

文章编号: 1000-324X(2006)05-1357-05

快速升温法制备 CdS 纳米带的生长机理研究

王志俊, 陶 锋, 刘伟丰, 姚连增, 蔡维理

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 在无任何催化剂的条件下, 采用快速升温法在单晶硅衬底上制备了高质量的、形貌均匀的 CdS 纳米带。X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM) 和场发射扫描电镜 (FESEM) 分析显示, 纳米带属六方单晶结构, 生长方向为 [001]。讨论了纳米带形成的机理, 认为 CdS 纳米带状六方结构的形成, 主要是由于生长速度的各向异性及在沉积区具有较低的过饱和度和较高的沉积温度等因素导致。

关键词: CdS; 纳米带; 生长机理

中图分类号: TB 383 **文献标识码:** A

1 引言

2001 年半导体氧化物纳米带状结构首次在上世界上被发现并合成^[1], 这是继 1991 年发现多壁碳纳米管^[2] 和 1993 年合成单壁碳纳米管^[3,4] 以来一维纳米材料合成领域的又一重大突破。该现象是美国亚特兰大佐治亚理工学院的王中林教授小组首先发现的, 该工作发表在美国著名的《科学》杂志上, 引起了国际纳米科技界的极大关注。哈佛大学查尔斯·李玻尔教授评价说, “其重大意义在于它发现了一种新的具有独特形貌而无缺陷的半导体氧化物体系, 这在纳米物理研究和纳米器件应用中是非常重要的”。

CdS 是重要的 II-VI 族化合物, 它是一种直接禁带半导体材料, 块体材料禁带宽度约为 2.42eV, 吸收系数约为 $10^4 \sim 10^5 \text{cm}^{-1}$ 。因此, 在固体发光、激光、红外、感光压电效应等器件方面都有广泛的应用^[5~7]。本工作通过对快速升温法进行改进, 在合适的实验条件下获得了 CdS 的纳米带结构, 并对其生长机理进行研究, 为其纳米结构器件化奠定基础。

2 实验部分

采用快速升温法制备 CdS 纳米带, 其装置主体为一支可抽真空和可充保护气氛的石英管。在实验过程中使用两个温区: 一个高温蒸发区和一个低温沉积区, 以惰性气体 (氩气) 为载气。将反应前驱物放置于高温区, 在短时间内被加热到很高的温度, 蒸发气化, 然后在载气的作用下, 迁移至低温区。由于温度的降低, 使得该试样的饱和蒸汽压急剧下降, 从而形成过饱和状态, 导致产物在衬底上析出。

实验中使用的反应前驱物 — 纳米 CdS 粉的制备: 分别称取摩尔比为 1:1 的 Na_2S 和 CdSO_4 样品, 在磁力搅拌的状态下溶解混合。然后将桔黄色沉淀过滤, 在 60°C 下干燥, 最后研磨成粉。XRD 分析显示, 这种方法制备的 CdS 粉体为纳米颗粒, 颗粒直径在 5nm 左

收稿日期: 2005-11-07, 收到修改稿日期: 2006-01-03

作者简介: 王志俊 (1979-), 女, 博士研究生。通讯联系人: 姚连增。E-mail: yaolz@ustc.edu.cn

右. 使用单晶硅作为产物的衬底, 将 Si 片切割成 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 大小, 然后清洗干净. 称取 1g 制备好的 CdS 粉体置于石英舟中, 将石英舟放置在石英管的高温区 (设定温度为 900°C). 然后将 Si 片放置在低温区 (设定温度为 700°C), 使 Si 片在石英舟的下风位置. 在开始升温前, 首先抽真空, 然后通入高纯氩气至一个大气压, 重复多次, 以使石英管中的氧含量降至最低. 在最后一次抽真空后, 将整个石英管内的压强保持在 $1.6\times 10^{-2}\text{MPa}$. 开始加热后, 高温区和低温区迅速地在短时间 (大约 5min) 内达到设定温度, 然后通入氩气, 保持一定的流量, 整个反应过程中, 石英管内的压强保持不变. 反应一段时间以后, 关闭气路, 停止加热和抽真空, 让石英管迅速地冷却至室温. 取出 Si 片, 可以发现衬底上有一层淡黄色的产物.

