

AlN 纳米线宏观阵列的制备*

李志杰^{1)†} 田 鸣¹⁾ 贺连龙²⁾

1) (沈阳工业大学理学院, 沈阳 110870)

2) (中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

(2010 年 10 月 22 日收到; 2010 年 12 月 9 日收到修改稿)

借助二次模板法成功的合成了 AlN 纳米线宏观阵列, 并进行了表征. 主要研究 CVD 法制备有一定取向, 直径均匀的 AlN 纳米线宏观阵列的过程. 通过气相沉积法和利用 PS 球自组装模板制备了金属纳米颗粒模板; 再以模板上的金属纳米颗粒作为催化剂, 利用化学气相沉积在模板上合成 AlN 纳米线宏观阵列. 借助 SEM, TEM 观察所得样品, AlN 纳米线阵列面积约为 $0.3 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$, 直径和长度分布均匀, 平均直径约为 41 nm , 平均长度为 $1.8 \mu\text{m}$ 左右, 分散密度和覆盖率大的六角结构 AlN 纳米线宏观阵列. 得到了可控制备 AlN 纳米线宏观阵列方法.

关键词: AlN 纳米线阵列, 模板法, CVD 法, SEM

PACS: 81.05.Ea, 81.07.Gf, 81.16.Rf, 81.15.Gh

1. 引言

目前, 一维纳米线结构的制备技术已经比较成熟, 利用激光烧蚀、化学气相沉积、电弧放电、热剂合成、离子注入等制备方法可以得到各种类型的纳米线, 但这些纳米线一般呈杂乱分布, 线间难以分离且有较多缺陷, 从而影响了其性能测试和应用^[1,2]. 因此, 制备高度有序的纳米线阵列对于一维纳米材料的性能研究和相关器件的开发具有重大意义. 纳米线阵列结构除具有一般纳米材料的性质外, 其量子效应也更为突出; 而且很容易通过电、磁、光等外场实现对其性能的控制, 成为设计纳米超微型器件的基础^[3]. 如果能控制纳米线形成有序的纳米线阵列或将其有序、合理地组装成二维结构, 将有利于研究尺寸和形状对其光学、磁性和电子特征的影响, 并在制造实用的新型量子器件方面具有广阔的应用前景. 目前制备纳米线阵列结构最成功的方法之一是将模板法^[4]和自组装结合使用, 比如, 一些特定种类的晶核倾向于在硅片表面 $\langle 001 \rangle \langle 111 \rangle$ 结晶方向定向生长, 这样在硅晶晶面间就可以产生线形且具有周期性的阵列^[5]. Viernow 等^[6]曾用气相沉积法通过自组装在硅的 $\langle 111 \rangle$ 面获得直径约为 7 nm 、连续且有序的 CaF_2 线性阵列. 王

立晟等^[7]利用简单的物理气相沉积法直接蒸发 Zn 粉末, 在 ZnO(001) 取向薄膜衬底上制备出整齐排列的 ZnO 纳米线阵列, 研究表明 ZnO(001) 取向薄膜对 ZnO 纳米线的垂直生长能起到控制作用. 本实验主要制备 AlN 纳米线宏观阵列.

AlN 作为一种重要的半导体材料, 其禁带宽度为 6.2 eV ^[8], 具有直接带隙能带结构^[9], 因而在应用于蓝绿光和紫外光高频段的光电子器件中有极大的应用潜力^[10-12]. 另外, 其优异的导热性能、良好的热膨胀系数、高的机械强度、很高的介电常数使它在高温与大功率电子器件等领域有很大的应用前景^[13]. AlN 纳米晶体可与高分子聚合物或金属组成复合材料, 以改进它们的力学和热学性能^[14]. 目前, 一维 AlN 纳米线阵列的制备方法引起了人们的重视, 各种制备方法不断出现, 并取得很大进展. 它的制备主要有化学气相沉积、分子束外延、气液固(VLS)法、碳纳米管限域法、多孔氧化铝模板法、热蒸发法和高温液相还原法^[15]. 但是目前的大部分方法有的由于设备昂贵或者反应温度太高而无法大量制备, 有的则由于有杂质的存在而纯度不高, 因此, 探索新的低成本和大规模合成的方法是很有必要的. 本文在这方面进行了探索性实验.

