

自催化气相生长 与一维纳米结构

ZICUIHUA QIXIANG SHENGZHANG
YU YIWEI NAMI JIEGOU

陈翌庆◎著



科学出版社

自催化气相生长与一维纳米结构

陈翌庆 著

科学出版社

北京

陈翌庆

2015年2月于合肥工业大学

内 容 简 介

一维纳米结构的气相生长具有一些内在的生长机制,因而易于设计和制备。本书在总结介绍一维纳米结构气相生长机制的基础上,重点阐述科研过程中发现的自催化 VLS 生长机制,并系统介绍利用自催化 VLS 生长机制和自催化 VS 生长机制制备二元纳米线、多元(或掺杂)纳米线、纳米线阵列、纳米线阵列图形和海胆状纳米结构等一维纳米结构的研究。

本书可作为材料、化学、物理、微电子等学科和相关领域专业技术人员科研用参考书,也可作为相关学科专业的高年级本科生和研究生的教学参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

自催化气相生长与一维纳米结构/陈翌庆著. —北京:科学出版社,2013.6
ISBN 978-7-03-037835-4

I. ①自… II. ①陈… III. ①催化-气相生长 ②纳米技术 IV. ①O78
②TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 126939 号

责任编辑:张 析 丛洪杰 / 责任校对:鲁 素
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:东方人华

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 6 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2013 年 6 月第一次印刷 印张: 8

字数: 151 000

定价: 58.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

以气相反应为基础的气相法是合成制备宏量、超长、单晶无机一维纳米材料(结构)最有效的方法之一。在气相法中,一维纳米材料“气-液-固”(vapor-liquid-solid, VLS)生长机制已为人们广泛认同,大量实验已经验证了这种生长机制。这种生长机制的一个显著特点就是必须加入金属催化剂,但是许多实验研究表明:在没有外加金属催化剂的情况下依然可以制备出一些一维纳米材料(结构)。很多研究者认为这些一维纳米材料(结构)是以“气-固”(vapor-solid, VS)机制生长的,但很多情况下又缺乏令人信服的证据和解释。著者在中国科学技术大学师从侯建国院士攻读博士学位期间,发现并提出了 SnO_2 纳米线的“自催化 VLS”生长机制。十多年来,著者及其指导的研究生在多项国家自然科学基金(编号:20471019、20671027 和 21071039)的支持下,深入研究了“自催化 VLS 生长机制”,并发展了“自催化 VS 生长机制”,这里我们统称为“自催化气相生长”。利用自催化气相生长机制,开展了自催化 VLS 生长二元纳米线、自催化 VLS 生长掺杂(多元)纳米线、自催化 VS 生长纳米线阵列、自催化 VLS 生长海胆状纳米结构和遗传晶界图形自催化 VLS 生长纳米线阵列等方面的研究工作,在自催化气相生长一维纳米结构方面逐渐形成了一定的体系。

本书是对“自催化气相生长机制”及其在一维纳米结构设计制备中的应用研究工作的总结。全书共分 7 章,第 1 章:一维纳米结构。扼要介绍一维纳米结构的特点及其应用;第 2 章:一维纳米结构气相生长机制。重点阐述 VLS 生长机制、VS 生长机制以及自催化 VLS 生长机制;第 3、4 章分别介绍自催化 VLS 生长二元、多元(或掺杂)纳米线的研究;第 5、6 章分别介绍自催化 VS 生长纳米线阵列和海胆状纳米结构;第 7 章:介绍一种一维纳米结构合成新思路,遗传晶界图形自催化 VLS 生长纳米线阵列的研究。本书的目的是为一维纳米结构的设计合成提供一点参考。

作者衷心感谢苏勇教授、张新华博士、郭太波博士、周庆涛博士、刘利柱博士以及徐亮、朱黎昂、尹松、李森等研究生对研究工作的支持,感谢徐光晨和马立坤同学在图表整理方面所做的工作,并对本书所引用和参考的众多书籍和论文的作者致以深切的谢意。

本书如有错误或不妥之处,敬请读者批评指正。

陈翌庆

2013 年 2 月于合肥工业大学

目 录

前言

第1章 一维纳米结构	1
1.1 一维纳米结构简介	1
1.2 一维纳米结构的应用研究	2
1.2.1 纳米线发光二极管	2
1.2.2 纳米线激光器	3
1.2.3 纳米线阵列压电发电机	4
1.2.4 纳米线阵列光阳极	4
1.2.5 核壳纳米线阵列光阳极	6
1.2.6 核壳纳米线阵列锂电池电极材料	7
1.3 一维纳米结构的合成方法	8
参考文献	8
第2章 一维纳米结构气相生长机制	10
2.1 VLS生长机制	10
2.1.1 激光烧蚀法	12
2.1.2 化学气相沉积法	14
2.2 VS生长机制	16
2.3 自催化VLS生长机制	18
参考文献	19
第3章 自催化VLS生长二元纳米线	21
3.1 自催化VLS生长 SnO_2 纳米线	21
3.2 自催化VLS生长 GeO_2 纳米线	25
参考文献	29
第4章 自催化VLS生长掺杂(多元)纳米线	31
4.1 自催化VLS生长ITO纳米线	31
4.2 自催化VLS生长 Zn_2SnO_4 纳米线	35
4.3 自催化VLS生长 ZnGaO_4 纳米线	38
4.4 自催化生长 $\text{ZnO}:\text{In}/\text{GeO}_x$ 核壳纳米棒	41
参考文献	44

