

以 CuSe 纳米粒子为催化剂制备超长 ZnSe 纳米线

熊 鹏, 李焕勇, 介万奇, 李志鹏

(西北工业大学 材料科学与工程学院, 西安 710072)

摘 要: 采用化学气相沉积的方法, 以 Zn 粉末为原料, CuSe 纳米粒子为催化剂, 在 Si 衬底上成功制备了毫米级 ZnSe 纳米线。用 X 射线衍射、EDS 和 SEM 对产物的结构、成分和形貌进行了测试与表征。结果表明: 生长的 ZnSe 纳米线为立方闪锌矿结构, 长度达 0.35~0.7 mm, Zn 和 Se 的摩尔比为 1:0.97, 其室温光致发光谱显示在 325 nm 波长激发下, ZnSe 纳米线在 439 nm 处呈现自由激子的强烈发射, 表明生长的 ZnSe 纳米线具有高的结晶质量。纳米线生长符合氧化还原反应下的气液固生长机制, 并证明 Cu₃Zn 合金充当了实际的 ZnSe 纳米线生长催化剂。

关键词: II-VI 族化合物; ZnSe; CuSe; 纳米线; 气液固生长机制

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

Synthesis of ultralong ZnSe nanowires with CuSe nanoparticle catalysts method

XIONG Peng, LI Huan-yong, JIE Wan-qi, LI Zhi-peng

(School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The ultralong ZnSe nanowires were successfully synthesized by chemical vapor deposition (CVD) method on silicon substrates using Zn and CuSe nanoparticles as material and catalysts, respectively. The microstructures and morphologies of as-prepared nanowires were characterized by X-ray diffractometry, X-ray energy dispersive spectroscopy and scanning electron microscopy. The results show that the product is ZnSe nanowires with length of 0.35–0.70 mm and the mole ratio of Zn to Se is 1:0.97. The photoluminescence (PL) spectrum of as-prepared ZnSe nanowires show strong excitonic emission at around 439 nm under 325 nm excitation wavelength at room temperature, which indicates that the ZnSe nanowires have good crystal quality. Under the redox effects, the growth mechanism of ZnSe nanowire accords with the vapor-liquid-solid (VLS) process, and Cu₃Zn alloy is the growth catalyst.

Key words: II-VI materials; ZnSe; CuSe; nanowires; VLS growth mechanism

低维纳米材料具有许多宏观材料所不具备的优异性能, 如小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和量子隧道效应等^[1], 在光学、电子学、磁学和其他物理与化学等方面有广泛的应用前景^[2-3]。化合物半导体和各种单质一维纳米材料受到了世界范围内的关注^[2, 4]。ZnSe 作为重要的宽带隙 II-VI 族半导体材料, 可以用来制作非线性光电器件、蓝绿激光器件、光电探测器和发光二极管等^[5-7], 其一维纳米结构制备成为该半导体材料研

究新的热点。迄今为止, 已报道了多种 ZnSe 纳米线或纳米棒的合成方法, 如表面软模法^[8]、化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD)^[6-7, 9]、分子束外延生长^[10]、热化学分解^[11]和水热法^[12-13]等。其中, 化学气相沉积方法合成的 ZnSe 纳米线密度高、结晶性能好, 受到普遍关注。目前, 文献报道的气相法制备 ZnSe 纳米线主要基于气液固 (vapor-liquid-solid, VLS) 机理, 所用催化剂多为 Ag 或 Au 贵金属^[6-7, 9-10, 14], 除较高的成

本外, 所获得的 ZnSe 纳米线长度一般不超过 30 μm 。为了拓宽催化剂的选择范围, 寻找更合适的较长 ZnSe 纳米线生长方法, 本文作者选用 CuSe 颗粒作为催化剂, 在 Si(001)衬底上探索性合成了毫米级 ZnSe 纳米线, 一方面使合成化合物纳米线的催化剂范围由金属单质拓宽到零维化合物; 另一方面可能带来纳米线生长机理的改变, 为此本文作者也初步探讨了 ZnSe 纳米线的生长机理。

