



沈阳市优秀自然
科学著作资助项目

SHENYANG SHI YOUXIU ZIRAN KE XUE ZHUO ZI ZHU ZHU XIANG MU

基于应力诱导法的氧化亚铜纳米线 制备及其应用的研究

A Study on the Fabrication and Application of Copper Oxide
Nanowires Based on Stress-Induced Method

岳玉梅 张利国 姬书得 著

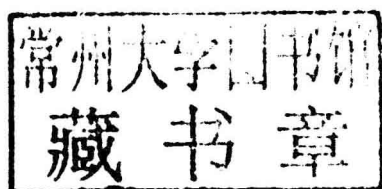


辽宁科学技术出版社

LIAONING SCIENCE AND TECHNOLOGY PUBLISHING HOUSE

基于应力诱导法的氧化亚铜 纳米线制备及其应用的研究

岳玉梅 张利国 姬书得 著



辽宁科学技术出版社

沈 阳

沈阳市优秀自然科学著作资助项目

© 2013 岳玉梅 张利国 姬书得

图书在版编目(CIP)数据

基于应力诱导法的氧化亚铜纳米线制备及其应用的研究 / 岳玉梅, 张利国, 姬书得著. —沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2013.5

ISBN 978-7-5381-8056-5

I. ①基… II. ①岳… ②张… ③姬… III. ①纳米材料—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第110465号

出版发行: 辽宁科学技术出版社

(地址: 沈阳市和平区十一纬路29号 邮编: 110003)

印刷者: 沈阳新华印刷厂

经销者: 各地新华书店

幅面尺寸: 185mm × 260mm

印 张: 4.25

字 数: 110千字

印 数: 1~3000

出版时间: 2013年5月第1版

印刷时间: 2013年5月第1次印刷

责任编辑: 李伟民 乔志雄

特邀编辑: 王奉安

封面设计: 嵘 嵘 解 龙

责任校对: 刘 庶

书 号: ISBN 978-7-5381-8056-5

定 价: 20.00元

联系电话: 024-23284360

邮购电话: 024-23284502

<http://www.lnkj.com.cn>

目 录

1 绪 论	001
1.1 研究背景和动机	001
1.2 目前研究难点和挑战	007
1.3 研究宗旨和目标	008
1.4 研究的主要内容	008
2 纳米线制备与评估	010
2.1 实验步骤	011
2.2 直接降温过程和阶梯降温过程	013
2.3 纳米线最佳制备条件	014
2.4 纳米线直径的可控性	017
2.5 纳米线成分分析	022
3 纳米线生长机理分析	031
3.1 Cu 薄膜内应力分析	033
3.2 加热过程	038
3.3 阶梯降温过程	039
4 指定位置纳米线的生长	041
4.1 实验过程	042
4.2 改善措施	047
5 光电效应的应用	050
5.1 简介	052
5.2 样品制备	054
5.3 暗电流曲线	055
5.4 伏安特性曲线	056
6 结 论	060
参考文献	062

1 绪论

1.1 研究背景和动机

纳米科技是一门交叉性很强的综合学科，是研究结构尺寸在0.1~100 nm范围内材料的性质和应用的一种技术，同时也是研究电子、原子和分子内的运动规律和特性的一项崭新技术。nm如同cm、dm和m一样，是度量长度的单位，1 nm等于10亿分之一米，将1 nm的物体放到乒乓球上，就像一个乒乓球放在地球上一般。纳米科技是20世纪90年代初迅速发展起来的，以0.1~100 nm这样的尺度为研究对象的新的前沿科研领域，它是以许多现代先进科学技术为基础的科学技术，是现代科学（混沌物理、量子力学、介观物理学、分子生物学）和现代技术（计算机技术、微电子和扫描隧道显微镜技术、核分析技术）结合的产物。纳米科技又将引发一系列新的科学技术，例如纳米电子学、纳米材料学、纳米机械学等。纳米科技被认为是世纪之交出现的一项高科技，其最终目标是人类按照自己的意志直接操纵单个原子、分子，制造出具有特定功能的产品。科学家们已经研究了几十年，研究的领域迅速扩展，内涵不断扩展，所研究的内容涉及现代科技的广阔领域。