第 5 章 自催化 VS 生长纳米线阵列	46
5.1 自催化 VS 生长 SiO_x 纳米线阵列	46
5.2 自催化 VS 生长 ZnO 纳米棒阵列	50
5.3 自催化 VS 生长双边 ZnO 纳米梳	55
5.4 自催化 VS 生长 In_2O_3 分级纳米线阵列	62
参考文献	68
第 6 章 自催化 VS 生长海胆状纳米结构	73
6.1 自催化 VS 生长 Cd/CdS 海胆状微纳结构	74
6.2 自催化 VS 生长 Zn/ZnO 海胆状微纳结构	84
6.2.1 一步法合成 Zn/ZnO 海胆状结构	84
6.2.2 两步法合成 Zn/ZnO 海胆状结构	88
参考文献	99
第 7 章 遗传晶界图形自催化 VLS 生长纳米线阵列	103
7.1 合金凝固过程中的溶质再分配	104
7.2 合金凝固过程中的晶界溶质富集及其熔点变化	104
7.3 合金衬底的成分设计和制备	108
7.4 $\text{Cu}_{95}\text{Sn}_5$ 合金晶界定位生长 In_2O_3 纳米棒阵列	110
7.5 遗传黄铜相组织图形生长 $\text{ZnO/Zn}_2\text{GeO}_4$ 核壳纳米线阵列	115
参考文献	119

第 1 章 一维纳米结构

1.1 一维纳米结构简介

一维纳米结构是指纳米管、纳米线(带)、纳米电缆以及基于它们的特殊形态或分级(hierarchy)纳米结构。一些典型的一维纳米结构形貌如图 1-1 所示^[1-6]。

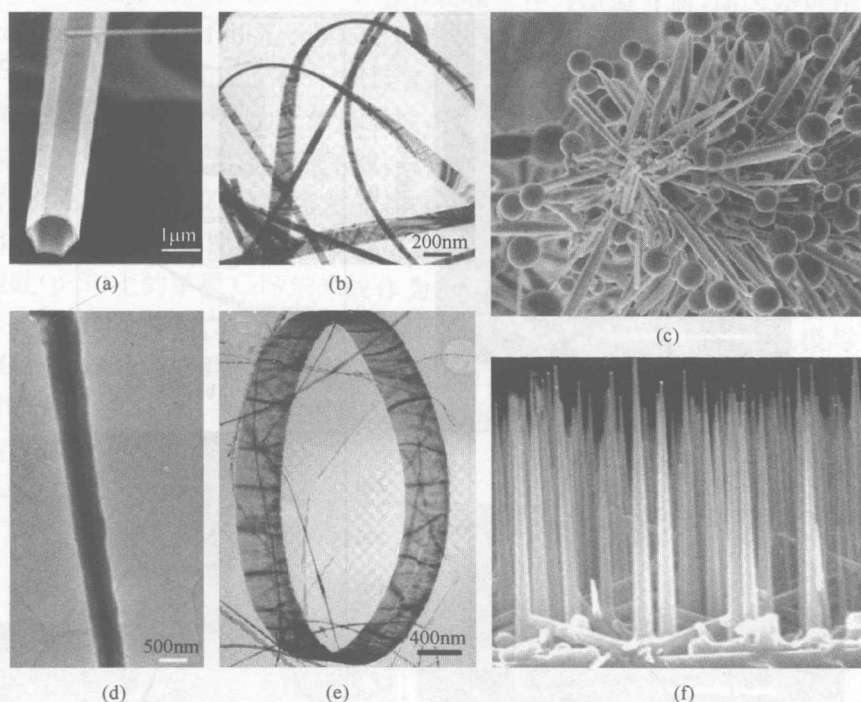


图 1-1 几种典型的一维纳米结构形貌^[1-6]

(a) 纳米管; (b) 纳米带; (c) 分级纳米线; (d) 纳米电缆; (e) 由纳米带构成的纳米环; (f) 纳米线阵列

自从 1991 年日本 NEC 公司的电子显微镜专家饭岛(Sumio Iijima)发现碳纳米管以来^[7],各种形态的一维纳米结构相继被制备出来。由于这些一维纳米结构具有一系列新颖的光、电、磁、热、声、力等特性,因此成为纳米材料科学研究中活跃的前沿领域之一。

1.2 一维纳米结构的应用研究

随着一维纳米结构应用研究的深入,一些基于一维纳米结构而设计组装的纳米器件逐步被研制出来。下面简要介绍一些一维纳米结构器件的研究。

1.2.1 纳米线发光二极管

pn 结是许多电子器件和光电子器件的基础。将 p 型和 n 型半导体纳米线交织在一起,可以构建纳米线 pn 结。Duan 等^[8]通过组装 p-InP/n-InP 纳米线 pn 结,首次研制出纳米线发光二极管,如图 1-2 所示。施加正向偏置电压,可以观察

