

离子液体中电沉积半导体材料的研究^{*}

孟祥东^{1,2} 刘 昕¹ 赵九蓬³ 辛伍红¹ 李 焱^{1**}

(1. 哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所 哈尔滨 150001; 2. 吉林师范大学物理学院 四平 136000;
3. 哈尔滨工业大学化工学院 哈尔滨 150001)

摘 要 离子液体具有稳定性高、溶解性好和电化学宽窗口等优点,是理想的电解液。在离子液体中,可以得到在水溶液或其他有机电解液无法沉积的半导体材料,并且离子液体电沉积方法简便灵活,可以控制半导体材料的形貌和尺寸,在制备纳米半导体的领域中具有非常重要的现实意义。本文介绍了离子液体的性能特点,并综述了几种离子液体中电沉积半导体材料。其中包括单质半导体薄膜材料(Si、Ge、Te、灰 Se 等),以及在光电子领域具有广阔应用前景的各种直接带隙的半导体化合物(GaAs、InSb、ZnTe 等)。最后,提出离子液体电沉积方法与模板法相结合,制备 Si、Ge 纳米线,并可以辅助胶体晶体模板法制备光子晶体,为获得完全带隙的光子晶体材料提供了新的技术路线。

关键词 离子液体 半导体 电沉积 模板法 硅 锗

中图分类号: O646; O614.5 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2010)02/3-0277-07

Semiconductor Electrodeposition from Ionic Liquids

Meng Xiangdong^{1,2} Liu Xin¹ Zhao Jiupeng³ Xin Wuhong¹ Li Yao^{1**}

(1. Center for Composite Materials and Structure, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2. College of Physics, Jilin Normal University, Siping 136000, China;
3. School of Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract Ionic Liquids show extraordinarily characteristics, such as low vapor pressures, high chemical and thermal stability as well as wide electrochemical windows. As the electrolytes, semiconductors can be obtained from electrodeposition, which aqueous and other organic solution could not work either. Electrodeposition in ionic liquid is simple and controllable for the morphology and grain size of deposit. So it is of great importance for the preparation of nano-semiconductor materials. In this paper, we introduce some advantages of ionic liquids and electrodeposition of semiconductor from ionic liquids, including elemental semiconductors film (Si, Ge, Te, grey Se, etc.), Si, Ge nanowire and semiconductor compounds with direct band gap (GaAs, InSb, ZnTe, etc.). Finally, we mention new method to prepare Si, Ge nanowire by electrodeposition from ionic liquid with template method and also get photonic crystal with colloidal crystal self-assembly template, therefore, the completed photonic band gap (PBG) can be a promising

Key words ionic liquids; semiconductors; electrodeposition; template method; silicon; germanium

Contents

1 Introduction

2 Semiconductors electrodeposition from ionic liquids

2.1 Electrodeposition of Ga and GaAs

2.2 Electrodeposition of InSb, AlSb and AlInSb

收稿: 2009 年 3 月, 收修改稿: 2009 年 4 月

*国家自然科学基金项目 (No. 20601006) 和新世纪人才计划 (NCET2006) 资助

** Corresponding author. e-mail: liyao@hit.edu.cn

- 2.3 Electrodeposition of Te, ZnTe and CdTe
- 2.4 Electrodeposition of Cds, CdSe and ZnS
- 2.5 Electrodeposition of Cu₂O and CuBr
- 2.6 Electrodeposition of Se
- 2.7 Electrodeposition of Si
- 2.8 Electrodeposition of Ge
- 2.9 Electrodeposition of Si_xGe_{1-x}
- 3 Template assisted electrodeposition from ionic liquids
- 3.1 Electrodeposition of Si, Ge NWs
- 3.2 Ge photonic crystal
- 4 Conclusion

1 引言

离子液体,广义上包括熔融盐。现在“离子液体”指熔点相对较低(在 100 以下),只含有阴阳离子的物质。常用的室温离子液体,即熔点在室温范围内的新型离子液体^[1]。对离子液体的研究由来已久,早在 1914年 Walden^[2]报道了第一个在室温呈液体的乙基胺硝酸盐 [C₂H₅NH₃]⁺NO₃⁻ (熔点为 12 °C),由于其在高温下易分解,并未引起广泛关注。

随后的研究主要集中在氯代铝酸盐类离子液体,但因为其对空气水比较敏感易水解限制了它的应用。自 1992年以来,随着 Wilkes等^[3]合成了一系列对水和空气稳定的咪唑型离子液体,人们发现新型离子液体不仅可以应用于催化、有机合成及分离萃取等方面,还可应用在电化学领域^[4]。此后,有关离子液体制备和应用方面的研究全面展开,图 1是由 ISIWeb of Science统计的近年来有关离子液