当物质到达nm尺寸以后，物质的性能就会发生突变，显著地表现出许多新的特性，出现特殊性能。纳米材料的奇异性是由于其构成基本单元的尺寸及其特殊的界面、表面结构所决定的。纳米效应就是指纳米材料具有传统材料所不具备的奇异或者反常的物理、化学特性，比如原本导电的铜到某一纳米界限就不导电，原来绝缘的二氧化硅、晶体等，在某一纳米级界限时开始导电。这是由于纳米材料颗粒尺寸小、表面积大、表面能高、表面原子所占比例大等优点，以及其特有的三大效应：表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应。再例如，半导体纳米颗粒发射光的颜色随着它们尺寸的变化而变化，当金的纳米颗粒尺寸低于20 nm时，它的熔化温度将

随之骤降。

纳米科技也史无前例地激发了对材料的研究兴趣，影响了诸多的领域。纳米材料中，由于纳米级尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度等物理特征尺寸相当或者更小，使得晶体周期性的边界条件被破坏；纳米微粒的表面层附近的原子密度减小；电子的平均自由程很短，而局域性和相干性增强。尺寸下降还使纳米体系包含的原子数大大下降，宏观固定的准连续能带转变为离散的能级。这些导致纳米材料宏观的声学、光学、电学、磁学、热学、力学等的物理效应与常规材料有所不同，体现为量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观隧道效应等。目前描述纳米材料中的基本物理效应主要是从金属纳米微粒研究基础上发展和建立起来的，要准确把握纳米科技中现象的本质，必须要在理论上实现从连续系统物理学向量子物理学的转变。

当今科技的发展要求材料的超微化、智能化、元件的高集成、高密度存储和超快传输等特性，为纳米科技和纳米材料的应用提供了广阔的空间。美国制定的“国家纳米科技倡议”（NNI）中所列纳米科技涉及的领域很宽泛，但最基本的有3个，即纳米材料、纳米电子学、光电子学和磁学、纳米医学和生物学。

自从发明了碳纳米管，一维纳米结构在纳米科技领域中已经变成了重要的研究内容。这些纳米结构具有独特的量子效应，能够直接影响电子特性和光学性能。因此一维纳米结构在显示了与尺寸有关的电学、光学、热学和机械学特性的巨大潜力，同时也在制造纳米级电子连接、光电子仪器和机电设备等方面表现出突出优势。爱因斯坦曾预言：“未来科学的发展无非是继续向宏观世界和微观世界进军。”纳米科技以空前的分辨率为人类揭示了一个可见的原子、分子世界，它的最终目标是直接以原子和分子来制造具有特定功能的产品。

总体说来，纳米科技主要包含下列4个方面：

第一方面是纳米材料，包括制备和表征。在纳米尺度下，物质中电子的放性（量子力学性质）和原子的相互作用将受到尺度大小的影响，如能得到纳米尺度的结构，就可能控制材料的基本性质，如熔点、磁性、电容，甚至颜色，而不改变物质的化学成分。用超微粒子（纳米尺度粒子）烧成的陶瓷硬度可以更高，超微粒子灰加入橡胶后，将黏在聚合物分子的端点上，所做成的轮胎将大大减小磨损和延长寿命。

第二方面是纳米动力学，主要是微机械和微电机，或总称为微型电动机械系统，用于有传动机械的微型传感器和执行器、光纤通信系统，特种电子设备、医疗和诊断仪器等。特点是部件很小，刻蚀的深度往往要求数十至数百微米，而宽度误差很小。这种工艺还可用于制作三相电动机，用于超快速离心机或陀螺仪等。在研究方面还要相应地检测准原子尺度的微变形和微摩擦等。

第三方面是纳米生物学和纳米药理学，如在云母表面用纳米微粒度的胶体金固定DNA的粒子，在二氧化硅表面的叉指形电极做生物分子间相互作用的试验，磷脂和脂肪酸双层平面生物膜，DNA的精细结构等。有了纳米技术，还可利用自组装方法在细胞内放入零件或组件使构成新的材料。新的药物，即使是微米粒子的细粉，也大约有半数不溶于水，但如粒子为纳米尺度（即超微粒子），则可溶于水。

第四方面是纳米电子学，包括基于量子效应的纳米电子器件、纳米结构的光/电性质、纳米电子材料的表征，以及原子操纵和原子组装等。当前电子技术的趋势要求器件和系统更快、更冷、更小。“更快”是指响应速度要快。“更冷”是指单个器件的功耗要小。

