

分类号 064

密级 _____

UDC _____

编号 200518003208143

中国科学院研究生院

博士学位论文

硫属化合物准一维纳米材料的气相合成

翟天佑

指导教师 姚建年 院士 研究员 博士 马颖 副研究员 博士

中国科学院化学研究所

申请学位级别 理学博士 学科专业名称 物理化学

论文提交日期 2008/5/16 论文答辩日期 2008/5/26

培养单位 中国科学院化学研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 _____

Vapor Synthesis of Quasi-One-Dimensional Chalcogenide Nanomaterials

Tianyou Zhai (Physical Chemistry)

Directed by

Prof. Jiannian Yao and Associate Prof. Ying Ma

This dissertation is submitted to apply for a Ph. D. Degree, which was carried out in Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences. All the work was completed in five years from September 2003 to May 2008.

May 2008

硫属化合物准一维纳米材料的气相合成

摘要

准一维纳米材料是研究电子传输行为、光学特性和力学机械性能等物理性质的尺寸和维度效应的理想系统。它们将在构筑纳米电子和光电子器件等集成电路和功能性元件的进程中充当非常重要的角色。本文以硫属化合物为研究对象,旨在探索在气相法中制备准一维纳米材料的新方法,努力实现特定纳米材料的可控生长,并研究其生长机理和相关的光学性质,主要研究内容如下:

1. 通过分步调节炉膛的压力进而调节体系原料蒸汽压的方法,制备了锥状的 ZnS 纳米结构,并对其生长机理和发光性能进行了研究。

2. 利用金属有机化学气相沉积过程中热解混合前驱体(二乙基二硫代氨基甲酸锌盐和镉盐)的路线,制备了单晶的“之”状和梳状的 $Zn_xCd_{1-x}S$ 的三元体系的纳米结构;将多孔模板引入到气相沉积体系中,通过简单调控原料中不同组份的相对含量,合成了具有不同掺杂比例的 $Zn_xCd_{1-x}S$ 的纳米管;利用两步的金属有机化学气相沉积技术,通过调节衬底与原料之间的距离,构筑了一系列渐变的 CdS 纳米棒阵列结构,并系统研究了其受激发射行为。

3. 将半导体纳晶作为催化剂和成核剂引入到气相沉积体系中,制备了尺寸可调的 ZnS 四臂棒结构、火箭状的 CdS 四臂棒结构、形貌可调的 ZnSe 纳米结构、 SiO_2 纳米管和 ZnS/ SiO_2 的核壳纳米线结构,研究了不同结构纳米材料的阴极射线发光性能,并通过改变实验条件,系统地研究了其形貌的演化规律,从纳米材料生长的热力学和动力学角度解释了其生长机理。

4. 采用 In_2Se_3 和石墨为原料,通过控制实验参数制备了不同形貌的 In_2Se_3 纳米结构,并系统研究了衬底温度、原料温度、组份对纳米材料形貌和结构的影响。

关键词: 硫属化合物, 准一维纳米材料, 气相沉积, 控制生长, 光学性能

Vapor Synthesis of Quasi-One-Dimensional Chalcogenide Nanomaterials

Tianyou Zhai (Physical Chemistry)

Directed by

Prof. Jiannian Yao and Associate Prof. Ying Ma

Abstract

Quasi-one-dimensional nanostructures provide a good system to investigate the dependence of electronic and thermal transport or mechanical properties on dimensionality and size reduction. They have become the focus of intensive research of nanocrystals due to their importance in basic scientific research and potential technology applications. This present thesis aims to develop novel approaches to synthesize novel nanostructures with controlled sizes and morphologies in vapor growth system, investigate and extract morphology evolution and growth dynamic rules in nanoscale systems, and explore the novel physical properties correlated with novel structures. The main results are as follows:

1. Large-scale synthesis of ZnS nanoawls was achieved by a simple two-step pressure-controlled vapor phase deposition. This special structure was different from the conventional nanostructures with monotonic line shape. Their optical properties and growth mechanism were investigated.

2. Ternary $Zn_xCd_{1-x}S$ both in zigzag nanowires and nanocombs were synthesized by one-step metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) process using the mixture of $Zn(S_2CNEt_2)_2$ and $Cd(S_2CNEt_2)_2$ as the sources. The ordered $Zn_xCd_{1-x}S$ nanotubes arrays were fabricated by introducing the hard template into the MOCVD process. Their constituent stoichiometries can be tuned by changing the relative proportion of the precursors. Furthermore, a series of CdS nanorods quasi-arrays were

fabricated by a two-step MOCVD approach, and their stimulated emission properties were investigated.

3. The inorganic semiconductors nanocrystals have been introduced into the vapor growth system as the seeds successfully. On the basis of extensive experiments, we have synthesized size-tunable tetrapodal ZnS nanorods、rocket-like tetrapodal CdS nanorods、morphology-controllable ZnSe nanostructures、SiO₂ nanotubes and ZnS/SiO₂ core-shell nanostructures, and investigated their cathodoluminescence properties. We also investigated in depth generation and development rules, and the crucial factors for the morphology evolution of nanomaterials and nanostructures. We explained their growth mechanism based on the thermodynamics and dynamics process.

4. In₂Se₃ nanostructures with different morphologies were achieved by vapor deposition through selecting appropriate source materials and controlling the conditions. The effects of the source compositions and temperatures of the source or substrates were investigated systematically.

Keywords: Chalcogenide, Quasi-one-dimensional nanomaterials, Vapor deposition, Controlled synthesis, Optical property

摘 要	I
Abstract.....	III
第一章 绪 论	1
1.1 纳米科技与纳米材料.....	1
1.2 准一维纳米材料的制备方法.....	2
1.2.1 模板法.....	3
1.2.2 水热法和溶剂热法.....	6
1.2.3 电旋涂法.....	7
1.2.4 气相合成法.....	8
1.3 气相法合成准一维纳米材料和纳米结构的生长机制.....	10
1.3.1 气-液-固 (Vapor-Liquid-Solid) 机制	10
1.3.2 气-固 (Vapor-Solid) 生长机制	12
1.3.3 氧化物辅助生长机制.....	13
1.3.4 气相法与模板限域相结合的生长机制.....	13
1.3.5 VLS 机制和 VS 机制的比较.....	13
1.4 准一维纳米材料和纳米结构的可控生长.....	14
1.4.1 直径和长度的调控.....	14
1.4.2 生长取向的调控.....	15
1.4.3 生长位置和面密度的调控.....	16
1.4.4 组份的调控.....	17
1.4.5 异质结构和复杂纳米结构的调控.....	18
1.4.6 形貌的调控.....	20
1.5 准一维纳米材料和纳米结构的性能、应用及其发展趋势.....	22
1.5.1 纳电子器件.....	22
1.5.2 传感器.....	23
1.5.3 锂电池和光电池.....	24
1.5.4 场发射器件.....	24
1.5.5 纳米激光器.....	25
1.5.6 纳米温度计.....	26
1.5.7 纳米发电机.....	27
1.5.8 纳米收音机.....	28

1.5.9 准一维纳米材料和纳米结构的发展趋势.....	29
1.6 本文的选题思路和意义.....	29
1.7 参考文献.....	30
第二章 利用两步压力控制的气相沉积技术制备 ZnS 纳米锥.....	41
2.1 引 言.....	41
2.2 实验部分.....	42
2.2.1 试剂和原料.....	42
2.2.2 实验仪器.....	42
2.2.3 实验设备.....	43
2.2.4 实验方法.....	44
2.2.5 表征及分析方法和手段.....	45
2.3 结果与讨论.....	46
2.3.1 形貌和结构分析.....	46
2.3.2 生长机理探讨.....	49
2.3.3 发光性能研究.....	50
2.4 本章小结.....	52
2.5 参考文献.....	53
第三章 利用金属有机化学气相沉积技术制备多元体系纳米结构.....	55
3.1 引 言.....	55
3.2 实验部分.....	56
3.2.1 试剂和原料.....	56
3.2.2 实验仪器和设备.....	56
3.2.3 实验方法.....	57
3.3 结果与讨论.....	60
3.3.1 $Zn_xCd_{1-x}S$ 纳米梳.....	60
3.3.1.1 形貌和结构分析.....	60
3.3.1.2 生长机理探讨.....	62
3.3.1.3 发光性能研究.....	63
3.3.2 $Zn_xCd_{1-x}S$ “之” 状纳米线.....	63
3.3.2.1 形貌和结构分析.....	63
3.3.2.2 生长机理探讨.....	65
3.3.2.3 发光性能研究.....	66
3.3.3 ZnS 纳米管.....	67
3.3.3.1 形貌和结构分析.....	67
3.3.3.2 生长机理探讨.....	70

3.3.3.3 发光性能研究.....	70
3.3.4 $Zn_xCd_{1-x}S$ 纳米管	70
3.3.5 CdS 纳米棒准阵列结构	71
3.3.5.1 形貌和结构分析.....	72
3.3.5.2 发光性能研究.....	77
3.4 本章小结.....	81
3.5 参考文献.....	82
第四章 利用晶种诱导的气相沉积技术制备硫属化合物纳米材料.....	85
4.1 引 言.....	85
4.2 实验部分.....	85
4.2.1 试剂和原料.....	85
4.2.2 实验仪器和设备.....	86
4.2.3 实验方法.....	86
4.3 结果与讨论.....	88
4.3.1 立方相 CdSe 纳晶的形貌和物相分析	88
4.3.2 六方相 ZnS 四臂棒	88
4.3.2.1 形貌和结构分析.....	89
4.3.2.2 生长机理探讨.....	94
4.3.3 六方相 CdS 火箭状四臂棒	95
4.3.3.1 形貌和结构分析.....	95
4.3.3.2 生长机理探讨.....	98
4.3.4 六方相 ZnSe 纳米结构.....	100
4.3.4.1 形貌和结构分析.....	101
4.3.4.2 生长机理探讨.....	108
4.3.4.3 发光性能研究.....	110
4.3.5 SiO_2 纳米管和 ZnS/SiO_2 核壳纳米结构	111
4.3.5.1 形貌和结构分析.....	112
4.3.5.2 生长机理探讨.....	120
4.3.5.3 发光性能研究.....	121
4.4 本章小结.....	123
4.5 参考文献.....	124
第五章 In_2Se_3 及 $In_2Se_xS_{3-x}$ 纳米材料的制备	129
5.1 引 言.....	129
5.2 实验部分.....	130
5.2.1 试剂和原料.....	130

5.2.2 实验仪器和设备.....	130
5.2.3 实验方法.....	130
5.3 结果与讨论.....	131
5.3.1 衬底温度的调控.....	131
5.3.2 原料温度的调控.....	135
5.3.3 原料组份的调控.....	136
5.3.4 生长机理探讨.....	138
5.4 本章小结.....	140
5.5 参考文献.....	140
第六章 结 论	143
博士期间发表文章与奖励情况	145
致 谢	151

第一章 绪论

§ 1.1 纳米科技与纳米材料

纳米科技是指在 1 到 100 nm 之间的纳米尺度上研究物质（包括原子、分子）的特性和相互作用，以及利用这些特性的科学和技术。这是 20 世纪 80 年代末期诞生并逐渐崛起的一门多学科交叉的前沿性科技，研究内容涵盖了物理学、化学、生物医学、电子学、材料科学、机械学等诸多领域。当物质小到纳米尺度时，会呈现出许多既不同于宏观物体，也不同于单个孤立原子和分子的奇异的现象与效应。纳米科技的最终目标就是从原子、分子或者宏观材料出发，利用物质在纳米尺度上表现出来的新颖的物理、化学和生物学特性制造出具有特定功能的产品¹。在过去的几年中，纳米科技引领了科学上、工业上以及人类生活上的新变革而引起人们的极大关注，它的发展和深入研究必将对人类的生存和发展产生巨大影响。诺贝尔奖获得者 Richard Smalley 预言：“我们将在尽可能小的尺度上逐个原子地来合成物质，这些微小的物质将使我们的工业和生活发生翻天覆地的变化。”国际上著名的化学家美国 Harvard 大学的 G. W. Whitesides 教授和意大利 Bologna 大学的 V. Balzani 分别在德国 Wiley 公司新创刊的纳米领域的核心刊物 Small 上撰文，高度评价了纳米科学和纳米技术的研究现状，充分肯定了纳米科学和纳米技术对社会发展的巨大贡献。

纳米材料是纳米科技领域中一个最具有活力、研究内涵最为丰富的研究分支。广义的纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料，它是由尺寸介于原子、分子和宏观体系之间的纳米粒子组成的新一代材料。按维数划分，纳米材料的基本单元可以分为：(1) 零维，指在空间三维尺度均在纳米尺度，如纳米颗粒，纳米粉体或微粒等；(2) 一维，指在空间有两维处于纳米尺度，如纳米线、纳米棒、纳米管、纳米丝、纳米晶须等，这正是本文所研究的一类纳米材料；(3) 二维，指在三维空间中有一维在纳米尺度，如层状、片状、带状结构的纳米材料。这些单元往往具有量子性质，所以相对于零维、一维和二维的基本单元又分别有对应的量子点、量子线和量子阱。这

些零维、一维和二维纳米单元又可以组装成复杂的三维多级纳米结构进一步构建更为复杂的纳米系统。

纳米材料展现了异常的力学、电学、磁学、光学特性、敏感特性和催化以及光活性，为新材料的发展开辟了一个崭新的研究和应用领域。纳米材料向国民经济和高技术各个领域的渗透以及对人类社会进步的影响是难以估计的。然而，纳米材料毕竟是一种新兴的材料，要使纳米材料得到广泛的应用，还必须进行深入的理论研究和技术攻关。这就要求人们采用新的方法来控制纳米材料的组成单元和尺寸，以新的和改善的纳米尺度来评价材料，以及从新的角度更深入的理解纳米结构与性能之间的关系。纳米材料学研究的主要内容包括三个方面：一是探索发现纳米材料的新现象、新性质，这是纳米材料研究的长期任务和方向，也是纳米材料研究领域的生命力所在；二是系统地研究纳米材料的性能、微结构，通过与其块体材料对比，找出纳米材料特殊的构建规律，建立描述和表征纳米材料的新概念和新理论，发展和完善纳米材料科学体系；三是发现与合成新型的纳米材料及新颖的纳米结构。

§ 1.2 准一维纳米材料的制备方法

准一维纳米材料是研究电子传输行为、光学特性和力学机械性能等物理性质的尺寸和维度效应的理想系统。它们将在构筑纳米电子和光电子器件等集成电路和功能性元件的进程中充当非常重要的角色。在过去的几年里，有关准一维纳米结构合成方面的论文在纳米结构合成中占据了大多数，人们正在努力将大多数固态物质都生长成准一维纳米结构。2001年，*Science*杂志把纳米线组装微型电路的研究工作列为当年的重大科学突破。2002年，*Nature*杂志上专门撰文称：“纳米线、纳米棒亦或称之为纳米晶须，不管人们怎么称呼它们，它们都是纳米技术中最热门的研究对象。”由于准一维纳米结构在微电子等领域的特殊地位，毫不夸张地说，准一维纳米材料已经成为了当前纳米材料研究中最热门的领域^{2,3}。

准一维纳米材料的制备本质上讲就是研究晶体的线性生长。从气相、液相或固相原料制备晶体，一般包括两个基本步骤：成核和生长⁴，见图1-1。当物质的组分单元浓度达到足够高时，它们将通过均相成核过程聚集成团簇或晶核，即成

核过程；随着物质组分单元不断提供，这些团簇作为晶核不断生长并逐渐长成大的晶体。虽然晶体生长已经研究了数百年，但对其生长过程的细节还是缺乏足够的了解。一般来讲，晶体的形成是从固体表面到流体相可逆的过程。这个过程可以使组成单元长程有序地排列在一起形成晶体，此外有效控制组成单元的供给速度也可以使晶体结构均一、形貌规整⁵。

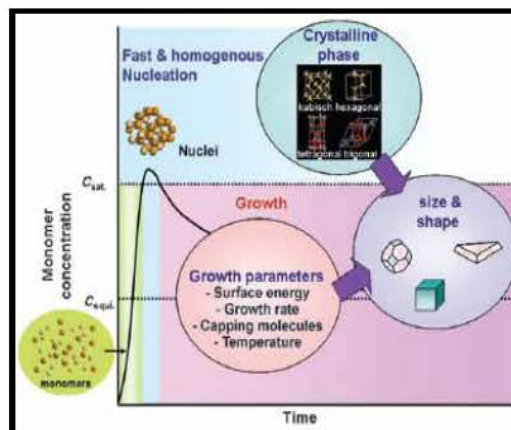


图 1-1 晶体生长过程示意图⁴

在设计纳米结构的合成路线时，我们考虑最重要的因素是有效的控制纳米晶体的尺寸、形貌和单分散性。在过去几十年中，人们发展了各种“由下而上”的方法来促进固态结构沿着一维方向的结晶生长。准一维纳米材料的制备方法按照其策略归纳起来大致有下列六个方面⁶（见图 1-2）：(a) 固体各向异性的晶体学结构所决定的定向生长；(b) 引入一个液-固界面来降低籽晶的对称性；(c) 应用各种具有一维形貌的模板来引导一维纳米结构的形成；(d) 应用合适的包覆剂来动力学地控制晶体的不同晶面的生长速率；(e) 零维纳米结构的自组装；(f) 减小一维微米结构的尺寸。限于篇幅，本节仅介绍几种最常见的制备准一维纳米材料的制备方法。

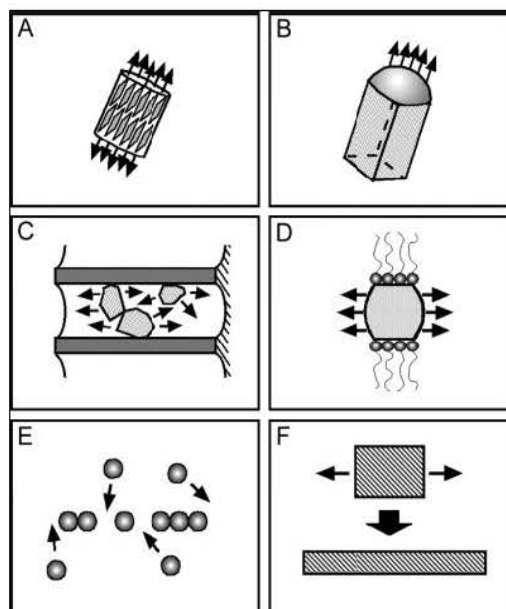


图 1-2 六种获得一维纳米材料的思路⁶

制晶体的不同晶面的生长速率；(e) 零维纳米结构的自组装；(f) 减小一维微米结构的尺寸。限于篇幅，本节仅介绍几种最常见的制备准一维纳米材料的制备方法。

1.2.1 模板法

模板合成法是将原料或前驱体材料通过物理或化学的方法沉积到模板的限域空间中，从而得到与模板形状、尺寸相一致的材料的方法。与其他制备方法相比，模板法组装纳米结构有以下几个优点：(1) 模板本身可在一定范围内精确调控；(2) 适用性广，可以制备各种材料，例如金属、无机氧化物及半导体、导电

高分子、碳以及其他材料的纳米结构；(3) 方法简单、可操作性强；(4) 所得材料形貌、尺寸可由模板形貌、尺寸及反应条件而得以调控；(5) 可制备纳米结构阵列体系；(6) 可以根据模板内被组装物质的成份以及纳米管和线的纵横比的改变对纳米结构的性能进行调整，例如异质结纳米线、多层管和线的制备等。根据模板自身的特点和限域能力的不同可以将模板分为硬模板与软模板两类。硬模板主要包括无机多孔氧化铝膜、聚合物膜、多孔硅、分子筛等多孔模板、碳纳米管及其它纳米管线模板、晶面台阶模板等；软模板主要包括两亲分子形成的各种有序分子聚集体，如液晶（层状、六方、立方）、微乳液（W/O、双连续相、O/W）、囊泡等，生物大分子模板，如 DNA、蛋白质等，及其它有机分子聚集体模板等。模板法是一类公认的简单、高效、廉价的制备准一维纳米材料的方法。限于篇幅，本节简要介绍两种与本论文相关的利用模板法制备纳米管的方法。

1.2.1.1 多孔模板法

自 1995 年，Masuda 等⁷在 Science 上发表了高度有序多孔氧化铝的制备和应用以来，这种模板由于具有高度有序的孔洞阵列而被广泛地应用于各种准一维纳米材料的制备中。需要指出的是，Martin 是用该法制备纳米材料的开拓者，做出了许多很出色的研究工作^{8,9}。在合成中，对所使用材料的限制是由合成这种材料过程中的相关化学过程决定的。从原理上讲，只要使用的纳米孔洞能为合成材料提供一个可进行的适宜的化学途径，则几乎

所有的材料都可以在这些纳米孔洞中进行合成。采用多孔模板，结合电化学沉积、浸润技术、溶胶凝胶、气相沉积等众多方法，

人们已经成功地制备了大量的准一维纳米材料及其微阵列体系。例如：我们课题组的

赵黎云基于无机多孔模板的溶液浸润技术及熔融重结晶的方法已经成功地制备了多种类型的有机小分子纳米管阵列^{10,11,12}。在利用气相沉积技术进行模板合成时，关键的因素是控制前驱体的分解速度和沉积速度。若沉积速度过快，则导致化学气相分子在穿越整个孔之前其孔表面已被完全堵塞，从而造成失败。

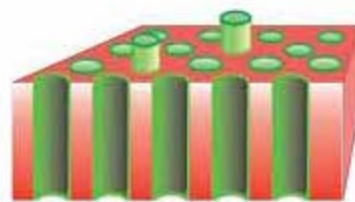


图 1-3 多孔模板制备纳米管示意图

1.2.1.2 “外延铸造”(Epitaxial Casting)法

“Epitaxial Casting”方法最早是加州大学伯克利分校的杨培东发明的。2003年，杨培东小组在 CVD 条件下以预先合成的 ZnO 纳米线阵列为模板合成了单晶的 GaN 纳米管¹³，如图 1-4。该法的思路是基于 GaN 和 ZnO 结构之间有很好的晶格匹配性，先在气相法中预先合成或原位合成准一维纳米结构，这种结构就作为随后的模板来沉积目标材料

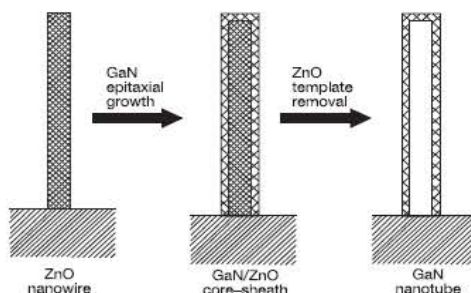


图 1-4 “外延铸造”过程制备 GaN 纳米管示意图¹³

而得到壳/核纳米结构，随后选择适当的腐蚀技术来除去内部的模板纳米线而得到最终的单晶纳米管。该法又可以细分为“Physical Templating”方法和“Chemical Templating”方法¹⁴：

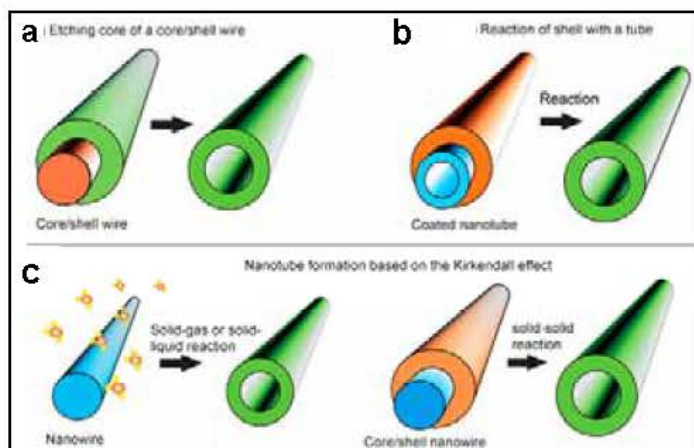


图 1-5 “Epitaxial Casting”法中“Physical Templating”和“Chemical Templating”示意图¹⁵

1.2.1.2.1 “Physical Templating”方法

在这种方法中，所使用的一维纳米结构模板并不与最后的纳米管材料发生化学反应，而只是起到普通的模板作用。比如上面所说的 GaN 纳米管的合成就是典型的“Physical Templating”方法。2004年，日本国立材料研究所 Bando 小组以 ZnS 纳米线为模板得到了单晶的 Si 纳米管¹⁶；其后，他们又采用原位合成的 Sn 纳米线作为模板，合成了一系列 II-VI 族单晶纳米管，比如 ZnS 纳米管¹⁷、ZnSe 纳米管¹⁸等；美国南加州大学的 Zhou 等利用气相法合成的 MgO 纳米线为

模板制备了单晶的 Fe_3O_4 纳米管¹⁹，利用相似的技术，他们还合成了一系列的核壳纳米线，如 $\text{MgO}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.66}$ 、 $\text{MgO}/\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 等²⁰；韩国的 Kim 等先用 ZnO 纳米线为模板先合成了 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的核壳纳米线，再用 H_3PO_4 去除内部的 ZnO 纳米线从而得到 Al_2O_3 的纳米管²¹；2006 年，台湾的 Chou 等先用 SiO_2 纳米线为模板合成了 $\text{Ta}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 核壳纳米线，再用 HF 去除内部的 SiO_2 纳米线得到了 Ta_2O_3 纳米管²²；2007 年，王中林小组先用气相法合成了许多特殊形貌的 ZnO 纳米结构，随后用 PECVD 技术在上面沉积一层 SiC ，得到 ZnO/SiC 的核壳结构，最后用稀释的盐酸去除内部的 ZnO ，得到相应的形貌各异的心壳纳米结构²³。

1.2.1.2.2 “Chemical Templating”方法

与物理模板法相比，该实验中所使用的一维纳米材料模板不仅仅作为模板，同时还参与反应得到最终的目标产物。2006 年，德国马普所的 Fan 等首先用该方法合成了 ZnAl_2O_4 纳米管²⁴。这个过程中 ZnO 纳米线不仅仅是模板，还和 Al_2O_3 发生反应而得到 ZnAl_2O_4 ，示意图见图 1-6。此外，他们还用 MgO 纳米线做模板合成了单晶的 MgAl_2O_4 纳米管²⁵。同年，Bando

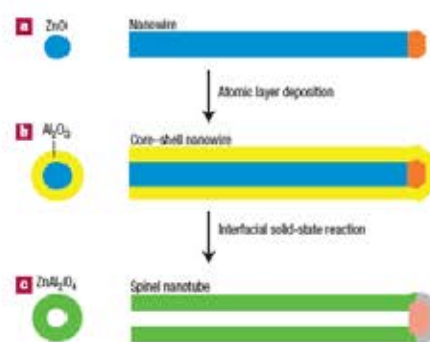


图 1-6 “化学模板”过程制备 ZnAl_2O_4 纳米管示意图²⁴

小组采用实验中原位得到的 Zn 或 Cd 金属纳米线做模板，与 P 发生化学反应而得到单晶 Zn_3P_2 和 Cd_3P_2 纳米管²⁶；2007 年，王中林小组先用 VLS 机制合成了 ZnO 纳米线，随后用 PECVD 技术在 ZnO 纳米线上沉积 Si ，得到 ZnO/Si 的核壳结构，最后高温反应得到 ZnSiO_4 纳米管/ ZnO 纳米线的异质结构²⁷；2008 年，Bando 小组利用 Ga 掺杂的 ZnS 纳米线为模板，在高温氧气氛下合成了 $\text{ZnO}/\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ 的纳米管²⁸；Yang 等用与 Fan 相似的方法先得到了 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 核壳纳米线，并在不同的温度下退火得到了 ZnAl_2O_4 的纳米管和多孔纳米线²⁹。

1.2.2 水热法和溶剂热法

水热法是指在特制的密闭反应器中，采用水溶液作为反应体系，通过对反应体系加热产生高压，从而进行无机合成与材料制备的一种有效方法。水热过程中

制备出的纳米微粒通常具有物相均匀、纯度高、结晶度好、单分散度高、形貌及尺寸可调的优点。我们课题组的谷战军采用无机盐类离子型包覆试剂做形貌控制剂，利用水热法成功地制备了一系列 WO_3 、 Co_3O_4 和偏磷酸镍的准一维纳米材料^{5,30,31,32}，如图 1-7。然而水热法的局限性也比较明显，该法往往只适用于氧化物材料或少数对水不敏感的硫化物的制备，而对易水解的化合物则不适用，这些问题的出现促进了溶剂热技术的产生和发展。

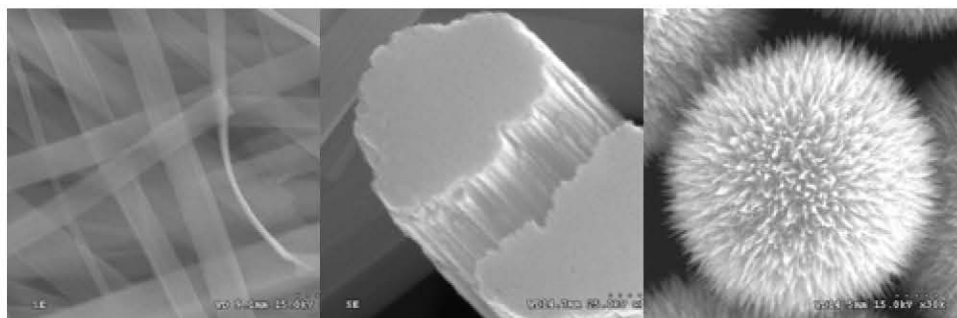


图 1-7 我们课题组用水热法合成的 WO_3 纳米带、纳米线束和多级纳米结构⁵

溶剂热合成技术是最近发展起来的中低温液相制备固体材料的新技术，在化学和材料学界引起了广泛的关注。溶剂热法的原理和水热法十分类似，以有机溶剂代替水，大大拓宽了水热法的应用范围，是水热法的发展。非水溶剂同时也起到传递压力、媒介和形貌控制剂的作用。溶剂热合成最早由 Bibby 等³³在非水体系中合成沸石开始采用，后来被钱逸泰研究小组^{34,35,36}、李亚栋研究小组^{37,38,39,40}、俞书宏研究小组^{41,42,43}、谢毅研究小组^{44,45,46}和 Huachun Zeng 研究小组^{47,48}等逐渐发展，成为目前合成无机纳米材料的重要方法。

1.2.3 电旋涂法

2004 年，Loscertales 等⁴⁹及 Xia 等^{50,51}几乎同时报导了一种制备大量纳米管或线的电旋涂法，如图 1-8a。具体方法是：将两种不混溶的液体分别置于一种共轴双毛细喷头的内外层，以电旋涂的方法将液体喷出后，液体经历溶胶-凝胶过程，由于两种液体不混溶，所以可得到很好的核壳结构纳米线，而去除内层即得到所需的外层材料所组成的纳米管。2007 年，Jiang 等⁵²在此基础上提出了一种新颖的多流体复合电纺丝方法，通过简单的调控内流体的数目，就可以精确得到与内流体相应数目的多通道 TiO_2 微米管，如图 1-8b。这种方法所得纳米管、线单分散性好，管长度可控，且可进行批量生产，对于纳米管线材料制备的工业化

有很重要的指导意义。

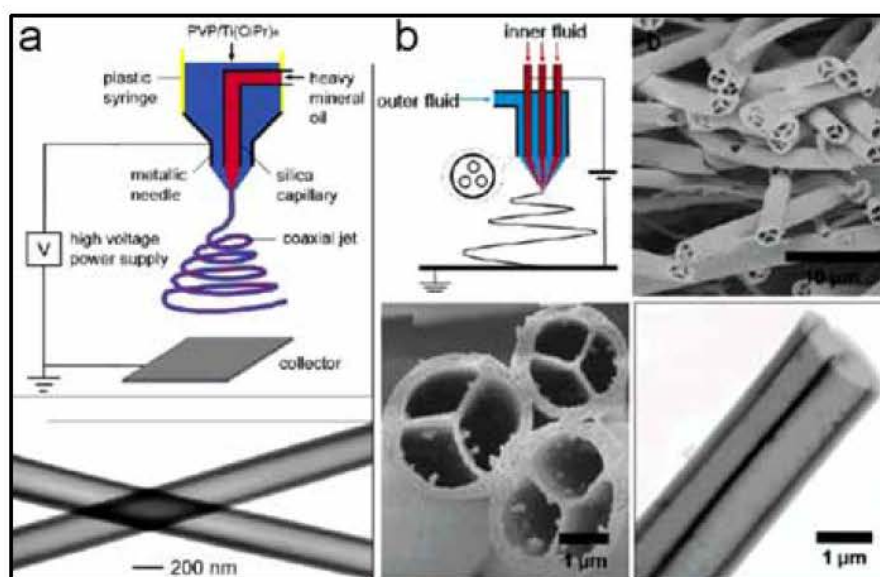


图1-8 (a) 电旋涂法制备纳米管实验装置示意图和 TiO_2 与PVP复合纳米管TEM图像⁵⁰; (b) 三通道 TiO_2 微米管的制备示意图和SEM、TEM图像⁵²。

1.2.4 气相合成法

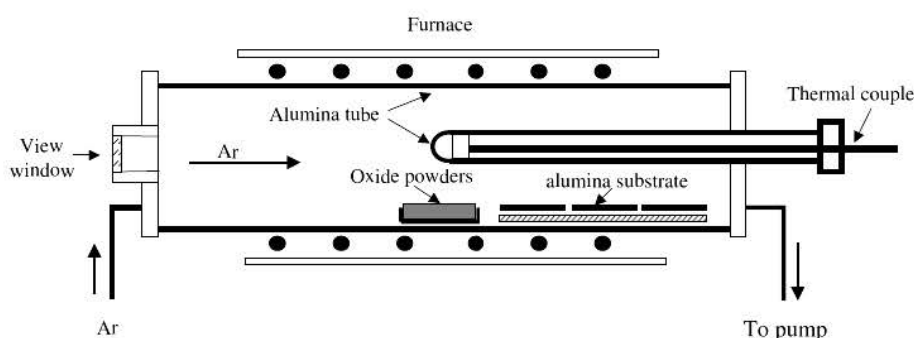


图 1-9 典型的气相合成法制备准一维纳米材料的实验装置⁵³

在合成准一维纳米材料和纳米结构时，气相合成法是使用得最多的方法，其典型的实验装置如图 1-9。它的优势在于可以生长几乎任何无机材料的准一维纳米材料和纳米结构，操作简单易行；不足之处在于一般需要较高的温度，难以用来制备有机材料、无机-有机复合材料，对于金属离子掺杂体系的制备也比较困难。这种方法可以细分为激光烧蚀法(Laser Ablation)、热蒸发法(Thermal Evaporation)、金属有机化学气相沉积法(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition)等，下面就对常用的几种气相方法做简要介绍：

1.2.4.1 激光烧蚀法

激光烧蚀法是利用激光在特定的气氛下轰击靶材,将催化金属和目标材料的原材料一同用激光蒸发,同时结合一定的气体,在衬底或反应腔壁上沉积纳米材料的方法。1998年哈佛大学的Lieber小组用该方法制备了单晶的Si⁵⁴和Ge⁵⁵纳米线,北京大学的俞大鹏教授同时也用该法合成了Si纳米线⁵⁶;2000年,Lieber小组进一步将该方法拓宽到III-V族、II-VI族和IV-IV族二元/三元半导体纳米线体系,例如GaAs、ZnS、ZnSe、Si_{1-x}Ge_x等⁵⁷;2002年,该小组在轰击过程中交替使用两种靶材,成功合成由GaAs和GaP两种材料交替组成的GaAs/GaP超晶格纳米线⁵⁸,每段材料的长度可由激光烧蚀时间的长短决定。此外,如果在靶材中加入少量的n型或p型杂质,还可以得到掺杂的无机半导体纳米线⁵⁹。

1.2.4.2 热蒸发法

高温热蒸发法是将一种或几种反应物,在高温区通过加热形成蒸汽,然后用惰性气体运送到反应器低温区,从而生长准一维纳米材料的制备方法。这种方法所需温度较高,不同反应物需要根据其熔点来选择蒸发温度,所得纳米材料的质量较高。该方法又可以细分为固体粉末物理蒸发法和化学气相沉积法。两种方法的区别在于:前者是物质的物理蒸发和再沉积过程,属于物理过程;后者在形成蒸汽后发生了化学变化,所形成的纳米材料与前驱体反应物化学组成不同,属于化学过程。Lieber小组⁶⁰、王中林小组^{61,62,63,64,65}、杨培东小组⁶⁶、Bando小组^{67,68,69}、Lee小组^{70,71}和张立德小组^{72,73,74}等在该方面均做出了卓越的工作。

1.2.4.3 金属有机化学气相沉积法

金属有机物的分解温度较低,很容易形成足够的蒸汽压,因此容易在较低的温度下生长出准一维纳米材料。2003年,Lieber小组采用二乙基二硫代氨基甲酸锌盐和镉盐成功地制备了ZnS和CdS的纳米线⁷⁵,反应温度比普通的热蒸发法至少低了400度。不过,该法的缺点也比较明显:(1)不是所有的半导体化合物都可以找到合适的有机金属前驱体,普适性较差;(2)前驱体的合成往往比较困难而且价格昂贵,不利于大规模制备;(3)反应过程中往往会有有毒气体产生,通常需要配备相应的吸收装置。

§ 1.3 气相法合成准一维纳米材料和纳米结构的生长机制

众所周知，晶体生长是个复杂的过程，一般都是在偏离热力学平衡状态下进行的，动力学因素往往决定了生长和形貌演化过程以及纳米材料和纳米结构的最终形貌。由于本论文主要基于气相反应法制备准一维纳米材料和纳米结构，以下仅就气相法涉及的生长和形貌演化的机制进行简要讨论。

1.3.1 气-液-固(Vapor-Liquid-Solid)机制

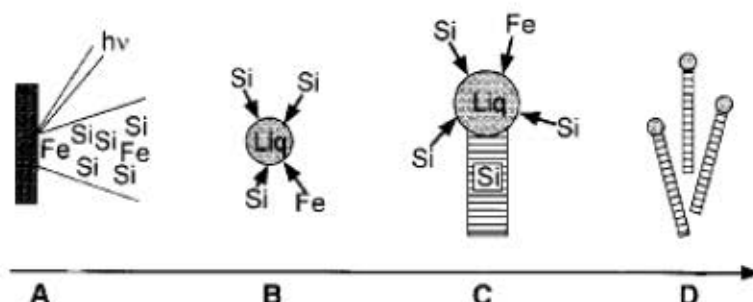


图 1-10 哈佛大学的 Lieber 研究小组提出的以金属纳米团簇(以 Au 为例)为催化剂，用激光烧蚀技术，以 VLS 机制生长半导体纳米线(以 Si 纳米线为例)的方案示意图⁸²。

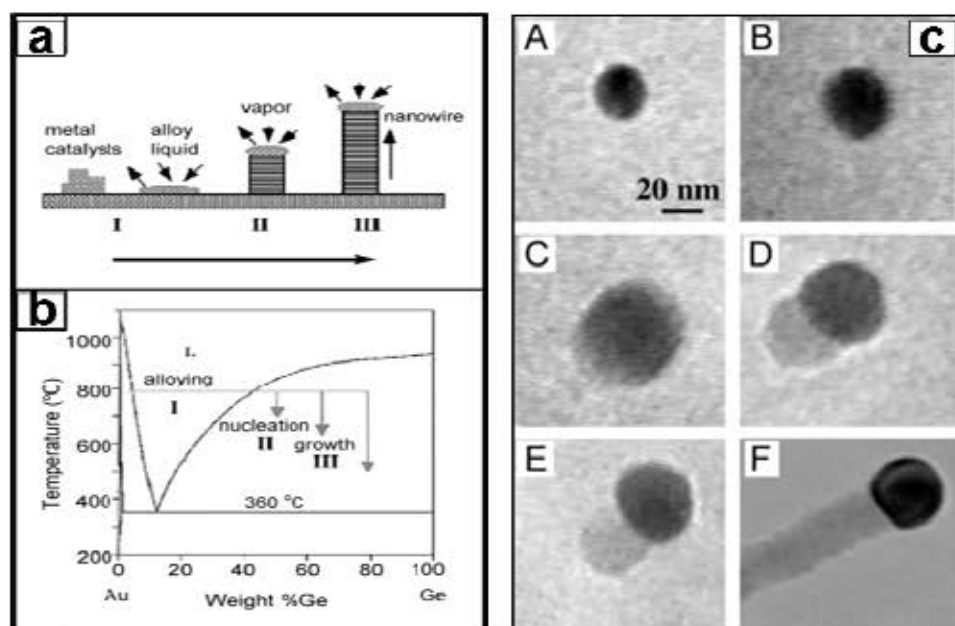


图 1-11 杨培东小组提出的 VLS 纳米线生长机制的示意图⁸³：(a) 包括三个阶段：(I)形成合金液滴；(II)成核以及(III)轴向生长。(b) 这三个生长阶段反映在 Au-Ge 的二元相图中。(c) TEM 原位观测纳米线的生长过程：A. 500 °C 固态的 Au 纳米团簇；B. 800 °C 时开始形成合金，

此时大部分金还是固态的; C. Au/Ge 合金液滴; D. Ge 的纳米晶开始在合金的表面成核; E. 越来越多的 Ge 析出; F. Ge 纳米晶逐渐延长并最终形成纳米线。

在所有的气相方法中, 应用 VLS 机制合成准一维纳米材料和纳米结构较为成熟。1964 年, Wagner 及其合作者^{76,77}在研究单晶硅的晶须生长的生长过程中首次提出了 VLS 机制。在 Wagner 最初的描述中, VLS 机制有三个主要的特征: 首先, 纳米线中不含有螺旋位错(区别于 Frank 等人提出的螺旋位错机制⁷⁸); 其次, 杂质是纳米线的必要条件; 最后, 纳米线的顶端有球形物质存在。七十年代后, 许多科学家对 VLS 机制做了更深入的讨论, 例如: Givagizov^{79,80}系统地研究了 VLS 机制热解硅烷生长硅晶须的动力学机制, 并对这种生长模式从物理化学及结晶学角度作了深入的研究。Bootsma 等⁸¹定量研究了 VLS 机制热解硅烷和锗烷生长硅和锗晶须的生长速率问题。1998 年, Lieber 小组⁸²首次用激光烧蚀技术, 以金属纳米团簇为催化剂, 以 VLS 机制生长了硅和锗的纳米线(见图 1-10)。VLS 方法要求必须有催化剂的存在, 在适宜的温度下, 催化剂能与生长材料的组元互熔形成液态的共熔物, 生长材料的组元不断地从气相中获得, 当液态中溶质组元达到过饱和后, 晶须将沿着固-液界面的择优方向析出。2001 年, 杨培东等通过透射电镜原位研究了 Ge 纳米线在 Au 催化作用下成核和生长的全部过程⁸³, 实验结果清晰地显示了基于 VLS 机制生长纳米线的三个阶段: (1) 形成 Au-Ge 合金; (2) Ge 纳米晶成核; (3) Ge 晶须不断延伸, 从而得到纳米线, 生长过程如图 1-11 所示。此实验是 VLS 机制合成纳米材料在实验上的直接验证, 具有重要的意义。

根据 VLS 机制, 合金液滴与界面的存在将会对晶体各向异性的生长起促进作用。对于一般材料纳米线的生长, 沿轴向的生长速率远远大于沿径向的生长速率, 如果生长时间不是很长, 合金液滴的尺寸在纳米线过程中变化不大(催化剂的尺寸在纳米线中的掺杂量很小, 挥发损失不严重), 则得到的纳米线直径比较均匀。催化剂的尺寸在很大程度上决定了所生长纳米线的最终直径。2003 年, Tan 等^{84,85}从热力学的角度分析了纳米线直径对合金的依赖关系, 以及用 VLS 机制可能得到的最小纳米线直径, 该研究表明: 纳米线端部的合金颗粒大于纳米线的直径, 但颗粒和纳米线直径的比值由合金的组成、气液和气固界面等因素决定。此外, 生长温度和气体的压力也会影响材料和催化剂的饱和度和界面能, 对纳米

线的直径和生长速率也有很大的影响，详细的讨论可参考 2005 年中国科学院固体物理研究所叶长辉的博士论文⁸⁶。

1.3.2 气-固(Vapor-Solid)生长机制

气-固机制是另一种重要的生长机制，一般用来解释无催化剂的晶须生长过程。在 VS 机制生长一维纳米材料的过程中，反应物蒸汽首先经热蒸发、化学分解或气相反应产生，然后被载气输运到衬底的上方，最终在衬底上沉积、生长成一维纳米材料。1949 年，Burton-Cabrera-Frank⁸⁷三人提出了没有催化剂参与的晶须生长机理的模型，指出晶须端部含有一个螺旋位错，这个位错提供了生长的台阶，导致晶须的一维生长，这就是 Frank 模型或称为 BCF 模型⁸⁸。1953 年，Sears 等⁸⁹发展了这一模型，成功地解释了金属和半导体晶须的生长。因为这一机制生长纳米线或晶须只涉及气相和固相，所以也称之为气-固机制。1964 年，Ruth 等⁹⁰进一步提出了表面扩散的重要性，并且建立了扩散方程计算、推测晶须的生长过程。需要指出的是 VS 机制在很大程度上是从理论计算的角度，结合实验观察而得出的，实际上只在很少的体系中发现直接的证据表明纳米线或晶须确实含有一个螺旋位错贯穿整个纳米线或晶须的生长。

1949 年，Cabrera 等⁹¹就开始从实验和理论上对气相原子结晶形成晶须的动力学生长过程进行了研究，在晶须表面形成二维晶核的几率⁹²可以表述为：

$$P_N = B \exp\left(-\frac{\pi\sigma^2}{k^2T^2 \ln \alpha}\right)$$

其中 P_N 为成核几率， B 为常数， σ 为固体晶须的表面能， K 为玻尔兹曼常数， T 为绝对温度， α 为过饱和度，由 $\alpha = P/P_0$ ，其中 P 为实际气压， P_0 为绝对温度下的平衡气压。表面能与晶面有关，低指数面其表面能较低。根据上述公式，低表面能的晶面具有更高的形核率。另一方面，吸附在低表面能的原子具有较低的束缚能，因而解吸附几率较高。吸附和解吸附过程的相互作用导致了围绕纳米结构的低指数晶面的形成。在气固生长机制中，温度和过饱和度是两个重要的参数，高温和高饱和度有利于二维晶核的形成，容易产生片状结构；相反，较低的温度和较小的过饱和度则易导致线状纳米结构的生长。我们不难发现，基于 VS 机制生长的准一维纳米结构，更突出体现了材料自身的结晶学特点，通过对实验条件的控制更有利于得到更多新奇的纳米结构。此外，还可以有目的地选择材料，

通过设计、生长特定的机构,使其自身的特性充分展示出来,为这些材料在纳米器件的构筑提供了新的舞台⁸⁶。

1.3.3 氧化物辅助生长机制

1999年,香港城市大学的Lee等在激光烧蚀硅粉生长硅纳米线的研究中,提出了氧化物辅助生长机制⁹³。他们发现当硅粉中含有 SiO_2 时,会极大地促进硅纳米线的生长;若为纯的硅粉,则获得的硅纳米线的量非常有限。Lee等认为,硅纳米线是在硅氧化物 Si_xO 协助下生长的,由热蒸发或激光烧蚀产生的 Si_xO 蒸汽是氧化物协助生长的关键因素。

1.3.4 气相法与模板限域相结合的生长机制

最近,人们利用模板作为限域反应空间,结合气相法合成了一系列准一维纳米材料。Zhou等用碳纳米管为模板,合成出长度与碳纳米管相近的 SiC 纳米线⁹⁴。分析指出,在没有金属作催化剂的条件下,利用碳纳米管自身高的活性及对纳米线的空间限制作用可以获得一维纳米线。Lieber小组将碳纳米管与具有较高蒸汽压的氧化物和卤化物反应,成功合成出直径为2-30 nm,长度为20 μm 的碳化物纳米棒⁹⁵;Zhang等采用气相法与有序孔洞模板相结合的方法合成了 GaN 和 Si 纳米线等准一维无机纳米材料⁹⁶,Lee等采用相同的方法合成了 ZnO 纳米线⁹⁷。这种方法利用模板的尺寸可调性很好地控制了准一维纳米材料的直径和长度。

1.3.5 VLS机制与VS机制的比较

在气相反应法制备准一维纳米材料和纳米结构中,VLS机制和VS机制是研究得最为充分和应用得最为广泛的两种机制,这两种机制既有许多相同之处,也存在很多差异,总结如下^{86,98}:

相同点:(1) VLS机制和VS机制生长准一维纳米材料,都有优先成核点,使成核位垒降低,导致一维方向择优生长;(2) 都需要在一定的蒸汽压下进行,沿某一特定方向快速生长;(3) 都受到动力学和热力学的共同控制,即最终形貌既体现热力学作用下的能量最低原理,也体现动力学下生长速率的各向异性;(4) 接近热力学平衡条件下,生长的纳米线的侧面由表面能较低的低指数面构成,沿侧面的法线的方向的生长速率可以忽略。

不同点：(1) VLS 机制纳米线的顶端为合金颗粒，VS 机制中纳米线的顶端为螺旋位错等缺陷，纳米线顶端是否有合金颗粒基本上成了判别两种机制的依据；(2) 蒸汽压对 VS 机制生长纳米结构的影响更大，特别是对于表面能非最低的低指数面的生长，但对 VLS 机制的影响则相对较小，即使在很低的蒸汽压下纳米线也可以快速生长；(3) VLS 机制相比 VS 机制对于纳米线的长度、直径、取向、排列等有更强的控制作用，容易构筑复杂结构；(4) VS 机制能够充分体现材料本身的结构特性，可以自发地生长很多奇异的纳米结构；(5) VLS 机制中引入的杂质（催化剂）对材料的性能可能产生不利的影响，VS 机制则可以制备较纯的材料。

尽管 VLS 机制和 VS 机制都有其局限性，但是我们应该在深入了解这两种机制的物理和化学本质的基础上，充分利用它们的优势，克服它们的不足，有目的地控制材料生长的动力学过程，从而达到纳米材料可控合成的目的，在此基础上，探索其潜在的优良的物理和化学性能，达到人为设计、调控物理和化学性能的长远目标。

§ 1.4 准一维纳米材料和纳米结构的可控生长

材料制备的最终目的就是应用，不同的应用需要对纳米材料的要求不同，如不同的几何外形、生长取向、晶体结构、维度等等。只有制备出符合人们所需的纳米材料才是最终目标。经过近几年的发展，科学家们在准一维纳米材料和纳米结构的控制生长方面已经取得了可喜的进展。下面我们主要结合气相法讨论控制生长取得的几个重要进展：

1.4.1 直径和长度的调控

长度和直径是准一维纳米材料的重要参数，许多物理学和热动力学性能都与其有非常重要的关系。按照VLS机制，催化剂颗粒的尺寸将在很大程度上控制纳米材料的尺寸。哈佛大学的Lieber小组采用尺寸均匀的金胶体作为催化剂，通过VLS机制利用激光烧蚀法实现了对 InP^{99} 、 GaP^{100} 、 Si^{101} 等纳米线直径的控制，尺寸的分散性可以控制在10%，示意图如1-12a图；Zhou等和Sharma等也用该方法分别合成了直径可控的 In_2O_3 纳米线¹⁰²和Si纳米线¹⁰³。在VS机制中，直径的控制

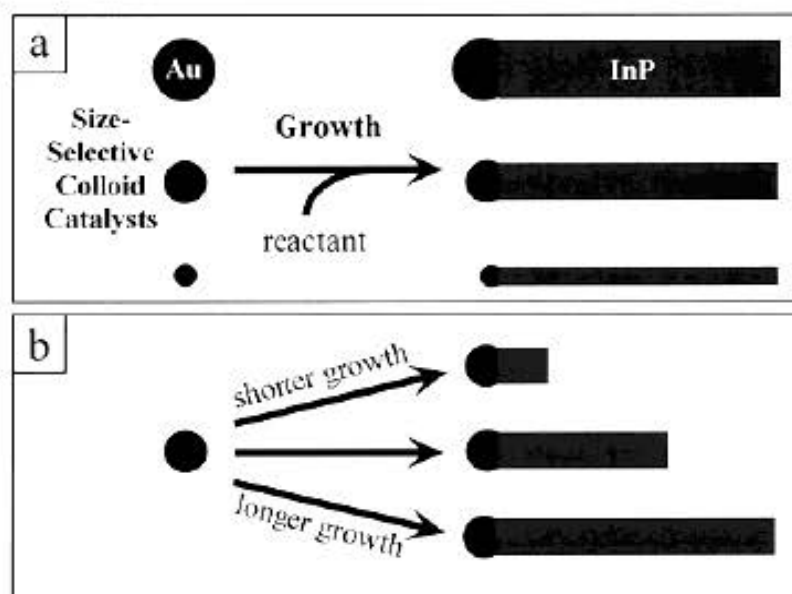


图1-12 (a) 分别为通过改变胶体颗粒生长促进剂的尺寸实现对InP纳米线直径的控制；(b) 通过改变激光烧蚀时间实现对InP纳米线长度的控制⁹⁹。

显然不能靠控制催化剂的尺寸来调控，规律也不如VLS机制明显，例如：Hirate等通过调节 O_2 的流速实现了对ZnO纳米棒直径的调控¹⁰⁴，Sharma等通过在载气中引入不同量的HCl实现了对Si纳米线的直径控制¹⁰⁵，而Hong等则是通过改变原料和衬底的温度合成了直径可控的 $W_{18}O_{49}$ 纳米线¹⁰⁶。长度的可控主要靠改变反应的时间，如激光烧蚀法中的激光烧蚀时间和CVD法中的加热时间等，例如：Lieber小组通过改变激光烧蚀时间实现了对纳米线长度的控制⁹⁹，示意图如1-12b图；Ye等通过改变加热时间实现了CdS纳米线的长度控制¹⁰⁷。此外，在基于模板的气相合成法中通过改变模板孔洞的尺寸和厚度也可以实现对纳米材料直径和长度的控制。

1.4.2 生长取向的调控

生长取向的控制主要靠通过选择不同取向的衬底。杨培东小组通过选择不同的衬底，分别在(100)取向的 γ -LiAlO₂和(111)取向的MgO衬底上生长了晶格匹配的沿[1-10]和[001]方向取向生长的单晶Ga₂N纳米线¹⁰⁸，如图1-13a，实现了对纳米线阵列取向生长的控制，他们还发现不同取向生长的Ga₂N纳米线的截面形貌不同，能带带隙宽度也不同；Fan等结合VLS生长机理和外延生长方式，实现了硅

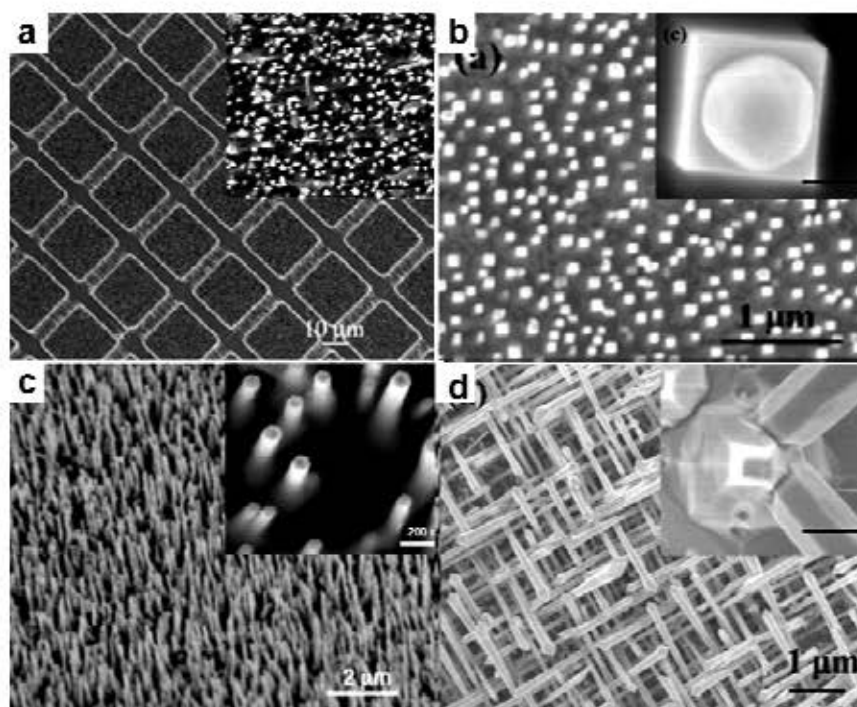


图 1-13 (a, c) γ -LiAlO₂ 和 MgO 衬底上生长的[1-10]和[001]的 GaN 纳米线¹⁰⁸; (b, d) 800 °C 和 900 °C 的(100) YSZ 衬底上生长了[001]和[111]的 ITO 纳米线¹¹¹

纳米线的外延定向生长¹⁰⁹。硅纳米线的生长轴向是[111]方向，所以当实现外延生长时，硅线沿着硅晶体的外延[111]方向生长，这种VLS生长机理和外延生长相结合的生长方式开创了准一维纳米线自定向生长的一种新方法。最近的研究表明，纳米线生长的温度也可以对生长取向进行调控。Hark等通过改变纳米线的生长温度，分别在500 °C和480 °C的GaAs衬底上生长了[111]和[110]方向取向生长的CdSe纳米线¹¹⁰；Blamire等分别在800 °C和900 °C的(100)YSZ衬底上生长了[001]和[111]的ITO纳米线¹¹¹，如图1-13b。

1.4.3 生长位置和面密度的调控

按照VLS机制，纳米线的生长位置和面密度可以分别通过催化剂颗粒的位置和面密度来控制，通过不同的刻蚀技术可以在衬底上获得纳米线生长所需要的催化剂的图案，从而实现对准一维纳米材料生长位置和面密度的控制。杨培东小组通过催化剂颗粒的布阵，实现了ZnO纳米线阵列的生长位置控制¹¹²，如图1-14(a-c)；Xia等选择透射电镜的铜网作为原料，实现了CuO纳米线生长位置的控制¹¹³；Jenden等通过电子束刻蚀技术，把金颗粒按六角密排置于[111]取向的InAs衬底上，用化学束外延的方法生长了规则排列的InAs纳米线阵列，纳米线的面密

度可以通过改变金颗粒的间距获得¹¹⁴，如图1-14(d-f)；Simpkins等使用相同的方法实现了GaN纳米线的面密度控制¹¹⁵。

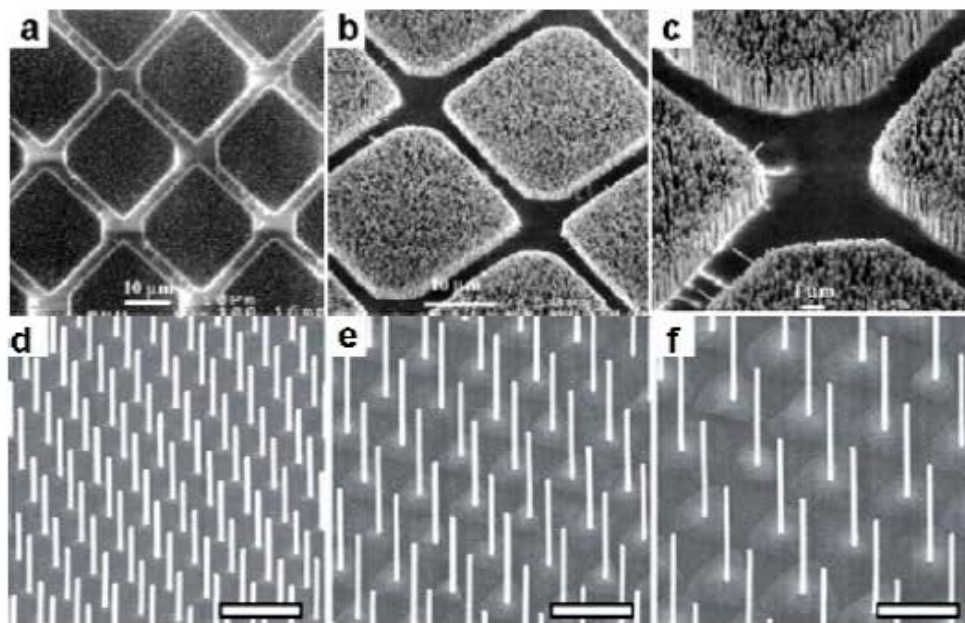


图1-14 (a-c) 通过催化剂的布阵，实现ZnO纳米线阵列的生长位置控制¹¹²；(d-f) 面密度不同六角密排生长的InAs纳米线阵列¹¹⁴（图中的标尺为1 μm）。

