

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01G 9/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011349.1

[43] 公开日 2006 年 2 月 15 日

[11] 公开号 CN 1733608A

[22] 申请日 2004.12.13

[21] 申请号 200410011349.1

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130031 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 冯秋菊 申德振 张吉英 吕有明
刘益春 范希武

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 李恩庆

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

用离子体辅助 MOCVD 设备制备硫化锌纳米线的方法

[57] 摘要

本发明属于半导体材料技术领域，是一种利用等离子体辅助的金属有机化学气相沉积方法制备硫化物纳米线的方法。利用 ZnS 极性与非极性表面稳定性的不同，采用等离子处理的方法，由高频感应线圈产生一个交变的电场，使气源离化，增加反应活性。在衬底表面生成的 ZnS 极性比较强容易在表面产生迁移，形成最初的 ZnS 纳米球状结构，继续生长形成 ZnS 的纳米线。本发明无需引入催化剂或模板，即可定向生长得到了 ZnS 纳米线阵列，无其它杂质及形态。通过控制生长温度可以生长出不同直径的纳米线。因此，用这种方法制备出的 ZnS 纳米线可以作为一种接近理想的科学研究材料，为以后纳米器件的制备及实现奠定了良好的基础。

1、一种用等离子辅助 MOCVD 设备制备硫化物纳米线的方法，其特征在于：首先是在金属有机气相沉积生长室加热基座上放入清洗好的蓝宝石和硅衬底，由机械泵和低压控制器使生长室压力控制在 $1.33 \times 10^3 - 2.67 \times 10^3$ Pa，再施加高频感应电源使等离子体频率为 0.3-0.5 MHz；在衬底生长温度升至 600-700℃时，通入由钽管纯化的高纯氢气，然后依次通入高纯氢气携带的硫化氢 H_2S ，二甲基锌 DMZn；通过冷阱装置将 Zn 源的温度控制在 -27℃，在等离子体协助下完成 ZnS 纳米线的生长。

2、根据权利要求1所述的用等离子辅助MOCVD设备制备硫化物纳米线的方法，其特征在于二甲基锌 DMZn的流量为10-20ml/min， H_2S 气体流量为20-40ml/min，总的氢气载气控制在2L/min。

3、根据权利要求2所述的用等离子辅助MOCVD设备制备硫化物纳米线的方法，其特征在于锌源和硫源载气的流量分别为：1200-ml/min，600-ml/min。

4、根据权利要求3所述的用等离子辅助 MOCVD 设备制备硫化物纳米线的方法，其特征在于生长室压力控制在 2.13×10^3 Pa，生长温度为 600℃，二甲基锌 DMZn 的流量为 15ml/min， H_2S 气体流量为 30ml/min，锌源和硫源载气的流量分别为：1200ml/min，600ml/min，生长时间为 50 分钟。

5、根据权利要求3所述的用等离子辅助 MOCVD 设备制备硫化物纳米线的方法，其特征在于生长室压力控制在 1.33×10^3 Pa，生长温度为 700℃，二甲基锌 DMZn 的流量为 15ml/min， H_2S 气体流量为 30ml/min，锌源和硫源载气的流量分别为：1200ml/min，600ml/min，生长时间为 50 分钟

6、根据权利要求3所述的用等离子辅助 MOCVD 设备制备硫化物纳米线的方法，其特征在于生长室压力控制在 1.33×10^3 Pa，生长温度为 700℃，二甲基锌 DMZn 的流量为 15ml/min， H_2S 气体流量为 30ml/min，锌源和硫源载气的流量分别为：1200ml/min，600ml/min，生长时间为 10 分钟。