* 国家重点基础研究发展规划(批准号:2006CB600905)和辽宁省自然科学基金(批准号:20062038)资助的课题.

† E-mail: Zjli@imr.ac.cn

2. 实验

2.1. 在基板上制备单层 PS 球阵列

首先对基片(Si 基片)进行亲水性处理,即把 Si 片放入用浓硫酸与 H_2O_2 按一定比例混合的溶液中浸泡 2—4 h,用无水乙醇洗涤,再浸入异丙醇溶液中用超声波处理 30 min,取出后风干.将已购买的聚苯乙烯(PS)球与蒸馏水配置成一定比例的溶液,并注入小烧瓶中,把已进行亲水性处理过的 Si 基片垂直放入烧瓶中,在特定的温度和湿度条件下,经过一段时间将在基板上沉积一层有序的 PS 球,进行 SEM 观测.

2.2. 金属模板的制备

利用上述实验中垂直沉积法制备出的 PS 球模板作为掩膜,放入真空镀膜室里,通过蒸发成膜方法将金属 Al 纳米材料沉积在基片上,再通过真空高温处理制备成规则的、粒径均匀的 Al 金属纳米颗粒有序阵列.

2.3. AlN 纳米线宏观阵列的制备

利用化学气相沉积法(CVD 法),在稳定的温度和 N_2 气环境中,在单分散 Al 金属纳米颗粒模板表面上生长出 AlN 纳米线宏观阵列.首先对管式烧结炉进行清理;把内套刚玉管连续放在加热管的中心,将装有高纯 Al 条的刚玉瓷舟放在中央内套管上,在距中央 15 cm 处把一干净的 Si 片和金属模板放在刚玉片上;设定快速升温管式炉的升温时间并开始抽真空,在流动 Ar 气保护下将加热管升温到 500 $^{\circ}C$,再充入 N_2 气,继续加热到 1100/1300 $^{\circ}C$,在此温度和不同时间下,制备纳米线宏观阵列;在流动 N_2 气条件下,烧结炉自然冷却至室温,然后进行各项表征分析.实验记录见表 1 (1 torr = 1.33322 $\times 10^2$ Pa).

表 1 制备 AlN 纳米线阵列实验记录

样品号	温度/ $^{\circ}C$	气体	气压/torr	时间/min	Al 模板
1	1300	N_2	300	120	向上
2	1100	N_2	300	40	向上
3	1100	N_2	300	20(静态)	向上
4	1100	N_2	300	120	向下
5	1100	N_2	500	120	向下

3. 结果及讨论

3.1. 模板的形貌测试与分析

图 1 是用垂直沉降法在 Si 基片上制成 PS 球阵列的 SEM 照片.从图中可以观察到,利用该方法制备出的 PS 球模板,排布整齐且间隙清晰,这对接下来金属模板的制备提供了有利的条件.

图 2 以 PS 球阵列模板作为掩膜,将金属 Al 纳米材料沉积在基片上,并经过 500 $^{\circ}C$ 高温处理后的 SED 电镜照片.从图 2 中可以看到 Al 纳米颗粒均匀的分布在 PS 球表面和缝隙中.但经过 500 $^{\circ}C$ 的高温处理后,PS 球没有被蒸发掉,虽然 PS 球熔点 240 $^{\circ}C$,但因为 PS 球被金属 Al 包覆.图 3 是经过 700 $^{\circ}C$ 高温处理后的 SED 电镜照片.部分 PS 球被蒸发掉,得到所需的金属模板.