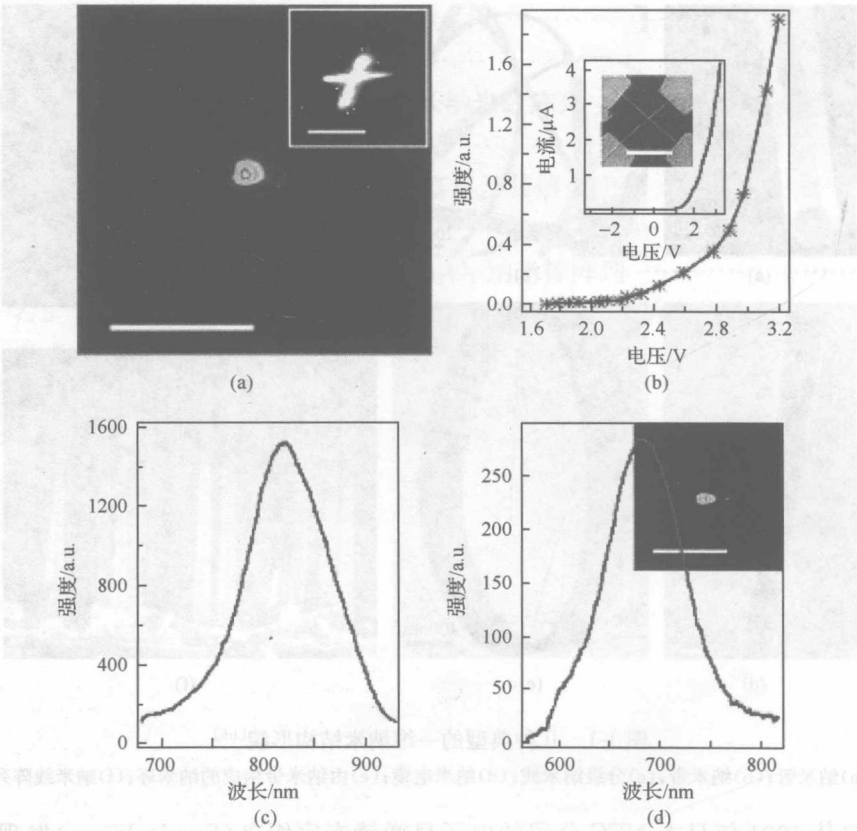


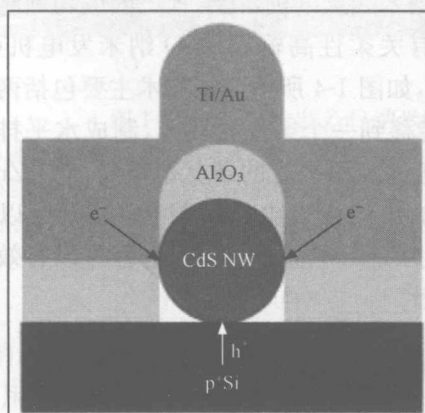
图 1-2 纳米线 pn 结光电特性^[8]

(a)正向偏置电压 2.5V 时纳米线 pn 结电致发光(EL)图像,插图为 pn 结的光致发光(PL)图像。图中标尺为 5 μ m;(b)EL 强度和电压的关系,插图为 $I-V$ 特性;插图中的插图为 pn 结本身的扫描电镜图。n-InP 和 p-InP 纳米线的线径分别为 65nm 和 68nm,图中标尺为 5 μ m;(c)图(a)显示的 pn 结 EL 谱,谱峰 820nm;(d)另一个正偏纳米线 pn 结的 EL 图像,最大 EL 峰值在 680nm,插图显示电致发光源自 pn 结。n-InP 和 p-InP 纳米线的线径分别为 39nm 和 49nm,图中标尺为 5 μ m

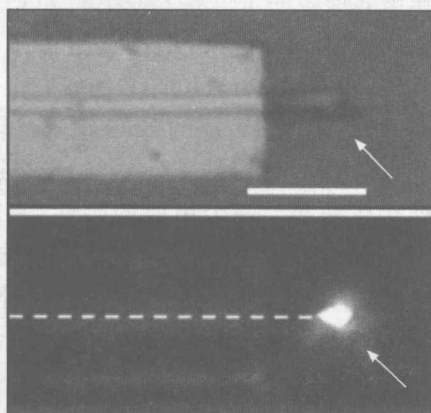
到纳米线 pn 结的发光[图 1-2(a)]。纳米线 pn 结 I - V 特性曲线[图 1-2(b)插图]明显具有整流特性。当开启电压为 1.5V 时,开始出现正向电流,并按指数规律增长。从图 1-2(c)可以看出,电致发光(EL)谱中最强发射峰对应的波长为 820nm 左右,相对块体 InP(925nm)有较大的蓝移。组成 pn 结的纳米线越细,发射峰的蓝移越大,如图 1-2(d)所示。这种蓝移现象部分归因于纳米线中激子的量子限域效应^[9]。

1.2.2 纳米线激光器

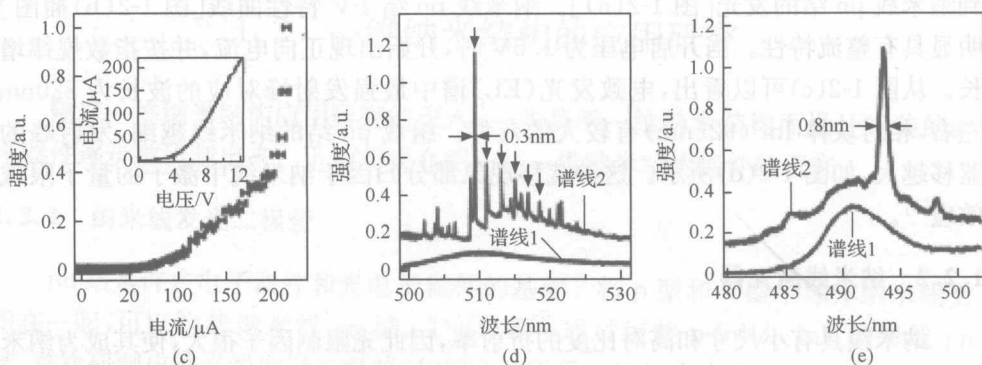
纳米线具有小尺寸和高对比度的折射率,因此光限制因子很大,使其成为纳米激光器的理想选择材料。此外,单个纳米线既可作为增益介质,同时还可作为波导,这进一步保证了电子和光子模式之间有很大的空间交叠,从而进一步增大光限制因子^[10]。2001 年, Huang 等^[11]在蓝宝石衬底上制备出 ZnO 纳米线阵列,采用高度取向的 ZnO 纳米线作为天然谐振腔,形成激光腔反射面。用 Nd:YAG 激光器四次谐波的激光泵浦来激发纳米线,发射出波长半峰宽只有 17nm 的激光。从那时起,世界上最小的 ZnO 纳米激光器便问世了。后来, Duan 等小组^[12]成功地研制出不需外来激光泵浦的一种新型电驱动的纳米激光器,如图 1-3 所示。分散在 p 型硅(p-Si)上的单根 CdS 纳米线作为谐振腔,首先沉积的一层 Al_2O_3 为绝缘层,然后再沉积一层 Ti/Au 电极,电极与 p 型 Si 衬底之间是绝缘的,但电极与 p 型 Si 衬底两者与 CdS 纳米线是相通的,这样分别注入的电子和空穴便在谐振腔内复合辐射激光。在 200 μA 处,光发射呈现超线性增长,在温度为 8K、280 μA 电流激发下,发射峰线宽只有 0.8nm。