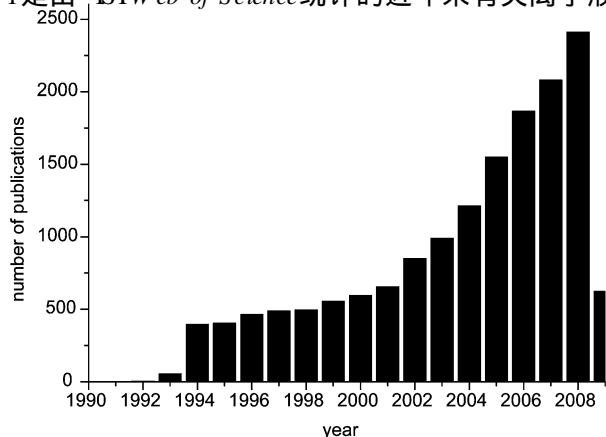


图 1 ISIWeb of Science统计的近年来关于离子液体的论文(截至 2009年 4月)

Fig 1 Hits for keywords “ionic liquids” in ISIWeb of Science (2009. 4)

体的论文。

构成新型离子液体的阳离子主要有咪唑类、吡啶类、季铵类、季鏻类,其中最常用的是 *N,N*-二烷基取代的咪唑阳离子 [R₁R₂im]⁺和 *N*-烷基取代的吡啶离子 [Rpy]⁺两种。常用的阴离子包括:(1)传统含氟的阴离子,如 BF₄⁻、PF₆⁻、SO₄²⁻、CF₃SO₂⁻、CF₃CO₂⁻、[CF₃SO₂]₂N⁻、CF₃CO₂⁻^[5]; (2)不含氟的阴离子:如 Cl₄O₇⁻、NO₃⁻、[N(NO₂)₂]⁻等^[6]; (3)具有更强耐水性和功能性的新型含氟阴离子,如全氟取代烷基三氟硼酸根、三(全氟取代烷基)三氟磷酸根(FAP)、烷基或烯基三氟硼酸根、全氟取代烷基-二酮、氟(聚氟化氢)阴离子和氟功能基的([CH₃CH(BF₃)CH₂CN]⁻)含氟阴离子等^[7]。

新型离子液体与其他溶剂相比,具有以下显著特点:(1)可设计性 通过选择不同的阴阳离子可以组合成不同的离子液体,根据不同使用要求可以选择适合的离子液体。阴阳离子的改变,离子液体的物理化学性质都会改变。例如,随着阳离子中烷基链的延长会导致黏度的增加、密度的下降。阳离子的尺寸和不对称取代的增加会导致熔点的降低^[8,9]。(2)良好的稳定性 高热稳定性,大部分的离子液体在 250—350 °C能保持稳定^[10]。新型离子液体对水和空气稳定,还具有低熔点、液态范围宽、无可燃性等特点。离子液体的蒸气压极低,电沉积的过程中不产生副反应。(3)广泛的溶解性 离子液体对多种有机物(聚苯胺、聚吡咯等)和无机盐(NaCl、Na₂SO₄、KCl、KBr等)都有较好的溶解能力。Deng等^[11]发现金属配合物在过冷的离子液体[Bmim]Cl中的溶解度高达 60g·L⁻¹,比其在水、甲醇、卤代苯等溶剂中的溶解度大得多。对于电沉积半导体材料常用的氯化物,离子液体也具有较好的溶解性。如 Endres^[12]在电沉积 Si_xGe_{1-x}时,配制了 0.2mol·L⁻¹ SiCl₄或 GeCl₄的离子液体。另外,离子液体还具有选择性溶解能力,可以应用在化学反应、催化、萃取等领域^[13]。(4)良好的电化学性能 黏度低、电导率高、电化学窗口宽使离子液体作为电解液能起到溶剂和电解质的双重作用。室温下其黏度在 10—500mPa·s^[14],并具有良好的电导率(10⁻³—10⁻² S·cm⁻¹)^[15]。大部分离子液体的电化学窗口都大于 3V,高于水溶液的 1.2V。如非晶态碳电极下,[Bmim]BF₄的电化学窗口是 4.10V,[Py_{1,4}][Tf₂N]的电化学窗口是 5.5V^[16]。

尽管离子液体具有以上所述的众多优点,但也存在不足之处。由于其种类繁多,物理化学性质和

结构的关系还有待深入研究。离子液体不完全代表绿色化学的理念,因其在合成和使用中可能会产生有害的物质,如 PF_6^- 和 BF_4^- 型离子液体在电沉积过程中会产生强腐蚀性的氢氟酸^[17]。目前离子液体毒性的研究相对较少。另外,离子液体具有良好的稳定性,给回收也会带来一定的问题^[18]。

2 离子液体中电沉积半导体材料

传统的半导体制备方法,特别是纳米半导体材料的制备,大多都是在高真空条件下进行的。传统的超高真空方法有分子束外延(MBE)、化学或物理气相沉积(CVD、PVD)、脉冲激光沉积(PLD)等。尽管可以获得较高质量的沉积物,然而通常这类方法的设备造价昂贵、沉积的成本高。电沉积技术是一种适合制备纳米结构的方法,这主要有两方面的原因:首先,它通常是一种低温技术(高温电沉积是其扩展形式),能抑制晶体生长(沉积物的晶粒尺寸较小)。其次,通过法拉第定律可以精确控制沉积材料的量。可沉积量与体系中通过的电量成正比,即 96 500C 的电荷可得到 $1/n \text{ mol}$ 的沉积物,这里 n 指的是 1mol 产物需要传递的电子数。