1 实验

1.1 CuSe 纳米催化剂的合成

原料采用 Zn 粉(粒径为 47 μm , 分析纯)和自制的 CuSe 纳米颗粒。其中 CuSe 纳米粒子以溶剂热法参照文献[15]合成, 在带有聚四氟乙烯内衬的反应釜(25 mL)中加入适量 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和单质 Se, 然后加入氨水(pH 为 9~11)至反应釜容积的 90%, 搅拌数分钟后, 使反应原料均匀分散, 密封反应釜于 100 $^\circ\text{C}$ 下保温 12 h, 得到的黑色产物证实为 CuSe 纳米颗粒。用去离子水和无水乙醇洗涤数次, 将 CuSe 粉末均匀的涂于清洗后的 Si 衬底上于 50 $^\circ\text{C}$ 下真空烘干备用。

1.2 ZnSe 纳米线的合成

ZnSe 纳米线在自制的水平 CVD 装置中制备。在 Si(001)表面上涂上 CuSe 纳米颗粒后, 将其与适量 Zn 粉放入管式水平炉的相应位置, 在常温常压下通入高纯氩气 10 min, 除去管中的氧气, 然后调整 Ar 流量为 100 mL/min, 并升温至 550 $^\circ\text{C}$ 保温 1 h, 最后快速冷却至室温。反应后在 Si 片表面形成一层黄色的产物。

1.3 测试

分别用 Panalytical X 射线衍射仪(XRD)和 Hitachi S-570 电子显微镜(SEM)、X 射线能谱(EDS)对所得的黄色产物进行结构、形貌和化学成分进行了分析。ZnSe 样品室温 PL 发光测试在 Hitachi F-4500 荧光光度计上进行, 激发波长为 325 nm。

2 结果与讨论

图 1 所示为所得样品的 X 射线衍射谱。衍射角为 27.40 $^\circ$ 、31.75 $^\circ$ 、45.51 $^\circ$ 、53.94 $^\circ$ 、56.55 $^\circ$ 、66.32 $^\circ$ 、73.18 $^\circ$ 、84.12 $^\circ$ 和 89.77 $^\circ$ 处的衍射峰可标定为闪锌矿型立方相

ZnSe 的 9 个晶面(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(422)和(511)。由 X 射线衍射的衍射峰可以计算出所制样品 ZnSe 的晶胞常数为 0.5633 nm, 接近于 JCPDS 卡片 (No.37-1463) 数值。而衍射角为 43.47 $^\circ$ 、50.38 $^\circ$ 、74.00 $^\circ$ 和 89.93 $^\circ$ 处的衍射峰可标定为 Zn 与反应产物 Cu 生成的 Cu_3Zn 合金的(111)、(200)、(220)和(311)面。 Cu_3Zn 合金集中于 ZnSe 纳米线端部, 由于 ZnSe 纳米线合成过程中 CuSe 吸附 Zn 蒸汽所形成的具有原位催化作用的合金液滴所致, 其在 ZnSe 纳米线合成中起着关键的作用。

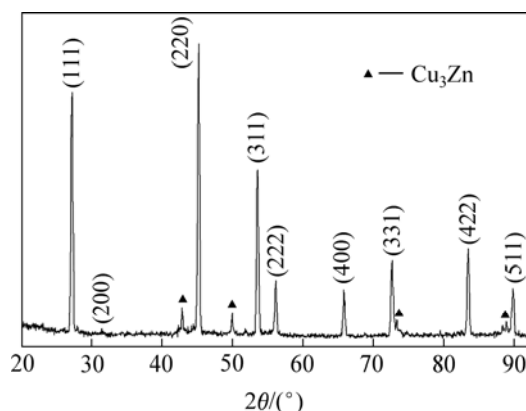


图 1 试样的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD pattern of sample

采用化学气相沉积技术以 CuSe 为催化剂生长的 ZnSe 纳米线产物宏观上均匀分布于 Si 衬底上。图 2(a)所示为样品的低倍 SEM 像。图 2(b)所示为样品局部放大图。由图 2 可以发现, 合成的产物为表面光滑且弯曲的纳米线, 长度达 0.35~0.7 mm, 直径大约 3 μm 。在纳米线的端部存在一个较明显的球状颗粒, 该颗粒可由图 2(c)看出。此现象初步显示生长的 ZnSe 纳米线可能是按照气-液-固(VLS)生长机制形成的^[16], 为进一步确认 VLS 机制, 需要对产物的成分及存在的化学反应过程作进一步的分析。