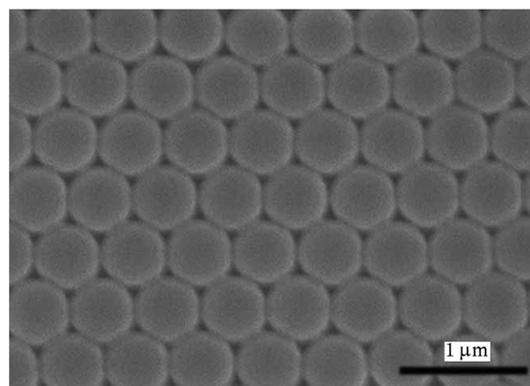


图 1 PS 球自主装模板的 SEM 照片

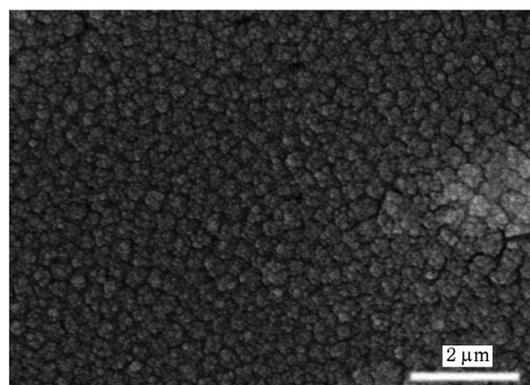


图 2 500 $^{\circ}C$ 处理的金属催化剂模板

3.2. XRD 测试与分析

对样品 1 进行的 XRD 测试,从图谱显示的衍射峰中,有对应 AlN, Al_2O_3 和 Si 的峰.没有 Al 峰,因

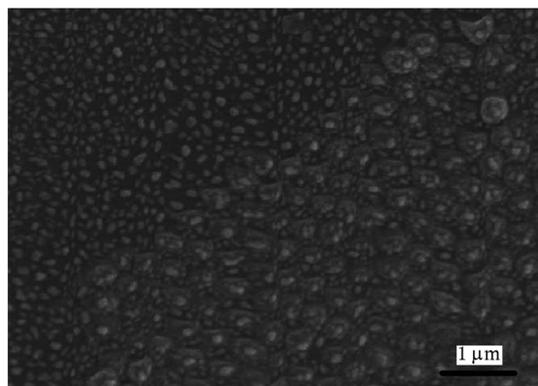


图3 700 °C 处理的金属催化剂模板

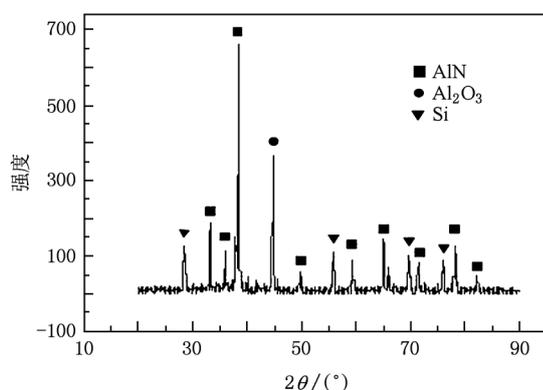


图4 No. 1 样品的 XRD 谱

为高温条件,氮和残余的氧把模板中 Al 纳米颗粒完全氮化或氧化生成了 AlN, Al₂O₃ 的结果. 因此产生了 Al₂O₃ 的峰; AlN 峰来源于 AlN 纳米线阵列、Si 的峰则是由基底所产生.

