

周庆涛◎著

陈翌庆◎导师

半导体纳米线及其阵列 可控生长和物性研究

BANDAOTI NAMIXIAN JIQI
ZHENLIE KEKONG
SHENGZHANG HE
WUXING YANJIU

HUBING BOSHI WENCONG



合肥工业大学出版社
HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

斛
兵
博
士
文
丛

半导体纳米线及其阵列 可控生长和物性研究

周庆涛 著 陈翌庆 导师

合肥工业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

半导体纳米线及其阵列可控生长和物性研究/周庆涛著. —合肥:合肥工业大学出版社,2012. 10

ISBN 978 - 7 - 5650 - 0486 - 5

I. ①半… II. ①周… III. ①半导体材料—纳米材料—研究
IV. ①TN304②TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 231252 号

半导体纳米线及其阵列可控生长和物性研究

周庆涛 著 陈翌庆 导师

责任编辑 权 怡

出 版	合肥工业大学出版社	版 次	2012 年 10 月第 1 版
地 址	合肥市屯溪路 193 号	印 次	2012 年 10 月第 1 次印刷
邮 编	230009	开 本	710 毫米×1010 毫米 1/16
电 话	总 编 室:0551—2903038	印 张	8.75
	市场营销部:0551—2903163	字 数	134 千字
网 址	www. hfutpress. com. cn	印 刷	中国科学技术大学印刷厂
E-mail	hfutpress@163. com	发 行	全国新华书店

ISBN 978 - 7 - 5650 - 0486 - 5

定价: 20.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社市场营销部联系调换。

《斛兵博士文丛》出版委员会学术委员会

主任委员：徐枏巍

副主任委员：刘光复 赵 韩

委 员：（按姓氏笔画为序）

刘全坤	刘光复	陈心昭
陈翌庆	罗建平	祖方道
赵 韩	徐枏巍	徐科军
梁昌勇		

出版编辑委员会

主任委员：刘心报

委 员：高 隽 陈翌庆 黄 康

李克明 孟宪余

史维芳 权 怡

出版说明

为贯彻教育部《关于实施研究生教育创新计划 加强研究生创新能力培养 进一步提高培养质量的若干意见》(教研〔2005〕1号)文件精神,培养研究生创新意识、创新能力,提高研究生培养质量,合肥工业大学设立了研究生科技创新基金,以支持和资助研究生的教育创新活动,为创新人才的成长创造条件。学校领导高度重视研究生教育创新,出版的《斛兵博士文丛》就是创新基金资助的项目之一。

《斛兵博士文丛》入选的博士学位论文是合肥工业大学 2008 届部分优秀的博士学位论文。为提高学位论文的出版质量,《斛兵博士文丛》以注重创新为出版原则,充分展示我校博士研究生在基础与应用研究方面的成绩。

《斛兵博士文丛》的出版,得到了相关兄弟院校和有关专家的大力支持,也得到了研究生导师和研究生的热情支持,我们谨此表示感谢,希望今后能继续得到他们的支持与帮助。

我们力求把这项工作做好,但由于我们经验不足和学识水平有限,书中难免存在不足之处,敬请读者给予批评指正。

合肥工业大学研究生学位论文出版编辑委员会

2011 年 11 月

总 序

胡锦涛总书记指出,为完成“十二五”时期经济社会发展的目标任务,在激烈的国际竞争中赢得发展的主动权,最根本的是靠科学技术,最关键的是大力提高自主创新能力。“提高自主创新能力,建设创新型国家”已明确写进了党的十七大报告。而创新型国家的建设靠人才,人才的培养靠教育。博士生教育与我国科学技术的进步与发展,与社会经济的发展有着直接而密切的联系,是国家创新体系的重要组成部分,研究生尤其是博士研究生培养质量如何,将集中体现一所高校的教育和科研水平。

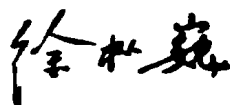
博士论文的研究工作一般都能体现本领域学科发展的前沿性和某些行业多元发展的战略性,应具有一定的创新性。为鼓励广大研究生,特别是博士研究生选择具有重大意义的科技前沿课题进行研究,进一步提高研究生的创新意识、创新精神、创新能力,激励、调动我校博士研究生及其指导教师进一步重视提高博士学位论文质量和争创优秀博士学位论文的主动性和积极性,展示我校博士研究生的学术水平,学校经过精心筹划,编辑出版了《斛兵博士文丛》。

