

温和的苯热溶剂条件下 GaP 纳米棒的 的形成机理研究*

方 鲲^{1)†} 高善民²⁾ 姜 玮²⁾ 张 江²⁾ 曹传宝¹⁾ 朱鹤孙¹⁾

1) 北京理工大学材料科学研究中心, 北京 100081)

2) 烟台师范学院化学与材料科学学院, 烟台 264025)

(2006 年 6 月 28 日收到, 2006 年 8 月 30 日收到修改稿)

采用金属 Na, 白磷和 GaCl₃ 为原料, 在温和的苯热溶剂条件下制备了直径为 20—40 nm, 长度为 200—500 nm 的 GaP 纳米棒和直径为 20—40 nm 的球形颗粒. 利用 X 射线衍射 (XRD), 透射电子显微镜 (TEM) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究了反应条件对产物结晶性和形貌的影响. 实验结果表明, 当反应温度低于 250℃ 时, 产物基本上为 GaP 纳米棒, 并随着反应温度升高, 产物逐渐转化为球形纳米颗粒; 当反应温度超过 280℃ 时, 产物完全为规则的球形. 同时, GaP 纳米棒的生长遵循 SLS 生长机理.

关键词: 纳米 GaP, 苯热, SLS 生长机理

PACC: 7280E, 7855E

1. 引 言

一维结构半导体纳米材料具有不同于其常规材料的新颖的物理、化学性质和应用价值, 已引起科学家的极大兴趣^[1,2]. 就 III-V 族半导体一维纳米材料的制备来说, 目前多采用物理方法或物理与化学相结合的制备方法, 如激光融蚀法^[3]、模板法^[4]、单源前驱体、热分解法^[5,6]等, 通常这些方法要求复杂的设备和操作过程, 以及较高的反应温度, 因此难以大规模制备. 因此, 探讨在液相中制备 III-V 族半导体一维纳米材料具有重要的理论研究和应用意义, 而溶剂热法是制备 III-V 族半导体一维纳米材料的有效方法^[7,8].

GaP 是制造半导体发光二极管、量子电子器件的重要功能材料^[9], 当其尺寸降低到一定的纳米尺度时, 由于纳米量子尺寸效应和宏观量子隧道效应, 使其在光吸收、电子迁移等方面显示出与其体材料不同的特殊性能. 本研究组曾对 GaP 纳米粒子的液相制备方法与性质进行了深入的研究^[10,11]. 在以往工作的基础上, 本研究采用温和的苯热液相方法制

备得到规则的 GaP 纳米棒和纳米粒子, 并考察了反应温度对产物结构和形貌的影响, 提出了在给定的苯热溶剂条件下 GaP 纳米棒的形成机理. 实验结果表明, 与传统的制备方法相比较, 本制备方法操作简便、反应条件容易控制, 同时避免了制备过程中产生有毒性的物质, 为 III-V 族半导体一维结构 GaP 纳米材料的合成与应用提供了新的重要途径.

2. 实 验

2.1. 试 剂

金属 Na、白磷、盐酸和苯均为 AR, 无水 GaCl₃ 自制. 苯溶剂在使用前先用金属 Na 干燥后再蒸馏备用, 实验用水为二次去离子水.

2.2. 实验过程

在具有内衬聚四氟乙烯的高压反应釜中, 加入经干燥并蒸馏后的苯溶剂, 使填充率在 60%—75%, 加入 0.06 mol 金属 Na, 0.02 mol 白磷和 0.02 mol GaCl₃, 并用高纯 N₂ 鼓泡 3—5 min, 以充分驱除

* 高等学校博士点研究基金(批准号: 20020007029)和烟台师范学院中青年自然科学基金(批准号: 21000301)资助的课题.

† E-mail: kun.fang001@163.com

反应釜内的空气.密封反应釜后,在 180—320℃ 下保温 6—8 h 后,自然冷却到室温,首先将所得沉淀用无水乙醇充分洗涤干净,以除去没有完全反应的金属钠,然后依次用 2 mol/L 盐酸、蒸馏水和无水乙醇洗涤,最后置于 80℃ 的真空干燥箱内 3—5 h,得深灰色粉末,产率为 85%—90%.