纳米材料是未来的新材料，又称为超微颗粒材料，由纳米粒子组成。纳米粒子也叫超微颗粒，是指尺寸在1~100 nm间的粒子，是处在原子簇和宏观物体交界的过渡区域，从通常的关于微观和宏观的观点看，这样的系统既非典型的微观系统亦非典型的宏观系统，是一种典型的介观系统，它具有表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应。当人们将宏观物体细分成超微颗粒（纳米级）后，它将显示出许多奇异的特性，即它的光学、热学、电学、磁学、力学以及化学方面的性质和大块固体时相比将会有显著的不同。纳米材料研究是目前材料科学研究的一个热点，纳米材料是纳米技术应用的基础，其相应发展起来的纳米技术则被公认为是21世纪最具有前途的科研领域。纳米材料由于具有特异的光学、电学、磁学、热学、声学、力学、化学和生物学性能，广泛应用于宇航、国防工业、磁记录设备、计算机工程、环境保护、化工、医药、生物工程和核工业等领域，它不仅在高科技领域有不可替代的作用，也为传统产业带来生机和活力。纳米科技给我们生活带来的变革，将不亚于电力代替蒸汽的变革。

纳米材料具有特殊的结构与性能，纳米固体中的原子排列既不同于长程有序的晶体，也不同于长程无序、长程有序的“气体状”固体结构，是一种介于固体和分

子间的亚稳中间态物质。因此,一些研究人员把纳米材料称之为晶态、非晶态之外的“第三态晶体材料”。正是由于纳米材料这种特殊的结构,使之产生四大效应,即小尺寸效应、量子效应(含宏观量子隧道效应)、表面效应和界面效应,从而具有传统材料所不具备的物理、化学性能,表现出独特的光学、电学、磁学和化学特性。当金属或非金属被制备成小于100 nm的粉末时,其物理性质就发生了根本的变化,具有高强度、高韧性、高比热、高导电率、高扩散率、磁化率及对电磁波具有强吸收性等,据此可制造出具有特定功能的产品。例如,纳米铁材料的断裂应力比一般铁材料高12倍,气体在纳米材料中的扩散速度比在普通材料中快几千倍;纳米磁性材料的磁记录密度可普通的磁性材料提高10倍,纳米颗粒材料与生物细胞结合力很强,为人造骨质的应用拓宽了途径等。

此外,由于纳米结构的高表面积与体积比、尺寸限制效应和高质量晶体结构使纳米材料具有独特而优异的性能,越来越多的机器设备应用了这些特点。无数新的应用已经在许多学科的实验室实现了,比如光学、电学、机械学和生物医学等的实验室。近些年来,不仅仅关于纳米结构的基础科学,而且有关它们的巨大的潜在应用,研究者们越来越对纳米结构的研究产生了浓厚的兴趣。

所谓的“纳米线”是一种纳米尺度的线,换一种说法,纳米线可以被定义为一种具有在横向上被限制在100 nm以下(纵向没有限制)的一维结构。这种尺度上,量子力学效应很重要,因此也被称作“量子线”。根据组成材料的不同,纳米线可分为不同的类型,包括金属纳米线(Ni、Pt、Au等)、半导体纳米线(InP、Si、GaN等)和绝缘体纳米线(SiO_2 、 TiO_2 等)。纳米线不仅仅因为尺寸的改变,而且成分与形状的改变也导致了材料光学、电学、磁学、机械和化学等特性发生了改变。纳米线已经成为近些年广泛研究的课题,作为纳米科技的一个重要组成部分,纳米线可以被用来制作超小电路。典型的纳米线的纵横比在1 000以上,因此它们通常被称为一维材料。纳米线具有许多在大块或三维物体中没有发现的有趣的性质,这是因为电子在纳米线中在横向受到量子束缚,能级不连续,这种量子束缚的特性在一些纳米线中(比如碳纳米管)表现为非连续的电阻值,这是由纳米尺度下量子效应对通过纳米线电子数的限制引起的。在电子、光电子和纳电子机械器械中,纳米线有可能起到很重要的作用,它同时还可以作为合成物中的添加物、量子器械中的连线、场发射器和生物分子纳米感应器。正是由于纳米线独特的性质,比如半导体和金属

氧化物纳米线已经成为纳米科技的研究热点和前沿之一。近年来,研究人员使用多种制备方法制备各种材料的纳米线,这些纳米线拥有突出的机械性能、电学性能、光学以及热学性能,因此这些纳米线将成为不远的将来的科学技术的主力军,也将被广泛应用于克服世界范围内在能源、食品 and 卫生等领域内的危机问题。毋庸置疑,为了实现特定的应用,未来的研究和发展需要解决目前的研究状况和实际应用之间存在的差距。