3. 3. AlN 纳米线阵列形貌测试与分析

不同条件下,制备的 AlN 纳米线阵列如图 5—9 所示. 图 5 是在 500 °C 处理的金属催化剂模板上制备的(样品 No. 1) AlN 纳米线阵列的 SEM 照片. 从图中可以看出每根 AlN 纳米线成波浪形向上生长,头部较平,直径和长度分布均匀,平均直径为 98 nm,平均长度为 3 μm 左右,分散密度和覆盖率大. AlN 纳米线较粗因制备温度较高所致;成波浪形向上生长,是自身重量和热流所致;头部较平说明催化颗粒没在头部,其生长是在底部向上长高,这样生长过程重力作用随增高而加重,产生波浪形,这种纳米线不能长太高,否则,将平躺基片上. 另外,从实验中可知温度影响纳米线直径粗细,纳米线直立直径必须足够粗,所以温度也不应过低. 从对应

的能谱图可知样品中含 N, O, Al, Si, Au 元素,它们存在形式应该是 AlN 纳米线、Al₂O₃ (部分 Al 被残余的 O 氧化)、基片 Si 和喷金的 Au. 与后面实验相比该样品含的 N 元素量较高,高温对形成氮化物有利. 制备温度、恒温时间和气流对 AlN 纳米线的形貌特征有影响,因此模板面向上放置不可取.