基于电沉积所具有的优势,人们对于电沉积半导体材料的研究已经超过了 30 年,尝试了在不同体系中沉积半导体材料^[19]。水溶液作为电解质电化学窗口窄,电沉积实现困难;使用有机溶剂,虽然可以得到光滑和均一性良好的沉积物,但是厚度高达几百纳米,且很难避免氧化的影响。离子液体具有的众多优异性能,尤其在电化学方面有独特的性能,如电化学窗口宽、导电率大、黏度相对低、对电沉积半导体所需的氯化物溶解性良好等。将离子液体作为电解液用于电沉积半导体材料易于控制。以下介绍离子液体中电沉积得到的半导体材料。

2.1 电沉积 Ga 及 GaAs

1999 年,Chen 等^[20]研究了从 $\text{AlCl}_3/\text{Mei-Cl}$ (物质的量比为 3/2)离子液体体系中电沉积 Ga,分别尝试了在 W 和玻碳电极上的沉积。GaAs 是一种直接带隙半导体材料,室温下带隙为 1.43eV。由于其具有良好的电子传输性质,在薄膜太阳能电池和半导体激光器上有广泛的用途。1987 年,Wicelinski 和 Gale^[21]将酸性的 $\text{AlCl}_3\text{-[Bpy]Cl}$ 盐离子液体中混合,在 35—40 的条件下沉积 GaAs。同年,Verbrugge 和 Carpenter 等^[22,23]使用 GaCl_3 和 AsCl_3 取代 AlCl_3 配成不含有 Al^{3+} 杂质的离子液体体系,成功地沉积 GaAs。沉积物中含有单质 As 和 Ga,通过退

火处理可以消除沉积物中的单质,得到 GaAs。

2.2 电沉积 InSb、AlSb 及 AlInSb

室温下 InSb 具有直接半导体带隙 0.17eV,并具有高的电子迁移率 ($77\,000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$),用在磁敏电阻传感器中具有高灵敏度。尤其当磁阻元件的厚度达到纳米量级时,磁阻器件的效率大大提高。电沉积方法可以很方便地控制材料的厚度,得到纳米级薄膜。1994 年,Carpenter 和 Verbrugge^[24,25]使用了与电沉积 GaAs 类似的方法,室温下在含有 $\text{InCl}_3/\text{InCl}$ (45/55—2/3mol%) 的体系中,再加入 SbCl_3 ,进行电沉积 InSb。加热至 45—60 以消除电沉积过程中产生的单质 In,得到 InSb。

2003 年,Yang 等^[26]研究了在含有 In()和 Sb()的离子液体 $[\text{Emim}]\text{ClBF}_4$ 体系中电沉积 InSb。EDX 能谱显示 InSb 的共沉积由沉积电势以及 In 和 Sb 在溶液中的浓度决定。沉积 In 和 Sb 的电势下是传质控制的,InSb 可以从含有 In/Sb(物质的量)相同的溶液中获得。XRD 分析结果显示电沉积的晶化主要受温度影响,在 120 时,直接形成多晶的 InSb 沉积物。红外吸收谱测得 InSb 的光学带隙为 0.2eV。

AlSb 是一种 - 半导体化合物,在 300K 下,具有间接带隙 1.6eV,直接带隙 2.22eV。2006 年,Mann 等^[27]研究了在 Au 基底(111)上电沉积 Sb 和 AlSb。使用含有 SbCl_3 的离子液体 $\text{AlCl}_3\text{-[C}_4\text{mim]Cl}$ (物质的量 1/1),应用原位扫描探针技术(SIM 和 STS)原位观察还原反应的成核过程。研究表明,在电势为 -1.1V 时具有明显的还原峰出现,形成直径为 20nm 的 AlSb 团簇,且具有分布均一的特点。STS 图谱显示了 AlSb 团簇的带隙为 $(2.0 \pm 0.2)\text{eV}$ 。2008 年,Tsuda 和 Hussey^[28]又尝试在 Lewis 酸性的 $\text{AlCl}_3\text{-[Emim]Cl}$ 离子液体体系(66.7—33.3mol%) 中电沉积 AlIn、AlSb 和 AlInSb 半导体合金。研究结果显示 In 在 AlIn 中的含量 < 1at%,且与沉积使用的电流密度无关;Sb 在 AlSb 中的含量由电流密度决定。提高沉积电流密度可以在 $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Sb}_{100-x-y}$ 三元化合物中形成富 In 和 Sb 相(也可形成 InSb,由电解液温度决定)。当沉积物 AlInSb 浸入蒸馏水中时,经可见光照射,可使水分解,具有光催化作用。