2.3. 性能表征

采用 X 射线衍射技术对粉末样品的结构进行表征,所用仪器为 Rigaku D/max- γ A 型 X 射线衍射仪, Ni 滤波(Cu $K\alpha$, $\lambda = 0.15418$ nm),管压 45 kV,电流 60 mA;采用 Hitachi H-800 型透射电子显微镜(TEM)对样品的形貌进行观察.加速电压为 200 kV,测试时将粉末样品在无水乙醇中超声分散 5 min.采用 ESCALAB MK II 型 X 射线光电子能谱(XPS) (Mg $K\alpha$, $h\nu = 1253.6$ eV)进行表面成分分析.

3. 结果与讨论

3.1. 物相及形貌

实验结果表明,采用单质 Na,白磷和 $GaCl_3$ 为原料,在苯热溶剂条件下,反应温度和反应时间对产物起决定性的影响,当反应温度低于 180℃,反应时间小于 4 h 时,只能得到非晶态的 GaP,单质 Ga 和 NaCl;只有当反应温度高于 200℃,反应时间大于 4 h 时,才有晶态的 GaP 出现.

图 1 中 *a* 和 *b* 分别是在 240℃ 和 300℃ 下反应 6 h 所得产物经充分洗涤后的 XRD 测试结果.三个

衍射峰分别指标为立方相闪锌矿结构的 GaP 的 (111) (220) 和 (311) 晶面(JCPDS, No.12-191).根据 Scherrer 公式,估算产物 *a* 和 *b* 的晶粒尺寸分别为 32 和 46 nm.在 200℃ 到 320℃ 范围内所得样品的 XRD 结果基本相同,只是随反应温度升高,衍射峰逐渐变强,半峰宽变窄,说明在此温度范围内进行反应,都能生成 GaP,但随温度升高,产物的结晶性越来越好,晶粒度越来越大.

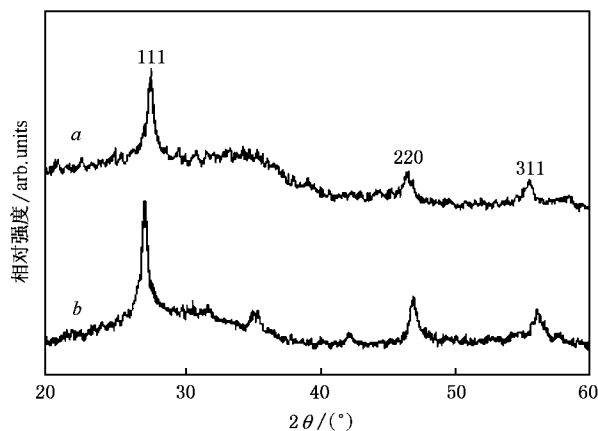


图 1 不同温度下反应 6 h 所得产物的 XRD 测试结果(*a* 为 240℃; *b* 为 300℃)

图 2 为样品 *a* 和 *b* 的 TEM 照片.插入图为各自的选区电子衍射(SAED)的实验结果.由图可见,在 240℃ 反应 6 h,可制备得到直径为 20—40 nm,长为 200—500 nm 的 GaP 纳米棒,但样品中也存在少量形状不规则的颗粒.SAED 测试结果(图 2(a)中箭头指向的点为测试点)表明 GaP 纳米棒按照 [111] 方向生

