

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C30B 25/00 (2006.01)

C30B 29/16 (2006.01)

C30B 29/62 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011281.7

[43] 公开日 2006 年 2 月 1 日

[11] 公开号 CN 1727524A

[22] 申请日 2004.11.30

[21] 申请号 200410011281.7

[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 孟秀清 申德振 张吉英 赵东旭
董 林 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 2 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

制备低温无催化剂针状 ZnO 纳米线的方法

[57] 摘要

本发明属于半导体材料技术领域，是一种制备低温无催化剂针状 ZnO 纳米线的方法。首先对衬底进行处理。将 Zn 源放于石英舟内，衬底垂直放于 Zn 源上方 3-5 毫米，然后将石英舟置于石英管中间，并将其作为一个整体置于封闭加热系统中。对管式炉进行加热，使其迅速升温至反应温度 430℃-520℃。在达到反应温度前向体系内通高纯 Ar，达到反应温度后将高纯 Ar 改为普 N₂。在该温度下反应 20-30 分钟，然后将普 N₂ 改为高纯 Ar 并停止对系统加热。整个过程用机械泵对封闭加热系统进行抽低压至为 1-10 托。本发明既可以在低温下生长，又不需要在衬底上沉积任何催化剂，与其它方法相比设备简单、成本低。

1、一种制备低温无催化剂针状 ZnO 纳米线的方法， 首先对衬底进行清洁处理，其特征是将 Zn 源放于石英舟内， 衬底垂直放于 Zn 源上方 3-5 毫米，然后将石英舟置于石英管中间，并将其作为一个整体置于封闭加热系统中，对封闭加热系统进行加热，使其迅速升温至反应温度 430℃； 在达到反应温度前向封闭加热体系内通高纯 Ar，流量为 120-170 毫升/厘米³，达到反应温度后将高纯 Ar 改为普 N₂，流量为 120-170 毫升/厘米³；在该温度下反应 20-30 分钟， 然后将普 N₂改为高纯 Ar 并停止对封闭加热系统加热；整个过程用机械泵对封闭加热系统进行抽低压至为 1-10 托；在封闭加热系统温度降至室温后将样品取出。

2、根据权利要求 1 所述的制备低温无催化剂针状 ZnO 纳米线的方法，其特征是所用的封闭加热系统为水平管式炉。

3、根据权利要求 2 所述的制备低温无催化剂针状 ZnO 纳米线的方法，其特征是首先用有机溶剂、酸、H₂O₂、HF、去离子水对 Si (111) 衬底进行超声、氧化、腐蚀、洗涤处理；将 Zn 粉放于石英舟内，Si (111) 衬底垂直放于 Zn 源上方 3-5 毫米，然后将石英舟置于石英管中间， 并将其作为一个整体置于水平管式炉中间；对水平管式炉进行加热， 使其迅速升温至生长温度；在达到生长温度前向水平管式炉内通流量为 150 毫升/厘米³高纯 Ar，达到生长温度后将高纯 Ar 改为通流量为 150 毫升/厘米³的普 N₂；在该温度下反应 30 分钟，然后将普 N₂改为高纯 Ar 并停止对系统加热。

4、根据权利要求 2 所述的制备低温无催化剂针状 ZnO 纳米线的方法，其特征是首先用有机溶剂，碳酸氢钠将 ITO 玻璃擦洗干净，并用去离子水洗涤干净；将 Zn 粉放于石英舟内，ITO 玻璃衬底垂直放于 Zn 源上方 3-5 毫米，然后将石英舟置于石英管中间，并将其作为一个整体置于水平管式炉中间；对水平管式炉进行加热，使其迅速升温至反应温度；在达到生长温度前向水平管式炉内通流量为 150 毫升/厘米³高纯 Ar，达到反应温度后将高纯 Ar 改为通流量为 150 毫升/厘米³的普 N₂，在该温度下反应 30 分钟，然后将普 N₂改为高纯 Ar 并停止对系统加热。

5、根据权利要求2所述的制备低温无催化剂针状 ZnO 纳米线的方法，其特征是首先用有机溶剂、酸、 H_2O_2 、HF、去离子水对 Si (111) 衬底进行超声、氧化、腐蚀、洗涤处理；将 Zn 粉放于石英舟内，Si (111) 衬底垂直放于源上方 3-5 毫米，然后将石英舟置于石英管中间，并将其作为一个整体置于水平管式炉中间；对水平管式炉进行加热，使其迅速升温至 520°C ，在达到生长温度前向体系内通流量为 150 毫升/厘米³ 的高纯 Ar，达到反应温度后将高纯 Ar 改为通流量为 150 毫升/厘米³ 的普 N_2 ；在该温度下反应 20 分钟，然后将普 N_2 改为高纯 Ar 并停止对系统加热。