纳米线的晶体结构可分为单晶、多晶、非晶体等。对于大多数应用而言,理想的材料应该是单晶体结构、无缺陷。单晶体结构的纳米线由于具有独特的电学、光学、机械学和电磁学等特性,因此是研究者重点研究的结构。单晶体结构纳米线是沿着特定的轴线方向生长,依照材料的结晶学,纳米线的横断面可能是圆的、六边形的或者是多面体的。纳米线的长度可以从几百纳米到几百微米,甚至是几百毫米。然而,它的厚度与它的长度相比总是可以忽略不计。有时专门的术语“纳米棒”用来描述长度从几十到几百纳米变化的短的纳米线。近年来,被认为能在许多潜在纳米器件上应用的半导体纳米线已经成为研究的热点和前沿,它们拥有许多与小尺寸相关的特殊性质。

最近研究人员越来越对 Cu_2O 纳米线产生了浓厚的兴趣,首先, Cu_2O 纳米线是最早认知的P型半导体之一,它的直接带隙为 -2.17 eV , 是应用在太阳能电池中的潜在的光电材料。研究者最近也报道了对于树枝状结构n型的 Cu_2O , 其光电流有显著的提高。其次, Cu_2O 纳米结构已经在诸多领域显示了广泛的应用前景,比如高性能的气敏传感器、催化剂、锂离子电池的阴极材料,以及可见光照射下的光解水。此外,与传统使用的半导体材料,如Si和GaAs相比, Cu_2O 具有价格低廉、无毒、良好的环境品质以及极大的储量等。

在过去的几十年中,基于 Cu_2O 纳米线在不同领域的应用前景,研究人员研究了许多的制备方法。纳米线构成的实质就是结晶的过程,研究者已经研究了这个过程有几百年之久。从气相、液相或者固相到实体的形成涉及两个基本的过程:晶核形成和生长。持续不断的材料供给,这些核心就像种子一样进一步生长,构成长的、有秩序的晶格。此外,这个生长过程需要持续可控制的速率,以得到组织均匀和形态均一的晶体结构。最常见的方法是在铜溶液中的电化学沉积模板法, Cu_2O 纳米线在多孔的模板中形成,例如阳极氧化铝模板。模板合成法是较便利的制备纳米结构

的方法,利用其多孔的结构,这种方法涉及电化学沉积。尽管这种方法是制备可控均一尺寸、排列整齐的纳米线的有效、便捷的方法,但是这个过程复杂,同时为了得到单一的纳米线必须移去模板。这种方法不是最理想的制备单晶体纳米线的方法,并且产量也相对低,其他的方法需要溶液基础上的化学合成,涉及在表面活性剂帮助下还原硫酸铜溶液。 Cu_2O 纳米线这样的制备技术通常需要使用催化剂,或者其他的起始剂,同时需要特殊的制备设备或者苛刻的制备条件,因此很难控制整个的制备过程。最近研究表明,在有氧环境下,温度达到或者高于 $300\text{ }^\circ\text{C}$,通过热氧化 Cu_2S 纳米线就能制备出 Cu_2O 和 CuO 纳米线,但是这种方法制备的 Cu_2O 和 CuO 纳米线是多晶体结构的。总之,前述的制备 Cu_2O 纳米线的方法需要特殊的条件,复杂的、费时的控制过程以及昂贵的化学制品等。

纳米材料的制备和研究是整个纳米科技的基础。此外,以上叙述的方法制备的 Cu_2O 纳米线,由于低的材料结晶度和低的长径比, Cu_2O 纳米线不具备足够好的特性,使其进一步的应用受到了很大的限制。

另一方面,当用于TEM实验的铜网格、铜薄片和铜线等铜基体在空气或者纯氧气环境下,加热到 $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 即能制备出浓密的 CuO 纳米线。这种制备方法命名为应力诱导法或者热氧化法。应力诱导法最好的解释就是压应力对纳米线形成的影响,这些压应力源于不同材料层的热膨胀系数。这个机理很容易通过一个简单的现象被更好地理解,即马路上的人们总是从水泄不通的、拥挤的地方挤向不拥挤的、宽敞的地方。