用离子体辅助 MOCVD 设备制备硫化锌纳米线的方法

技术领域

本发明属于半导体材料技术领域，涉及纳米材料的制备，具体地说是利用等离子辅助 MOCVD 设备制备硫化物纳米线的方法。

背景技术

作为纳米材料的成员之一，纳米线因其优异的光学性能、电学性能及力学性能等特性而引起了凝聚态物理界、化学界及材料科学界科学家们的关注，成为近年来材料研究的热点。ZnS 是一种II-VI族宽带隙半导体化合物，可用于平板显示器、电致发光器件、红外窗口等材料。此外，ZnS一维纳米材料例如：纳米线、纳米棒和纳米带等都显示了一些不同与体材料的独特的光学和电学特性。目前，国内外关于在低维ZnS材料方面的研究工作正在迅速开展，纳米线，纳米管，纳米柱，纳米带等都被制备。虽然ZnS纳米线也有报道，但因为是直接沉积而不是外延生长，表现出排列方向的无序性。这些ZnS纳米线一般采用ZnS粉末热蒸发和化学合成的方法。由于受制备方法的制约，所生成的产物中还有其它形态的成份，如纳米棒及纳米颗粒等。

发明内容

本发明的目的是提供一种用等离子辅助MOCVD设备制备重复性优、可控性好的ZnS纳米线的方法。利用等离子体的高活性来增加Zn与S离子的迁移能力，实现表面的再构。通过控制生长条件，实现小尺寸（纳米）线状结构的生长，无需模板或催化剂，具体地说就是实现了利用等离子辅助MOCVD制备ZnS纳米线的方法。

本发明所涉及的制备技术为等离子体辅助的金属有机化学气相沉积（MOCVD）。由高频感应线圈产生一个交变的电场，使气源离化，增加反应活性。因此，在衬底表面生成的ZnS极性比较强容易在表面产生迁移，形成最初的ZnS纳米球状结构，继续生长形成ZnS的纳米线。

为了更清楚地理解本发明，下面详述ZnS纳米线制备过程。

首先在金属有机气相沉积生长室内的石墨基座上,放入清洗好的蓝宝石或Si衬底,在机械泵和低压控制器作用下将生长室压力控制在 $1.33 \times 10^3 - 2.67 \times 10^3$ Pa,调节高频感应电源使等离子体频率为0.3-0.5 MHz。可以选用其它衬底,所用的其它衬底结构和性质与蓝宝石或Si类似,具有六角结构的材料作衬底较好。在衬底生长温度升至600-700℃时,通入由钽管纯化99.999%的高纯氢气,对衬底处理10-20分钟,以除去表面残留的杂质,然后依次通入由高纯氢气携带的硫化氢 H_2S ,二甲基锌DMZn至生长室内。硫化氢 H_2S 的流量为20-40 ml/min,二甲基锌DMZn的流量为10-20ml/min,总的氢气载气控制在2L/min。通过冷阱装置将Zn源的温度控制在-27℃左右,即可在等离子体协助下完成ZnS纳米线阵列的生长。生长时间为50-60分钟,在整个生长过程中,无模板或催化剂引入。

本发明利用等离子体辅助的金属有机化学气相沉积制备半导体材料,具有其它生长方法无法比拟的优势,是实现研究和制备器件的较佳方法。无需引入催化剂或模板,即可定向生长出较高质量的ZnS纳米线。根据ZnS极性面与非极性面稳定性的关系,直接通过调节等离子体中离子与ZnS的作用,不借助于模板或催化剂,得到了ZnS纳米线阵列,无其它杂质及形态,如纳米颗粒及纳米片等。通过控制生长温度可以生长出不同直径的纳米线。因此,用这种方法制备出的ZnS纳米线可以作为一种接近理想的科学研究材料,为以后纳米器件的制备及实现奠定了良好的基础。