制备低温无催化剂针状 ZnO 纳米线的方法

技术领域

本发明属于半导体材料技术领域，涉及一维半导体纳米材料，具体地说是一种制备低温无催化剂针状 ZnO 纳米线的方法。

背景技术

近年来由于低维材料具有优于体材料的光学、电学、机械等性能而成当前研究领域的前沿课题中的热点。ZnO 具有半导体、热电、压电等多重性能，在室温下带隙宽（3.37eV）、激子束缚能大（60meV），而且 ZnO 在结构和性能上是纳米材料中最丰富的，因此一维结构的 ZnO 成为紫外光电器件、传感器、光探测器件的首选材料。

迄今为止，人们已用多种方法制备了 ZnO 纳米线。其中比较常用的方法是固-液-气（VLS）方法，这种方法是采用金属团簇作为催化剂，在适当的温度下源蒸气被输运到衬底上与金属催化剂形成共晶，并在共晶的作用下进行各向异性生长。但是，这种方法制得的纳米线的顶部会含有催化剂团簇粒子，这样会导致不必要的掺杂，进而影响纳米线在以后器件中的应用。为了避免不必要的掺杂和以后器件应用中的纯化，人们又开始寻找无催化剂的生长方法，并取得了一系列成果。

2002 年 Won Il Park 等人（Won Il Park, Gyu-Chul Yi, Miyoung Kim, Stephen J. Pennycook, Adv. Mater. 14 (2002) 1841）用 MOCVD 方法制备出了无催化剂 ZnO 纳米线，2003 年 Yung-Kuan Tseng 等人（Yung-Kuan Tseng, Chorng-Jye Huang, Hsin-Min Cheng, I-Nan Lin, Kuo-Shung Liu and I-Cherng Chen, Adv. Mater. 13(2003) 811）在 Si 衬底上沉积了一层 ZnO: Ga 导电膜后用气相、沉积的方法在 550℃制备了无催化剂针状 ZnO 纳米线。Y. B. Li 等人（Y. B. Li, Y. Bando, D. Golberg, Appl. Phys. Lett. 84(2004) 3603）用化学气相沉积的方法在 Si 衬底上制备了无催化剂针状 ZnO 纳米线。

上述制备方法操作较麻烦、成本高。

发明内容

为了解决现有技术中生长温度高、有催化剂生长及成本高等问题，本发明通过控制生长条件，目的是提供了一种适于半导体纳米线生长的、简单易行的制备低温无催化剂针状 ZnO 纳米线的方法。

本发明首先用有机溶剂、酸、 H_2O_2 、HF、去离子水对衬底进行超声、氧化、腐蚀、洗涤处理。将 Zn 源放于石英舟内，衬底垂直放于 Zn 源上方 3-5 毫米，然后将石英舟置于石英管中间，并将其作为一个整体置于封闭加热系统如水平管式炉中间。对管式炉进行加热，使其迅速升温至反应温度 $430^{\circ}C$ - $520^{\circ}C$ 。在达到反应温度前向体系内通高纯 Ar，流量为 120-170 毫升/厘米³，达反应温度后将高纯 Ar 改为普 N₂，流量为 120-170 毫升/厘米³。在该温度下反应 20-30 分钟，然后将普 N₂ 改为高纯 Ar 并停止对系统加热。整个过程用机械泵对封闭加热系统进行抽低压至为 1-10 托。在系统温度降至室温后将样品取出，并对其进行结构及性能等方面的表征。本发明所述的系统可以是管式炉。

本发明为了减小高温下由于热膨胀系数不同造成的生成材料与衬底之间的应力，避免高温造成的不必要的掺杂，扩大衬底的选择范围，如可选用 ITO 玻璃作衬底，采用了低温生长方法解决了高温生长存在的问题。同时，采用了无催化剂生长的方法，克服了催化剂生长带来的不利因素，制备出针状纳米线，避免线的顶部产生金属催化剂纳米团簇，进而免去在以后器件应用中的纯化过程。本发明提供了一种适于生长高质量 ZnO 针状纳米线的制备方法，用此方法可得到具有 c-轴择优取向的高密度针状 ZnO 纳米线，室温下纳米线具有强的紫外发光。本发明也可在 ITO 玻璃、石英等衬底上得到高质量的针状纳米线。

本发明用气相输运方法在低温下生长无催化剂的针状 ZnO 纳米线，既可以在低温下生长，又不需要在衬底上沉积任何催化剂，与其它方法相比设备简单、成本低。在气相输运方法的生长过程中，Zn 源采用 Zn 粉。载气采用 N₂，由于普 N₂ 内含有 O₂，既可以作为载气又可以作为氧源，用 Si (111) 作为衬底，源和衬底简单易得。