1.4.4 组份的调控

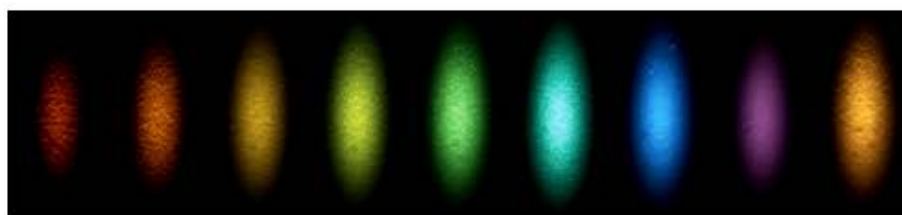


图1-15 不同掺杂比例的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 纳米线的发光图像¹²⁶

对于纳米电子和光电子器件而言，合成物理化学性质可调的材料非常重要。最新的研究表明多元体系半导体的带隙和发光位置可以通过调节他们的组份比例而得到调控^{116,117,118}，其中比例的调控主要是通过混合前驱体的方法获得的。2005年，Lee小组结合激光烧蚀CdS和热蒸发ZnS的方法实现了 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米带¹¹⁹组份的调控，带隙的发光可以通过调节其组份比例而得到调控，发光位置在340-390 nm和485-515 nm之间连续可调，并观测到受激发射现象；Zou等通过简单混合CdS和CdSe粉末的物理气相沉积技术制备了组份可调的 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 纳

米带¹²⁰，发现其 PL 发光在绿光(~508 nm, 对应于 CdS 的发光)和近红外光(~705 nm, 对应于 CdSe 的发光)之间可调；2006 年，韩国 Park 小组通过调节 MnCl₂ 粉末的温度实现了 MnS 纳米线的 Cd 掺杂¹²¹；调节 CdS、ZnS 和 MnCl₂ 粉末的比例实现了 Mn、Zn 共掺杂的 CdS 纳米线的合成^{122,123}，还通过调节 MnCl₂ 粉末的温度实现了组份可调的 Zn_xMn_{1-x}Se 的纳米结构的构筑¹²⁴；2007 年，Fei 等制备了组分连续可调的 ZnS_xSe_{1-x} 纳米线¹²⁵，其 PL 发光从 340 nm 到 463 nm 连续可调；杨培东小组实现了 In_xGa_{1-x}N 纳米线组份的调控，其 PL 发光从 325 nm 到 850 nm 之间连续可调¹²⁶，如图 1-15。

1.4.5 异质结构和复杂纳米结构的调控

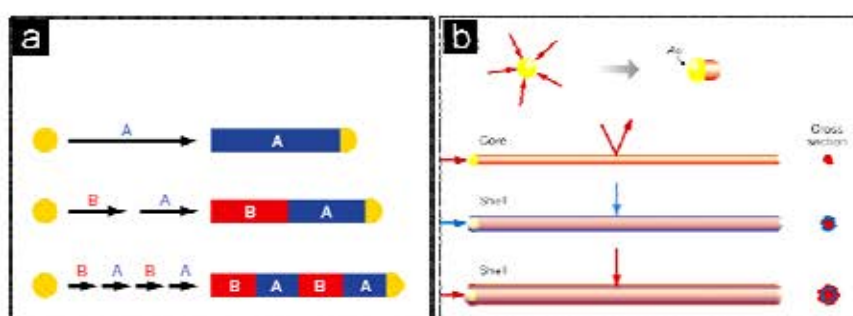


图1-16 超晶格纳米线⁵⁸与同轴纳米电缆¹²⁷的生长示意图

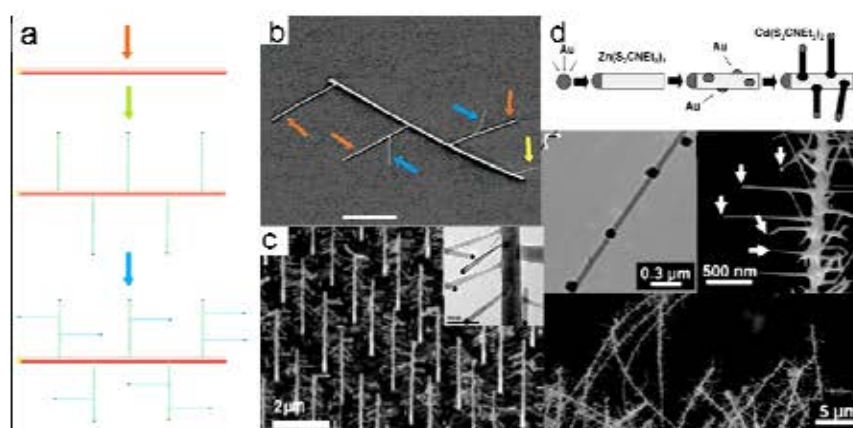


图 1-17 (a) 枝状纳米结构生长示意图¹⁴⁵；(b)和(c)分别为 Si¹⁴⁵ 和 GaP¹⁴⁶ 纳米枝状树的 SEM 图像；(d) ZnS-CdS 异质枝状纳米线的 SEM 和 TEM 图像¹⁵²。

未来纳米器件是以准一维纳米材料和纳米结构作为基元材料构筑的，所以准一维纳米材料的结构可控生长，如纳米异质结（径向异质结纳米电缆和轴向异质结纳米线）和复杂纳米结构的可控制备也是非常重要的。

径向异质结纳米电缆方面: 径向异质结纳米电缆的制备方法与 1.2.1.2 节叙述的外延铸造法制备纳米管的方法非常类似。首先在催化剂的条件下合成内层纳米线, 然后在此基础上沉积或外延生长壳层材料而得到壳/核纳米结构, 所不同的只是径向异质纳米结构不需要随后去除内部纳米线的步骤, 其生长示意图见图 1-16b 图。2002 年, Lieber 小组制备的 Ge/Si 双层和多层径向异质纳米结构¹²⁷可视为径向异质纳米电缆的代表, 他们有选择地把 n-Si 和 p-Si 分别生长在 Ge 纳米线的表面, 形成纳米电缆, 有望作为场效应晶体管的原型器件。此后, 这方面的研究受到了极大的关注, Ga₂O₃/ZnO 核壳纳米线¹²⁸、ZnO/ErO₂ 核壳纳米棒¹²⁹、C/AlN/C 纳米管¹³⁰、ZnS/C 和 CdS/C 核壳纳米线¹³¹、ZnCdTe/CdTe 核壳纳米线¹³²、Zn/ZnS 核壳纳米线¹³³、ZnS/SiO₂ 核壳纳米线^{134,135}、MgO/TiO₂ 核壳纳米线¹³⁶、单晶硅/无定形硅核壳纳米线¹³⁷、带状 Ga₂O₃ 管/Sn 纳米线¹³⁸、GeTe/Sb₂O₃ 核壳纳米线¹³⁹等相继被合成出来。

轴向异质结纳米线方面: 轴向异质结纳米线的制备过程与径向异质结纳米电缆的过程非常类似, 都是在先期合成的纳米线的基础上外延生长其它纳米材料的过程, 所不同的只是后续外延生长的位置不同而已。顾名思义, 径向异质是指在纳米线的径向外延生长的, 而轴向异质是指在纳米线的顶端外延生长的, 其示意图见图 1-16a 图。1999 年, Lieber 小组率先制备了碳纳米管和单晶硅纳米线异质结构, 并研究了结的电学特性¹⁴⁰; 2002 年, 该小组又制备了 GaAs/GaP 超晶格纳米线⁵⁸; 杨培东小组合成了 Si/SiGe 超晶格纳米线¹⁴¹; 瑞典 Lund 大学的 Samuelson 小组合成了 InAs/InP 纳米线超晶格结构¹⁴²; 2003 年, 韩国的 Yi 小组制备了 ZnO/ZnMgO 超晶格阵列纳米线¹⁴³, 并且在这种阵列中展示了量子限域效应; 2008 年, Huang 等¹⁴⁴不仅合成了 PtSi/Si/PtSi 异质节纳米线, 还制备了单根的场效应晶体管, 显示出良好的光电特性。

复杂纳米结构方面: 复杂纳米结构的构筑主要是通过分步催化剂辅助生长的手段来实现的, 示意图见图 1-17a。2004 年, Lieber 小组和 Samuelson 小组等两步使用 Au 催化剂, 成功地制备了树枝状的 Si、GaN¹⁴⁵和 GaP¹⁴⁶复杂结构(见图 1-17b, c); 2005 年, Lathon 等先用 Au 颗粒后用 Ni 颗粒作催化剂合成了枝状的 InAs 纳米线¹⁴⁷; 2007 年, Wang 等制备了 Sb 掺杂的枝状 SnO₂ 纳米线^{148,149}, Mathur 等合成了枝状的 SnO₂/V₂O₅ 纳米线¹⁵⁰, Yang 等合成了枝状的 ZnP 纳米结构¹⁵¹,

Agarwal 等制备了 ZnS-CdS 异质单晶枝状纳米线¹⁵²(见图 1-17d), Sun 等合成了 ZnO 纳米线/SnO₂ 纳米带的复杂结构¹⁵³, 实现了纳米材料的控制生长¹⁵⁴; 2008 年, Suyatin 等用两步的化学束外延技术制备了枝状的 InAs 纳米线¹⁵⁵, 并搭建了三端的结器件, 表现出可调的非线性的电学特性。

在复杂纳米结构的构筑方面, 具有三维分叉结构的四臂棒和多分叉结构是不能不提的。与上述的树枝状结构不同, 四臂棒通常是由立方结构的核和沿该核的四个{111}面外延生长的六方结构的臂组成的, 而多分叉结构, 被认为是体系受外界影响在上述两种相结构间的多次转换¹⁵⁶。Alivisatos 小组^{157,158,159}、Peng 小组¹⁶⁰、Korgel 小组¹⁶¹等在四臂棒结构的液

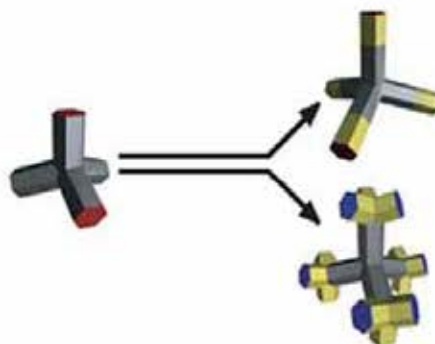


图 1-18 四臂棒结构及多分叉结构

相合成方面做出了非常出色的研究工作, 在此仅介绍气相法合成四臂棒的实例。2003 年, 杨培东小组以 Zn 粉末为原料, 通过化学气相运输法合成了 ZnO 四臂棒结构和多级分叉结构¹⁶²; Bando 小组通过混合 ZnS 和 C 粉末的气相沉积法制备了 ZnS-C 核壳纳米线及其纳米线穿过中心的 ZnS 四臂棒结构¹⁶³; 2005 年, Bando 小组通过 Sn 催化的热蒸发法合成了 ZnSe 的四臂棒结构¹⁶⁴; 2006 年, Yang 等以 Zn 粉和 S 粉为原料制备了 ZnS 四臂棒结构¹⁶⁵; Wang 等不仅合成了 SiO₂ 包覆的 ZnO 四臂棒结构, 还进一步对其表面进行氨基修饰, 该功能化的四臂棒结构可以通过静电相互作用对载体 DNA 进行配送¹⁶⁶; 2007 年, Bando 小组以 ZnS 和 SiO 粉末为原料制备了 ZnS 四臂棒和六臂棒的纳米结构¹⁶⁷; Xie 等合成了大量的 ZnO 四臂棒, 并研究了其荧光和光波导性能¹⁶⁸, 随后其又将 ZnO 四臂棒制成多端传感器, 该传感器可用来探测不同波长的光¹⁶⁹。

1.4.6 形貌的调控

对准一维纳米材料的直径、长度、取向和生长位置等方面的控制, 多数是通过 VLS 来实现的, 这与 1.3.5 节 VS 机制和 VLS 机制的讨论结果是一致的。而对形貌的控制, VS 机制的灵活性就会显得更大一些, 因为该机制没有催化剂的束缚, 更有利于纳米材料不同形貌的构筑。例如: 王中林小组通过调整实验参数, 制备了各种形貌的 ZnO 准一维纳米材料, 有纳米带¹⁷⁰、纳米线¹⁷¹、纳米棒¹⁷²、

纳米螺旋桨¹⁷³、纳米悬臂¹⁷⁴、纳米环¹⁷⁵、纳米弹簧¹⁷⁶、纳米四臂棒¹⁷⁷、纳米弓¹⁷⁸、纳米戒指^{179,180}、纳米螺旋¹⁸¹等等，如图 1-19。

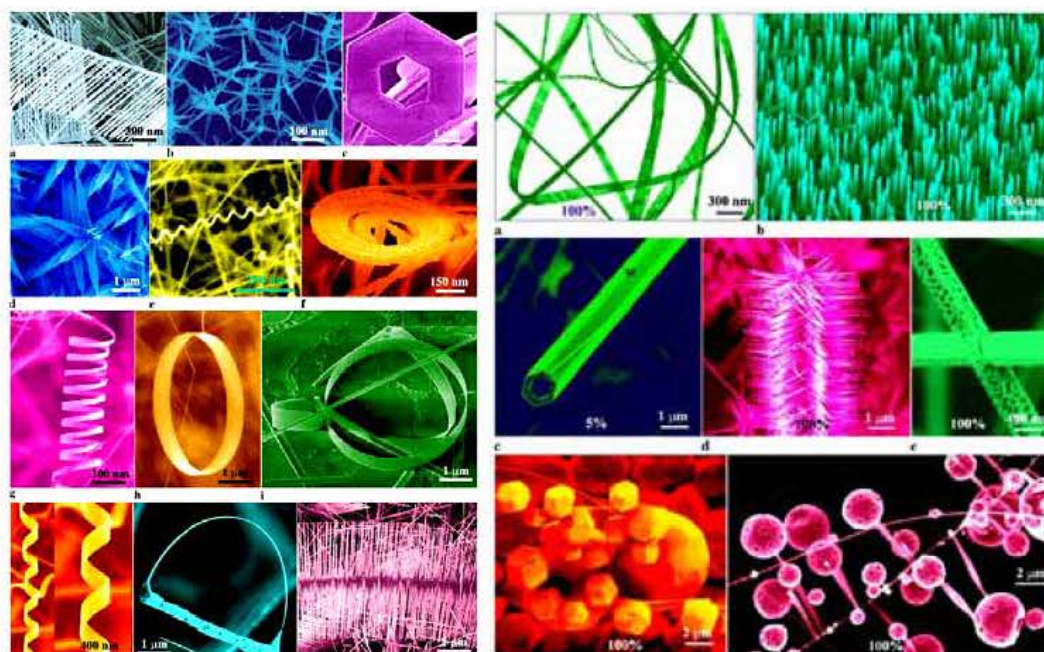


图 1-19 不同形貌的 ZnO 纳米材料和纳米结构^{62,182}

上面我们主要讨论了近几年准一维纳米材料和纳米结构在直径和长度、生长取向、生长位置、面密度、组分、异质结和复杂结构、形貌等方面的控制生长研究。准一维纳米材料和纳米结构的生长过程，是由结晶学(材料结构)、生长热力学和生长动力学共同作用的结果。生长热力学主要是研究平衡状态下系统的变化过程，而生长动力学主要研究非平衡状态下的变化过程；热力学预言反应进行的方向和程度，而动力学决定反应进行的速度。就晶体生长而言，热力学的 Wulff 定理决定平衡状态下晶体的几何外形，即总表面自由能最低；动力学则导致生长的各向异性，能量越高的晶面生长速度越快，越容易消失。总的来说，准一维纳米材料和纳米结构的生长过程是一个偏离热力学平衡的过程，相对于热力学因素，动力学因素往往决定了生长和形貌演化过程以及纳米材料和纳米结构的最终形貌。因此从理论上讲，通过人为地控制生长过程中的实验参数，调节反应偏离热力学平衡态的程度，可以达到控制生长的目的。也需要指出的是准一维纳米材料的生长过程是个很复杂的过程，实验条件的微小变化，就可能会导致完全不同的实验结果。如何定量或定性地描述生长的微观行为，仍然是当今纳米科学工作者面临的难题，也是今后这一领域需要寻求突破的重点。

§ 1.5 准一维纳米材料和纳米结构的性能、应用及其发展趋势

准一维纳米材料是研究电子传输行为、光学特性和力学机械性能等物理性质的尺寸和维度效应的理想系统。它们将在构筑纳米电子和光电子器件等集成电路和功能性元件的进程中充当非常重要的角色。它们可作为扫描隧道显微镜的针尖、纳米器件和超大规模集成电路中的连线、光导纤维、微电子学方面的微型钻头以及复合材料的增强剂、纳米激光器, 纳米级的单电子量子计算机的存储元件、灵敏的气敏元件等。尽管目前准一维纳米材料在工业上还未得到广泛的实际应用, 但基于其优异的性能, 它们在光学材料、电子材料及功能复合材料、催化剂等方面有广阔的潜在应用前景。

1.5.1 纳电子器件

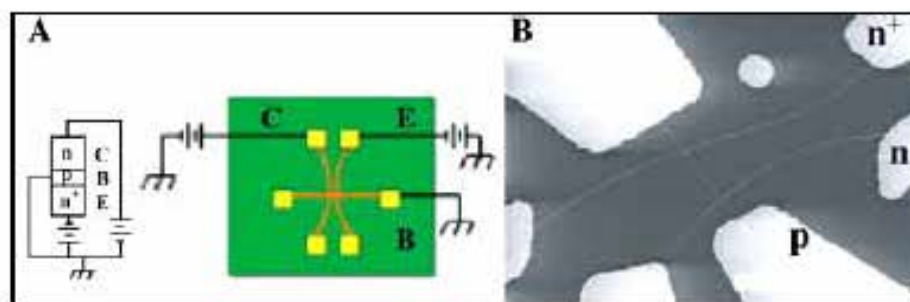


图 1-20 n^+ -p-n 硅纳米线双极晶体管¹⁸³

传统的微电子学采用的是“自上而下”的技术路线, 通过不断减小器件的特征尺寸来使器件小型化, 该方法将接近器件的物理极限, 而且高昂的成本也不利于其大规模应用。纳米线的出现使人们有望通过“自下而上”的路线来继续器件小型化的努力, 该技术是以半导体纳米线作为基本构筑单元来组成电子线路, 按照由小到大的方式组成功能器件。Science 杂志把利用准一维纳米材料组装的纳米电子器件评选为 2001 年世界十大科学研究之首, 并认为用准一维纳米材料组装纳米器件和电路有可能是实现未来纳米计算机的技术方案。哈佛大学的 Lieber 研究小组在制造基于半导体纳米线的纳米电路方面做出了大量并且很有实用价值的工作, 他们成功地制造出了纳米二极管、三极管、放大电路、逻辑门电路、发光二极管等, 并对这些纳米器件进行了表征。2001 年, Lieber 小组通过在激光烧蚀过程中掺入杂质的方法获得了掺 B 和 P 的 Si 纳米线, I-V 曲线显示分别

具有 n 型和 p 型半导体的性质¹⁸³；还利用掺 Te 和 Zn 的 InP 纳米线也分别显示了 n 型和 p 型的行为¹⁸⁴，然后他们将单根 n 型和 p 型的纳米线搭连，形成 p-n 结，测量其 I-V 曲线，显示出了类似二极管的电流整流和单向导电的特性；该小组还用高掺杂的 n 型硅线做发射基，p 型硅线做基极，n 型硅线做集电极制成了第一个共基极纳米线三极管，测量发现其具有三极管的特性，并得到了很高的电流增益¹⁸⁵；此外，该小组利用两根 p 型 Si 纳米线和一根 n 型 GaN 纳米线、一根 p 型 Si 纳米线和三根 n 型 GaN 纳米线、一根 p 型 Si 纳米线和三根 n 型 GaN 纳米线组成了或门、与门、或非门，实现了逻辑电路中最基本的或(OR)、与(AND)、或与门(NOR)的功能^{186,187}。很明显，在用纳米线构造不同的纳米器件方面，至今为止已经取得了很大的进步。

1.5.2 传感器

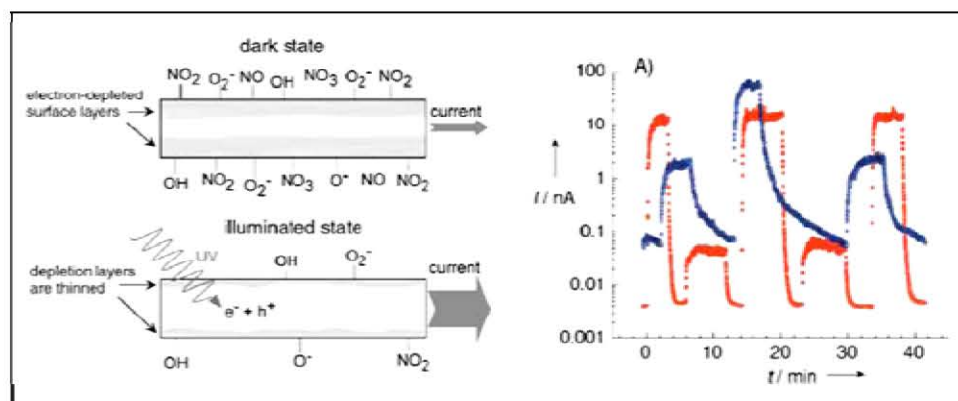


图 1-21 SnO₂ 纳米带制成的 NO₂ 气体传感器¹⁸⁹

准一维纳米材料高的表面体积比使其电学性质对表面吸附非常敏感。当外界环境（温度、光、湿度）发生改变时会迅速引起界面离子电子运输的变化，利用其电阻的显著变化可做成传感器，其特点是响应速度快、灵敏度高、选择性高。例如：Kong 等观察到单根单臂碳纳米管的电阻对 NO₂ 和 NH₃ 极为敏感¹⁸⁸，灵敏度高达 10³；Yang 等研究了单根 SnO₂ 纳米带在室温下的气敏特性，结果表明 SnO₂ 纳米带在紫外光的激发下对 NO₂ 的检测限可达到几个 ppm 的水平¹⁸⁹，见图 1-21；Zhou 等研究了单根 In₂O₃ 纳米线在室温下对 NO₂ 和 NH₃ 的气敏特性，结果发现灵敏度高达 10⁶ (NO₂) 和 10⁵ (NH₃)，比通常的薄膜传感器灵敏度高出 4 个数量级，响应时间和回复时间也大大缩短¹⁹⁰；Moskovits 等报道了 SnO₂ 纳米线对气体 CO

和 O_2 的灵敏探测¹⁹¹；Sberveglieri 等研究了单晶 SnO_2 纳米带对环境中的有毒气体如 CO 、 NO_2 和乙醇的气敏特性，其敏感度由通入气体后纳米带的电导的变化来检测¹⁹²。研究表明，该纳米带对 250 ppm 的乙醇的灵敏度为 4160%，对 0.5 ppm 的 NO_2 的灵敏度为 -1550%。

1.5.3 锂电池和光电池

纳米碳管、 MnO_2 纳米纤维、 Si 纳米线、 SnO_2 纳米线、 Co_3O_4 纳米管等一维纳米材料可以作为作锂离子电池的正极和负极材料，实验研究表明，这类纳米材料具有充放电容量高，循环性能好的优点，预计在未来的新型电池研究和开发中会发挥更大的作用^{193,194,195}。2007年，斯坦福材料科学与工程学的 Yi Cui 将硅纳米线作为电池的阳极，这种新型的锂电池的蓄电量是现在同样大小的电池的十倍¹⁹⁶。此外，准一维半导体纳米材料也可以用来制造光电池。例如，用 $CdSe$ 纳米棒和空穴传输材料 P3HT 组成的太阳能电池¹⁹⁷。这种纳米材料组成的太阳能电池与传统材料的太阳能电池相比具有许多的优点，如充分的电荷转移以及高达 55% 的外部量子效率。

1.5.4 场发射器件

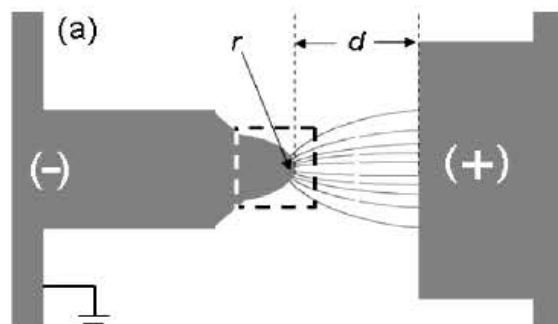


图 1-22 场发射现象示意图¹⁹⁸

场致电子发射是在外加电场的作用下，物体内的电子穿过表面势垒从固体内部发射出来的一种方式。对于场发射，有个著名的 Flower-Nordheim 方程：

$$J = A \frac{(BE)^2}{\Phi} \exp\left(-\frac{B\Phi^{3/2}}{\beta E}\right) \iff \ln\left(\frac{J}{E^2}\right) = \ln A - \frac{B}{E}$$

其中 J 为发射电流， A 和 B 为常数， E 为发射体针尖的场强， Φ 是发射体表面的

功函数, β 是和几何形状有关的增强因子。通过判断样品 $\ln(J/E^2)$ 和 I/E 是否为线性关系, 来确定样品的 I-V 取向是否为场发射所致。准一维纳米材料具有很高的长径比, 因而具有很高的增强因子, 从而可以有效降低场致发射所需要的电流强度, 提高材料的场发射性能, 比如碳纳米管、ZnO 纳米线/管/棒/针、ZnS 纳米带/线/棒、Si 纳米线/管、WO₃ 纳米线/针尖/棒、AlN 纳米线/针尖/锥/棒、SiC 纳米线、CdS 纳米线、CuS 纳米线、TiSi₂ 纳米线、SnO₂ 纳米带等, 都表现出了良好的场发射性能, 详细内容参见近期 *J. Mater. Chem.* 上的综述文章¹⁹⁸。

1.5.5 纳米激光器

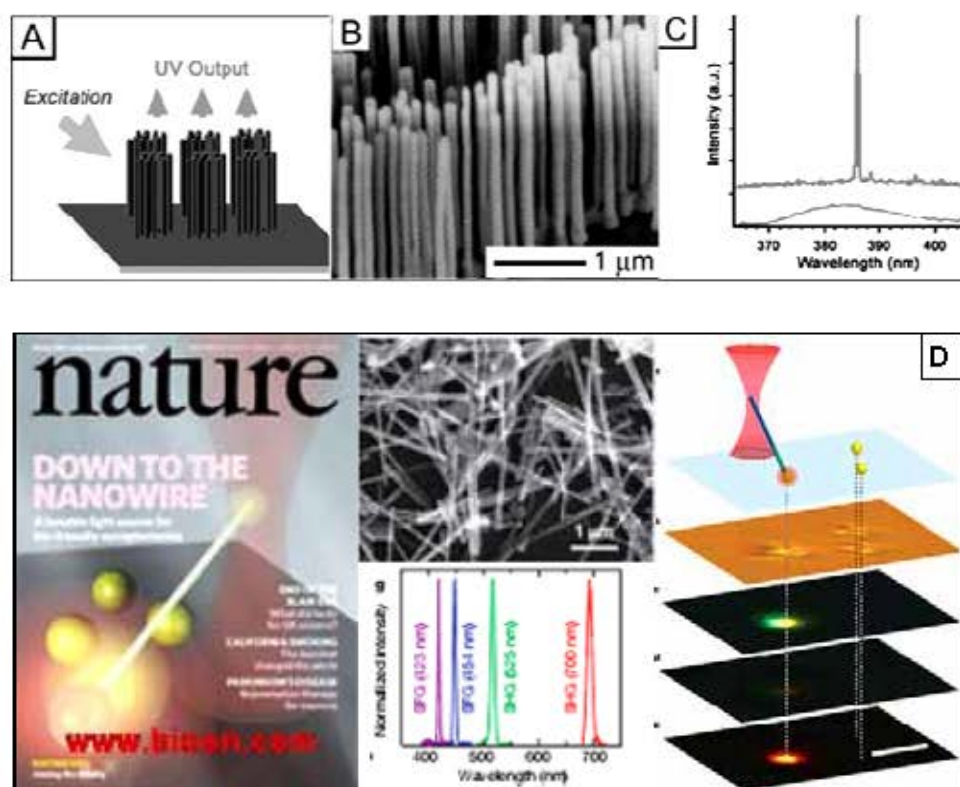


图 1-23 (A-C) ZnO 纳米线阵列制成的纳米激光器¹¹²; (D) 2007 年 6 月 28 日封面: 频率可调的纳米线光源²¹⁵。

纳米线阵列的平整表面可以充当 Fabry-Perot 谐振腔, 同时又具有横向的限域效应, 是一种非常适合于激光发射的结构。2001 年, 杨培东小组在 *Science* 上报了 ZnO 纳米线激光器的研究工作¹¹²。他们采用高温气相简单蒸发的方法在蓝宝石衬底上合成出高度取向的 ZnO 纳米线阵列, 这些纳米线形成良好的激光器谐振腔, 纳米线与蓝宝石的分界面和纳米线的自由端表面正好成为谐振腔两端

的反射面,此时采用另一激光器来激发纳米线迫使其中的激子相互碰撞发射出波长半峰宽只有 0.3 nm 的激光,这是世界上第一个纳米线激光器,具有极其重要的应用前景。随后,杨培东相继在 GaN 纳米线¹⁹⁹、ZnO 纳米梳²⁰⁰、单根 ZnO 纳米线²⁰¹、单根 ZnO 纳米带²⁰²,Lieber 等在单根 CdS 纳米线²⁰³,Lee 等在 CdS 纳米带²⁰⁴,ZnS 纳米带²⁰⁵,Zn_xCd_{1-x}S 纳米带¹¹⁹,ZnS 纳米线带束²⁰⁶,Hark 等在²⁰⁷CdS 纳米带,Wang 等在 ZnO 纳米棒阵列²⁰⁸,Zou 等在 CdS 纳米带²⁰⁹、CdS 纳米带²¹⁰、Se 掺杂的 CdS 纳米带²¹¹,Xu 等在 ZnO 纳米管阵列²¹²中观测到了受激发射现象。纳米线激光器成为理想的小型化激光源,将在光计算、信息存储和微观分析等方面有广泛应用^{213,214}。2007 年,美国能源部劳伦斯·伯克利国家实验室和加州大学伯克利分校的研究小组开发出一种能够在可见光谱范围内发出相干光的生物友好型纳米级光源²¹⁵,如图 1-23D。该光源是由 KNbO₃ 纳米线制成,该材料具有非线性光学性质,是一种频率可调的纳米线光源,可能会对纳米光子学的发展做出贡献。

1.5.6 纳米温度计

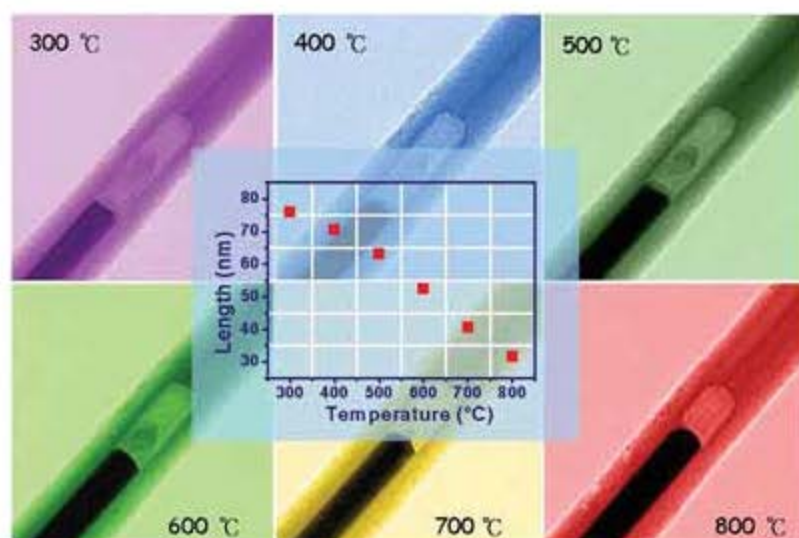


图 1-24 纳米管温度计²¹⁸

由于器件的持续小型化,对现在的微电子装置、未来的纳米电子装置和光电子装置的温度监控越来越重要。每种装置都有工作的最佳温度界限,在这个界限内装置可以有效地工作。但是一旦超过这个温度界限,不但效率和正常运转受到削弱,还有可能损坏装置。2002 年,日本物质材料研究所的 Bando 小组发明了

“碳纳米温度计”²¹⁶。这种纳米温度计是通过在直径约为 85 nm 的碳纳米管中填入金属镓制成的。镓随着温度的变化而伸展和收缩，校准初始温度和高度后，通过镓的体积变化就可以估测温度变化。该温度计测量范围从 18 °C 到 490 °C，能精确到 0.25 °C。2006 年，澳大利亚的 Liu 与 Bando 小组合作，发展出一种新的一步式纳米温度测量方法。当含有镓碳纳米管一端开口并在空气中加热时，发现镓会伸展直到在纳米管顶端温度稳定，镓开始氧化变成固体的氧化镓。当冷却后，大部分的镓会收缩回来，剩下最高端一段固体标记。重新加热时，镓会再次伸展到标记处，显示出感兴趣区域的温度。该方法无需记录原始镓高度的刻度，还显示了更高的精确度²¹⁷。2008 年，台湾国立清华大学的 Chen 在 Ga₂O₃ 纳米管中填充 Au(Si) 所得到的纳米温度计²¹⁸（如图 1-24），温度范围可达 300-800 °C，拓宽了其应用范围。纳米温度计可用于检查电子线路是否正常，测定毛细血管的温度等诸多方面。

1.5.7 纳米发电机

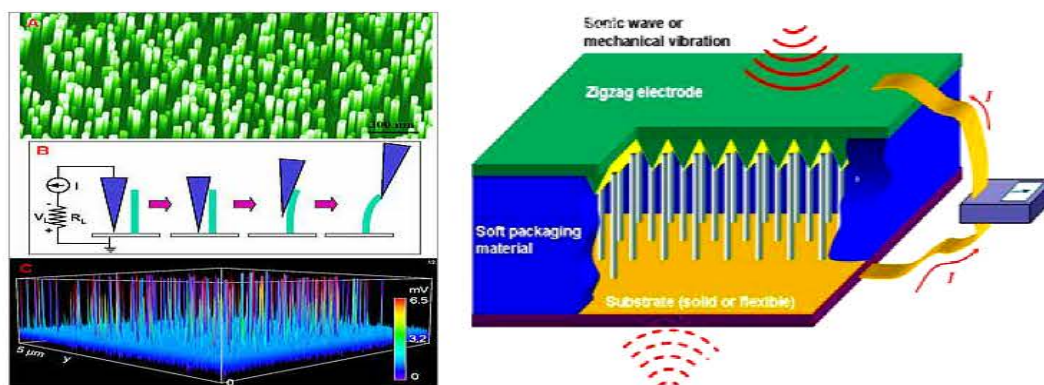


图 1-25 ZnO 纳米线的纳米发电机^{219,220}

2006 年，Wang 等²¹⁹成功地在纳米尺度范围内将机械能转换为电能，在世界上首次成功研制纳米发电机，如 1-25 左图。他们利用氧化锌纳米线容易被弯曲的特性在纳米线的两侧分别造成压缩和拉伸。先通过导电原子力显微镜的探针弯曲单个氧化锌纳米线，输入机械能，再利用氧化锌的半导体性质将其纳米线的压电特性耦合起来，从而将电能暂时储存在纳米线内，然后再用导电的原子力显微镜探针接通这一电源，向外界输电，从而完美地实现了发电机在纳米尺度的发电功能。这种纳米发电机可以达到 17-30% 的发电效率，为自发电的纳米器件奠定

了物理基础。2007年, Wang 等²²⁰再次开发出超声波驱动式纳米发电机, 如 1-25 右图。这种纳米发电机主要是在一个 Z 字形极板和基底之间使用了一系列垂直排列的氧化锌纳米线。在顶部极板和纳米线之间还留有一个很小的间隙, 使得它们能够进行一定程度上的相对振动或形变。当外界环境中的振动波(在实验中用超声波代替)传到纳米发电机上时, 会导致顶部电极的上下振动以及纳米线的左右摆动或共振。该工作摆脱了原子力显微镜的依赖, 使纳米线能够同时、连续和“独立”地吸收外界环境中的机械能, 并完成到电能的转化与释放, 在技术转化和应用方面迈出了关键性的一步。

1.5.8 纳米收音机

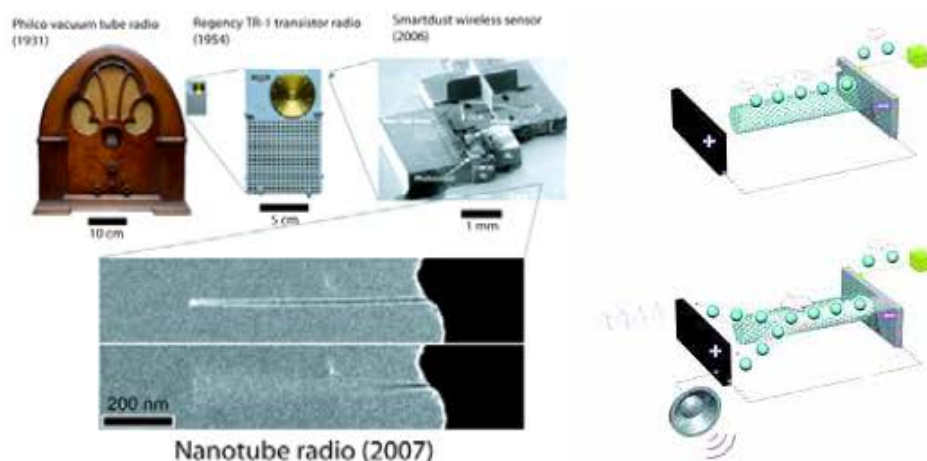


图 1-26 碳纳米管的纳米收音机²²¹

2007年, 美国加州大学伯克利分校的 Alex Zettl 用单根碳纳米管成功研制出迄今为止世界上最小的收音机²²¹, 如图 1-26。与传统收音机由数千个晶体管或数百个集成电路模块组成不同, 这种纳米收音机是由一根直径只有头发丝直径万分之一的碳纳米管构成的。该碳纳米管集传统收音机的天线、调谐器、中频放大器和解调器于一体。碳纳米管被放置于一个真空管中, 一端钩挂在电池的负极上, 同时在纳米管的自由端(相对于钩挂在负极的另一端)安装非接触式的电池正极。当电池的电压足够高时, 它能够将原来位于纳米管自由端的电子吸引过来, 此时纳米管中就产生了微小的电流。而无线电广播信号的电磁场通过碳纳米管时, 与纳米管中电流的电场相互作用, 通过推、拉碳纳米管, 使其随着无线电信号的变化而振动。这样就可以改变纳米管的张力, 使其具有可变的振动频率。由于此时纳米管处于振动中, 因此, 电子从负极通过纳米管流到正电极时产生的电流就如同

被放大的无线电信号,使碳纳米管成为无线电信号放大器。此外,科学家发现此纳米管还能充当调谐器,调解无线电信号,将 AM 和 FM 无线电信号转化为声音。在实验室中科学家将这种探测器结合到一套完整的无线电系统中,并且成功的利用它将 iPod 中的古典音乐无线传输到数英尺之外的扩音器上。纳米收音机将具有广泛的应用途径,使其它无线电部件缩小到纳米尺度成为可能^{222,223},这将最终带来“真正整合的纳米无线传输系统”。这类装置可以用于多种工业、商业、医学和其它用途。

1.5.9 准一维纳米材料和纳米结构的发展趋势^{224,225}

虽然目前准一维纳米材料的制备和研究取得了很大的进展,但是需要解决的问题还有很多。纳米材料制备的最终目的是为了应用,也只有把材料放在应用的载体上才可以体现它的价值。纳米器件、纳米微工具等都是准一维纳米材料在高科技领域的载体。在准一维纳米材料可控生长方面,根据纳米器件、纳米微工具、纳米传感器等所要求的性能有针对性地进行研究,是当今国际准一维纳米材料研究的前沿和重点。在准一维纳米材料的研究方面,现在的发展方向是:(1)从随机生长向可控生长发展,研究纳米材料和纳米结构生长动力学和纳米受限体系的热力学;(2)从无序生长向有序生长发展,发展大规模的纳米有序阵列的制备技术;(3)从随机探索向有目的自主探索发展,系统地研究出现优异特性的条件、性能变化的规律和影响性能稳定性的因素,做到性能可控;(4)理论研究和实验研究的对接,做到理论研究为实验服务,实验为理论提供依据;(5)将性能研究上升到一个高水平,利用纳米效应和掺杂限域技术,挖掘性能和结构的相关性,实现准一维纳米材料性能的可调控性;(6)器件牵引带动知识创新和技术创新,在准一维纳米材料可控制备的基础上,实现有特殊功能器件的组装和应用。

§ 1.6 本文的选题思路和意义

从准一维纳米材料和纳米结构的发展趋势不难看出,纳米材料的可控制备在纳米材料科学研究中占有举足轻重的地位,材料的制备是性能研究和理论研究的基石。通过制备和研究低维纳米材料,将有助于在原子和分子水平上认识晶体的成核和生长过程,有助于进一步探索尺度和维度的下降对材料的物理化学性质的

影响,发现材料的新物性,为将来在原子和分子水平上设计制造微型器件提供指导。在低维纳米材料的合成方法中,气相合成技术是使用得最多的方法。尽管气相沉积技术在低维纳米结构的制备方面已经取得了很大的成功,但要获得结构、形貌和尺寸可以随意调控且尺寸和分布均匀的低维纳米材料仍然相当困难,这就为系统研究材料物理性能和结构的相关性设置了障碍,也极大地减缓了准一维纳米材料的器件化进程。

基于上述的考虑,本文以硫属化合物为研究对象,发挥气相法合成技术在控制材料的形貌和结构方面的优势,探索在气相法中制备低维纳米材料的新方法,从而实现可控制地生长特定的纳米材料和纳米结构,并深入研究了准一维纳米材料形成、演化的微观机制和相关的奇异物性。本文的主要研究内容包括:

1. 基于气相法,通过改变实验参数,例如温度(原料所在区域温度、衬底所在区域温度、管式炉的温度梯度等)、载气的流速、炉膛的压强、反应时间、原料的种类、催化剂的种类及尺寸等,系统研究各种实验参数对产物的形貌、尺寸和化学组份等影响,探索纳米材料形成和生长的规律,实现特定结构纳米材料的可控生长,并研究其生长机理。

2. 将半导体纳晶作为催化剂和成核剂引入到气相沉积体系中,充分利用外延取向生长中晶格匹配的基本原则,通过改变半导体纳晶的种类、尺寸、晶相等来研究其对纳米材料生长的影响。

3. 在成功制备准一维硫属化合物纳米材料和纳米结构的基础上,研究纳米材料的光致发光、受激发射和阴极射线发光等光学和表面浸润性的特性,发掘其功能特性与其结构和形貌的依赖关系,为特定功能的纳米材料的可控合成提供铺垫,并为将来在原子或分子水平上设计制造微型器件提供指导。

§ 1.7 参 考 文 献

- 1 张立德, 牟季美, *纳米材料和纳米结构*, 科学出版社, 2001, 北京.
- 2 J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 435.
- 3 X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature* **2000**, 404, 59.
- 4 Y. W. Jun, J. S. Choi, J. W. Cheon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3414.

- 5 谷战军, 中国科学院化学研究所博士学位论文, **2007**.
- 6 Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. D. Yin, F. Kim, H. Q. Yan, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 353.
- 7 H. Masuda, K. Fukuda, *Science* **1995**, *268*, 1466.
- 8 J. C. Hulteen, C. R. Martin, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1075.
- 9 C. R. Martin, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 61.
- 10 L. Y. Zhao, W. S. Yang, Y. Ma, J. N. Yao. *Chem. Commun.* **2003**, *19*, 2442.
- 11 赵黎云, 中国科学院化学研究所博士学位论文, **2004**.
- 12 L. Y. Zhao, W. S. Yang, Y. Luo, T. Y. Zhai, G. J. Zhang, J. N. Yao, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3773.
- 13 J. Goldberger, R. R. He, Y. F. Zhang, S. Lee, H. Q. Yan, H. J. Choi, P. D. Yang, *Nature* **2003**, *422*, 599.
- 14 G. Z. Shen, Y. Bando, D. Golberg, *Int. J. Nanotechnol.* **2007**, *4*, 730.
- 15 H. J. Fan, U. Gösele, M. Zacharias, *Small* **2007**, *3*, 1660.
- 16 J. Q. Hu, Y. Bando, Z. W. Liu, J. H. Zhan, D. Golberg, T. Sekiguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 63.
- 17 J. Q. Hu, Y. Bando, J. H. Zhan, D. Golberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4606.
- 18 J. Q. Hu, Y. Bando, J. H. Zhan, Z. W. Liu, D. Golberg, S. P. Ringer, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 975.
- 19 Z. Q. Liu, D. H. Zhang, S. Han, C. Li, B. Lei, W. G. Lu, J. Y. Fang, C. W. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6.
- 20 S. Han, C. Li, Z. Q. Liu, B. Lei, D. H. Zhang, W. Jin, X. L. Lu, T. Tang, C. W. Zhou, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1241.
- 21 J. Hwang, B. Min, J. S. Lee, K. Keem, K. Cho, M. Y. Sung, M. S. Lee, S. Kim, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 422.
- 22 Y. L. Chueh, L. J. Chou, Z. L. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7773.
- 23 J. Zhou, J. Liu, R. S. Yang, C. S. Lao, P. X. Gao, R. Tummala, N. S. Xu, Z. L. Wang, *Small* **2006**, *2*, 1344.
- 24 H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, M. Zacharias, U. Gösele, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 627.
- 25 H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, U. Gösele, M. Zacharias, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5157.
- 26 G. Z. Shen, Y. Bando, C. H. Ye, X. L. Yuan, T. Sekiguchi, D. Golberg, *Angew.*

- Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7568.
- 27 J. Zhou, J. Liu, X. D. Wang, J. H. Song, R. Tumnala, N. S. Xu, Z. L. Wang, *Small* **2007**, *3*, 622.
- 28 U. K. Gautam, Y. Bando, J. H. Zhan, P. M. F. J. Costa, S. S. Fang, D. Golberg, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 810.
- 29 Y. Yang, D. S. Kim, M. Knez, R. Scholz, A. Berger, E. Pippel, D. Hesse, U. Gösele, M. Zacharias, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4068.
- 30 Z. J. Gu, T. Y. Zhai, B. F. Gao, X. H. Sheng, Y. B. Wang, H. B. Fu, Y. Ma, J. N. Yao, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23829.
- 31 Z. J. Gu, Y. Ma, W. S. Yang, G. J. Zhang, J. N. Yao, *Chem. Commun.* **2005**, 3597.
- 32 Z. J. Gu, T. Y. Zhai, B. F. Gao, Y. Ma, J. N. Yao, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 825.
- 33 D. M. Bibby, M. P. Dale, *Nature* **1985**, *317*, 157.
- 34 P. Yan, Y. Xie, W. Wang, F. Liu, Y. T. Qian, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4062.
- 35 Z. H. Wang, J. W. Liu, X. Y. Chen, J. X. Wan, Y. T. Qian. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 160.
- 36 S. H. Yu, L. Biao, M. S. Mo, J. H. Huang, X. M. Liu, Y. T. Qian, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 639.
- 37 X. Wang, J. Zhuan, Q. Peng, Y. D. Li, *Nature* **2005**, *437*, 121.
- 38 X. Wang, Y. D. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2880.
- 39 X. Wang, X. Sun, D. Yu, B. Zou, Y. D. Li, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1442.
- 40 J. F. Liu, Q. H. Li, T. H. Wang, D. P. Yu, Y. D. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5048.
- 41 R. Q. Song, A. W. Xu, S. H. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4152.
- 42 <http://scms.ustc.edu.cn/faculty/yushuhong.htm>.
- 43 X. H. Guo, S. H. Yu, G. B. Cai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3977.
- 44 <http://scms.ustc.edu.cn/faculty/xieyi.html>.
- 45 F. Zuo, B. Zhang, Y. Zhao, Y. Xie, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2831.
- 46 L. N. Ye, W. Guo, Y. Yang, Y. F. Du, Y. Xie, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6331.
- 47 X. W. Lou, H. C. Zeng, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6169.
- 48 Y. X. Zhang, H. C. Zeng, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6970.
- 49 I. G. Loscertales, A. Barrero, M. Márquez, R. Spretz, R. Velarde-Ortíz, G. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5376.
- 50 D. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 933-938.

- 51 D. Li, Y. Wang, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 361-366.
- 52 Y. Zhao, X. Y. Cao, L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 764.
- 53 Z. L. Wang, Z. W. Pan, *Int. J. Nanosci.* **2002**, *1*, 41.
- 54 A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science* **1998**, *279*, 208.
- 55 C. M. Lieber, *Solid State Commun.* **1998**, *107*, 106.
- 56 D. P. Yu, C. S. Lee, I. Bello, X. S. Sun, Y. H. Tang, *Solid State Commun.* **1998**, *105*, 403.
- 57 X. Duan, C. M. Lieber, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 298.
- 58 M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. F. Wang, D. C. Smith, C. M. Lieber, *Nature* **2002**, *415*, 617.
- 59 W. S. Shi, Y. F. Zheng, H. Y. Peng, N. Wang, C. S. Lee, S. T. Lee, *J. Am. Ceramic Soc.* **2000**, *83*, 3228.
- 60 <http://cmliris.harvard.edu/research/overview/index.php>
- 61 Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 9.
- 62 <http://www.nanoscience.gatech.edu/zlwang/index.html>
- 63 P. X. Gao, Y. Ding, W. Mai, W. L. Hughes, C. S. Lao, Z. L. Wang, *Science* **2005**, *309*, 1700.
- 64 Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science* **2001**, *291*, 1947.
- 65 Z. L. Wang, X. Y. Kong, Y. Ding, P. X. Gao, W. L. Hughes, R. S. Yang, Y. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 943.
- 66 <http://www.cchem.berkeley.edu/~pdygrp/main.html>
- 67 <http://www.nims.go.jp/synthesis/reserach-e.html>
- 68 Y. C. Zhu, Y. Bando, D. F. Xue, D. Golberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16196.
- 69 G. Z. Shen, Y. Bando, J. Q. Hu, D. Golberg, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 123101.
- 70 <http://www.cityu.edu.hk/cityu/about/professors/fse-ap-stlee.htm>
- 71 X. M. Meng, Y. Jiang, J. Liu, C. S. Lee, I. Bell, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 2244.
- 72 X. S. Fang, C. H. Ye, Z. D. Zhang, T. Xie, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1661.
- 73 X. S. Fang, C. H. Ye, X. S. Peng, Y. H. Wang, Y. C. Wu, L. D. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 63.
- 74 C. H. Ye, G. W. Meng, Z. Jiang, Y. H. Wang, G. Z. Wang, L. D. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15180.
- 75 C. J. Barrelet, Y. Wu, D. C. Bell, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *123*,

- 11498.
- 76 R. S. Wagner, W. C. Eills, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4*, 89.
- 77 R. S. Wagner, W. C. Eills, K. A. Jackson, S. M. Arnold, *J. Appl. Phys.* **1964**, *35*, 2993.
- 78 W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Nature* **1949**, *163*, 398.
- 79 E. I. Givargizov, *J. Cryst. Growth* **1975**, *31*, 20.
- 80 E. I. Givargizov, *J. Cryst. Growth* **1973**, *20*, 217.
- 81 G. A. Bootsma, H. J. Gassen, *J. Cryst. Growth* **1971**, *10*, 223.
- 82 A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science* **1998**, *279*, 208.
- 83 Y. Y. Wu, P. D. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3165.
- 84 T. Tan, N. Li, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 1199.
- 85 T. Tan, N. Li, U. Gösele, *Appl. Phys. A* **2003**, *78*, 519.
- 86 叶长辉, 中国科学院固体物理研究所博士学位论文, **2005**.
- 87 W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Nature* 1949, 163, 398.
- 88 W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **1951**, *243*, 299.
- 89 G. W. Sears, M. Whiskers, *Acta. Met.* **1953**, *1*, 457.
- 90 V. Ruth, J. P. Hirth, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3139.
- 91 N. Cabrera, W. K. Burton. *Discuss. Faraday Soc.* **1949**, *5*, 40.
- 92 Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 9.
- 93 S. T. Lee, N. Wang, Y. F. Zhang, Y. H. Tang, *MRS Bull.* **1999**, *24*, 36.
- 94 D. Zhou, S. Seraphin, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *238*, 286.
- 95 H. J. Dai, E. W. Wong, Y. Z. Lu, S. S. Fan, C. M. Lieber, *Nature* **1995**, *375*, 769.
- 96 X. S. Fang, L. D. Zhang, *Chin. J. Inorg. Chem.* **2006**, *22*, 1555.
- 97 C. H. Liu, J. A. Zapien, Y. Yao, X. M. Meng, C. S. Lee, S. S. Fan, Y. Lifshitz, S. T. Lee, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 838.
- 98 郝玉峰, 中国科学院固体物理研究所博士学位论文, **2006**.
- 99 M. S. Gudiken, J. Lauhon, M. S. Gudiksen, J. Wang, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4062.
- 100 M. S. Gudiken, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8801.
- 101 Y. Cui, J. Lauhon, M. S. Gudiksen, J. F. Wang, C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2214.
- 102 C. Li, D. H. Zhang, S. Han, X. L. Liu, T. Tang, C. W. Zhou, *Adv. Mater.* **2003**, *15*,

- 143.
- 103 S. Sharma, T. I. Kamins, R. S. Williams, *J. Cryst. Growth* **2004**, 267, 613.
- 104 T. Hirate, T. Kimpara, S. Nakamura, T. Satoh, *Superlattice Microst.* **2007**, 42, 409.
- 105 S. Sharma, T. I. Kamins, R. S. Williams, *J. Cryst. Growth* **2004**, 267, 613.
- 106 K. Q. Hong, M. H. Xie, H. R. Hu, H. S. Wu, *Nanotechnology* **2008**, 19, 085604.
- 107 C. H. Ye, G. W. Meng, Y. H. Wang, Z. Jiang, L. D. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 10338.
- 108 T. Kuykendall, P. J. Pauzauskie, Y. F. Zhang, J. Goldberger, D. Sirbully, J. Denlinger, P. D. Yang, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 524.
- 109 S. P. Ge, K. L. Jiang, X. X. Lu, Y. F. Chen, R. M. Wang, S. S. Fan, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 56.
- 110 C. X. Shan, Z. Liu, S. K. Hark, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 193123.
- 111 Q. Wan, M. Wei, D. Zhi, J. L. MacManus-Driscoll, M. G. Blamire, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 234.
- 112 M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Q. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. D. Yang, *Science* **2001**, 292, 1897.
- 113 X. C. Jiang, T. Herricks, Y. N. Xia, *Nano Lett.* **2002**, 12, 1333.
- 114 L. E. Jensen, M. T. Björk, S. Jeppesen, A. I. Persson, B. J. Ohlsson, L. Samuelson, *Nano Lett.* **2004**, 4, 1961.
- 115 B. S. Simpkins, P. E. Pehrsson, M. L. Taheri, R. M. Stroud, *J. Appl. Phys.* **2007**, 101, 094305.
- 116 X. Zhong, Y. Feng, W. Knoll, M. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13559.
- 117 G. Shimaoka, Y. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.* **1997**, 113/114, 528.
- 118 D. V. Petrov, B. S. Santos, G. A. L. Pereira, C. D. M. Donega, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 5325.
- 119 Y. K. Liu, J. A. Zapien, Y. Y. Shan, C. Y. Geng, C. S. Lee, S. T. Lee, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1372.
- 120 A. L. Pan, H. Yang, R. B. Liu, R. C. Yu, B. S. Zou, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15692.
- 121 D. S. Kim, J. Y. Lee, C. W. Na, S. W. Yoon, S. Y. Kim, J. Park, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 18262.
- 122 D. S. Kim, Y. J. Cho, J. Park, J. Yoon, Y. Jo, M. H. Jung, *J. Phys. Chem. C* **2007**,

- 111, 10861.
- 123 J. Y. Lee, D. S. Kim, J. Park, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4663.
- 124 J. Y. Lee, D. S. Kim, J. H. Hee, S. W. Yoon, H. Lee, J. Park, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25869.
- 125 M. Wang, G. T. Fei, Y. G. Zhang, M. G. Kong, L. D. Zhang, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4491.
- 126 T. Kuykendall, P. Ulrich, S. Aloni, P. D. Yang, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 961.
- 127 L. J. Lauhon, M. S. Gudixsen, D. L. Wang, C. M. Lieber, *Nature* **2002**, *420*, 57.
- 128 K. W. Chang, J. J. Wu, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13572.
- 129 S. Z. Li, C. L. Gan, H. Cai, C. L. Yuan, J. Guo, P. S. Lee, J. Ma, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 263106.
- 130 L. W. Yin, Y. Bando, Y. C. Zhu, M. S. Li, C. C. Tang, D. Golberg, *Adv. Mater.* **2007**, *17*, 213.
- 131 X. P. Xiao, Z. Y. Jiang, C. L. Gao, Z. Xu, Z. X. Xie, L. S. Zheng, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1326.
- 132 W. H. Park, H. S. Kim, S. Y. Jang, L. H. Park, S. Y. Bae, M. Y. Jung, H. Lee, J. H. Kim, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 875.
- 133 G. Z. Shen, D. Chen, C. J. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5673.
- 134 D. Moore, J. R. Morber, R. L. Snyder, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2895.
- 135 G. Z. Shen, Y. Bando, C. C. Tang, D. Golberg, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7199.
- 136 K. Nagashima, T. Yanagida, H. Tanaka, S. Seki, A. Saeki, S. Tagawa, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5378.
- 137 Y. J. Dong, G. H. Yu, M. C. Mcalpine, W. Lu, C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 386.
- 138 J. Q. Hu, Q. Li, J. H. Zhan, Y. Jiao, Z. W. Liu, S. P. Ringer, Y. Bando, D. Golberg, *ACS Nano* **2008**, *2*, 107.
- 139 J. S. Lee, S. Brittman, D. Yu, H. K. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, ASAP.
- 140 J. T. Hu, M. Q. Yang, P. D. Yang, C. M. Lieber, *Nature* **1999**, *399*, 48.
- 141 Y. Y. Wu, R. Fan, P. D. Yang, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 83.
- 142 M. T. Björk, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 87.
- 143 W. Park, G. C. Yi, M. Kim, S. J. Pennycook, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 526.

- 144 Y. C. Lin, K. C. Lu, W. W. Wu, J. W. Bai, L. J. Chen, K. N. Tu, Y. Huang, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 913.
- 145 D. L. Wang, F. Qian, C. Yang, Z. H. Zhong, C. R. Lieber, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 871.
- 146 K. A. Dick, K. Deppert, M. W. Larsson, T. Martensson, W. Seifert, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 380.
- 147 S. J. May, J. G. Zheng, B. W. Wessels, L. J. Laudon, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 598.
- 148 J. Huang, A. Lu, B. Zhao, Q. Wan, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 073102.
- 149 Q. Wan, J. Huang, Z. Xie, T. H. Wang, E. C. Dattoli, W. Lu, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 102101.
- 150 S. Mathur, S. Barth, *Small* **2007**, *3*, 2070.
- 151 R. S. Yang, Y. L. Chueh, J. R. Morber, R. Snyder, L. J. Chou, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 269.
- 152 Y. Jung, D. K. Ko, R. Agarwal, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 264.
- 153 S. H. Sun, G. W. Meng, G. X. Zhang, L. D. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1988.
- 154 D. D. Fanfair, B. A. Korgel, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4963.
- 155 D. B. Suyatin, J. Sun, A. Fuhrer, D. Wallin, L. E. Fröberg, L. S. Karlsson, I. Maximov, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, H. Q. Xu, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1100.
- 156 李运超, 中国科学院化学研究所博士学位论文, **2005**.
- 157 L. Manna, D. J. Milliron, A. Meisel, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 382.
- 158 L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12700.
- 159 <http://www.cchem.berkeley.edu/pagrp/>
- 160 <http://chemistry.uark.edu/1722.htm>
- 161 <http://www.che.utexas.edu/korgel-group/index.html>
- 162 H. Yan, R. He, J. Pham, P. Yang, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 402.
- 163 Y. C. Zhu, Y. Bando, D. F. Xue, D. Golberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16196.
- 164 J. Q. Hu, Y. Bando, D. Golberg, *Small* **2005**, *1*, 95.
- 165 J. F. Gong, S. G. Yang, H. B. Huang, J. H. Duan, H. W. Liu, X. N. Zhao, R. Zhang, Y. W. Du, *Small* **2006**, *2*, 732.
- 166 L. Nie, L. Z. Gao, P. Feng, J. Y. Zhang, X. Q. Fu, Y. G. Liu, X. Y. Yan, T. H.