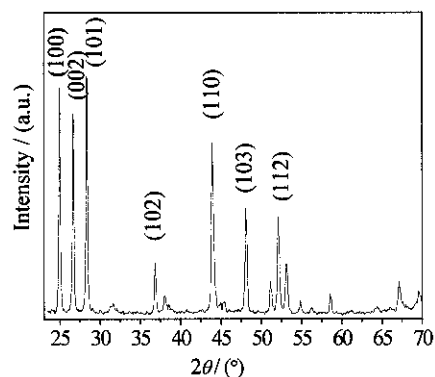


图 1 CdS 纳米带的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of CdS nanobelts

比较吻合. 而且 XRD 图谱上没有其他杂质的衍射峰, 说明样品非常纯净.

采用日本 Rigaku 公司的 D/MAX/max- γ A 型转靶粉末 X 射线衍射仪分析样品的物相, 用 JSM-6700F 型场发射扫描电镜 (FESEM), 日立 H-800 透射电镜 (TEM) 和 JEOL-2010 高分辨电镜 (HRTEM) 观测样品的形貌.

3 结果和讨论

3.1 样品的表征

图 1 为 CdS 纳米带的 XRD 图谱, 经查表可知所制备的样品是具有六方结构的硫化镉晶体, 晶格参数为 $a = b = 0.4138\text{nm}$ 、 $c = 0.6674\text{nm}$, 与文献报道的结果 $a = b = 0.4136\text{nm}$ 和 $c = 0.6613\text{nm}$ (JCPDS, No.77-2306)

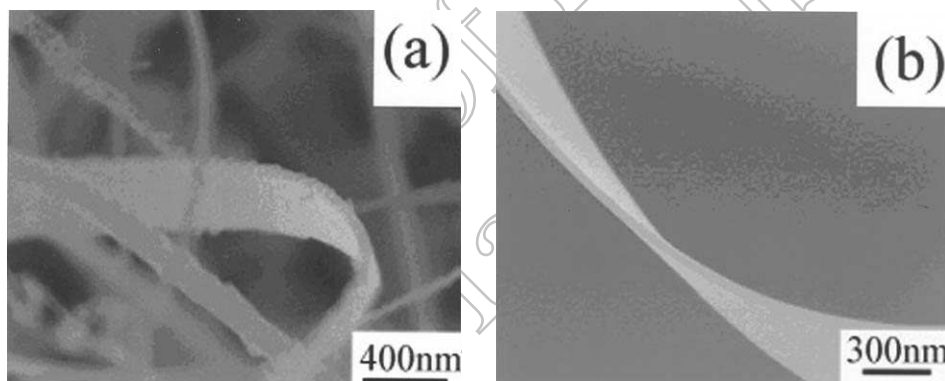


图 2 不同沉积时间的 CdS 纳米带场发射扫描电镜照片

Fig. 2 FESEM images of CdS nanobelts deposited with different evaporation time

(a) 30min; (b) 90min

图 2(a) 为反应时间为 30min 时样品的 FESEM 照片. 可以看到其带状形貌, 厚度约 60nm , 而宽度约 400nm (沿径向有较大的变化), 其宽厚比为 $7\sim 10$, 带的边缘比较粗糙, 有小的锯齿形突起. 同时, 我们也观测到了有一些小的碎片和丝状产物生成, 说明该产物的形貌不均匀. 随着沉积时间的延长, 硫化镉纳米带的宽度也越来越宽, 甚至达到几个微米; 与此同时, 纳米带的厚度却基本保持不变. 在图 2(a) 中显示的纳米丝和小的碎片却消失不见, 只剩下宽度、厚度一致的带状结构, 整个样品的形貌显得非常均匀、干净. 图 2(b) 是一单根

纳米带的场发射扫描电镜照片, 与图 2(a) 中的纳米带相比, 该纳米带的生长方向 (纳米带径向方向) 均匀一致, 且边缘光滑、锋锐, 原有的锯齿状突起也消失不见。

图 3 是沉积时间为 90min 时样品的 TEM 和高分辨电镜 (HRTEM) 照片以及对应的选区电子衍射花样 (SAED). 可以看出纳米带的宽度、形貌和图 2(b) 均保持一致. 图 3(b) 是对应的 HRTEM 和 SAED 照片. 但明显, 可以确认该纳米带为六方单晶结构, 且其表面干净, 没有无定型鞘层结构. 条纹间距为 0.67nm, 与六方结构的 CdS (JCPDS, No.77-2306) 的 (001) 面间距一致. 结合该纳米带对应区域的选区电子衍射花样的标定结果, 可以说明该 CdS 纳米带沿 [001] 方向生长.

