

合成参数对气-液-固法低温生长 MgO 纳米线的影响*

赖云锋[†]

(福州大学物理与信息工程学院, 微纳器件与太阳能电池研究所, 福州 350108)

(2010 年 1 月 16 日收到; 2010 年 6 月 30 日收到修改稿)

将 $\text{Mg}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ (即双(2, 2, 6, 6, -四甲基-3, 5-庚二酮酸)镁) 作为反应前驱体, 用脉冲液滴注入式金属有机物化学气相沉积法, 在较低温度 ($T = 600\text{ }^\circ\text{C}$) 下合成 MgO 纳米线. 纳米线沿着 [001] 方向生长且 Au 催化剂位于纳米线顶端, 这表明纳米线是由气-液-固机制诱导生长的. 通过改变前驱体注入的脉冲周期或周期注入剂量能够控制纳米线的生长模式, 使之垂直或平行于样品表面生长.

关键词: 纳米线, 气-液-固机制, MgO

PACC: 6870, 8115H, 6150C

1. 引 言

纳米线作为半导体器件的构建单元 (building block), 是实现纳电子器件的可能解决方案^[1-3], 因此纳米线的研究受到学术界和工业界的广泛关注^[4-13]. MgO 作为一种绝缘材料, 广泛用于生长铁电材料、磁性材料的缓冲层或者用于磁性隧道结的隧穿势垒层. 随着电子器件几何尺寸的不断减小, 对 MgO 纳米线的需求也被提上议事日程. 在过去的研究中, 人们主要通过物理气相沉积 (主要是脉冲激光沉积) 或者化学气相沉积合成 MgO 纳米线. 在化学气相沉积中, 主要采用 MgB_2 ^[7, 9], Mg_2N_3 ^[8, 12] 或者 MgO ^[13] 作为粉末前驱体, 在较高温度 ($T > 700\text{ }^\circ\text{C}$) 下用管式炉合成 MgO 纳米线. 鲜有采用其他化学气相沉积方法合成 MgO 纳米线的报道.

金属有机物化学气相沉积 (MOCVD)^[14, 15] 是被工业界接受并且广泛用于合成薄膜的一种方法, 也被用于合成多种氧化物纳米线. 然而, 传统 MOCVD 需要不断加热金属有机物液态前驱体, 这样必然影响前驱体的使用质量和使用寿命. 改良的脉冲液滴注入式 MOCVD 是一种新型的解决方案^[16]. 该方案

将需要使用的金属有机物液态前驱体通过脉冲注入的方式, 以微量 (每次注入剂量可精确至 1 mg 左右) 液滴的形式注入高温反应腔室, 而未被使用的部分则被保存于室温, 这就避免了液态前驱体长期的高温烘烤; 如果采用多个注射器同时工作, 还能精确控制多元材料的组分, 甚至能够实现微量掺杂; 注入剂量的精确控制还能实现高质量纳米材料的制备.

本研究采用脉冲液滴注入式 MOCVD, 在较低温度 ($T = 600\text{ }^\circ\text{C}$) 下合成 MgO 纳米线, 并研究合成参数对纳米线生长模式的影响. 这些成果将为低温下 MgO 纳米线的可控生长提供参考.

2. 实 验

通过磁控溅射法在单面抛光的 MgO (100) 衬底上沉积厚度约为 2.4 nm (通过 X 射线反射法测定) 的超薄 Au 膜. 随后将包裹 Au 膜的基片放入 MOCVD 设备中, 在 600 °C 下退火 10min 以形成 Au 纳米颗粒. 接着用电脉冲控制注射器喷嘴, 将 $\text{Mg}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ (即双(2, 2, 6, 6, -四甲基-3, 5-庚二酮酸)镁) 以脉冲液滴的方式注入反应腔室. 我们还改变脉冲周期的长度及前驱体的周期注入剂

* 国家自然科学基金 (批准号: 61006003)、福建省自然科学基金 (批准号: 2010J05134)、福州大学引进人才科研启动基金 (批准号: 0460022216) 和福州大学科技发展基金 (批准号: 2009-XQ-32) 资助的课题.