此次入选《斛兵博士文丛》的论著,均为2008年毕业并获得博士学位的优秀博士研究生学位论文。我校的优秀博士学位论文评选工作旨在逐步建立有效的质量监督和激励机制,培养和激励我校在学博士生的创新精神,构建高层次创造性人才脱颖而出的优良氛围。同时优秀博士学位论文代表着我校博士生培养的最高水平,对我校博士生教育起到了示范作用。这套丛书中的论文大体上都有以下几个显著特点:一是选题均为本学科的前沿,具有较大的挑战性;二是论文的创新性突出,或是在理论上或是在方法上有创新;三是论文的成果较为显著,大多都在国际学术刊物上发表了与该论文有关的学术论文。

《斛兵博士文丛》的出版也是我校实施研究生创新工程的一个重要举措。伴随着办学条件的不断改善、人才培养政策的日趋完善和高层次创新型人才成长的良好环境的不断构建,一定能达到多出人才、快出人才、出好人才的目标。

我衷心希望广大研究生发扬我校的优良传统,在严谨求实、开放和谐、充满生机与活力的学术环境中奋发努力、锐意进取、勇于创新,通过自己的辛勤劳动和刻苦钻研写出更好的论文,为进一步提高我校的学术水平作出更大的贡献,为把学校建设成为国内先进、国际知名的创新型高水平大学而不懈努力。

合肥工业大学校长
教授、博士生导师



二〇一一年十一月

摘要

近年来,一维纳米结构,例如纳米管、纳米线、纳米带以及纳米同轴电缆等,引起了人们广泛的研究,不仅是因为它们是研究尺度和维度决定的物理和化学性质的理想体系,而且它们在未来纳米器件中有着重要的潜在应用。虽然一维纳米材料的研究已经取得了长足进步,在短短的十几年间就完成了由材料制备向原型器件的跨越,但值得注意的是,如何在形貌、排列、成分、结构以及性质上可控制备一维纳米材料,依然是一个很大的挑战,而一维纳米材料的可控制备是其应用于纳米器件的前提和基础。围绕着一维纳米材料的可控合成及其物性,本文开展了一系列的研究工作,主要包括以下几个方面:

1. 氧化硅纳米线阵列的合成及其发光性能研究

通过在氨气气氛下热蒸发熔融的 Ga-Si 合金,我们得到了一个半封闭、半透明的氧化硅气泡,在这个气泡的内壁上长满了大面积高度有序的非晶氧化硅纳米线。我们的实验结果清楚地表明,这些氧化硅纳米线阵列是以泡状的氧化硅薄膜为衬底,通过气-固(VS)机制生长的,而不是过去人们以液态金属 Ga 为核心催化生长非晶氧化硅纳米线阵列。有序 SiO_2 纳米线阵列的光致发光谱显示了一个从 290 nm 到 600 nm 的宽发射带,高斯拟合分析表明,该宽发光带是由七个发光峰组成的。其中,五个紫外发光峰,分别位于 325 nm (3.82 eV)、350 nm (3.54 eV)、365 nm (3.40 eV)、385 nm (3.22 eV) 和 390 nm (3.18 eV);二个蓝色发光峰,分别位于 430 nm (2.88 eV) 和 475 nm (2.61 eV)。我们认为这些发光峰与样品中的各种氧缺陷有关。

2. 三维球形 CdS 纳米锥阵列的合成及其结构和发光性能研究

我们提出一种新的途径成功地同质外延生长出三维球形 CdS 纳米锥阵



列,在这种方法中,我们设计自组装的 Cd/CdS 芯-壳球作为 CdS 纳米锥阵列生长的模板。我们发现沿着这些 CdS 纳米锥生长方向,稳定的纤锌矿结构和亚稳定的闪锌矿结构共格交替生长的现象。这种特殊的结构导致 CdS 纳米锥阵列显示出了量子阱的特征,并引起了两个光致发光峰,分别位于 503 nm (2.47 eV) 和 506 nm (2.45 eV)。