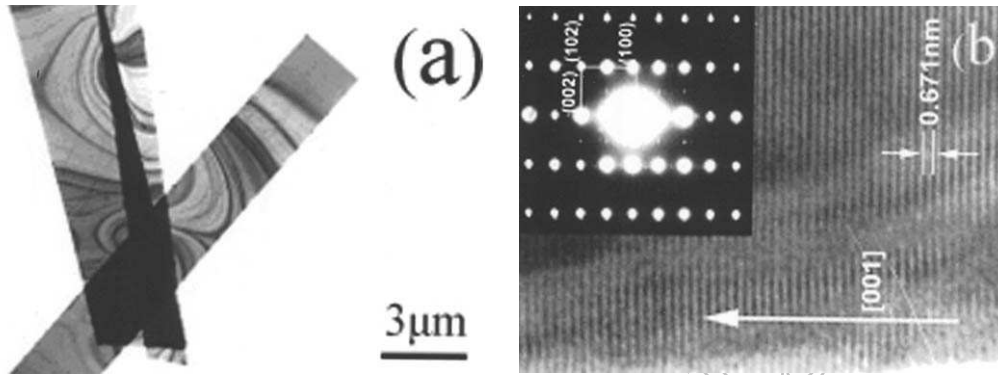


图 3 沉积时间为 90min 的纳米带的 (a) 透射电镜照片和 (b) 高分辨电镜照片

Fig. 3 (a) TEM image of CdS nanobelts deposited for 90min; (b) the corresponding HRTEM image and SAED pattern

3.2 生长机理

对于本实验中采用的快速升温法来说, 主要有以下几种生长模型: VLS(气-液-固) 机制、VS(气-固) 机制和氧化物辅助生长机制. 而在我们的实验过程中并没有使用催化剂, 且在样品的透射、扫描电镜中也没有观测到 VLS 机制所对应的特征“合金球”. 同样, 我们在实验过程中一直保持惰性气氛, 并没有氧气的引入, 样品的 XRD 衍射花样和高分辨透射电镜照片也没有观测到氧化镉的存在. 因此, 用 VLS 机制和氧化物辅助机制都无法解释 CdS 纳米带的生成. 传统的 VS 机制通常都基于晶体生长过程中的螺旋位错, 从而形成圆柱状带有圆锥突起的线状结构, 如叶等人采用类似方法制备了 CdS 纳米线^[8]. 王中林教授小组认为纳米带的生长可能是由于晶体表面能不同所引起的^[9]. 图 4 是我们根据 CdS 纳米带的高分辨照片和选区衍射花样所确定的纳米带的结构示意图. 图中显示, 纳米带沿 [001] 方向生长, 纳米带宽面晶面为 $(\bar{1}20)$, 窄面晶面为 (100) 晶面. 根据布拉维法则, 晶面的生长到最后阶段被保留的一些主要晶面是具有面网密度较高, 而晶面间距较大的晶面^[10], 也就是说, 晶面的表面能越低, 层与层之间的距离越短 (导致层与层作用增强, 能量降低), 该晶面的法向生长速度也就越快. 但当晶胞中含有对称元素时, 某些晶面对应的面间距 d_{hkl} 将减半.