- Wang, *Small* **2006**, *2*, 621.
- 167 G. Z. Shen, Y. Bando, J. Q. Hu, D. Golberg, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 123101.
- 168 Z. X. Zhang, H. Yuan, Y. Gao, J. X. Wang, D. F. Liu, J. Shen, L. F. Liu, W. Y. Zhou, S. S. Xie, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 153116.
- 169 Z. X. Zhang, L. F. Sun, Y. C. Zhao, Z. Liu, D. F. Liu, L. Cao, B. S. Zou, W. Y. Zhou, C. Z. Gu, S. S. Xie, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 652.
- 170 X. Y. Kong, Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 975.
- 171 J. H. Song, X. D. Wang, E. Riedo, Z. L. Wang, *J. Phy. Chem. B* **2005**, *109*, 9869.
- 172 P. X. Gao, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1315.
- 173 P. X. Gao, Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2883.
- 174 Z. L. Wang, X. Y. Kong, J. M. Zuo, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 185502-1.
- 175 P. X. Gao, Z. L. Wang, *Small* **2005**, *1*, 945,
- 176 X. Y. Kong, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1625.
- 177 Y. Dai, Y. Zhang, Z. L. Wang, *Solid State Commun.* **2003**, *126*, 629.
- 178 W. L. Hughes, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6703.
- 179 X. Y. Kong, Y. Ding, R. S. Yang, Z. L. Wang, *Science* **2004**, *303*, 1348.
- 180 Y. Ding, X. Y. Kong, Z. L. Wang, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 235408.
- 181 R. Yang, Y. Ding, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1309.
- 182 Z. L. Wang, *Mater. Today* **2004**, 26.
- 183 Y. Cui, X. Duan, J. Hu, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem B* **2000**, *104*, 5213
- 184 X. F. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. F. Wang, C. M. Lieber, *Nature* **2001**, *409*, 66.
- 185 Y. Cui, C. M. Lieber, *Science* **2001**, *291*, 851.
- 186 Y. Huang, X. F. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K. H. Kim, C. M. Lieber, *Science* **2001**, *294*, 1313.
- 187 Y. Huang, X. F. Duan, Y. Cui, C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 101.
- 188 J. Kong, N. R. Franklin, Z. W. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. J. Dai, *Science* **2000**, *28*, 622.
- 189 M. Law, H. Kind, F. Kim, B. Messer, P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2405.
- 190 C. Li, D. H. Zhang, X. L. Liu, S. Han, T. Tang, J. Han, C. W. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1613.
- 191 A. Kolmakov, Y. X. Zhang, G. S. Cheng, M. Moskovits, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *15*, 997.

- 192 E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 1869.
- 193 W. Yang, L. Xu, J. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 851.
- 194 N. Li, C. R. Martin, B. Scrosati, *Electrochem. Solid State Lett.* **2000**, *3*, 316.
- 195 D. Iarcher, C. Masquelier, D. Bonnin, Y. Chabre, V. Masson, J. B. Leriche, J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A133.
- 196 C. K. Chan, H. L. Peng, G. Liu, K. McIwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 31.
- 197 Y. Cui, U. Banin, M. T. Bjork, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1519.
- 198 X. S. Fang, Y. Bando, U. K. Gautam, C. H. Ye, D. Golberg, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 509.
- 199 J. C. Johnson, H. J. Choi, K. P. Knutsen, R. D. Schaller, P. D. Yang, R. J. Saykally, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 106.
- 200 H. Q. Yan, R. R. He, J. Johnson, M. Law, R. J. Saykally, P. D. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4728.
- 201 J. C. Johnson, H. Q. Yan, P. D. Yang, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8816.
- 202 H. Q. Yan, J. Johnson, M. Law, R. R. He, K. Knutsen, J. R. McKinney, J. Pham, R. Saykally, P. D. Yang, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1907.
- 203 X. F. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, C. M. Lieber, *Nature* **2003**, *421*, 241.
- 204 Y. K. Liu, J. A. Zapien, C. Y. Geng, Y. Y. Shan, C. S. Lee, Y. Lifshitz, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3241.
- 205 J. A. Zapien, Y. Jiang, X. M. Meng, W. Chen, F. C. K. Au, Y. Y. Lifshitz, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1189.
- 206 Y. Jiang, W. J. Zhang, J. S. Jie, X. M. Meng, J. A. Zapien, S. T. Lee, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1527.
- 207 K. M. Ip, C. R. Wang, Q. Li, S. K. Hark, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 795.
- 208 X. H. Han, G. Z. Wang, Q. T. Wang, L. Cao, R. B. Liu, B. S. Zou, J. G. Hou, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 223106.
- 209 A. L. Pan, D. Liu, R. B. Liu, F. F. Wang, X. Zhu, B. S. Zou, *Small* **2005**, *1*, 980.
- 210 A. L. Pan, R. B. Liu, Q. L. Zhang, Q. Wan, P. B. He, M. Zacharias, B. S. Zou, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 142253.
- 211 A. L. Pan, X. Wang, P. B. He, Q. L. Zhang, Q. Wan, M. Zacharias, X. Zhu, B. S. Zou, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2970.

- 212 L. F. Xu, Q. Liao, J. P. Zhang, X. C. Ai, D. S. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4549.
- 213 Z. K. Tang, G. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 3270.
- 214 J. C. Johnson, H. Yan, R. D. Schaller, L. Haber, R. J. Saykally, P. Yang, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11387.
- 215 Y. Nakayama, P. J. Pauzauskie, A. Radenovic, R. M. Onorato, R. J. Saykally, J. Liphardt, P. D. Yang, *Nature* **2007**, *447*, 1098.
- 216 Y. H. Gao, Y. Bando, *Nature* **2002**, *415*, 599.
- 217 Z. W. Liu, Y. Bando, J. Q. Hu, K. Ratinac, S. P. Ringer, *Nanotechnology*, **2006**, *17*, 3681.
- 218 N. W. Gong, M. Y. Lu, C. Y. Wang, Y. Chen, L. J. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 073101.
- 219 Z. L. Wang, J. H. Song, *Science* **2006**, *312*, 242.
- 220 X. D. Wang, J. H. Song, J. Liu, Z. L. Wang, *Science* **2007**, *316*, 102.
- 221 C. Kocabas, H. S. Kim, T. Banks, J. A. Rogers, A. A. Pesetski, J. E. Baumgardner, S. V. Krishnaswamy, H. Zhang, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 1405.
- 222 U. K. Sur, *Current Science* **2008**, *94*, 166.
- 223 K. Jensen, J. Weldon, H. Garci, A. Zettl, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3508.
- 224 方晓生, 中国科学院固体物理研究所博士学位论文, **2006**.
- 225 张立德, 解思深, *纳米材料和纳米结构—国家重大基础研究项目新进展*, 化学工业出版社, **2005**, 北京.

第二章 利用两步压力控制的气相沉积技术制备 ZnS 纳米锥

§ 2.1 引言

ZnS 是一种非常重要的 II-VI 族宽带隙半导体材料, 室温下带隙为 3.7 eV^1 , 比 GaN 的 3.39 eV , ZnO 的 3.37 eV 和 4H-SiC 的 3.27 eV 要高, 有可能制成波长更短的发光和激光纳米电子器件, 具有十分重要的研究意义和应用前景。ZnS 是直接带隙的宽禁带半导体, 它的电子和空穴复合不需要声子协助, 发光效率高。其次, ZnS 具有较大的激子束缚能(40 meV), 远大于室温热化能(26 meV), 使得 ZnS 实现室温下高效的激子激光发射成为可能。此外, ZnS 还具有较高的红外透过率及优良的光、热学性能, 是良好的飞行器及激光器窗口材料², 在光电子方面也有很广泛的应用前景, 比如激光发射器和基于非线性光学性质基础上的光学仪器³。

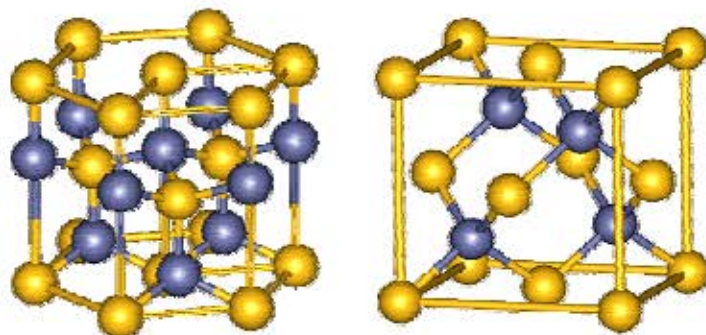


图 2-1 硫化锌的两种晶体结构: (左) 六方纤锌矿和 (右) 立方闪锌矿。

ZnS 有两种稳定的相结构⁴: 低温下稳定的立方闪锌矿和高温下稳定的六方纤锌矿, 这两种晶体结构如图 2-1 所示。在这两种晶格结构中, 金属锌离子(Zn^{2+})处于硫离子(S^{2-})密堆积所形成的四面体空隙中, 构成 $\{\text{ZnS}_4\}$ 配位四面体。这些配位四面体通过共享顶点互相连接而组成三维空间周期性的网络结构。尽管两种晶体结构的配位环境相同, 但是由于锌离子只是占据了一半的四面体空隙, 由此而引起的配位四面体在堆积方式上的差异便产生了不同的对称性, 生成了不同的晶体结构, 然而也正是因为晶体结构的配位环境相同, 这两种晶体结构的生成自由

能也非常接近,所以在实验上经常发现六方相和立方相结构的共存。纯的闪锌矿在 1297 K 可以转变为纤锌矿型⁵,但杂质的存在会降低转变温度。

由于其优异的结构和物理化学性质⁶,ZnS 成为目前研究地最为广泛的金属硫化物之一。近年来,各种多样的 ZnS 纳米结构,如纳米线⁷、纳米带^{8,9}、纳米管^{10,11}、纳米电缆¹²等,都已经通过高温气相反应途径获得。众所周知,纳米材料的物理化学性质不仅与材料的组份有关,还与其形貌和结构有着密切的关系。最近的研究表明具有针尖状的纳米结构更有利于电子的激发,从而在场发射领域有更广阔的应用前景¹³。然而传统方法制备的硫化锌的准一维纳米材料,都是单一的线性结构,顶端处的面积仍然比较大,从而限制了其潜在的应用¹⁴。在本文中,我们利用两步压力控制的气相沉积技术成功地制备了具有针尖状顶端的 ZnS 纳米锥结构,所制备的纳米材料在绿光附近有很强的发射。研究表明可以通过分步调节炉膛的压力进而调节体系原料的蒸汽压,最终达到调控纳米材料形貌的预期效果,这种方法可以进一步扩展到其它半导体锥状纳米结构的合成中。

§ 2.2 实验部分

2.2.1 试剂和原料

1. 硫化锌 [ZnS]	电子真空镀膜	中国医药上海化学试剂公司
2. 二氧化锡 [SnO ₂]	分析纯	北京化学试剂公司
3. 石墨粉 [C]	<20 micron	Aldrich
4. 高纯氮气 [N ₂]	99.999%	北京泰龙电子有限公司

2.2.2 实验仪器

1. 场发射扫描电子显微镜 (SEM)	Hitachi, S-4300
2. 透射电子显微镜 (TEM)	JEOL, JEM-2010, JEM-1200EX
3. 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)	Philips, Tecnai F30
4. X 射线衍射仪 (XRD)	Rigaku D/max-2400PC
5. X 射线光电子能谱仪 (XPS)	ESCALab220i-XL
6. 拉曼光谱仪 (Raman)	Renishaw-2000

- | | |
|---|------------------------|
| 7. 阴极射线发光 (CL) | SEM, Quanta 200F |
| 8. 荧光光谱仪 (F) | Hitachi, F-4500 |
| 9. 接触角测定仪 (CA) | Dataphysics Inc, OCA20 |
| 10. 光致发光光谱仪 (PL) | He-Cd 激光器 |
| 11. 纯水机 | Millipore-Q |
| 12. 1200 °C 快速升温管式电阻炉 SJG-12B, WKT-89 温度程序控制仪, 洛阳神佳窑业有限公司; D08-2D/ZM 流量显示仪, D07-7B/ZM 质量流量控制器, 北京七星华创电子股份有限公司; 2XZ 直联旋片真空泵, 上海真空泵厂; 真空系统由北京中科科美真空技术有限公司制造 | |
| 13. 电子天平, SL202, Max =200 g, d=0.01 g, 上海民侨精密科学仪器有限公司 | |
| 14. SB3200 超声池, 石英管, 石英舟, 及常规玻璃仪器等 | |

2.2.3 实验设备

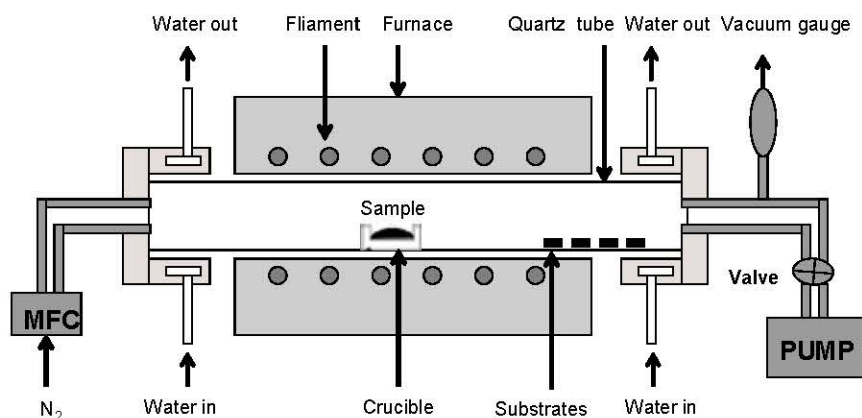


图 2-2 本论文中所使用的实验装置示意图

本论文中所述的硫属化合物纳米结构和纳米材料的制备都是在水平管式电阻炉中进行的。加热原件为环绕在炉膛内的电炉丝，通过气体质量流量计精确控制进入炉内气体所需的流量，利用阀门控制真空泵的抽速进而控制炉膛的压强。管式炉两端密封内部通冷却水，以便保护真空设备和获取一定的温度梯度。实验装置示意图如图 2-2 所示，在设定的不同加热温度条件下，管式炉有不同的温度梯度，预先测定的温度曲线如图 2-3 所示。在本论文的所有工作中，对于管式炉内的温度分布由温度曲线确定，实验中不再具体测量管式炉内的实际温度。需要注意的是，空载时常压与使用不同流量的载气和不同的炉膛压力时曲线会有差

别, 因此实验中的温度并非绝对准确。我们用的石英管的尺寸为外径 50 mm, 长度 80 cm 或 100 cm, 所使用承载原料的器皿为石英舟或瓷舟。在图 2-2 中描述的原料, 根据实验的要求, 可能是单一的原料, 也可能使用多种原料; 原料和衬底的位置也与实际的实验有关, 例如在金属有机气相沉积过程中, 原料放在炉膛的上游, 衬底放在炉膛的中央; 在普通的气相输运过程中, 原料放在炉膛的中央, 衬底放在炉膛的下游; 沉积的衬底有时是纯净的单晶硅片, 也可能是铺晶种或蒸镀金、银催化剂的硅片。

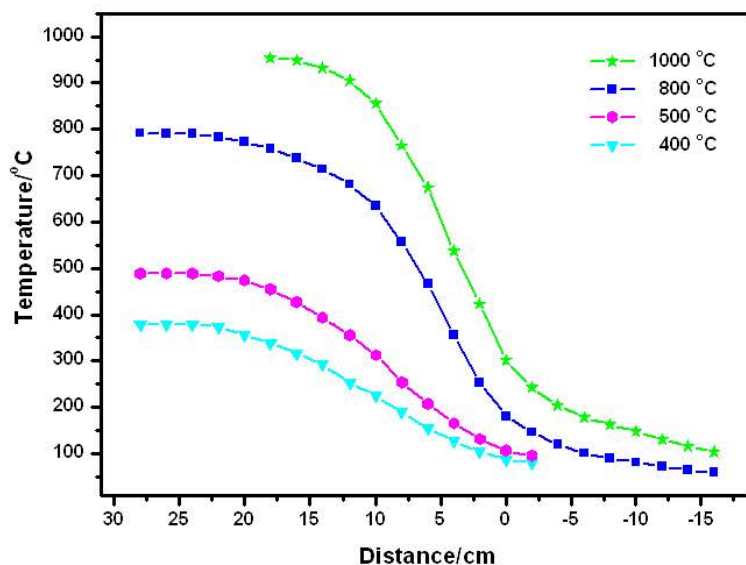


图 2-3 不同温度时管内的温度分布曲线, 横坐标的原点为管式炉的右边缘处。

2.2.4 实验方法

2.2.4.1 硅片的清洗

首先将单晶硅片切割成 80×80 mm 的小片, 然后按以下步骤处理: (1) 基片用 10% 洗涤剂溶液超声 30 分钟后, 充分淋洗; (2) 用乙醇超声清洗 30 分钟; (3) 三氯乙烯、丙酮、超纯水中分别超声清洗 10 分钟, 超纯水充分冲洗; (4) Piranha 溶液(98% H_2SO_4 与 30% H_2O_2 体积比 4:1 的混和溶液)中 80°C 处理 10 分钟; 处理后的基片用高纯水冲洗完毕后, 真空干燥待用。

2.2.4.2 ZnS 纳米锥的制备

以 ZnS 粉、 SnO_2 粉和石墨粉的混合物(三者的摩尔比为 5:1:3, 混合后研磨 1 小时至混合均匀)为原材料, 然后将盛有该混合物的石英舟放在管式炉的中心加

热区。几片经过事先处理的单晶硅片(表面蒸镀有薄的 Ag 膜)放置在原材料的气流下方,作为沉积物生长的衬底。在加热以前,首先用高纯氮气排除管内的空气,然后整个反应系统在 60 min 内升温至 800 °C。反应期间高纯氮气作为载气和保护气体,气体流速控制在 40 SCCM,炉膛压强控制在 100 Pa,反应时间为 100 min,之后关闭氮气的阀门,使炉膛的压强从 100 Pa 降低到 5 Pa。待缓慢冷却至室温,将载有产物的硅片从管式炉中取出进行相关的测试。

2.2.5 表征及分析方法和手段

整篇论文所采用的表征及分析方法和手段如下:(a) 样品的形貌及微结构分别在场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi, S-4300/S-4800)及透射电子显微镜(TEM, JEOL H-600, 工作电压 75 kV; TEM, JEOL JEM-1011, 工作电压 100 kV; TEM, JEOL JEM-1200EX, 工作电压 120 kV; TEM, JOEL JEM-2010, 工作电压 200 kV; HRTEM, Philips, Tecnai F30, 工作电压 300 kV)上进行;(b) 选区电子衍射斑点(SAED)在透射电镜(HRTEM, Philips, Tecnai F30)上获得;(c) X-射线能谱(EDS)配备在扫描电镜(FESEM, Hitachi, S-4300/S-4800)或透射电镜(HRTEM, Philips, Tecnai F30)上;(d) 样品的物相和纯度用日本 Riyaku D/max-2500 多晶 X-射线衍射仪进行分析, X 射线源为石墨单色器滤波的 Cu-K α 辐射($\lambda=1.5418\text{\AA}$);(e) 光电子能谱分析(XPS)在 ESCALab220i-XL 能谱仪上进行,使用双阳极铝 K α (1486.6eV)X 射线源,所有谱峰都是以 C1s(284.6eV)作为内标而进行荷电校正的,压力大约为 $3\times 10^{-7}\text{Pa}$;(f) 拉曼(Raman)测试采用 Renishaw-2000 型激光拉曼光谱仪,以 Ar 离子 514.5 nm 激光为激发光源,模式为背散射,激光功率为 5 mW,光谱的分辨率为 2 cm^{-1} ;(g) 接触角测试用 OCA20 接触角测试仪在室温下测定,每个试样在不同区域选取 5 个点进行测定,误差小于 $\pm 2^\circ$,每次测定所用的水滴固定为 3 μl ;(h) 阴极射线发光(CL)光谱仪配备在扫描电镜(SEM, Quanta 200F)上的近场光学系统(Mono CL3+, Gatan),由荧光接受探头、单色仪、光电倍增管及分析软件组成;(i) 光致发光(PL)在荧光光谱仪(F-4500)或 PL 光谱仪(He-Cd 激光器,激发波长 325nm)上测试。

SEM 样品的制作过程:直接将载有产物的硅片置于样品台上,为了更清晰地观察样品的形貌,提高样品的导电性,在样品的表面喷镀一层铂;TEM 样品的制作过程:用刻刀将样品从硅片上刮下来,分散在乙醇或水中,并用超声清洗

器超声 5 min, 然后用电镜微栅捞取上层较清溶液中的产物用于电镜观测。

§ 2.3 结果与讨论

2.3.1 形貌和结构分析

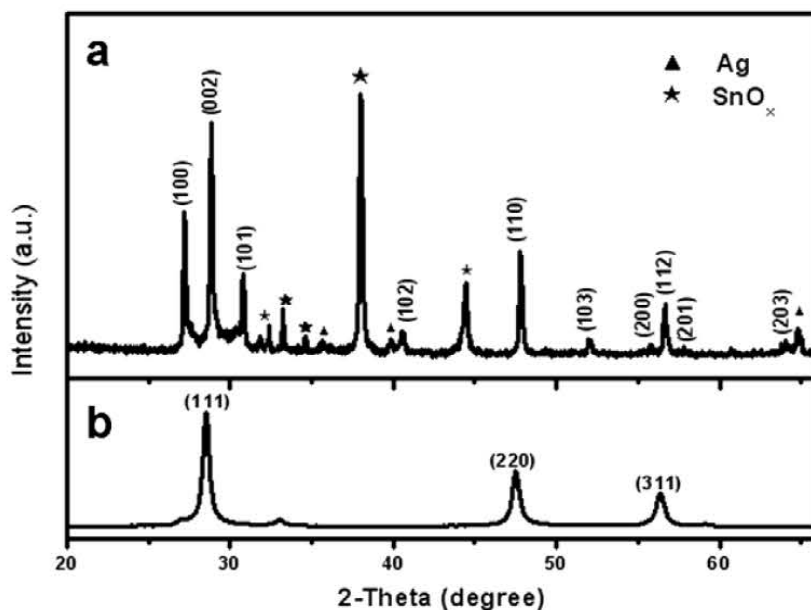


图 2-4 (a) 产物的 XRD 谱图; (b) 原料 ZnS 粉末的 XRD 谱图。

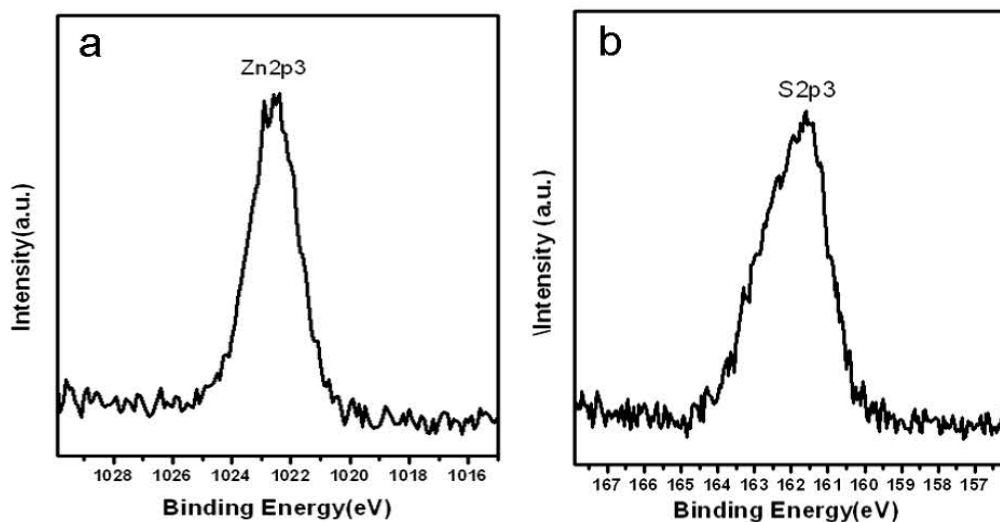


图 2-5 ZnS 纳米管的 XPS 谱图: (a) Zn 2p; (b) S 2p。

为了确定产物的物相, 我们对样品进行了 XRD 分析。图 2-4a 是产物的 XRD

谱图, 除去 Ag 和 SnO_x (SnO , JSPDS, No.07-0195 和 Sn_2O_3 , JSPDS, No.25-1259) 的衍射峰, 其余的衍射峰都可以很好地归属为六方纤锌矿的硫化锌, 经计算, 其晶胞参数为 $a = 3.785 \text{ \AA}$, $c = 6.186 \text{ \AA}$, 与文献报道(JCPDS No.36-1450)的结果相吻合。图 2-4b 是原料 ZnS 粉末的 XRD 谱图, 显示出 ZnS 粉末是立方相的, 这说明在 ZnS 反应过程中发生了物相的转变(立方相到六方相的转变)。为了确定产物的组份和纯度, 我们进一步用 X 射线光电子能谱(XPS)来分析产物中锌元素和硫元素的化学态以及锌元素和硫元素的摩尔比。图 2-5a 和 2-5b 为产物的 Zn_{2p} 和 S_{2p} XPS 谱图。从图中我们可以观察到位于 $E_B = 1022.2 \text{ eV}$ 和 $E_B = 161.6 \text{ eV}$ 的两个 XPS 峰, 分别对应于 Zn^{2+} 和 S^{2-} , 这些值和文献报道硫化锌的 XPS 结果相一致^{15,16}。通过对硫 (Zn_{2p}) 和锌 (S_{2p}) 的 XPS 峰面积进行积分, 可以计算出产物中 Zn 和 S 原子的摩尔比约为 1:1。XRD 和 XPS 的实验结果说明在本实验条件下得到的产物是六方相的 ZnS。

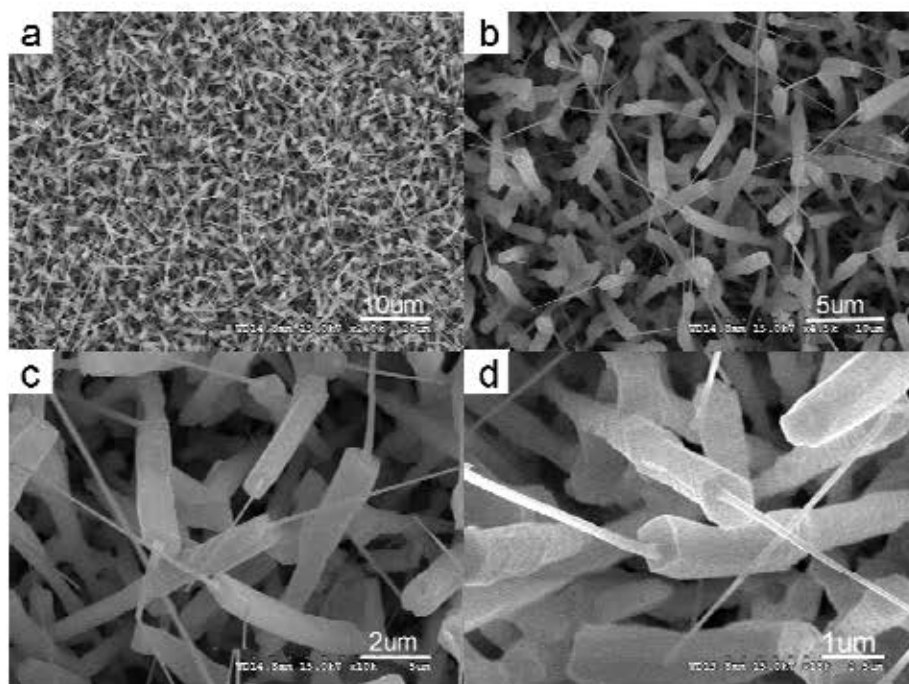


图 2-6 ZnS 纳米锥不同放大倍数的 FESEM 图像

通过场发射扫描电子显微镜可以清楚地观察到所得产物的形貌特征。图 2-6 是硅衬底上产物的 SEM 图像, 从图中可以看出, 产物呈现规则的锥状结构, 该结构由两部分组成: 锥柱和锥尖。锥柱的截面是六边形或矩形且面较平坦, 长度

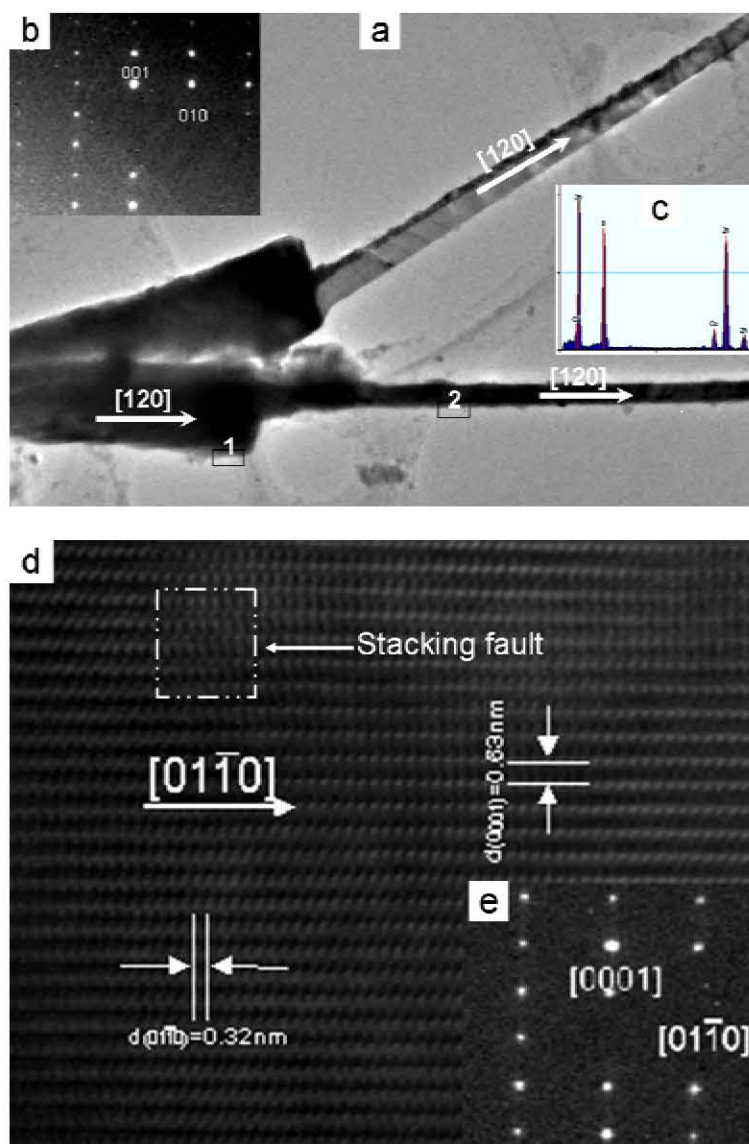


图 2-7 (a) 单根 ZnS 纳米锥的 TEM 图像; (b) ZnS 纳米锥锥柱处(图 a 中 1 处)的 SAED 图案, 得知锥柱的生长方向是 $[120]$; (c) 纳米锥的 EDS 谱图, Cu 的峰来自于支撑样品的微栅; (d) ZnS 纳米锥锥尖处(图 a 中 2 处)的 HRTEM 图像, HRTEM 图像非常清晰地显示出了二维晶格条纹结构;与图 e 的 SAED 图案相结合,通过测量和计算标定得出锥尖的生长方向为 $[120]$, 与锥柱的生长方向一致。

约为几个微米, 直径大约 700 nm; 锥尖的直径不是很均匀, 从根部到顶端逐渐变细, 根部的直径约 200-300 nm, 长度也在几个微米左右。为了清楚地了解 ZnS 纳米锥的精细结构, 我们用 TEM 对样品进行了分析。图 2-7a 为典型的 ZnS 纳米锥的 TEM 图像, 可以很清晰地看出其锥状分级的结构。纳米锥尖中出现的带状黑灰色反差条纹可能为纳米锥在电子束作用下的应力形成的, 这种所谓的等应力

条纹在薄晶体的 TEM 观察中是常见的现象^{17,18,19}。图 2-7b 中的选区电子衍射为沿 $\langle 2-10 \rangle$ 晶带入射所得的 SAED 图案，显示纳米锥柱为六方纤锌矿结构的单晶，并标定出其生长方向为 $[120]$ 。图 2-7c 是 ZnS 纳米锥的 EDS 谱图，结果表明纳米锥主要由元素 Zn 和 S 组成，且两者的摩尔比约为 1:1(48.6:51.4)，其中 Cu 峰来自于支撑样品的微栅。图 2-7d 为 ZnS 纳米锥锥尖（图 2-7a 中 2 处）的 HRTEM 图像，图 2-7e 为相应的 SAED 图案，图中显示的晶格条纹很清晰，反映出锥尖具有很好的单晶特性，而且显示出了二维的结构，垂直于生长方向的条纹间距约为 0.32 nm，对应于六方相 ZnS 的(010)面，从图中我们还发现平行于生长方向的条纹间距约为 0.63 nm，对应于六方相 ZnS 的(001)面，SAED 图案的标定验证了 HRTEM 的结果，我们以此推算出锥尖的生长方向为 $[120]$ ，与锥柱的生长方向一致。文献中报道的高温合成 ZnS 的纳米结构，其优势的生长方向通常是 $[001]$ ，与本实验得到产物的生长方向不同。众所周知，气体组份不仅能够影响产物的形貌，对纳米材料的微结构也可能有很大的影响²⁰。因此，我们认为 ZnS 纳米锥的生长方向不同于其它纳米材料的原因可能来自于气体组份中有 SnO 的存在。此外，我们在晶体中还发现少许平行于生长方向的层错，这可能是由于(001)面的滑移造成的。(001)晶面是六方结构中的滑移面，很好地解释了层错的出现。

2.3.2 生长机理探讨

根据以上的结构分析，我们提出了锥状 ZnS 纳米结构的形成机理。该生长过程包含两个过程：首先，纳米锥柱沿着 $[120]$ 的生长方向生长。气—固(VS)²¹和气—液—固(VLS)²²机制，已经被广泛地用来解释气相法中准一维纳米结构的生长。VLS 方法是以液态金属团簇作为气相反应物的活性点，将所要制备的一维纳米材料源加热成蒸汽，待蒸汽扩散到液态金属团簇催化剂表面，形成过饱和团簇后，在催化剂表面生成一维纳米结构。该方法可以通过控制金属催化剂液滴的大小对纳米材料的尺寸进行调控，其典型的特征是合成的纳米结构的顶端有催化剂纳米颗粒的形成。在 VS 机制中，纳米材料的生长主要受动力学控制²³，其中温度和饱和蒸汽压是控制产物形貌的关键因素。从生长动力学的观点来看，VS 机制强调反应物原子在纳米结构表面的扩散和优先在高表面能位置进入晶格来维持纳米结构的持续生长，并且生长成由低弥勒指数面包络的纳米结构。我们在纳米锥的顶端没有观测到任何纳米颗粒的存在，就排除了 VLS 的生长机制，因

此我们认为 VS 生长机制在纳米锥柱的生长过程中起决定性的作用。第二步的过程是纳米锥尖在纳米锥柱上的生长。我们认为纳米锥尖是在冷却的初始过程中形成的。在反应快结束时,体系中不能提供足够的气源来用于纳米锥柱的继续生长,即纳米锥柱的生长停止了。但是,仍然会有少量的气源在该体系中,此时纳米柱的截面提供了良好的晶体成核的界面,后来的气源会优先吸附在锥柱的截面上,进行纳米结构的二级生长。随着温度的逐渐降低和气源的不断消耗,能供给纳米材料生长的原料越来越少,致使纳米材料越长越细,最终导致了锥状纳米结构的生成。此外,由于体系中气流的波动及其它实验条件的影响,多数纳米锥尖不可能垂直长在锥柱的截面上,这与 SEM 观测的结果一致。

2.3.3 发光性能研究

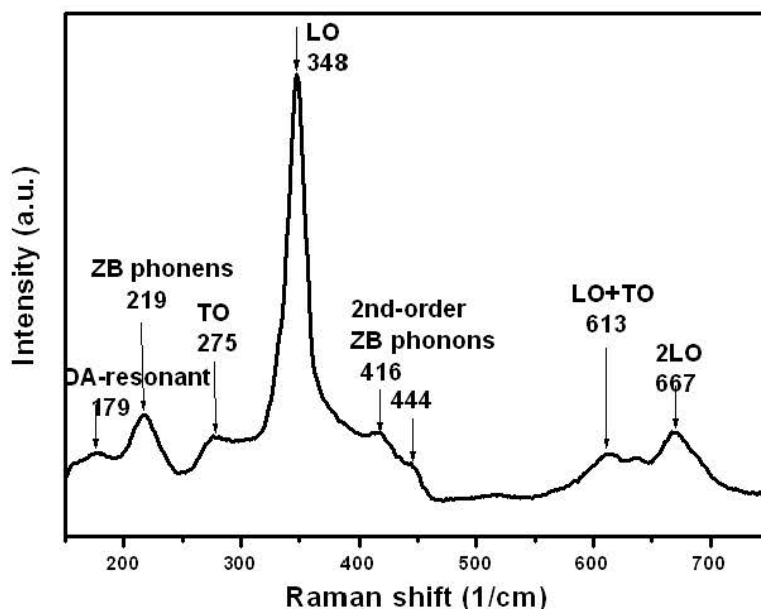


图 2-8 ZnS 纳米锥的微区拉曼光谱

我们用微区拉曼光谱研究了 ZnS 纳米锥结构的振动模式。纤锌矿 ZnS 属于 C_{6v}^4 (C_{63mc}) 的空间群, 群论计算表明其有一个 A_1 、一个 E_1 、两个 E_2 和两个 B_1 模。在纤锌矿 ZnS 结构中, 每个晶胞包含 4 个原子, 因而共有 12 个声子振动模式: 一个纵向声学声子模(LA), 两个横向声学声子模(TA), 3 个纵向光学声子模(LO)和 6 个横向光学声子模(TO)。因为这种结构的 ZnS 属于 C_{6v}^4 空间点群, 其布里渊区 Γ 点的光学声子则具有如下的不可约表示:

$$\Gamma_{opt} = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2$$

其中 A_1 和 E_1 为极性模, 均为 Raman 和 IR 活性的, 分别为轴向振动和平面振动; E_2 模和 B_2 模为非极性模, E_2 模仅仅是 Raman 活性的, 而 B_1 模则是禁阻的。并且 A_1 和 E_1 模分别有光学支和声学支, 可分裂为纵光学声子(LO)模、横光学声子(TO)模、纵声学声子(LA)模和横声学声子(TA)模。位于低频的 E_2 (low)模式是由 Zn 子晶格的振动引起的, 而位于较高频的 E_2 (high)则来自于 S 子晶格。因此在纤锌矿结构 ZnS 中可被 Raman 激活的光学振动模为: A_1 (LO)、 A_1 (TO)、 E_1 (LO)、 E_1 (TO)、 E_2 (high)和 E_2 (low)^{24,25,26}。图 2-8 为 ZnS 纳米锥的微区 Raman 谱图。Raman 光谱与 Brafan²⁷和 Arguello²⁸在文章中报道的结果一致。通过分析可以指认, 520 cm^{-1} 的 Raman 峰来自硅衬底, 275 cm^{-1} 和 348 cm^{-1} 处的声子峰分别属于 ZnS 的 E_1 (TO)和 E_1 (LO)的声子振动模。与六方 ZnS 粉末的 E_1 (LO)声子峰(LO: 352 cm^{-1})相比, ZnS 纳米锥相应的峰向低能端有少许的位移。我们还观测到 ZnS 纳米锥的 Raman 峰有所宽化, 这可能是量子限阈效应造成的。文献报道, 在 ZnS/Ag 界面, Ag 颗粒的存在会选择性地增强 Raman 峰的强度。这种增强效应往往会观测到 DA(disorder-activated)模式 Raman 峰的出现, 179 cm^{-1} 处的 Raman 峰就属于这种情况。此外, 219 cm^{-1} 、416 cm^{-1} 和 444 cm^{-1} 附近的峰归属为一阶二阶区域声子峰, 667 cm^{-1} 附近的峰归属为二阶纵光学声子(LO)峰。

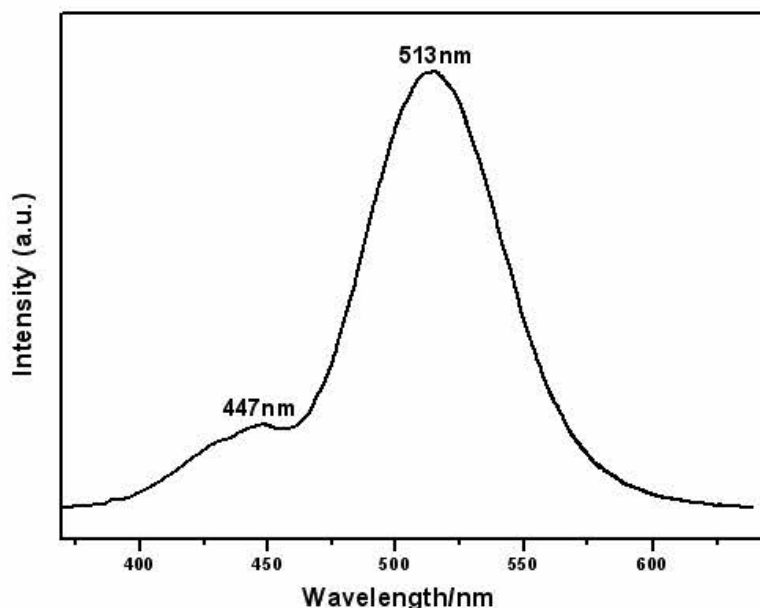


图 2-9 ZnS 纳米锥的 PL 光谱

光学性质研究是能够展现与理解材料物理性质的重要手段。图 2-9 给出了室温下 ZnS 纳米锥结构的 PL 光谱，激发光源是 325 nm 的 He-Cd 激光。从图中可以看出，PL 光谱有两个稳定的发光带，一个峰较强，一个峰较弱，发光中心分别位于 447 nm 和 513 nm。有关 447 nm 附近的发光峰，先前研究的比较成熟，文献报道的也比较多，例如：Denzler 等²⁹在 ZnS 纳米晶中，Lee 等³⁰和 Fang 等³¹在采用气相法合成的 ZnS 纳米带中均发现了 447 nm 左右的发光峰，而且他们都认为该峰是由于 ZnS 纳米结构表面状态导致的，也就是说 ZnS 纳米结构表面和次表面缺陷导致了光致发光谱中蓝光的发射峰。至于 513 nm 附近的发光峰，Jiang 等²在 ZnS 纳晶中掺入 Cu^{2+} 和 Mn^{2+} ，致使发射峰从蓝光移到了绿光；Yan 等在 ZnS:Cu 纳米粒子中观测到 510 nm 附近的发光峰，他们认为在晶体中 Cu^{2+} 取代了 Zn^{2+} 的晶格位置，并作为发光中心，从而导致了绿光的发射；Wang 等³²在 Au 催化合成的 ZnS 纳米线中观测到了发光峰位于 520 nm 附近的发光峰，他们解释是 Au^{3+} 存在引起的；Lu 等^{33,34}在 Cu^{2+} ， Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 掺杂的 ZnS 纳米晶中观察到蓝绿光的发射，均解释为金属离子掺杂所引起的；Fang 等³⁵在 ZnS 纳米带中观察到 530 nm 左右的发射峰，归属为实验中引入的金属杂质离子；研究表明杂质诸如铜、铅、钴、镍、铁等过渡金属掺杂能够在半导体能带间隙中形成附加能级即杂质能级，从导带到附加能级的跃迁而导致发光³⁶。最近，Lee 等³⁷在 ZnS 纳米线中观测到 515 nm 附近的发射峰，他们将其归因于硫空位的电子和锌空位上的空穴复合(D^0A^0)辐射产生的³⁸。我们认为 ZnS 纳米锥的绿光发射可能源自 ZnS 的自激活中心、空穴态或者与其表面态有关，其具体的原因还需要做进一步的研究。

§ 2.4 本章小结

本章中，我们采用两步压力控制的气相沉积技术成功地制备了锥状的 ZnS 纳米结构，所制备的纳米结构在绿光附近有很强的荧光发射。研究表明可以通过分步调节炉膛的压力进而调节体系原料的蒸汽压，最终可以达到调控纳米结构形貌的预期效果。如果选择合适的实验条件和原料，这种两步控压的气相沉积技术还可以用于其它半导体锥状纳米结构的合成。我们的研究结果不仅有助于探索新的方法制备各种各样的新奇的纳米结构，而且有助于加深对化学气相沉积方法中

基本原理、化学过程的理解。

§ 2.5 参 考 文 献

- 1 L. W. Yin, Y. Bando, J. H. Zhan, M. S. Li, D. Golberg, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1972.
- 2 Y. Jiang, X. M. Meng, J. Liu, Z. Y. Xie, C. S. Lee, S. T. Lee, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 323.
- 3 王敦青, 焦秀玲, 陈代荣, *硫化锌性质、用途及制备方法概述*, 山东化工, **2003**.
- 4 钟兴厚, 萧文锦, 袁启华, 姜润和, 徐绍龄, 徐其亨, 田应朝, 刘松愈, 吕云阳, 王文绍, 刘颂禹, 季振平, *无机化学丛书(第六卷) 卤素铜分族锌分族*, 科学出版社, **1998**.
- 5 C. Ma, D. M. Li, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 228.
- 6 N. A. Dhas, A. Zaban, A. Gedanken, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 806.
- 7 C. J. Barrelet, Y. Wu, D. C. Bell, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11498.
- 8 J. F. Gong, S. G. Yang, J. H. Duan, R. Zhang, Y. W. Du, *Chem. Commun.* **2005**, 351.
- 9 Z. W. Wang, L. L. Daemen, Y. Zhao, C. S. Zha, R. T. Downs, X. D. Wang, Z. L. Wang, R. J. Hemley, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 922.
- 10 X. D. Wang, P. X. Gao, J. Li, C. J. Summers, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1732.
- 11 J. Q. Hu, Y. Bando, J. H. Zhan, D. Golberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4606.
- 12 Q. Li, C. R. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1398.
- 13 R. C. Wang, C. P. Liu, J. L. Wang, S. J. Chen, Y. K. Tseng, S. C. Kung, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 013110.
- 14 R. C. Wang, C. P. Liu, J. L. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 251104.
- 15 C. D. Wanger, A. V. Naumkin, A. K. Vass, J. W. Allison, C. J. Powell, J. R. Rumble, Jr., *NIST X-ray photoelectron Spectroscopy Database*, version 3.4, NIST Standard Reference Database 20 (web version); National Institutes of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, **2003**; <http://srdata.nist.gov/xps>.
- 16 T. Y. Zhai, Z. J. Gu, Y. Ma, W. S. Yang, L. Y. Zhao, J. N. Yao, *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *100*, 281.
- 17 Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science* **2001**, *291*, 1947.

- 18 Y. Jiang, X. M. Meng, J. Liu, Z. Y. Xie, C. S. Lee, S. T. Lee, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 323.
- 19 M. S. Hu, W. M. Wang, T. T. Chen, L. S. Hong, C. W. Chen, C. C. Chen, Y. F. Chen, K. H. Chen, L. C. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 537.
- 20 J. S. Jie, G. Z. Wang, X. H. Han, J. P. Fang, Q. X. Yu, Y. Liao, B. Xu, Q. T. Wang, J. G. Hou, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8249.
- 21 Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science* **2001**, *291*, 1947.
- 22 G. T. Zhou, X. C. Wang, J. C. Yu, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1761.
- 23 H. J. Fan, B. Fuhrmann, R. Scholz, C. Himcinschi, A. Serger, H. Leipner, A. Dadger, A. Krost, S. Christiansen, U. Gösele, M. Zacharias, *Nanotechnology* **2006**, *17*, S231.
- 24 X. H. Zhang, Y. Zhang, Y. P. Song, Z. Wang, D. P. Yu, *Physica E* **2005**, *28*, 1.
- 25 A. Umar, Y. B. Hahn, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 2174.
- 26 J. M. Calleja, M. Cardona, *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 3753.
- 27 O. Brafan, S. S. Mitra, *Phys. Rev.* **1968**, *171*, 931.
- 28 C. A. Arguello, D. L. Rousseau, S. P. S. Porto, *Phys. Rev.* **1969**, *181*, 1351.
- 29 D. Denzler, M. Olshewski, K. Sattler, *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 2841.
- 30 Y. Jiang, X. M. Meng, J. Liu, Z. Y. Xie, C. S. Lee, S. T. Lee, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 323.
- 31 X. S. Fang, C. H. Ye, L. D. Zhang, Y. H. Wang, Y. C. Wu, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 63.
- 32 Y. W. Wang, L. D. Zhang, C. H. Liang, G. Z. Wang, X. S. Peng, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 314.
- 33 P. Yang, M. Lu, D. Xu, D. Yuan, G. Zhou, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336*, 76.
- 34 P. Yang, M. Lu, D. Xu, D. Yuan, C. Song, *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, *64*, 155.
- 35 方晓生, 中国科学院固体物理研究所博士学位论文, **2006**.
- 36 王业伍, 中国科学院固体物理研究所博士学位论文, **2002**.
- 37 Y. Jiang, W. J. Zhang, J. S. Jie, X. M. Meng, J. A. Zapien, S. T. Lee, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1527.
- 38 H. Y. Lu, S. Y. Chu, S. S. Tan, *J. Cryst. Growth.* **2004**, *269*, 385.

第三章 利用金属有机化学气相沉积技术制备多元体系纳米结构

§ 3.1 引言

ZnS 和 CdS 是重要的 II-VI 族半导体材料: ZnS 作为宽带隙(3.7 eV)直接禁带半导体材料主要应用于磷光及电致发光方面, 而 CdS 作为带隙适中(2.5 eV)直接禁带半导体材料主要应用于光伏和电致发光器件方面。ZnS 和 CdS 同时也是研究得最多和最为成熟的半导体材料^{1,2,3,4}, 然而多数的研究都集中在二元体系中, 三元体系的研究还相对比较少。对于纳米电子和光电子器件而言, 合成物理化学性质可调的材料非常重要。最新的研究表明三元体系半导体薄膜和纳晶的带隙和发光位置可以通过调节他们的组份比例而得到调控^{5,6,7}。最近, Wang 等⁸和 Liu 等⁹分别用物理气相沉积和激光辅助的化学气相沉积法制备了 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 和 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 的纳米带。气相沉积过程包括气体的生成、输运和目标材料的沉积, 这些过程不可避免地需要很高的温度和超高真空激光辅助手段来产生足够量的气源, 复杂的过程和高额的设备无疑限制了三元体系纳米材料的应用, 因此开发一种有效的低温制备三元体系纳米材料的方法至关重要。

金属有机化学气相沉积(MOCVD)法具有操作简单及反应温度低等优点^{10,11}, 使之成为有效的制备无机纳米材料的方法^{12,13,14}。其中金属二硫代氨基酸盐稳定且易于合成, 是目前最为常见的硫化物单元前驱体, 已广泛地用于金属硫化物半导体的制备中。本节中我们以二乙基二硫代氨基甲酸锌 ($\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$) 和二乙基二硫代氨基甲酸镉 ($\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$) 为前驱体, 采用在气相沉积过程中混合单元前驱体的路线, 实现了对三元体系纳米材料组份和形貌的调控。这个工作的新颖性在于, 显著地降低了纳米材料的合金化温度, 合金组份易于调控; 首次成功地制备了单晶的“之”状和梳状的三元体系的纳米结构, 该研究成果为三元乃至多元体系纳米结构的设计和制备提供了新的途径。

我们还把模板法和 MOCVD 技术结合起来, 成功地制备了 ZnS 的纳米管, 并通过混合前驱体的方法, 构筑了不同掺杂比例的多元体系的硫属化合物的纳米管 ($\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米管)。此外, 我们还通过两步的金属有机化学气相沉积技术, 成功地构筑了一系列渐变的 CdS 纳米棒阵列结构, 并研究了其受激发射、激

发阈值和表面浸润性等特性。

§ 3.2 实验部分

3.2.1 试剂和原料

1. 二乙基二硫代氨基甲酸锌	化学纯	北京科华特种试剂中心
2. 二乙基二硫代氨基甲酸钠	分析纯	上海爱思试剂有限公司
3. 氯化镉 [CdCl ₂ ·2.5H ₂ O]	分析纯	北京化学试剂公司
4. 氯金酸 [HAuCl ₄]	化学纯	北京化学试剂公司
5. 柠檬酸三钠 [Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇]	化学纯	北京化学试剂公司
6. 氧化铝多孔滤膜	孔径 200 nm	Whatman Ltd.
7. 氢氧化钠 [NaOH]	分析纯	北京化工厂
8. 砂纸	3000 目	
9. 高纯氮气	99.999%	北京泰龙电子技术有限公司
10. 超纯水	电阻系数: >18.2 MΩ·cm ⁻¹	Millipore-Q 纯水机制备

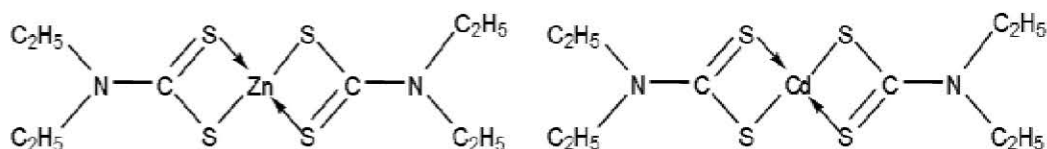


图 3-1 模型化合物二乙基二硫代氨基甲酸锌盐（左）和镉盐（右）的分子结构

3.2.2 实验仪器和设备

本章中所使用的实验仪器和设备，已经在第二章中(2.2.2 和 2.2.3 节)详细描述，在此不再重复说明。另外，这里所采用的表征及分析方法和手段，也已经在第二章(2.2.5 节)中详细描述，在此也不重复说明。在此着重介绍一下荧光光谱装置。

3.2.2.1 荧光光谱装置

实现激光振荡要求器件有足够的增益和高性能的振荡腔结构^{15,16}。振荡腔结构决定了激光发射的方向性、工作模式，还能影响阈值激发能量。因此，不仅需要表征激光介质的自发发光和受激发射特性，还要表征腔结构的模式、受激辐射

方向性等。图 3-2 左图给出掠入射激发方式的发光光谱装置示意图。激发光由一个长焦透镜经两个反射镜聚焦到样品上。自发发光或受激发射由透镜组收集，滤除激发光干扰后成像在光谱仪的狭缝上，经光栅衍射后由液氮制冷的 CCD 记录下光谱。

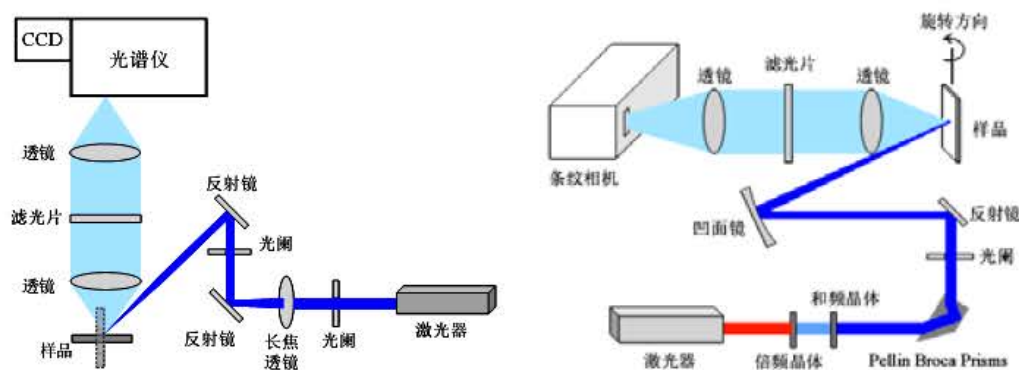


图 3-2 掠入射激发式发光光谱（左）和时间分辨发光光谱装置示意图（右）¹⁷

3.2.2.2 时间分辨荧光光谱装置

条纹相机能够以皮秒时间分辨率记录宽波长范围内的瞬态荧光光谱信号，提供波长—时间—荧光强度的三维信息。图 3-2 右图中显示了皮秒时间分辨荧光光谱装置。由掺钛蓝宝石激光器(Tsunami, Spectra Physcis)发射的激光(800 nm, 150 fs)经三倍频后得到 266 nm 的激发光，并用凹面反射镜聚焦到样品上。发射光用透镜组收集、经滤光片滤除发光后，由多色仪(C2909, Hamamatsu Photonics)上的超高速扫描相机(C5680, Hamamatsu Photonics)收集检测，时间和光谱的分辨率分别为 ~ 2 ps 和 ~ 0.2 nm。

3.2.3 实验方法

3.2.3.1 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米梳的制备

以二乙基二硫代氨基甲酸锌和二乙基二硫代氨基甲酸镉的混合物(两者的摩尔比为 1:1，混合后研磨 1 小时至混合均匀)为原料，其质量为 0.40 g。二乙基二硫代氨基甲酸镉的制备过程简述如下：将 200 ml 0.1 M 的 CdCl_2 水溶液缓慢滴加到剧烈搅拌的 200 ml 0.2 M 二乙基二硫代氨基甲酸钠的水溶液中。持续搅拌 30 min 后，将沉淀物抽滤，用去离子水清洗，真空干燥。将该原料置于石英舟中，放在管式炉的上游，几片经过事先处理的单晶硅片(表面上蒸镀有 Ag 膜) 放入陶

瓷舟中,然后将陶瓷舟置于炉膛的中央,作为沉积物生长的衬底。加热以前,用高纯氮气排除管内的空气,然后整个反应系统以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$,并在该温度下恒温 120 min ,此时原料处温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应期间 N_2 流速控制在 50 SCCM ,炉膛压强控制在 1 Torr 。在设备自然冷却过程中,保持 N_2 流量不变,直至温度降至室温。系统冷却后,将载有产物的硅片从管式炉中取出并进行相关的测试。

3.2.3.2 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ “之” 状纳米线的制备

以二乙基二硫代氨基甲酸锌和二乙基二硫代氨基甲酸镉的混合物(两者的摩尔比为 $3:1$,混合后研磨 1 小时至混合均匀)为原料,其质量为 0.50 g 。将该原料置于石英舟中,放在管式炉的上游,几片经过事先处理的单晶硅片(表面上蒸镀有 Ag 膜)放入陶瓷舟中,然后将陶瓷舟置于炉膛的中央,作为沉积物生长的衬底。加热以前,用高纯氮气排除管内的空气,然后整个反应系统以 $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$,并在该温度下恒温 240 min ,此时原料处温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应期间 N_2 流速控制在 45 SCCM ,炉膛压强控制在 60 Pa 。在设备自然冷却过程中,保持 N_2 流量不变,直至温度降至室温。系统冷却后,将载有产物的硅片从管式炉中取出进行相关的测试。

3.2.3.3 ZnS 纳米管的制备

以二乙基二硫代氨基甲酸锌为原料,其质量为 0.35 g 。将该原料研磨后置于石英舟中,放在管式炉的上游,孔径为 200 nm 的氧化铝模板垂直置于炉膛的中央。加热以前,用高纯氮气排除管内的空气,然后整个反应系统以 $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $410\text{ }^{\circ}\text{C}$,且在该温度下恒温 240 min ,此时原料处温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应期间 N_2 流速控制在 45 SCCM ,炉膛压强控制在 60 Pa 。待缓慢冷却至室温,将载有硫化锌的模板从管式炉中取出并进行机械抛光处理,去除表面吸附层;以碱液溶除氧化铝模板,并以高纯水充分清洗至清洗液 pH 值为中性,干燥后即得到目标 ZnS 纳米管。