[†] E-mail: Yunfeng.lai@fzu.edu.cn

量(通过控制喷嘴开启时间实现),研究这些参数对纳米线生长的影响.常用的合成参数如下:脉冲周期为 3 s,前驱体的周期注入剂量为 3 mg,合成总气压为 1.333×10^3 Pa(其中 Ar 气压为 1.013×10^3 Pa, O_2 气压为 0.32×10^3 Pa),合成温度为 600°C ,在施加 1700 个脉冲后停止前驱体注入.随后在纯氧气氛中,将样品冷却至室温.用原子力显微镜(AFM)研究退火后 Au 纳米颗粒的表面形貌;用 X 射线衍射(XRD)谱表征材料的物相结构,采用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线,波长为 0.15406 nm;用高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)和场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察 MgO 纳米线的微观特性和总体形貌.

3. 结果及讨论

3.1. Au 纳米颗粒形成

图 1(a)是 Au/MgO 样品经 600°C 退火 10 min 后的表面形貌.从图 1(a)可以看出,经过高温退火,样品表面形成平均直径约为 15 nm 的圆形 Au 颗粒.图 1(b)是不同样品的 XRD 谱.从图 1(b)可以看出,没有退火的 Au/MgO 和 MgO 衬底的 XRD 谱没有明显区别.但是经 600°C 退火处理后, MgO (200) 衍射峰右侧出现明显的不对称展宽,应该是 Au(200) 峰与 MgO(200) 主峰叠加而导致的.这说明未退火时 Au 的结晶效果很差,高温退火不仅能促进 Au 纳米颗粒的形成,而且还有助于 Au 结晶.

3.2. MgO 纳米线合成

我们以退火的 Au/MgO 作为衬底合成 MgO 纳米线,注入周期为 2 s、周期注入剂量约为 3 mg.纳米线垂直于样品表面生长(图 2(a),(b)),在其顶端可以看到黑色的 Au 纳米颗粒(图 2(c)),这些标志着纳米线是由气-液-固机制诱导生长的^[17].纳米线的电子衍射花样和 MgO 单晶的衍射花样一致,说明得到的就是 MgO 纳米线且该纳米线沿着[001]方向生长.在金属催化剂诱导纳米线生长的过程中,气相物质进入金属催化剂,形成共晶液滴是非常重要的一个环节.纳米线的合成温度直接由共晶温度决

定.从 Mg-Au 相图^[18]中可以看到,四个共晶点分别具有四个共晶温度($872, 780, 776$ 和 576°C)及四个共晶成分($Au_{67.5}Mg_{32.5}$, $Au_{36.4}Mg_{63.6}$, $Au_{31}Mg_{69}$ 和 Au_7Mg_{93}),且随着 Mg 含量的增加,共晶温度也相应降低.在本研究中,较高合成气压(1.333×10^3 Pa)有助于形成 Mg 浓度较高的 Au_7Mg_{93} ,因此能够在较低温度($T = 600^\circ\text{C}$)下采用气-液-固机制合成 MgO 纳米线.

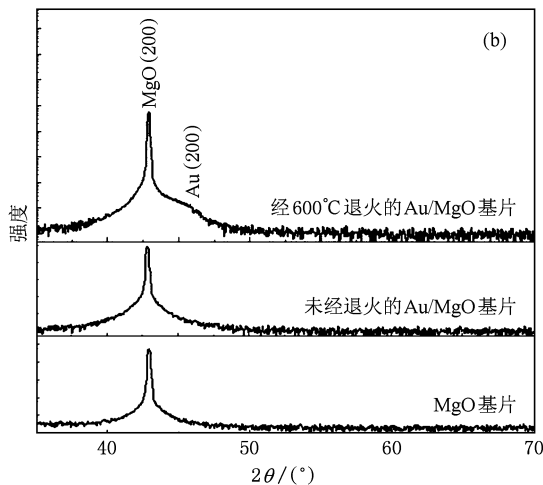
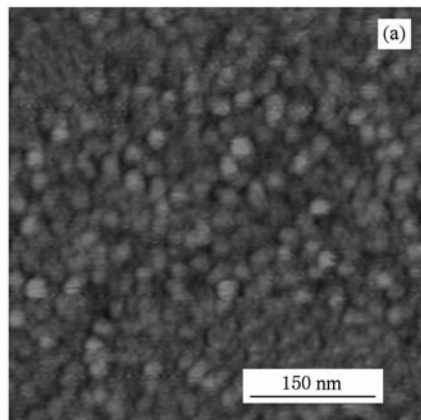