2.3 电沉积 Te 及 ZnTe、CdTe

超纯的 Te 单晶是一种新型的红外材料,也可以作为制备 Te 半导体化合物的原料。1997 年,Jeng 等^[29]在 30 下,使用含有 TeCl_4 的碱性 $\text{AlCl}_3\text{-Meim}$ 电解液,在玻碳电极上电沉积 Te。通过吸收光谱和

滴定实验,测得 TeCl_4 在溶液中以 $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 的复杂形式存在, $\text{Te}(\text{IV})$ 得到四个电子还原为 Te 单质,成核过程由速率控制。单质 Te 也可以通过还原产物 Te^{2+} 氧化得到,成核过程由扩散控制。

ZnTe 是在室温下具有 2.3 eV 的直接带隙半导体材料。2001 年, Lin 等^[30] 采用以丙烯碳酸酯为助溶剂的 ZnCl_2 和 $[\text{Emim}]\text{Cl}$ (2/3 mol%) 混合的电解液中电沉积 ZnTe 合金。研究发现,在电解液中加入 8 羟基喹啉后,可以改变 Te^{4+} 的还原电势。在电位 - 0.1 V 时可直接沉积获得 ZnTe , 而电位 - 0.5 V 时,单质 Te 的还原产物 Te^{2+} 与 Zn^{2+} 反应生成带隙为 2.3 eV 的 ZnTe 。这个现象他们认为是由电势和 Te^{4+} 的浓度决定的。

CdTe 是一种 II-VI 型半导体,室温下具有 1.44 eV 的直接带隙,可用作红外调制器、 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 衬底、红外窗场致发光器件、红外探测器、太阳能电池等。在强酸性和碱性的水溶液中都可以沉积 CdTe , 但缺点是反应条件苛刻、电解液具有腐蚀性,需要处理。离子液体电沉积可以解决这些问题。2004 年, Hsiu 等^[31] 研究了在离子液体 $[\text{Emim}]\text{Cl}-\text{BF}_4$ 中 80—140 °C 下 CdTe 的电沉积行为。研究表明,在低电位下, Cd^{2+} 与首先析出的 Te 单质反应,得到 CdTe 。提高反应温度可加快在低电位下 Cd 的沉积速率,促进 CdTe 的形成。

2.4 电沉积 CdS 、 CdSe 和 ZnS

作为 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})\text{CIGS}$ 光伏装置中的缓冲层, CdS 最为常用,近来逐步被 ZnS 所取代,这是为了完全除去有毒的 Cd 并提高对波长小于 500 nm 光的吸收。2007 年, Dale 等^[32] 用氯化胆碱 ($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ONCl}$) 和尿素 ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) 按物质的量比 1:2 配制室温离子液体 ReLine , 并利用它首次实现在 FTO 玻璃上电沉积 CdS 、 CdSe 和 ZnS 薄膜。 ReLine 是一种导电性良好的室温离子液体,电化学窗口宽,适合用作电解液。沉积 CdS 时,加入 CdCl_2 和 S , 加热至 100 °C 搅拌 2 h 使硫充分溶解; CdSe 和 ZnS 沉积时,分别使用了 Na_2S (含量 98%)、 Se (含量 99.999%) 以及 ZnCl_2 (含量 99.99%) 和硫脲。

2.5 电沉积 Cu_2O 、 CuBr

Cu_2O 为一种 p 型半导体材料,具有特殊的光学和磁学性质,在太阳能转换和催化等领域有潜在应用。 CuBr 晶体具有很低局部电子传导率,是良好的离子导体,也是具有不寻常光致发光性质的宽带隙半导体,已经用于有机合成的催化剂、电池、气体传感器和激光器。浙江大学的李赫等^[33] 采用电沉积

法制备 Cu_2O 和 CuBr 薄膜。以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液为电解液,通过在电解液中加入少量的离子液体 $[\text{Meim}]\text{ES}$, 可以得到具有截角八面体、八面体和球形形貌的 Cu_2O 晶体。在成功电沉积 Cu_2O 的基础上,他们又在室温条件下将沉积出来的 Cu_2O 放入 HBr 酸溶液中浸泡,得到黄色的 CuBr 薄膜。这是制备 CuBr 晶体一种简单可行的方法,也可以推广到其他金属卤化物的制备,如 CuCl 、 CuI 和稀土元素卤化物。

2.6 电沉积 Se

灰 Se 显示光伏特性和光波导特性,特别是含有 Se 的半导体化合物 InSe 、 CdSe 和 CuInSe_2 (CIS) 在光电子领域有着很重要的作用。研究灰 Se 在水溶液中电沉积已有报道^[34,35], 但即使在接近 100 °C 下沉积,也有绝缘体红 Se 和黑 Se 伴随生长。在加热的离子液体中可实现直接电沉积灰 Se 。Abedin 等^[36] 使用含有 SeCl_4 的离子液体 $[\text{BMP}]\text{TE}_6\text{N}$ 加热至 100 °C 以上,在 Pt 基片上得到灰 Se 。所有的实验在惰性气体保护下进行,采用 Pt 丝作为准参比电极。