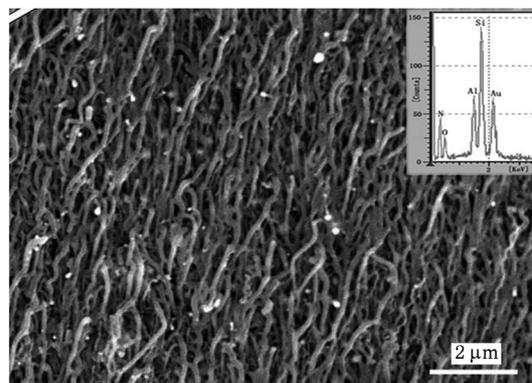


图5 No. 1 样品的 SEM 照片

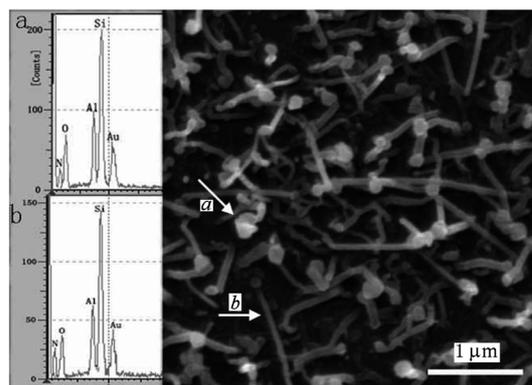


图6 No. 2 样品的 SEM 照片

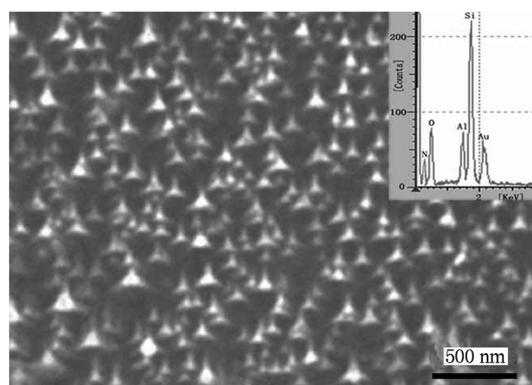


图7 No. 3 样品的 SEM 照片

在 Si 基片上直接蒸发金属 Al 纳米颗粒,并在

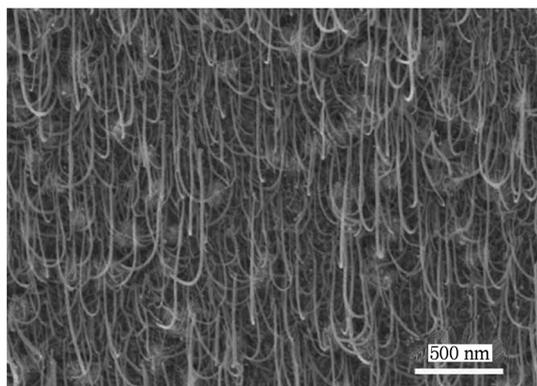


图8 No. 4 样品的 SEM 照片

温度为 1100 °C 和时间 40 min 条件下,制备阵列(样品 No. 2)的 SEM 照片如图 6 所示.可以看出 AlN 纳米线结构卷曲、杂乱没有方向性,形貌象豆芽,头部大小 85 nm,身径 53 nm,身长 2 μm 左右,横躺在基板上.因基板上没有 PS 球和高温处理,金属颗粒与基片结合不牢;另外,时间较短生长的纳米线直径小、长度也短;头部有球状物,生长机理符合 VLS 机理.能谱图显示头部氧含量比尾部多,头部主要 Al₂O₃ 和 Al,尾部 AlN 和 Al₂O₃,头部的 Al₂O₃ 来源金属颗粒模板和纳米线制备过程中 Al 的氧化.图 7 是 AlN 纳米线阵列(样品 No. 3)的 SEM 图,模板与样品 2 相同,时间为 20 min 和 N₂ 气静止.可以看出 Al 纳米颗粒形成尖状形貌,大小 91 nm,尖部几个纳米,Al 纳米颗粒绝大部分形成该尖状,原因不明,尖部主要 Al₂O₃ 和少量的 AlN,头部的 Al₂O₃ 来源金属颗粒模板制备过程中 Al 的氧化.

图 8 是样品 No. 4 的 SEM 图,模板如图 2 所示,制备条件温度为 1100 °C、时间 120 min 和 Al 纳米颗粒模板面向下,模板面与下面的纯 Si 基片间有几个微米间隙,放在刚玉加热管中心轴附近.分布的 AlN 纳米线阵列面积约为 0.3 mm × 0.2 mm,达到了宏观量级.从图中可以看出每根 AlN 纳米线都是吊挂的前部弯曲的形状,直径和长度分布均匀,平均直径为 41 nm,平均长度为 1.8 μm 左右,分散密度和覆盖率大.图 9 是样品 No. 5 的 SEM 照片,所用模板如图 3 所示,制备条件是 N₂ 为 500 Torr,其他同前.情况与 No. 4 的相近,说明 N₂ 气压不影响 AlN 纳米线阵列生长.不同之处是模板上分成两部,右部是在分布有 PS 球上金属纳米颗粒模板、左部是在 Si 基片上金属纳米颗粒模板,两部的 AlN 纳米线阵列情况没有大的区别,可认为高温处理过的 PS

球和 Si 模板对 AlN 纳米线阵列生长没有多大影响.只是对分布有一定影响,有些区域生长较为繁密,有些则稀疏,在基片的中部纳米线生长较好.能谱显示纳米线主要有 AlN 和 Al₂O₃ 组成,但是 AlN 成分比样品 No. 4 的多,因为 N₂ 气的压力大.

