDE T E. Two dimensional metallic photonic crystals for light trapping and anti-reflective coatings in thermophotovoltaic applications. *Applied Physical Letters*, 2014, **104(2)**: 021115–1–4.
- [21] KOOY N, MOHAMED K, PIN L T, *et al.* A review of roll-to-roll nanoimprint lithography. *Nanoscale Research Letters*, 2014, **9**: 320–1–13.
- [22] LI LUPING, YIN FANG, CHEN XU, *et al.* Controlling the geometries of Si nanowires through tunable nanosphere lithography. *Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9(8)**: 7368–7375.
- [23] CAI ZHONGYU, SMITH NATASHA L, ZHANG JIAN-TAO, *et al.* Two-dimensional photonic crystal chemical and biomolecular sensors. *Anal. Chem.*, 2015, **87(10)**: 5013–5025.
- [24] YANG BO, HE HUI, ZHOU YANGBO, *et al.* Application of fumed silica to polymer fields. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2005, **24(3)**: 372–377.
- [25] WANG ZICHEN, WANG LIWEI, ZHAO JINGZHE, *et al.* Preparation of ultrafine SiO₂ powders with large specific surface area. *Journal of Inorganic Materials*, 1997, **12(3)**: 391–396.
- [26] MOULIK S P, PAUL B K. Uses and applications of microemulsions. *Current Science*, 2001, **80(8)**: 990–1001.
- [27] WU YIZHI, ZHANG CHENG, YUAN YE, *et al.* Fabrication of wafer-size monolayer close-packed colloidal crystals *via* slope self-assembly and thermal treatment. *Langmuir*, 2013, **29(46)**: 14017–14023.
- [28] WU C C, HSU C C, LIN Y C, *et al.* Optical property of an antireflection coating fabricated by an optimal spin-coating method with a pH-modified SiO₂ nanoparticle solution. *Chinese Optics Letters*, 2017, **15(2)**: 1671–7694.
- [29] CHEN S L, DONG P, YANG G H, *et al.* Characteristic aspects of formation of new particles during the growth of monosize silica seeds. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, **180(295)**: 237–241.