3.2.3.4 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米管的制备

以二乙基二硫代氨基甲酸锌和二乙基二硫代氨基甲酸镉的混合物(混合后研

磨 1 小时至混合均匀)为原料, 其质量为 0.55 g。将该原料置于石英舟中, 放在管式炉的上游, 孔径为 200 nm 的氧化铝模板垂直置于炉膛的中央。加热以前, 用高纯氮气排除管内的空气, 然后整个反应系统以 40 °C/min 的速度升温至 410 °C, 并且在该温度下恒温 240 min, 此时原料处温度为 150 °C, 反应期间 N₂ 流速控制在 45 SCCM, 炉膛压强控制在 60 Pa。待缓慢冷却至室温, 将载有产物的模板从管式炉中取出并进行机械抛光处理, 去除表面吸附层; 以碱液溶除氧化铝模板, 并以高纯水充分清洗至清洗液 pH 值为中性, 干燥后即得到目标 Zn_xCd_{1-x}S 纳米管。

3.2.3.5 Au 纳米溶胶的制备

金纳米溶胶的制备采用柠檬酸钠还原法, 具体的实验过程如下: 实验中将 100 mL 质量百分比浓度为 0.01 wt% 的 HAuCl₄ 溶液加热至沸腾, 迅速加入 4 mL 浓度为 1wt% 柠檬酸三钠水溶液, 开始有些蓝色, 然后浅蓝、蓝色, 再加热出现红色, 煮沸 7~10 min 出现透明的橙红色。实验中所制备的金纳米粒子粒径为 18 nm 左右, 将该金溶胶滴在硅片上自然挥发干后作为生长 CdS 纳米材料的衬底。

3.2.3.6 CdS 纳米棒阵列结构的制备

以二乙基二硫代氨基甲酸镉为原料, 其质量为 0.60 g。将该原料研磨后置于石英舟中, 放在管式炉的上游, 距离管式炉的左端 2 cm。几片经过事先处理的单晶硅片(表面上铺有 20 nm 的金溶胶) 放入陶瓷舟中, 然后将陶瓷舟置于炉膛的中央, 作为沉积物生长的衬底。加热以前, 用高纯氮气排除管内的空气, 然后整个反应系统以 10 °C/min 的速度升温至 650 °C, 且在该温度下恒温 240 min, 此时原料处温度为 150 °C, 反应期间 N₂ 流速控制在 45 SCCM, 炉膛压强控制在 60 Pa。待炉膛温度降到室温时, 将装原料的石英舟重新装入 0.6 g 原料, 这次将石英舟置于距离管式炉的左端 4 cm 的地方, 然后整个反应系统再以 15 °C/min 的速度升温至 420 °C, 并且在该温度下恒温 240 min, 在设备自然冷却过程中, 保持 N₂ 流量不变, 直至温度降至室温。系统冷却后, 将载有产物的硅片从管式炉中取出进行相关的测试。

§ 3.3 结果与讨论

3.3.1 $Zn_xCd_{1-x}S$ 纳米梳

3.3.1.1 形貌和结构分析

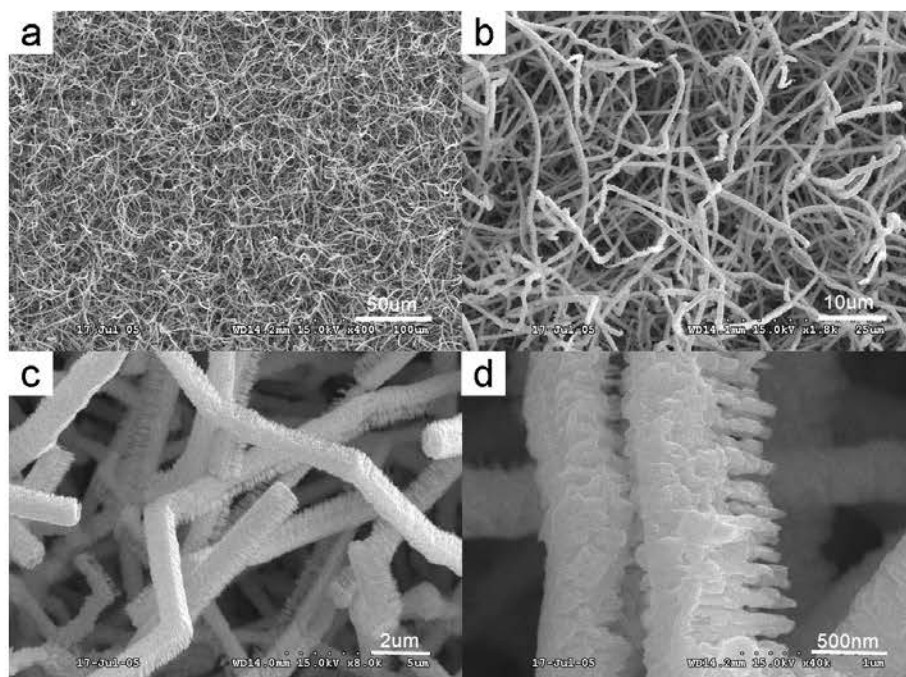


图 3-3 $Zn_xCd_{1-x}S$ 纳米梳在不同放大倍数下的 SEM 图像

图 3-3 为产物的 SEM 图像，从图中可以看出产物呈现规则的单边纳米梳结构，梳的一侧是平的，另一侧是许多平行的纳米梳齿。纳米梳主杆的直径约 500-800 nm，长度可达数百微米。为了更深入地研究纳米梳的微结构，我们用 TEM 对单个纳米梳进行了分析。图 3-4a 为典型的单根 $Zn_xCd_{1-x}S$ 纳米梳的 TEM 图像，可以很清晰地看出其单边梳的结构，梳齿的直径约 30-100 nm，长度为 300-800 nm。纳米梳齿的顶端没有观测到金属颗粒的存在，因此我们认为 VS 生长机制在纳米梳的生长过程中起了决定性的作用¹⁸。图 3-4c 是图 a 中 c 处的 HRTEM 图案，图 3-4b 为相应的 SAED 图案，可以看出整个纳米梳是单晶结构。图 3-4d, e 为纳米梳齿尖和主杆处（图 a 中 d, e 处）的 HRTEM 图像，插图为相应的 SAED 图案，图中显示的晶格条纹像很清晰，反映出梳齿和主杆都具有很好的单晶特性，而且显示出了二维的结构，通过计算标定出纳米梳齿的生长方向为 [0001]，主杆的生长方向为 [11-20]。图 3-4f 是纳米梳的 EDS 谱图，结果表明纳

米梳主要由元素 Zn、Cd 和 S 组成，其中 Zn/(Zn+Cd)的比例接近 0.54，S/(Zn+ Cd)的比例接近 1，即 $x = 0.54$ ，其中 Cu 峰来自于电镜测试的微栅。

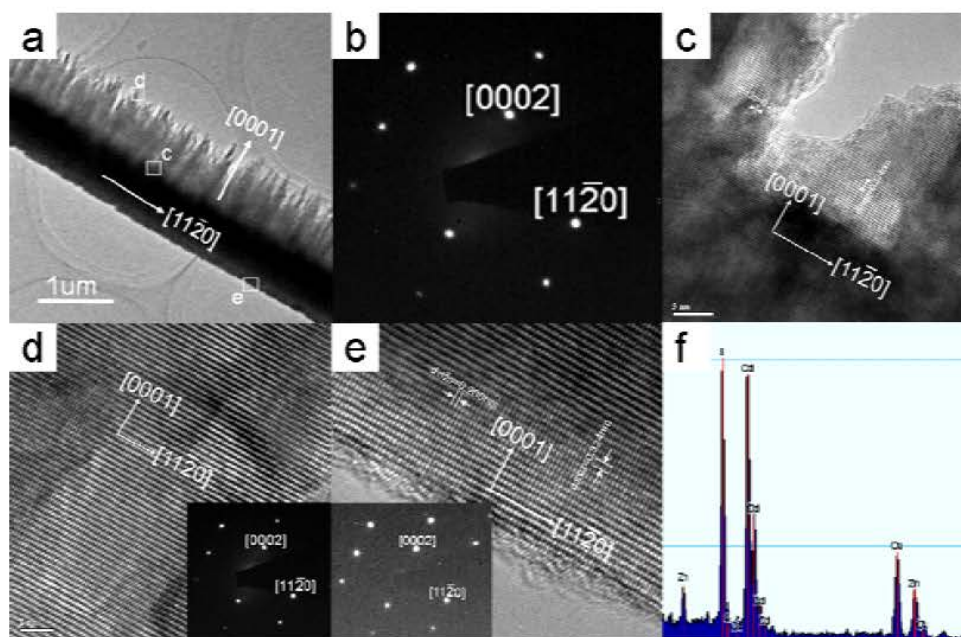


图 3-4 (a) $Zn_xCd_{1-x}S$ 纳米梳的 TEM 图像；(b) a 图中 c 处的 SAED 图像；(c-e) 纳米梳不同部位(a 图中 c, d, e 处)的 HRTEM 图像，插图是相应的 SAED 图像；(f) 纳米梳的 EDS 图谱。

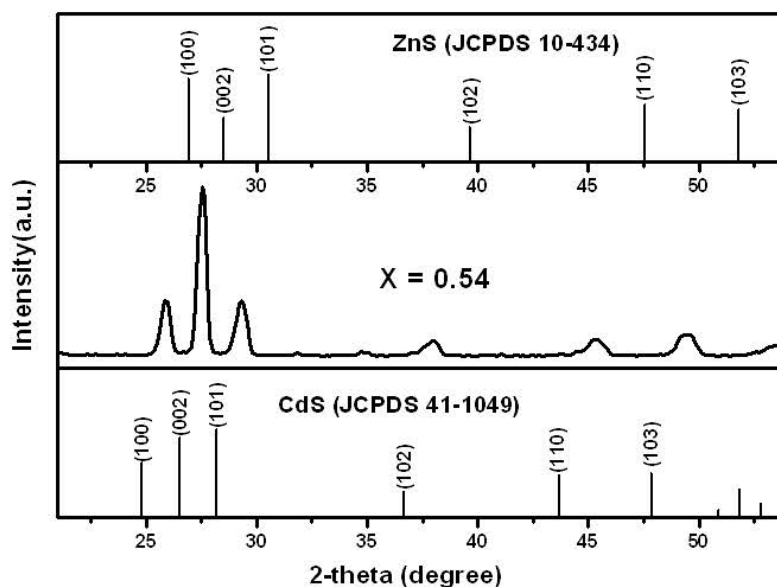


图 3-5 $Zn_xCd_{1-x}S$ 纳米梳的 XRD 谱图

为了确定产物的物相和组份，我们对样品进行了 XRD 分析。图 3-5 是纳米梳的 XRD 谱图，上下两条曲线分别对应于六方相 ZnS 和 CdS 的标准 XRD 图谱

(JCPDS, No. 10-434 和 No. 41-1049), 从图中我们看出产物属于典型的六方纤锌矿结构。根据固溶体的 Vegard 定律¹⁹, 对于 $Zn_xCd_{1-x}S$ 合金, c 轴的晶胞参数与组份 x 成线性关系($C_x=C_{CdS}+(C_{ZnS}-C_{CdS})x$, 其中 C_{ZnS} 、 C_{CdS} 、 C_x 分别为六方结构 ZnS 、 CdS 、 $Zn_xCd_{1-x}S$ 中 c 轴的晶胞参数)。纳米梳中 c 轴的晶胞参数我们可以通过 XRD 的数据推导出来, 通过计算得出 $x=0.54$, 与 EDS 的实验数据一致。

3.3.1.2 生长机理探讨

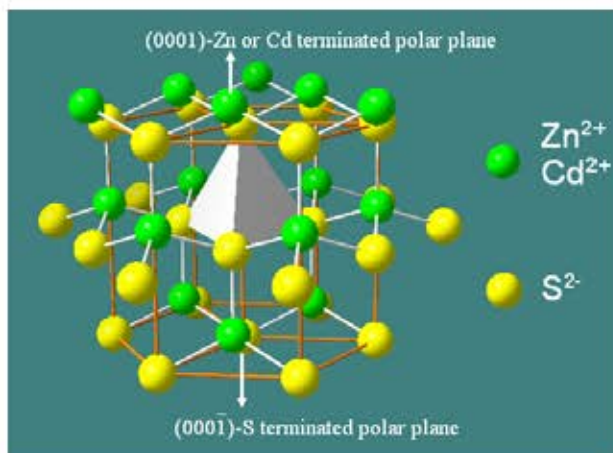


图 3-6 六方相 $Zn_xCd_{1-x}S$ 的晶体结构示意图

根据以上的实验现象, 我们认为纳米梳的生长过程分为两步: 第一步, 在 VS 机制主导下沿着 $[11-20]$ 的方向生长, 形成纳米梳的主杆部分; 第二步, 纳米齿的自催化生长, 在主杆的基础上沿着 $[0001]$ 的方向生长, 形成单边梳的齿状部分, 这种不对称的生长模式可以从六方相晶体的结构特征中得到解释。图 3-6 为六方相 $Zn_xCd_{1-x}S$ 的晶体结构示意图, 六方相 $Zn_xCd_{1-x}S$ 的晶体是由六方密堆积的 S 原子和 Zn 原子(或 Cd 原子)以 $P6_3mc$ 的空间群组成, 其中 Zn(或 Cd)-S 层以 ABABAB 的形式沿着 c 轴交替堆垛而成的²⁰。从晶体结构考虑, 六方结构的 $Zn_xCd_{1-x}S$ 是由带正电的 (0001) -Zn(或 Cd)层和带负电的 $(000\bar{1})$ -S 层构成的^{21,22}。研究表明 (0001) 面的反应活性远远高于 $(000\bar{1})$ 面的反应活性^{23,24,25}。极化现象在纳米尺度 II-VI 族和 III-V 族的材料中有显著的体现, 如 CdSe、ZnS、GaN 等纳米结构生长过程中都观测到了极化面引导的生长^{26,27,28,29}。正是由于 $\pm(0001)$ 面不同的反应活性³⁰, 才导致单边梳的纳米结构的生成。

3.3.1.3 发光性能研究

图 3-7 所示为室温下 $Zn_xCd_{1-x}S$ 纳米梳的 PL 光谱，激发光源为 325 nm 的 He-Cd 激光。与 ZnS 粉末(发射峰在 ~ 340 nm)和 CdS 粉末(发射峰在 ~ 515 nm)的 PL 光谱相比，纳米梳在 415 nm (2.99 eV)附近有个稳定的发射峰。对于合金 $Zn_xCd_{1-x}S$ ，禁带宽度 $E_g(x)$ 与组份 $x = Zn/(Zn + Cd)$ 的关系³¹为 $E_g(x) = 2.5 + 0.59x + 0.61x^2$ ，将 $x = 0.54$ 带入上式，得知 $E_g(x) = 2.98$ eV，与实验结果相吻合。

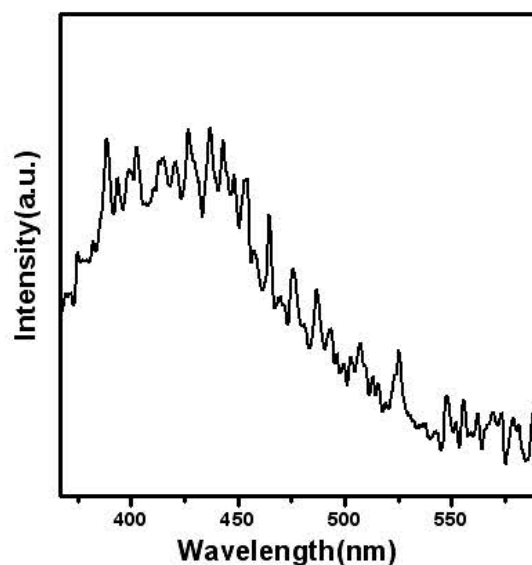


图 3-7 $Zn_xCd_{1-x}S$ 纳米梳的 PL 光谱

3.3.2 $Zn_xCd_{1-x}S$ “之”状纳米线

3.3.2.1 形貌和结构分析

图 3-8a 是产物的 SEM 图像，从图中我们发现合成的纳米线的产量较大，而且纳米线的分布比较均匀，每个纳米线在它的整个长度上，基本上有一致的直径，其典型的直径基本上分布在 200-300 nm，长度可达数十个微米；图 3-8b 为侧面放大的 SEM 图像，我们可以发现纳米线多具有弯曲结构，显示出“之”状的特征。图 3-8c 是纳米线的 EDS 谱图，结果表明纳米线主要由元素 Zn、Cd 和 S 组成，其中 $Zn/(Zn+Cd)$ 的比例接近 0.79， $S/(Zn+Cd)$ 的比例接近 1，即 $x = 0.79$ ，其中 Ag 峰来自于催化剂，O 峰来自于硅片上残余的氧。图 3-8d 是纳米线的 XRD 谱图，从图中我们可以看出产物是典型的六方纤锌矿结构，与上面纳米梳的分析

方法相同, 得出 $x = 0.79$, 与 EDS 的结果一致。为了确定产物的组份和纯度, 我们还用 XPS 来分析产物中锌元素、镉元素和硫元素的化学态以及这三种元素的摩尔比。图 3-9 为产物的 XPS 谱图。从图中我们可以观察到位于 $E_B = 1022.0 \text{ eV}$, $E_B = 404.6 \text{ eV}$ 和 $E_B = 161.01 \text{ eV}$ 的三个 XPS 峰, 分别对应于 $\text{Zn}_{2p_{3/2}}$, $\text{Cd}_{3d_{5/3}}$ 和 $\text{S}_{2p_{3/2}}$, 这些值和文献报道的 Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 S^{2-} 的结果相一致^{32,33}。通过对锌(Zn_{2p}), 镉(Cd_{3d})和硫(S_{2p})的 XPS 峰面积进行积分, 可以计算出产物中($\text{Zn}+\text{Cd}$)和 S 原子的摩尔比接近 1:1, 这与 XRD 和 EDS 的结构相吻合。

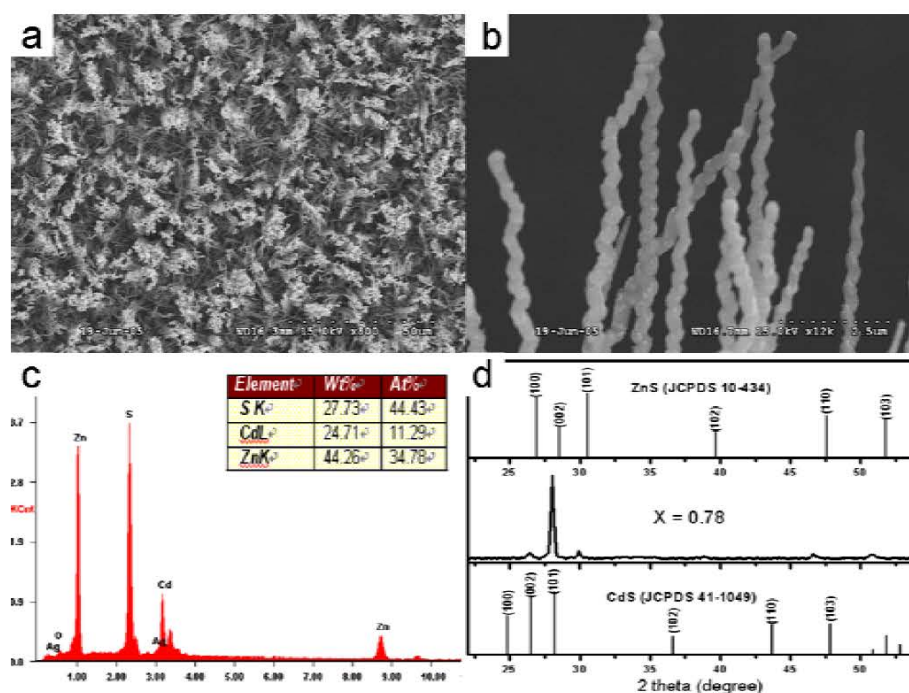


图 3-8 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米线的 (a, b) SEM 图像; (c) EDS 谱图; (d) XRD 谱图。

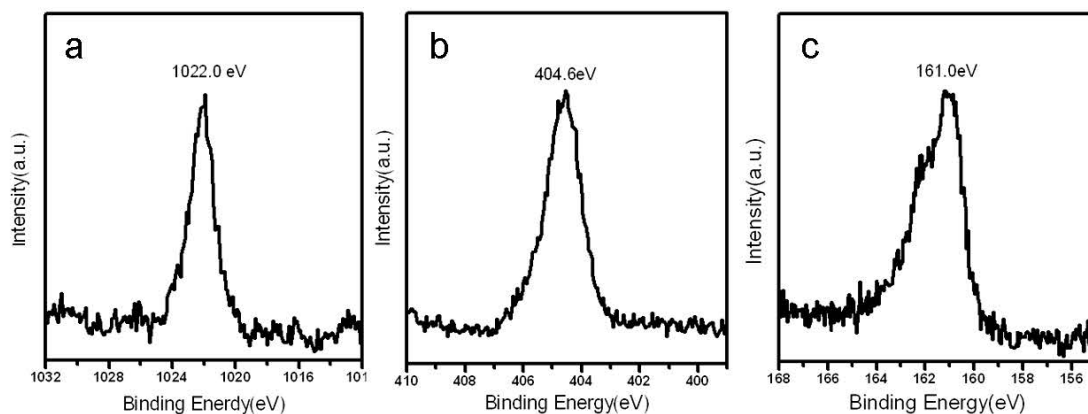


图 3-9 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米线的 XPS 谱图: (a) Zn 2p 能谱; (b) Cd 3d 能谱; (c) S 2p 能谱。

为了清楚地了解纳米线的精细结构,我们对样品进行了 TEM 的表征。图 3-10 显示的是典型的“之”状纳米线的 TEM 图像。我们发现纳米线沿径向周期性地改变其生长方向,每个周期的长度约为 300 nm。纳米线的周期和不同生长方向的夹角基本上保持不变。图 3-10b、c、e 和 f 为图 a 中 b 处、c 处和纳米线拐角处的 HRTEM 图像,图中显示不同区域的晶格条纹很清晰而且完全相同,说明整个纳米线具有均匀的化学组份,图 3-10d 为相应的 SAED 图案,反映出合成的纳米线具有很好的单晶特性,而且显示出了二维的结构,从图中我们发现条纹间距为 0.337 nm 和 0.636 nm,分别对应于六方相 $\text{Zn}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{S}$ 的(1 $\bar{1}$ 0)和(001)面,通过计算标定出纳米线的生长方向为 $[1\bar{1}3a^2/2c^2]$ 和 $[\bar{1}13a^2/2c^2]$ (其中 a 和 c 为六方结构 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 中 a 轴和 c 轴的晶胞参数),夹角约为 123°。

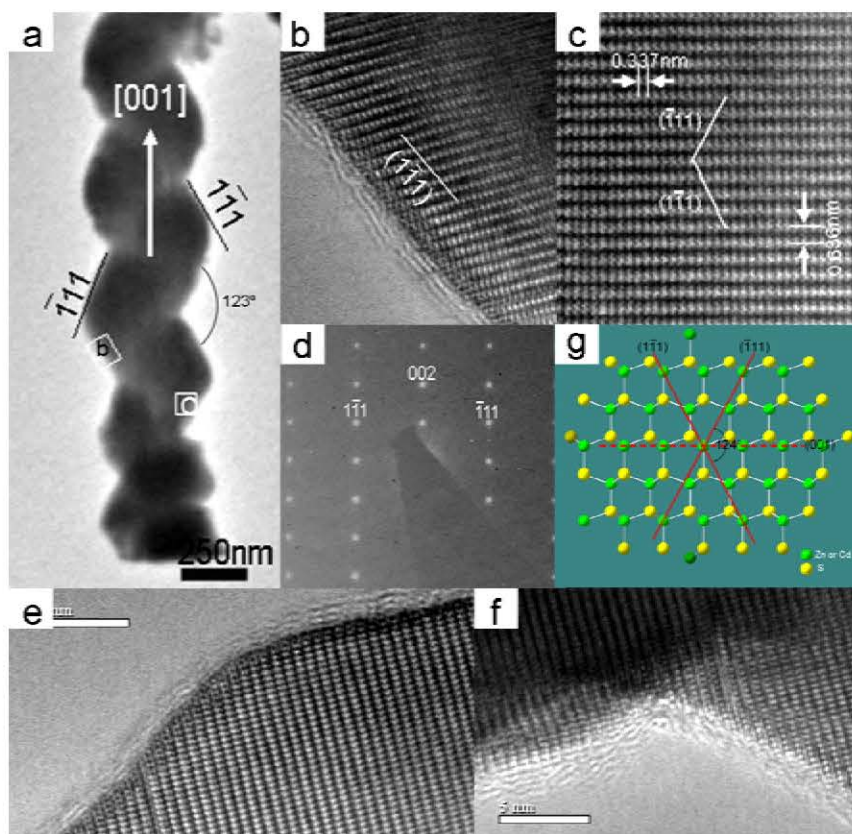
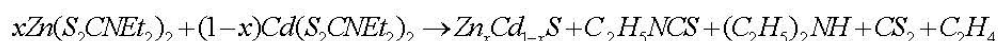


图 3-10 (a) 单根 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ “之”状纳米线的 TEM 图像; (b, c) 图 a 中 b, c 处的 HRTEM 图像; (d) “之”状纳米线的 SAED 图案; (e, f) “之”状纳米线拐角处的 HRTEM 图像; (g) 六方相 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 晶体的原子结构示意图, 显示出(001)、(1 $\bar{1}$ 1)和($\bar{1}$ 11)晶面。

3.3.2.2 生长机理探讨

气—固(VS)³⁴和气—液—固 (VLS)³⁵机制, 已经被广泛地用来解释气相法生

长准一维纳米结构的过程。我们在纳米线的顶端没有观测到任何纳米颗粒的存在，就排除了 VLS 的生长机制。通过对实验条件的摸索和对其形貌的深入了解，我们认为 VS 生长机制在生长过程中起决定作用，“之”状纳米线的生长可能是由生长动力学控制的³⁶。在我们的实验中，混合原料 $Zn(S_2CNET_2)_2$ 和 $Cd(S_2CNET_2)_2$ 蒸发变成蒸汽，被载气输运到高温区衬底的上方，将发生以下的反应：



高温分解的 $Zn_xCd_{1-x}S$ 气体，将在衬底上成核和生长成为 $Zn_xCd_{1-x}S$ 纳米线³⁷。与块体材料相比，纳米材料内部存在较高的内应力³⁸，如薄膜和纳米颗粒等。在分解和合金的过程中，内应力会变得更高，必然会有释放应力的过程出现，这种“之”状结构就是释放应力的一种方式。此外，从晶体结构的角度出发，六方相 $Zn_xCd_{1-x}S$ 晶体中 $\langle 111 \rangle$ 面是等价的， $(1\bar{1}1)$ 和 $(\bar{1}11)$ 晶面的表面能差别较小，反应体系中轻微的扰动（分压和温度等）就有可能导致纳米线从 $[1\bar{1}3a^2/2c^2]$ 的生长方向变为 $[\bar{1}13a^2/2c^2]$ ，反之亦然。综上所述，这里合成的“之”状纳米线可能是由反应波动和远离热力学平衡态的生长所导致的，但其生长机理还需要进一步的实验和验证。不同实验条件对它生长的影响，还需要进一步的研究。

3.3.2.3 发光性能研究

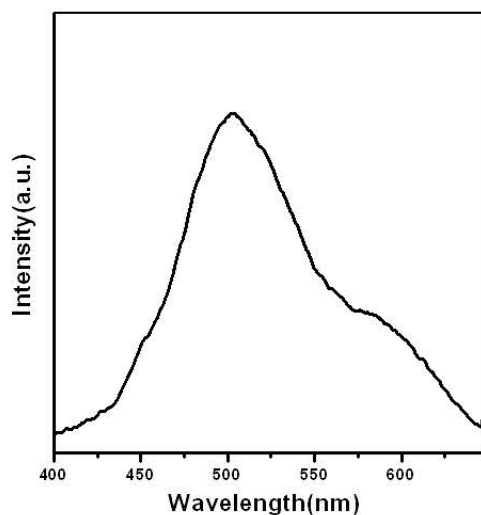


图 3-11 $Zn_xCd_{1-x}S$ “之”状纳米线的 PL 光谱

图 3-11 给出了室温下 $Zn_xCd_{1-x}S$ “之”状纳米线的 PL 光谱，激发光源是 325

nm 的 He-Cd 激光。从图中可以看出, PL 光谱有两个稳定的发光带, 一个峰较强, 一个峰较弱, 发光中心分别位于 504 nm 和 581 nm。对于许多半导体晶体, 我们经常观测到两种发射模式: 激子发射和表面态发射, 其中激子发射的峰比较尖且位于吸收带边附近, 表面态的发光峰相对较宽且位于长波段³⁹。EI-shall 等⁴⁰ 在采用化学还原法合成的 $\text{Zn}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{S}$ 纳晶中也发现了 505 nm 左右的发光峰。因此, 我们认为 504 nm 附近的发光峰来自于 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 合金的激子发射, 581 nm 附近的发光峰来自于表面态的发射。

3.3.3 ZnS 纳米管

3.3.3.1 形貌和结构分析

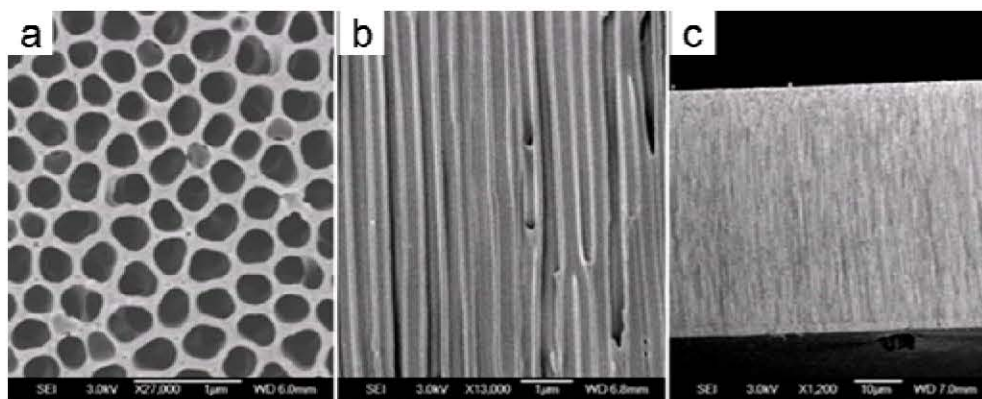


图 3-12 多孔氧化铝模板的 SEM 图像; (a) 表面俯视图; (b, c) 截面图。

首先我们对所选用的多孔氧化铝模板的形貌进行了表征 (图 3-12)。从模板的表面图中可以清晰地看出, 所用模板孔径大小均匀, 且排布整齐。而对模板截面的观察结果表明, 模板孔洞畅通, 并且孔洞垂直于模板表面平行排列, 从低放大倍数图中可以看出模板厚度可达 $50\ \mu\text{m}$, 其长径比大于 250。

以此氧化铝膜为模板, 直接将此模板置于气相体系中, 我们成功地制备了 ZnS 的纳米管。图 3-13 显示的是所得纳米管的 SEM 图像。可以看到, 硫化锌纳米管以相互平行的方式均匀、整齐地排列。纳米管的管径约为 200 nm, 管壁厚度约 30 nm, 管密度高达 $8.1 \times 10^8\ \text{cm}^{-2}$, 与空白模板对比可以看出纳米管的外径与所用多孔氧化铝模板的孔径一致。从 ZnS 纳米管的 FESEM 俯视图可以清晰地观察到纳米管的中空结构, 发现纳米管从上到下都为中空结构, 且管径和管壁厚度均匀一致。由此可以看出这种基于多孔模板的气相沉积技术可以制备出单分散

性好且呈阵列排列的无机半导体纳米管。

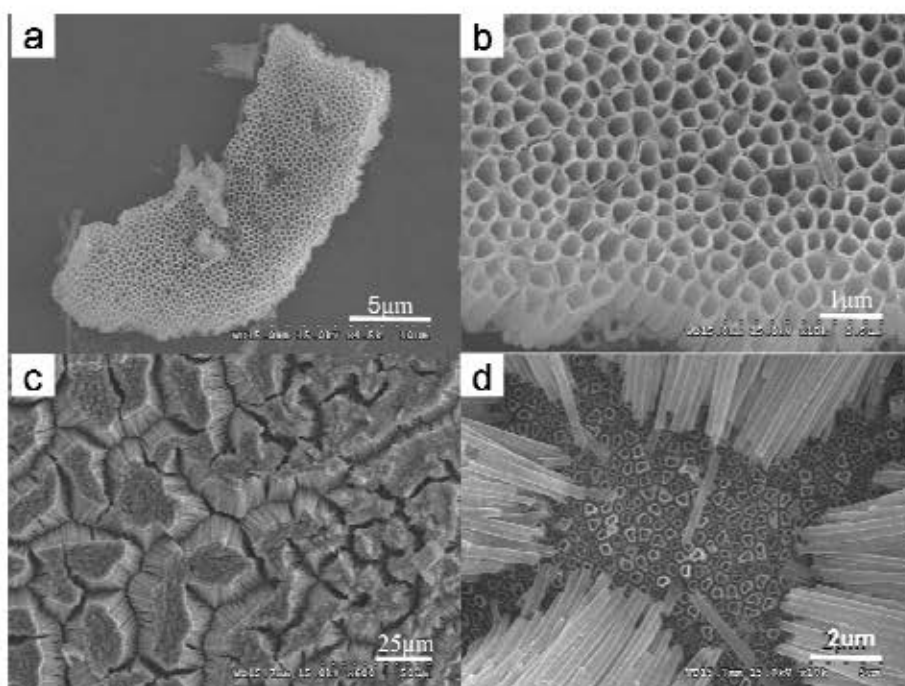


图 3-13 ZnS 纳米管的 SEM 图像：(a, c) 部分和全部去除模板的低倍 SEM 图像；(b, d) 部分和全部去除模板的高倍 SEM 图像。

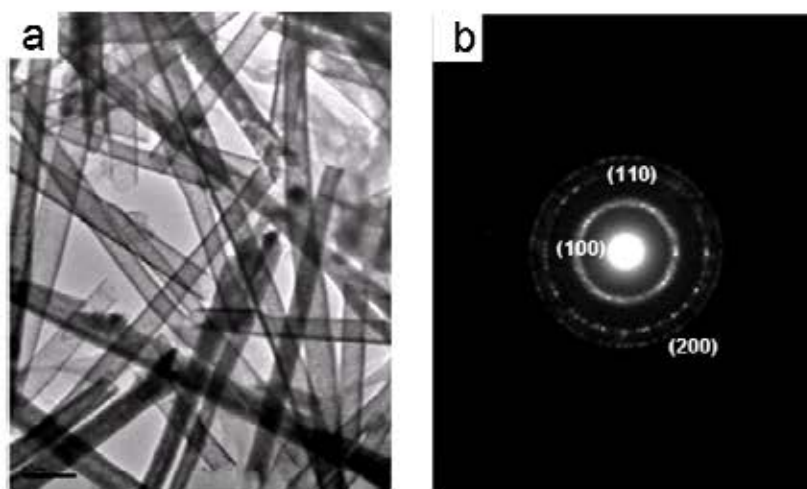


图 3-14 ZnS 纳米管的 (a) TEM 图像和 (b) SAED 图像。

为了清楚地了解纳米管的内部精细结构，我们对样品进行了 TEM 表征。图 3-14a 显示的是典型的去除模板后的 ZnS 纳米管的 TEM 图像。从图中我们可以看到，纳米管笔直而且管径和管壁厚度均匀一致。TEM 测试过程中对单根纳米管做的电子衍射图像（图 3-14b）显示纳米管为多晶结构，并且结果可以很好地指标化为六方晶系硫化锌的(100)、(110)及(200)面。

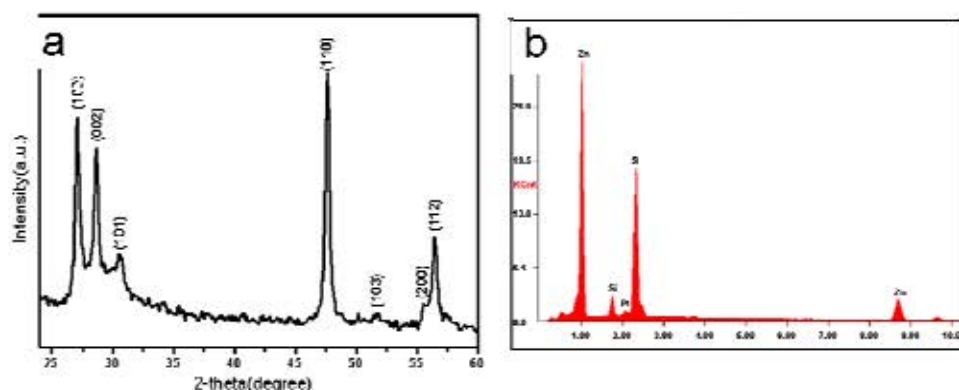


图 3-15 ZnS 纳米管的 (a) XRD 谱图和 (b) EDS 谱图

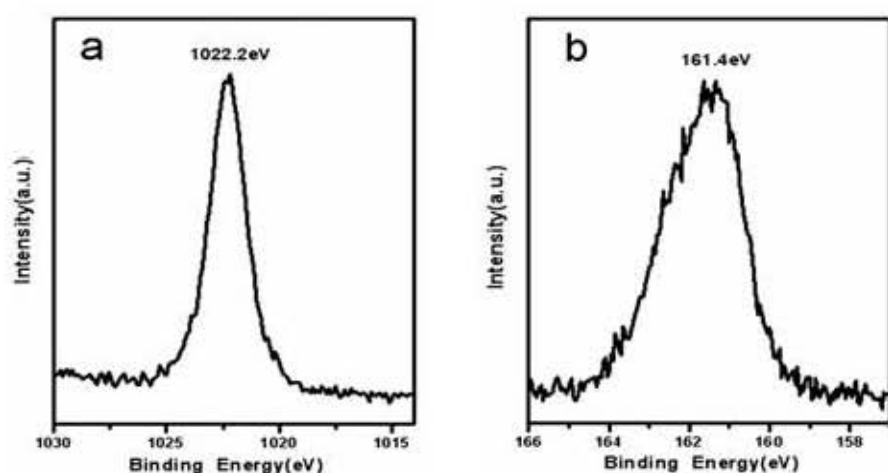


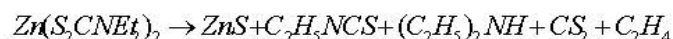
图 3-16 ZnS 纳米管的 XPS 谱图: (a) Zn 2p; (b) S 2s.

图 3-15a 是所制备的 ZnS 纳米管的 XRD 谱图, 所有的衍射峰都可以很好地归属为六方纤锌矿的硫化锌, 经计算, 其晶胞参数为 $a = 3.820 \text{ \AA}$, $c = 6.260 \text{ \AA}$, 与文献报道(JSPDS No.36-1450)的值相吻合。此外, 图中没有出现任何杂质峰, 表明产物具有很高的纯度。为了确定产物的组份和纯度, 我们用 EDS 和 XPS 对样品进行了分析。图 3-15b 为 ZnS 纳米管的 EDS 谱图, 结果表明样品中只含有 Zn 和 S, 且 Zn 和 S 的摩尔比接近 1:1(46.37:45.39)。图 3-16a 和 3-16b 为产物 Zn_{2p} 和 S_{2s} 的 XPS 谱图。从图中我们可以观察到位于 $E_B = 1022.20 \text{ eV}$ 和 $E_B = 161.35 \text{ eV}$ 的两个 XPS 峰, 分别对应与 Zn^{2+} 和 S^{2-} , 这些值和文献报道硫化锌的 XPS 结果相一致。通过对硫 (Zn_{2p}) 和锌 (S_{2s}) 的 XPS 峰面积进行积分, 我们可以计算出产物中 Zn 和 S 原子的摩尔比为 1:1, 这与 XRD 和 EDS 的结果相符。需要指出的是, 通过 XPS 的全谱分析我们没有观测到杂质峰。这些结果都证明了在

本实验条件下可以得到高纯度的 ZnS 纳米管。

3.3.3.2 生长机理探讨

基于多孔模板制备纳米管的形成机理研究得比较多,在此不做详细说明。简述如下:原料 $\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ 蒸发变成蒸汽,被载气输运到高温区的多孔模板附近,将发生以下的反应:



高温分解得到的 ZnS 气源,沿着模板的内壁层层沉积形成管状结构。

3.3.3.3 发光性能研究

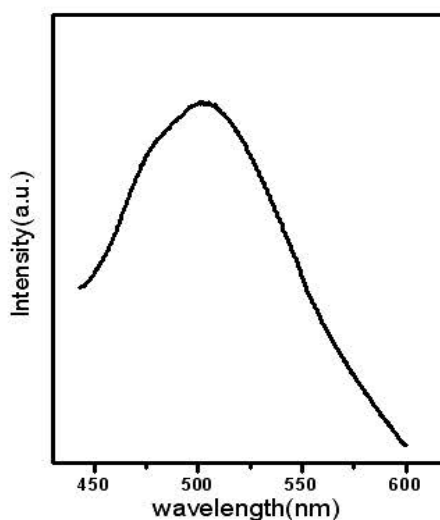


图 3-17 ZnS 纳米管的发射光谱图 (Ex = 375 nm)

我们在室温对样品的发光性能进行了测试,激发波长 375 nm。ZnS 纳米管在 510 nm 附近有很强的发光。Zhang 等人曾经报道,ZnS 纳米线在 520 nm 处的绿色发光峰源自于 Au 的掺杂,而在我们的实验中并没有使用 Au 做催化剂,就排除了这种可能性。因此我们推测蓝绿的发射可能来自于空穴态,或者是自催化中心的发光^{41,42,43}。

3.3.4 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 纳米管

通过选择合适的金属有机前驱体 ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4\text{Cd}$) 及其前驱体的混合物

($C_{10}H_{20}N_2S_4Cd$ 和 $C_{10}H_{20}N_2S_4Zn$)，其他条件不变，我们还得到了 CdS 、 $Zn_{0.8}Cd_{0.2}S$ 、 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ 和 $Zn_{0.2}Cd_{0.8}S$ 的纳米管，如图 3-18 所示。

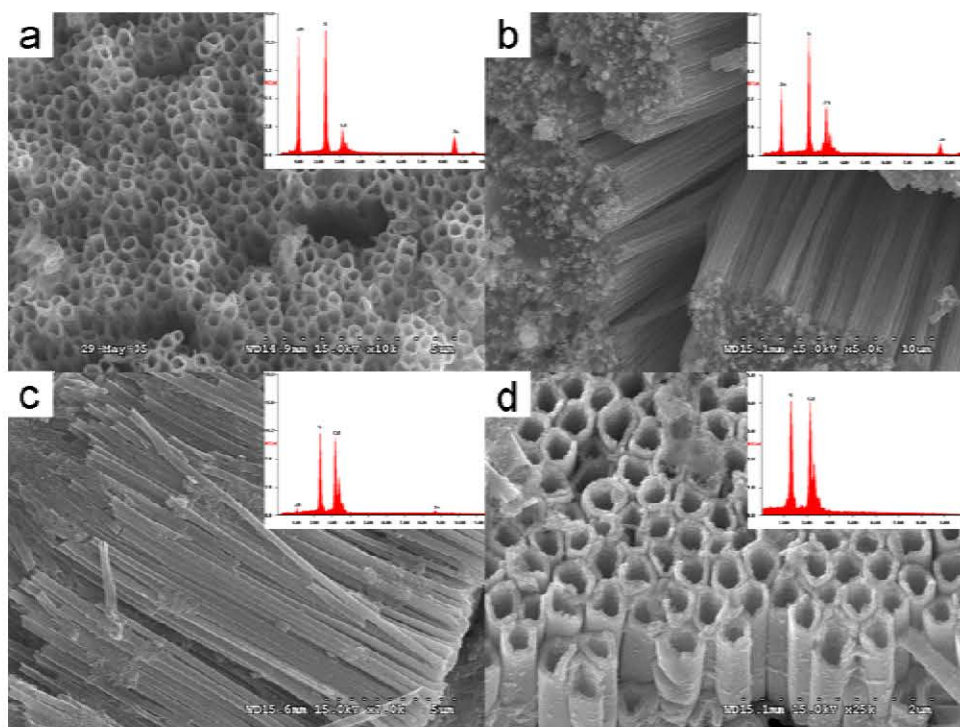


图 3-18 产物典型的 SEM 图像以及相应的 EDS 图谱: (a) $Zn_{0.8}Cd_{0.2}S$ 纳米管; (b) $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ 纳米管; (c) $Zn_{0.2}Cd_{0.8}S$ 纳米管; (d) CdS 纳米管。

3.3.5 CdS 纳米棒准阵列结构

半导体硫化镉(CdS)是重要的 II-VI 族半导体材料，其带隙宽度为 2.5 eV，具有独特的光电化学性能，在光化学电池、储能器件、非线性光学、传感器、光催化等方面有着广泛的应用⁴⁴。在基于纳米结构的新型激光介质与器件研究中，Yang 等首先利用气-液-固外延生长制备的 ZnO 阵列，观测到其紫光受激发射现象⁴⁵。目前，由纳米结构产生的激光主要被分为两类：无序和有序纳米结构产生的激光。前者是指受激发射形成于随机分布的纳米增益介质中，激光在纳米结构的间隙形成，因而在各个方向上都能够被观测到⁴⁶；后者是指由纳米结构的断面作为谐振腔提供光学反馈、激光在材料内部形成振荡，因而受激发射呈现良好的方向性⁴⁷。

许多研究组在改善和研究 CdS 纳米材料的受激发射性能、降低受激发射的激发阈值方面展开了许多有趣的工作，也取得了很大的突破，然而，多数的研究

都只局限在单一形貌的纳米结构的受激发射研究上,对纳米材料形貌与受激发射性能之间的相互关系的研究还很少。本节采用两步的金属有机化学气相沉积技术,通过调节衬底与原料的距离,可控制制备了一系列渐变的 CdS 纳米棒阵列结构,对其不同纳米结构表面的浸润性进行了研究,并重点研究了其受激发射、激发阈值等特性,探讨了 CdS 形貌对受激发射特性的影响。

3.3.5.1 形貌和结构分析

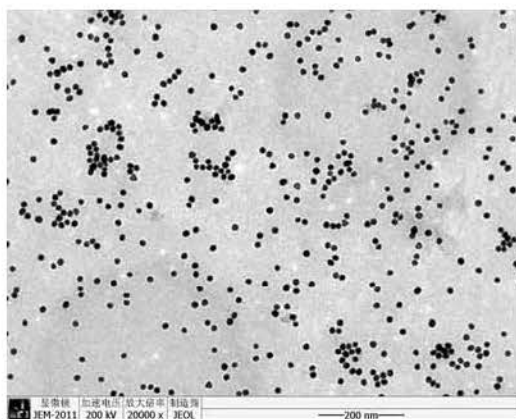


图 3-19 金溶胶的 TEM 图像

图 3-19 为金溶胶的 TEM 图像,我们可以看出金纳米粒子的尺寸大约为 18 nm,单分散性很好。将 20 μl 的金溶胶滴在干净的硅片上,自然晾干后,作为生长 CdS 纳米材料的衬底。

当反应结束时,根据沉积在不同位置硅片上 CdS 纳米结构的不同,我们大致能够发现六个不同的区域:区域 A(硅片与炉膛左端的距离 ~ 16 cm)、B(~ 18 cm)、C(~ 23 cm)、D(~ 25 cm)、E(~ 27 cm)、和 F(~ 30 cm)。通过 SEM 表征,我们发现随着硅片与原料距离的增大,纳米材料的形貌有较大的变化。

图 3-20 展示了距离炉膛左端不同距离的衬底上生长的 CdS 纳米材料的 SEM 图像,从图中可以看出,所制得的纳米结构具有很好的尺寸均匀性和重复性。当衬底距离炉膛左端的距离较小时,所得的纳米材料是规则的纳米棒,直径大约在 200 nm 左右,其基本上垂直于衬底,截面是圆形或类正六边形(图 3-20a);当距离加大,纳米棒的整体尺寸没有发生变化,但其顶端开始分叉,出现许多小的分支,分支的直径大约为 20 nm 左右(图 3-20b);随着距离的进一步加大,分支的程度越来越严重(图 3-20c),且纳米棒也不再垂直于基底(图 3-20d, e);最后,纳

米棒的结构消失，成为无规的纳米枝状颗粒。此外，我们还研究了其表面的浸润性，从样品 a 到样品 e，其疏水的程度增加，最终达到超疏水(154°)。

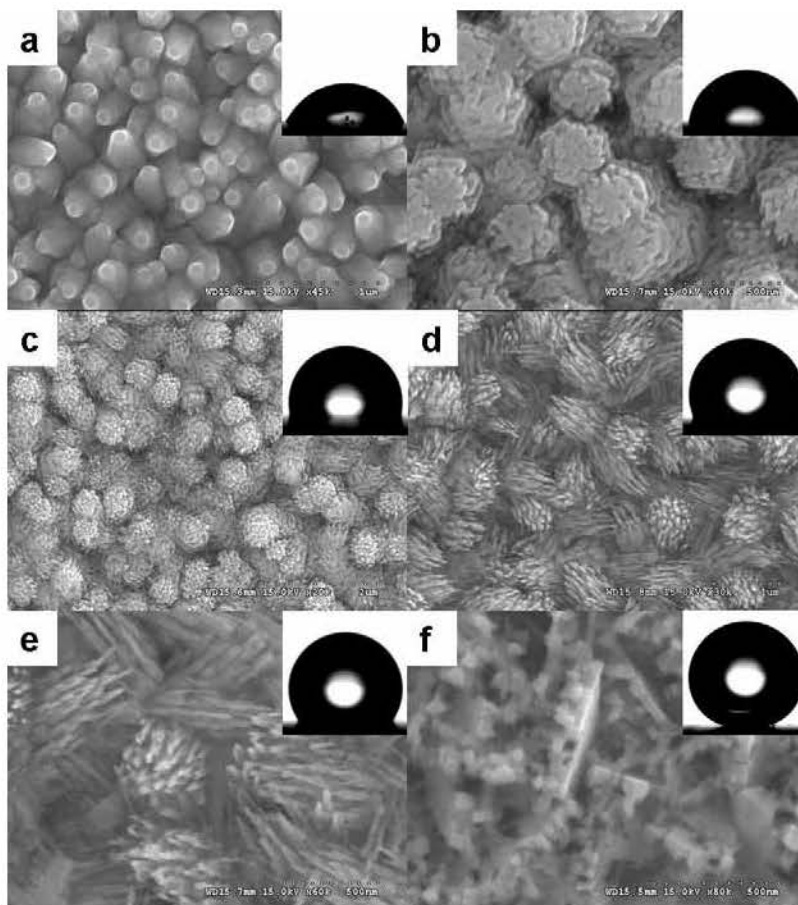


图 3-20 不同区域 CdS 纳米结构的 SEM 图像：(a) 区域 a；(b) 区域 b；(c) 区域 c；(d) 区域 d；(e) 区域 e；(f) 区域 f；插图为其相应表面上水滴的照片，接触角分别为 67° 、 85° 、 104° 、 115° 、 124° 和 154° 。

为了清楚地了解 CdS 纳米棒的精细结构，我们对样品进行了 TEM 的表征。图 3-21a 是样品 a 的 TEM 图像，结果显示其为锥状纳米棒，顶端比底端稍细，与 SEM 的观测结构一致，此外，还发现两个纳米棒连接在一起。图 3-21c 为样品 c 的 TEM 照片，发现纳米棒顶端开始分叉，分叉的直径约 20 nm，插图为其相应的 EDS 谱图，结果表明样品中只含有 Cd 和 S，且 Cd 和 S 的摩尔比接近 1:1，说明其产物为 CdS。图 3-21d 为样品 a 的 HRTEM 图像，HRTEM 图像非常清晰地显示了其晶格条纹结构，证明 CdS 纳米棒具有较好的单晶结构，通过测量和计算，标定出其生长方向为[001]，与 SAED 图案的结果一致(3-21e)。样品 b 和样品 c 的 HRTEM 和 SAED 实验结果与样品 a 类似，即纳米棒及其分叉的纳米棒

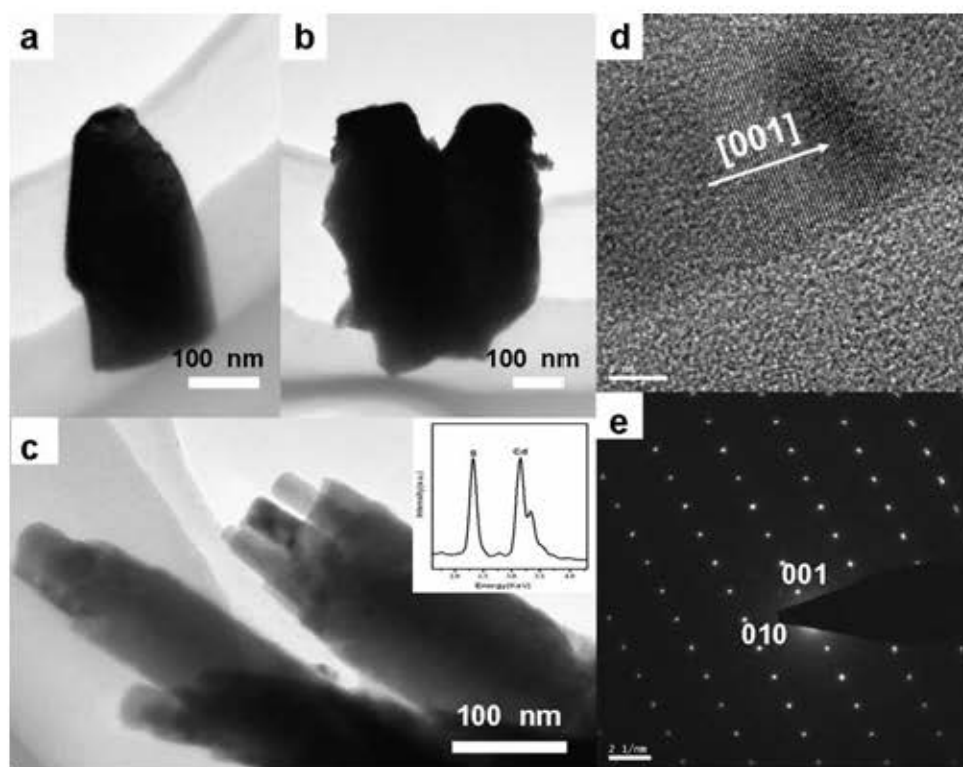


图 3-21 (a, b) 样品 a 的 TEM 图像; (c) 样品 c 的 TEM 图像, 插图为相应的 EDS 谱图; (d) 样品 a 的 HRTEM 图像, 可以得知纳米棒的生长方向为[001]; (e) 样品 a 的 SAED 图案。

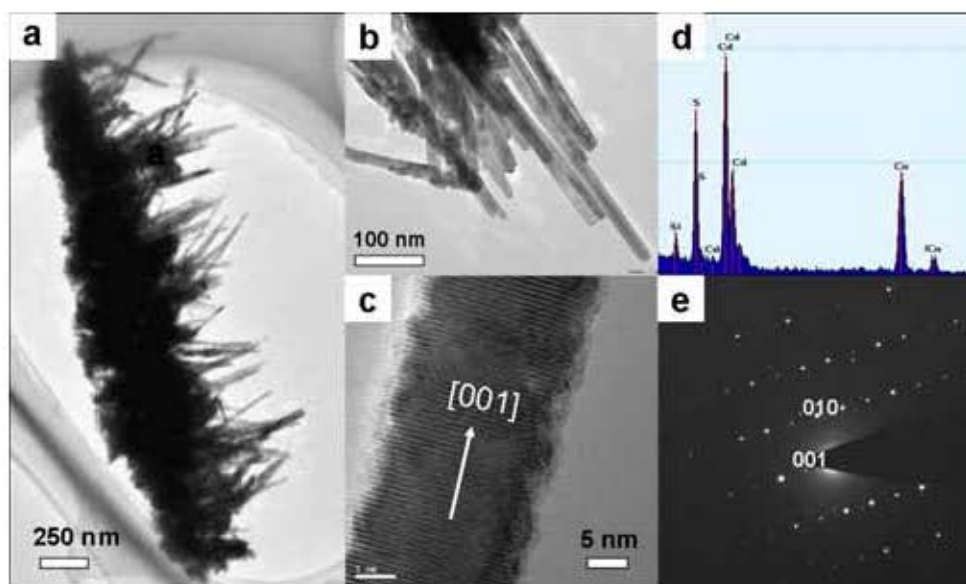


图 3-22 (a, b) 样品 e 的 TEM 图像; (c) 样品 e 的 HRTEM 图像, 可得知其生长方向为[001], 与样品 a 的生长方向相同; (d) 样品 e 的 EDS 图案; (e) 样品 e 的 SAED 图案。

都是单晶且生长方向均为[001]。图 3-22a 为样品 e 的 TEM 图像, 可以发现其主体的纳米棒的结构已经看不到了, 全部为分叉的结构, 图 3-22b 为其放大的 TEM

图像,纳米分支的直径很均匀,直径大约 20 nm 左右。图 3-22c 为样品 e 的 HRTEM 图像,HRTEM 图像非常清晰地显示了其二维的晶格条纹结构,证明 CdS 纳米棒具有较好的单晶结构,通过测量和计算,标定出其生长方向为[001],与样品 a 的生长方向相同。SAED 图案(图 3-22e)的标定验证了 HRTEM 的结构。图 3-22d 为样品 e 的 EDS 谱图,结果表明纳米棒主要由元素 Cd 和 S 组成,且 Cd 和 S 的摩尔比接近 1:1。根据以上的分析,我们可以得出如下结论:从样品 a 到样品 e,虽然其形貌发生了较大的变化,但其晶体结构没有变化,其均为单晶结构,且生长方向均为[001]。

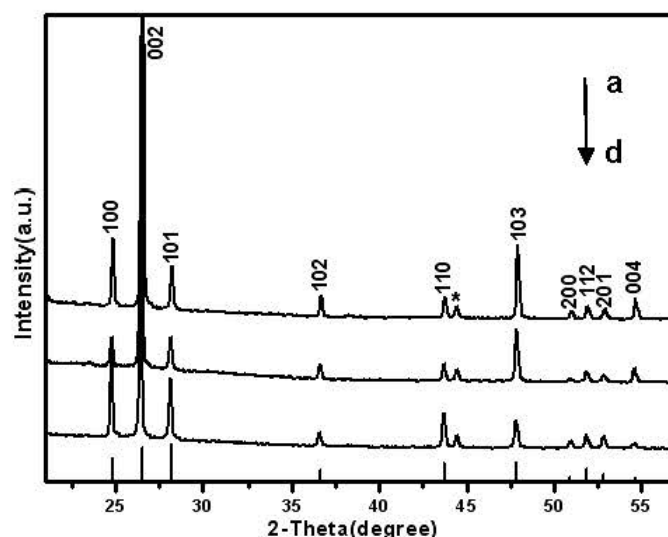


图 3-23 不同区域 CdS 纳米结构的 XRD 谱图: (a) 区域 a; (b) 区域 c; (c) 区域 g; (d) 六方纤锌矿 CdS 的标准谱 (JCPDS, No. 41-1049)。

图 3-23 为 CdS 纳米结构的 XRD 谱图,所有的衍射峰都可以很好地归属为六方纤锌矿的硫化镉,经计算,其晶胞参数为 $a = 4.140 \text{ \AA}$, $c = 6.719 \text{ \AA}$,与文献报道的结果(JCPDS, No.41-1049)相吻合。样品的衍射峰比较尖锐,这说明所制备的纳米结构的结晶性很好。样品衍射峰的相对强度有所不同,这与样品的生长取向和分布有关。纳米材料(001)晶面的相对衍射强度得到了明显的加强,这说明晶体可能沿 c 轴方向优势取向,这与 HRTEM 观测的结果是一致的。图 3-24 为样品的 Raman 光谱, 510 cm^{-1} 附近的峰来自于衬底的硅片, 300 cm^{-1} , 600 cm^{-1} , 900 cm^{-1} 的峰可以归属为 CdS 的一阶、二阶和三阶纵光学声子(LO)模式的 Raman 峰。图 3-25a 为区域 D 形成的 CdS 纳米结构的 XPS 谱图。通过 XPS 的全谱分析