图 1 Au/MgO 表面形貌及其 XRD 谱 (a) Au/MgO 基片经 600°C 退火 10 min 后的表面形貌(采用 AFM 测试), (b) 不同样品的 XRD 谱

3.3. 合成参数对纳米线的影响

为了研究合成参数对纳米线生长的影响,我们改变注入 $Mg(C_{11}H_{19}O_2)_2$ 的脉冲周期及周期注入剂量.

图 3 是改变脉冲周期后观察到的纳米线形貌. 从图 3(a)可以看出,当脉冲周期为 0.1 s 时,样品表面有许多条状纳米线;而观察该样品的横截面(图 3(b))及单根纳米线的 HRTEM 照片(图 3(c))内插图,能够发现纳米线生长初期垂直于样品表面,随后平行于样品表面生长,最终长成“Γ”形的纳米线.

如果将脉冲周期延长至 3 s,而保持其他合成条件不变,我们可以看到合成的纳米线均垂直于样品表面生长(图 3(b)和(d)). 这说明短脉冲周期下纳米线趋向于平行生长,而在长脉冲周期下纳米线趋向于垂直生长. 通过控制脉冲周期就能够改变 MgO 纳米线的生长方向.

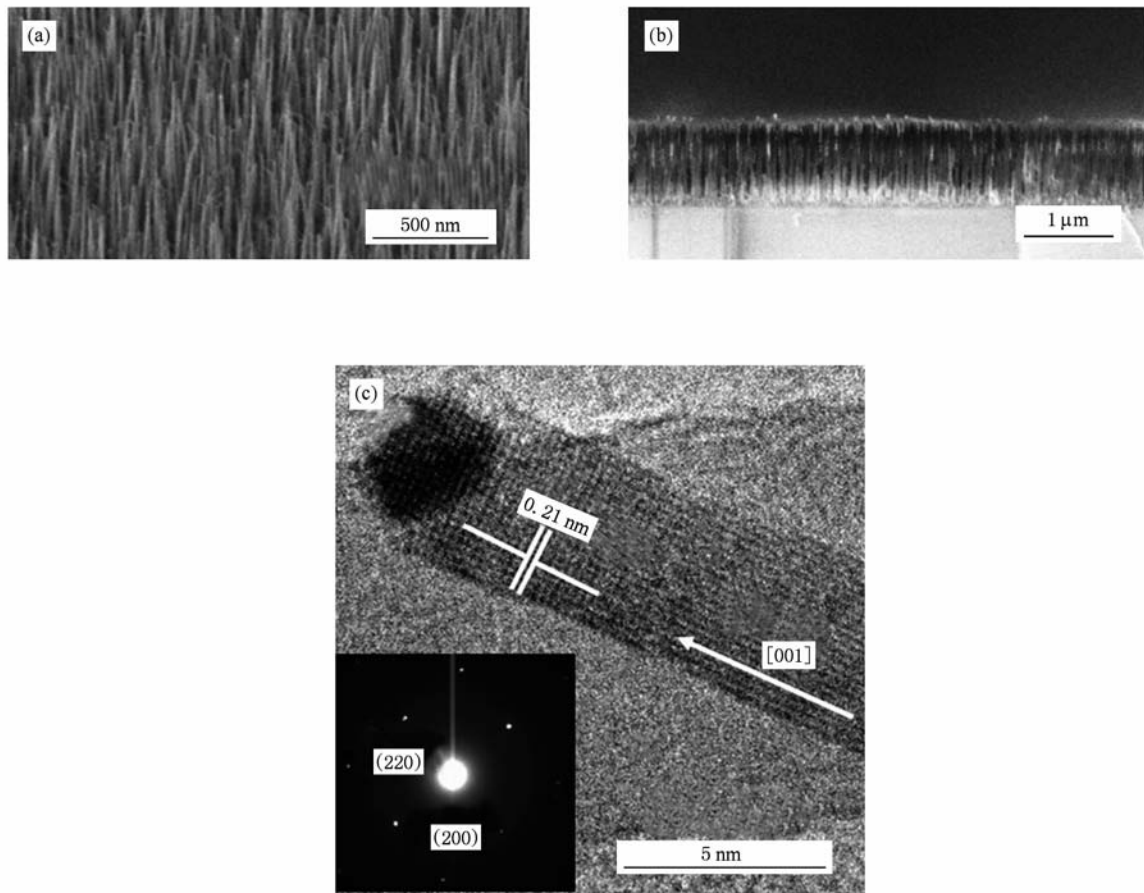


图 2 样品的 FESEM 照片和单根纳米线的 HRTEM 照片 (a)样品侧视图,(b)样品横截面图,(c)单根 MgO 纳米线的 HRTEM 照片,内插图为电子衍射花样

对于金属催化剂诱导纳米线生长,考虑反应物进入金属催化剂的方式有助于我们较好地理解这一现象. 一般而言,反应物进入金属颗粒并形成共晶液滴的过程主要由气相诱导^[17, 19]和扩散诱导^[20, 21]两种机制决定. 在长脉冲周期的情况下,由于注射器喷嘴开启的时间间隔较长,使得反应腔室内反应物的浓度不高,这样金属催化剂就有足够时间将反应物(通过气相诱导和扩散诱导)吸入金属颗粒内部. 由于单位时间内进入催化剂的反应物较少,比较容易维持凝固界面的均一性,纳米线的垂直生长也就能得到保证. 但是在短脉冲周期的情