除了以上提到的,应力诱导法也制备了其他多种材料的纳米线,例如 Sn 纳米线、 Si 纳米线、铜纳米线、 Bi 纳米线以及铝纳米线等。研究者们已经探究了自发生成 Sn 纳米线的机理,生成 Sn 纳米线的驱动力源于由于 Sn 沉积物生成了一种叫 Cu_6Sn_5 的金属间化合物,由此产生了双向压应力,尤其在 Sn 薄膜的晶粒间界处产生的压应力。其他研究者应用这个应力诱导法制备了 Si 纳米线,这些 Si 纳米线直接从硅片上生长,不需要为后续的应用做额外的处理工序,在这个研究中纳米线生长的主要参数是表面处理和截流气体的使用。一些研究者研究了在多晶的薄膜上快速制备大量的 Cu 纳米线,这些纳米线的直径和长度由温度、薄膜的厚度、晶粒尺寸和时间控制。铜原子的扩散是由于晶粒局部的应力梯度造成的,应力梯度源于晶粒各向异性导致的晶粒边界材料和几何的奇异性,薄膜氧化层上的薄弱点成为纳米线生成的初

始位置；一些研究者研究使用这种方法制备Bi纳米线，这些纳米线在室温条件下以每秒几微米的速率在含有Bi和铬-氮化物合成物的薄膜上自发地生长，在这个复合薄膜上较高的压应力是纳米线生长的驱动力；一些研究者报道了在热退火之后，单晶的Bi纳米线在薄膜上的生长，这是由于各层不同的热膨胀系数，在薄膜和Si热氧化层之间产生了压应力，通过释放了这些压应力驱动了纳米线的生长。此外，一些研究者报道了在热处理过程中，在铝薄膜上Al纳米线的生长，并研究了铝薄膜特性和热处理条件对纳米线的形成和生长的影响，研究表明，铝表面的氧化层和由于表面扩散而导致的原子重新分配，对于纳米线的生长过程具有较大的影响作用。

和其他制备纳米线的方法相比，应力诱导法是简单而有效的。在我们的研究中，制备氧化亚铜纳米线仅仅需要Cu、Ta和硅片，不需要任何催化剂和添加剂，也不涉及任何复杂化学反应的制备过程。此外，这个方法不仅具有低成本的特点，而且还具有高产量的特性。所制备的纳米线规则分布，具有双晶或者单晶特性的高质量的晶体结构。研究表明，加热温度是控制所制备的纳米线直径的关键因素。在400~700 °C如此高温的条件下，生成的纳米线是CuO纳米线，而不是Cu₂O纳米线。最近研究者报道，在加热温度为340 °C的条件下，Cu纳米线从沉积在SiO₂/Si片上的铜膜上生长，在此研究中，没有详细研究纳米线的组成成分以及纳米线的微观结构。

在我们的研究中，应用简单而高效的应力诱导法制备了高性能的Cu₂O纳米线，避免了其他制备方法的缺点与不足，在当前纳米线制备的研究领域中实现了重要的突破性的创新。

1.2 目前研究难点和挑战

到目前为止，还没有实现利用简单有效的方法，大规模制备高质量的Cu₂O纳米线。因此，研究一种简单的能够制备出高性能、高长径比的Cu₂O纳米线的创新制备方法是当务之急。

首先，当前很少有关于制备可控制的Cu₂O纳米线的研究报道，然而可控制的Cu₂O纳米线是进一步开发以其为基础的纳米设备所必需的先决条件。直到现在，实现有效地控制包括Cu₂O纳米线直径和长径比在内的物理特性，仍然是研究者们所面

临的巨大挑战。其次，应力诱导法的纳米线生长机理对于研究者们仍然是个谜，而对于生长机理的研究将引导人们彻底而清晰地理解这个方法的实质。再次，如果能实现在指定位置制备特定图案的纳米线，必将会对下一代制备高性能的纳米器件产生巨大的影响。最后，大力开发 Cu_2O 纳米线在更多领域中的潜在应用是另外一个巨大的挑战。

1.3 研究宗旨和目标

研究的主要目标是制备氧化亚铜纳米线，详细说明如下：

目标之一：制备均一的、高质量的氧化亚铜纳米线。应用应力诱导法制备氧化亚铜纳米线，详细研究众多参数如何影响纳米线的生长，研究如何影响纳米线的长径比、直径以及纳米线的组成成分，最后研究纳米线的最佳制备生长条件。

目标之二：控制氧化亚铜纳米线的直径。为了扩展氧化亚铜纳米线将来更广阔的应用空间，研究出有效而简单易行的方法来控制其纳米线的直径是至关重要的。

目标之三：氧化亚铜纳米线生长机理的分析。通过理解纳米线生长机理，最终目的是更精确地控制所制备的纳米线的形貌、结构、成分以及尺寸，进而精确控制纳米线的特性。

目标之四：指定位置的特定图案纳米线的制备。这部分研究将为大规模的生产，以及将来在纳米科技中众多的工业和商业中的应用打下坚实的基础。同时能够在纳米级仪器制造和功能单元高度集成化领域中显示巨大潜力，并且也能够有效地提高其性能。