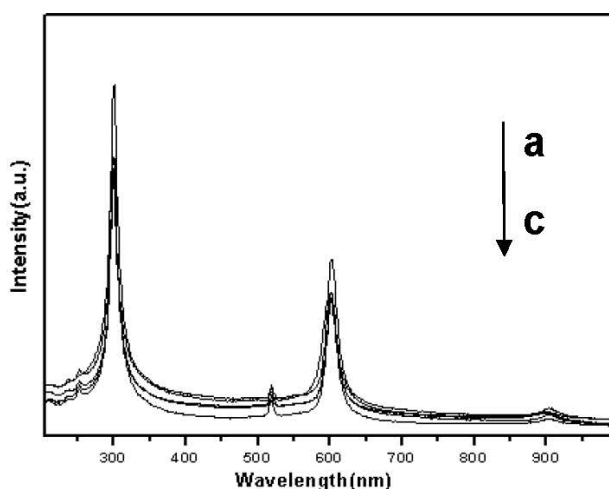


图 3-24 不同区域 CdS 纳米结构的微区 Raman 谱图：(a) 区域 a；(b) 区域 c；(c) 区域 f。

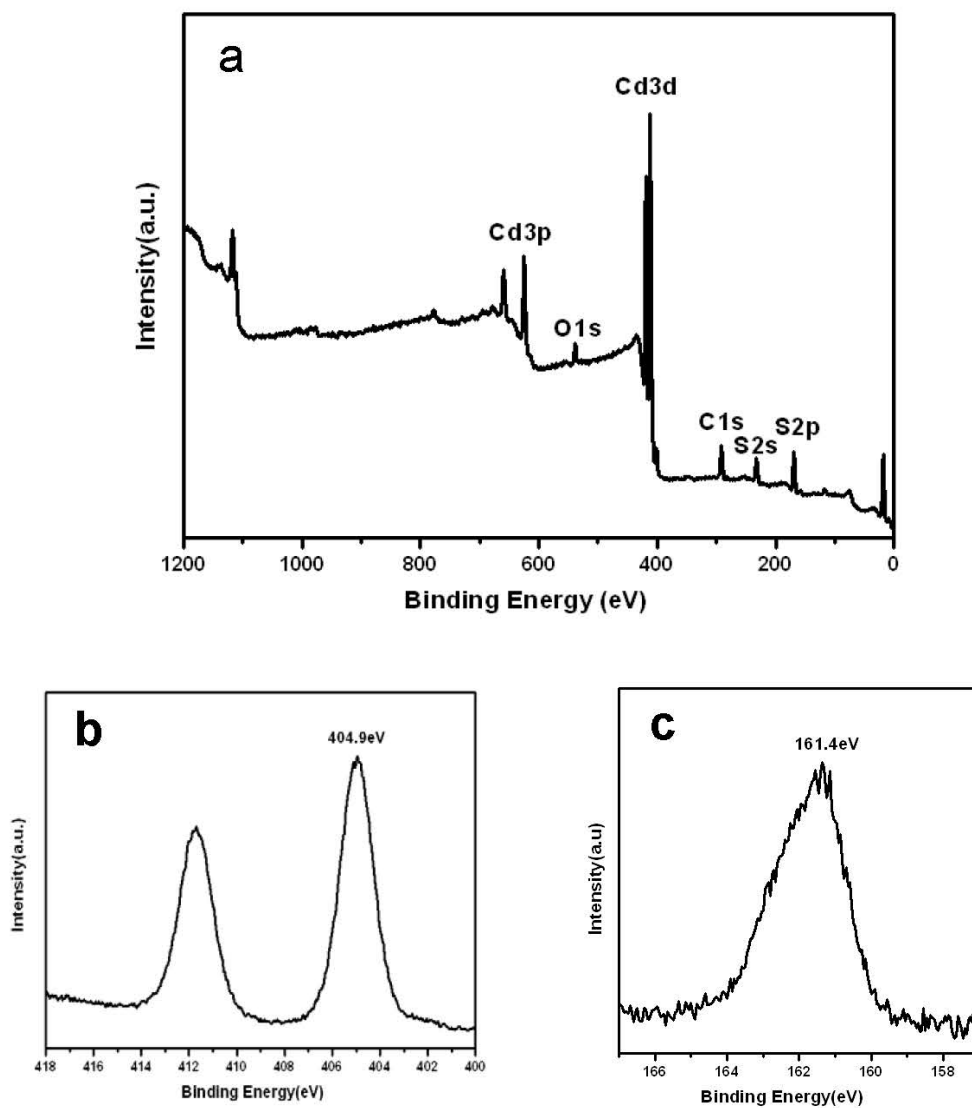


图 3-25 区域 D 形成的 CdS 纳米结构的 XPS 谱图：(a) 全谱；(b) Cd 3d 能谱；(c) S 2p 能谱。

我们没有发现杂峰的出现。图 3-25b 和 3-25c 为 Cd_{3d} 和 S_{2p} 的 XPS 谱图。从图中我们可以观察到位于 $E_B = 404.9 \text{ eV}$ 和 $E_B = 161.4 \text{ eV}$ 的两个 XPS 峰，分别对应与 Cd^{2+} 和 S^{2-} ，这些值和文献报道硫化镉的 XPS 结果相一致³³。通过对镉(Cd_{3d}) 和硫(S_{2p})的 XPS 峰面积进行积分，可以计算出产物中 Cd 和 S 原子的摩尔比为 1:1。其它区域形成的纳米结构的 XPS 结果与此相同。

3.3.5.2 发光性能研究

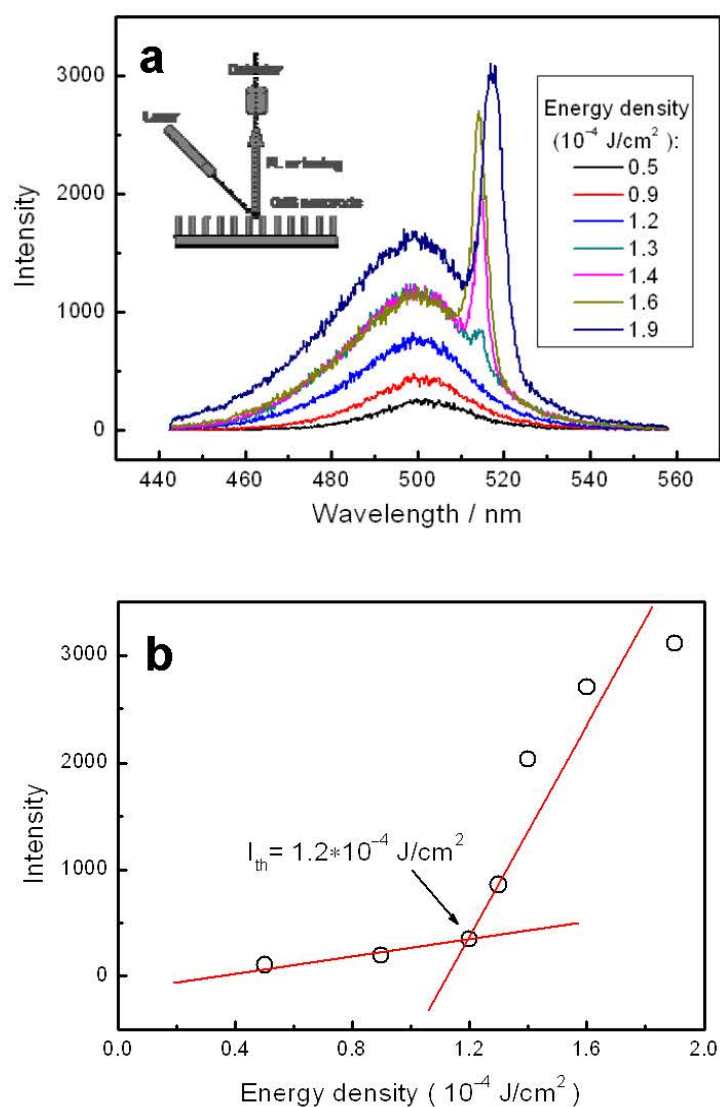


图 3-26 (a) 不同激光能量下样品 a 的发光光谱，按激发能量的增加，曲线依次命名为曲线 a, b, c, d, e, f, g，插图为实验采用的光路配置(入射光与样品法线方向成 45 度夹角，发光强度和光谱检测是在其法线方向)；(b) 发光强度和激发光能量的关系曲线。

图 3-26a 为样品 a 在不同激光能量下的发光光谱, 在泵浦能量较低的时候, 样品呈现出一个很宽的发光峰, 峰值在 501.7 nm (曲线 a), 这是 CdS 样品的自由激子发射峰。随着激光能量密度的增加, 在自由激子峰的低能端, 出现了一个窄的发射峰(曲线 d), 中心波长大约在 514.5 nm 处。这个窄的特征峰在泵浦能量密度超过 $1.2 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$ 以后逐渐成为光谱的主要成份, 且随着激光能量的增大而增强(曲线 d 到曲线 f)。当曲线 g 在 517.5 nm 附近出现了一个窄峰, 其发光强度比宽的发光峰(曲线 a)强度增大了 15 倍。在图 3-26b 中, 随着泵浦能量密度的增加, 当低于受激发射的激发阈值($1.2 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$)的时候, 荧光发射强度表现为线性增加, 当高于激发阈值时, 成非线性增加, 这是典型的受激发射的特征, 受激发射主要产生于随机分布的纳米增益介质的放大效应^{48,49}, 涉及的过程可能是激子-激子散射^{50,51}。

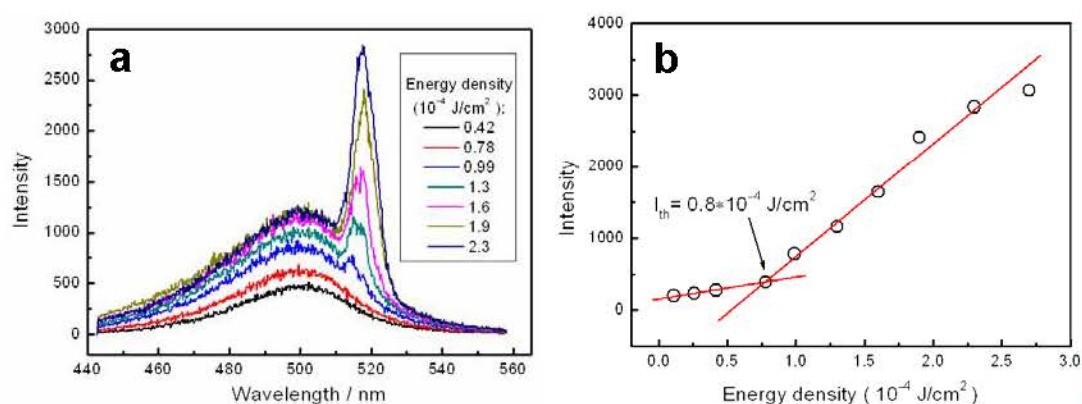


图 3-27 (a) 不同激光能量下样品 b 的发光光谱; (b) 发光强度和激发光能量的关系曲线。

图 3-27a 为样品 b 在不同激光能量下的发光光谱, 在泵浦能量较低的时候, 样品呈现出一个很宽的发光峰, 峰值在 501.0 nm (曲线 a), 与样品 a 很接近。随着激光能量密度的增加, 在 514.5 nm 处出现了一个窄的发射峰(曲线 c), 这个窄的特征峰在泵浦能量密度超过 $0.8 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$ 以后成为光谱的主要成份, 且随着激光能量的增大而增强(曲线 d 到曲线 g)。在图 3-28b 中, 随着泵浦能量密度的增加, 当低于受激发射的激发阈值($0.8 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$)的时候, 荧光发射强度表现为线性增加, 当高于激发阈值时, 成非线性增加, 基本现象与样品 a 类似。

图 3-28a 为样品 c 在不同激光能量下的发光光谱, 在泵浦能量较低的时候, 样品呈现出一个很宽的发光峰, 峰值在 500.6 nm (曲线 a), 与样品 a 很接近。随

随着激光能量密度的增加，在 515.2 nm 处出现了一个窄的发射峰(曲线 e)，这个窄的特征峰在泵浦能量密度超过 $1.0 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$ 以后成为光谱的主要成份，且随着激光能量的增大而增强(曲线 e 到曲线 g)。在图 5-12b 中，随着泵浦能量密度的增加，当低于受激发射的激发阈值($1.0 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$)的时候，荧光发射强度表现为线性增加，当高于激发阈值时，成非线性增加，基本现象与样品 a 类似。

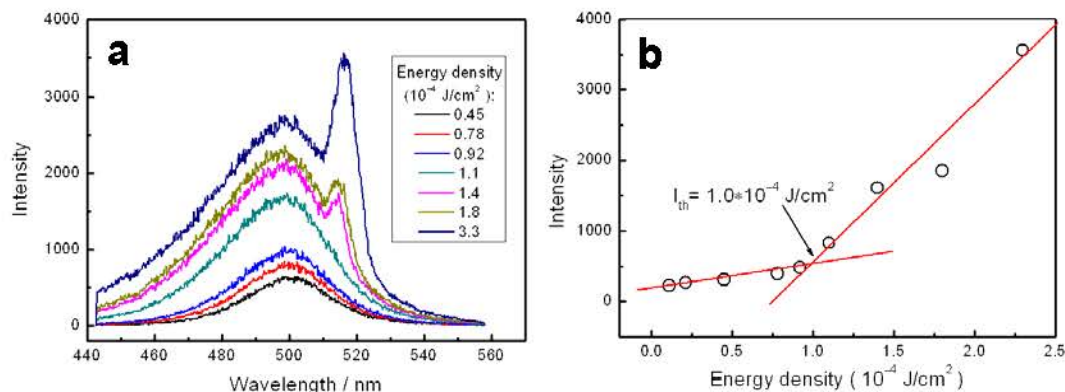


图 3-28 (a) 不同激光能量下样品 c 的发光光谱; (b) 发光强度和激发光能量的关系曲线。

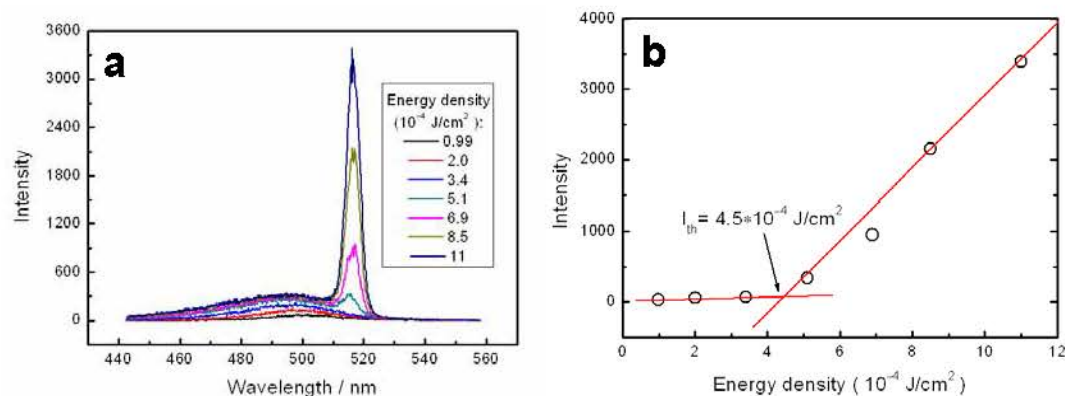


图 3-29 (a) 不同激光能量下样品 d 的发光光谱; (b) 发光强度和激发光能量的关系曲线。

图 3-29a 为样品 d 在不同激光能量下的发光光谱，在泵浦能量较低的时候，样品呈现出一个很宽的发光峰，峰值在 500.1 nm (曲线 a)，与样品 a 很接近。随着激光能量密度的增加，在 515.6 nm 处出现了一个窄的发射峰(曲线 d)，这个窄的特征峰在泵浦能量密度超过 $4.5 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$ 以后成为光谱的主要成份，且随着激光能量的增大而增强(曲线 d 到曲线 g)。在图 3-29b 中，随着泵浦能量密度的增加，当低于受激发射的激发阈值 $4.5 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$ 的时候，荧光发射强度表现为线性增加，当高于激发阈值时，成非线性增加，基本现象与样品 a 类似。

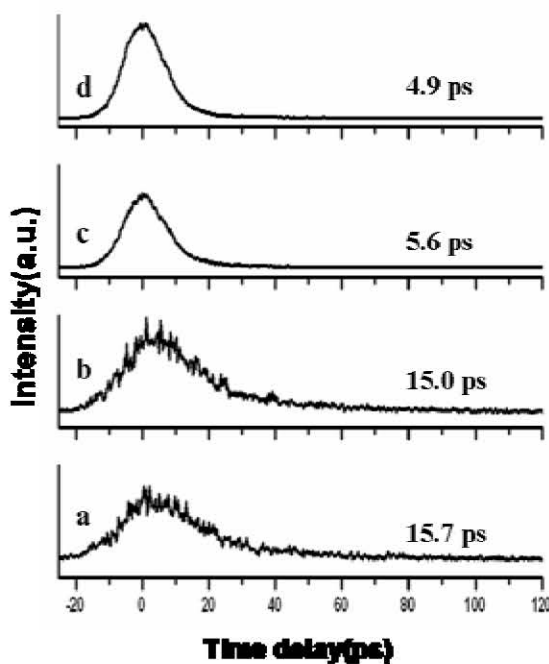


图 3-30 样品 d 荧光发射的时间演化曲线，曲线 a 到 d 分别对应着图 3-29 中激发能量密度分为 11、5.1、3.4、0.99 J/cm² 时的曲线，图中标注的时间常数是用单指数拟合得到的。

样品 d 自发辐射和受激发射的荧光寿命显示在图 3-30 中。在低的激发能量密度下(曲线 a)衰减曲线用单指数能够很好地拟合，时间常数为~15.7 ps，随着激发能量的增加，寿命的数值有所下降。当激发能量密度高于激发阈值时，寿命的数值迅速下降到 5.6 ps，之后再增加激发能量密度，对寿命的影响不大。实验结果表明受激发射的寿命要比自发辐射的寿命小的多，这可能与其不同的发射模式有关，具体的原因还不清楚。

我们也对样品 e 和样品 f 进行了相似的实验，样品在 500 nm 附近有一个很宽的发射峰，随着激光能量的增加，只是峰的强度有所增加，没有观测到受激发射现象。实验结果总结如下：样品 a，纳米棒垂直于衬底，激发阈值为 1.2×10^{-4} J/cm²；样品 b，纳米棒垂直于衬底，纳米棒开始分叉，激发阈值为 0.8×10^{-4} J/cm²，激发阈值最低；样品 c，纳米棒分叉趋势加大，垂直衬底的程度也较差，激发阈值为 1.0×10^{-4} J/cm²；样品 d，纳米棒的分叉趋势继续增大，纳米团簇偏离垂直方向加大，激发阈值为 4.5×10^{-4} J/cm²；样品 e，分叉趋势再次加大，纳米团簇偏离垂直方向继续加大，没有观测到受激发射现象；样品 f，纳米棒变为纳米颗粒，也没有观测到受激发射现象。众所周知，纳米棒的直径越小，垂直于衬底的程度

越大,受激发射的现象越明显,激发阈值越小。这很好地解释了受激发射随样品 A 到样品 F 的变化,从样品 a 到样品 f,纳米棒的分叉增加,即纳米棒的尺寸渐小,有利于受激发射,但是其垂直与衬底的沉积也逐步降低,又阻碍了受激发射的产生,正是这两个相反因素的影响,才使激发阈值的数值先减小再增加。

§ 3.4 本章小结

在本章中,我们通过采用了一种简便的、合成温度低的金属有机气相沉积技术成功地构筑了一系列硫属化合物二元/三元体系的准一维纳米材料,研究结果与结论如下:

1. 采用在气相沉积过程中混合单元前驱体的路线,实现了对三元体系纳米材料组份和形貌的调控,成功地制备了单晶的“之”状和梳状的 $Zn_xCd_{1-x}S$ 的纳米结构,并对其形成机理进行了系统的研究。纳米梳的生长是由其表面极化效应导致的;“之”状的纳米结构的生成是为了缓解晶体生长过程中的剪切压,该研究成果为三元乃至多元体系纳米结构的设计和制备提供了新的途径。

2. 以无机多孔氧化铝膜为模板,通过模板法与金属有机气相沉积法相结合的技术,我们成功地制备了 ZnS 的纳米管状结构。该方法可通过改变模板的孔径、尺寸及厚度,对所制备的无机纳米管材料的管径及管长进行有效调控;且可通过调节原料的用量和模板在气相沉积系统的反应时间而对所制备的无机纳米管的管壁厚度进行有效调控。此外,还通过简单控制原料中不同组份的相对含量,得到了具有不同掺杂比例的 $Zn_xCd_{1-x}S$ 的无机纳米管。该法操作简单,适用范围广,并且得到的纳米管具有均匀的孔径及长度,进而可能在电子学、光电器件、催化剂、分离等领域得到广泛的应用。

3. 通过两步的金属有机化学气相沉积技术,成功地构筑了一系列渐变的 CdS 纳米棒阵列结构,研究表明,随着衬底与原料距离的逐渐增加, CdS 纳米材料的形貌发生了有趣的变化。距离较近时,纳米材料的形貌为垂直于衬底的 CdS 纳米棒,随着距离的增加,纳米棒顶端开始分叉,成为 20 nm 左右的纳米团簇,与衬底的垂直程度也逐步减小,最后变为无规的纳米枝状结构。表面浸润性的研究表明,距离增加,其疏水的程度增加,最终达到超疏水(154°)。此外,我

们还系统研究了其受激发射行为, 样品表现出典型的受激发射现象, 且激发阈值随着形貌的变化, 呈现先减小后增加的趋势。我们认为纳米棒的分支和与衬底的角度变化可能是引起阈值变化的主要原因。

§ 3.5 参 考 文 献

- 1 E. Schlam, *Proc. IEEE* **1973**, *61*, 894.
- 2 L. Sun, C. Liu, C. Liao, C. Yan, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1655.
- 3 X. F. Duan, Y. Huang, R. Argarawal, C. M. Liber, *Nature* **2003**, *421*, 241.
- 4 Y. Y. Wu, H. Q. Yan, M. Huang, B. Messer, J. H. Song, P. D. Yang, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1261.
- 5 X. Zhong, Y. Feng, W. Knoll, M. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13559.
- 6 G. Shimaoka, Y. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *113/114*, 528.
- 7 D. V. Petrov, B. S. Santos, G. A. L. Pereira, C. D. M. Donega, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5325.
- 8 A. L. Pan, H. Yang, R. B. Liu, R. C. Yu, B. S. Zou, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15692.
- 9 Y. K. Liu, J. A. Zapien, Y. Y. Shan, C. Y. Geng, C. S. Lee, S. T. Lee, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1372.
- 10 C. J. Barrelet, Y. Wu, D. C. Bell, C. M. Liber, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11498.
- 11 Y. J. Hsu, S. Y. Lu, *Langumir* **2004**, *20*, 194.
- 12 X. P. Shen, A. H. Yuan, F. Wang, J. M. Hong, Z. Xu, *Solid State Commun.* **2005**, *133*, 19.
- 13 K. W. Chang, J. J. Wu, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 545.
- 14 K. W. Shen, H. J. Liu, L. Pan, K. M. Hong, Z. Xu, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1128.
- 15 Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 3270.
- 16 H. Q. Yan, J. Johnson, M. Law, R. He, K. Knutsen, J. R. Mckinney, J. Pham, R. Saykally, P. D. Yang, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1907.
- 17 廖清, 中国科学院化学研究所博士学位论文, **2007**.
- 18 X. S. Fang, C. H. Ye, L. D. Zhang, Y. H. Wang, Y. C. Wu, *Adv. Funct. Mater.* **2005**,

- 15, 63.
- 19 P. Cherlin, E. L. Lind, A. Davis, *J. Electrochem. Soc.* **1970**, *117*, 233.
- 20 C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 10086.
- 21 Z. L. Wang, X. Y. Kong, J. M. Zuo, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 185502.
- 22 Z. L. Wang, *J. Phys: Condens. Matter.* **2004**, *16*, R829.
- 23 C. S. Lao, P. X. Gao, R. S. Yang, Y. Zhang, Y. Dai, Z. L. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *417*, 359.
- 24 Z. L. Wang, X. Y. Kong, J. M. Zuo, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 185502.
- 25 L. M. Yin, Y. Bando, J. H. Zhan, M. S. Li, D. Golberg, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1972.
- 26 D. Moore, C. Ronning, C. Ma, Z. L. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 385, 8.
- 27 C. Ma, Y. Ding, D. Moore, X. D. Wang, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 708.
- 28 Y. Ding, C. Ma, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1740.
- 29 J. Li, Z. Qiao, X. Chen, Y. Cao, M. He, *J. Phys. : Condens. Mater.* **2001**, *13*, L285.
- 30 Z. L. Wang, X. Y. Kong, Y. Ding, P. X. Gao, W. L. Hughes, R. S. Yang, Y. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 943.
- 31 Y. J. Hsu, S. Y. Lu, Y. F. Lin, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1350.
- 32 H. Zhang, S. Y. Zhang, M. Zuo, G. P. Li, J. G. Hou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 47.
- 33 C. D. Wanger, A. V. Naumkin, A. K. Vass, J. W. Allison, C. J. Powell, J. R. Rumble, Jr., *NIST X-ray photoelectron Spectroscopy Database*, version 3.4, NIST Standard Reference Database 20 (web version); National Institutes of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, **2003**; <http://srdata.nist.gov/xps>.
- 34 Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science* **2001**, *291*, 1947.
- 35 J. S. Jie, G. Z. Wang, X. H. Wang, J. P. Fang, Q. X. Yu, Y. Liao, B. Xu, Q. T. Wang, J. G. Hou, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8249.
- 36 Z. L. Wang, Z. R. Dai, R. P. Gao, Z. G. Bai, J. L. Gole, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 3349.
- 37 J. H. Duan, S. G. Yang, H. W. Liu, J. F. Gong, H. B. Huang, X. N. Zhao, R. Zhang, Y. W. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6180.
- 38 X. S. Fang, C. H. Ye, L. D. Zhang, T. Xie, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1661.
- 39 Y. J. Hsu, S. H. Lu, Y. F. Lin, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1350.
- 40 W. Z. Wang, I. Germanenko, M. S. El-Shall, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3028.

- 41 Q. Li, C. R. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 359.
- 42 Y. Jiang, X. M. Meng, J. Liu, Z. Y. Xie, C. S. Lee, S. T. Lee, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 323.
- 43 J. Q. Hu, Y. Bando, J. H. Zhan, D. Golberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4606.
- 44 M. Chen, Y. Xie, J. Lu, Y. J. Xiong, S. Y. Zhang, Y. T. Qian, X. M. Liu, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 748.
- 45 M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Q. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. D. Yang, *Science* **2001**, *292*, 1897.
- 46 H. Cao, J. Y. Xu, Y. Ling, A. L. Burin, E. W. Seeling, X. Liu, R. P. Chang, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2003**, *9*, 111.
- 47 S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa, K. Kanda, *Science* **2001**, *292*, 1899.
- 48 J. M. Havan, *Solid State Commun.* **1973**, *12*, 95.
- 49 J. M. Havan, *Solid State Commun.* **1978**, *26*, 987.
- 50 J. M. Szarko, J. K. Song, C. W. Blackledges, I. Swart, S. R. Leone, S. H. Li, Y. P. Zhao, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *404*, 171.
- 51 J. C. Johnson, H. Q. Yan, P. D. Yang, R. J. Sakally, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8816.

第四章 利用晶种诱导的气相沉积技术制备硫属化合物纳米结构

§ 4.1 引言

气相沉积技术作为一种制备纳米材料简单而有效的方法, 在无机纳米材料、高分子薄膜以及无机/高分子纳米复合材料的制备方面取得了巨大的成功。半导体纳米材料因其在介观领域及纳米器件方面有着重要的应用前景而受到普遍的关注, 其中调控形貌进而调控纳米材料的性质成为近年来的研究热点。通常情况下, 在气相沉积技术制备无机材料的过程中, 衬底催化剂对于材料的晶型和生长过程有着重要的影响, 而传统的催化剂主要集中在金属颗粒(金, 银溶胶)上, 从而限制了气相沉积技术的应用范围。考虑到外延取向生长中晶格匹配的基本原理, 我们将无机半导体纳米晶种作为催化剂和成核剂引入到气相沉积体系中, 成功地构筑了尺寸可调的 ZnS 四臂棒结构、火箭状的 CdS 四臂棒结构、形貌可调的 ZnSe 纳米结构、SiO₂ 纳米管和 ZnS/SiO₂ 的核壳纳米线结构, 研究了不同结构纳米材料的阴极射线发光性能, 并通过改变实验条件, 系统研究了其形貌的演化规律, 从纳米材料生长的热力学和动力学解释了其生长机理。研究表明晶种的加入不仅有利于无机物的成核和取向生长, 也有利于纳米材料多级结构的构筑。

§ 4.2 实验部分

4.2.1 试剂和原料

1. 二乙基二硫代氨基甲酸锌	化学纯	北京科华特种试剂中心
2. 二乙基二硫代氨基甲酸钠	分析纯	上海爱思试剂有限公司
3. 无水乙醇 [C ₂ H ₅ OH]	优级纯	北京化学试剂公司
4. 无水甲醇 [CH ₃ OH]	优级纯	北京化学试剂公司
5. 醋酸镉 [Cd(Ac) ₂]	分析纯	北京化学试剂公司
6. 氯化镉 [CdCl ₂ ·2.5H ₂ O]	分析纯	北京化学试剂公司
7. 氯仿 [CH ₃ Cl]	分析纯	北京化学试剂公司

8. 甲苯 [C ₆ H ₅ CH ₃]	分析纯	北京化学试剂公司
9. 硒粉 [Se]	99.9%	北京化学试剂公司
10. 硫化锌 [ZnS]	电子真空镀膜	上海化学试剂公司
11. 硒化锌 [ZnSe]	99.999%	Alfa Aesar
12. 三辛基磷 [TOP, (C ₈ H ₁₇) ₃ P]	90%	Alfa Aesar
13. 硬脂酸 [SA, C ₁₇ H ₃₅ COOH]	96%	Aldrich
14. 高纯氮气	99.999%	北京泰龙电子技术有限公司
15. 超纯水	>18.2 MΩ·cm ⁻¹	Millipore-Q 纯水机制备

4.2.2 实验仪器和设备

本章中所使用的实验仪器和设备, 已经在第二章中(2.2.2 和 2.2.3 节)详细描述, 在此不再重复说明。另外, 这里所采用的表征及分析方法和手段, 也已经在第二章(2.2.5 节)中详细描述, 在此也不重复说明。

4.2.3 实验方法

4.2.3.1 立方相 CdSe 纳晶的制备与纯化

立方相 CdSe 纳晶是采用单元前驱体热解路线制备的, 整个反应都在无水无氧和惰性气体保护下进行^{1,2}, 实验过程如下: 首先将 0.46 g Cd(Ac)₂ 和 5.5 g SA 加入到 25 ml 的三口瓶中, 加热至 150 °C 得到澄清的 Cd 前驱体的溶液, 冷却到室温并熟化 24 h, 再加热到 290 °C, 此时将溶解于 2.0 ml TOP 中的 0.12 g Se 粉快速注入上述溶液中, 之后在 270 °C 时反应 5 min。反应结束后, 冷却至室温, 加入丙酮或无水甲醇清洗产物。待形成的絮状产物沉淀下来, 弃去上层的清液, 然后再加入丙酮或无水甲醇清洗, 如此反复几次。最后将清洗干净的产物(粉末状)离心干燥, 重溶于甲苯或氯仿中并储存在暗处待进一步表征。

4.2.3.2 六方相 ZnS 四臂棒的制备

以二乙基二硫代氨基甲酸锌为原料, 其质量为 0.35 g。将该原料研磨后置于石英舟中, 放在管式炉的上游, 几片经过事先处理的单晶硅片(表面上铺有立方相 CdSe 纳晶的硅片)放入陶瓷舟中, 然后将陶瓷舟置于炉膛的中央, 作为沉积物生长的衬底。加热以前, 用高纯氮气排除管内的空气, 然后整个反应系统在

30 min 内升温至 420 °C, 并且在该温度下恒温 120 min, 此时原料处温度为 150 °C, 反应期间 N₂ 流速控制在 60 SCCM, 炉膛压强控制在 800 Pa。在设备自然冷却过程中, 保持 N₂ 流量不变, 直至温度降至室温。系统冷却后, 将载有产物的硅片从管式炉中取出进行相关的测试。

4.2.3.3 六方相 CdS 火箭状四臂棒的制备

以实验室制备的二乙基二硫代氨基甲酸镉(合成方法见 3.2.3.1 节)为原料, 其质量为 0.6 g。将该原料研磨后置于石英舟中, 放在管式炉的上游, 几片经过事先处理的单晶硅片(硅片表面先蒸镀一层 Ag 膜, 再铺上立方相的 CdSe 纳晶)放入陶瓷舟中, 然后将陶瓷舟置于炉膛的中央, 作为沉积物生长的衬底。加热以前, 用高纯氮气排除管内的空气, 然后整个反应系统在 30 min 内升温至 420 °C, 并在该温度下恒温 60 min, 此时原料处温度为 150 °C, 反应期间 N₂ 流速控制在 20 SCCM, 炉膛压强控制在 65 Pa。在设备自然冷却过程中, 保持 N₂ 流量不变, 直至温度降至室温。系统冷却后, 将载有产物的硅片从管式炉中取出进行相关的测试。

4.2.3.4 六方相 ZnSe 纳米结构的制备

以硒化锌粉末为原料, 其质量为 0.60 g。将该原料研磨后置于石英舟中, 放在管式炉的高温区, 几片经过事先处理的单晶硅片(表面上铺有立方相 CdSe 纳晶的硅片)放入陶瓷舟中, 然后将陶瓷舟置于炉膛的下游, 作为沉积物生长的衬底。加热以前, 用高纯氮气排除管内的空气, 然后整个反应系统在 40 min 内升温至 600 °C, 在该温度恒温 15 min 后快速升温至 800 °C, 并在 800 °C 恒温 60 min。反应期间 N₂ 流速控制在 50 SCCM, 炉膛压强控制在 1 Torr。在设备自然冷却过程中, 保持 N₂ 流量不变, 直至温度降至室温。系统冷却后, 将载有产物的硅片从管式炉中取出进行相关的测试。

4.2.3.5 SiO₂ 纳米管和 ZnS/SiO₂ 核壳纳米结构的制备

以硫化锌粉末为原料, 其质量为 0.70 g。将该原料研磨后置于石英舟中, 放在管式炉的高温区, 几片经过事先处理的单晶硅片(表面上铺有立方相 CdSe 纳晶的硅片)放入陶瓷舟中, 然后将陶瓷舟置于炉膛的下游, 作为沉积物生长的衬底。

加热以前,用高纯氮气排除管内的空气,然后整个反应系统在 40 min 内升温至 900 °C 或 1000 °C,并在该温度下恒温 120 min。反应期间 N₂ 流速控制在 60 SCCM,炉膛压强控制在 120 Pa。在设备自然冷却过程中,保持 N₂ 流量不变,直至温度降至室温。系统冷却后,将载有产物的硅片从管式炉中取出进行相关的测试。三个典型的样品是在不同的 CdSe 晶种的量和温度的条件下合成出来的:样品 1 和样品 3 分别在 1000 °C 和 900 °C 合成,二者所用 CdSe 纳晶的量是相同的;样品 2 是在 1000 °C 合成的,所用的立方相 CdSe 纳晶的量是样品 1 和 3 的两倍,其余的实验条件相同。

§ 4.3 结果与讨论

4.3.1 立方相 CdSe 纳晶的形貌和物相分析

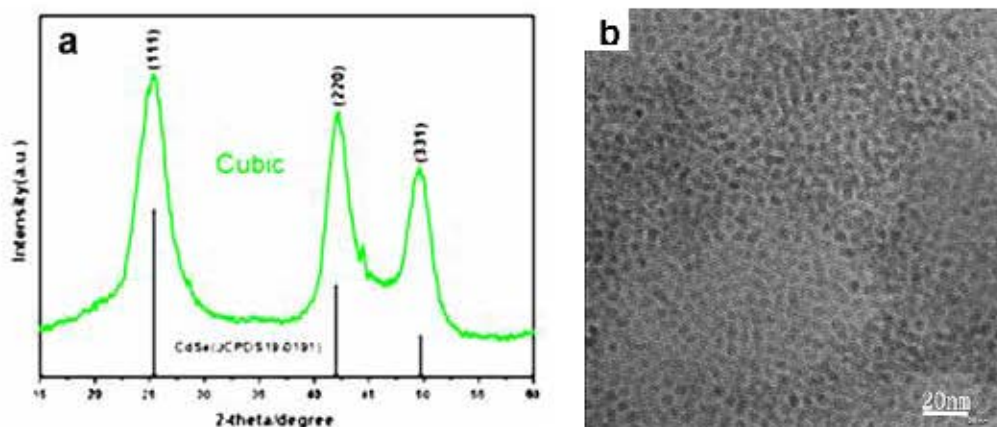


图 4-1 CdSe 纳晶的 XRD 谱图(a)和 TEM 图像(b)。

图 4-1a 是所制备 CdSe 纳晶的 XRD 谱图,所有的衍射峰都可以很好地归属为立方相的硒化镉,与文献报道(JCPDS, No. 19-0191)的结果相吻合。图 4-1b 为 CdSe 纳晶的 TEM 图像,我们可以看出纳晶的尺寸大约 4-5 nm,单分散性很好。该晶种作为气相沉积过程中的成核剂和诱导剂。

4.3.2 六方相 ZnS 四臂棒

近年来,随着晶体形状控制和相控制的深入发展,出现了一种新的纳米尺度结构——具有三维分叉结构的四臂棒结构。这种新奇的纳米结构由于其独特的结

构及其在太阳能电池构筑、纳米传感器和场发射方面的潜在应用而受到人们的广泛关注^{3,4,5}。自从 Alivisatos 小组首次利用热分解有机金属前驱体的方法合成了具有分叉结构的 CdSe 四臂棒以来⁶，许多研究小组都致力于该结构的制备和新方法的探索。然而，液相法中苛刻的实验条件（无水无氧）和气相法中的较高温度无疑限制了四臂棒结构的应用。

为了更好地可控制备四臂棒结构，生长机理的研究也成为了研究热点。对于气相法生长四臂棒纳米结构，多数的科研工作者认为四臂棒通常是由立方相结构的核和沿该核的四个{111}面外延生长的六方相结构的臂组成的^{7,8}。在四臂棒的形成过程中，相的控制和转变是关键。为了控制这些因素，改变成核和生长的环境，并分离成核和生长过程是非常必要的⁹，Alivisatos 小组等在四臂棒的液相合成方面做出了许多非常出色的研究工作，但多数研究工作局限在同质四臂棒结构的构筑中¹⁰，异质分叉结构的构筑则相对比较少¹¹。ZnS 和 CdSe 具有相似的晶体结构，晶胞参数的差别很小，外延生长的 ZnS/CdSe 核壳结构的研究也多有报道^{12,13,14}。根据以上的分析，我们提出了用六方相 CdSe 纳晶作为晶核来诱导 ZnS 四臂棒生长的思路。

ZnS 是 II-VI 族半导体中非常重要的材料^{15,16}，具有较高的红外透过率和优良的光、热学性能，是良好的飞行器及激光器窗口材料，在光电子方面也有很广泛的应用前景^{17,18}。有关 ZnS 纳米材料和纳米结构的报道已有很多，包括纳米线、纳米带、纳米管等等^{19,20}，然而 ZnS 四臂棒结构的报道则较少²¹。在本节中，我们利用立方相 CdSe 纳晶作为成核剂，在 420 °C 热分解二乙基二硫代氨基甲酸锌成功地制备了立方相 CdSe 纳晶为核的六方相 ZnS 四臂棒的纳米结构，该结构的尺寸可以通过调节衬底和原料的距离而得到调控。

4.3.2.1 形貌和结构分析

当反应结束时，根据沉积在不同位置衬底上 ZnS 纳米结构尺寸的不同，我们大致能够发现四个不同的区域：区域 A(硅片与原料的距离~17 cm)、B(~19 cm)、C(~23 cm)和 D(~25 cm)。通过 SEM 表征，我们发现随着衬底与原料距离的增大，纳米材料的尺寸有减小的趋势。需要特别指出的是这四个区域在管式

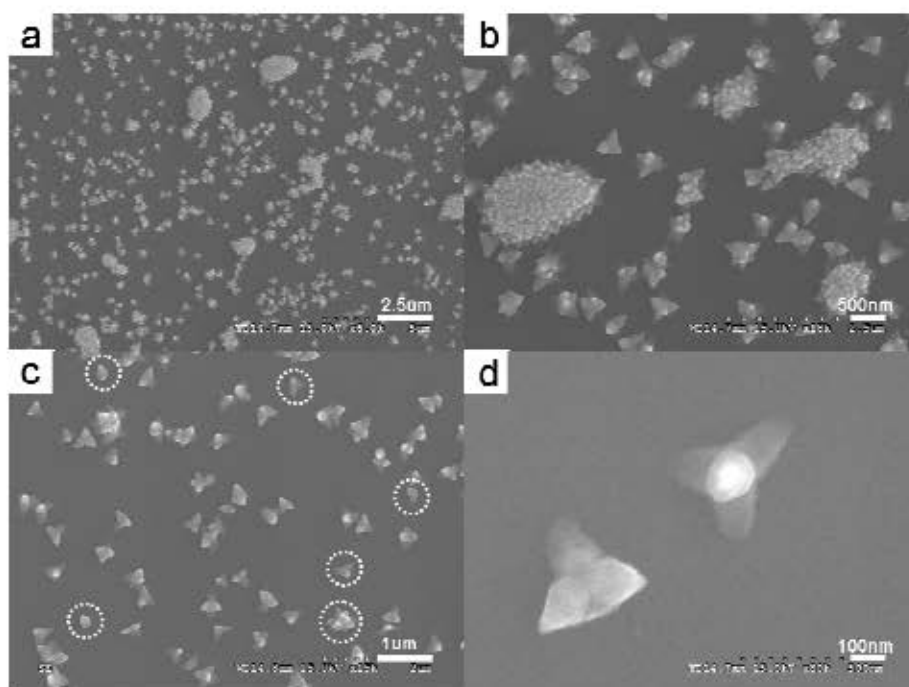


图 4-2 区域 C 处 ZnS 四臂棒的 SEM 图像

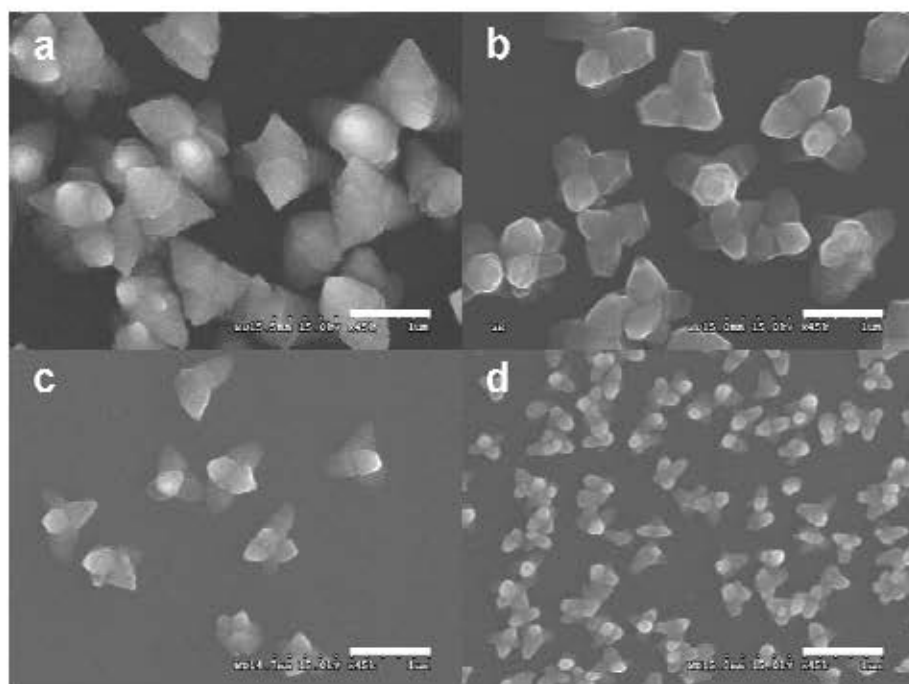


图 4-3 不同区域 ZnS 四臂棒的 SEM 图像：(a) 区域 A；(b) 区域 B；(c) 区域 C；(d) 区域 D，
（图中标尺均为 500 nm）

炉的恒温区，也就是说他们所在位置的温度是相同的，所不同的只是与原料所在位置的距（衬底均为铺有六方相 CdSe 晶种的普通 Si 片）。

图 4-2 为区域 C 处产物的 SEM 图像。总体来说，产物是形貌均一的四臂棒的纳米结构，每个四臂棒由四个直径在 80-100 nm 和长度在 150-180 nm 的纳米棒空间组合在一起。图 4-2d 是高倍的 SEM 图像，从图中我们发现纳米结构的四个臂表面光滑且具有相同的尺寸，每两个臂之间的夹角都是相同的，与甲烷分子的空间结构非常相似。除了四臂棒的结构，我们还观测到单臂棒、二臂棒、三臂棒、多臂棒(图 4-2c 中圆圈标定处)和棒的聚集体(图 4-2a, b)结构的存在。不管是哪种结构，其中的组成单元(单个纳米棒)的直径和长度都是一样的。在实验中，我们发现纳米棒的尺寸可以通过调节原料和衬底的距离而得到调控，随着距离的增大，硫化锌纳米棒直径的尺寸逐渐变小(图 4-3)：区域 A，250 nm；区域 B，180 nm；区域 C，100 nm；区域 D，70 nm。

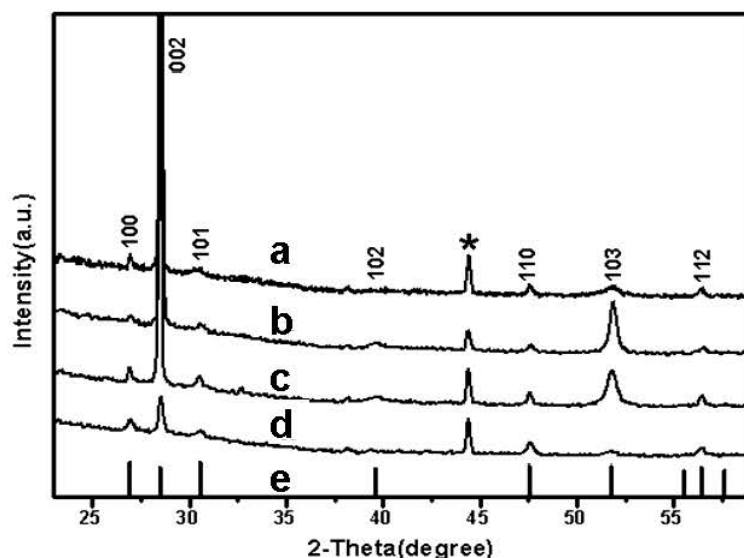


图 4-4 不同区域 ZnS 纳米结构的 XRD 谱图：(a) 区域 A；(b) 区域 B；(c) 区域 C；(d) 区域 D；(e) 六方相 ZnS 的标准谱 (JCPDS, No. 36-1450)。

图 4-4 为不同区域处 ZnS 纳米结构的 XRD 谱图，所有的衍射峰都可以很好地归属为六方纤锌矿的硫化锌，经计算，其晶胞参数为 $a = 3.785 \text{ \AA}$, $c = 6.186 \text{ \AA}$ ，与文献报道的结果(JCPDS, No.36-1450)相吻合。样品的衍射峰比较尖锐，这说明所制备的纳米结构的结晶性很好。图中没有观测到立方相 CdSe 的衍射峰，可能是由于 CdSe 的含量太少了。与标准谱相比，样品衍射峰的相对强度有所不同，这与样品的生长取向和分布有关。纳米材料(001)晶面的相对衍射强度得到了明显的加强，这说明晶体可能沿 c 轴方向优势取向，这与后面 HRTRM 观测的结果

是一致的。为了确定产物的组分和纯度，我们进一步用 XPS 来分析产物中锌元素和硫元素的化学态以及锌元素和硫元素的摩尔比。图 4-5 为区域 A 形成的 ZnS 四臂棒的 XPS 谱图。通过 XPS 的全谱分析我们没有发现杂峰的出现，也没有观测到 CdSe 的存在。图 2-7b 和 2-7c 为 Zn_{2p} 和 S_{2p} 的 XPS 谱图。从图中我们可以观察到位于 $E_B = 1021.3 \text{ eV}$ 和 $E_B = 161.4 \text{ eV}$ 的两个 XPS 峰，分别对应与 Zn^{2+} 和 S^{2-} ，这些值和文献报道硫化锌的 XPS 结果相一致^{22,23}。通过对硫(Zn_{2p})和锌(S_{2p})的 XPS 峰面积进行积分，可以计算出产物中 Zn 和 S 原子的摩尔比为 1:1。区域 B、C 和 D 形成的纳米结构的 XPS 结果与此相同。XRD 和 XPS 的实验结果都证明了得到的产物是 ZnS。

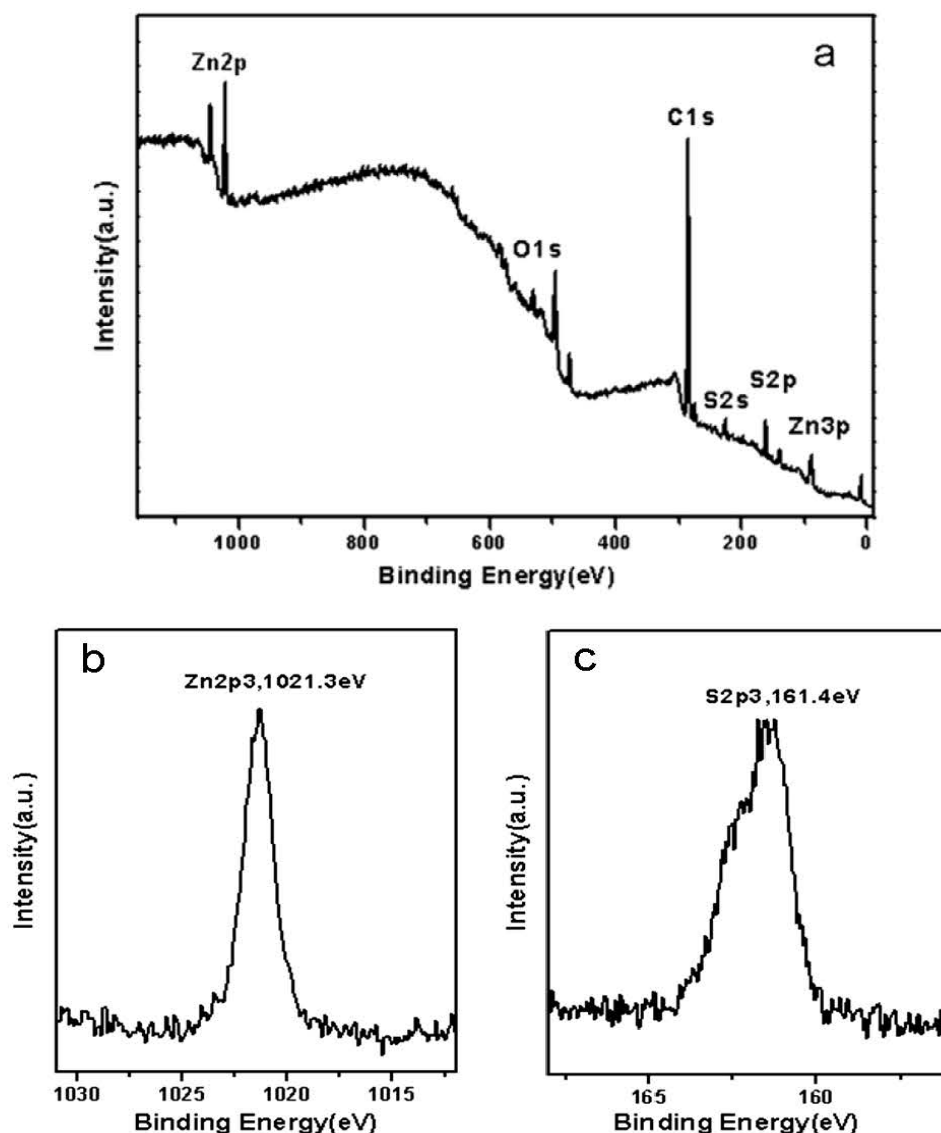


图 4-5 区域 A 形成的 ZnS 四臂棒的 XPS 谱图：(a) 全谱图；(b) Zn 2p 能谱；(c) S 2p 能谱。

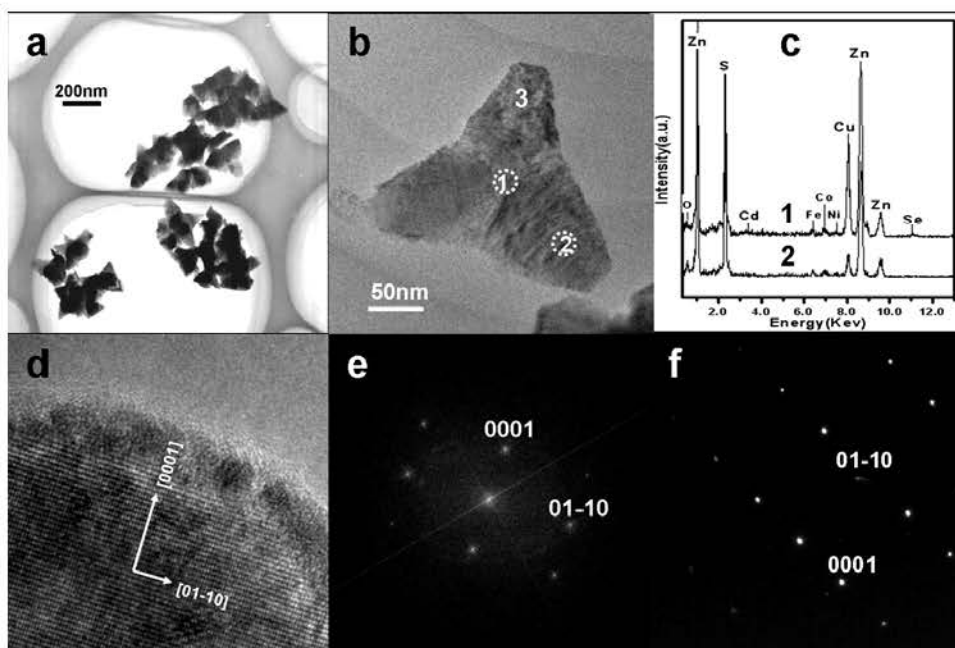


图 4-6 区域 D 处 ZnS 四臂棒的 TEM 图像：(a) 典型的 ZnS 四臂棒的 TEM 图像；(b) 单个 ZnS 四臂棒的 TEM 图像；(c) 对应于图 b 中不同位置的 EDS 谱图，其中 Cu 和 C 峰来自于支撑样品的微栅，Fe、Co 和 Ni 峰来自于透射电镜的极靴；(d) ZnS 四臂棒棒尖处(图 b 中 3 处)的 HRTEM 图像，HRTEM 图像非常清晰地显示出了二维晶格条纹结构；(e) 图 d 相应的 SAED 图案，通过测量和计算标定得出 ZnS 纳米棒的生长方向为[001]；(f) 图 b 中 2 处的 SAED 图案。

为了清楚地了解 ZnS 四臂棒的精细结构，我们用 TEM 对样品进行了分析。图 4-6a 是区域 D 处 ZnS 四臂棒典型的 TEM 图像，结果显示纳米结构的尺寸均一。图 4-6b 为单个 ZnS 四臂棒的 TEM 图像，我们发现纳米结构其中的一个臂被遮挡住了，看起来好像只有三个臂。每个臂的直径约为 70 nm，与 SEM 的观察结果一致。图 4-6c 是四臂棒结构臂尖处(图 b 中 2 处)和臂的接合处(图 b 中 1 处)的 EDS 谱图，通过对比我们发现纳米臂由元素 Zn 和 S 组成，且两者的摩尔比约为 1:1；臂的结合处还观测到少量的元素 Cd 和 Se，其中 Cu 和 C 峰来自于支撑样品的微栅，Fe、Co 和 Ni 峰来自于透射电镜的极靴，因此我们认为在 ZnS 四臂棒结构的中央有个 CdSe 的晶核。图 4-6d 为图 b 中 3 处的 HRTEM 图像，图 4-6e 为相应的 SAED 图案。HRTEM 图像非常清晰地显示了二维晶格条纹结构，证明 ZnS 四臂棒具有很好的单晶结构。通过测量和计算，标定出四臂棒的生长方向为[001]。图 4-6f 为图 b 中 2 处的 SAED 图案，我们发现其图案与图 2-6e 的

图案相同，因此推测出硫化锌四臂棒每个棒的生长方向都是[001]。我们尝试获得清晰的棒接合处(图 b 中 1 处)的 HRTEM 图像，希望观测到立方相 CdSe 和六方相 ZnS 的界面，但没有成功。CdSe 晶种的尺寸为 4-5 nm，而 ZnS 纳米棒的尺寸至少有 70 nm，且 CdSe 纳晶又深深地埋在 ZnS 结构的内部，这些都是不利于观测界面 HRTEM 的原因。

4.3.2.2 生长机理探讨

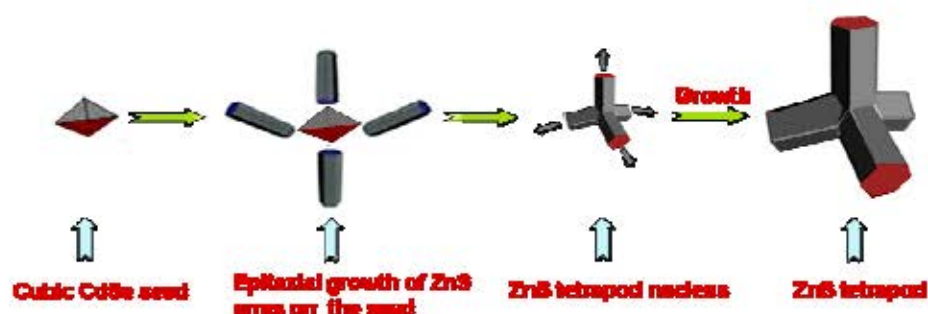


图 4-7 ZnS 四臂棒的生长模型示意图

根据以上实验数据的分析，我们推测 ZnS 四臂棒的生长模型如图 4-7 所示。需要指出的是如果实验中不用 CdSe 晶种，其它条件不变，我们观测不到枝状的纳米结构；生长模型是建立在 CdSe 晶种位于 ZnS 纳米结构中央的前提下的。首先，原料 $\text{Zn}[\text{S}_2\text{CNET}_2]_2$ 热蒸发成气体，被载气输运到铺有立方相 CdSe 晶种硅片的高温区，然后分解成 ZnS 气体。这些新形成的 ZnS 气体优先吸附在 CdSe 晶种上，外延生长出六方相的 ZnS 的纳米棒。当四个六方相的纳米棒等价地长在立方相 CdSe 四个{111}面时，就构成了 ZnS 四臂棒结构的晶核。这个现象很常见，在前言中我们已经做了较为详细的探讨。但是在硅片表面的异质外延生长行为与液相体系中有所不同，主要原因是空间位阻的差异。在液相体系中，晶核四周的微环境是相同的，但在硅片表面四周却不同。此外，气流的扰动也会影响到 CdSe 纳晶周围的微环境，CdSe 四个{111}面上等价的外延生长过程就可能被打破，最终导致单臂棒、两臂棒和三臂棒晶核的形成。由于实验操作的原因，晶种不是非常均匀地铺在硅片上的，晶种难免会聚在一起，这样就导致了多臂棒和棒聚集体晶核的形成。随着气相中 ZnS 源源不断的供给，这些棒的晶核就会逐渐长大并形成最终的枝状纳米结构。从区域 A 到区域 D，衬底离原料的距离越来越远，ZnS 的蒸汽压和扩散速度都会逐渐降低，从而导致纳米棒的尺寸越来越小。