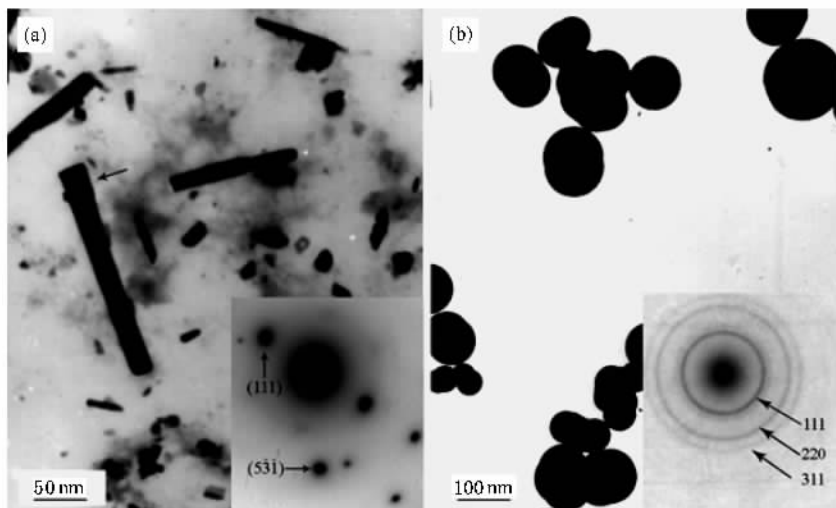


图 2 不同温度下所得产物的 TEM 照片 ((a) 240℃ (b) 300℃) 插入图为各自的电子衍射花样

长,对立方相化合物的棒状或线形纳米材料的生长来说,其典型的生长方向都是 $[111]$ 方向^[12].而在 300°C 反应 6 h 后,只得到 GaP 的球状纳米颗粒(图 α (b)).颗粒的平均直径在 50 nm 左右.其 SAED 测试结果出现规则的衍射环,表明样品为多晶结构.

采用 XPS 对 GaP 纳米晶的表面价态和组成进行了分析.图 3 是在 240°C 下反应 6 h 后所得样品经充分洗涤后的 Ga 3d 和 P 2p 高分辨率 XPS 分析结

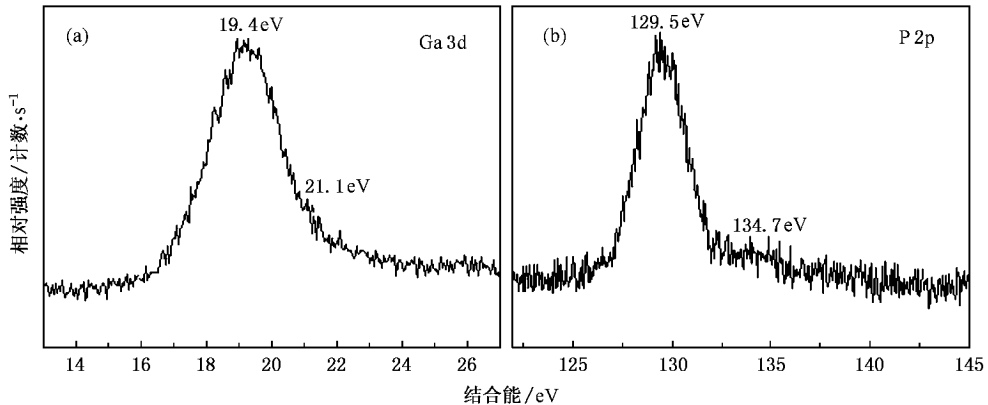


图 3 240°C 下反应 6 h 后所得产物的 XPS 实验测试结果

3.2. GaP 纳米棒的形成机理

VLS(vapor-liquid-solid)和 SLS(solution-liquid-solid)生长机理被广泛用来解释晶须、纳米线和纳米棒的生长^[13],这包括 GaP, InP, InAs 纳米线和纳米棒的制备研究^[14-16].在 VLS 生长机理中,最主要的特征就是在生长条件下,在气相和固相之间存在一种起催化作用的中间液相,这种中间液相通常是以催化剂的形式加入的,这也是 VLS 生长机理的决定性因素.而 SLS 生长机理是基于 VLS 机理的基础上,在半导体一维结构纳米材料的制备中得到具体应用的^[17].