2.7 沉积 Si

硅材料不仅是计算机芯片的基础,还可以应用到光伏太阳能电池上。纳米硅由于具有量子尺寸效应,会导致光致发光及电致发光的现象。离子液体电沉积为制备纳米硅材料提供了新的思路。

2001 年, Katayama 等^[37] 报道了使用了 $[\text{Emim}]-\text{SiF}_6$ 在 90 °C 的条件下沉积 Si , 但产物一旦暴露在空气中就完全变成 SiO_2 。2004 年, Endres 等^[38] 在含有 SiCl_4 的离子液体 $[\text{Py}_{1,4}]\text{TE}_6\text{N}$ 中电沉积 Si 。工作电极采用热解石墨电极 (HOPG), 对比电极采用 Fc/Fc^+ 。还原过程从 -1.600 mV 时开始,最终得到室温下带隙为 1.1 eV 纳米晶硅。得到的纳米硅层厚度为 100 nm, 带隙为 (1.0 ± 0.1) eV, 与微晶硅材料的带隙值 (室温下 1.1 eV) 吻合。2006 年, Endres 等^[39] 改进实验技术,使用了含有 0.1 mol/L 的 SiCl_4 的离子液体 $[\text{Py}_{1,4}]\text{TE}_6\text{N}$ 作为电解液,在 Au 基底 (111) 面上电沉积 Si , 沉积层的厚度为 5 nm, Si 的带隙为 (1.1 ± 0.2) eV。

2.8 电沉积 Ge

微晶态的锗通常是直接带隙半导体。与 Si 相比, Ge 具有 0.67 eV 的窄带隙、载流子迁移率高、电子和空穴的有效质量小、介电常数大,因而更适合作发光器件、存储器件和光电探测器件。介质相嵌的 Ge 纳米晶粒和 Ge 量子点在室温下可以呈现出强的

光致发光 (PL) 和电致发光 (EL) 现象。

Ge 可以从含有饱和 GeX_4 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的离子液体 ($[\text{Bmim}]\text{PF}_6$) 电沉积得到。2001 年, Endres^[40] 首先使用了在浓度为 0.1—1 mol/L 的 GeI_4 的离子液体 $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ 中进行电沉积, 得到了 Ge。在 $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ 饱和 GeBr_4 体系中, 较小电势下没有大面积的 Ge 簇出现, 在 Au 基底形成粗糙的薄层。最终得到大约 15 nm 厚的 Ge 薄膜, 带隙在 (0.7 ± 0.1) eV 的范围内, 这与纳米晶 Ge 材料的带隙值 (0.67 eV, 300 K) 吻合^[41]。对于 $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ 饱和 GeCl_4 体系电沉积, 循环伏安曲线显示对于 Ge 的过电势沉积得到两个还原峰, 为 -1.5 V 和 -2.5 V, 分别对应 Ge^{4+} 还原到 Ge^{2+} 和 Ge^{2+} 还原到 Ge 单质。最终得到 Ge 薄膜厚度为 20 nm, 带隙值在 (0.7 ± 0.1) eV^[42]。

以上研究结果表明, 在 $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ 体系中可以获得膜厚为 15—20 nm 的 Ge 薄膜, 但是无法获得微米级的 Ge 膜。本课题组采用新型离子液体 $[\text{HMIm}]\text{FAP}$ 电沉积出膜厚为 1.5 μm 的 Ge 膜, 如图 2 所示。图 2 SEM 照片表明, 由于沉积物中有残余应力的存在, 出现开裂现象。能谱 (EDX) 分析表明, Ge 的峰非常明显, 说明利用离子液体 $[\text{HMIm}]\text{FAP}$ 可获得 Ge 膜, Au 的峰来自实验所使用的 Au 基片, F, Cl 的峰可能来自电解液残留的离子, O 的峰可能是空气中氧的侵蚀。Ge 薄膜的获得为制备 Ge 光子晶体奠定了基础。

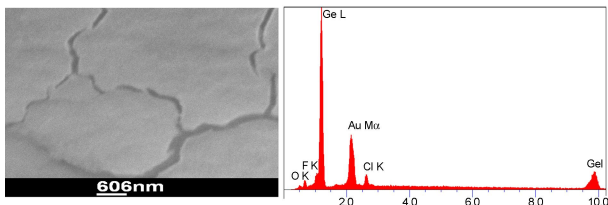


图 2 (a) Ge 膜的 SEM 图, (b) Ge 膜的 EDX 谱

Fig 2 (a) SEM image of Ge film, (b) EDX spectrum of Ge film

2.9 电沉积 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$

Si 和 Ge 同属于 IV 族元素, 两者可以形成连续固溶体。硅锗合金多采用悬浮区熔法或热压法生产, 是最早应用于太空探测器 (SDNAP-10A 号) 的热电材料, 特点是高温膨胀系数小、高温热电性能较高。20 世纪 90 年代, 美国科学家曾预言, 量子结构 (包括量子点、量子线) 的热电材料将具有远高于现有材料甚至高于现有热机的热电转化效率。通过离子液体电沉积制备的 SiGe 合金是一种量子点, 通过