目标之五：光电效应中的应用。氧化亚铜纳米线在太阳能电池中的应用将成为开发高效能的、低成本的太阳能电池的全新的方法，还需进一步的实验和理论的研究。

1.4 研究的主要内容

作为纳米科技中的非常活跃的一个研究领域，在本专著中系统地研究了氧化亚铜纳米线的制备和应用。尤其氧化亚铜是具有优异的光学和电磁学性能的重要的半

导体材料之一，是本研究的核心。

本专著分别研究了氧化亚铜纳米线的制备，进而可控制其纳米线的直径，并深刻探究纳米线的生长机理。此外，实现了在指定位置特定形状的纳米线的制备，以及进一步扩展纳米线的应用领域。本专著的研究将为纳米线在众多工业中的应用打下坚实的理论和试验基础。

本专著主要分为6章，分别如下：

第1章介绍了本研究的背景与研究动机、目前的研究难点和挑战以及研究的宗旨和目标。

第2章详细地论述了氧化亚铜纳米线的制备过程，以及如何评价其特性。尤其重点研究了纳米线的制备过程中直接降温 and 阶梯降温对纳米线生长的影响，并在这一章中提出了纳米线制备的最佳条件，实现了通过调整沉积铜膜的厚度达到控制纳米线直径的目的。此外，使用扫描电子显微镜、X射线衍射分析、能量弥散X射线谱分析、选定区域电子衍射、透射电子显微镜和高分辨透射电子显微镜等手段分析了所制备纳米线的成分和特性，从而得出了所制备的纳米线成分是 Cu_2O ，而不是 CuO 的重要结论。

第3章深入探讨了纳米线的生长机理，得出了在纳米线制备的最佳条件下，铜薄膜内应力的再分配理论。

第4章实现了在指定位置特定形状的纳米线的生长，并逐步说明了制备过程。

第5章详尽阐述了光电效应的应用，制备了有 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 结的试件，测量了其暗电流以及太阳能电池的伏安特性曲线。

第6章总结了本专著的最重要的研究结论。

2 纳米线制备与评估

一维纳米结构，比如纳米线和纳米管，显示了突出的各向异性，这些特性已经被应用到了电学、光学和生物学等各个领域。纳米线制备是纳米科技中最重要的、最活跃的研究分支之一。近几十年来纳米线制备的研究飞速发展，制备方法可分为主要的两种：自顶向下方法和自底向上方法，在纳米尺度范围内它们是两个完全不同的制备方法。

自顶向下方法是通过去除多余的材料来制备纳米线的方法，典型技术有异质外延生长技术和纳米光刻技术，精度可以达到单个原子层。它从大的材料开始，通过某种加工方法，得到纳米级尺寸结构的加工方式。其中，纳米线模板的制备方法是典型的自顶向下方法，通过使用纳米级孔的阵列作为模板，纳米线就会在这些受限制的体积和空间内形成，最后为了得到独立的纳米线，模板将被腐蚀掉，这种方法可以制备多种材料的纳米线。目前多种类型的模板已经成功地用于纳米线的制备，例如纳米级多孔模板、表面活性剂模板以及生物分子模板。此外，模板的种类也可以从另外的角度分为硬模板和软模板两大类。自顶向下方法存在一些缺点，例如制备过程耗时，不能制备出独立生长的纳米线等，并且这种方法与以下要讨论的自底向上方法相比，不具备大规模制备纳米线的能力。

自底向上方法是通过添加材料来制备纳米线的方法，有可能是一个原子一个原子地添加，用更小的单元（原子或者分子）制备纳米线，即由小的组元原子、分子和纳米单元开始，通过合成、组装、拼接等方式，构成纳米级的结构。典型技术有扫描探针技术、自组织生长技术或自组装技术等。这种方法能控制纳米级材料的生长，有能力制备复杂结构的纳米线，并且这种方法比以上讨论的自顶向下方法更经济实惠，因此它在纳米线制备领域中有着更加广阔的前景。目前为止，纳米线的许多制备方法都属于自底向上方法，它们还可以划分为两大类：通过物理途径的自组装和通过化学途径的自组装。

自底向上方法使用简单的化学法在胶态悬浮体中或者基板上制备纳米级晶体或者纳米级颗粒,溶剂蒸发之后,纳米级颗粒就能结晶成二维或者三维阵列。这种方法能够生成界限清楚的结构,并且这种方法制备的纳米线,其最大的优点是价格更加低廉,纳米线的产量规格更大。