(a)



(b)

图 1-3 电注入 CdS 纳米线激光器^[12]

(a) 器件结构横截面示意图。在此结构中,电子和空穴沿纳米线长度分别从顶部金属层和底部 p-Si 层注入 CdS 纳米线里。绝缘衬底上重掺杂 p-Si 的厚度为 500nm, Al_2O_3 厚 60~80nm, Ti 厚 40nm, Au 厚 200nm。纳米线一端不覆盖以用于发射输出; (b) 上图为器件的光学图像,箭头所指为纳米线暴露端,图中标尺为 5 μm 。下图为注入电流约为 80 μA 时,器件室温电致发光图像。图中虚线为纳米线位置; (c) 发射强度和注入电流间的关系,插图为器件电流-电压曲线; (d) 注入电流为 120 μA (谱线 1) 和 210 μA (谱线 2) 时纳米线电致发光谱,黑色箭头指 Fabry-Perot 腔模(平均峰间距 1.83nm)。为清楚起见,谱线 2 上移了 0.15 强度单位; (e) 温度为 8K,注入电流为 200 μA (谱线 1) 和 280 μA (谱线 2) 时纳米线电致发光。谱为清楚起见,谱线 2 上移了 0.1 强度单位。大注入电流时观察到线宽只有 0.8nm 的单个发射峰

1.2.3 纳米线阵列压电发电机

2006 年,美国佐治亚理工学院王中林教授等首次提出了纳米发电机的原理,利用压电效应发明了世界上最小的 ZnO 纳米线发电机,在纳米尺度成功地将其机械能转化为电能^[13]。近来,他们又报道了有关柔性高输出 ZnO 纳米发电机(high output nanogenerator, HONG)的研究^[14],如图 1-4 所示。该技术主要包括两个步骤:第一步是将垂直有序的 ZnO 纳米线转移到一个柔性衬底上,制成水平排列且位相一致的 ZnO 纳米线阵列;第二步是通过沉积平行的条状电极将所有 ZnO 纳米线连接在一起。一个单层的柔性“高输出纳米发电机”(HONG)就可以获得 2.03V 的开路电压,输出能量密度峰值约为 11mW/cm³。利用电容可以有效收集这些电能,并成功点亮了商用发光二极管。

1.2.4 纳米线阵列光阳极

近年来,人们开始研究将一维纳米结构用作染料敏化太阳能电池(DSSC)的光阳极。和纳米晶多孔薄膜光阳极相比,电子在晶体纳米线中的传输比在无序多晶纳米颗粒间的传输快几个数量级^[15]。纳米晶多孔薄膜存在大量的晶粒间界,其中的缺陷和悬挂键等会俘获电子,使电子扩散长度减小,复合概率增加,而有序的单