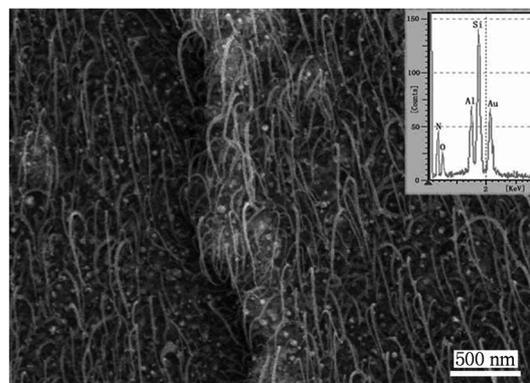


图9 No. 5 的 SEM 照片

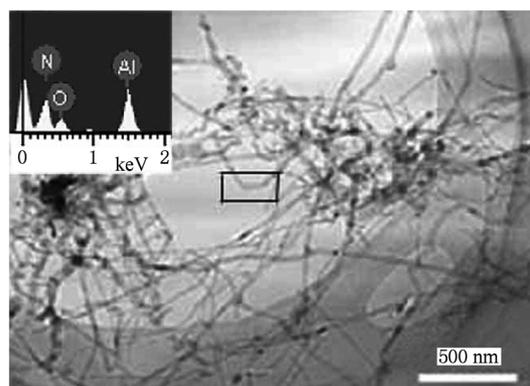


图10 AlN 纳米线的 TEM 照片

3.4. TEM 表征与分析

从样品 No. 4 上刮下粉末制备的透射电镜样品,形貌如图 10 所示,图中显示的 AlN 纳米线长度 2.2 μm,直径 40 nm,长径比 56,表面平滑,图左下角纳米线的端头是一个扭曲尖端,他人文献中也有出现过这样的端头,被认为是 VLS 生长中的催化剂,据此判断该纳米线的生长方式属于 VLS 催化剂顶部生长机理.图中左上角为矩形框部位对应能谱图,说明纳米线由元素 Al, N 和 O 组成.图 11 为图 10 矩形框部位对应的高分辨照片和对应的选区电子衍射.经过衍射标定得知,这一电子衍射谱取自六方 AlN 的 [010] 晶带轴,从选区电子衍射谱可以看出纳米线为单晶.其他纳米线的透射观察也有类

似结果;高分辨透射电镜像和电子衍射图确定纳米线的晶格间距,如(101)面间距为0.26 nm,对应AlN的晶格间距,AlN纳米线的生长方向沿(101)偏20°方向.弯曲的部分有很好的结晶态,没发现有层错等现象.说明纳米线为六方结构的AlN.

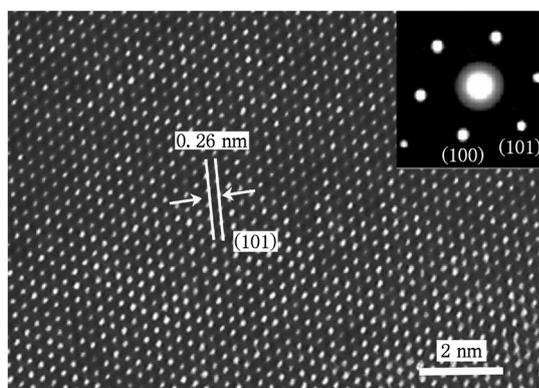


图11 为图10中矩形框处的HRTEM照片

3.5. AlN纳米线的拉曼光谱分析

拉曼光谱(Raman)是一种散射光谱.在本实验测得AlN纳米线的Raman光谱中, $A_1(TO)$, $A_1(LO)$, $E_1(TO)$, $E_1(LO)$, E_{21} 和 E_{22} 的频率分别为 612 cm^{-1} , 891 cm^{-1} , 669 cm^{-1} , 911 cm^{-1} , 249 cm^{-1} , 657 cm^{-1} ,如图12.与Liu等人得到的结果一致.还有一些峰可能是AlN纳米线外围包覆 Al_2O_3 和超声波振荡AlN水溶液而形成 $Al(OH)_3$ 等共同

影响而产生的.这些结果与周灿栋等人测的AlN纳米线Raman光谱相似,没有发现AlN纳米线的特殊发光特性.

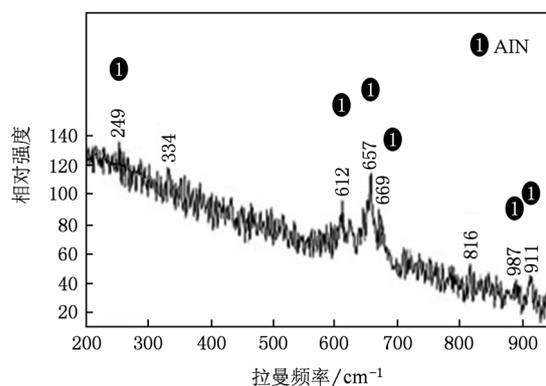


图12 AlN纳米线的Raman光谱

4. 结论

采用双模板化学气相沉积法制备AlN纳米线宏观阵列,方法简单、制作经费低廉、可重复性高,在生成机理上属于VLS生长机理.