3. 铜及其合金衬底上生长二元氮化物纳米线有序结构

通过可调控的热蒸发法,我们在 Cu 和 $\text{Cu}_{99}\text{In}_1$ 合金箔片衬底上合成出尺寸和密度可控的 GaN 微米/纳米锥束。通过调节生长温度和金属衬底的成分可以有效调控 GaN 锥束的尺寸和密度。利用 X 射线衍射、扫描和透射电镜对合成出的 GaN 锥束进行表征,表明 GaN 锥是单晶六方纤锌矿结构,生长方向是 [1011] 方向。GaN 锥束是以气-液-固机制生长的。我们还研究了 GaN 锥束的依赖于尺寸和密度的室温光致发光性能。此外我们还在蒸镀有金膜的 Cu 片上合成出排列有序的 GaN 纳米线,发现 GaN 纳米线优先生长在 Cu 片表面的“沟壑”处;在 Cu 片上合成出 InN 纳米棒阵列,发现 InN 纳米棒优先生长在 Cu 片表面晶界交汇处,我们认为这些纳米线(棒)的定位生长是由于这些地方的能量较高,最不稳定,最易于纳米线(棒)的形核生长。

4. Ga 催化生长三元合金 Si-ZnS 纳米线及其发光性质

利用金属 Ga 为催化剂,通过一步热蒸发 ZnS 和 SiO 混合粉末,我们成功合成出大量的多晶三元合金 Si-ZnS 纳米线。利用 X 射线衍射、扫描和高分辨透射电镜表征合成出的三元合金 Si-ZnS 纳米线,发现三元合金 Si-ZnS 纳米线具有与立方 ZnS 或 Si 相同的结构。能谱分析表明,沿着三元合金 Si-ZnS 纳米线, Si/Zn/S 的原子比例具有明显的变化。三元合金 Si-ZnS 纳米线的室温光致发光谱显示两个发光峰,分别位于 355 nm 和 685 nm,显示了 ZnS 和 Si 叠加的发光特性。

5. 芯-壳异质纳米线的制备、表征和生长机理研究

以 Cu 片为衬底,我们成功合成出了 Cu-SiO₂ 和 ZnS-CuS 芯-核纳米线。

(1) Cu-SiO₂ 纳米电缆:通过热蒸发 SiO 粉末,在 Cu 片衬底上生长出

Cu-SiO₂ 纳米电缆。其生长过程是:在高温下,Cu 片衬底表面熔化出许多 Cu 液滴,这些 Cu 液滴催化生长出 SiO₂ 纳米管。随着 SiO₂ 纳米管的生长,管内外的气压差越来越大,当 SiO₂ 纳米管生长到一个临界长度,在纳米管内外气压差的作用下,Cu 液滴中部分 Cu 就会从 SiO₂ 纳米管处析出,并随着 SiO₂ 纳米管一起生长,形成 Cu-SiO₂ 纳米电缆。我们发现 Cu-SiO₂ 纳米电缆优先生长在 Cu 片衬底表面的“沟壑”处。这是由于“沟壑”处能量较高,较不稳定,高温下这些地方最易熔化出 Cu 液滴来催化 Cu-SiO₂ 纳米电缆的生长。

(2)ZnS-CuS 芯-核纳米线:通过在 H₂ 气氛中热蒸发 ZnS,在 Cu 片衬底上生长出了 ZnS-CuS 芯-核纳米线。其生长过程是:首先高温下 ZnS 分解成 Zn 和 S 的蒸气,并在 Cu 片衬底所处的低温区通过 VS 法生长出 ZnS 纳米线,而 Cu 片衬底表面蒸发出的少量 Cu 蒸气也会与 S 蒸气反应生成 CuS,并覆盖在 ZnS 纳米线表面,最终形成 ZnS-CuS 芯-核纳米线。

关键词:一维纳米材料;纳米线阵列;三元合金纳米线;芯-壳异质纳米线;光致发光

Abstract

Recently, one-dimensional (1D) nanostructures, such as nanotubes, nanowires, nanobelts and nanocables, have aroused intensive research interest due to their importance for fundamental studies of size-dependent physical and chemical properties and for their potential application in nano-devices. Though the research of 1D nanomaterials already has been got considerable progresses, it still remains a significant challenge to achieve controllable synthesis of 1D nanomaterials with desired morphologies, arrangement, components, structures and properties, which is a foundation and prerequisite for the applications of the nanomaterials. In this dissertation, a series of significances have been obtained on the controllable synthesis of 1D nanomaterials and relative physical properties, which can be summarized as following:

1. Synthesis and photoluminescence properties of aligned silica nanowires arrays

Large area, aligned amorphous silica nanowires have been found growing on the inner wall of bubble-like silica film, which was prepared by thermal evaporation of a molten gallium-silicon alloy in a flow of ammonia. The bubble-like silica film functions as a substrate, guiding the growth of silica nanowires by a vapour-solid process. This work helps us to clearly elucidate the growth mechanism of aligned amorphous silica nanowires, ruling out the possibility of liquid gallium acting as a nucleation substrate for the growth of the aligned silica nanowires. A broad emission band from 290 to 600 nm is observed in the photoluminescence (PL) spectrum of these

nanowires. The emission curve could be fitted with Gauss method to seven PL peak: two blue emission peaks at 430 nm (2.88 eV) and 475 nm (2.61 eV); and five ultraviolet emission peaks at 325 nm (3.82 eV), 350 nm (3.54 eV), 365 nm (3.40 eV), 385 nm (3.22 eV) and 390 nm (3.18 eV) respectively, which may be related to various oxygen defects.