为了揭示单根纳米线的成分, 利用电子能谱(EDS)分别对图 2(c)中单根纳米线的茎部和端部颗粒进行了测试, 结果如图 3 所示。由图 3 可看出, ZnSe 纳米线茎部主要含有 Zn 和 Se 元素, 端部颗粒则主要含有 Cu 和 Zn 元素。茎部 Zn 和 Se 的摩尔比大约为 1:0.97, 表明 ZnSe 纳米线成份接近理想化学计量比的 ZnSe。但成分偏锌, 这是由于 Zn 蒸气不断被 Ar 输运至纳米线上方并被合金液滴不断吸附所致。端部 Cu 和 Zn 的摩尔比大约为 3:1, 基本不含或含极少量的 Se 元素。因此, 结合图 1 中的衍射角为 43.47 $^\circ$ 、50.38 $^\circ$ 、74.00 $^\circ$ 和 89.93 $^\circ$ 处 Cu_3Zn 合金的衍射峰, 可以充分证实纳米线

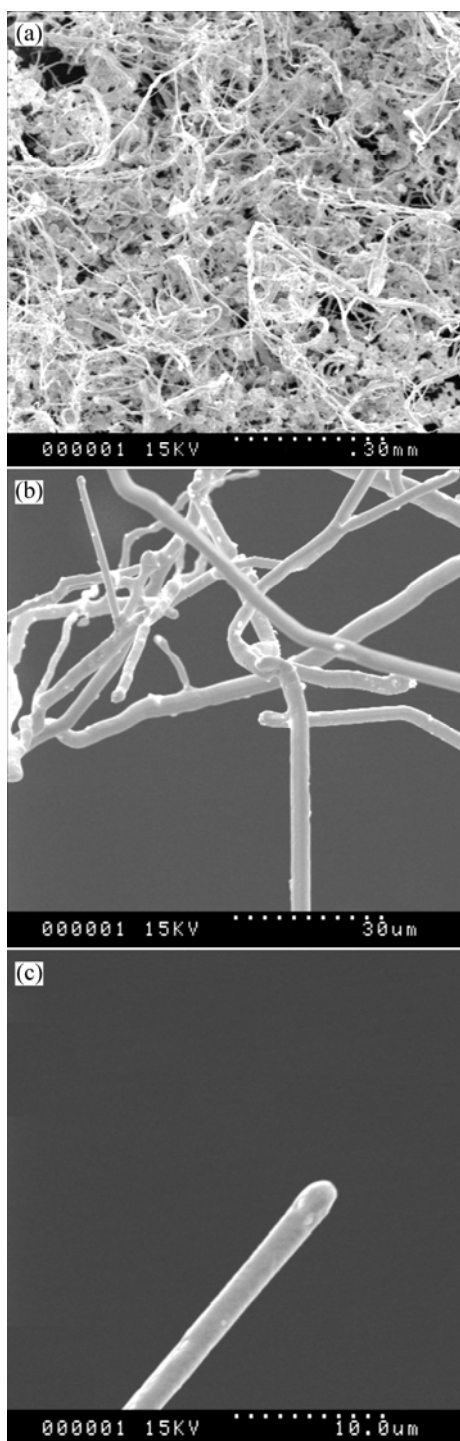


图2 ZnSe 纳米线

Fig.2 SEM image of ZnSe nanowires: (a) Low magnification; (b) High magnification; (c) Single ZnSe nanowire

端部的颗粒(见图 2(c))属于摩尔比为 3:1 的立方相 Cu_3Zn 合金。由图 3(b)可看出, 少量 Se 可能仍存在于 Cu_3Zn 合金中, 其根本原因尚需进一步研究。初步的解释可能是由于 ZnSe 纳米线生长保温时间未足够长, 并与 Se 在 Cu_3Zn 合金中的溶解度有关。