调节组分可得到有趣的光学性质。2008 年, Salman 和 Abedin 等^[43] 首次研究了在离子液体中电沉积 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 。采用含有 GeCl_4 、 SiCl_4 (物质的量比为 1:1) 的离子液体 $[\text{Py}_{1,4}]\text{Tf}_2\text{N}$ 体系, 在还原的过程中阳离子 $[\text{Py}_{1,4}]^+$ 显示了良好的稳定性, 使共沉积 Si 和 Ge 能够实现。在室温下 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 沉积物随着 Si/Ge 两种元素的组分变化产生强烈的颜色变化 (从红色到蓝色), 这很可能是由于量子尺寸效应引起的, 颜色的变化表明了其带隙至少在 1.5—3.2 eV 范围内。

3 离子液体电沉积辅助模板法制备有序半导体材料

3.1 电沉积 Si_xGe 纳米线

Si 纳米线和 Ge 纳米线与块体材料相比具有高的电子传输速度, 有望在场效应晶体管太阳能电池和纳米磁性材料领域得到应用。

Mallet 和 Salman 等^[44, 45] 首次采用多孔的聚碳酸酯作为模板, 分别使用含有 GeCl_4 和 SiCl_4 的离子液体 $[\text{Py}_{1,4}]\text{Tf}_2\text{N}$ 制备 Ge 和 Si 纳米线。聚碳酸酯多孔模板的直径为 15—400 nm, 决定了纳米线的直径。得到的纳米线直径和长度都具有良好的均一性, 并与模板的孔和厚度吻合良好。沉积出的 Si 纳米线是非晶态的, 退火处理得到其结晶。

3.2 电沉积制备 Ge 光子晶体

光子晶体是一种介电常数在空间上呈周期分布的新型光学材料^[46, 47]。光子晶体又称光子带隙材料 (photonic band-gap) 或称 PBG 材料, 其典型结构是折光指数和介电常数呈空间周期性分布的一种人工周期性晶体结构, 周期为光波长量级。当某一种光的波长与周期相比拟时, 光不能在周期性的晶体中传播, 产生了光子带隙的一类新材料。当光子晶体结构与材料的物性相结合, 由于电子和光子的相互作用会出现慢光和全反射效应, 这种效应在全光存储和光开关等领域有潜在应用。因此, 不管光子晶体的制备、理论研究还是器件设计、应用探索, 都引起了科学界的广泛重视。电介质在空间呈一维、二维周期分布的光子晶体制作相对容易, 应用也日渐趋于成熟, 三维光子晶体由于在各个方向都呈现光子带隙, 前景更为广阔、更具吸引力。

三维光子晶体的制备方法可分为自上而下的精密加工法和自下而上的自组装胶体晶体模板法两种。精密加工的方法, 初期由于受到当时微加工技术的限制, 主要是在微波频率对禁带的实验验证。根据布拉格条件, 要得到光子带隙在红外或可见光

范围的光子晶体,晶格常数应当在微米或亚微米。随着微电子制造技术的发展,利用微纳米加工技术可以在半导体材料上获得三维光子晶体结构。如 1998 年,美国 Sandia 国家实验室的 Lin 等^[48]利用多次沉积/刻蚀半导体技术成功地在硅衬底上实现了多晶硅棒组成的堆木结构,禁带对应波长为 10—14.5 μm 。此后日本京都大学的 Noda 等^[49]在一族材料上改进该结构,使得光子带隙对应波长达到 1.5 μm 的通信波段。

自组装的方法是以单分散胶体颗粒密堆形成的胶体晶体为模板,是制备光波在近红外波段三维光子晶体的有效途径,兼顾经济性和灵活性。选用胶体颗粒为聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和二氧化硅(SiO_2),大小为微米或亚微米级,悬浮在溶液中。由于颗粒带电,而整个体系呈电中性,这些悬浮颗粒之间有短程的排斥相互作用以及长程的范德华力。在一定温度、湿度的环境下,经过一段时间,悬浮的胶体颗粒会从无序的结构相变成有序的蛋白石结构(opal)而形成胶体晶体。其周期性结构在可见光或近红外区可产生光子带隙,由于 PS、PMMA、 SiO_2 的折射率都较小,所以只存在方向带隙。但如果向胶体晶体的孔隙中填充高介电的材料(例如大部分半导体材料),将在去除模板后形成的反蛋白石结构中出现完全的光子带隙。