具体实施方式

实施例 1, 在 Si (111) 衬底上生长针状 ZnO 纳米线。

首先是用有机溶剂、酸、 H_2O_2 、HF、去离子水对 Si (111) 衬底进行超声、氧化、腐蚀、洗涤处理。将 Zn 源放于石英舟内, Si (111) 衬底垂直放于源上方 3-5 毫米, 然后将石英舟置于石英管中间, 并将其作为一个整体置于水平管式炉间。本实施例所用的 Zn 源为 Zn 粉。对水平管式炉进行加热, 使其迅速升温至生长温度 430°C 。在达到生长温度前向水平管式炉内通高纯 Ar, 流量 150 毫升/厘米³, 达到生长温度后将高纯 Ar 改为通普 N_2 , 流量为 150 毫升/厘米³。在该温度下反应 30 分钟, 然后将普 N_2 改为高纯 Ar 并停止对系统加热。整个过程用机械泵对水平管式炉进行抽低压至 1-10 托。等水平管式炉温度降至室温后将样品取出, 并对其结构及性能等方面的表征。

利用本发明在 Si 衬底上制备了高密度的针状 ZnO 纳米线。高分辨场发射扫描电子显微镜显示出整个衬底上分布着高密度的针状 ZnO 纳米线, 线长为 2.8—3.2 微米, 线的直径随着长度的增加而减小, 根部直径为 100 纳米, 尖部直径为 30 纳米。X 射线衍射测量表明纳米线为 c-轴择优取向。选区电子衍射结果表明单根线为单晶。室温光致发光谱表明纳米线具有的紫外发光。

实施例 2, 在 ITO 玻璃上生长 ZnO 纳米线。

首先用有机溶剂, 碳酸氢钠将 ITO 玻璃擦洗干净, 并用去离子水洗涤干净。将 Zn 源放于石英舟内, ITO 玻璃衬底垂直放于 Zn 源上方 3-5 毫米, 然后将石英舟置于石英管中间, 并将其作为一个整体置于水平管式炉中间。所用的 Zn 源为 Zn 粉。对水平管式炉进行加热, 使其迅速升温至反应温度 430°C 。在达到生长温度前向体系内通高纯 Ar, 流量为 150 毫升/厘米³, 达到反应温度后将高纯 Ar 改为普 N_2 , 流量为 150 毫升/厘米³, 在该温度下反应 30 分钟, 然后将普 N_2 改为高纯 Ar 并停止对系统加热。整个过程用机械泵对水平管式炉进行抽低压至 1-10 托。等系统温度降至室温后将样品取出, 并对其结构及性能等方面的表征。

利用本发明在 ITO 玻璃上得到了生长在 ZnO 纳米晶上的 ZnO 纳米线, 高分辨扫描电子显微镜显示, ZnO 纳米线从 ZnO 纳米晶颗粒上垂直均匀长出, 尺寸均一。X 射线衍射测量表明在 ITO 玻璃上长出了 c-轴择优取向的纳米

线。室温光致发光谱表明纳米线具有强的紫外发光，这一发光与自由激子发光相关。

实施例 3，在 Si (111) 衬底上生长 ZnO 纳米棒。

首先是用有机溶剂、酸、 H_2O_2 、HF、去离子水对 Si (111) 衬底进行超声、氧化、腐蚀、洗涤处理。将 Zn 源放于石英舟内，Si (111) 衬底垂直放于源上方 3-5 毫米，然后将石英舟置于石英管中间，并将其作为一个整体置于水平管式炉中间。所用的 Zn 源为 Zn 粉。对水平管式炉进行加热，使其迅速升温至 520°C ，在达到生长温度前向体系内通高纯 Ar，流量为 150 毫升/厘米³，达反应温度后将高纯 Ar 改为普 N₂，流量为 150 毫升/厘米³，在该温度下反应 20 分钟，然后将普 N₂ 改为高纯 Ar 并停止对系统加热。整个过程用机械泵对水平管式炉进行抽低压至 1-10 托。等系统温度降至室温后将样品取出，并对其结构及性能等方面的表征。

利用本发明已经在 Si (111) 衬底上制备出了排列整齐的纳米棒阵列。高分辨场发射扫描电子显微镜显示出整个衬底上垂直排列着高密度的 ZnO 纳米棒，棒长 1 微米，棒的直径为 40-120 纳米。X 射线衍射测量表明纳米棒具有良好的 c-轴取向。选区电子衍射结果表明单根棒为单晶。室温光致发光谱表明纳米棒具有强的紫外发光。