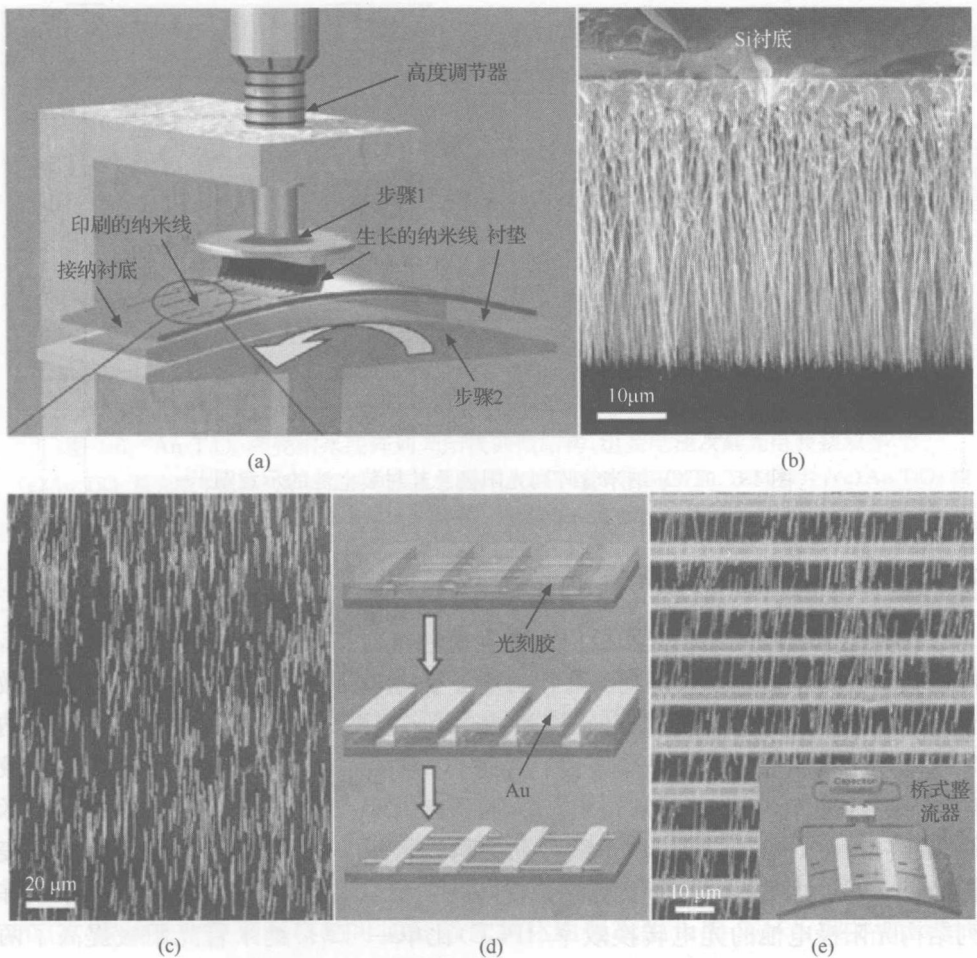


图 1-4 柔性高输出 ZnO 纳米线发电机的制备过程和结构表征^[14]

- (a) 将垂直生长的 ZnO 纳米线转移到柔性衬底制成水平排列、相位一致的 ZnO 纳米线阵列的实验装置；
 (b) Si 片上气相生长的垂直有序的 ZnO 纳米线的 SEM 照片；
 (c) 转移到柔性衬底上的水平 ZnO 纳米线的 SEM 照片；
 (d) 在水平 ZnO 纳米线阵列上制作 Au 电极的工艺过程，包括光刻、镀金属膜和去阻挡层；
 (e) Au 电极连接的 ZnO 纳米线阵列的 SEM 照片，其中插图为制备的柔性高输出纳米线发电机机械变形时产生的输出放大，“+、-”表示纳米线产生的局域压电势的极性

晶纳米线可有效减少其中的陷阱态密度，减少复合，实现注入电子的快速转移。因此，用于染料敏化太阳能电池光阳极的一维纳米结构被视为“电子高速公路”^[16]。

图 1-5 为 TiO₂ 纳米管阵列光阳极^[17]及其封装电池的示意图。开路光电压衰减研究表明：和 TiO₂ 纳米晶光阳极相比，高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列具有优异的电子寿命，为电子传输提供了极好的路径。

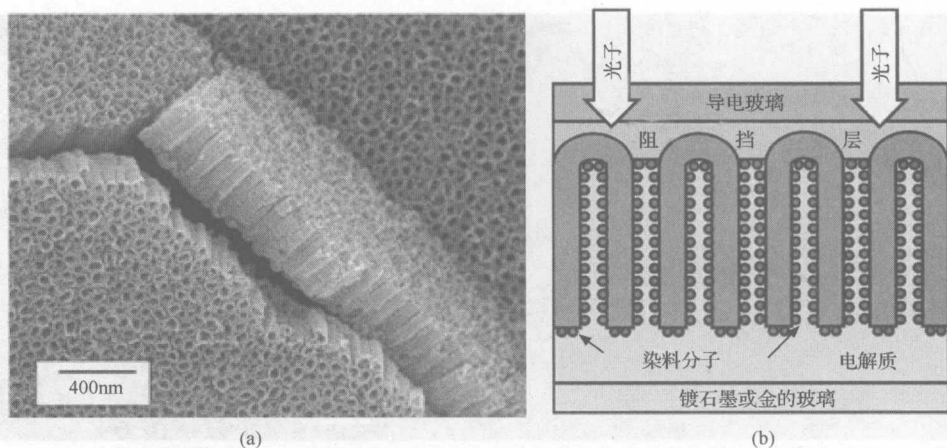
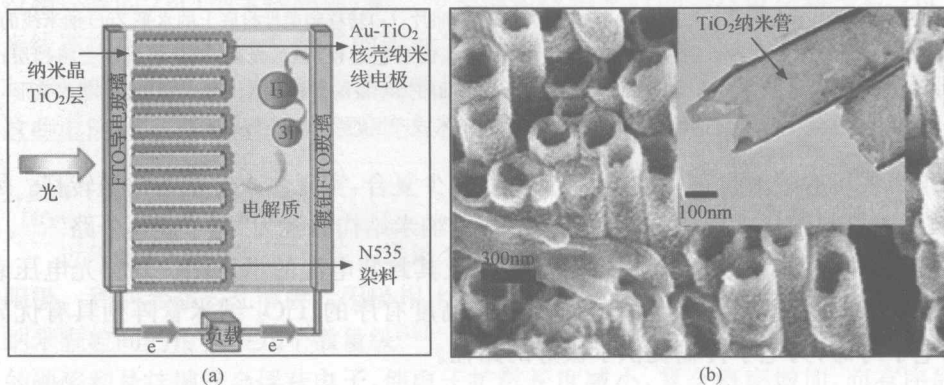


图 1-5 TiO_2 纳米管阵列光阳极及其封装电池的示意图^[17]