由于胶体晶体模板制备技术已趋近成熟,向模板的空隙填充高介电常数物质是制备三维有序大孔材料的关键。近几年发展的填充方法有化学气相沉积(CVD)法、脉冲激光溅射(PLD)法与离子溅射法、纳米晶体渗入法以及电沉积方法。Blanco 等^[50]采用 LPCVD 的方法以乙硅烷为先驱体,将硅的纳米团簇均匀沉积到蛋白石内部,然后中温退火处理形成多晶硅。纯硅反蛋白石结构是具有完全的光子带隙光子晶体,填充率接近 88%。匡代彬等^[51]用在脉冲激光溅射冲击下碎成纳米粒子沉积在模板上制备了大孔 Si 和大孔 Au。然而这些方法普遍存在设备昂贵、工艺复杂、填充率低和容易形成核壳结构的缺点。相比之下,电沉积方法沉积填充胶体晶体模板具有明显的优势,其最主要的优点是填充率高达 100%、几乎无结构收缩。2002 年, Vugt 等^[52]使用含有 10wt% GeCl_4 的无水乙烯乙二醇电沉积出非晶态的 Ge,但实验中不可避免氢的析出,导致镀膜质量较差。

本课题组从 2005 年开始开展三维有序大孔材料的相关研究,探索出制备 PS 胶体晶体模板最佳条

件,获得了有序度高的胶体晶体模板。我们选择填充率相对高的化学方法对模板进行填充,曾采用电泳、溶胶凝胶、电沉积等方法向模板填充各种不同基体材料,如 TiO_2 、Cu、FeNi 合金、 Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 以及氧化钇稳定氧化锆(YSZ)^[53]和氧化钐掺杂氧化铈(CGO)^[54]等。为实现用电沉积的方法在模板中填充半导体材料,本课题组自 2007 年开始探索离子液体的电沉积,开展离子液体辅助模板法制备 Ge 光子晶体的工作,利用含有 0.1mol/L GeCl_4 的 [HMIn]FAP 和 [EMIn]TfN 的离子液体制备出 Ge 三维光子晶体^[55]。离子液体辅助模板电沉积法开辟了一个制备半导体光子晶体的新领域,更多材料体系的制备、生长机理和光学特性的研究正在开展。

4 结语

本文综述了当前国内外离子液体中电沉积制备半导体薄膜材料的最新研究成果。由于离子液体有高热稳定性、可设计性、广泛的溶解性、良好的电化学性能、无毒性、可循环利用等优点,可作为理想的电解液,进而替代以水和其他有机物为媒介的电解液。因此,离子液体电沉积制备金属、合金、无机非金属氧化物和半导体材料有着重要的科学和技术意义。特别是胶体晶体模板技术与离子液体电沉积法相结合,可以灵活地制造出具有光子晶体结构的各种材料,与其他技术相结合,最终设计出具有特殊功能的新型器件。

但是离子液体中电沉积半导体材料也存在缺点:首先,需要超高纯($q_{H_2O} < 2\text{ppm}$)且对空气和水稳定的离子液体,符合要求的新型离子液体价格昂贵;其次,由于半导体材料的导电能力差,电沉积过程中还原电流小,尽管可以沉积纳米级的薄膜,但沉积微米级的 Si、Ge 等半导体膜是个难点。最后,离子液体中电沉积半导体材料的电化学反应机理还不十分清楚,需要大量的实验来获得电沉积工艺条件。对于 Ge、Si 及其合金的三维光子晶体的电沉积要在以下 3 个方面进行探索:一是选用高纯的离子液体;二是尝试其他电沉积方法;三是通过添加微量的导电杂质提高电导率的方法解决。综上所述,随着各种新型离子液体的合成和电化学过程的研究,离子液体电沉积半导体材料,特别是沉积三维光子晶体是极具前途的方法。

参考文献

- [1] Abedin S Z E, Endres F. *Acc Chem Res*, 2007, 40 (11):