由 XRD 和 SAED 可以确定, 纳米带为六方结构. 那么, 在 [001] 方向上, 硫原子和镉原子都是密堆积结构, 无论对于硫原子点阵还是镉原子点阵, 都在 $c/2$ 处存在着一个附加层, 而两套格子相差 $c/8$, 降低了 (001) 的晶面间距. 同时, 镉原子和硫原子之间存在着电荷作用力, 原有的晶面上可以对新增的原子提供三个离子键, 使得整个体系能量降低最大^[11], 从而导致了纳米带在 [001] 的生长速度要远大于其他的方向, 进而表现出纳米带的准一维结构. 我们的实验观测结果也验证了这一结论, 图 2(a) 中给出了较短沉积时间的 CdS 纳米带

SEM 照片, 其中, 除了带状结构外, 还有大量的丝状纳米结构产物, 而随着沉积时间的延长, 最终产物却只有纳米带 (图 2(b)). 这就表明, 原先的丝状产物继续生长后也形成了带状结构, 同时, 也表明纳米带在 [001] 方向要远大于其他方向的生长速度.

图 5 给出了六方 CdS 结构的单个晶胞. 由此可以计算出面 $(\bar{1}20)$ (在以后的分析中, 取其等效晶面 (110)) 和 (100) 面上的格点密度比为 $2:\sqrt{3}$, 也就是说, (110) 晶面的表面能要低于 (100) 晶面, 从而导致了纳米带在 [210] 方向的生长速度要大于在 [010] 方向上的生长速度. 根据布拉维法则, 可以解释为什么最后纳米带的宽面晶面是 $(\bar{1}20)$ 而不是 (100).

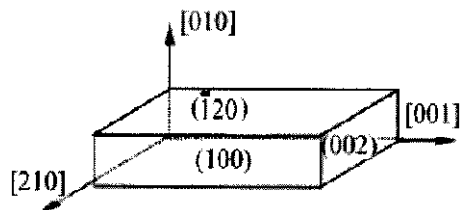


图 4 CdS 纳米带生长机理示意图

Fig. 4 Schematic of the growth of a CdS nanobelt

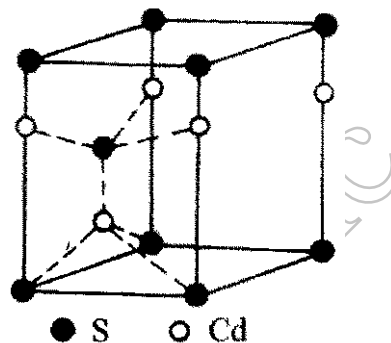


图 5 六方结构 CdS 晶体单胞

Fig. 5 Unit cell of the hexagonal CdS

本实验的沉积温度为 $650\sim 750^\circ\text{C}$, 低于块体 CdS 的熔点, 这种情况下, 低指数晶面应该是原子级光滑的^[12]. 在单组分蒸气系统中, 晶体借助以下几个阶段生长: 附着在表面上 (化学吸附或者物理吸附) \rightarrow 二维扩散到台阶处 \rightarrow 附着在台阶 \rightarrow 一维扩散到坎坷处 \rightarrow 附着在坎坷处上.

原子在晶体表面的二维扩散 (或一维扩散) 是快速的, 弗兰克 (Frank F. C.) 估计出在平坦表面上二维扩散的活化能大约是把附着在坎坷上的原子沿表面输运到它作为孤立原子位置上所需要能量的 $1/20$. 在低于 10^{-10} 大气压的蒸气压力下, 一个原子在蒸发前平均要二维扩散几百个原子直径的距离. 所以, 台阶主要是由于表面扩散而不是直接从蒸气中得到原子而填充的. 在纳米带生长的初级阶段, 由于沿 [001] 方向生长过快, 导致纳米带的边缘存在大量的锯齿状结构 (如图 2(a)) 所示. 随着反应的进行, 当纳米带的长度达到一定的范围时, 纳米带的表面积增大, 其吸附原子的速率已经大于在 [001] 方向上生长的需要, 此时更多的原子就会扩散填充到纳米带边缘, 使得纳米带在 [210] 方向生长, 以至最终形成具有光滑边缘的截面为矩形的纳米带结构.