4.3.3 六方相 CdS 火箭状四臂棒

众所周知,在气相沉积技术制备无机材料的过程中,衬底催化剂对于材料的晶型和生长过程有着重要的影响,上节中我们利用立方相 CdSe 晶种成功地诱导了 ZnS 的四臂棒结构,表明这种晶种诱导的气相沉积技术有利于复杂纳米结构的构筑;而传统的催化剂例如金、银溶胶,很容易诱导纳米线、棒的生长,我们考虑把这两类催化剂结合起来构筑新奇的纳米结构。CdS 是重要的 II-VI 族半导体材料,具有独特的光电化学性能,在光化学电池、储能器件、非线性光学、传感器、光催化等方面有着广泛的应用²⁴。此外, CdS 和 CdSe 具有更为相似的晶体结构,晶胞参数的差别也较小^{25,26}。在本节中,我们同时用真空蒸镀的 Ag 颗粒和立方相的 CdSe 纳米晶做催化剂,热分解 $\text{Cd}[\text{S}_2\text{CNET}_2]_2$ 粉末成功地制备了火箭状的 CdS 四臂棒纳米结构。这种“自下而上”的制备技术利用金属 Ag 催化诱导该结构中心纳米棒的生长,利用 CdSe 纳米晶外延生长出六方相的 CdS 四臂棒结构。

4.3.3.1 形貌和结构分析

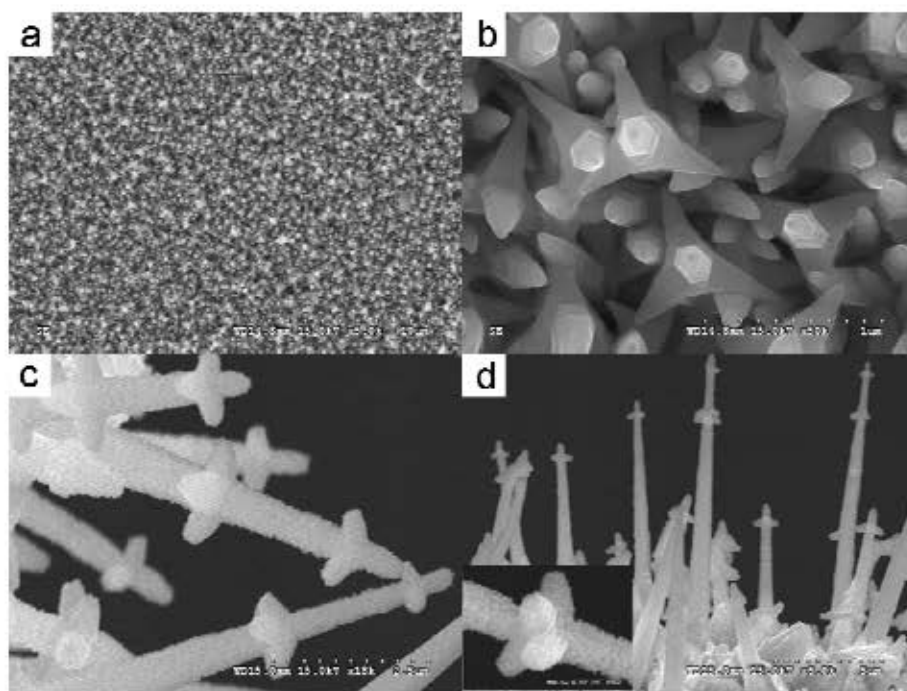


图 4-8 火箭状 CdS 四臂棒的 SEM 图像: (a, b) 不同放大倍数的俯视图; (c, d) 两级火箭状四臂棒的 SEM 图像。

图 4-8 为合成的 CdS 火箭状四臂棒(Rocket-like Tetrapod, 简称 RTP)结构的

SEM 图像,从图中我们发现合成的 CdS RTP 结构的产量很大,而且分布很均匀。每个 RTP 结构有两部分组成:纳米枝和中心的纳米棒。中心纳米棒的周围等间距地环绕着三个尺寸完全相同的纳米枝。从放大的 SEM 图像上我们发现纳米枝的表面要比中心纳米棒的表面光滑。与传统的四臂棒结构不同,RTP 结构中心的纳米棒比其它的纳米枝长很多且穿过该纳米结构的中心,因此我们称之为火箭状的四臂棒结构。在硅片的边缘,我们还观测到了两级的 RTP 结构,即在同一个中心纳米棒的周围有两组环绕在周围的纳米枝,并且我们观测到距离顶端近的纳米枝的尺寸较小。通过改变实验条件,例如温度、压力和载气流速,CdS RTP 的形貌可以得到很好的调控(图 4-9)。

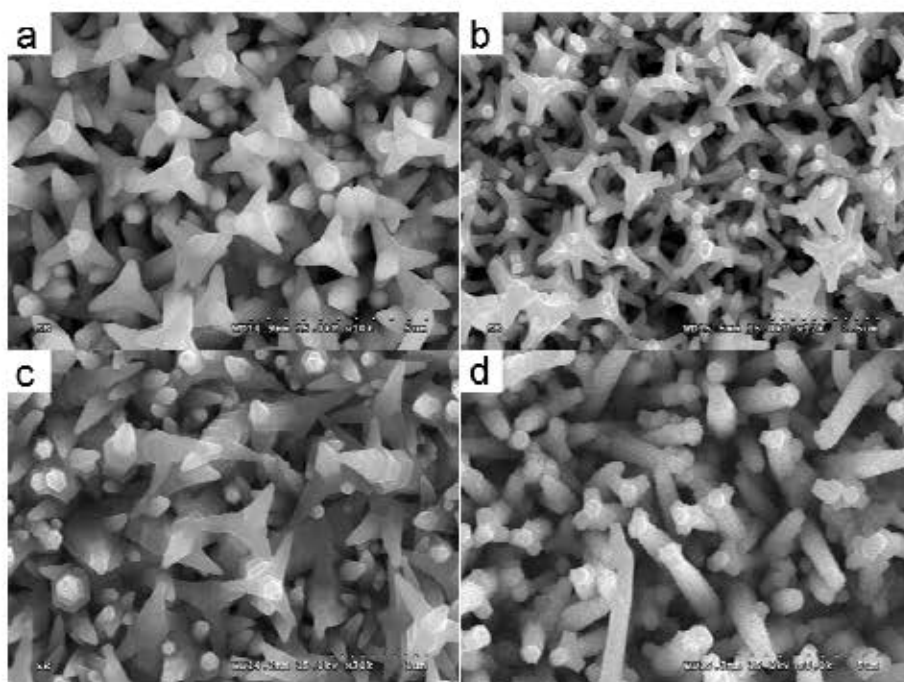


图 4-9 不同实验条件得到的 CdS RTP 结构的 SEM 图像

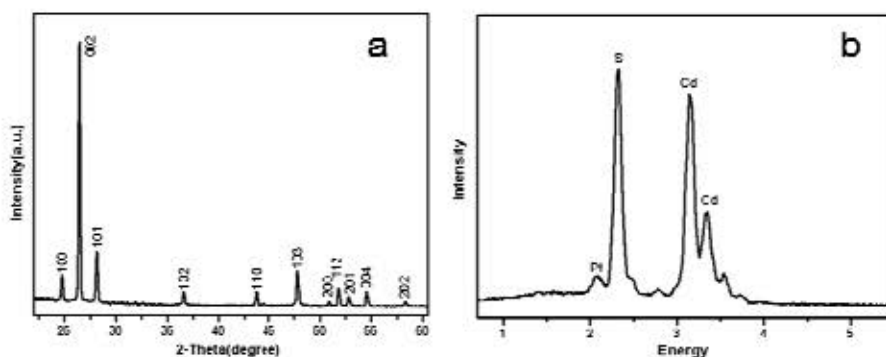


图 4-10 CdS RTP 结构的(a)XRD 谱图和(b)EDS 谱图

为了确定产物的物相和组分,我们对产物进行了 XRD 和 EDS 分析。图 4-10a 为 CdS RTP 结构的 XRD 谱图,所有的衍射峰都可以很好地归属为六方纤锌矿的硫化镉,经计算,其晶胞参数为 $a = 4.140 \text{ \AA}$, $c = 6.719 \text{ \AA}$,与文献报道的结果(JCPDS, No.41-1049)相吻合。样品的衍射峰比较尖锐,这说明所制备的纳米结构的结晶性很好。图中没有观测到立方相 CdSe 的衍射峰,可能是由于 CdSe 的含量太少了。与标准谱相比,样品衍射峰的相对强度有所不同,这与样品的生长取向和分布有关。纳米材料(001)晶面的相对衍射强度得到了明显的加强,这说明晶体可能沿 c 轴方向优势取向,这与 HRTRM 观测的结果是一致的。图 2-12b 为 CdS RTP 结构的 EDS 谱图,结果表明样品中只含有 Cd 和 S,且 Cd 和 S 的摩尔比接近 1:1,其中 Pt 峰来自于 SEM 测试中为增加导电性蒸镀的铂。XRD 和 EDS 的实验结果证明得到的产物是六方相的 CdS。

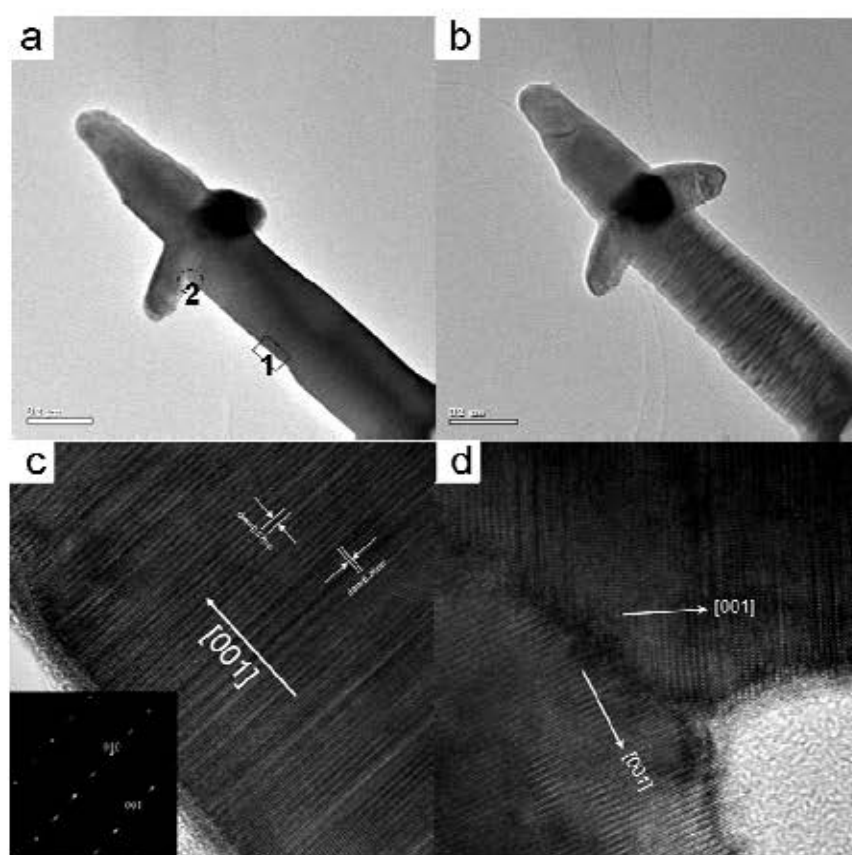


图 4-11 CdS 火箭状四臂棒的 TEM 图像: (a) (b) 同一个 RTP 结构在不同旋转角度下的 TEM 图像; (c) 对应于图 a 中 1 处的 HRTEM 图像,插入为相应的 SAED 图案,通过测量和计算,标定出 RTP 结构中心纳米棒的生长方向为[001]; (d) 对应于图 a 中 2 处的 HRTEM 图像,推测出 RTP 结构纳米枝和纳米棒的生长方向均为[001]。

为了清楚地了解 CdS RTP 的精细结构,我们对样品进行了 TEM 的表征。图 4-11a, b 为同一个 RTP 结构在不同旋转角度下的 TEM 图像, CdS RTP 结构的其中一个枝被挡住了。图 4-11c 为 RTP 结构中心纳米棒(图 a 中 1 处)的 HRTEM 图像, 插图为相应的 SAED 图案, 图中显示的晶格条纹像很清晰, 反应出合成的纳米材料具有很好的单晶特性, 而且显示出了二维的结构, 平行于生长方向的条纹间距约为 0.36 nm, 对应于六方相 CdS 的(010)面, 从图中我们还发现垂直于生长方向的条纹间距约为 0.67 nm, 对应于六方相 CdS 的(001)面, SAED 图案的标定验证了 HRTEM 的结果, 我们以此推算出中心纳米棒的生长方向为[001]。图 4-11d 是中心纳米棒和纳米枝交界处(图 a 中 1 处)的 HRTEM 图像, 通过测量和计算, 标定处纳米枝和纳米棒的生长方向均为[001]。与 ZnS 四臂棒的结构相似, 我们也没有能够获得立方相 CdSe 和六方相 CdS 的界面处的 HRTEM 图像。

4.3.3.2 生长机理探讨

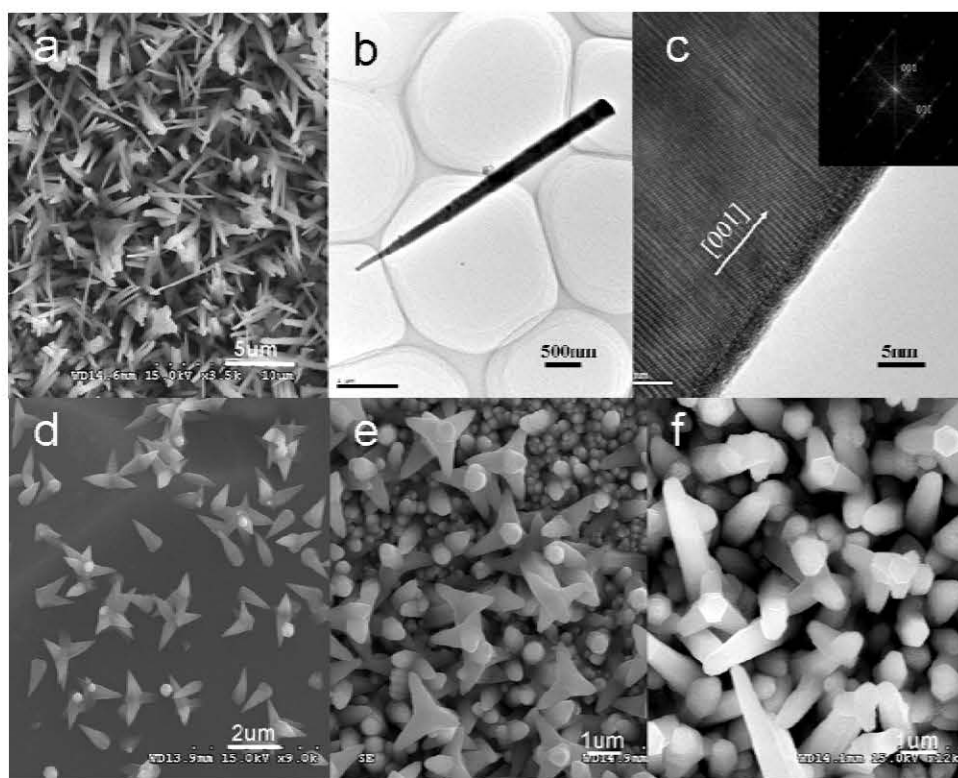


图 4-12 (a, b, c) 只用 Ag 做催化剂得到 CdS 纳米棒的 SEM 图像, TEM 图像和 HRTEM 图像; (d) 只用立方相 CdSe 晶种做催化剂得到的枝状 CdS 纳米结构的 SEM 图像; (e) 用 1/2 的 Ag 和立方相 CdSe 晶种做催化剂得到的 CdS 枝状和 RTP 结构的 SEM 图像; (f) 用 Ag 和混合晶种(六方相和立方相晶种的摩尔比为 2:1)得到的 CdS 纳米棒和 RTP 结构的 SEM 图像。

为了研究 CdS RTP 结构的生长机理,我们做了一些辅助的实验。(1) 当只用金属 Ag 做催化剂时,其它实验条件不变,我们得到了 CdS 纳米棒。图 4-12a 和 b 是纳米棒的 SEM 和 TEM 图像,我们发现纳米棒的直径和长度与 RTP 结构中的中心纳米棒相似。通过 HRTEM 及对应的 SAED 分析,标定出纳米棒的生长方向为[001],与 RTP 中心纳米棒的生长方向也相同;(2) 当只用立方相 CdSe 晶种做催化剂时,只有枝状的 CdS 纳米结构长在硅片上(图 4-12d),其形貌与尺寸与 RTP 结构中的纳米枝非常相似;(3) 当催化剂中 Ag 的量减少为原来的一半时,样品中 RTP 结构的数量减少,同时出现有 CdS 纳米枝状结构(图 4-12e);(4) 当采用 CdSe 混合晶种做催化剂时,RTP 纳米结构的数量也减少,并且观测到纳米棒的存在(图 4-12f)。基于以上的实验结果,我们得出如下结论:(1) 立方相 CdSe 晶种可以诱导 RTP 结构中纳米枝的生长,但六方相的晶种却无法诱导;(2) 金属 Ag 催化诱导了 RTP 结构中心纳米棒的生长。

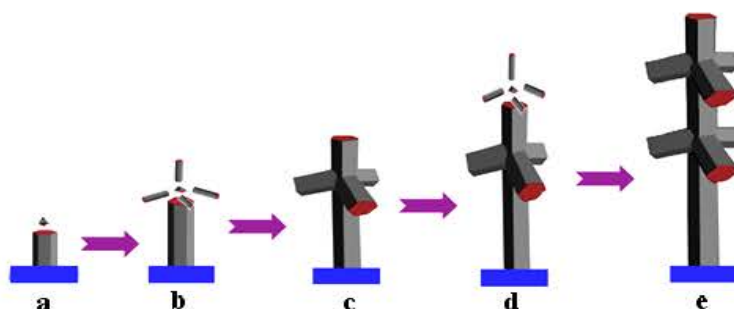


图 4-13 CdS 火箭状四臂棒的生长模型示意图

根据以上实验数据的分析,我们推测 CdS 火箭状四臂棒结构的生长模型如 4-13 所示。首先, $\text{Cd}[\text{S}_2\text{CNET}_2]_2$ 热蒸发成气体,被载气带到铺有立方相 CdSe 晶种和金属 Ag 的硅片的高温区,然后分解成 CdS 气体。这些新形成的 CdS 气体会优先吸附在金属 Ag 颗粒上,聚集成核。当 CdS 的浓度达到饱和时,就会沿着低米勒指数的方向生长。在六方相 CdS 的晶格结构中,金属锌离子(Cd^{2+})处于硫离子(S^{2-})密堆积所形成的四面体空隙中,构成 $\{\text{CdS}_4\}$ 配位四面体,这些配位四面体通过共享顶点互相连接而组成三维空间周期性的网络结构,每个四面体在[001]方向都有一个共用的顶点²⁷。这个顶点的原子比其它位置的原子具有较强的成键能力^{28,29},从而支持 CdS 纳米棒沿着[001]的方向生长。我们在纳米棒的顶端没有观测到任何纳米颗粒的存在,因而排除了 VLS 的生长机制。因为对于 VLS 机制

来说,最主要的特征是合成的纳米结构的顶端有催化剂纳米颗粒的形成³⁰,因此我们认为 VS 生长机制在这个生长过程中起了决定性的作用。同时, CdS 气体还会吸附到 CdS 纳米棒上的 CdSe 晶种上,与形成 ZnS 四臂棒的结构相似,立方相的 CdSe 晶种会诱导出六方相的 CdS 纳米枝长在 CdSe 晶种上。随着 CdS 气体源源不断的供给和时间的延长,火箭状的四臂棒结构就形成了。此时若有另外一个晶种从别处落在该 RTP 结构中心棒的顶端,就会再诱导出次级纳米枝的生长,最终导致二级 RTP 结构的形成。

4.3.4 六方相 ZnSe 纳米结构

ZnSe 是重要的 II-VI 族半导体发光材料,禁带宽度为 2.7 eV,闪锌矿结构,属于面心立方晶体。常压下 1000 °C 左右升华。透射波长范围是 0.5-22 μm ,吸收系数(10.6 μm)是 $4.0 \times 10^{-4}/\text{cm}$,折射率(10.6 μm)为 2.4,线热胀系数为 $8.5 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$,纵弹性模量为 6.72×10^{10} Pa,抗张强度为 5.52×10^{17} Pa。化学性能稳定,具有较强的抗潮解能力³¹。由于 ZnSe 具有带隙宽,特别是激子束缚能较大的特点,使得它在可见光,特别是在短波段室温下的光学双稳特性具有更为诱人的应用前景^{32,33}。近年来,由于 ZnSe 在光电器件比如蓝光绿光发光二极管和激光器方面的潜在应用价值受到了越来越广泛的关注,国内外已有许多小组投入到制备 ZnSe 纳米材料的工作中,多种多样的纳米结构被合成出来,例如: ZnSe 纳米线分别通过激光烧蚀 ZnSe 粉末³⁴、催化剂辅助的分子束外延技术^{35,36}、金属有机化学气相沉积³⁷、热蒸发³⁸、激光辅助的催化生长³⁹、原子层沉积⁴⁰等技术被合成出来; ZnSe 纳米棒分别通过 Sn 催化的热蒸发⁴¹、水热⁴²等技术被制备出来。尽管许多研究小组开发了多样的制备 ZnSe 纳米材料的方法,控制 ZnSe 的形貌也算是很成功的,但是大多都局限在单一纳米结构的制备上,通过简单的方法实现高产率地合成形貌可调控的 ZnSe 纳米结构仍然是个很大的挑战。众所周知,气相沉积技术是一种合成半导体纳米材料非常有效的方法,然而到目前为止,气相生长过程中的纳米材料形貌调控方面的研究还比较少⁴³。从前两节的研究中发现无机纳晶作为催化剂有利于纳米材料的构筑和形貌的控制,且气相反应均为有机金属气相沉积技术,反应都在较低的温度进行(420 °C),为了拓展晶种诱导的气相沉积技术的应用范围,我们把该技术引入到温度较高的反应体系——ZnSe 体系。在

该体系中，我们通过 850 °C 热蒸发 ZnSe 粉末，实现了 ZnSe 纳米材料形貌的调控。随着衬底温度的逐步降低，纳米材料的形貌实现了从纳米带变为纳米棒，最终到纳米线/枝状线的转变。

4.3.4.1 形貌和结构分析

当反应结束时，根据沉积在不同位置硅片上硒化锌纳米结构形貌的差异，我们大致能够发现三个不同的区域：区域 I (760-450 °C)，区域 II (450-400 °C) 和区域 III (400-350 °C)。图 4-14 大致显示了三个不同的温度沉积区域和高温管式炉在中央区域温度为 850 °C 时的温度分布曲线（横坐标为到中央区域的距离）。在区域 I，主要有 ZnSe 的纳米带组成，而区域 II 和 III，产物主要为 ZnSe 纳米棒和纳米线/枝状纳米线（衬底均为铺好 CdSe 晶种的普通 Si 片）。

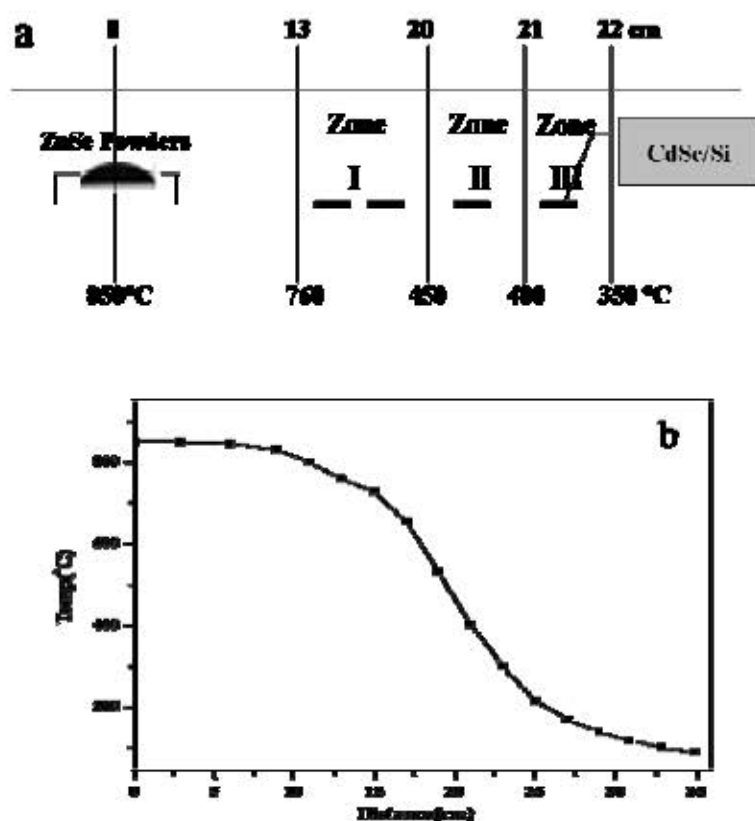


图 4-14 (a) 形成 ZnSe 纳米结构三个不同的温度沉积区和 (b) 高温管式炉在中央区域温度为 850 °C 时的温度分布曲线（横坐标为到中央区域的距离）。

(i) 区域 I (760-450 °C)

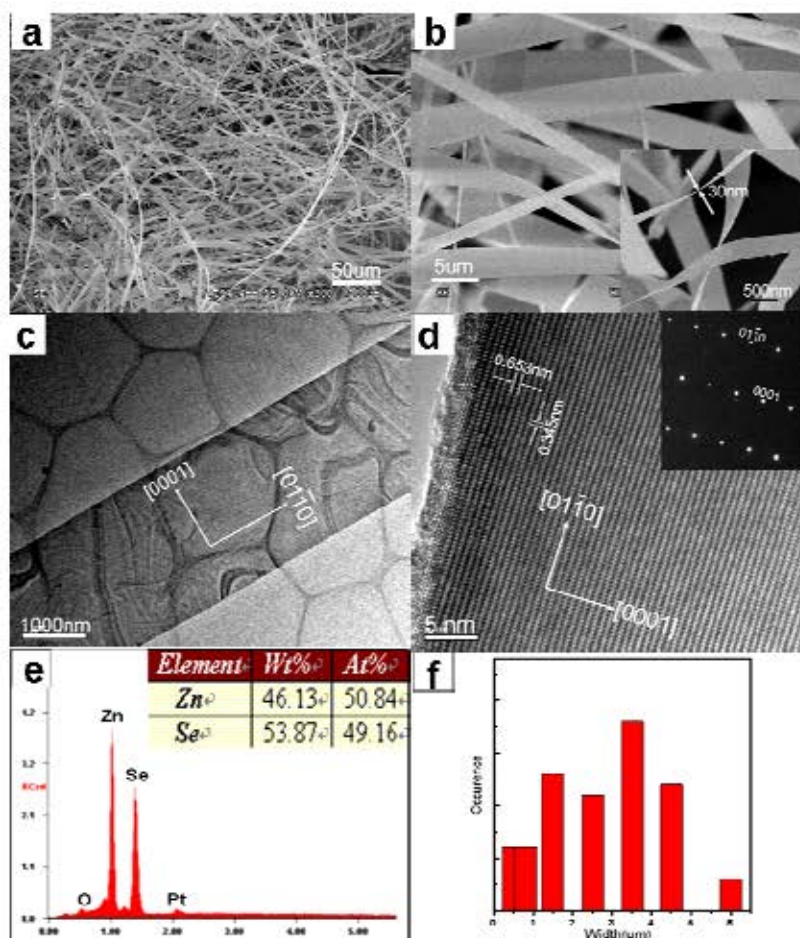


图 4-15 在区域 I 形成的 ZnSe 纳米带: (a, b) ZnSe 纳米带的 SEM 图像; (c) 单根 ZnSe 纳米带的 TEM 图像, 显示纳米带拥有较完美的结构; (d) 对应于(c)图的 HRTEM 图像 (插图为相应的 SAED 图像), HRTEM 图像非常清晰地显示出了二维晶格条纹结构, 通过测量和计算标定得出纳米带的生长方向为 $[010]$; (e)纳米带的 EDS 谱图; (f) 纳米带宽的柱状分布图。

图 4-15a 是在区域 I 合成的 ZnSe 纳米结构较大面积的 SEM 图像。从图中我们可以看到, 显示合成的 ZnSe 呈带状结构, 长度多达数百个微米, 部分有弯曲结构, 这里称之为纳米带, 而且合成的产量较高。图 4-15b 为较高倍数的 SEM 图像, 清晰地显示出这个区域所合成的 ZnSe 的结构为带状结构, 纳米带的宽度约为 0.5-6 μm (图 2-17f 为纳米带宽的柱状分布图), 厚度约为 20-50 nm。纳米带具有光滑的表面, 且形貌在该温度区间中几乎没有什么变化。图 4-15c 为典型的单根纳米带的 TEM 照片, 显示纳米带具有较为完美的结构, 纳米带中出现的带

状黑灰色反差条纹可能为纳米带在电子束作用下的应力形成的,这种所谓的等应力条纹在薄晶体的 TEM 观察时是常见的现象^{44,45}。透过 ZnSe 纳米带我们可以清晰地看到作为载体的微栅,这说明 ZnSe 纳米带是透明的且厚度很薄。图 4-15d 为图 4-15c 中单根 ZnSe 纳米带的 HRTEM 图像,插图为相应的 SAED 图案,图中显示的晶格条纹像很清晰,结构中没有看到缺陷的存在,放映出合成的纳米带具有很好的单晶特性,而且显示出了二维的结构,垂直于生长方向的条纹间距约为 0.345 nm,对应于六方相 ZnSe 的(010)面,从图中我们还发现平行于生长方向的条纹间距约为 0.653 nm,对应于六方相 ZnSe 的(001)面,SAED 图案的标定验证了 HRTEM 的结果,我们以此推算出该纳米带的生长方向为[010]。图 2-17e 对应于 ZnSe 纳米带的 EDS 谱图,结果表明纳米带主要由元素 Zn 和 Se 组成,且两者的摩尔比约为 1:1,其中 Pt 峰和 O 峰分别来自于 SEM 测试中为增加导电性蒸镀的铂和基片上吸附的氧。

(ii) 区域 II (450-400 °C)

随着衬底温度降低到 450-400 °C,纳米结构的形貌发生了很大的变化。图 4-16 是在区域 II 形成的 ZnSe 纳米结构的表征结果。图 4-16a 显示了较大面积的 SEM 照片,从图中我们发现,合成产物的量比较大,而且直径非常均匀,这里我们称之为纳米棒。图 4-16b 为较高倍数的 SEM 图像,纳米棒的直径大约 620 nm,长度约几个微米长,截面是正六边形。图 4-16c 为典型的单根纳米棒的 TEM 照片,可以看出该纳米棒的长度约 6 μm ,直径约为 610 nm,与 SEM 观测的结果是一致的。图 4-16d 为图 4-16c 中单根 ZnSe 纳米带的 HRTEM 图像,插图为相应的 SAED 图案,通过测量和计算,标定后的结果与在区域 I 合成的 ZnSe 纳米带的生长方向不同,这里纳米棒的生长方向为 [001]。图 4-16e 对应于 ZnSe 纳米棒的 EDS 谱图,结果表明纳米棒主要由元素 Zn 和 Se 组成,且两者的摩尔比约为 1:1,其中 Pt、O、C 峰分别来自于 SEM 测试中为增加导电性蒸镀的铂和基片上吸附的氧和碳。图 4-16f 为纳米棒宽度的柱状分布图,可以看出纳米棒宽度的单分散性很好,大约在 622 ± 10 nm。

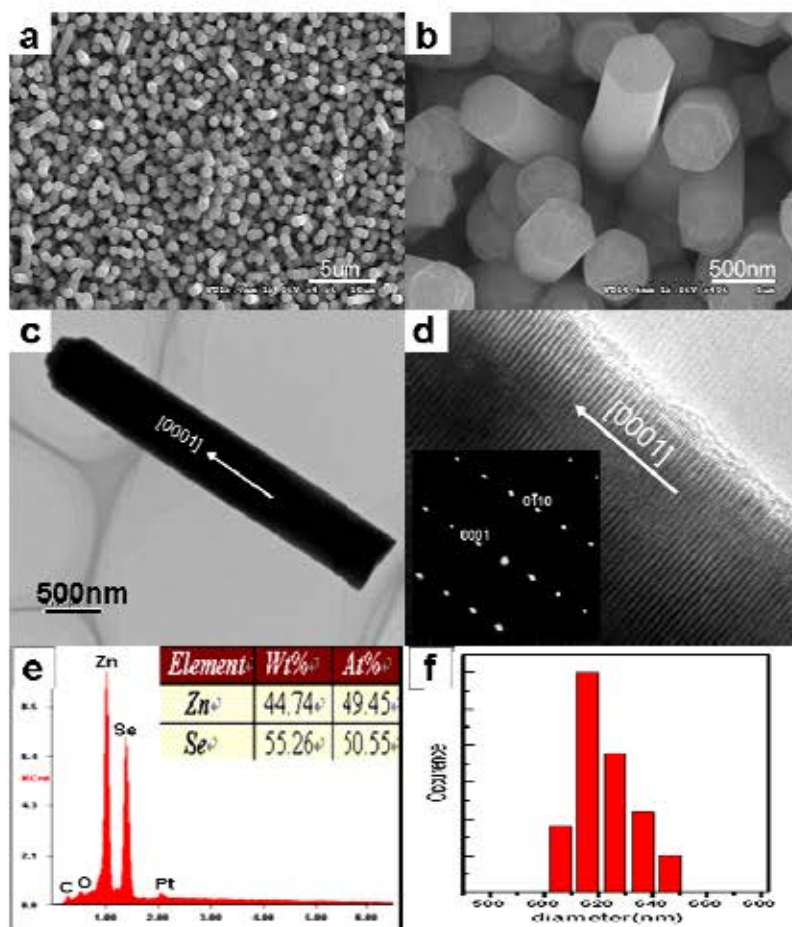


图 4-16 在区域 II 形成的 ZnSe 纳米棒：(a, b) ZnSe 纳米棒的典型 SEM 图像；(c) 单根 ZnSe 纳米棒的 TEM 图像；(d) 对应于(c)图的 HRTEM 图像，与插入的 SAED 图案相结合，可以得知纳米棒的生长方向为 $[0001]$ ，区别与纳米带的 $[010]$ 生长方向；(e)纳米棒的 EDS 谱图；(f) 纳米棒宽度的柱状分布图。

(iii) 区域 III (400-350 °C)

当衬底的温度降低到 400-350 °C，我们发现 ZnSe 形貌又发生了一定的变化。图 4-17 是区域 III 形成的纳米结构的表征结果。从图中我们发现这个区域的产物仍然为棒状结构，但纳米棒的截面由六边形变成了圆形；相对于区域 II 合成的纳米棒，区域 III 中棒的长度有所增加，直径有所减小，长径比变大了。为了区别于区域 II 的纳米棒，这里我们称其为纳米线。该纳米线的直径非常均匀，大约都在 325 nm 附近，长度可达几个微米。从图 4-17d 和 4-17e 中我们发现，有些纳米线结合在一起，称之为枝状纳米线，其直径与无分叉的纳米线相同。

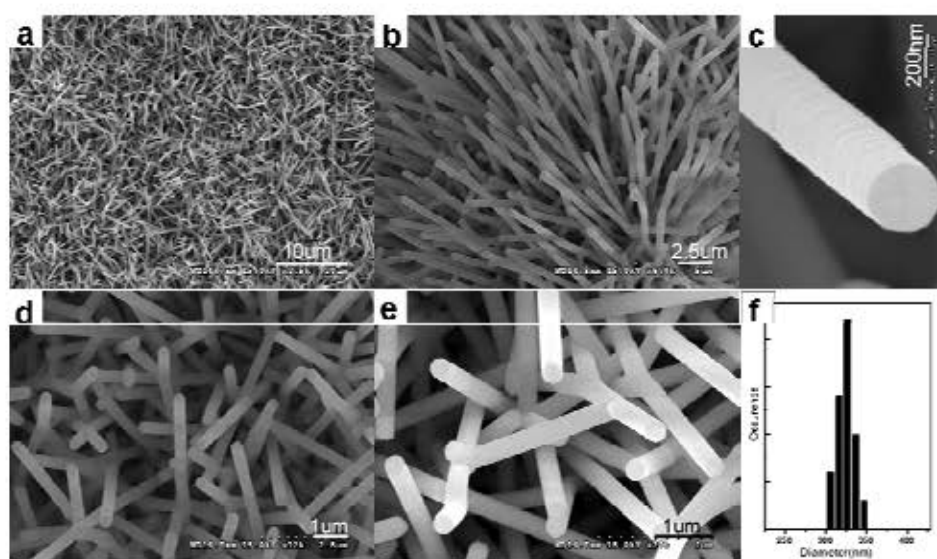


图 4-17 在区域 III 形成的 ZnSe 纳米线/枝状纳米线:(a,b,d,e) ZnSe 纳米棒的典型 SEM 图像;(c) 单根 ZnSe 纳米棒的 SEM 图像;(f) 纳米线直径的柱状分布图。

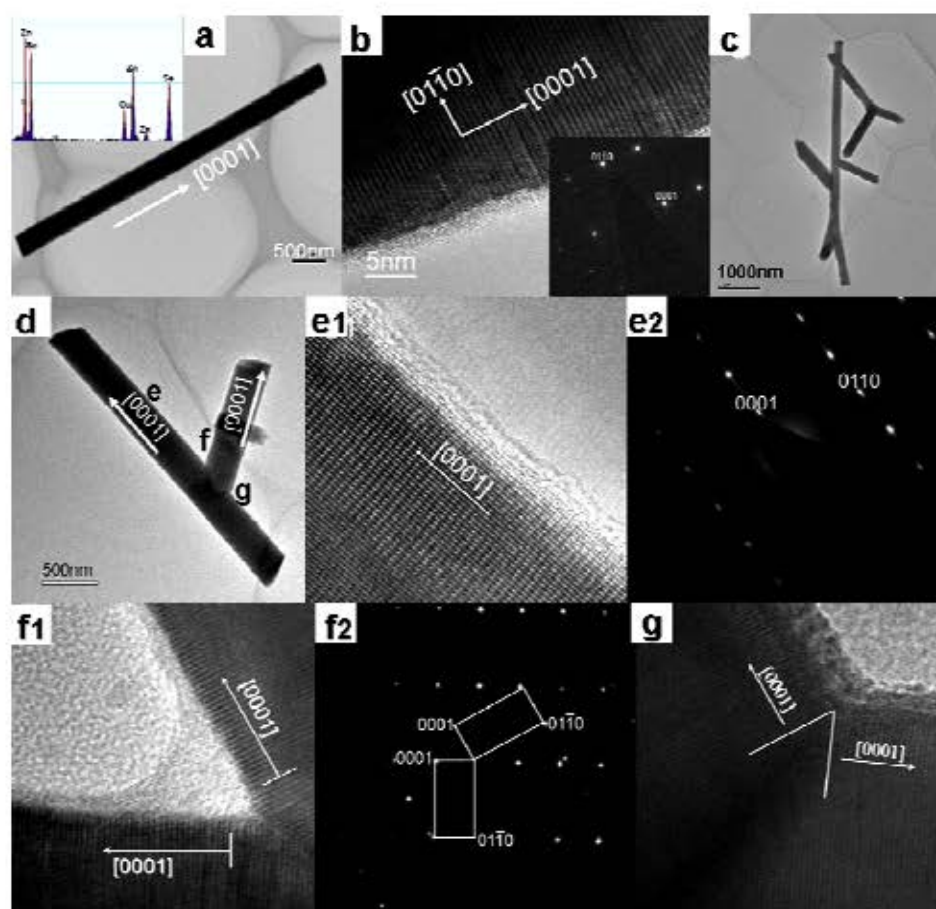


图 4-18 在区域 III 形成的 ZnSe 纳米线/枝状纳米线:(a) 单根 ZnSe 纳米线的 SEM 图像, 插图为相应的 EDS 谱图;(b) 对应于(a)图的 HRTEM 图像, 与插入的 SAED 图案相结合, 可

以得知纳米线的生长方向为[001]，与纳米棒的生长方向相同，区别与纳米带的[010]生长方向；(c, d) 枝状纳米线的 TEM 图像；(e1, f1, g) 枝状纳米线不同部位(d 图中 e, f, g)的 HRTEM 图像；(e2, f2) 为相应位置的 ED 图案，通过测量和计算，标定出枝状纳米线不同臂的生长方向均为[001]，与 ZnSe 纳米线的生长方向一致。

为了清楚研究纳米线的精细结构，我们还对样品进行了 TEM 的表征。图 4-18a 为一根纳米线典型的 TEM 照片，显示出其直径沿整根纳米线非常均匀，直径约 320 nm；插图为相应的 EDS 谱图，结果表明纳米线主要由等摩尔比的 Zn 和 Se 元素组成。图 4-18b 为图 a 中纳米线的 HRTEM 图像，插图为 SAED 图案，通过测量和计算，标定后的结果与在区域 II 中合成的 ZnSe 纳米棒的生长方向相同，这里 ZnS 纳米线的生长方向为[001]。图 4-18c、d 为枝状 ZnSe 纳米线的 TEM 图像，图 4-18e1、f1 和 g 为图 d 中枝状纳米线不同部位(d 图中 e, f, g)的 HRTEM 图像，图 4-18e2 和 f2 为相应位置的 ED 图案。HRTEM 图像非常清晰地显示了二维晶格条纹结构，证明 ZnSe 枝状纳米线的单晶结构，通过测量和计算，标定出枝状纳米线不同臂的生长方向均为[001]，与 ZnSe 纳米线的生长方向一致。

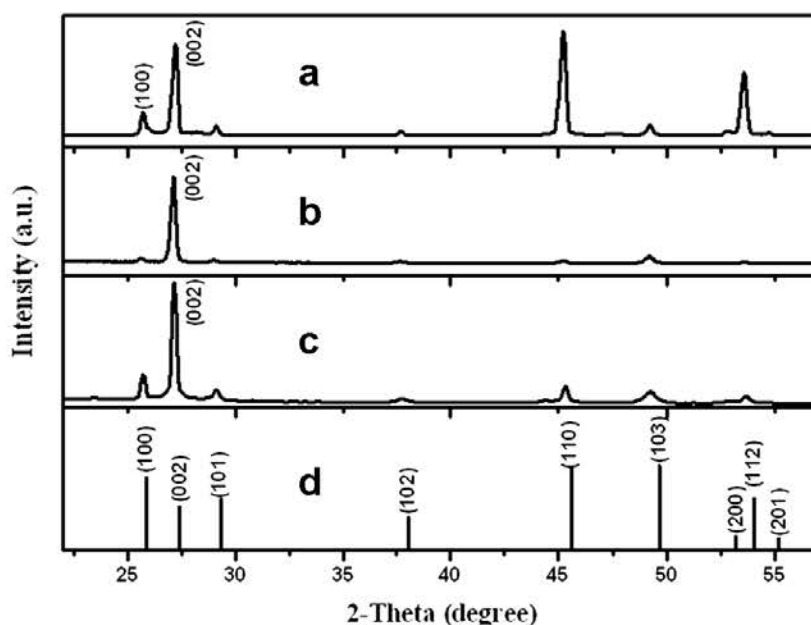


图 4-19 ZnSe 不同纳米结构的 XRD 谱图：(a) 在区域 I 合成的 ZnSe 纳米带；(b) 在区域 II 合成的 ZnSe 纳米棒；(c) 在区域 III 合成的 ZnSe 纳米线；(d) 六方 ZnSe 的标准谱 (JCPDS, No. 80-0008)。

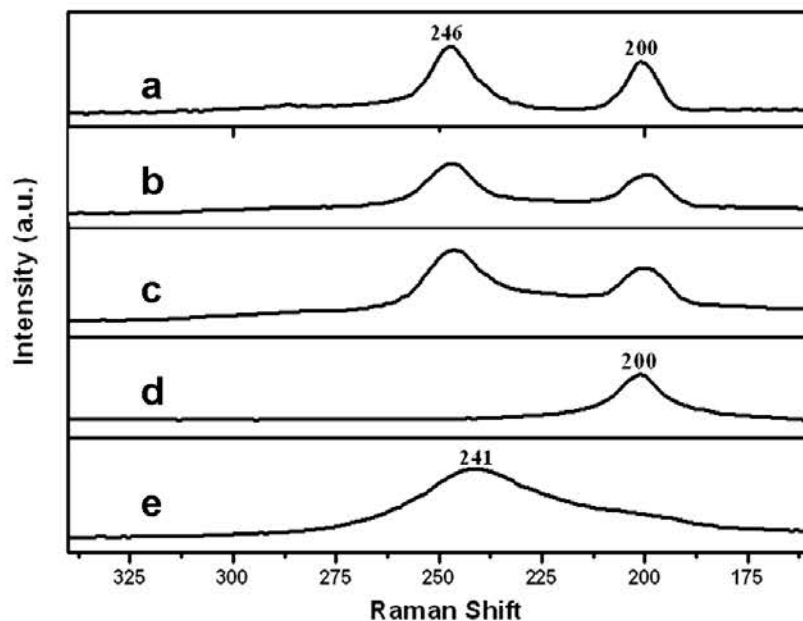


图 4-20 ZnSe 不同纳米结构的 Raman 谱图：(a) 在区域 I 合成的 ZnSe 纳米带；(b) 在区域 II 合成的 ZnSe 纳米棒；(c) 在区域 III 合成的 ZnSe 纳米线；(d) 铺好 CdSe 晶种的衬底；(e) ZnSe 粉末。

图 4-19 为 ZnSe 不同纳米结构的 XRD 谱图，所有的衍射峰都可以很好地归属为六方纤锌矿的硒化锌，经计算，其晶胞参数为 $a = 3.974 \text{ \AA}$, $c = 6.506 \text{ \AA}$ ，与文献报道的结果(JCPDS, No.80-0008)相吻合。图中没有出现任何杂质峰，表明产物具有很高的纯度。与六方相 ZnSe 的标准谱相比，纳米棒和线 c 轴方向((001)晶面)的相对衍射强度得到了明显的加强，这说明晶体沿 c 轴方向优势取向。而纳米带较纳米棒和线的(100)面的衍射峰强，这说明纳米带的生长方向与其有差异，这与 HRTRM 观测的结果是一致的。图 4-20 为 ZnSe 样品的 Raman 谱图， 200 cm^{-1} 的峰来自于衬底的 CdSe， 246 cm^{-1} 的峰可以归属为 ZnSe 的纵光学声子(LO)模式的 Raman 峰^{46,47,48}。与 ZnSe 粉末相比，ZnSe 纳米结构的 Raman 峰向高能方向有所位移。图 4-21 给出了纳米带的 XPS 谱图，从图中我们可以观察到位于 $E_B = 1022.20 \text{ eV}$ 和 $E_B = 53.9 \text{ eV}$ 的两个 XPS 峰，分别对应与 Zn^{2+} 和 Se^{2-} ，这些值和文献报道 ZnSe 的 XPS 结果相一致⁴⁹。通过对锌 (Zn_{2p}) 和硒 (Se_{3d}) 的 XPS 峰面积进行积分，我们可以计算出产物中 Zn 和 Se 原子的摩尔比为 1:1。纳米棒和纳米线的 XPS 结果与纳米带的一致。所有 XRD、Raman 和 XPS 的数据都证明了产物的组分是 ZnSe。

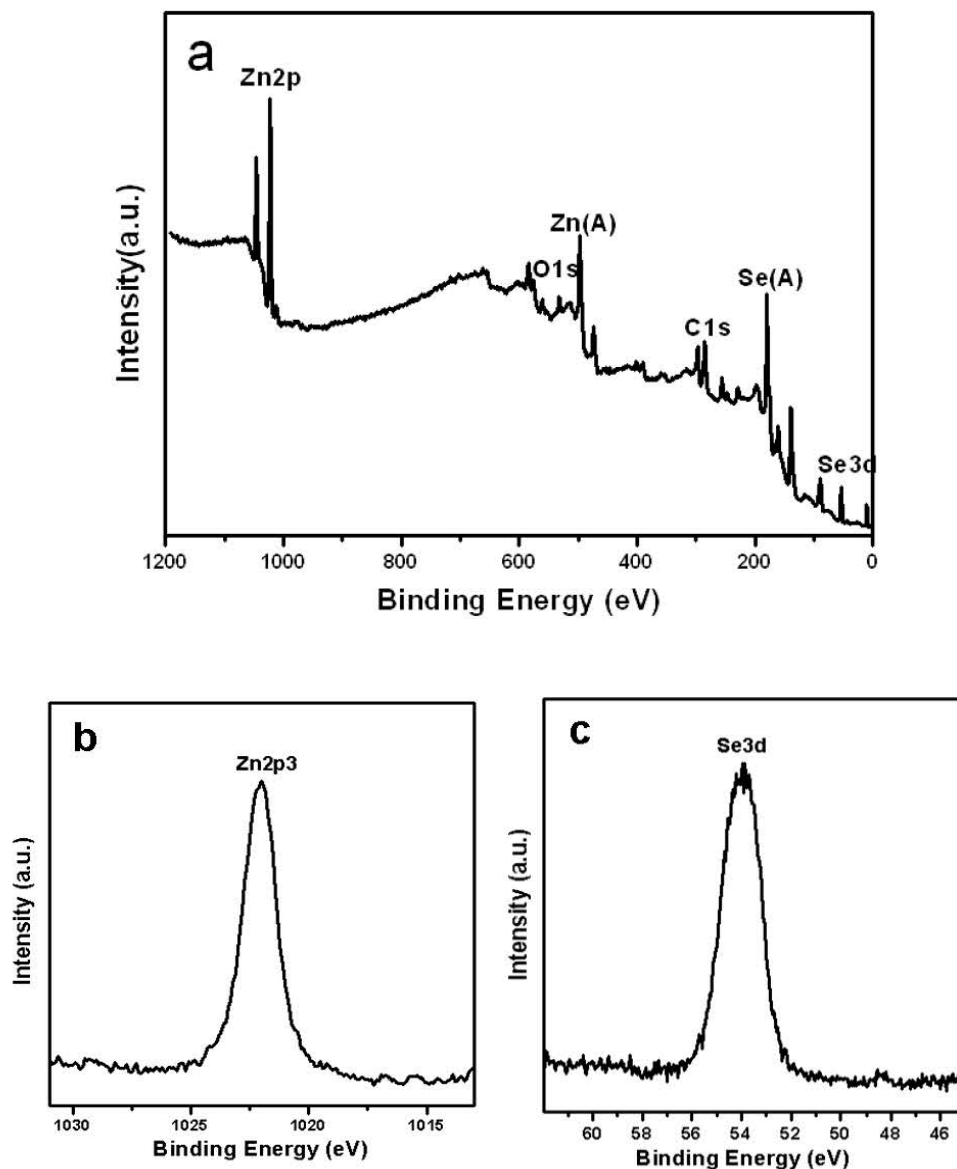


图 4-21 ZnSe 纳米带的 XPS 谱图: (a) 全谱图; (b) Zn 2p 能谱; (c) Se 3d 能谱。

4.3.4.2 生长机理探讨

当衬底只用硅片, 而不加 CdSe 晶种时, 我们观测不到纳米带棒线的存在(图 4-22)。显然 CdSe 薄膜在该实验中作为一个晶种诱导剂来诱导 ZnSe 纳米结构的生成。低的表面能有利于晶体成核, 文献报道, 在界面上沉积晶种可以降低表面能, 从而促进表面的成核⁵⁰。另一方面, ZnSe 和 CdSe 的晶胞参数比较接近, 根据晶格匹配的原理, ZnSe 在 CdSe 晶面上的外延生长应该比较容易, 事实上, ZnSe-CdSe 的核壳纳米结构文献中已有报道。因此, CdSe 纳米晶在 ZnSe 纳米材料的制备中起了非常重要的作用。

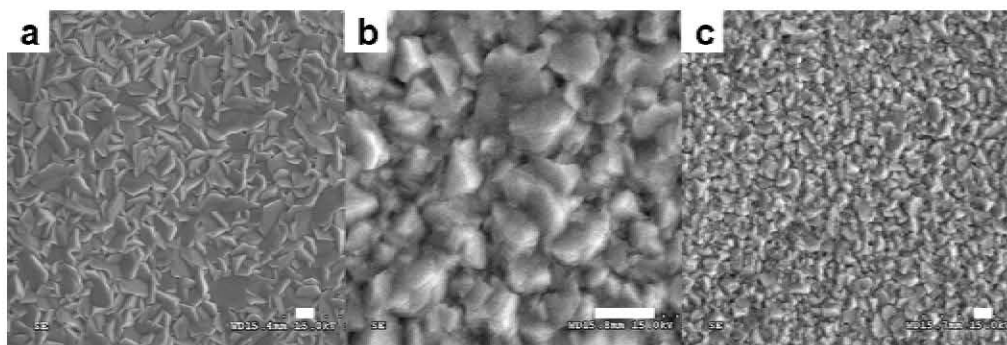


图 4-22 不用 CdSe 晶种的实验结果的 SEM 图像 (a) 区域 I; (b) 区域 II; (b) 区域 III (图中标尺均为 2 μm)。

ZnSe 纳米结构的生长是一个很复杂的过程，它们的生长可能是由热力学和动力学共同起作用的。根据气相沉积体系中 VS 机制和 VLS 机制的特点和这里所观测到的实验现象，我们认为 ZnSe 纳米结构的生长主要是由 VS 机制来控制的，主要原因有：(1) 在实验中，我们没有使用任何金属，更谈不上金属合金或催化剂的形成；(2) 对于 VLS 机制⁵¹来说，最主要的特征就是合成的纳米结构的顶端有催化剂纳米颗粒，然而在该体系中，我们在 ZnSe 纳米结构的顶端均没有观测到任何纳米颗粒的存在。

利用 VS 机制⁵²生长准一维纳米结构的过程中，形貌的控制主要是通过对原料蒸汽压的控制来实现的。当蒸汽压很低时，二维成核被抑制，所以纳米结构主要沿着一维方向生长，当纳米线的长度远小于表面扩散平均自由程时，纳米线的直径较均匀；当纳米线长度接近或大于表面扩散平均自由程时，纳米线的根部开始长粗；当蒸汽压增大到一定程度时，在表面上的二维成核的几率增加，如果纳米线的侧面是等同面，纳米线会长粗；如果纳米线的侧面不是等同面，表面能大的面会择优生长，成为另一个(次级)优先生长方向；当蒸汽压达到二维成核的临界值时，侧面的择优生长加剧，导致纳米线演化成纳米带结构。在区域 I 处，温度较高，材料的蒸发速度较快，气相原子的过饱和度很高，生长速度很大；同时在载气速度不大的情况下，距离原料较近的地方原料的分压较高，成核中心增加，所以最终的产物具有较大的宽度，于是就形成了纳米带。在衬底温度较低的区域(区域 II, III)，气体原子的饱和蒸汽压和迁移速度降低，成核中心也随之降低，此时，新产生的原子就更倾向吸附在能量较低的界面，较低的气源浓度不足以提供另一个方向的成核和生长，最终导致纳米棒和纳米线的生成。气源浓度低，形

成纳米材料的原料就少,因而得到纳米结构的尺寸也较小,这也就解释了区域 III 中纳米线尺寸最小的原因。

$$P_N = B \exp\left(-\frac{\pi\sigma^2}{k^2 T^2 \ln \alpha}\right) \quad \text{方程 I}$$

$$f = \frac{kT \ln \alpha}{\Omega_s} \quad \text{方程 II}$$

此外,我们还可以通过热力学的方程来解释不同温区形貌和尺寸的差异。方程 I、II 给出了二维成核的几率(P_N)、气相体系中生长的驱动力(f)与实验条件的关系^{53,54}: B 是常数, σ 是固态晶须的表面能(表面能与晶面有关,低弥勒指数面的表面能低), K 是玻尔兹曼常数, T 是温区的绝对温度, $\alpha = P/P_0$ ($\alpha > 1$), P_0 是温度 T 时的饱和蒸汽压, P 是实际的蒸汽压, Ω_s 是气体分子体积。从方程 I、II 可以看出温度和蒸汽压的增加,不仅有利于二维成核,导致形成纳米带;还有利于生长驱动力的增加,导致纳米材料的尺寸变大。在该实验中,从区域 I 到区域 III,温度和蒸汽压随之减小,二维成核的几率减小,形貌从纳米带变为纳米线;生长驱动力的减小,使区域 III 纳米线的尺寸小于纳米棒和纳米带。

4.3.4.3 发光性能研究

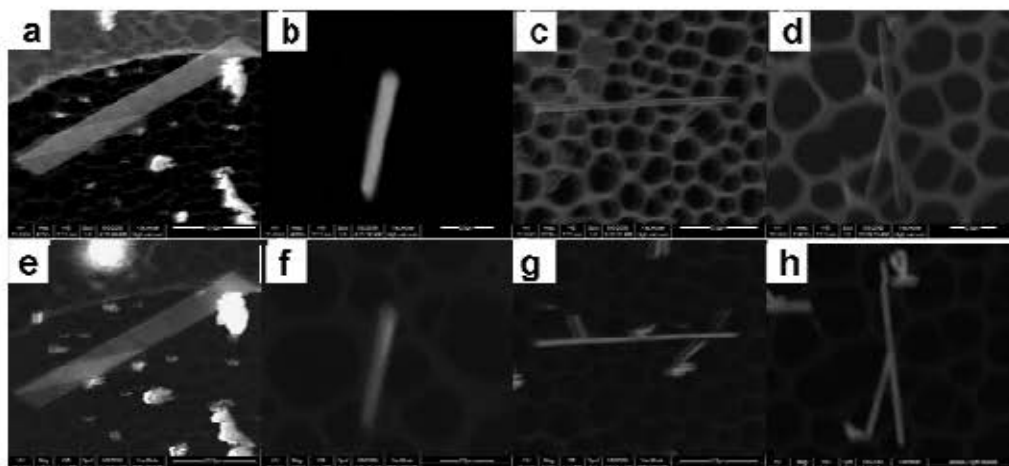


图 4-23 合成的各种 ZnSe 纳米结构的 SEM 图像和相应的阴极射线发光(CL)图像: (a, e) 在区域 I 合成的 ZnSe 单根纳米带; (b, f) 在区域 II 合成的 ZnSe 单根纳米棒; (c, g) 在区域 III 合成的 ZnSe 纳米线单根纳米棒; (d, h) 在区域 III 合成的 ZnSe 单个枝状纳米线。

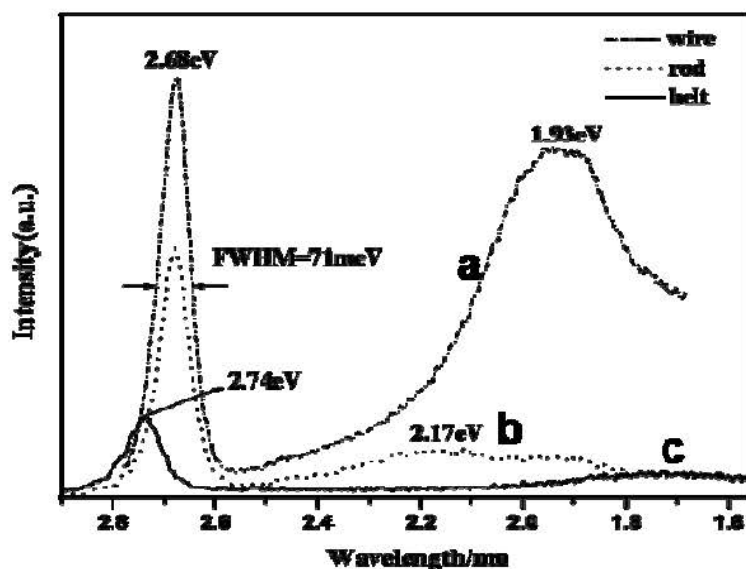


图 4-24 合成的各种 ZnSe 纳米结构在室温下的 CL 光谱；(a) 在区域 I 合成的 ZnSe 纳米带；(b) 在区域 II 合成的 ZnSe 纳米棒；(c) 在区域 III 合成的 ZnSe 纳米线。