近年来,单晶体的 Cu_2O 纳米线阵列已经吸引了众多研究者的兴趣,由于它们可能被用于不同科技领域中新一代研发设备的基本机构单元中。在过去的几十年时间里,它的广阔应用前景已经激发了开发新的低廉的、易于操作的制备 Cu_2O 纳米线方法的研究热潮。所有这些方法中,应力诱导法是自底向上方法中最常见的一种,它的突出优点之一就是使用最简单的方式控制整个纳米线的制备过程。然而,开发一种价格低廉的、操作简单的、免于使用催化剂制备 Cu_2O 纳米线的方法还仍然存在巨大的挑战。

基于应力诱导法制备单晶体结构的、大长径比的 Cu_2O 纳米线的过程,构成了本专著的核心内容。研究内容以本章开始,详尽论述了 Cu_2O 纳米线制备的整个实验过程,包括直接降温过程和阶梯降温过程,以及确定了最佳的纳米线制备条件,并实现了有效地控制纳米线直径,最后详细分析了所制备纳米线的组成成分。

2.1 实验步骤

实验的第一步是准备多层结构试件:首先使用电子束蒸发技术将厚度为60 nm的Ta沉积在厚度为0.28 mm的Si [100]片上, Si片在沉积Ta之前,已经被厚度为300 nm的 SiO_2 层所覆盖。为了得到均一的、高质量的薄膜,沉积速率必须保持恒定。Ta材料与其他材料,例如Ti材料、Cr材料、Nb材料、Mo材料等相比,具有突出的扩散障碍层作用,有效地阻止Cu材料的扩散。研究表明,Ta材料是目前为止Cu的最有效的扩散障碍层。此外,Ta材料也具有加强Cu层结构,增强 SiO_2 层和Cu层之间黏结力的作用。Cu层也用同样的电子束蒸发技术沉积在Ta层之上,构成了如图2-1所示的Cu/Ta/ SiO_2 /Si多层结构试件。

Cu层厚度由沉积时间和沉积速率所控制,这个实验Cu层典型的厚度为400 nm左右。当这个多层结构试件放置在空气中时,Cu层表面就很容易自然地氧化,生成很薄的 Cu_2O 层。

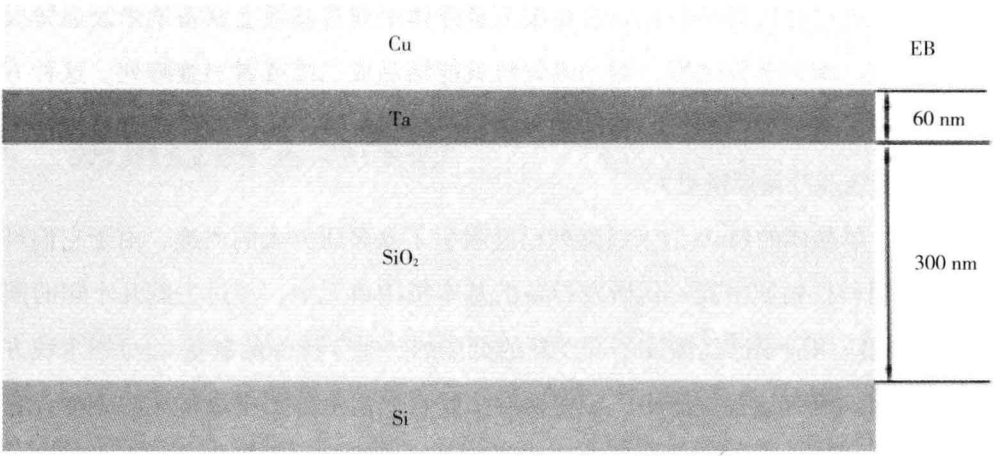


图 2-1 Cu/Ta/SiO₂/Si 多层结构试件示意图

整个实验在自然的空气状态下进行，利用陶瓷加热器均匀地加热多层结构试件，以达到在 Cu 层产生驱动纳米线生长的压应力。Cu/Ta/SiO₂/Si 多层结构试件在室温条件下，各个层是不存在应力的，当开始加热多层结构试件时，Cu 层就立刻产生了压应力。加热温度通过热电偶控制，并保持恒定值。加热温度可以通过控制陶瓷加热器的电压输出值，调节到所需的数值。在加热过程中，由于不同层材料的热膨胀系数不同，Cu 层下表面产生了压应力。为了保持整个多层结构试件的变形协调性，各个不同的材料层就产生了压应力或者拉应力，当试件加热到 340° C 时，Cu 层呈现膨胀的趋势，而 SiO₂/ Si 基片制约 Cu 层的膨胀趋势，致使 Cu 层处于压应力状态。从宏观角度看，整个 Cu 层的压应力是均一不变的。由于应力梯度的缘故，Cu 原子向 Cu 层上表面扩散，并穿透氧化层上薄弱点，最后生成纳米线。在此纳米线的生长过程中，完成了压应力的释放。