在本研究中, GaP 纳米棒的生长过程是符合 SLS 机理的.首先,产物的制备是在液相苯溶剂中进行的,其次,通过实验发现,在产物中单质 Ga 是与 GaP 纳米材料共同存在的.在产物的后处理过程中,发现有细小的金属颗粒存在,但通过 2 mol/L 的盐酸可洗涤除去. XRD 实验测试证明,这种细小的金属颗粒是单质 Ga.图 4 给出的是在 260°C 下反应 6 h 后所得产物没有经过 2 mol/L 盐酸洗涤的 XRD 实验测试结果.其中用 * 标出的为金属 Ga 的衍射峰(JCPDS, No. 31-539).这些单质 Ga 可以通过盐酸洗涤除去,洗涤后的 XRD 实验结果和 GaP 的实验衍射结果一

果.其中在结合能为 19.4 eV 和 21.1 eV 处出现的两个峰分别来自 GaP 和 Ga_2O_3 . P 2p 同样出现两个峰,其中在 129.5 eV 处的峰对应于 GaP 中的 P,而在 134.7 eV 处的峰则对应 P 的氧化物.由于纳米粉末大的比表面积和高的反应活性,因此有严重的吸附和氧化现象.当产物暴露在空气中时,表面的 Ga 和 P 原子逐渐和空气中的氧发生吸附氧化反应,从而在 XPS 实验结果分析中出现氧化物的特征峰.

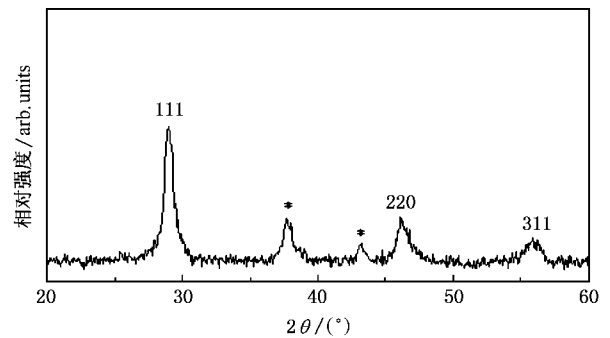
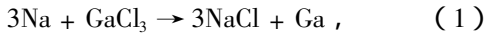


图 4 240°C 下反应 6 h 所得固体没有洗涤前的 XRD 实验测试结果

致.这充分表明,产物中 GaP 和单质 Ga 是共生的.

在给定的苯溶剂液相反应条件下,在反应过程中,首先是 GaCl_3 被金属 Na 还原得到单质 Ga,这种在反应过程中的新生成的 Ga 具有非常高的反应活性.因此,在给定的反应条件下,单质 Ga 又和 P 发生化学反应,从而得到产物 GaP.由于 Ga 和 P 的反应,使得 Ga 周围的 P 迅速减少,此时相对于 P 来说, Ga 出现过量.因此,新生的 Ga 便聚集成小的颗粒和 GaP 共存在,在 GaP 纳米晶的生长过程中,这种熔融状态的单质 Ga 就作为一种中间体而存在,促使 GaP 按照 SLS 机理生长,从而得到 GaP 纳米棒.另一方

面,对滤液蒸干后所得的白色结晶物进行 XRD 实验分析,证明该结晶物为 NaCl.因此,认为 GaP 纳米晶的生长过程中发生了如下的两个反应过程:



同时,通过 TEM 照片看到在 240°C 下反应 6 h 所得的产物除了 GaP 纳米棒以外,也同时存在少量的纳米球形粒子.而在 300°C 下反应相同的时间,产物则全是 GaP 的纳米球形粒子.以前实验研究过程中也曾发现类似实验现象,但并没有给予合理而充分的理论解释^[13].众所周知,随着纳米材料粒度的尺

寸减小,则熔点下降^[18].通常纳米颗粒尺寸越小,则熔点越低.由纳米材料的这一个特点,并根据制备 GaP 纳米棒和纳米球形粒子的实验结果,在给定的苯热溶剂液相反应条件下,棒状的 GaP 纳米材料在低于 300°C 时即达到了熔点.因此,在 300°C 的反应温度下,得不到 GaP 纳米棒,而只能得到 GaP 球状纳米颗粒.对于在 240°C 的反应条件下,也有部分 GaP 球形颗粒存在,这正是由于更细的 GaP 纳米棒在低于 240°C 的条件下即发生了熔化,从而转化为纳米球的缘故.因此,在 240°C 下所得到的产物中应是较粗的 GaP 纳米棒和较小的 GaP 纳米颗粒.