这里，我们还测量了不同 ZnSe 纳米结构在室温下的阴极射线发光特性，加速电压为 15 kV。阴极射线发光的图像如图 4-23，可以看出 ZnSe 纳米结构的发光很强，亮度很大。图 4-24 为对应采集的阴极射线发光的光谱，a、b、和 c 曲线依次对应 ZnSe 单根纳米带、纳米棒和纳米线的光谱。从图中可以看出，纳米线的 CL 谱有两个稳定的发光带，发光中心分别位在 2.68 eV 和 1.93 eV；位于 2.68 eV 的峰很尖而且强度很大，通常归属为硒化锌的带隙发光⁵⁵，71 meV 的半峰宽比文献报道的结果还要窄⁵⁶。位于 1.93 eV 的桔红色的发光带一般归属为自发辐射^{57,58,59}，可能是由于缺陷态造成的，具体的原因还需要进一步的探讨。而纳米棒和纳米带则表现出与纳米线截然不同的发光现象。纳米棒在 2.17 eV 出现了一个新的发光带，可以是中性结合对($V_{Zn}D_{Zn}$)⁶⁰造成的；对于纳米带，带隙发光的位置相对于粉末态向高能端有所位移，可能是量子限域效应引起的。

4.3.5 SiO₂ 纳米管和 ZnS/SiO₂ 核壳纳米结构

管状纳米结构因为其独特的物理化学性质^{61,62}，以及在光电子器件、催化、储能等领域的潜在应用^{63,64}而受到人们的广泛关注。不同类型的无机纳米管，如 C⁶⁵、GaN^{66,67}、ZnO^{68,69}、ZnS⁷⁰、SiO₂ 等功能材料的纳米管已经被合成出来，所

涉及到的制备方法主要有：水热法、溶胶凝胶法⁷¹、模板法^{72,73}、无电沉积技术⁷⁴、表面活性剂诱导法、热蒸发法⁷⁵等等。与其它方法相比，模板法合成的纳米管具有单分散性好、长度和内外径的尺寸可调等优点，因而受到人们的普遍关注^{76,77}。模板法在前言 1.2.1 节中我们已有详细的描述，在此不做过多的说明，需要提及的是该实验中用到的是外延铸造法中的物理模板法。

SiO_2 纳米管由于其亲水、内外表面易修饰、室温可见光的发射等特性^{78,79}，及其在生物分析和分离、光电器件等领域的应用成为近年来研究的热点^{80,81}，因而开发大规模合成尺寸和形貌可控的 SiO_2 纳米管的方法至关重要。到目前为止，研究者们已开发出多种有效的方法来可控合成 SiO_2 纳米管，合成方法分为气相法和液相法，气相法主要有气液固法、化学气相沉积法和热蒸发法，液相法主要是溶胶凝胶法⁸²。鉴于本论文主要侧重于纳米材料的气相控制合成，在此仅介绍气相法合成 SiO_2 纳米管的实例：Bando 小组的 Shen 等通过热蒸发 SiO 、 ZnS 和 GaN 粉末的混合物在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 合成了 SiO_2 纳米管^{83,84}；Zhang 等通过 ZnS 和 Si 片在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 反应制备了 SiO_2 纳米管^{85,86}；Lee 等通过热蒸发 ZnS 或 ZnSe 和 SiO 的混合物在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 合成了 SiO_2 纳米管^{87,88}。但是，较高的反应温度限制了其大规模的制备，复杂结构的构筑方面研究也相对比较少。我们把晶种诱导的气相沉积技术引入推广到该体系，成功地制备了 SiO_2 纳米管。该方法有两个显著的优点：纳米管良好的单分散性和产物形貌的调控性。增加晶种的量，可以得到花状的纳米管，降低反应温度，可以得到 ZnS/SiO_2 的核壳纳米结构。此外，我们还对其生长机理和发光性能进行了较为详细的研究。

4.3.5.1 形貌和结构分析

(I) 样品 1 (反应温度 $1000\text{ }^\circ\text{C}$)

图 4-25 是在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下合成的 SiO_2 纳米管的 SEM 图像。研究分析表明，样品由大量均匀的纳米管组成，纳米管的直径在 $80\text{-}110\text{ nm}$ 之间，长度甚至达到了毫米的量级。通过仔细观测，我们发现这些纳米管的尺寸均一，单分散性很好。图 4-27 为样品的 XRD 谱图，从图中我们发现只有在 15 到 25 的角度区域有一非晶的宽的衍射峰，没有其它物质的晶相峰位出现，这说明合成的 SiO_2 纳米管为

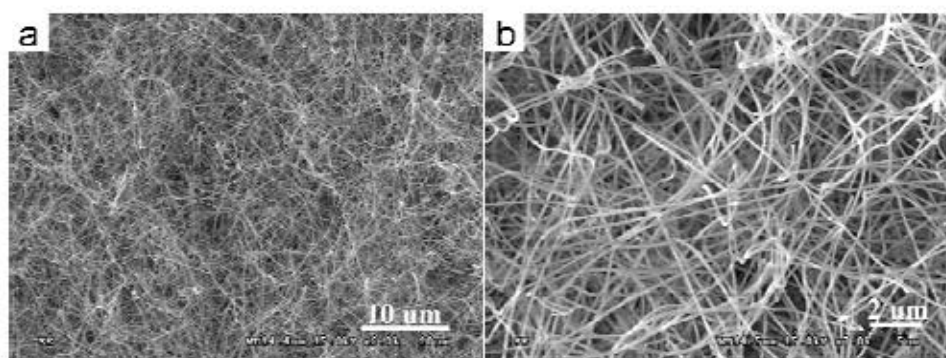


图 4-25 在 1000 °C 条件下合成的 SiO_2 纳米管不同放大倍数的 SEM 图像

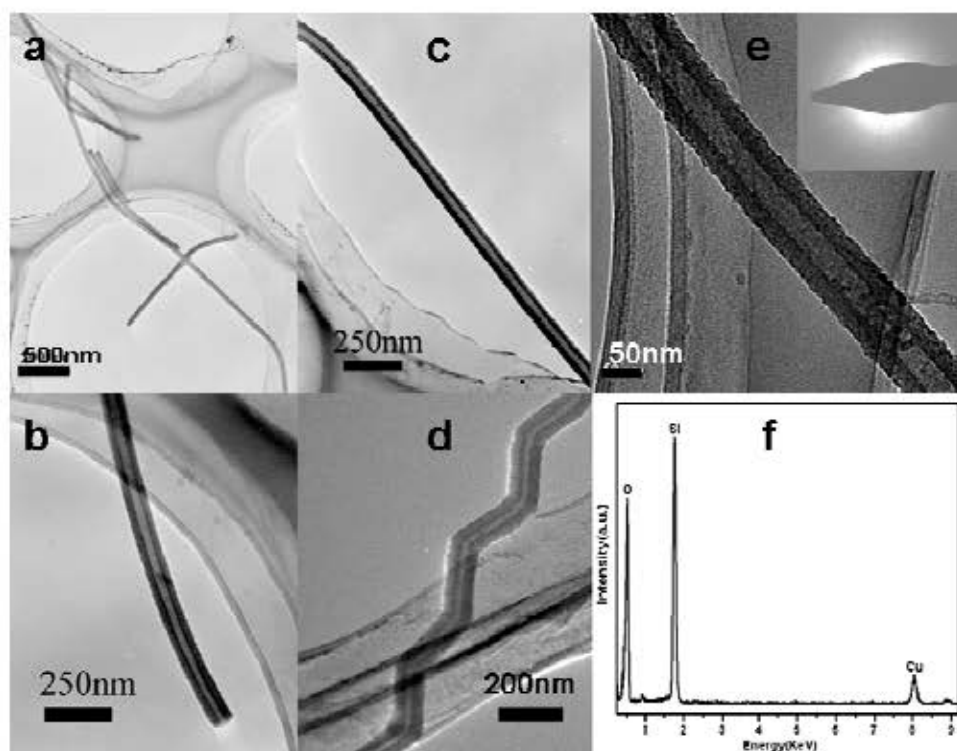


图 4-26 (a) 典型的 SiO_2 纳米管的 TEM 图像；(b) 一端开口的 SiO_2 纳米管的 TEM 图像；(c, d) 直的和“之”状的 SiO_2 纳米管的 TEM 图像；(e) SiO_2 纳米管的 HRTEM 图像，插图为相应的 SAED 图案，说明纳米管是非晶的；(f) SiO_2 纳米管的 EDS 谱图，其中 Cu 峰来自于支撑样品的微栅。

无定形结构，即非晶结构。为了清楚地了解 SiO_2 纳米管的精细结构，我们对样品进行了 TEM 的表征。图 4-26 为 SiO_2 纳米管的 TEM 图像，图像衬度的差别揭示出纳米管的管状结构。典型的 SiO_2 纳米管具有光滑的内外表面和均一的厚度，内径和外径都是圆形，外径的尺寸是 80 nm，与 SEM 观测到的结果一致。大多数的纳米管都是两端开口的（图 4-26b），除了直的纳米管，我们还观测到了“之”

字状的纳米管(图 4-26d)。图 4-26e 为 SiO₂ 纳米管的 HRTEM 图像, 我们没有观测到晶格条纹结构, 插图为相应的 SAED 图案, 显示其非晶的结构本质, 进一步证明了 SiO₂ 纳米管的无定形结构, 这与 XRD 的分析结果是一致的。EDS 谱图(图 4-26f) 表明纳米管主要有元素 Si 和 O 组成, 且二者的摩尔比约为 1:2。

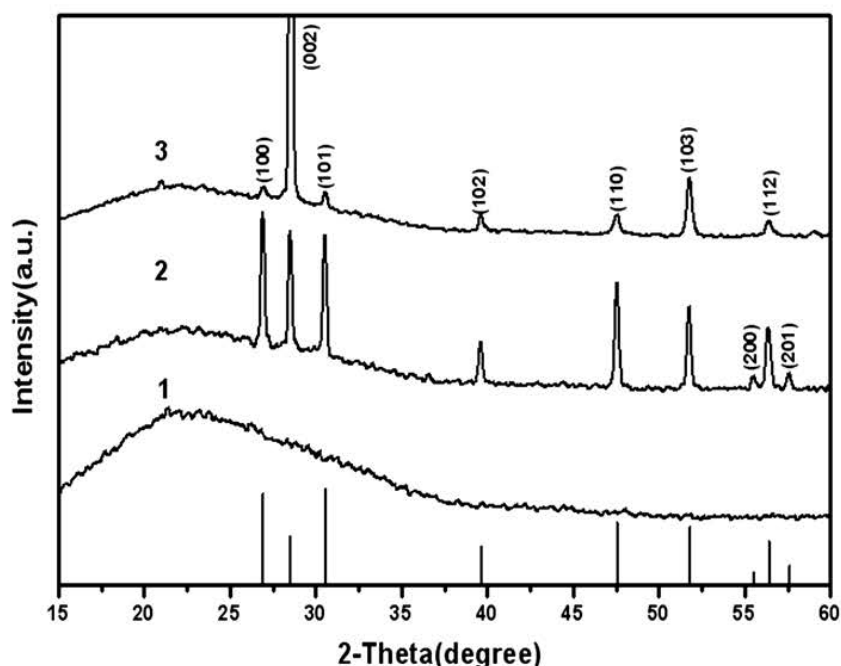


图 4-27 不同纳米结构的 XRD 谱图: (1) SiO₂ 纳米管(样品 1); (2) SiO₂ 花状纳米管(样品 2); (3) ZnS/SiO₂ 核壳纳米线(样品 3); 底部为六方相 ZnS 的标准谱(JCPDS, No. 36-1450)。

为了确定产物的组分和纯度, 我们进一步用 XPS 来分析产物中硅元素和氧元素的化学态以及硅元素和氧元素的摩尔比。图 4-28a 中 1 为 SiO₂ 纳米管的 XPS 谱图。图中没有出现任何杂质峰, 也没有观测到 CdSe 的存在。图 4-28b 显示的是二氧化硅中 Si_{2p} 的结合能, 大小为 103.5 eV (单质 Si 中 Si_{2p} 的结合能为 98.7 eV), 图 4-28c 则是二氧化硅中 O_{1s} 的结合能, 其值为 532.7 eV, 这些值和文献报道 SiO₂ 的 XPS 结果相一致^{89,90}。通过对硅 (Si_{2p}) 和氧 (O_{1s}) 的 XPS 峰面积进行积分, 可以计算出产物中硅和氧原子的摩尔比为 1:2。XRD、EDS 和 XPS 的分析表明合成的纳米管是无定形的 SiO₂ 纳米管。

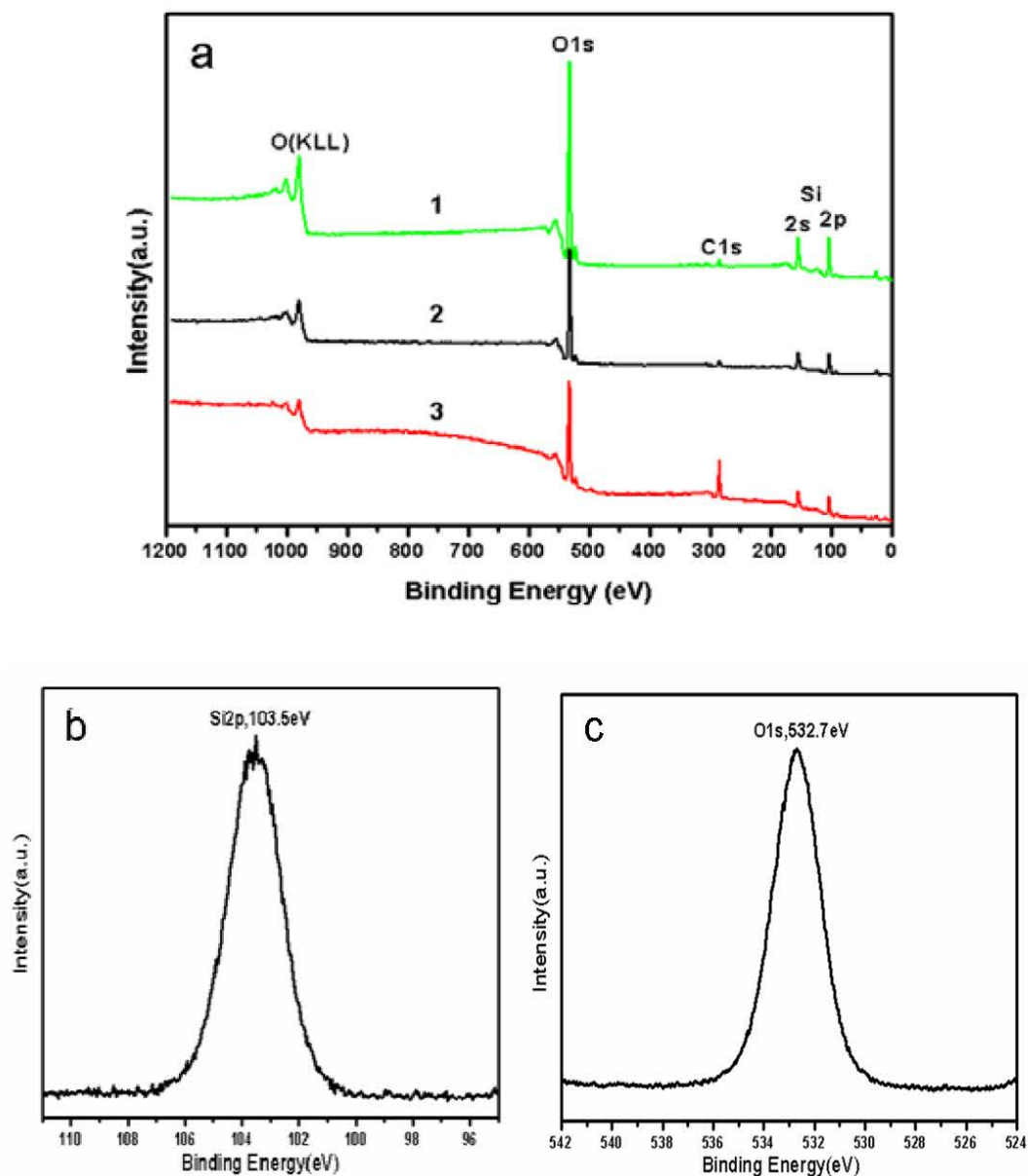


图 4-28 不同纳米结构的 XPS 谱图：(a) 全谱图；(b) Si 2p 能谱；(c) O 1s 能谱。

在 TEM 的观测中，我们不仅观测到了 SiO_2 的纳米管，还发现了少许的 ZnS 纳米线残存在 SiO_2 纳米管的核壳结构中。这些核壳纳米线的外径与上述介绍的 SiO_2 纳米管的外径尺寸相近，我们推测这些核壳纳米线有可能是形成 SiO_2 纳米管的中间态。需要说明的是 ZnS/ SiO_2 核壳纳米线在样品中所占的比例特别低 (<5%)。从图 4-29a 可以看出，ZnS 纳米线残留在开口的 SiO_2 纳米管中，这可能由于 ZnS 纳米线的不完全挥发导致的（见后面机理讨论）。纳米线内外衬度的差别证明其为核壳结构。图 a 左下角的插图为 ZnS/ SiO_2 核壳纳米线部分(图 a 中 b

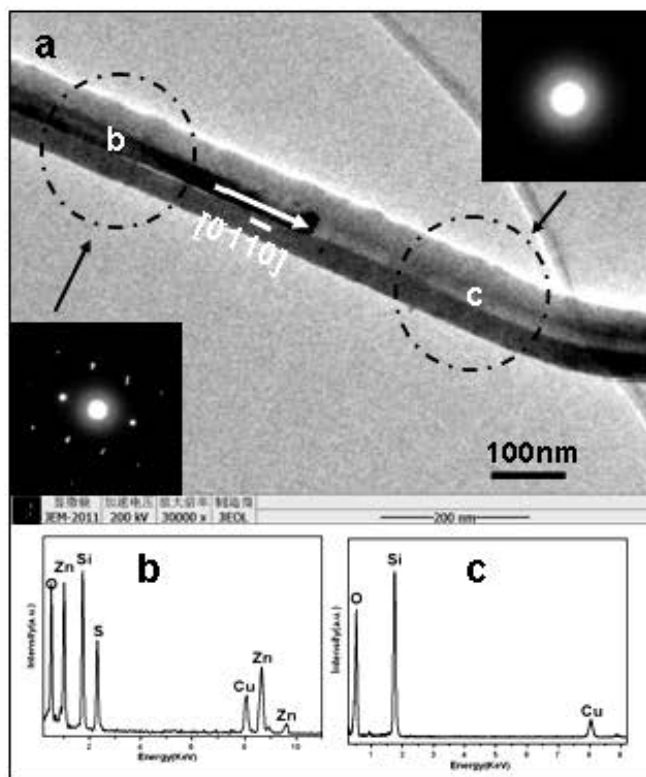


图 4-29 (a) 残留有 ZnS 纳米线的 SiO₂ 纳米管的 TEM 图像，插图为相应的 SAED 图案；(b, c) 图 a 中 b 处和 c 处的 EDS 谱图。

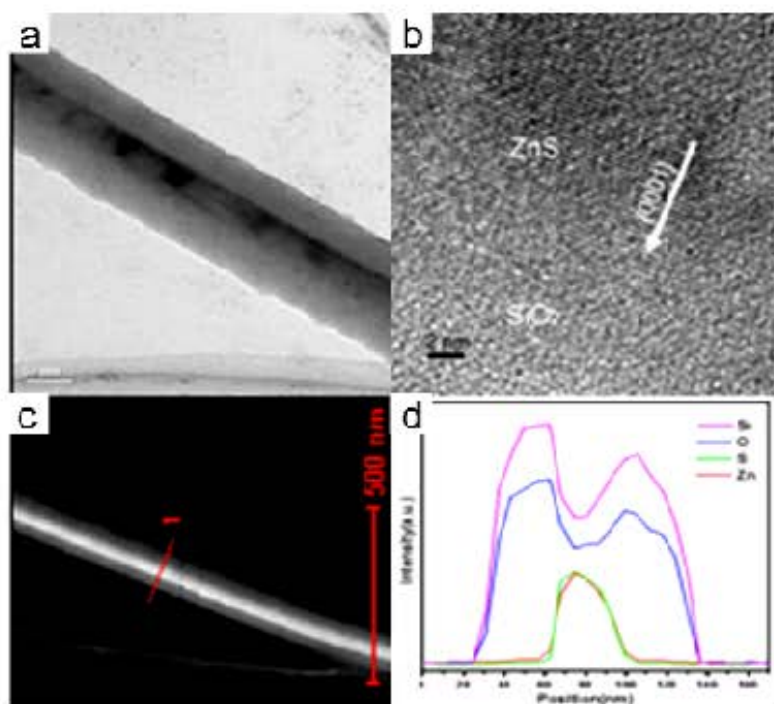


图 4-30 (a) 残留有 ZnS 纳米线的 SiO₂ 纳米管的 TEM 图像；(b) ZnS 纳米线和 SiO₂ 纳米管界面处的 HRTEM 图像；(c) ZnS/SiO₂ 核壳纳米线的 STEM 图像；(d) 相应的元素线扫描图像。

处)的 SAED 图案, 图中清晰的衍射斑点表明 ZnS 纳米线的单晶结构, 通过计算标定出纳米线的生长方向为[010]; 弥散的衍射斑表明 ZnS 纳米线被无定形的 SiO₂ 所包覆。图 2-32b 为 ZnS 纳米线与 SiO₂ 纳米管界面的 HRTEM 图像, 清晰地反映出核壳纳米结构的壳是无定形的, 核是单晶结构的, 与 SAED 的标定结果一致。图中显示的晶格条纹很清晰, 间距为 0.31 nm, 对应于六方相 ZnS 的(002) 面。图 4-29b, c 为图 4-29a 中 b 处和 c 处的 EDS 谱图。通过对比, 我们发现元素的壳是由元素 Si 和 O 组成的, 两者的摩尔比为 1:2; 核是由元素 Zn 和 S 组成, 两者的摩尔比为 1:1, 其中 Cu 峰来自于支撑样品的微栅。图 4-31c 为核壳结构的 STEM 图像, 图 4-31d 为元素 Si、O、Zn 和 S 的线扫描图像(沿图 4-31c 中的红线)。Si 和 O 的图像轮廓在左右两边各有一个峰, Zn 和 S 的图像轮廓在中间有峰, 进一步验证了 ZnS/SiO₂ 的核壳结构。

(II) 样品 2 (反应温度 1000 °C, 立方相 CdSe 纳晶的用量是样品 1 的 2 倍)

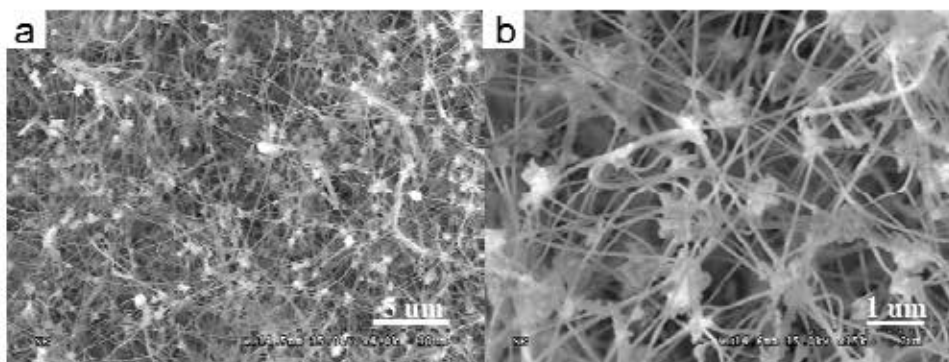


图 4-31 在 1000 °C 条件下合成的 SiO₂ 花状纳米管(样品 2)不同放大倍数的 SEM 图像

增加硅片上立方相 CdSe 纳晶的用量, 其它实验条件与样品 1 相同, 产物的物相和形貌会发生变化。图 4-27a 中 2 为样品 2 的 XRD 谱图, 与样品 1 的 XRD 谱图不同, 除了在 15-35 角度区域有个归属为无定形的 SiO₂ 的宽的衍射峰外, 还有许多晶相的峰位出现, 通过与标准谱图(JCPDS, No. 36-1450)对比, 我们发现所有的衍射峰都可以很好地归属为六方相的 ZnS。XRD 的结果表明产物是由无定形的 SiO₂ 和六方相的 ZnS 组成的。图 4-28a 中 2 为样品 2 的 XPS 谱图, 与样品 1 的 XPS 谱图一样, 只观测到 SiO₂ 的 Si 和 O 的峰, 没有观测到 ZnS 和 CdSe 的存在。图 4-31 是样品 2 的 SEM 图像, 从图中可以看出样品 2 仍然为管状结构, 与样品 1 所不同的是这些纳米管交织在一起, 有个花状的接点, 因此我们称之为

花状的纳米管。花状纳米管的直径与样品 1 的尺寸接近, 大约都在 100 nm 左右, 单分散性也较好。图 4-32 为花状纳米管的 TEM 图像, 衬度的差异证明其为管状结构。图 4-32a 的插图 of 花状纳米管接点的高倍 TEM 图像, 我们发现花状部分是由四个直径 100 nm, 长度 200 nm 左右的纳米管交织在一起组成的。这些枝状的纳米管有望在微流体传输方面有所应用。纳米管部位的 SAED 图案表明纳米管部位是无定形的, 花状部位的 EDS 的结果表明该部分除了 SiO_2 成份外, 还含有少量的 ZnS。根据以上的分析, 我们认为花状纳米管的管状部分是由无定形的 SiO_2 组成的, 花状部分是由无定形的 SiO_2 和晶态的 ZnS 组成的, ZnS 颗粒埋藏在纳米花结构的中央, 这也就解释了 XRD 分析可以观测到 ZnS 的存在, 而 XPS 却检测不到的原因。

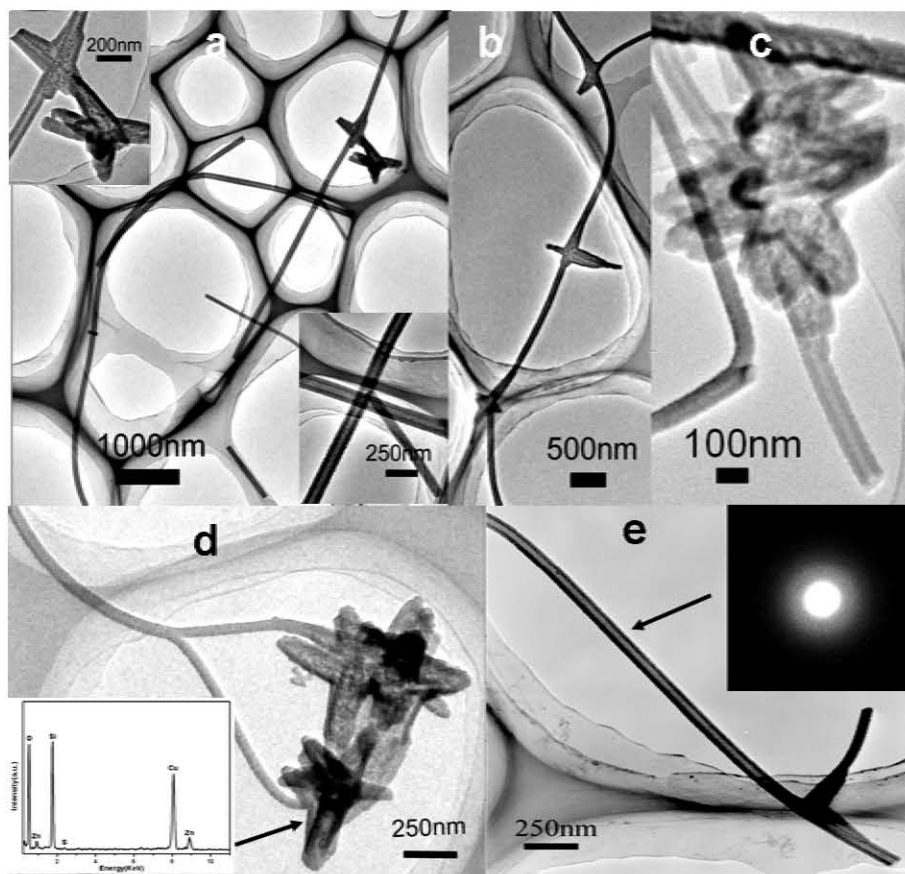


图 4-32 SiO_2 花状纳米管的 TEM 图像

(III) 样品 3 (反应温度 900 °C, 其它实验条件与样品 1 完全相同)

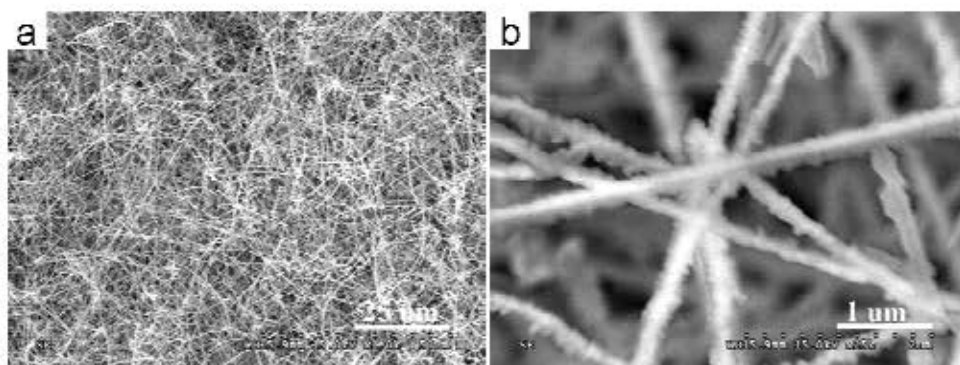


图 4-33 在 900 °C 条件下合成的 ZnS/SiO₂ 核壳纳米线(样品 3)不同放大倍数的 SEM 图像

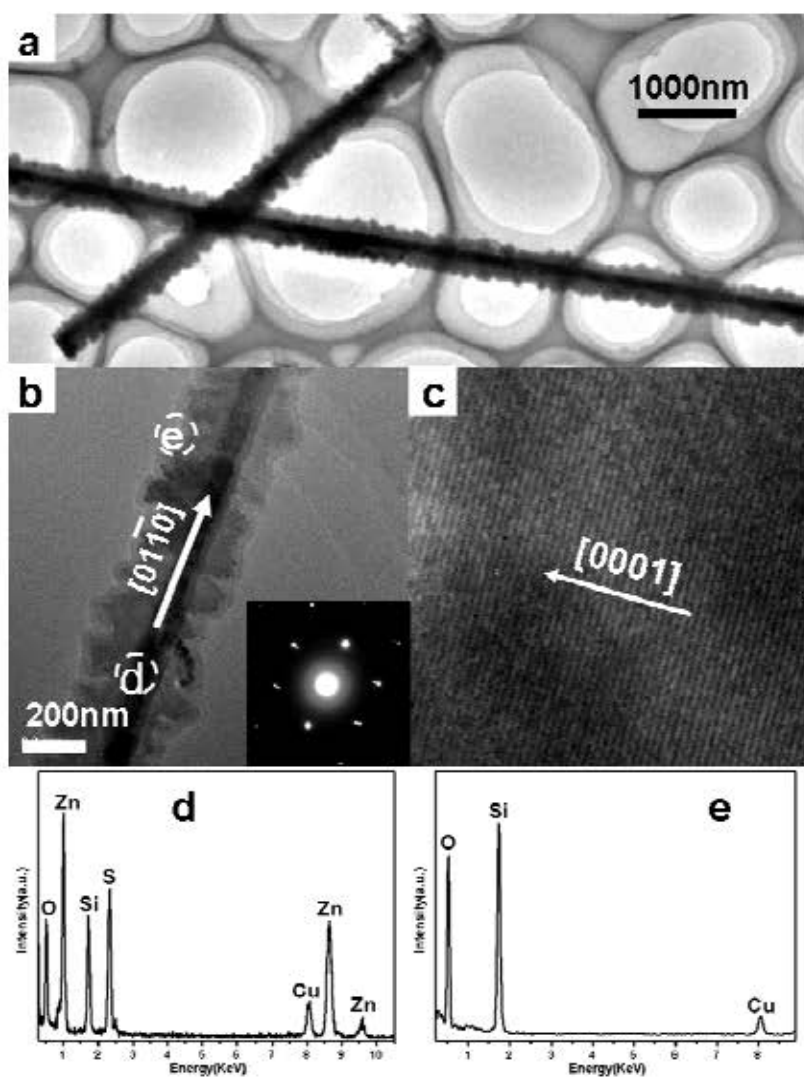


图 4-34 (a) 典型的 ZnS/SiO₂ 核壳纳米线的 TEM 图像；(b) 单根 ZnS/SiO₂ 核壳纳米线的 TEM 图像，插图为对应的 SAED 图案；(c) 图 b 中 d 处的 HRTEM 图像；(d, e) 图 b 中 d 处和 e 处的 EDS 谱图。

当反应温度从 1000 °C 降低到 900 °C, 其它实验条件与样品 1 完全相同, 产物的物相和形貌也会发生变化。图 4-27a 中 3 为样品 3 的 XRD 谱图, 与样品 2 的 XRD 谱图相同, 样品 3 也是由无定形的 SiO_2 和六方相的 ZnS 组成的。SEM 图像 (图 4-33) 显示, 样品 3 的形貌与样品 1 和 2 有所不同, 虽然都是线状的结构, 但是样品 3 的直径要比样品 1 和 2 的大, 表面也明显没有样品 1 和 2 的光滑。图 4-34 为样品 3 的 TEM 图像, 纳米线内外衬度的差别证明其为核壳结构, 与样品 1 中偶尔观测到的核壳结构不同, 这里的所有纳米线均为核壳纳米线, 且壳的表面不光滑。核纳米线的直径约为 80-100 nm, 壳的直径约为 100-150 nm。图 2-36b 为高倍的 TEM 图像, 插图为相应部位的 SAED 图案, 图 4-34c 为图 b 中 d 处的 HRTEM 图像, 图 4-34b 和 4-34c 为图 b 中不同部位的 EDS 谱图, 与前面 ZnS/ SiO_2 核壳结构认定的过程相似, 实验数据分析表明该核壳纳米结构中核为单晶的六方相的 ZnS 纳米线, 生长方向为 [010], 壳为无定形的 SiO_2 。

4.3.5.2 生长机理的探讨

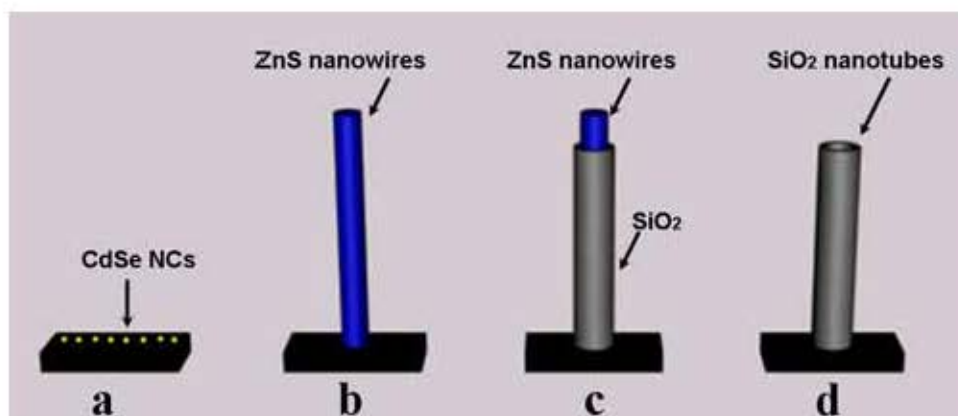


图 4-35 SiO_2 纳米管的生长模型示意图

根据以上实验数据的分析, 我们推测 SiO_2 纳米管是基于 ZnS 纳米线做模板生长的, 生长模型如图 4-35 所示。这个过程分为三步: ZnS 纳米线生长、 SiO_2 吸附在 ZnS 纳米线上形成 ZnS/ SiO_2 核壳结构、ZnS 纳米线的蒸发而得到 SiO_2 纳米管。需要说明的是在相同的实验条件下, 无论是用 ZnS 粉末还是不用立方相 CdSe 晶种, 都不能得到 SiO_2 的管状结构。在反应的初期, 衬底上的 CdSe 晶种作为成核剂降低了 ZnS 纳米线生长的界面能, 诱导了 ZnS 纳米线的形成。这个过程在 ZnSe 纳米结构的形成过程中我们已有相似的阐述, 在此不做详细讨论。

六方相 ZnS 的(010)面和立方相 CdSe 的(111)面的晶胞参数比较接近,根据晶格匹配的外延生长规则,纳米线沿着[010]的方向生长。若硅片上的 CdSe 晶种的量较多时,就会有多余的晶种吸附在 ZnS 的纳米线上,而这些吸附的晶种又会成为 ZnS 气体的吸附中心,再次诱导 ZnS 纳米线的生长,导致枝状和花状纳米线的生长。同时,基片硅的表面在高温时被氧化成 SiO_x (氧来自于炉膛中残余的 O_2),此时 ZnS 的纳米线无疑成为 SiO_x 气体很好的吸附点位,作为模板诱导 SiO_2 管的形成。这些硅的氧化物会环绕在 ZnS 纳米线的表面进而被氧化为 SiO_2 , 包覆在 ZnS 纳米线的表面,形成 ZnS/ SiO_2 核壳纳米结构。这个推论来自于两个事实:(1) 没有提供其它的 Si 和 O 的来源;(2) 纳米管只能在硅的衬底上形成,说明产物中 Si 来自于硅片。随着温度的进一步升高, ZnS 纳米线会蒸发从核壳结构中逃逸出去,最终形成 SiO_2 的纳米管。推测的主要原因是:(1) 当反应温度低时,产物为 ZnS/ SiO_2 的核壳结构,温度高时,产物为 SiO_2 的纳米管,并且我们观测到有少许的 ZnS/ SiO_2 核壳结构和 SiO_2 纳米管共存的结构;(2) 当晶种多时,形成的花状纳米管的花状部位有少许的 ZnS 颗粒的存在,原因在于枝状结构不利于 ZnS 气体的逃逸,致使有少量的 ZnS 残留在样品中。

4.3.5.3 发光性能研究

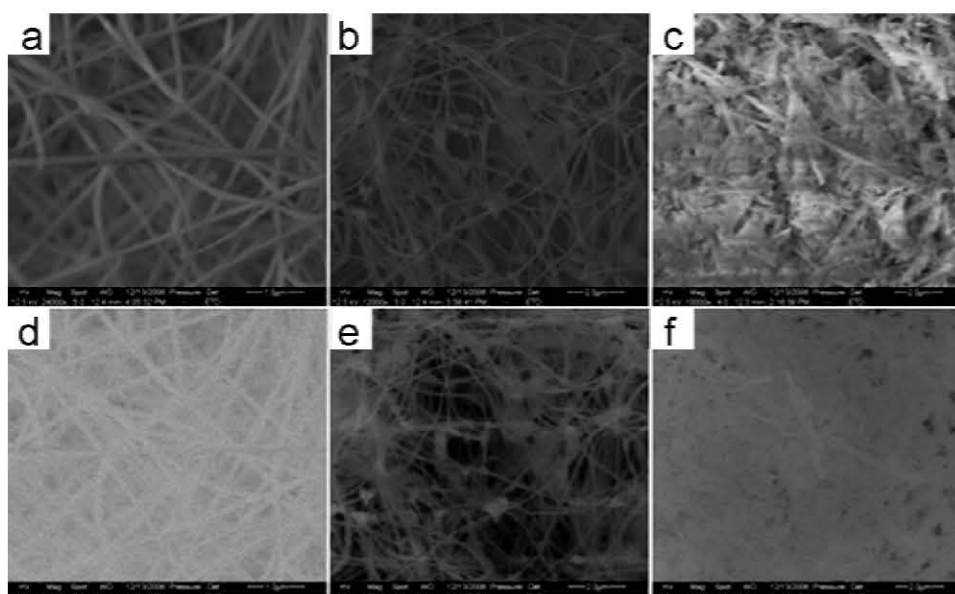


图 4-36 不同纳米结构在室温下的 SEM 图像和相应的 CL 图像:(a, d) SiO_2 纳米管(样品 1); (b, e) SiO_2 花状纳米管(样品 2); (c, f) ZnS/ SiO_2 核壳纳米线(样品 3)。

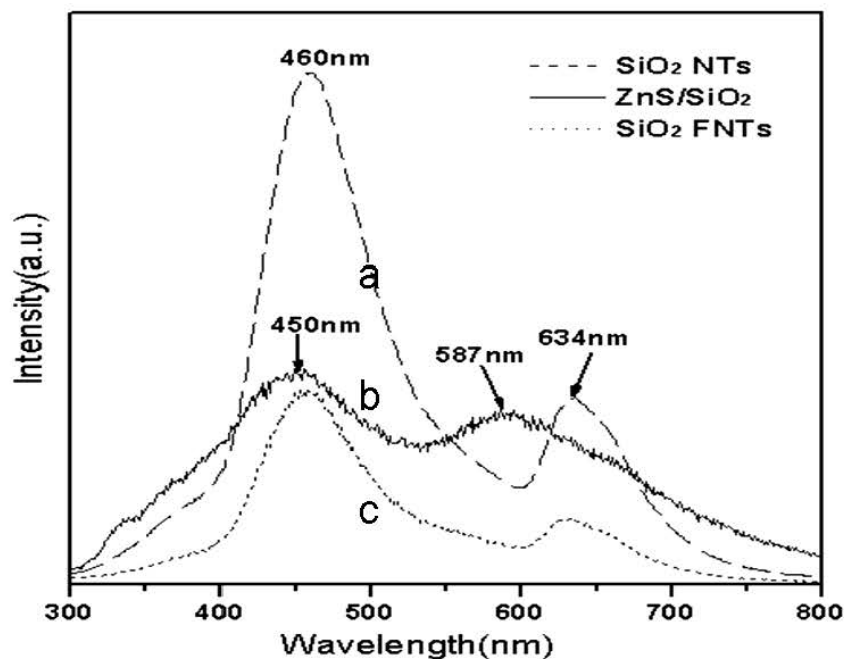


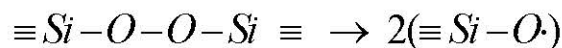
图 4-37 不同纳米结构在室温下 CL 光谱: (a) SiO₂ 纳米管(样品 1); (b) SiO₂ 花状纳米管(样品 2); (c) ZnS/SiO₂ 核壳纳米线(样品 3)。

这里,我们还测量了不同纳米结构在室温下的阴极射线发光特性,加速电压为 15 kV。阴极射线发光的图像如图 4-36,可以看出纳米结构的发光很强。图 4-37 是采集的相应纳米结构的阴极射线发光的光谱, a、b 和 c 曲线依次对应于 SiO₂ 纳米管、花状纳米管和 ZnS/SiO₂ 核壳纳米线的光谱。从图中可以看出, SiO₂ 纳米管的 CL 光谱有两个稳定的发光带,发光中心分别在为 460 nm (2.70 eV)和 634 nm (1.95 eV)。据我们所知,这是首次在 SiO₂ 纳米结构中同时观测到蓝光和红光发射。关于 460 nm 附近的蓝光发射,文献报道的比较多,例如: Zhang 等在采用溶胶-凝胶模板法合成的 SiO₂ 纳米管中发现了 486 nm 左右的发光峰⁹⁰; Jiang 等在采用溶胶-凝胶法合成的 SiO₂ 纳米管中观测到了发光主峰为 435 nm,肩峰为 410 nm 和 460 nm 的蓝光发射带⁹¹; Wu 等在碳热还原法制备的 SiO₂ 纳米线中观测到发光主峰为 435 nm,肩峰为 420 nm 和 465 nm 的蓝光发射带⁹²; Yu 等在激光辅助的气相法中制备的 SiO₂ 纳米线观测到主峰为 420 nm,肩峰为 480 nm 附近的蓝光发射带⁹³。同种材料不同的发光现象表明 SiO₂ 材料的发光不仅于材料本身的组份有关,还与合成材料的实验条件有关。

自从首次观测到由小于能隙的光子辐射诱导非晶 SiO₂ 产生缺陷以来,人们

致力于缺陷产生机理的研究。随着紫外光激光器镜片需求的增加，人们对非晶 SiO₂ 的缺陷性质及其光致发光性能进行了深入的研究⁹⁴。研究表明，无论是 SiO₂ 玻璃还是 SiO₂ 纳米结构，位于 1.6 eV 到 4.3 eV 的发光峰位大都是由结构缺陷或缺位所引起的^{95,96}。例如：2.7 eV 附近的发光峰来自于中性氧缺陷(≡Si-Si≡)，3.0 eV 附近的发光峰来自于某些内在的抗磁缺陷中心(O-Si-O)⁹⁷，这些缺陷的产生主要是由于氧不足⁹⁸。因此我们认为在本实验中蓝光的发射峰是由于缺氧导致的缺陷态造成的。

Awaku 和 Kawazoe⁹⁹等在富氧的 SiO₂ 观测到了 1.95 eV 附近的发光峰，他们认为这是由于 O₃ 的光分解造成的，然而本实验中的 SiO₂ 纳米结构是在缺氧的条件下合成的，因此排除了这种机理。Glinka 等在缺氧或富含 OH 的 SiO₂ 的结构中也观测到了红光的发射，将其归因于非桥键氧空穴中心(NBOHC, ≡Si-O·)^{100,101,102}。在阴极射线发光的测试中，在高能的电子束轰击下样品可能会产生非桥键氧空穴中心：



因此，我们认为 NBOHC 后续的激发导致了 SiO₂ 纳米管样品的红光发射。

花状的 SiO₂ 纳米管有两个稳定的发光带，发光中心分别在 456 nm 和 630 nm，较纳米管的发光带有所蓝移。ZnS/SiO₂ 核壳纳米线也有两个稳定的发光带，发光中心分别在 450 nm 和 587 nm，与 SiO₂ 纳米管的发射谱相比，蓝光附近的发光峰的相对强度降低且蓝移了 10 nm，而绿光附近的发射峰的相对强度却增高了，且蓝移了 47 nm，峰位的蓝移可能与内部的 ZnS 纳米线有关。我们认为 587 nm 附近的发光峰可能来自于某些自催化中心或中间态⁸³，其具体的原因还需要做进一步的研究。

§ 4.4 本章小结

基于外延取向生长中晶格匹配的基本原理，我们将无机半导体纳米晶种作为催化剂和成核剂引入到气相沉积体系中，成功地构筑了尺寸可调的 ZnS 四臂棒结构、火箭状的 CdS 四臂棒结构、形貌可调的 ZnSe 纳米结构、SiO₂ 纳米管和 ZnS/SiO₂ 的核壳纳米线结构。研究表明晶种的加入不仅有利于无机物的成核和取

向生长，也有利于纳米材料多级结构的构筑。

§ 4.5 参 考 文 献

- 1 Z. A. Peng, X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3343.
- 2 Z. A. Peng, X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 183.
- 3 Q. Pang, L. J. Zhao, Y. Cai, D. P. Nguyen, N. Regnault, N. Wang, S. H. Yang, W. K. Ge, R. Ferreira, G. Bastard, J. N. Wang, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5263.
- 4 Y. F. Qiu, S. H. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1345.
- 5 Y. C. Zhu, Y. Bando, D. F. Xue, D. Golberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16196.
- 6 L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12700.
- 7 C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Proyen, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 10086.
- 8 L. Carbone, S. Kudera, E. Carlino, W. J. Parak, C. Giannini, R. Cingolani, L. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 748.
- 9 李运超, 中国科学院研究生院博士学位论文, **2005**.
- 10 L. Manna, D. J. Milliron, A. Meisel, W. C. Scher, A. P. Alivisatos, *Nature* **2003**, *2*, 382.
- 11 D. J. Milliron, S. M. Hughes, Y. Cui, L. Manna, J. B. Li, L. W. Wang, A. P. Alivisatos, *Nature* **2004**, *430*, 190.
- 12 L. Manna, E. C. Scher, L. S. Li, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7136.
- 13 D. V. Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18826.
- 14 B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9463.
- 15 D. Moore, Z. L. Wang, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3898.
- 16 X. H. Zhang, Y. Zhang, Y. P. Song, Z. Wang, D. P. Yu, *Physica E* **2005**, *28*, 1.
- 17 Y. Jiang, X. M. Meng, J. Liu, Z. R. Hong, C. S. Lee, S. T. Lee, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1195.
- 18 Z. W. Wang, L. L. Daemen, Y. S. Zhao, C. S. Zha, R. T. Downs, X. D. Wang, Z. L. Wang, R. J. Hemley, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 922.
- 19 Y. F. Hao, G. W. Meng, Z. L. Wang, C. H. Ye, L. D. Zhang, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1650.

- 20 D. Moore, Y. Ding, Z. L. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5150.
- 21 Y. C. Zhu, Y. Bando, D. F. Xue, D. Golberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16196.
- 22 C. D. Wanger, A. V. Naumkin, A. K. Vass, J. W. Allison, C. J. Powell, J. R. Rumble, Jr., *NIST X-ray photoelectron Spectroscopy Database*, version 3.4, NIST Standard Reference Database 20 (web version); National Institutes of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, **2003**; <http://srdata.nist.gov/xps>.
- 23 T. Y. Zhai, Z. J. Gu, Y. Ma, W. S. Yang, L. Y. Zhao, J. N. Yao, *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *100*, 281.
- 24 M. Chen, Y. Xie, J. Lu, Y. J. Xiong, S. Y. Zhang, Y. T. Qian, X. M. Liu, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 748.
- 25 D. V. Talapin, R. Koeppe, S. Götzinger, A. Kornowski, J. M. Lupton, A. L. Rogach, O. Benson, J. Feldmann, H. Weller, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1677.
- 26 J. J. Li, Y. A. Wang, W. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12567.
- 27 Y. C. Zhu, Y. Bando, D. F. Xue, D. Golberg, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 831.
- 28 D. Xue, S. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 503.
- 29 I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 244.
- 30 H. J. Fan, B. Fuhrmann, R. Scholz, C. Himcinschi, A. Serger, H. Leipner, A. Dadger, A. Krost, S. Christiansen, U. Gösele, M. Zacharias, *Nanotechnology* **2006**, *17*, S231.
- 31 赵青, 北京大学博士学位论文, **2006**.
- 32 C. R. Wang, J. Wang, Q. Li, G. C. Yi, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1471.
- 33 R. Rujkorakarn, A. J. Nelson, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 8557.
- 34 Y. Jiang, X. M. Meng, W. C. Yiu, J. Liu, J. X. Ding, C. S. Lee, S. T. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2784.
- 35 A. Colli, S. Hofmann, A. C. Ferrari, C. Ducati, F. Martelli, S. Rubini, S. Cabrini, A. Franciosi, J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 153103.
- 36 Y. G. Wang, B. S. Zhou, T. H. Wang, N. Wang, Y. Cai, Y. F. Chan, S. X. Zhou, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 2420.
- 37 X. T. Zhang, K. M. Ip, Q. Li, S. K. Hark, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 203114.
- 38 Q. Li, X. G. Gong, C. R. Wang, J. Wang, K. Ip, S. Hark, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1436.
- 39 X. F. Duan, C. M. Lieber, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 298.

- 40 R. Solanki, J. Huo, J. L. Freeouf, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3864.
- 41 J. Q. Hu, Y. Bando, D. Golberg, *Small* **2005**, *1*, 95.
- 42 S. L. Xiong, J. M. Shen, Q. Xie, Y. Q. Gao, Q. Tang, Y. T. Qian, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1787.
- 43 Z. Y. Wang, Q. F. Lu, X. F. Fang, X. K. Tian, L. D. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 661.
- 44 Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science* **2001**, *291*, 1947.
- 45 Y. Jiang, X. M. Meng, J. Liu, Z. Y. Xie, C. S. Lee, S. T. Lee, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 323.
- 46 Xiang, B.; Hang, H. Z.; Li, G. H.; Yang, F. H.; Su, F. H.; Wang, R. M.; Xu, J.; Lu, G. W.; Xun, X. C.; Zhao, Q.; Yu, D. P. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3330.
- 47 Mountaiaris, T. J.; Peck, J. D.; Stoltz, S.; Yu, W. Y.; Petrou, A.; Mattocks, P. G. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2270.
- 48 B. Schreder, A. Materny, W. Kiefer, G. Bacher, A. Forchel, G. Landwehr, *J. Raman Spectrosc.* **2000**, *31*, 959.
- 49 S. L. Xiong, J. M. Shen, Q. Xie, Y. Q. Gao, Q. Tang, Y. T. Qian, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1787.
- 50 J. C. Lin, M. Z. Yates, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4137.
- 51 J. S. Jie, G. Z. Wang, X. H. Hua, J. P. Fang, Q. X. Yu, Y. Liao, B. Xu, Q. T. Wang, J. G. Hou, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8249.
- 52 Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science* **2001**, *291*, 1947.
- 53 Z. Y. Wang, Q. F. Lu, X. F. Fang, X. K. Tian, L. D. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 661.
- 54 N. B. Min, *Physics Fundamentals on the Growth of the Crystal (in Chinese)*, Science and Technology Press, Shanghai, P.R. China **1982**, p.340-351.
- 55 M. V. Nazarov, *Mater. Sci. Eng. B* **2002**, *91/92*, 349.
- 56 A. Colli, S. Hofmann, A. C. Ferrari, C. Ducati, F. Martelli, S. Rubini, S. Cabrini, A. Franciosi, J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 153103.
- 57 Q. Li, X. G. Gong, C. R. Wang, J. Wang, K. Ip, S. Hark, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1436.
- 58 Y. Jiang, X. M. Meng, W. C. Yiu, J. Liu, J. X. Ding, C. S. Lee, S. T. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2784.
- 59 S. Fujita, H. Mimoto, T. Noguchi, *J. App. Phys.* **1979**, *50*, 1079.

- 60 M. V. Nazarov, *Mater. Sci. Eng. B* **2002**, 91-92, 349.
- 61 S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.
- 62 Y. Li, C. H. Ye, L. D. Zhang, X. S. Fang, Y. G. Zhang, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1638.
- 63 J. Zhou, J. Liu, R. Yang, S. C. Lao, P. X. Gao, R. Tummala, N. S. Xu, Z. L. Wang, *small* **2006**, 2, 1344.
- 64 M. Haradam, M. Adachi, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 839.
- 65 S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Braerts, X. F. Zhang, V. Ivanov, J. B. Nagy, *Science* **1994**, 265, 635.
- 66 E. J. M. Hamilton, S. E. Dolan, C. E. Mann, H. O. Colijin, C. A. McDonald, S. G. Shore, *Science* **1993**, 260, 659
- 67 J. Goldberger, R. R. He, Y. F. Zhang, S. Lee, H. Q. Yan, H. J. Choi, P. D. Yang, *Nature* **2003**, 422, 599.
- 68 Y. Sun, G. M. Fuge, N. A. Fox, D. J. Riley, N. R. Ashfold, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2477.
- 69 X. Y. Kong, Y. Ding, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 570.
- 70 C. Yan, D. Xue, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 25850.
- 71 N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk, T. S. Mayer, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 780.
- 72 H. J. Niu, M. Y. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6462.
- 73 Y. L. Chueh, L. J. Chou, Z. L. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7773.
- 74 C. L. Yan, D. F. Xue, *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 1247.
- 75 J. Q. Hu, X. M. Meng, Y. Jiang, C. S. Lee, S. T. Lee, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 70.
- 76 R. Parthasarathy, C. R. Martin, *Nature* **1994**, 369, 298.
- 77 C. R. Martin, *Science* **1994**, 266, 1961.
- 78 K. J. C. Van Bommel, A. Friggeri, S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 980.
- 79 Z. D. Xiao, L. D. Zhang, G. W. Meng, X. K. Tian, H. B. Zeng, M. Fang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 15724.
- 80 Mitchell, D. T.; Lee, S. B.; Trofin, L.; Li, N. C.; Nevanen, T. K.; Soderlund, H.; Martin, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11864.
- 81 J. Zygmunt, F. Krumeich, R. Nesper, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1538.
- 82 J. Jang, H. Yoon, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 799.
- 83 G. Z. Shen, Y. Bando, C. C. Tang, D. Golberg, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7199.
- 84 G. Z. Shen, Y. Bando, D. Golberg, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 23170.

- 85 Y. Li, C. H. Ye, L. D. Zhang, X. S. Fang, Y. G. Zhang, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1638.
- 86 Y. Li, C. H. Ye, X. S. Fang, L. Yang, Y. H. Xiao, L. D. Zhang, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 501.
- 87 X. Fan, X. M. Meng, X. H. Zhang, C. S. Lee, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 103114.
- 88 X. Fan, X. M. Meng, X. H. Zhang, S. K. Wu, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 173111.
- 89 G. Z. Ran, L. P. You, L. Dai, Y. L. Liu, Y. Lv, X. S. Chen, G. G. Qin, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 94.
- 90 M. Zhang, E. Ciocan, Y. Bando, K. Wada, L. L. Cheng, P. Pirouz, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 491.
- 91 J. Jang, H. Yoon, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 799.
- 92 X. C. Wu, W. H. Song, K. Y. Wang, T. Hu, B. Zhao, Y. P. Sun, J. J. Du, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336*, 53.
- 93 D. P. Yu, Q. L. Hang, Y. Ding, H. Z. Zhang, Z. G. Bai, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 3076.
- 94 G. W. Meng, X. S. Peng, Y. W. Wang, C. Z. Wang, X. F. Wang, L. D. Zhang, *Appl. Phys. A* **2003**, *76*, 119.
- 95 Y. Yang, B. K. Tay, X. W. Sun, H. M. Fan, Z. X. Shen, *Physica E* **2006**, *31*, 218.
- 96 H. Nishikawa, T. Shiroyama, R. Nakamura, Y. Ohki, K. Nagasawa, Y. Hama, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 586.
- 97 R. Tohmon, H. Mizuno, Y. Ohki, K. Sasagane, K. Nagasawa, Y. Hama, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 1337.
- 98 L. S. Liao, X. M. Bao, N. S. Li, N. B. Min, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 850.
- 99 K. Awazu, H. Kawazoe, *J. App. Phys. B* **1990**, *68*, 3584.
- 100 Y. D. Glinka, S. H. Lin, Y. T. Chen, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 4733.
- 101 S. Munekuni, T. Yamanaka, Y. Shimogaichi, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, Y. Hama, *J. App. Phys.* **1990**, *68*, 1212.
- 102 L. N. Skuja, A. R. Silin, *Phys. Status Solidi A* **1979**, *56*, K11.