- 1106—1113
- [2] Walden P. Bull Acad Imper Sci , 1914, 1: 1800
- [3] Wilkes J S, Zomorotko M J. J. Chem. Soc. Chem. Commun , 1992 (13): 965—967
- [4] Endres F, Abedin Z E S. Phys Chem. Chem. Phys , 2006, 8 (18): 2101—2116
- [5] Xue H, Shreeve J M. Eur J. Inorg Chem , 2005, 13: 2573—2580
- [6] Gao Y, Arritt SW, Twanley B, et al. Inorg Chem , 2005, 44 (6): 1704—1712
- [7] Ignat'ev N V, Welz-Biemann U, Kucheryna A, et al. J. Fluorine Chem , 2005, 126 (8): 1150—1159
- [8] Wasserscheid P, van Hal R, Bösmann A. Green Chem , 2002, 4: 400—404
- [9] Marsh KN, Boxall J A, Lichtenthaler R. Fluid Phase Equilib , 2004, 219 (110): 93—98
- [10] Van Valkenburg M E, Vaughn R L, Williams M, et al. 15th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, Colorado , 2003, 22—27
- [11] Qiao K, Deng Y Q. J. Mole Catal , 2001, 171: 81—84
- [12] Endres F. Chem. Phys Chem , 2002, 3 (2): 144—154
- [13] Welton T. Chem. Rev , 1999, 99: 2071—2083
- [14] Wasserscheid P, Welton T. Ionic Liquids in Synthesis Wiley-VCH, 2002, 56—64
- [15] Wasserscheid P, Welton T. Ionic Liquids in Synthesis Wiley-VCH, 2002, 103—126
- [16] Schröder U, Wadhawan J D, Compton R G, et al. New J. Chem , 2000, 24: 1009—1015
- [17] Swatoski R P, Holbrey J D, Rogers R D. Green Chem , 2003, 5: 361—363
- [18] Fang M H, Wang L S. Int J. Mol Sci , 2007, 8: 470—477
- [19] Pandey R K, Sahu S N, Chandra S. Handbook of Semiconductor Electrodeposition. NY: Marcel Dekker, 1996
- [20] Chen P Y, Lin Y F, Sun I W. J. Electrochem. Soc , 1999, 146 (9): 3290—3294
- [21] Wicelinski S P, Gale R J. Proc. Electrochem. Soc , 1987, 134: 262—263
- [22] Carpenter M K, Verbrugge M W. Proc. Electrochem. Soc , 1987, 7: 591—596
- [23] Verbrugge M W, Carpenter M K. US 4883567, 1989
- [24] Carpenter M K, Verbrugge M W. J. Mater Res , 1994, 9: 2584—2591
- [25] Carpenter M K, Verbrugge M W. US 5264111, 1993
- [26] Yang M H, Yang M C, Sun I W. J. Electrochem. Soc , 2003, 150 (8): C544—C548
- [27] Mann O, Aravinda C L, Freyland W. J. Phys Chem. B, 2006, 110: 21521—21527
- [28] Tsuda T, Hussey C L. Thin Solid Films, 2008, 516: 6220—6225
- [29] Jeng E G S, Sun I W. J. Electrochem. Soc , 1997, 144: 2369—2374
- [30] Lin M C, Chen P Y, Sun I W. J. Electrochem. Soc , 2001, 148: C653—C658
- [31] Hsiu S I, Sun I W. J. Appl Electrochem , 2004, 34: 1057—1063
- [32] Dale P J, Samantilleke A P, Shivagan D D, et al. Thin Solid Films, 2007, 515: 5751—5754
- [33] Li H, Liu R, Zhao R X, et al. Crystal Growth & Design, 2006, 6 (12): 2795—2798
- [34] Alanyalioglu M, Demir U, Shannon C. J. Electroanal Chem , 2004, 561: 21—27
- [35] Zhang X Y, Cai Y, Miao J Y, et al. J. Cryst Growth, 2005, 276: 674—679
- [36] Abedin Z E S, Saad A Y, Farag H K, et al. Electrochim. Acta, 2007, 52: 2746—2754
- [37] Katayama Y, Yokomizo M, Miura T, et al. Electrochemistry, 2001, 69: 834—836
- [38] Abedin Z E S, Borissenko N, Endres F. Electrochem. Commun , 2004, 6: 510—514
- [39] Borissenko N, Abedin Z E S, Endres F. J. Phys Chem. B, 2006, 110, 6250—6256
- [40] Endres F. Phys Chem. Chem. Phys , 2001, 3: 3165—3174
- [41] Endres F, Abedin Z E S. Phys Chem. Chem. Phys , 2002, 4: 1640—1648
- [42] Endres F, Abedin Z E S. Phys Chem. Chem. Phys , 2002, 4: 1649—1657
- [43] Salman R A, Abedin Z E S, Endres F. Phys Chem. Chem. Phys , 2008, 10: 4650—4657
- [44] Mallet J, Molinari M, Martineau F, et al. Nano Lett , 2008, 8 (10): 3468—3474
- [45] Salman R A, Mallet J, Molinari M, et al. Phys Chem. Chem. Phys , 2008, 10: 6233—6237
- [46] Yablonovitch E. Phys Rev Lett , 1987, 58: 2059—2062
- [47] John S. Phys Rev Lett , 1987, 58: 2486—2489
- [48] Lin S Y, Chow E, Bur J, et al. Optics Letters, 2002, 27 (16): 1400—1402
- [49] Noda S, Tomoda K, Yamamoto N, et al. Science, 2000, 289: 604—606
- [50] Blanco A, Grobchak S E. Nature, 2000, 405: 437—440
- [51] 匡代彬 (Kuang D B), 吴玉 (Wu Y), 欧晔栋 (Ou H D) 等. 应用化学 (Chinese Journal of Applied Chemistry), 2003, 20 (1): 92—94
- [52] Van Vugt L K, van Driel A F, Tjerkstra R W, et al. Chem. Commun , 2002, 2054—2055
- [53] Zhao J P, Li Y, Xin W H, et al. J. Solid State Chem , 2008, 18: 1239—244
- [54] Zhao J P, Li Y, Cao Z, et al. New J. Chem , 2008, 32: 1014—1019
- [55] Meng X D, Al-Salman R, Zhao J P, et al. Angew. Chem. Int Ed , 2009, 48: 2703—2707