王中林教授小组用类似的方法在不同的温区得到了形貌各不相同的纳米结构材料^[9], 他们认为, 反应物的物理特性 (如极性、挥发性等)、反应物的过饱和度、载气种类、流量、反应温度和载体等都对实验结果有影响. 结合我们的实验结果, 我们认为在 CdS 纳米带中起决定作用的应该是沉积区温度和 CdS 蒸气的过饱和度. 不同的蒸发温度和速率、沉积区温度, 体系压强和流量会导致 CdS 蒸气在沉积区的过饱和度不同, 从而影响产物的形貌. 弗兰克指出, 在低过饱和度下晶体生长速率遵从方程^[13]

$$R = \beta d Z \sigma^2 / \sigma_1$$

其中, $\sigma = \alpha - 1$, α 为蒸气的相对过饱和度; $\sigma_1 = 10\gamma s_0 / X_s kT$, X_s 是蒸发前原子在表面上扩散时移动的平均距离, s_0 为层内每个原子的面积, γ 是晶面生长形成“小岛”的比边界

自由能; β 为项目因子, 其值约为 1; d 为晶面台阶高度. 而在高过饱和度下, 晶面的生长速度 R 与过饱和度则成线性关系. 叶常辉等人的实验中^[8], 其 CdS 用量, 沉积温度以及炉内气压都导致其沉积区内 CdS 的过饱和度过高, 从而导致成核点很多, 沿 c 轴快速生长, 最后形成纳米线结构. 这就是为什么叶等人采用相同的实验手段却得到完全不同的实验结果. 而在我们的实验中, 使用的前驱物较少, 系统真空度高, 导致了沉积区的 CdS 蒸气的过饱和度较低, 单位时间内成核较少, 晶体生长速度相对较慢, 最终获得纳米带状结构.

4 结论

在没有使用催化剂的条件下, 通过快速升温法在单晶硅片上制备了高质量的、形貌均匀的 CdS 纳米带. X 射线衍射、透射电镜和扫描电镜分析显示, 制备的 CdS 纳米带是六方单晶结构, 其生长方向是沿 [001] 方向; 并从晶体表面能最低和生长动力学角度上进一步探讨和研究了纳米带的生长机理.

参考文献

- [1] Pan Zheng-wei, Dai Zu-rong, Wang Zhong-lin. *Science*, 2001, **291**: 1947–1949.
- [2] Iijima Sumio. *Nature*, 1991, **354**: 56–58.
- [3] Iijima Sumio, Ichihashi Toshinari. *Nature*, 1993, **363**: 603–605.
- [4] Bethune D S, *et al.* *Nature*, 1993, **363**: 605–607.
- [5] 叶式中, 杨树人, 康昌鹤. 半导体材料及其应用, 第一版. 北京: 机械工业出版社, 1986. 50.
- [6] 周永溶. 半导体材料, 第一版. 北京: 北京理工大学出版社, 1992. 182.
- [7] 王季陶, 刘明登. 半导体材料, 第一版. 北京: 高等教育出版社, 1990. 526.
- [8] Ye C H, Meng G W, Wang Y H, *et al.* *J. Phys. Chem. B.*, 2002, **106 (40)**: 10338–10341.
- [9] Dai Z R, Pan Z W, Wang Z L. *Adv. Funct. Matter*, 2003, **13**: 9–24.
- [10] Bravais A, *Etudes Cristallographiques*, Paris: Cauthier-Villars, 1866. 1.
- [11] 张克从, 张乐惠. 晶体生长科学与技术, 第二版. 北京: 科学出版社, 1997. 61.
- [12] 劳迪斯 R A 著, 刘光照译. 单晶生长. 北京: 科学出版社, 1979. 113.
- [13] Peiser H S. *Crystal Growth*, New York: Pergaman, 1967. 413.

Growth Mechanism of CdS Nanobelts

WANG Zhi-Jun, TAO Feng, LIU Wei-Feng, YAO Lian-Zeng, CAI Wei-Li

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The CdS nanobelts with high quality and even morphology were fabricated *via* a rapid evaporation route on Si substrate without any catalyst. XRD, TEM and SEM investigations reveal that the as-prepared samples are single-crystals of CdS nanobelts with a hexagonal wurtzite structure growing along the [001] direction. The VS model is proposed for the growth mechanism of CdS nanobelts.

Key words CdS; nanobelts; growth mechanism