第五章 In_2Se_3 及 $\text{In}_2\text{Se}_x\text{S}_{3-x}$ 纳米材料的制备

§ 5.1 引言

硒化铟(In_2Se_3)是非常重要的 III-VI 族的半导体材料^{1,2,3}, 六方相结构, 禁带宽度为 $1.2\text{-}1.8\text{ eV}$ ⁴, 比前几章介绍的 ZnS (3.6 eV)^{5,6}、 CdS (2.5 eV)⁷、 ZnSe (2.7 eV)⁸ 的禁带宽度要小。由于其在太阳能转化所需的波段具有很高的吸收系数⁹, 被广泛应用于光伏和光化学器件方面^{10,11,12}。相对于 II-VI 族半导体, In_2Se_3 的研究还比较少, 且多数侧重在对薄膜的研究上, 所涉及的制备方法主要有: 金属有机气相沉积技术^{13,14,15,16}、分子束外延技术¹⁷、热蒸发技术^{18,19}、电化学沉积²⁰等。在纳米尺度上的研究就更少了, 直到最近几年才引起人们的关注。

Sun 等通过热蒸发 In_2Se_3 粉末的方法制备了 In_2Se_3 纳米线, 其中 90% 的纳米线的生长方向是 $[11\text{-}20]$, 10% 的纳米线的生长方向是 $[0001]$, 并用透射电镜原位研究了 In_2Se_3 纳米线在 Au 催化作用下的生长过程²¹; Cui 等同样用热蒸发的方法制备了 In_2Se_3 纳米线, 原位研究了其相转变

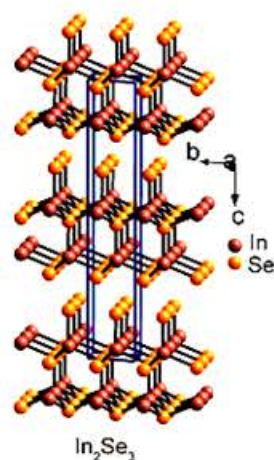


图 5-1 六方相硒化铟的晶体结构

的过程, 并通过 Cu 的掺杂得到了 CuInSe_2 的纳米线²²。最近, 该小组直接在铜网上观察 In_2Se_3 纳米线, 并原位搭建器件, 发现不同生长方向的 In_2Se_3 纳米线显示出显著不同的电性能²³。 In_2Se_3 纳米材料的研究目前尚处于起步阶段, 就形貌而言, 仅局限于纳米线的制备上, 通过简单的方法高产率地制备形貌可调控的 In_2Se_3 纳米结构的报道还不多见。硫化铟(In_2S_3)也是 III-VI 的半导体材料, 禁带宽度为 2.07 eV ^{24,25,26}, 结构与硒化铟相似, 可以与硒化铟形成合金。在第三章中, 我们已经提到多元体系纳米材料的物理化学性质可以通过调节其相对组份而得到调控, 因此, $\text{In}_2\text{Se}_x\text{S}_{3-x}$ 三元体系的研究也非常重要。本章重点报道了基于气相法, In_2Se_3 及 $\text{In}_2\text{Se}_x\text{S}_{3-x}$ 的纳米结构的控制生长。通过改变反应参数, 如衬底温度、反应温度等, 系统研究了纳米材料在空间上的演变规律。

§ 5.2 实验部分

5.2.1 试剂和原料

1. 硒化铟 [In ₂ Se ₃]	99.9%	Aldrich
2. 硫化铟 [In ₂ S ₃]	99.98%	Alfa Aesar
3. 石墨粉 [C]	<20 micron	Aldrich
4. 氯金酸 [HAuCl ₄]	化学纯	北京化学试剂公司
5. 柠檬酸三钠 [Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇]	化学纯	北京化学试剂公司

5.2.2 实验仪器和设备

本章中所使用的实验仪器和设备, 已经在第二章中(2.2.2 和 2.2.3 节)详细描述, 在此不再重复说明。另外, 这里所采用的表征及分析方法和手段, 也已经在第二章(2.2.5 节)中详细描述, 在此也不重复说明。

5.2.3 实验方法

5.2.3.1 Au 纳米溶胶的制备

制备方法见第三章 3.2.3.5 节, Au 纳米粒子的直径大约为 18 nm。

5.2.3.2 In₂Se₃ 纳米材料的制备

本章中纳米材料的制备也是在管式电阻炉中进行的, 管式电阻炉的相关信息已经在第二章(2.2.3 节)中详细描述, 在此不重复说明。以 In₂Se₃ 粉和石墨粉的混合物(质量比为 1:2, 混合后研磨 1 小时至混合均匀)为原料, 然后将盛有该混合物的石英舟放在管式炉的中心加热区。几片经过事先处理的单晶硅片(表面上铺有 18 nm 的金溶胶)放置在原料的气流下方, 作为沉积物生长的衬底。加热以前, 用高纯氮气排除管内的空气, 然后整个反应系统在 60 min 内升温至 900 °C。反应期间高纯氮气作为载气和保护气体, 气体流速控制在 60 SCCM, 炉膛压强控制在 130 Pa, 反应时间为 240 min。在设备自然冷却过程中, 保持 N₂ 流量不变, 直至温度降至室温。系统冷却后, 将载有产物的硅片从管式炉中取出进行相关的测试。

5.2.3.3 $\text{In}_2\text{Se}_x\text{S}_{3-x}$ 纳米材料的制备

以 In_2Se_3 粉末、 In_2S_3 粉末和石墨粉的混合物(In_2Se_3 粉末和 In_2S_3 粉末的总质量与石墨质量的比为 1:2, 混合后研磨 1 小时至混合均匀)为原料, 然后将盛有该混合物的石英舟放在管式炉的中心加热区。几片经过事先处理的单晶硅片(表面上铺有 18 nm 的金溶胶)放置在原料的气流下方, 作为沉积物生长的衬底。在加热以前, 用高纯氮气排除管内的空气, 然后整个反应系统在 60 min 内升温至 900 °C。反应期间高纯氮气作为载气和保护气体, 气体流速控制在 60 SCCM, 炉膛压强控制在 130 Pa 左右, 反应时间为 240 min。在设备自然冷却过程中, 保持 N_2 流量不变, 直至温度降至室温。系统冷却后, 将载有产物的硅片从管式炉中取出进行相关的测试。

§ 5.3 结果与讨论

5.3.1 衬底温度的调控 (实验条件: $\text{In}_2\text{Se}_3:\text{C} = 2:1$, $T = 900\text{ °C}$, $\text{N}_2 = 60\text{ SCCM}$, $P = 130\text{ pa}$)

实验条件的备注: $\text{In}_2\text{Se}_3:\text{C}=2:1$, 表示 In_2Se_3 粉与石墨粉的质量比为 2:1; $T=900\text{ °C}$, 表示管式炉的温度(原料处的温度)为 900 °C; $\text{N}_2=60\text{ SCCM}$, 表示载气的流速是 60 SCCM; $P=130\text{ Pa}$, 表示炉膛的压强是 130 Pa, 本章中对其它实验条件的表述的意义与此相同。

当反应结束时, 根据沉积在不同位置硅片上 In_2Se_3 纳米结构形貌的差异, 我们大致能够发现三个不同的区域: 区域 I (衬底与管式炉右端的距离为 $\sim 6\text{cm}$), 区域 II ($\sim 4\text{cm}$)和区域 III ($\sim 2\text{cm}$)。在区域 I, 主要由 In_2Se_3 纳米线阵列组成; 在区域 II, 主要由纳米梳阵列组成; 在区域 III, 主要由 In_2Se_3 纳米线束组成(衬底均为铺有 Au 纳米粒子的普通 Si 片, 与管式炉右端的距离越大, 该衬底处的温度越低)。

图 5-2 展示了不同区域处 In_2Se_3 纳米材料的 SEM 图像, 从图中可以看出, 所制得的纳米结构具有很好的尺寸均匀性和重复性。图 5-2a 是在区域 I 合成的大面积的 In_2Se_3 纳米结构的 SEM 图像, 从图中我们可以看出, 合成的 In_2Se_3 呈闲局部有序的纳米线阵列结构。图 5-2b 为其较高倍数的 SEM 图像, 可以看出纳

米线以相互平行的方式均匀、整齐地排列，直径约为 20 nm。图 5-3 为在区域 I 合成的 In_2Se_3 纳米线阵列的 TEM 图像，显示纳米线具有较为完美的结构。图 5-3d 为纳米线的 HRTEM 图像，图中的晶格条纹像很清晰，反映出合成的纳米线具有很好的单晶特性，而且显示出了二维的结构，垂直于生长方向的条纹间距约为 0.40 nm，对应于六方相 In_2Se_3 的(110)面，从图中我们还发现平行于生长方向的条纹间距约为 1.92 nm，对应于六方相 In_2Se_3 的(001)面，SAED 图案(图 5-3e)的标定验证了 HRTEM 的结果，我们以此推算出纳米线的生长方向为[11-20]。图 5-3f 对应于 In_2Se_3 纳米线的 EDS 谱图，结果表明纳米线主要由元素 In 和 Se 组成，且二者的比例约为 2:3，其中 Cu 峰、C 峰和 O 峰来自于承载样品的微栅。

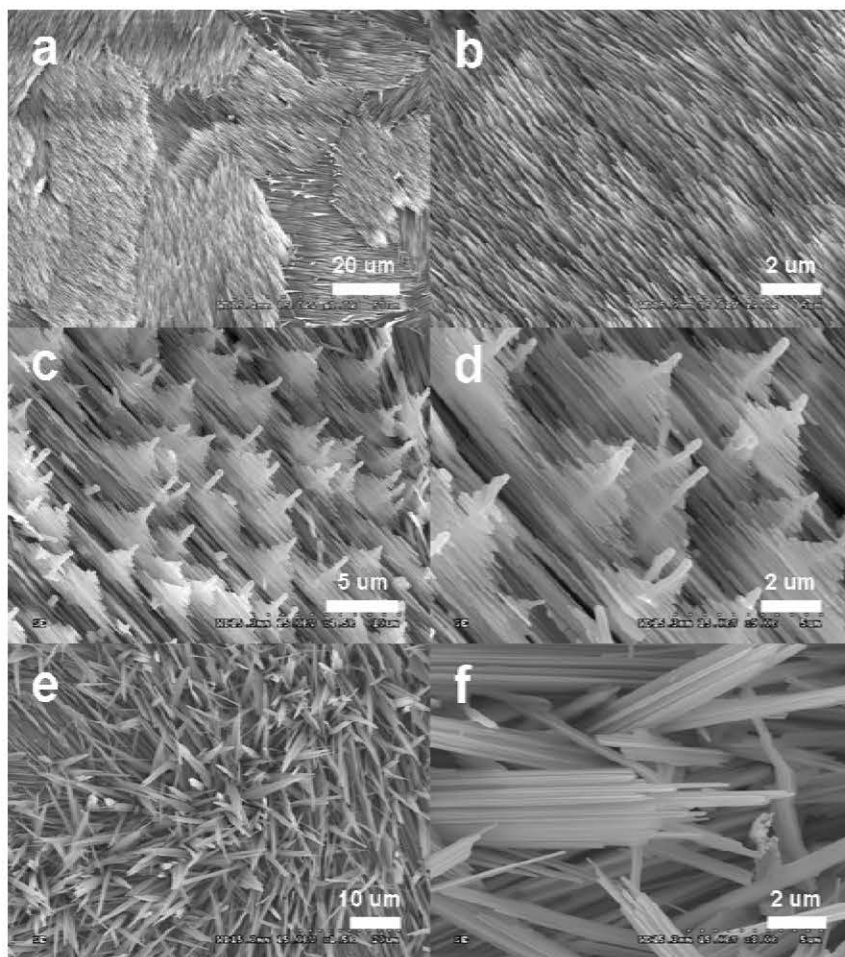


图 5-2 不同区域处 In_2Se_3 纳米结构的 SEM 图像：(a, b) 区域 I；(c, d) 区域 II；(e, f) 区域 III。

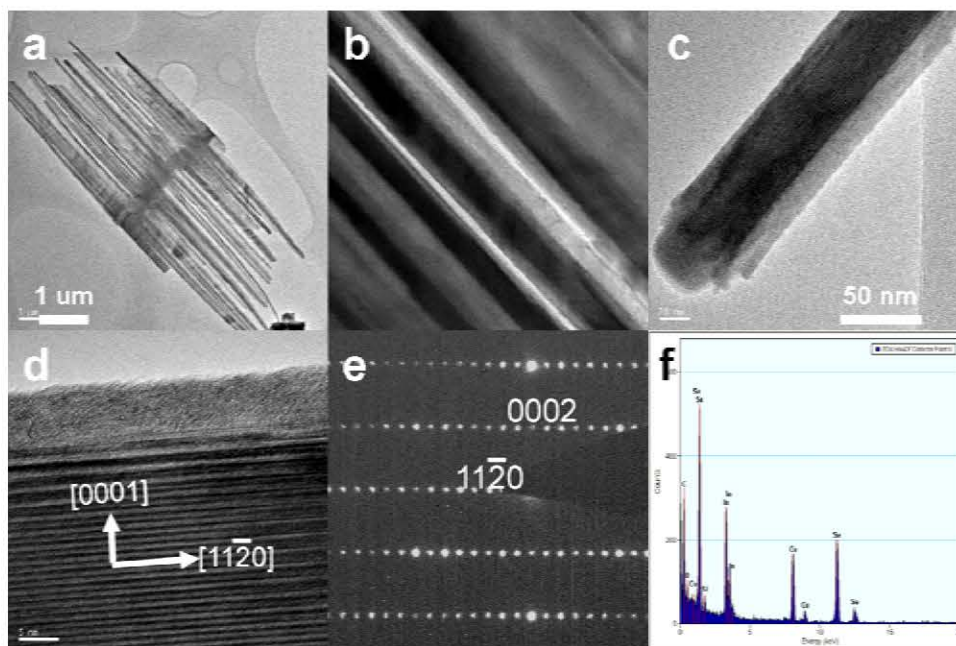


图 5-3 区域 I 合成的 In_2Se_3 纳米线阵列的 TEM 图像：(a) 纳米线阵列的 TEM 图像；(b) 两根纳米线交接处的 TEM 图像；(c) 纳米线高倍数的 TEM 图像；(d) 纳米线的 HRTEM 图像；(e) 纳米线的 SAED 图案；(f) 纳米线的 EDS 图谱。

随着衬底与管式炉右端的距离减小，衬底的温度也随之降低，纳米材料的形貌发生了很大的变化。图 5-2c, d 为在区域 II 形成的 In_2Se_3 纳米结构的表征结果。从图中我们发现，产物由大量有序排列的纳米梳组成，每个纳米梳有三部分组成：纳米主杆，纳米主杆顶端的金属颗粒和纳米主杆上次级生长的纳米齿，其中纳米主杆的直径约为 200 nm，长度约为几微米，金属颗粒的直径比主杆稍小，纳米齿分布在纳米主杆的两侧，直径约为 20-30 nm，长度从几十纳米到几微米不等。为了更深入地研究纳米梳的微结构，我们用 TEM 对纳米梳进行了分析。图 5-4a 为典型的纳米梳的 TEM 图像，可以清晰地看到其双边梳的结构，每个纳米梳的顶端有一个金属颗粒，其衬度与纳米梳的衬度差别很大，根据绪论中对 VLS 机制和 VS 机制的分析，我们认为 VLS 机制在纳米梳的生长过程中起了非常重要的作用。图 5-4b 为纳米梳齿尖处的 HRTEM 图像，图 5-4c 为相应的 SAED 图案，可通过计算标定出纳米齿的生长方向为 $[11\bar{2}0]$ 。图 5-4d, e 分别为纳米主杆与纳米齿、纳米主杆与金属颗粒交界处的 HRTEM 图像，反映出主杆和纳米齿都具有很好的单晶特性，主杆的生长方向是 $[0001]$ 。图 5-4f 为纳米梳主杆（下图）和顶端颗粒处的 EDS 谱图，通过对比，可以发现纳米梳的主杆主要由元素 In 和 Se

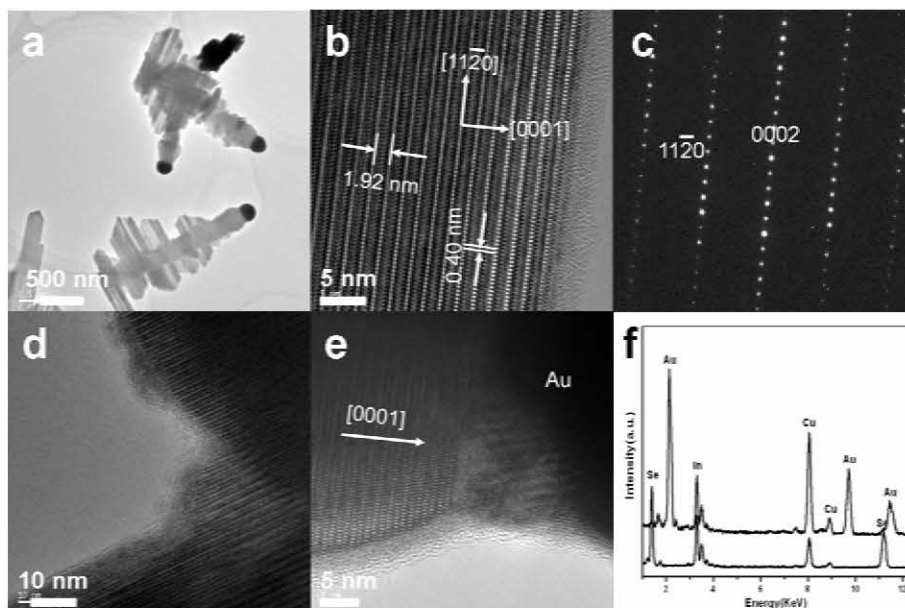


图 5-4 区域 II 合成的 In_2Se_3 纳米梳阵列的 TEM 图像: (a) In_2Se_3 纳米梳的 TEM 图像; (b) 纳米梳齿尖处的 HRTEM 图像; (c) 纳米梳齿尖处的 SAED 图案; (d) 纳米梳主杆和齿相交处的 HRTEM 图像; (e) 纳米梳主杆与顶端 Au 纳米颗粒的交界处的 HRTEM 图像; (f) 纳米梳主杆(下图)和顶端 Au 纳米颗粒处(上图)的 EDS 图谱。

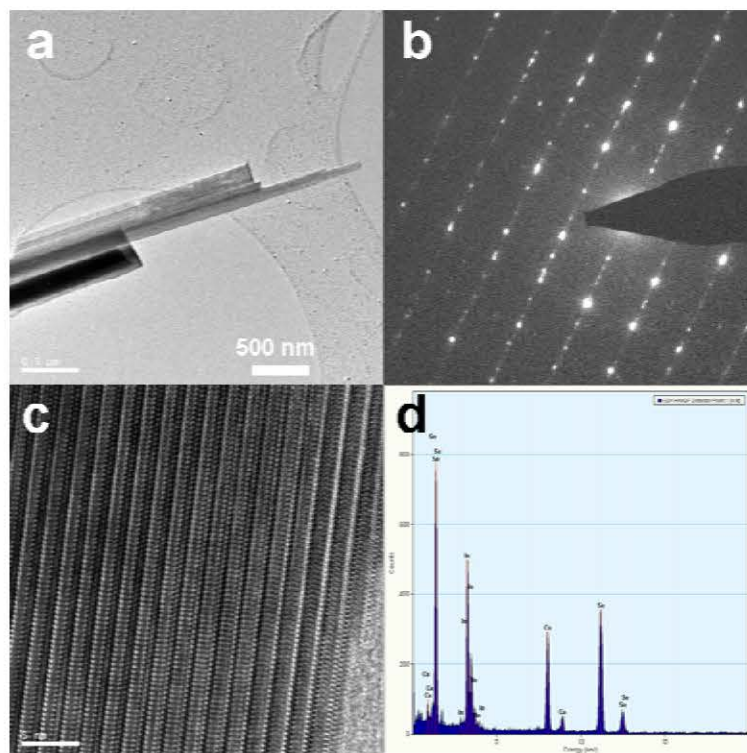


图 5-5 区域 III 合成的 In_2Se_3 纳米线束的 TEM 图像: (a) In_2Se_3 纳米线束的 TEM 图像; (b) 纳米线束的 SAED 图案; (c) 纳米线束的 HRTEM 图像; (d) 纳米线束的 EDS 图谱。

组成，且二者的比例约为 2:3，顶端颗粒主要由 Au 组成，这说明纳米梳主杆是由 In_2Se_3 组成的，顶端是 Au 颗粒。

衬底的温度继续降低，我们发现 In_2Se_3 纳米材料的形貌又发生了变化，图 5-2e, f 是在区域 III 形成的纳米结构的表征结果。从图中我们发现这个区域的产物与区域 I 的较为相像，其基本组成单元都是直径约为 20 nm 左右的纳米线。所不同的是，区域 I 中的纳米线规则地排列在一起形成局部的阵列，而该区域的纳米线则是许多根纳米线聚在一起，形成纳米线束。图 5-5 为在区域 III 合成的 In_2Se_3 纳米线束的 TEM 图像，从图中可以看出纳米线紧密地排列在一起，在纳米线束的顶端可以清楚地看到直径大约 20 nm 的单根纳米线。我们用 HRTEM 对纳米线束的微结构进行了分析，发现纳米线束中的纳米线也是单晶结构，且生长方向与区域 I 中纳米线的生长方向相同，都是 [11-20]。图 5-5d 对应于纳米线束的 EDS 谱图，结果表明纳米线主要由元素 In 和 Se 组成，且二者的比例约为 2:3，表明纳米线束的成份是 In_2Se_3 。从以上的分析中我们不难发现，不同区域纳米材料的形貌（纳米线阵列、纳米梳、纳米线束）虽然有所不同，但在其结构方面有许多相似之处：(1) 组成单元中都有 20 nm 左右的纳米线结构，其尺寸与所用催化剂颗粒的大小相近；(2) 不同的结构中都存在纳米线聚在一起的结构；(3) 纳米线都是单晶结构，且线的生长方向均为 [11-20]；(4) 组份均为 In_2Se_3 。

5.3.2 原料温度的调控（实验条件： $\text{In}_2\text{Se}_3:\text{C}=1:2$, $\text{N}_2=60$ SCCM, $P=130$ Pa）

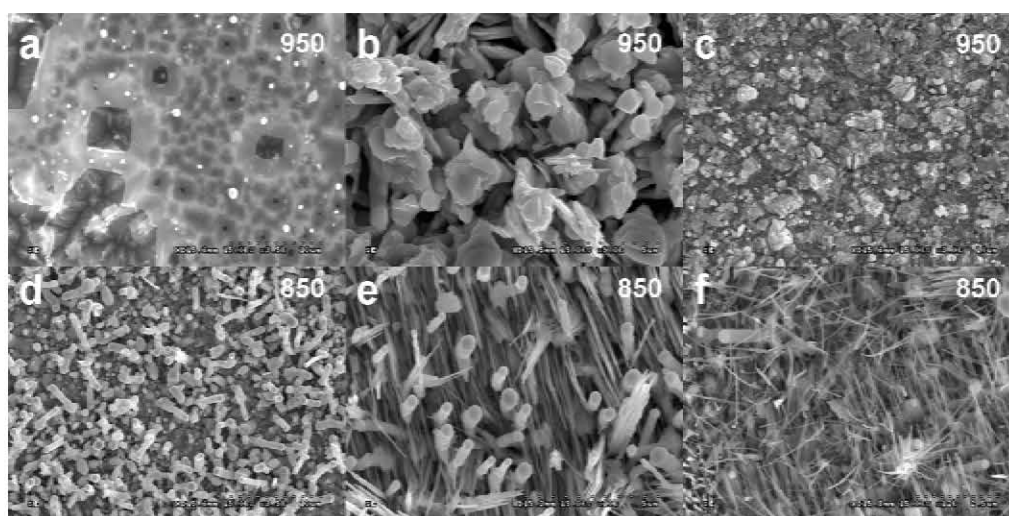


图 5-6 原料处温度为 950 °C 和 850 °C 时，不同沉积区域 In_2Se_3 产物的 SEM 图像：(a, d) 区域 I；(b, e) 区域 II；(c, f) 区域 III。

众所周知,原料区域的温度对纳米材料的形貌有很大的影响,为此我们进行了对比实验。当原料的温度在 950 °C 时,不同区域产物的形貌如图 5-6a, b, c 所示,衬底温度较高时,产物为烧结的薄膜;衬底温度中等时,产物为薄片组成的无规则的颗粒;衬底温度较低时,产物为无规的颗粒。当原料的温度在 850 °C 时,不同区域产物的形貌如图 5-6d, e, f 所示,衬底温度较高时,产物为纳米棒,纳米棒的顶端有金属颗粒,纳米棒的直径和金属颗粒的大小与原料温度在 900 °C 时区域 II 中形成的纳米梳的主杆和顶端颗粒的尺寸相近;衬底温度中等时,产物为纳米棒和纳米线束的混合物;衬底温度较低时,产物为纳米线束。我们发现,不管原料温度是过高还是过低,都不利于规则纳米结构的构筑,因此我们选择原料区域温度为 900 °C 进行下面的实验。

5.3.3 原料组份的调控 (实验条件: $(\text{In}_2\text{Se}_3 + \text{In}_2\text{S}_3):\text{C}=1:2$, $T=900\text{ °C}$)

多元体系纳米材料的物理性质可以通过调节其组份的相对比例而得到调控,我们通过在原料中混入不同比例的 In_2S_3 粉末来研究其对形貌和组份的影响。在气相沉积过程中,温度(原料所在区域温度、衬底所在区域温度、管式炉的温度梯度等)、载气的流速、炉膛的压强、反应时间、原料的种类、催化剂的种类及尺寸等等,都会对材料的形貌产生影响。为了便于研究,在组份调节的实验中,我们固定实验条件为原料的反应温度为 900 °C,载气的流速为 60 SCCM,压强大约为 130 Pa, In_2Se_3 和 In_2S_3 的质量和与石墨的质量比为 1:2,在此仅研究 In_2Se_3 和 In_2S_3 的比例不同时,产物形貌和结构的变化。

5.3.3.1 实验条件: $\text{In}_2\text{Se}_3:\text{In}_2\text{S}_3:\text{C}=9:1:20$, $T=900\text{ °C}$, $\text{N}_2=60\text{ SCCM}$

当 In_2S_3 的掺杂比例不大时,例如 $\text{In}_2\text{Se}_3:\text{In}_2\text{S}_3:\text{C}=9:1:20$,纳米材料的形貌随衬底温度的变化与用 In_2Se_3 粉末和石墨粉末为原料时的结果比较相似,衬底温度高时,产物为局部规则的纳米线阵列;衬底温度中等,产物为纳米梳阵列,不过单个纳米梳的结构有所不同,纳米梳齿的长度和密度都有所增加;衬底温度较低时,产物为纳米线束,如图 5-7 所示。

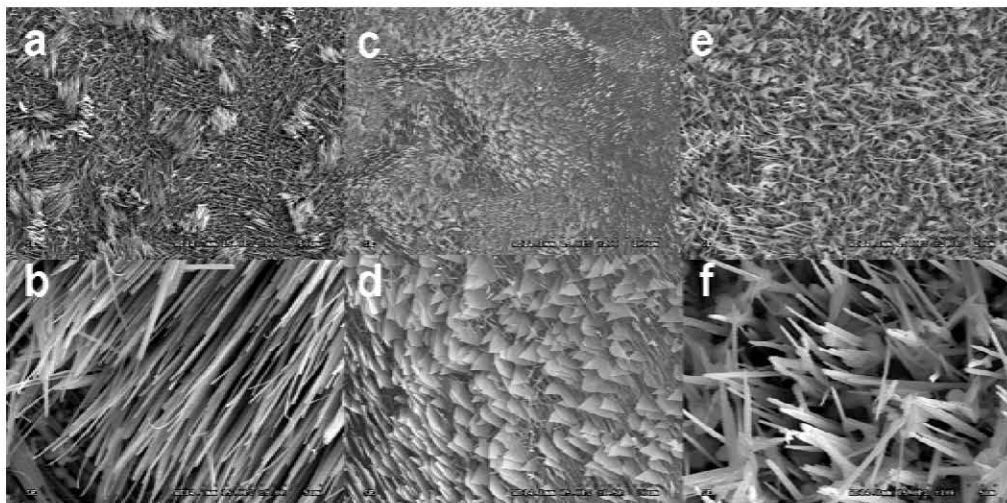


图 5-7 当 $\text{In}_2\text{Se}_3:\text{In}_2\text{S}_3:\text{C}=9:1:20$ ，原料处温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时，不同沉积区域产物的 SEM 图像：(a, b) 区域 I；(c, d) 区域 II；(e, f) 区域 III。

5.3.3.2 实验条件： $\text{In}_2\text{Se}_3:\text{In}_2\text{S}_3:\text{C}=2:1:6$ ， $T=900\text{ }^\circ\text{C}$ ， $\text{N}_2=60\text{ SCCM}$

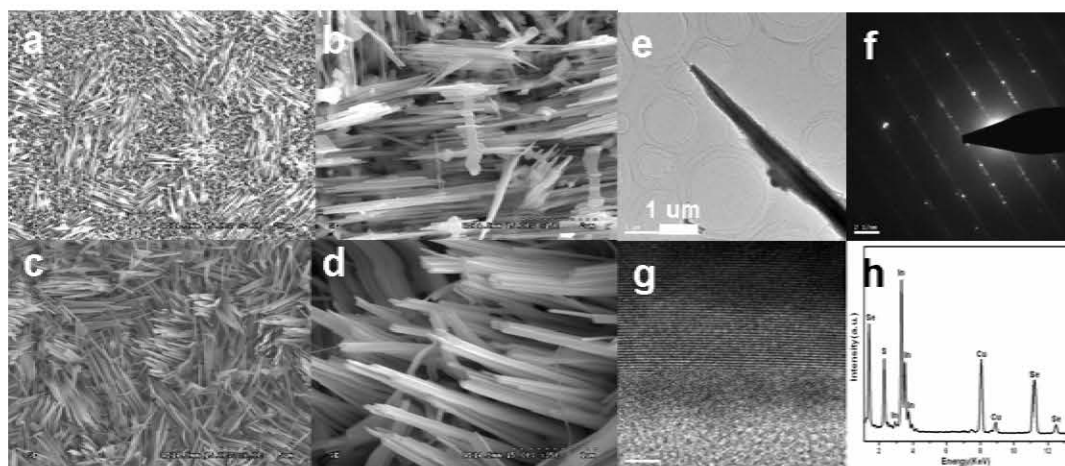


图 5-8 当 $\text{In}_2\text{Se}_3:\text{In}_2\text{S}_3:\text{C}=2:1:6$ ，原料处温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时，沉积产物的 SEM 及 TEM 图像：(a) 区域 I 产物的 SEM 图像；(b) 区域 II 产物的 SEM 图像；(c, d) 区域 III 产物的 SEM 图像；(e) 区域 III 产物的 TEM 图像；(f) 区域 III 产物的 SAED 图案；(g) 区域 III 产物的 HRTEM 图像；(h) 区域 III 产物的 EDS 图像。

增加原料中 In_2S_3 的量，例如 $\text{In}_2\text{Se}_3:\text{In}_2\text{S}_3:\text{C}=2:1:6$ ，纳米材料的形貌随衬底温度的变化与之前的结果有所不同。图 5-8 为相应条件下，不同温区的产物的 SEM 图像及 TEM 图像。衬底温度较高时，纳米线阵列的结构不如之前规整；衬底温度中等时，纳米梳的有序性也有所降低；衬底温度较低时，纳米线束的形貌没有

太大的变化。图 5-8e 为纳米线束的 TEM 图像，图 5-8f 为纳米线束的 SAED 图案，图 5-8g 为相应的 HRTEM 图像，我们发现纳米线束也是单晶结构，但是结晶性明显不如没有掺杂的纳米材料的好，通过测量和计算，得知纳米线束中纳米线的生长方向也为[11-20]。图 5-8h 为纳米线束的 EDS 谱图，结果表明纳米线束主要由元素 In、Se 和 S 组成，其中 In/(Se+S)的摩尔比接近 2:3，Se/S 的摩尔比例约为 1.3:1，比原料中 Se/S 的摩尔比例(3.4:1)低得多，这说明 In_2Se_3 和 In_2S_3 的蒸发和沉积行为有较大的不同，从而导致了原料与产物中组份比例差异。

5.3.3.3 实验条件： $\text{In}_2\text{Se}_3:\text{In}_2\text{S}_3:\text{C}=1:1:4$, $T=900\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{N}_2=60\text{ SCCM}$

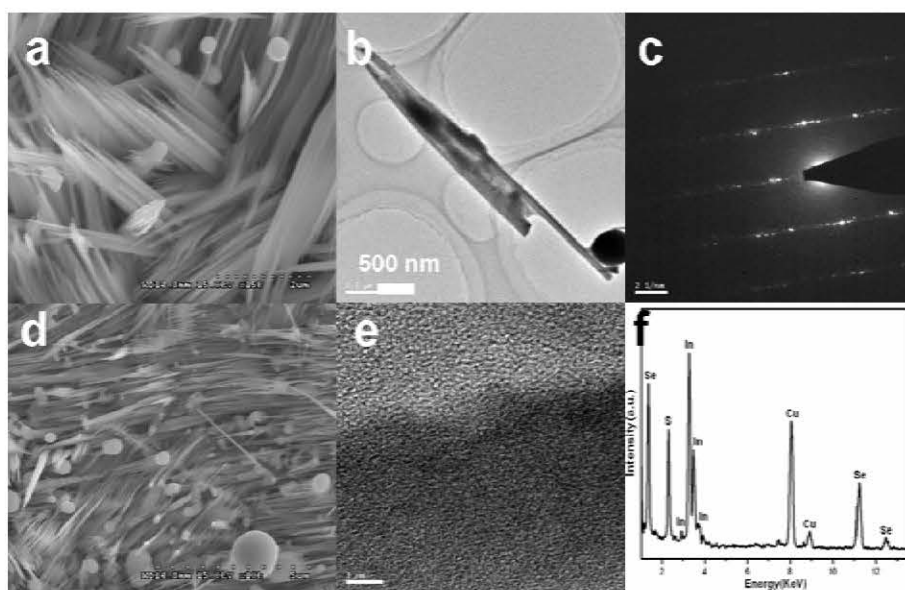


图 5-9 当 $\text{In}_2\text{Se}_3:\text{In}_2\text{S}_3:\text{C}=1:1:4$ ，原料处温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时，产物的 SEM 及 TEM 图像。

继续增加原料中 In_2S_3 的量，纳米材料的形貌随着衬底温度的变化更加不明显，我们在不同区域中只观测到纳米线束的存在。TEM 的结果表明纳米线束也是单晶结构，但结晶性明显较差，生长方向也为[11-20]。基于以上的实验事实，我们认为通过在原料中引入 In_2S_3 ，不仅可以改变产物中不同组份的比例，对纳米材料的形貌及其结晶性也有很重要的影响。

5.3.4 生长机理探讨

上述实验结果表明，衬底温度在不同纳米材料的形成上，起到了决定性的作用。随着衬底温度的降低，纳米材料的形貌实现了从纳米线阵列到纳米梳阵列，最后到纳米线束的转变。也就是说，在特定的温度范围内，我们可以通过控制实

验条件，实现特定纳米材料的合成。

在纳米材料的气相控制合成中，VLS 机制和 VS 机制是研究得最为充分的两种机制，两种机制的具体内容在第一章中有详细描述。在生长区域 I，六方相的 In_2Se_3 在 Au 的催化作用下生长成局部有序的纳米线阵列结构，但其生长机理到底属于二者中的哪一个还难以定论，原因如下：(1) 纳米线阵列的顶端没有观察到催化剂颗粒的存在，似乎排除了 VLS 机制；(2) 纳米线阵列中单根纳米线的直径与催化剂的直径相近是特例还是普遍现象，这个需要做其它辅助的实验，例如改变催化剂的尺寸来进行实验。假设是普遍现象的话，似乎 VLS 机制更容易解释些；(3) 纳米线有序排列的驱动力是什么？虽然 VLS 机制和 VS 机制主导的实验中都有纳米线阵列结构的报道，但是 VS 机制中有序阵列的制备，主要是利用所生长纳米材料与衬底晶格的有效匹配，很少用到金属催化剂。如果 VLS 机制在本实验中占主导因素，纳米线的有序排列和局部有序排列则都很容易解释。Au 溶胶是滴在硅片上，其溶剂蒸发的过程近似于自组装的过程，也就是说衬底的某些部位的 Au 是致密有序地排列在一起的，在 VLS 机制的诱导下，形成纳米线的有序阵列；然而，因为是随机滴在硅片上，Au 有序排列的面积不可能很大，最大的可能性是局限有序，从而导致纳米线阵列的局部有序。根据以上的分析，我们认为纳米线阵列的生长很有可能是 VLS 机制诱导的，之所以没有观测到金属颗粒的存在，可能是催化剂在生长过程中脱落的缘故。更深入细致的研究如：a. 利用 AFM 仔细观测 Au 溶胶在硅片的状态；b. 构建排列有序的 Au 催化剂进行该实验的研究等，有可能进一步澄清纳米线阵列结构的生长机制。

在区域 II 中，纳米梳阵列的生长过程与传统的纳米梳类似。纳米梳主杆的顶端金属颗粒的存在是 VLS 机制的直接证据。基于以上的实验结果，我们推测纳米梳生长过程分为两步：首先，在金属 Au 的催化作用下，沿着[0001]的生长方向长成纳米棒；然后，在自催化的作用下，在纳米棒的两侧长出[11-20]的纳米齿。但仍有两个问题我们目前还无法解释：(1) 我们所采用的催化剂是直径只有 18 nm 的 Au 颗粒，但纳米棒顶端的 Au 颗粒的直径足有 200 nm。因为我们没有提供别的 Au 源，可以肯定的是 200 nm 的 Au 颗粒来自于 18 nm 小颗粒的融合和聚集，但在区域 I 的金溶胶为什么没有聚集，聚集后颗粒的尺寸为什么比较均一都是困扰我们的问题。(2) 纳米梳有序排列的驱动力似乎更难理解，如果与纳米

线阵列的驱动力相同, 则前提就必须是 200 nm 金催化剂的有序排列, 但小颗粒的 Au 融合聚集成大颗粒并有序排列似乎更难理解。显然, 目前的实验数据尚不能阐述纳米梳的生长及排列过程。

在区域 III, 产物的形貌是纳米线束, 与在区域 I 中形成的纳米线阵列的现象相同, 均没有在其顶端观测到金属颗粒的存在。我们推测其生长过程为: 首先在催化剂的作用下生长成纳米线; 然后, 其它的纳米晶体以该纳米线为初始模板依附于两侧生长, 不断地有纳米晶种吸附上去并沿纳米线方向生长导致了最后的纳米线束的生成, 这与文献中纳米线束的生长过程相类似。不难看出, 对以上三种形貌纳米材料的生长机理的解释, 我们都只是从其晶体结构的角度出发来考虑的, 并没有考虑衬底温度的影响。关于材料的形貌随衬底温度改变的原因, 目前我们还不是很清楚, 这显然也需要我们投入更多的时间和精力。至于组份的改变导致的纳米材料形貌的差异则比较容易解释。 In_2Se_3 和 In_2S_3 晶体结构的相似性, 是其可以有效掺杂的基础, 而其晶体结构的差异, 则刚好解释了掺入不同比例的 In_2S_3 而引起的纳米材料形貌和结构的差异。

§ 5.4 本章小结

本章中我们用气相沉积技术成功地制备了一系列有序的 In_2Se_3 及 $\text{In}_2\text{Se}_x\text{S}_{3-x}$ 的纳米结构。实验结果表明, 随着衬底温度的降低, In_2Se_3 纳米材料实现了形貌从纳米线阵列到纳米梳阵列, 最后到纳米线束的转变; 通过原料中引入不同比例的 In_2S_3 粉末, 不仅可以改变产物中组份的比例, 还对纳米材料的形貌及其结晶性有很重要的影响。

§ 5.5 参考文献

- 1 R. Lewandowska, R. Bacewicz, J. Filipowicz, W. Paszkowicz, *Mater. Res. Butt.* **2001**, *36*, 2577.
- 2 J. Van Landuyt, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, *Phys. Stat. Sol.* **1975**, *30*, 299.
- 3 J. Jasinski, W. Swider, J. Washburn, Z. Liliental-Weber, A. Chaiken, K. Nauka, G. A. Gibson, C. C. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 4356.

- 4 M. Emziane, S. Marsillac, J. C. Bernede, *Mater. Chem. Phys.* **2000**, 62, 84.
- 5 T. Y. Zhai, Z. J. Gu, Y. Ma, W. S. Yang, L. Y. Zhao, J. N. Yao, *Mater. Chem. Phys.* **2006**, 100, 281.
- 6 T. Y. Zhai, Z. J. Gu, H. B. Fu, Y. Ma, J. N. Yao, *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 1388.
- 7 T. Y. Zhai, Z. J. Gu, H. Z. Zhong, Y. Dong, Y. Ma, H. B. Fu, J. N. Yao, *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 488.
- 8 T. Y. Zhai, H. Z. Zhong, Z. J. Gu, A. D. Peng, H. B. Fu, Y. Ma, J. N. Yao, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 2980.
- 9 J. Herrero, J. Ortega, *J. Solar Energy Mater.* **1987**, 16, 477.
- 10 H. Bouzouita, N. Bouguila, S. Duchemin, S. Fiechter, A. Dhouib, *Renew. Energ.* **2002**, 25, 131.
- 11 J. P. Ye, S. Soeda, Y. Nakamura, O. Nittono, *Jap. J. Appl. Phys.* **1998**, 37, 4264.
- 12 J. F. Sanchez-Royo, A. Segura, O. Lang, E. Schaar, C. Pettenkofer, L. Roa, A. Chevy, *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 2818.
- 13 H. J. Gysling, A. A. Wernberg, T. N. Blanton, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 900.
- 14 J. Cheon, J. Arnold, K. M. Yu, E. D. Bourret, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2273.
- 15 P. O. Brien, D. J. Otway, J. R. Walsh, *Chem. Vapor Deposition* **1997**, 3, 227.
- 16 D. Y. Lyu, T. Y. Lin, J. H. Lin, S. C. Tseng, J. S. Hwang, H. P. Chiang, C. C. Chiang, S. M. Lan, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2007**, 91, 888.
- 17 T. Ohtsuka, T. Okamoto, A. Yamada, M. Konagai, *J. Lumin.* **2000**, 87/89, 293.
- 18 J. Weszka, Ph. Daniel, A. Burian, A. M. Burian, A. T. Nguyen, *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, 265, 98.
- 19 C. H. de Groot, J. S. Moodera, *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 4336.
- 20 R. Vaidyanathan, J. L. Stickney, S. M. Cox, S. P. Compton, U. Happek, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 559, 55.
- 21 X. H. Sun, B. Yu, G. Ng, T. D. Nguyen, M. Meyyappan, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 233121.
- 22 H. L. Peng, D. T. Schoen, S. Meister, X. F. Zhang, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 34.
- 23 H. L. Peng, C. Xie, D. T. Schoen, Y. Cui, *Nano Lett.* **2008**, ASAP.
- 24 H. Z. Zhong, M. F. Ye, Y. Zhou, C. H. Yang, Y. Y. Li, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, 7, 4346.
- 25 L. Y. Chen, Z. D. Zhang, W. Z. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 4117.

26 T. Asikainen, M. Ritala, M. Leskela, *Appl. Surf. Sci.* **1994**, 82/83, 348.

第六章 结 论

准一维纳米材料和纳米结构的制备及其奇异物性的研究在最近几年取得了显著的进展,在器件微型化方面也取得了一些初步的结果。本文以硫属化合物为研究对象,旨在发展新的制备方法,实现特定纳米材料和纳米结构的可控生长,深入研究准一维纳米材料和纳米结构产生、演化的微观机制,并研究其相关的奇异物性,主要研究结果如下:

1. 采用两步压力控制的气相沉积技术成功地制备了锥状的 ZnS 纳米结构,所制备的纳米结构在绿光附近有很强的发射。研究表明可以通过分步调节炉膛的压力进而调节体系原料的蒸汽压,最终可以达到调控纳米结构形貌的预期效果。我们的研究结果不仅有助于探索新的方法制备各种各样的新奇的纳米结构,而且有助于加深对化学气相沉积方法中基本原理、化学过程的理解。

2. 采用在金属有机气相沉积过程中混合单元前驱体的路线,实现了对三元体系纳米材料组份和形貌的调控,成功制备了单晶的“之”状和梳状的 $Zn_xCd_{1-x}S$ 的纳米结构,并对其形成机理进行了系统的研究。纳米梳的生长是由其表面极化效应导致的,“之”状纳米线的生成是为了缓解晶体生长过程中的剪切压,该研究成果为三元乃至多元体系纳米结构的设计和制备提供了新的途径。

3. 率先将模板法和气相沉积技术结合起来构筑硫化锌纳米管体系。该方法可通过改变模板的孔径、尺寸及厚度,对所制备的无机纳米管的管径及管长进行有效调控;且可通过调节原料的用量和模板在气相沉积系统的反应时间而对所制备的无机纳米管的管壁厚度进行有效调控。此外,还通过简单控制原料中不同组份的相对含量,得到了具有不同掺杂比例的 $Zn_xCd_{1-x}S$ 的无机纳米管。该法操作简单,适用范围广,并且得到的纳米管具有均匀的孔径及长度,进而可能在电子学、光电器件、催化剂、分离等领域得到广泛的应用。

4. 通过两步的金属有机化学气相沉积技术,成功地构筑了一系列渐变的 CdS 准纳米阵列结构,随着衬底与原料距离的增加,纳米棒的分叉程度增加,且垂直衬底的程度变小。表面浸润性的研究表明,距离增加,其疏水的程度增加,最终达到超疏水(154°)。此外,我们还系统研究了其受激发射行为,样品表现出

典型的受激发射现象,且激发阈值随着纳米棒分叉的形成和取向的改变呈现先减小后增大的趋势。

5. 开发出晶种诱导的气相沉积技术来构筑无机半导体多级纳米结构。借助该技术,成功构筑了尺寸可调的 ZnS 四臂棒结构、火箭状的 CdS 四臂棒结构、形貌可调的 ZnSe 纳米结构、SiO₂ 纳米管和 ZnS/SiO₂ 的核壳纳米线结构;并通过改变实验条件,系统研究了其形貌的演化规律,从纳米材料生长的热力学和动力学解释了其生长机理。研究表明晶种的加入不仅有利于无机物的成核和取向生长,也有利于纳米材料多级结构的构筑。

6. 采用 In₂Se₃ 粉末和石墨粉末为原材料,构筑了不同形貌的 In₂Se₃ 纳米结构。研究表明,随着衬底温度的降低,纳米材料实现了形貌从纳米线阵列到纳米梳阵列,最后到纳米线束的转变;在原料中引入不同比例的 In₂S₃ 粉末,不仅可以改变产物组份的比例,还对纳米材料的形貌及其结晶性都有很重要的影响。

本论文在硫属化合物纳米材料和纳米结构的控制成长、形貌和性能调控等方面,获得了一些有意义的研究成果,但在以下几个方面还有待进一步的深入研究:

1. 在纳米结构形貌演化的规律性的探索方面,尽管得到许多结论,但基本上都停留在定性讨论的层次上,缺乏由直接的理论模拟给出的定量的数据。此外考虑晶体生长机制时,应对材料的晶体学特征给予充分的重视,例如极性面的生长行为对最终形貌有很大影响。只有深入了解生长机制的本质,实现特定的纳米结构的控制生长,才有可能深入研究与其奇特形貌相关联的奇特物性,并进行纳米材料的组装,进而构筑功能性纳米器件。

2. 复杂纳米材料的构筑方面,如果能够实现准确的定位、多层次和分级的生长,将在器件设计方面发挥更大的作用。枝状纳米材料中,通过设计树干和分支的成份,达到实现载流子分离或者在窄带隙材料内复合的目的,将在光发射、光探测和传感器等领域有重要的应用价值。

博士期间发表文章与奖励情况

一、期刊论文

1. **Tianyou Zhai**, Yang Dong, Yaobing Wang, Zongwei Cao, Ying Ma*, Hongbing Fu, Jiannian Yao*, *Size-tunable synthesis of Tetrapod-like ZnS nanopods by seed-epitaxial metal-organic chemical vapor deposition*, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 950-956.
2. **Tianyou Zhai**, Zhanjun Gu, Haizheng Zhong, Yang Dong, Ying Ma*, Hongbing Fu, Yongfang Li, Jiannian Yao*, *Design and Fabrication of Rocketlike Tetrapodal CdS Nanorods by Seed-Epitaxial Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 488-491.
3. **Tianyou Zhai**, Zhanjun Gu, Hongbing Fu, Ying Ma*, Jiannian Yao*, *Synthesis of Single-Crystal ZnS Nanoawls via Two-Step Pressure-Controlled Vapor Phase Deposition and Their Optical Properties*, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1388-1392. (2007年7月到9月, *Cryst. Growth Des.*杂志点击率最高的20篇文章之一)
4. **Tianyou Zhai**, Haizheng Zhong, Zhanjun Gu, Aidong Peng, Hongbing Fu, Ying Ma*, Yongfang Li, Jiannian Yao*, *Manipulation of the Morphology of ZnSe Sub-Micron Structures Using CdSe Nanocrystals as the Seeds*, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2980-2986.
5. **Tianyou Zhai**, Zhanjun Gu, Yang Dong, Haizheng Zhong, Ying Ma*, Hongbing Fu, Yongfang Li, Jiannian Yao*, *Synthesis and Cathodoluminescence of Morphology-Tunable SiO₂ Nanotubes and ZnS/SiO₂ core-shell Structures Using CdSe Nanocrystals as the Seeds*, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11604-11611.
6. **Tianyou Zhai**, Zhanjun Gu, Wensheng Yang, Xinzheng Zhang, Jie Huang, Yongsheng Zhao, Dapeng Yu, Hongbing Fu, Ying Ma*, Jiannian Yao*, *Fabrication, structural characterization and photoluminescence of single-crystal Zn_xCd_{1-x}S zigzag nanowires*, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4644-4649.

7. **Tianyou Zhai**, Xinzheng Zhang, Wensheng Yang, Ying Ma, Jianfeng Wang, Zhanjun Gu, Dapeng Yu, Hui Yang, Jiannian Yao*, *Growth of single crystalline $Zn_xCd_{1-x}S$ nanocombs by metallo-organic chemical vapor deposition*, **Chem. Phys. Lett.** **2006**, *427*, 371-374.
8. **Tianyou Zhai**, Zhanjun Gu, Ying Ma, Wensheng Yang, Liyun Zhao, Jiannian Yao*, *Synthesis of ordered ZnS nanotubes by MOCVD-template method*, **Mater. Chem. Phys.** **2006**, *100*, 281-284.
9. **Tianyou Zhai**, Qing Liao, Yang Dong, Ying Ma*, Jiannian Yao*, *Synthesis and Optical Properties of Morphology-Tunable Superhydrophobic CdS Nanorods*, in preparation.
10. **Tianyou Zhai**, Ying Ma*, Jiannian Yao*, *Color-Tunable Photoluminescence of Alloyed $In_2Se_xS_{3-x}$ nanowire bundles*, in preparation.
11. Zhanjun Gu, **Tianyou Zhai**, Bifen Gao, Guangjin Zhang, Damei Ke, Ying Ma*, Jiannian Yao*, *Controlled Hydrothermal Synthesis of Nickel Phosphite Nanocrystals with Hierarchical Superstructures*, **Cryst. Growth Des.** **2007**, *7*, 825-830.
12. Zhanjun Gu, **Tianyou Zhai**, Bifen Gao, Xiaohai Sheng, Yaobing Wang, Hongbing Fu, Ying Ma*, Jiannian Yao*, *Controllable Assembly of WO_3 Nanorods/Nanowires into Hierarchical Nanostructures*, **J. Phys. Chem. B** **2006**, *110*, 23829-23836.
13. Xinzheng Zhang, **Tianyou Zhai**, Ying Ma, Jiannian Yao, Dapeng Yu*, *Polarity of determination of the $Cd_xZn_{1-x}S$ nanocombs by EELS*, **J. Electron Microsc.** **2008**, *57*, 7-11.
14. Zhanjun Gu, Ying Ma, **Tianyou Zhai**, Bifen Gao, Wensheng Yang, Jiannian Yao*, *A Simple Hydrothermal Method to the Large-Scale Synthesis of Single-Crystal Potassium Tungsten Bronze Nanowires*, **Chem. Eur. J.** **2006**, *12*, 7717-7723.
15. Zhanjun Gu, Huiqiao Li, **Tianyou Zhai**, Wensheng Yang, Yongyao Xia, Ying Ma*, Jiannian Yao*, *Large-scale synthesis of single-crystal hexagonal tungsten trioxide nanowires and electrochemical lithium intercalation into the nanocrystals*, **J.**

- Solid State Chem.* **2007**, *180*, 98-105.
16. Yang Dong, Ying Ma*, **Tianyou Zhai**, Fugang Shen, Yi Zeng, Hongbing Fu, Jiannian Yao*, *Silver Nanoparticles Stabilized by Thermoresponsive Microgel Particles: Synthesis and Evidence of an Electron Donor-Acceptor Effect*, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2339-2345.
 17. Yang Dong, Ying Ma*, **Tianyou Zhai**, Yi Zeng, Hongbing Fu, Jiannian Yao*, *A novel approach to the construction of core-shell gold-polyaniline nanoparticles*, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 455603 1-6.
 18. Yang Dong, Ying Ma*, **Tianyou Zhai**, Yi Zeng, Hongbing Fu, Jiannian Yao*, *Incorporation of Gold Nanoparticles within Thermoresponsive Microgel Particles: Effect of crosslinking Density*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, ASAP.
 19. Yaobing Wang, Tongling Liang, Jiannian Yao*, **Tianyou Zhai**, Hongbing Fu, Tris[2-(pyrrol-2-ylmethyleneamino)ethyl]amine, *Acta Crystallogr. E* **2008**, *64*, o629.
 20. Liyun Zhao, Yi Luo, Wensheng Yang, **Tianyou Zhai**, Guangjin Zhang, Jiannian Yao*, *Nanotubes from Isomeric Dibenzoylmethane Molecules*, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3773-3778.
 21. Liyun Zhao, Wensheng Yang, Guangjin Zhang, **Tianyou Zhai**, Jiannian Yao*, *Template-based melting-recrystallization route to organic nanotubes*, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *379*, 479-483.
 22. Jie Huang, Aidong Peng, Hongbing Fu, Ying Ma, **Tianyou Zhai**, Jiannian Yao*, *Temperature-Dependent Ratiometric Fluorescence from an Organic Aggregates System*, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9079-9083.
 23. Zongwei Cao, Hongbing Fu*, Longtian Kang, Liwei Huang, **Tianyou Zhai**, Jiannian Yao*, *Rapid room-temperature synthesis of silver nanoplates with tunable in-plane surface plasmon resonance from visible to near-IR*, *J. Mater. Chem.* **2008**, ASAP.
 24. Zhanjun Gu, **Tianyou Zhai**, Bifen Gao, Ying Ma* and Jiannian Yao*, *Fabrication*

and characterization of the cobalt-hydroxide-carbonate and cobalt oxide nanostructures with dandelion-like morphology, to be submitted

二、会议论文

1. **Tianyou Zhai**, Ying Ma*, Jiannian Yao*, *The Winter School of Sokendai/Asian Program—Frontiers of Materials, Photo, and Theoretical Molecular Science*, Okazaki, Japan, **2008**, Jan. 24-26.
2. **Tianyou Zhai**, Huiqiao Li, Yang Dong, Ying Ma*, Jiannian Yao*, **Oral**: *Various 3D architectural nanostructures by employing the inorganic semiconductor nanocrystals as the seeds of gas growth*, *The 14th China-Japan Bilateral symposium on Intelligent Electro-phonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME'14)*, Nanjing, China, **2007**, Nov. 15-18.
3. **Tianyou Zhai**, Zhanjun Gu, Ying Ma, Wensheng Yang, Liyun Zhao, Jiannian Yao*, **Poster**: *Synthesis of ordered ZnS nanotubes by MOCVD-template method*, *The 12th China-Japan Bilateral symposium on Intelligent Electro-phonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME'12)*, Suzhou, China, **2005**, Dec.8-11.
4. Yang Dong, Ying Ma*, **Tianyou Zhai**, Yi Zeng, Hongbing Fu, Jiannian Yao*, **Poster**: *Incorporation of Gold Nanoparticles within Thermoresponsive Microgel Particles: Effect of Crosslinking Density*, *The 14th China-Japan Bilateral symposium on Intelligent Electro-phonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME'14)*, Nanjing, China, **2007**, Nov. 15-18.
5. Liyun Zhao, Wensheng Yang, Yi Luo, **Tianyou Zhai**, Guangjin Zhang, Jiannian Yao*. **Poster**: *Nanotubes from Isomeric Dibenzoylmethane Molecules*, *The 11th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electro-phonic Materials & Molecular Electronics (SIEMME'11)*, Yunnan, China, **2004**, Nov. 5-8.

三、获奖情况

1. 中国科学院研究生院优秀毕业生（2008 年度）

2. 中国科学院化学研究所青年科学特别奖（2007 年度）
3. 中国科学院化学研究所所长奖学金一等奖（2007 年度）
4. 中国科学院化学研究所海洋化工奖学金一等奖（2007 年度）
5. 中国科学院研究生院三好学生（2006 年度）
6. 中国科学院化学研究所青年科学特别奖（2006 年度）
7. 中国科学院化学研究所所长奖学金二等奖（2006 年度）
8. 中国科学院化学研究所杰事杰奖学金三等奖（2006 年度）
9. 日本学术振兴会(JSPS)的基金(2008.9-2010.9)

四、专利

1. 姚建年，马颖，翟天佑，一种用多孔模板制备无机纳米管的方法，中国发明专利，专利申请号：200810056694.5

致 谢

本论文是在导师姚建年院士和马颖老师的悉心指导和亲切关怀下完成的。导师为我提供了有利的学习和科研条件，使我可以接触到本学科的前沿领域，并为我提供了极为宽松自由的发展空间。我取得的每一点的成绩都凝聚着导师的心血和谆谆教导。姚老师渊博的知识、高屋建瓴的学术洞察力、精益求精的治学态度、孜孜不倦的工作精神及其海纳百川的人格魅力都给我留下了非常深刻的印象。在我的博士生涯中，无论是实验方案的构思、学术论文的修改、本论文的撰写，还是生活上的点点滴滴，自始至终都得到了马老师的无私的帮助和支持。五年来，导师的言传身教使我受益匪浅，而且必将使我受益终生，我将铭记导师的教诲，在未来的工作中不懈奋进。在本文即将完成之际，谨向我的两位导师致以崇高的敬意和衷心的感谢！

衷心感谢吉林大学客座教授杨文胜教授对我论文撰写和修改方面给予的细心指导、热情鼓励和无私帮助！衷心感谢马金石研究员、江华研究员、杨国强研究员、赵进才研究员和理化所樊美公研究员的热情帮助。

衷心感谢张瑞丽和姜紫雯两位师妹在博士论文校稿方面给予的热心帮助！

真诚感谢我们实验室的付红兵老师、彭爱东老师、詹传郎老师、陈煜老师、廖清博士、吴义室博士在学习和生活上的热心帮助，感谢我们实验室已毕业的陈朝晖、刘海梅、邵柯、贾志谦、奚璐、肖德宝、张光晋、赵黎云、田志远、王静、高碧芬、张艳丽、邱丽美、赵永生、谷战军、盛小海等师兄师姐，及在读的研究生康龙田、王要兵、黄杰、刘媛媛、沈福刚、董阳、张淑晓、李潇、姜紫雯、曹宗伟、薛伟、王忠良、骆智训、张瑞丽、雷义龙、王浩、郑立、曾怡、王哲琛、罗亮、黄丽玮、王熙、张蒙、马玉超、柯大梅、陈伟、郑剑耀、徐达、张闯等，感谢他们在工作中给予我的有益讨论和启迪及在生活上对我的热情支持和帮助！

感谢同我们合作过的化学所的李永舫研究员、闫寿科研究员、江雷研究员、物理所的陈小龙研究员、北京大学的俞大鹏教授、半导体所的杨辉研究员、微电子所刘明研究员，以及这些课题组的钟海政博士、李慧慧博士、徐金杰博士、夏帆博士、杜晨光博士、章新政博士、王剑峰博士、刘舸博士，感谢他们为本文

提供的相关测试和讨论。

感谢光化学实验室的叶建平老师、王令萱老师、测试中心的况勋老师、李淑捷老师、马宏伟老师、李言老师、刘芬老师、高分子物理与化学实验室的李茹老师、有机固体实验室的金顺子老师、北京大学的尤力平老师、陈莉老师、微生物所的边庆和老师、清华大学的宗瑞隆老师等在分析测试中提供的帮助和支持。感谢人教处的景胜清老师、徐辉老师、刘燕娟老师、易鹏老师、于国强老师和科技处的杨静老师、郭晴老师、张建伟老师、石永军老师等在学习和生活中给予的热情指导和帮助。

感谢我的挚友徐辉、肖星、刘昱良、赵军岭、丁佳培、刘子桐、杜晨光、杨雯、刘俊辉、李怀兆、杨振乾、申志宾、李志华、杨振宇、张瑜及所有关心和帮助过我的同学及朋友。他们给我勇气，自信和温暖，让我在人生的道路上不断挑战自我，追求自己的梦想。

谁言寸草心，报得三春晖，最诚挚地感谢我的父母！在我漂泊的日子里，我的父母一直都默默地关心和支持着我，他们殷切的期望、深切的关爱和热情的鼓励是我成长和前进的动力。感谢我的女友李会巧给予我生活上的关心照顾和工作上的理解与支持。感谢我的兄弟姐妹，他们的理解、关心和支持让我能专心学习和工作，得以顺利完成学业。

再一次衷心感谢所有关心和帮助过我的人，感谢你们这么多年对我的理解和支持！

翟天佑

二〇〇八年五月 于北京中关村