在 340° C 的温度下，将试件加热，并经历不同的加热时间，然后将试件直接降温，或者经历不同的时间进行阶梯降温，分别观察采用不同的降温过程对纳米线生长的影响。在阶梯降温过程中，通过降低电源的电压从而实现阶梯降温的过程。

使用不同的观察分析设备，研究已经加热并长满纳米线的试件。纳米线的形貌和结构特征由扫描电子显微镜进行表征，进一步的微观结构和组成特征由透射电子显微镜、选定区域电子衍射和高分辨透射电子显微镜进行检测。为了得到更加准确的结论，纳米线的成分又使用了 X 射线衍射和能量弥散 X 射线谱分析进一步证实。

为了得到更加准确的结论，必须注意避免纳米线在空气中的氧化反应，因此准

备透射电子显微镜实验试件的整个过程，必须是谨慎细致的，并将准备好的试件尽快在最短的时间内，进行透射电子显微镜实验观察研究。具体准备过程如下：将已经加热过的试件放在装满纯酒精溶液的容器中，通过超声处理，将纳米线离散在纯酒精溶液中，然后将此纯酒精溶液逐滴地滴在铜质的网格片上，并将其放置在真空箱中干燥。

2.2 直接降温过程和阶梯降温过程

在 340 °C 的温度下，将试件加热 3~9 h，然后对试件采取直接降温的方式，或者对试件采取阶梯降温的方式。阶梯降温的时间分别为 2, 3, 4, 5, 7 h，最后观察不同的降温过程对纳米线生长的影响。

观察加热后直接降温的试件，如图 2-2 a 和图 2-2 b 所示，图中分别显示了在基板上的纳米线和基板上纳米线的侧视图。从图中可以看出，直接降温的试件上布满了浓密的纳米线，所有的纳米线几乎都是垂直分布生长的。经过分析，基板上纳米线的平均长度大约为 2 μm，它们的密度大约为 $10^9/\text{cm}^2$ 。

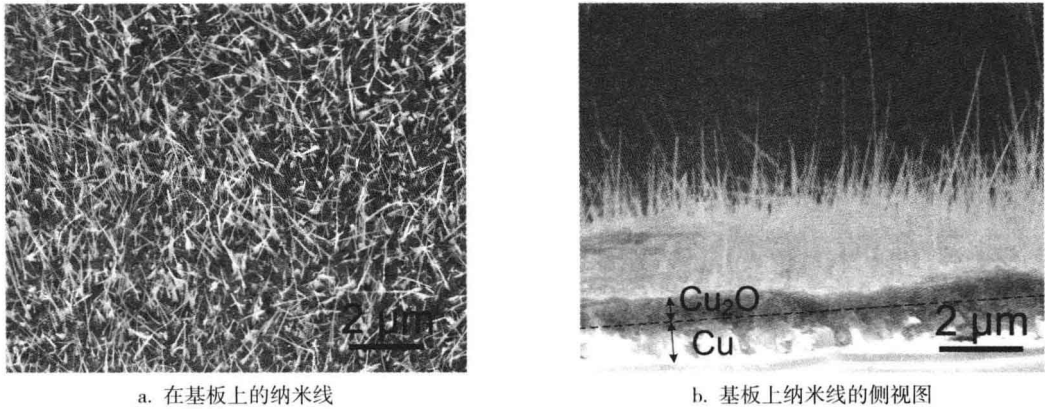


图 2-2 直接降温纳米线的扫描电子显微镜图

观察加热后阶梯降温的试件，如图 2-3 a、图 2-3b、图 2-3c 所示，图中分别显示了基板上的山丘状结构、低放大倍数的山丘状结构和高放大倍数的山丘状结构。从图中可以清楚地看出，基板上任意分布了一些山丘状的结构，其上生长的纳米线明显比基板上生长的纳米线更长、更密。此现象没有出现在直接降温的试件上，这表明山丘状的结构和其上生长的纳米线是受阶梯降温影响而产生的。