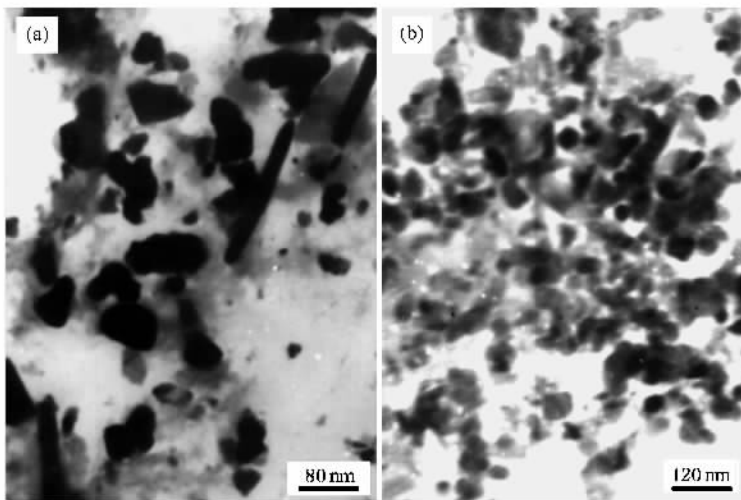


图 5 不同温度下反应 6 h 所得样品的 TEM 照片 (a) 260°C (b) 280°C

为验证上述 GaP 纳米材料生长机理,分别取不同反应温度所得 GaP 产物进行 TEM 分析.图 5 (a) 和 (b) 分别是在 260°C 和 280°C 下反应 6 h 后所得 GaP 产物的 TEM 照片.260°C 下所得产物中大部分为 GaP

颗粒,但仍有少量 GaP 棒状结构存在,当反应温度提高到 280°C 后,GaP 产物几乎全部为颗粒.这充分表明,随着反应温度的提高,棒状 GaP 逐渐熔融成颗粒.随着反应温度的进一步提高,GaP 纳米晶发生规整,由不规则颗粒逐步形成球形颗粒.图 6 形象直观的给出了上述反应机理和反应历程.在苯热溶剂条件下,金属 Na,白磷和 GaCl₃ 发生反应生成 GaP, Ga 和 NaCl,接着 Ga 和 GaP 按照 SLS 机理,生长成 GaP 纳米棒.在较高反应温度下,GaP 纳米棒熔化成 GaP 纳米颗粒.

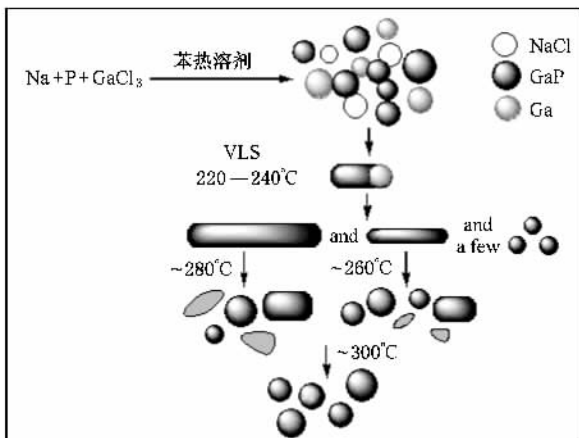


图 6 在苯热溶剂条件下,GaP 纳米棒和 GaP 纳米颗粒制备的反应机理示意图

4. 结 论

本研究结果改变了传统制备方法中采用 Ga 和 P 的化合物作为反应原料制备 GaP 纳米材料,而改用单质 Na、P 与 GaCl₃ 作为起始反应物,在相对温和的苯热溶剂条件下制备 GaP 纳米材料.在不同的反应温度下所得 GaP 产物形貌有很大的差异.在

240℃下反应 6 h,得到的是长度在 200—500 nm,径向宽度为 20—40 nm 的 GaP 纳米棒,而在 300℃下相同的反应时间,则得到的是粒径在 35—45 nm 范围内的 GaP 纳米球形颗粒. GaP 纳米棒的生长遵循 SLS 机理. 反应温度的不同造成其形貌的差异是由纳米材料本身的特性所决定的,即材料的熔点随着粒径的减小而大幅度降低,而苯热条件也会对材料的熔

点产生一定的影响,因此当提高反应温度后, GaP 纳米棒熔融并向 GaP 纳米球形颗粒的转化过程. 该制备 GaP 纳米材料方法,既避免了采用 VLS 机理进行一维材料制备所必须的复杂设备和苛刻的反应条件,同时又避免了使用毒性的反应原料,而且在反应过程中同样没有有毒的或其他的气体生成,其优点是显而易见的.