2. Synthesis, structure and photoluminescence properties of three-dimensional CdS nanocone arrays

The three-dimensional CdS nanocone arrays have been found growing homoepitaxially on the self-assembled Cd/CdS core-shell sphere, which was designed to serve as a template. The alternation of the wurtzite (WZ) and zinc blende (ZB) phases along the growth direction of the nanocones has been observed in the as-synthesized CdS nanocones. The WZ/ZB admixtures exhibit the features of a quantum well, which causes the two peaks centered at 503 nm (2.47 eV) and 506 nm (2.45 eV) in the room-temperature photoluminescence spectrum.

3. Aligned binary nitride nanowires grown on the Cu and Cu-based alloy wafers

GaN micro/nanocone bundles with controllable size and density have been synthesized on Cu or Cu₉₅In₅ alloy wafers using a modified thermal-evaporation process. The size and density of GaN cone bundles could be efficiently controlled by adjusting growth temperatures and the components of metal substrates. The structure and morphology of the as-synthesized GaN cones were characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The as-synthesized micro/nanocones are single crystals with a hexagonal wurtzite structure, growing along the [1011] direction. The growth process follows a vapor-liquid-solid mechanism. The dependence of photoluminescence property on the size and density of GaN cone bundles at room temperature was also investigated. In addition, aligned GaN nanowires have been synthesized on a Cu wafer coa-

ted a Au film, and find that the GaN nanowires prefer to grow on the “groove” of the Cu wafer; aligned InN nanorods have been synthesized on a Cu wafer, and find the InN nanorods prefer to grow along the grain boundaries. It is believed that there have higher energy on the areas where the nanowires (nanorods) grown, which is easy for the nanowires (nanorods) nucleation and growth.

4. Ga-catalysed growth and optical properties of ternary alloyed Si-ZnS nanowires

Bulk-quantity ternary alloyed Si-ZnS nanowires with polycrystalline have been successfully synthesized by one-step thermal evaporation of a mixed powder of ZnS and SiO, using metallic-gallium as catalyst. The morphology and structure of the as-synthesized ternary alloyed Si-ZnS nanowires were characterized by using X-ray diffraction, scanning electron microscopy and high-resolution transmission electron microscopy. The observations reveal that the ternary alloyed Si-ZnS nanowires have the same structure with cubic ZnS or Si. X-ray energy dispersive spectrometer analysis indicates there is remarkable Si/Zn/S variation along the Si-ZnS nanowire. The room-temperature photoluminescence spectrum shows that the as-synthesized Si-ZnS nanowires have two emission peaks at 355 nm and 685 nm, and feature the superimposed optical properties of ZnS and Si.

5. Synthesis, characterization and growth mechanism of core-shell nanowire heterostructures

Cu-SiO₂ nanocables and ZnS-CuS core-shell nanowires have been successfully synthesized using Cu wafer as substrates;

(1) Cu-SiO₂ nanocables: Cu-SiO₂ nanocables have been synthesized on the Cu wafer substrate via thermal evaporation of SiO powder, and the grown process could be described as follow; at elevated temperature, many Cu droplets were formed on the surface of the Cu wafer, and served as catalyst for the VLS growth of SiO₂ nanotubes. As the growth of the SiO₂ nanotubes, the pressure in the nanotubes would lower than that in the alu-

mina tube, and the difference of the pressure may lead the growth of Cu-SiO₂ nanocables. It is found the Cu-SiO₂ nanocables prefer to grow on the “groove” of the Cu wafer, and it is believed that there is higher energy on the areas, which is easy for the nanowires (nanorods) nucleation and growth.