(a) TiO_2 纳米管阵列的 FESEM 照片; (b) 组装成太阳能电池的结构示意图

1.2.5 核壳纳米线阵列光阳极

核壳纳米线阵列结构光阳极由于其壳层包覆对抑制界面电荷复合非常有效, 同时其芯核部单晶纳米线阵列又可作为电子快速输运通道, 因此可望提高染料敏化太阳能电池的光电转换效率。图 1-6 为 Sahu 等^[18] 近期合成的 Au-TiO_2 核壳纳米线阵列结构组装电池示意图。他们先将 AAO 模板浸入 TiO_2 溶胶-凝胶前驱液中, 得到 TiO_2 纳米管; 然后通过电化学沉积在 TiO_2 纳米管内定向生长 Au 纳米线, 最终得到 Au-TiO_2 核壳纳米线阵列结构光阳极。作为对比, 他们还制备了表面经过 TiCl_4 处理 Au-TiO_2 核壳纳米线阵列。研究表明: Au-TiO_2 核壳纳米线阵列结构光阳极电池的光电转换效率(IPCE)比单一 TiO_2 纳米管光阳极提高了两倍; 而表面经过 TiCl_4 处理的 Au-TiO_2 核壳纳米线阵列光阳极电池的光电转换效率比单一 TiO_2 纳米管光阳极提高了近四倍。



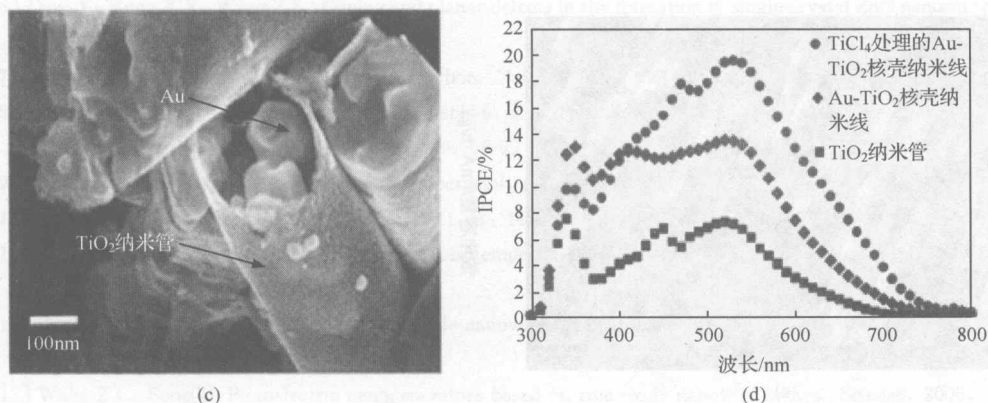
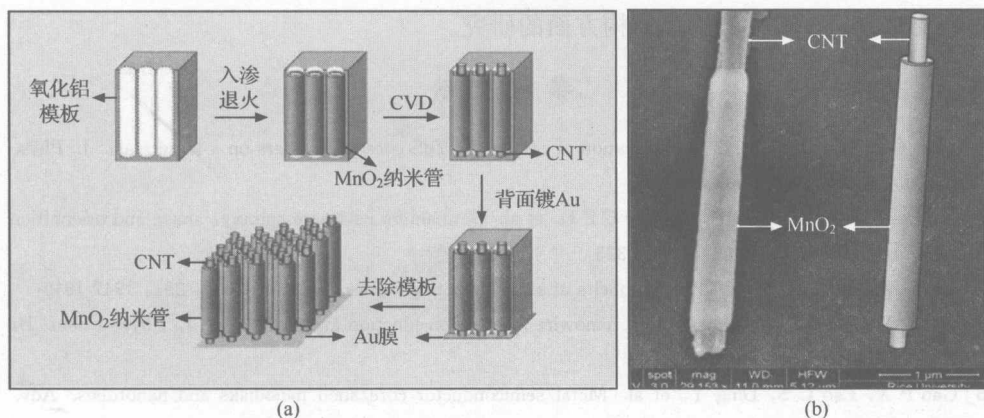


图 1-6 Au-TiO₂ 核壳纳米线阵列光阳极的微结构、组装电池及其光电转换效率^[18]

(a) Au-TiO₂ 核壳纳米线阵列结构组装电池示意图; (b) TiO₂ 纳米管 SEM 和 TEM 照片; (c) Au-TiO₂ 核壳纳米线 SEM 照片; (d) 基于 TiO₂ 纳米管、Au-TiO₂ 核壳纳米线和 TiCl₄ 表面处理的 Au-TiO₂ 核壳纳米线所组装电池的 IPCE 谱

1.2.6 核壳纳米线阵列锂电池电极材料

2007 年, Kim 等^[19]发现同轴 SnO₂-In₂O₃ 纳米线是一种很有前途的锂电池电极材料。2009 年, Reddy 等^[20]利用 AAO 模板成功合成了同轴 MnO₂/碳纳米管 (CNTs) 阵列并作为锂电池的阴极材料, 如图 1-7 所示。这种结构的阴极材料具有优异的容量和循环稳定性。一方面高电导率的碳纳米管核给 MnO₂ 壳层提供增强的电子传输, 同时可作为缓冲层以缓解体积膨胀; 另一方面, 碳纳米管为锂离子存储提供额外的位置, 和 MnO₂ 一同起到了双重锂离子存储作用。经测试, 同轴 MnO₂/碳纳米管阵列材料的可逆容量比氧化铝模板生长的 MnO₂ 纳米管材料提高了一个数量级。