在温度 $1100\text{ }^\circ\text{C}$,恒温时间120 min, N_2 气300 torr条件下,制备出AlN纳米线阵列面积约为 $0.3\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$,达到了宏观量级;表面平滑,分散密度和覆盖率大,取向规律其直径分布均匀的AlN纳米线宏观阵列,平均直径为41 nm,平均长度为1.8 μm 左右.

- [1] Zhang Y Q, Shi Y, Pu L, Zhang R, Zheng Y D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5198 (in Chinese) [张轶群、施毅、濮林、张荣、郑有科 2008 物理学报 **57** 5198]
- [2] Yu L M, Fan X H, Liu J G 2004 *Materials Review* **18** 112 (in Chinese) [于灵敏、范新会、刘建刚 2004 材料导报 **18** 112]
- [3] Zuo J, Sun L, Lin C J 2003 *Electronic Components & Materials* **22** 32 (in Chinese) [左鹏、孙览、林昌健 2003 电子元件与材料 **22** 32]
- [4] Yuan S J, Zhou S M, Lu M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 891 (in Chinese) [袁淑娟、周仕明、鹿牧 2006 物理学报 **55** 891]
- [5] Hernandez-Velez M 2006 *Thin Solid Films* **495** 51
- [6] Viernow J, Petrovykh D Y, Men F K 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2125
- [7] Wang L C, Zhang X Z 2005 *Chin. Electr. Microsc. Soc.* **24** 252 (in Chinese) [王立晟、章晓中 2005 电子显微镜报 **24** 252]
- [8] Morkoc S S 1992 *Vac. Sci. Technol B* **10** 1237
- [9] Rubio A, Coikill J L, Cohen M L 1993 *Phys. Rev. B* **48** 11810
- [10] Xu C K, Xue L, Yin C R 2003 *Phys. Stat Sol. A* **198** 329
- [11] Liu Q L, Tanaka T, Hu J Q 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4939
- [12] Yoshitaka Taniyasu, Makoto Kasu, Toshiki Makimoto 2006 *Nature* **441** 325
- [13] Yoganand S N, Jagannadham K, Karoui A 2002 *Vac. Sci. Technol. A* **20** 1974
- [14] Tang Y B, Liu Y Q, Sun C H 2007 *Mater. Res.* **22** 2711
- [15] Shen C H, Yang T Z, Xiao C W 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2191

Preparation of AlN nanowire macroscopic arrays *

Li Zhi-Jie^{1)†} Tian Ming¹⁾ He Lian-Long²⁾

1) (*College of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110178, China*)

2) (*Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*)

(Received 22 October 2010; revised manuscript received 9 December 2010)

Abstract

AlN nanowire macro-arrays are successfully synthesized and characterized by the second template method. In the article we mainly research the process of preparing the AlN nanowire macro-arrays each with a certain orientation and uniform diameter by the chemical vapor deposition (CVD) method. Metal nanoparticles are prepared by CVD and self-assembled PS sphere templates, and then AlN nanowires macro arrays are compounded by the CVD on template and the metal nanoparticles on the template as a catalyst. The samples are observed by SEM and TEM, AlN nanowire macro-arrays have an area of about $0.3 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$, they are well distributed, and have an average diameter of about 41 nm, an average length of about $1.8 \mu\text{m}$, distributed density and coverage of large macro-hexagonal AlN nanowire arrays. So a method to controllably prepare AlN macroscopic nanowire arrays is obtained.

Keywords: AlN nanowires arrays, template, CVD, SEM

PACS: 81.05.Ea, 81.07.Gf, 81.16.Rf, 81.15.Gh

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2006CB600905) and the Natural Science Foundation of Liaoning Province (Grant No. 20062038).

† E-mail: Zjli@imr.ac.cn