所以对于生长一维纳米结构,利用这种等离子辅助的MOCVD设备无需采用任何一种催化剂。此外,MOCVD设备造价低廉,操作方便,又适于规模化生产。

具体实施方式

实施例1,在蓝宝石和硅衬底上生长直径约为100nm的纳米线。

采用自己组装的金属有机化学气相沉积(MOCVD)设备,首先把清洗好的蓝宝石和Si衬底,放在金属有机气相沉积生长室内的石墨基座上,在机械泵和低压控制器作用下将生长室压力控制在 2.13×10^3 Pa,调节高频感应电源使等离子体频率为0.3 MHz。在衬底生长温度升至600℃时,通入由钽管纯化99.999%的高纯氢气,对衬底处理10-20分钟。然后依次通入由高纯氢气

携带的硫化氢 H_2S ，其流量为30 ml/min, 二甲基锌 DMZn的流量为15ml/min, 至生长室内。总的氢气载气控制在2L/min。通过冷阱装置将Zn源的温度控制在-27℃，生长时间为50分钟，在整个生长过程中，无模板或催化剂引入。

锌源和硫源载气的流量分别为1200ml/min、600ml/min，高频感应电压为2.5 KV。

利用本发明，在蓝宝石、硅衬底上制备了直径约为100nm的ZnS纳米线。X射线衍射测量表明已经在衬底上生长出具有择优取向为（002）方向的ZnS纳米线。单个纳米线高约250-300纳米，直径约100纳米。

实施例2，在蓝宝石和硅衬底上生长直径约为25-30nm的纳米线。

采用自己组装的金属有机化学气相沉积（MOCVD）设备，首先把清洗好的蓝宝石和Si衬底，放在金属有机气相沉积生长室内的石墨基座上，在机械泵和低压控制器作用下将生长室压力控制在 1.33×10^3 Pa，调节高频感应电源使等离子体频率为 0.3 MHz。在衬底生长温度升至700℃时，通入由钽管纯化99.999%的高纯氢气，对衬底处理10-20分钟。然后依次通入由高纯氢气携带的硫化氢 H_2S ，其流量为30 ml/min, 二甲基锌 DMZn的流量为15ml/min, 至生长室内。总的氢气载气控制在2L/min。通过冷阱装置将Zn源的温度控制在-27℃，生长时间为50分钟，在整个生长过程中，无模板或催化剂引入。

锌源和硫源载气的流量分别为1200ml/min、600ml/min，高频感应电压为3.5 KV。

利用本发明，在蓝宝石、硅衬底上制备了直径约为25-30nm的ZnS纳米线。X射线衍射测量表明已经在衬底上生长出具有择优取向为（002）方向的ZnS纳米线。单个纳米线高约200-300纳米，直径约为25-30nm的纳米线。室温光致发光谱表明获得了较强的自由激子发射峰且出现了量子尺寸效应引起的发光峰蓝移现象。

实施例3，在蓝宝石和硅衬底上生长纳米球。

采用自己组装的金属有机化学气相沉积（MOCVD）设备，首先把清洗好的蓝宝石和Si衬底，放在金属有机气相沉积生长室内的石墨基座上，在机械泵和低压控制器作用下将生长室压力控制在 1.33×10^3 Pa，调节高频感应电源使等离子体频率为 0.3 MHz。在衬底生长温度升至700℃时，通入由钽管

纯化99.999%的高纯氢气，对衬底处理10-20分钟。然后依次通入由高纯氢气携带的硫化氢 H_2S ，其流量为30 ml/min, 二甲基锌 $DMZn$ 的流量为15ml/min, 至生长室内。总的氢气载气控制在2L/min。通过冷阱装置将Zn源的温度控制在-27℃，生长时间为10分钟，在整个生长过程中，无模板或催化剂引入。

锌源和硫源载气的流量分别为1200ml/min、600ml/min，高频感应电压为3.5 KV。

为了研究纳米线的生长机理，利用本发明在蓝宝石和硅衬底上生长10分钟的纳米线。通过扫描电子显微镜（SEM）发现在衬底上均匀分布着一些直径为25-30nm的纳米球，球的直径与线的直径是相同的，这些纳米球被归结为纳米线最初的成核。