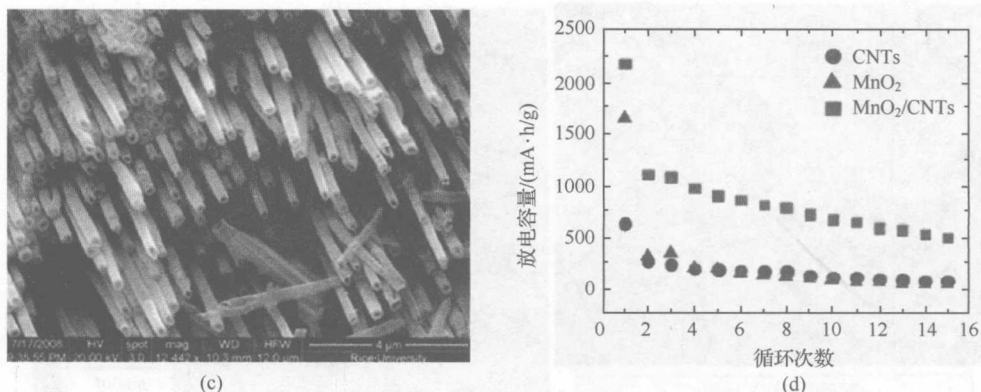


图 1-7 同轴 MnO_2/CNTs 阵列锂电池阴极材料的制备、微结构及其特性^[20]

(a)同轴 MnO_2/CNTs 阵列制备过程示意图;(b)单根 MnO_2/CNTs 的 SEM 照片和示意图;(c)同轴 MnO_2/CNTs 阵列 SEM 照片;(d)循环次数与放电容量的关系图

1.3 一维纳米结构的合成方法

概括地说,一维纳米结构的合成方法主要分为三类,即气相法、液相法和模板法。气相法是在合成腔体内,气化的前驱体材料通过物理化学反应以及成核、生长形成一维纳米结构;液相法是指在液相介质中,通过化学反应制备一维纳米结构;模板法是指通过物理或化学方法将相关材料沉积到模板的孔中,然后移除模板,获得具有模板规范的尺寸、形貌的一维纳米结构。三类方法各有特点,相互补充。

以气相反应为基础的气相法是合成制备宏量、超长、单晶一维纳米材料的最有效的方法之一,其合成生长理论已经逐步为人们所认识和掌握,因此气相法也是人们常用来设计合成一维纳米结构的重要方法之一。本书主要介绍自催化气相生长理论及其设计合成一维纳米结构方面的研究。

参考文献

- [1] Shen G Z, Chen D, Lee C J. Fabrication of coaxial Zn/ZnS core/shell fibers on a large scale. J. Phys. Chem. C, 2007, 111: 5673-5676
- [2] Adhikari H, Marshall A F, Chidsey C E D, et al. Germanium nanowire epitaxy: shape and orientation control. Nano Lett., 2006, 6: 318-323
- [3] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. Nanobelts of semiconducting oxides. Science, 2001, 291: 1947-1949
- [4] Gao P X, Wang Z L. Self-assembled nanowire-nanoribbon junction arrays of ZnO. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 49
- [5] Gao P X, Lao C S, Ding Y, et al. Metal/semiconductor core/shell nanodisks and nanotubes. Adv. Funct. Mater., 2006, 16: 53-62

- [6] Ding Y, Kong X Y, Wang Z L. Doping and planar defects in the formation of single-crystal ZnO nanorings. *Phys. Rev. B*, 2004, 70: 235408
- [7] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56-58
- [8] Duan X, Huang Y, Cui Y, et al. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. *Nature*, 2001, 409: 66-69
- [9] Alivisatos A P. Semiconductor clusters, nanocrystal, and quantum dots. *Science*, 1996, 271: 933-937
- [10] 宁存政. 半导体纳米激光. *物理学进展*, 2011, 31: 145-160
- [11] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, 2001, 292: 1897
- [12] Duan X, Huang Y, Agarwal R, et al. Single-nanowire electrically driven lasers. *Nature*, 2003, 421: 241-245
- [13] Wang Z L, Song J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, 2006, 312: 242-246
- [14] Zhu G, Yang R S, Wang S H, et al. Flexible high-output nanogenerator based on lateral ZnO nanowire array. *Nano Lett.*, 2010, 10: 3151-3155
- [15] Law M, Greene L E, Johnson J C, et al. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nat. Mater.*, 2005, 4(6): 455-459
- [16] Suzuki Y, Ngamsinlapasathian S, Yoshida R, et al. Partially nanowire-structured TiO_2 electrode for dye-sensitized solar cells. *Cent. Eur. J. Chem.*, 2006, 4: 476-488
- [17] Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. Use of highly-ordered TiO_2 nanotube arrays in dye-sensitized solar cells. *Nano Lett.*, 2006, 6: 215-218
- [18] Sahu G, Gordon S W, Tarr M A. Synthesis and application of core-shell Au- TiO_2 nanowire photoanode materials for dye sensitized solar cells. *RSC Advances*, 2012, 2: 573-582
- [19] Kim D W, Hwang I S, Kwon S J, et al. Highly conductive coaxial SnO_2 - In_2O_3 heterostructured nanowires for Li ion battery electrodes. *Nano Lett.*, 2007, 7: 3041-3045
- [20] Reddy A L M, Shaijumon M M, Gowda S R, et al. Coaxial MnO_2 /carbon nanotube array electrodes for high-performance lithium batteries. *Nano Lett.*, 2009, 9: 1002-1006