- [1] Tang Z Y, Kotov N A, Giersig M 2002 *Science* **297** 237
 [2] Li J B, Loomis R A, Wang L W, Buhro W E 2003 *Nature Materials* **2** 517
 [3] Duan X F, Lieber C M 2000 *Adv. Mater.* **4** 298
 [4] Tang C C, Fan S M, Lamy de la C, Dang H, Li P 2000 *Adv. Mater.* **18** 1346
 [5] Ahrenkiel S P, Micic O I, Miedaner A 2003 *Nano. Lett.* **6** 833
 [6] Chen X H, Xu J, Wang R M *et al* 2003 *Adv. Mater.* **5** 419
 [7] Fang K, Gao S M, Qiu H L *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2267 (in Chinese) (方 鲲, 高善民, 邱海村等 2005 物理学报 **54** 2267)
 [8] Davidson F M, Wiacek R, Korgel B A 2005 *Chem. Mater.* **2** 230
 [9] Gupta R, Xiong Q, Mahan G D *et al* 2003 *Nano. Lett.* **12** 1745
 [10] Gao S M, Xie Y, Zhu L Y *et al* 2002 *Chem. Commun.* **30** 64

- [11] Gao S M, Zhu L Y, Xie Y, *et al* 2003 *Eur. J. Inorg. Chem.* **18** 22
 [12] Trentler T J, Goel S C, Hickman K M *et al* 1997 *J. Am. Chem. Soc.* **9** 2172
 [13] Gudiksen M S, Lieber C M 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **36** 8801
 [14] Bakkers E P, Erik P A, Marcel A V 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **12** 3440
 [15] Lyu S C, Zhang Y, Ruh H *et al* 2003 *Chem. Phys. Lett.* **367** 717
 [16] Kan S, Mokari T, Rothenberg E, Banin U 2003 *Nature Mater.* **2** 155
 [17] Yu H, Buhro W E 2003 *Adv. Mater.* **5** 416
 [18] Dick K, Dhanasekaran T, Zhang Z *et al* 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 2312

Formation mechanism of GaP nanorods under mild Benzene-thermal condition^{*}

Fang Kun^{1)†} Gao Shan-Min²⁾ Jiang Wei²⁾ Zhang Jiang²⁾ Cao Chuan-Bao¹⁾ Zhu He-Sun¹⁾

1) *Research Center of Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*

2) *School of Chemistry and Materials Science, Yantai Normal University, Yantai 264025, China*

(Received 28 June 2006; revised manuscript received 30 August 2006)

Abstract

GaP nanorods with widths of 20—40 nm and lengths of 200—500 nm, and nanoparticles with diameters of 20—40 nm were synthesized via the mild benzene-thermal route, using Na, P and GaCl₃ as the starting materials. X-ray powder diffraction, Transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy were used to characterize the morphology and crystal structure of the products. The results indicated that when the reaction temperature is lower than 250℃, the products consist almost is GaP nanorods. The nanorods change into nanoparticles gradually with increasing temperature. When the reaction temperature exceed 280℃, the products are regularly particles. The reaction proceeds through a metallic gallium intermediate and a solution-liquid-solid mechanism is proposed for the one-dimensional growth.

Keywords: nanometer GaP, benzene-thermal, solution-liquid-solid mechanism

PACC: 7280E, 7855E

^{*} Project supported by the Doctoral Research Foundation of High-Education College (Grant No. 20020007029) and the Natural Science Foundation for Young of Yantai Normal University, China (Grant No. 21000301).

[†] E-mail: kun_fang001@163.com