(2) ZnS-CuS core-shell nanowires: ZnS-CuS core-shell nanowires have been synthesized on the Cu wafer substrate via thermal evaporation of ZnS powder in H₂ carrier gas, and the growth process can be described as follow: at elevated temperature, ZnS was decomposed to Zn and S vapor, and ZnS nanowires would grow on the Cu wafer in the low-temperature area by vapor-solid mechanism. And then Cu vapor was evaporated from the Cu wafer, reacted with S vapor, and form CuS. CuS covered outside of the ZnS nanowires, and the ZnS-CuS core-shell nanowires were formed at last.

Keywords: one-dimensional nanostructures; nanowire arrays; ternary alloyed nanowires; core-shell nanowire heterostructures; photoluminescence

目 录

第 1 章 绪 论	(001)
1.1 引言	(001)
1.2 纳米材料的内涵与性质	(003)
1.2.1 纳米材料的概念	(003)
1.2.2 纳米材料的特性	(003)
1.3 一维纳米材料的研究进展和发展趋势	(008)
1.3.1 一维纳米材料的合成制备	(008)
1.3.2 一维纳米材料制备的发展趋势	(019)
1.3.3 一维纳米材料物性研究进展	(022)
1.4 本文选题背景与研究内容	(025)
第 2 章 氧化硅纳米线阵列的合成及其发光性能研究	(034)
2.1 引言	(034)
2.2 实验装置和制备方法	(035)
2.3 SiO ₂ 纳米线阵列的制备、表征及发光性能研究	(036)
2.3.1 实验过程和测试	(036)
2.3.2 实验结果与讨论	(037)
2.4 本章小结	(043)
第 3 章 三维球形 CdS 纳米锥阵列的合成及其结构 和发光性能研究	(046)
3.1 引言	(046)
3.2 实验过程与表征	(049)
3.2.1 三维球状 CdS 纳米锥阵列的制备过程	(049)

3.2.2	三维球状 CdS 纳米锥阵列的表征与测试	(049)
3.3	实验结果与分析	(049)
3.3.1	三维 CdS 纳米锥球形阵列的形貌	(049)
3.3.2	三维 CdS 纳米锥球形阵列的结构与成分	(051)
3.3.3	三维 CdS 纳米锥球形阵列的生长机制	(055)
3.3.4	三维 CdS 纳米锥球形阵列的发光特性	(057)
3.4	本章小结	(059)
第 4 章	铜及其合金衬底上生长二元氮化物纳米线有序结构	(065)
4.1	引言	(065)
4.2	铜和铜-铜合金衬底上生长 GaN 微米/纳米锥束	(066)
4.2.1	引言	(066)
4.2.2	实验过程与表征	(066)
4.2.3	实验结果和分析	(068)
4.3	铜衬底上生长有序 GaN 纳米线	(074)
4.3.1	实验过程	(074)
4.3.2	实验结果与讨论	(075)
4.4	铜衬底上定位生长有序 InN 纳米棒阵列	(076)
4.4.1	实验过程	(076)
4.4.2	实验结果与分析	(077)
4.5	本章小结	(078)
第 5 章	Ga 催化生长三元合金 Si-ZnS 纳米线及其发光性质	(082)
5.1	引言	(082)
5.2	实验过程和测试	(083)
5.2.1	三元 Si-ZnS 纳米线的制备过程	(083)
5.2.2	三元 Si-ZnS 纳米线的表征测试	(084)
5.3	实验结果与分析	(084)
5.3.1	三元合金 Si-ZnS 纳米线的形貌	(084)
5.3.2	三元合金 Si-ZnS 纳米线的结构与成分	(085)
5.3.3	三元合金 Si-ZnS 纳米线的微观结构与成分	(086)
5.3.4	三元合金 Si-ZnS 纳米线的生长机制	(088)
5.3.5	三元合金 Si-ZnS 纳米线的发光性能	(090)

5.4 本章小结	(091)
第6章 芯-壳异质纳米线的制备、表征和生长机理研究	(095)
6.1 引言	(095)
6.2 Cu-SiO ₂ 芯-壳纳米线	(096)
6.2.1 引言	(096)
6.2.2 实验过程与测试	(097)
6.2.3 实验结果与分析	(098)
6.2.4 Cu-SiO ₂ 纳米电缆的生长机制	(103)
6.3 ZnS-CuS 芯-壳纳米线	(104)
6.3.1 引言	(104)
6.3.2 实验过程与测试	(105)
6.3.3 实验结果与分析	(105)
6.3.4 ZnS-CuS 芯-壳纳米线的生长机制	(108)
6.4 本章小结	(109)
第7章 总结与展望	(114)
7.1 本文主要研究内容	(114)
7.2 展望	(116)