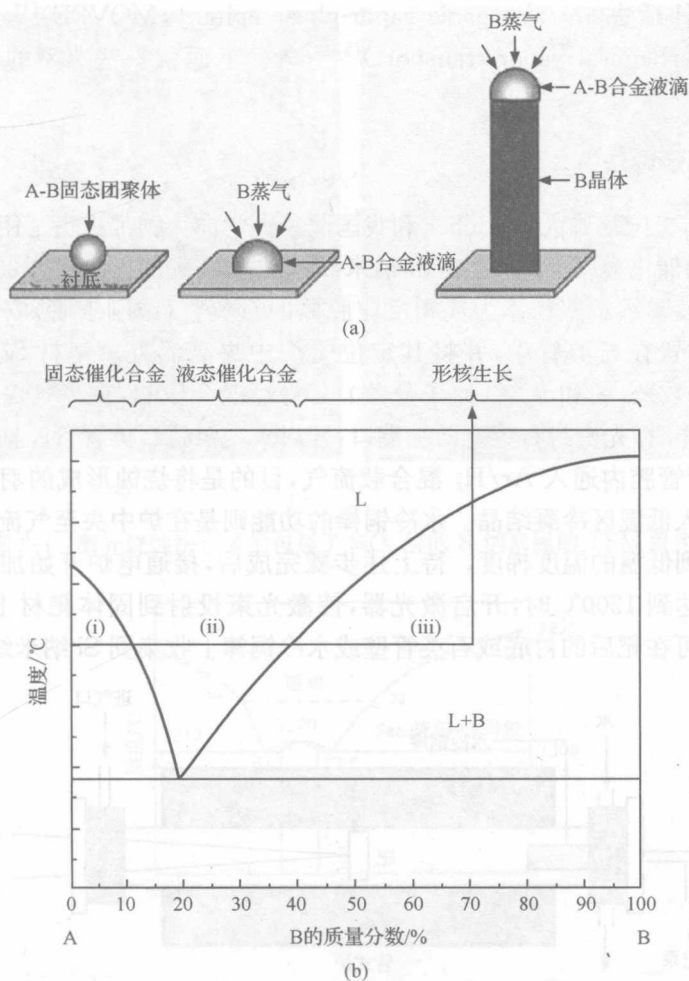
第2章 一维纳米结构气相生长机制

一维纳米材料合成制备的基本思想是:先通过物理或化学的方法获得原子(离子)或分子态,在一定的约束、控制条件下,结晶生长成一维纳米结构。由于获得原子(离子)、分子态所采用的物理、化学手段有多种,因此,表面上看,一维纳米材料的合成制备方法多种多样,但从本质上看,很多方法都具有相同的生长原理。要想能够设计和可控生长出一维纳米结构,就必须首先弄清和掌握一维纳米结构的生长机制。

2.1 VLS 生长机制

在气相合成纳米线的方法中,一种为人们普遍接受的纳米线生长机制就是“气-液-固”法,简称 VLS 法,这里 V 表示 vapor(气相),L 表示 liquid(液相),S 表示 solid(固相)。20 世纪 60 年代,Shyne 和 Milewski 在研究晶须生长时,提出了 VLS 生长机制,并第一次被 Wagner 和 Ellis 成功地应用于 β -SiC 晶须的合成^[1]。20 世纪 90 年代,美国哈佛大学 Lieber 和伯克利大学 Yang 等研究者^[2-7]借鉴这种晶须生长的 VLS 法来制备一维纳米材料。现在 VLS 法已被广泛用来制备各种无机材料纳米线,包括元素半导体(Si, Ge)^[3, 8]、Ⅲ~Ⅴ族半导体(GaN, GaAs, GaP, InP, InAs)^[2, 9-13]、Ⅱ~Ⅳ族半导体(ZnS, ZnSe, CdS, CdSe)^[2, 7],以及氧化物(ZnO, Ga₂O₃, SiO₂)^[14-17]等。下面我们结合图 2-1^[18]来说明什么是 VLS 生长。

所谓 VLS 生长,是指气相生长系统中存在纳米线(B)产物的气相基元(原子、离子、分子及其团簇)和含量较少的金属催化剂(A)基元[注意:纳米线(B)和金属催化剂(A)一般可以形成共晶相图],当产物气相基元(B)和催化剂气相基元(A)通过碰撞、集聚形成合金团簇时,在一定温度下,一定组分范围的合金团簇会呈液相[图 2-1(b)中的(ii)区],而那些大于临界尺寸的液相合金团簇(液滴)就可成为晶体生长的核心。液相合金团簇(液滴)的存在使气相基元(B)不断溶入其中,从图 2-1(b)相图上看,意味着合金液滴中 B 组分含量增加,合金成分不断增加(向右移动)。当合金液滴中 B 组分达到过饱和状态时[即成分移到液相线和(iii)区交点时],这时合金成分已到达(L+B)液固二相区,也即合金液滴中开始析出晶体(B)。析出晶体(B)后,液滴成分又退回到欠饱和状态,即液相单相区。随后,液滴周边的气相基元(B)又继续溶入其中,可使液滴重新达到过饱和状态而析出生长新的晶体。值得一提的是,新析出的晶体一般是在原析出的晶体基础上生长,而不会在

图 2-1 纳米线 VLS 生长^[18]

(a) 纳米线 VLS 生长原理示意图; (b) 二元 A-B 合金相图

另外方向上生长,这样可以避免形成新的固-液界面而使自由能增加。上述生长过程不断循环往复,最终在合金液滴的约束下,可形成一维结构的晶体(B)纳米线。催化液滴最终残留在纳米线的一端,构成了纳米线以 VLS 生长的典型形貌特征。

从 VLS 生长过程的分析可以看出,相图可用来指导我们选择合适的催化剂以及设定合适的气相系统温度,从这个角度看,VLS 方法有助于纳米线的设计合成。

在 VLS 法中,纳米线生长所需的蒸气(气相)既可通过物理技术方法获得,也可由化学技术方法来实现,由此派生出一些名称各异的纳米线制备方法。物理技术方法主要有:激光烧蚀法(laser ablation)^[8,19]、热蒸发(thermal evaporation)^[15]等;化学方法主要有:化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)^[6, 20]、金属