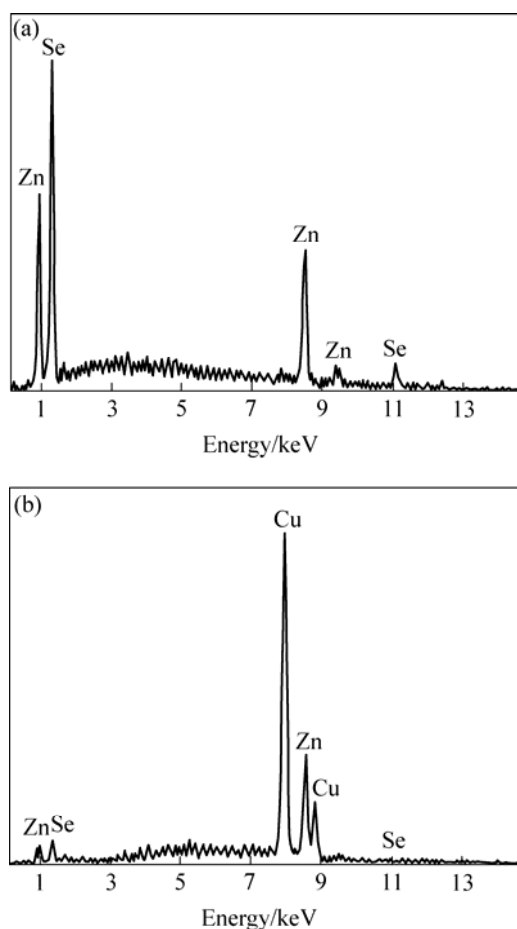
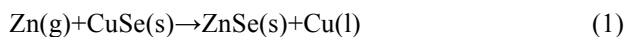


图3 ZnSe 纳米线茎部(a)和端部颗粒(b)的能谱分析结果

Fig.3 EDS spectra of ZnSe nanowire: (a) Body; (b) Catalyst particle at tip of ZnSe nanowires

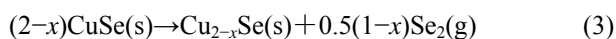
以上结果表明, 在研究中采用的 CuSe 纳米颗粒催化剂最终转化为以 Cu_3Zn 合金为实际催化剂的 VLS 纳米线生长机制, Cu_3Zn 合金催化剂的形成涉及如下化学反应:



其中式(1)属于典型的气相氧化还原反应。由于 Zn 比 Cu 活泼, 在高温下 Zn 蒸气被 Ar 输运到 CuSe 纳米颗粒上方, 将其中的 Cu 置换出来, 刚置换出的 Cu 具有很高的反应活性, 同时由于 CuSe 纳米颗粒的小尺寸, 使得其具有比金属 Cu 更低的熔点, 可以保持熔化状态, 形成纳米 Cu 液滴, 并通过式(2)与 Zn 形成 Cu_3Zn 低温合金来促使 ZnSe 纳米线的形成。式(1)不但是氧化还原反应, 也是 ZnSe 的物质生成反应, 在纳米线生长过程中, 式(1)将不断进行以维持 ZnSe 纳

米线的连续生长。

分析表明, Se 的来源主要包括两方面: 一方面 ZnSe 纳米线中的 Se 主要来自于表层 CuSe 纳米颗粒, 当反应温度达到 550 °C 时, 表层 CuSe 局部吸收 Zn 蒸气形成 Cu-Se-Zn 合金, Zn 和 Se 的成分达到过饱和状态时, 发生如式(1)所示的反应并得到纳米 ZnSe 和 Cu 液滴; 另一方面, 随着纳米线的生长, 纳米 Cu 液滴内的 Se 被逐渐消耗尽, 继续维持 ZnSe 生长的 Se 则可通过气相中获得, 这涉及 Se 的另一个重要来源, 即处于表层以下的 CuSe 颗粒发生如方程(3)的分解反应^[17]:



Cu-Zn 液滴吸收气氛中的 Zn 和 Se₂ 蒸气, 通过 VLS 生长机制形成了毫米级 ZnSe 纳米线, 并使其茎部 Zn 和 Se 的原子比接近于理想化学计量比。由图 3(a) 可知, ZnSe 纳米线的成分发生偏 Zn, 但偏 Zn 比例并不严重, 此结果说明 CuSe 分解后, 形成的 Se₂(g) 几乎全部被催化剂颗粒重新吸收被利用合成 ZnSe, 但难免少部分与气氛中 Zn 原子直接反应形成 ZnSe 纳米颗粒, 重新沉积于衬底, 这也是在图 2(a) 中观察到一些纳米颗粒的原因之一。当表层以下的 CuSe 分解完全, Se₂(g) 不再产生, ZnSe 纳米线也停止生长。

为了研究生长的 ZnSe 纳米线的结晶质量, 本文作者测试了 ZnSe 纳米线的室温光致发光(PL)谱。光源采用波长为 325 nm Xe 灯, 其结果如图 4 所示。由图 4 中可看出, 所生长的 ZnSe 样品在位于 439 nm(2.83 eV) 处的强发射峰, 分析认为这是激子发射所造成的, 此激子的强烈发射表明 ZnSe 纳米线具有较高的结晶

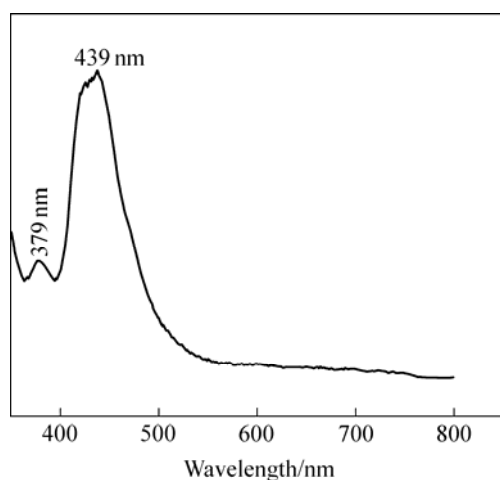


图 4 ZnSe 纳米线在激发波长为 325 nm 室温下的 PL 发光光谱

Fig.4 PL spectra of ZnSe nanowires with excitation wavelength at 325 nm at room temperature

质量^[5]。而 379 nm(3.27 eV) 处的弱发射峰与 ZnSe 体单晶带间发光接近, 但存在较大的蓝移。根据文献[18] 的报道, 当 ZnSe 纳米颗粒直径大约为 10 nm 时, 它的禁带宽度变为 3.27 eV, 对应发射波长为 379 nm。因此, 在 379 nm 处的弱发射峰可能是由于二次沉积于衬底的少量 ZnSe 纳米颗粒的带间发光所造成的, 也有可能是仪器的噪音所致。

3 结论

1) 纳米线具有闪锌矿结构, Zn 和 Se 的摩尔比为 1:0.97, 长度可达 0.35~0.70 mm, 并在 439 nm 处呈现强烈的自由激子发射。

2) ZnSe 纳米线的生长符合氧化还原反应辅助的 VLS 生长机制, Cu₃Zn 合金起到了实际催化剂的作用。

REFERENCES

- [1] 张全勤, 张继文. 纳米技术新进展[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004.
ZHANG Quan-qin, ZHANG Ji-wen. New Developments of Nano-science and Nano-technology[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2004.
- [2] 莫晓亮, 杨 剑, 姚 彦, 徐华华, 楼成飞, 王大伟, 卢 嘉, 陈国荣. Ag(TCNQ)纳米线的制备和电学特性研究[J]. 功能材料, 2003, 34(6): 671-675.
MO Xiao-liang, YANG Jian, YAO Yan, XU Hua-hua, LOU Cheng-fei, WANG Da-wei, LU Jia, CHEN Guo-rong. Preparation of Ag(TCNQ) nanowire and its properties[J]. Journal of Function Materials, 2003, 34(6): 671-675.
- [3] ZhANG Yong-cai, HU Xiao-ya, QIAO Tao. Shape-controlled synthesis of CuS nanocrystallites via a facile hydrothermal route[J]. Solid State Commun, 2004, 132: 779-782.
- [4] 裴立宅, 唐元洪, 陈扬文, 张 勇. 掺杂硅纳米线的研究进展 [J]. 功能材料与器件学报, 2004, 4(10): 399-406.
PEI Li-zhai, TANG Yuan-hong, CHEN Yang-wen, ZHANG Yong. Development of research on doped Silicon nanowire[J]. Journal of Function Materials and Devices, 2004, 4(10): 399-406.
- [5] LI Huan-yong, JIE Wan-qi. Growth and characterizations of bulk ZnSe single crystal by chemical vapor transport[J]. J Cryst Growth, 2003, 257: 110-115.
- [6] Zhang X T, Liu Z, Lp K M, Leung Y P, Li Q. Luminescence of ZnSe nanowires grown by metalorganic vapor phase deposition under different pressures[J]. J Appl Phys, 2004, 95(10): 5752-5755.
- [7] Zhang X T, Liu Z, Leung Y P, Li Q, Hark S K. Growth and

- luminescence of zinc-blende-structured ZnSe nanowires by metal-organic chemical vapor deposition[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(26): 5533–5535.
- [8] LÜ Rui-tao, CAO Chuan-bao, ZHAI Hua-zhang, WANG Da-zhi, LIU Si-yuan, ZHU He-sun. Growth and characterization of single-crystal ZnSe nanorods via surfactant soft-template method[J]. *Solid State Commun*, 2004, 130: 241–245.
- [9] Leung Y P, Liu Z, Hark S K. Changes in morphology and growth rate of quasi-one-dimensional ZnSe nanowires on GaAs (100) substrates by metalorganic chemical vapor deposition[J]. *J Crystal Growth*, 2005, 279: 248–257.
- [10] Chan S K, Cai Y, Sou I K, Wang N. MBE-grown Au-island-catalyzed ZnSe nanowires[J]. *J Crystal Growth*, 2005, 278: 146–150.
- [11] Zhu Y C, Bando Y. Preparation and photoluminescence of single-crystal zinc selenide nanowires[J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 377: 367–370.
- [12] Wang W Z, Geng Y, Yan P, Liu F Y, Xie Y, Qian Y T. Synthesis and characterization of MSe (M=Zn, Cd) nanorods by a new solvothermal method[J]. *Inor Chem Comm*, 1999, 2: 83–85.
- [13] CHEN Ming-hai, GAO Lian. Synthesis and characterization of wurtzite ZnSe one-dimensional nanocrystals through molecular precursor decomposition by solvothermal method[J]. *Mater Chem Phys*, 2005, 91: 437–441.
- [14] Zhang X T, Lp K M, Li Q, Hark S K. Photoluminescence of Ag-doped ZnSe nanowires synthesized by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 203114–1–203114–3.
- [15] Su H L, Xie Y, Li B, Qian Y T. A simple, convenient, mild hydrothermal route to nanocrystalline CuSe and Ag₂Se[J]. *Mater Research Bulletin*, 2000, 35(3): 465–469.
- [16] 展 杰, 郝霄鹏, 吴拥中, 温树林, 蒋民华. 配合物热分解制备氮化镓纳米线及其生长机理研究[J]. *功能材料*, 2005, 36(5): 714–716.
- ZHAN Jie, HAO Xiao-peng, WU Yong-zhong, WEN Shu-lin, JIANG Min-hua. Pyrolysis approach to GaN nanowires with VLS mechanism[J]. *Journal of Function Materials*, 2005, 36(5): 714–716.
- [17] Stolen S, Fjellvag H, Gronvold F, Sipowska J T, Westrum E F. Heat capacity, structural and thermodynamic properties of synthetic klockmannite CuSe at temperatures from 5 K to 652.7 K. Enthalpy of decomposition[J]. *J Chem Thermodynamics*, 1996, 28: 753–766.
- [18] Xiang B, Zhang H Z, Li G H, Yang F H, Su F H, Wang R M, Xu J, Lu G W, Sun X C, Zhao Q, Yu D P. Green-light-emitting ZnSe nanowires fabricated via vapor phase growth[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(19): 3330–3332.

(编辑 李艳红)