况下,生长是截然不同的. 在短脉冲周期注入的前期,反应物在腔室内的浓度不高,纳米线趋向于垂直生长. 当短脉冲周期注入进行一段时间,腔室内的反应物浓度会大大升高. 由于 $\text{Mg}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ 是大分子,其分解必然形成一系列同时进出催化剂颗粒的反应副产物(如 Mg, O-Mg-O, C, H, O 等),这将使催化剂颗粒内部出现不均一过饱和,造成凝固界面不均一,纳米线的生长方向也就容易改变. 由于 MgO 纳米线在 [001], [010], [100] 方向的生长速度最快^[13],因此生长方向发生改变之后纳米线将会沿着 [010] 或者 [100] 方向生长,长成“Γ”形纳

米线. 另一方面, 由于注射器喷嘴开启的时间间隔很短, 催化剂颗粒不可能大量吸收反应物, 这必然造成反应物在样品表面或者纳米线的柱状侧壁堆积, 为纳米线的侧向生长(径向生长或平行生长)提供形核物, 导致纳米线变粗或形成“Γ”形纳米线.

为了证实以上说法, 我们固定脉冲周期为 3 s, 但是改变周期注入剂量(因为改变注入周期或周期注入剂量都可以调节反应腔室内 $\text{Mg}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ 的浓度). 由图 4(a) 可知, 当周期注入剂量为 1.76 mg 时, $\text{Mg}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ 的浓度过低, 催化剂颗粒无法达到过饱和, 纳米线无法生长. 由图 4(b) 可知, 当周期注入剂量增加至 2.0 mg 时, 适当增加的 $\text{Mg}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ 浓度仅够维持纳米线生长, 形成短小的纳米线. 如果进一步增加周期注入剂量至

4.6 mg 时, $\text{Mg}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ 除了能够维持纳米线的快速生长, 还将有少量反应物堆积在纳米线的侧壁, 从而形成粗而长的纳米线(图 4(c)). 当我们将周期注入剂量增加至 13.5 mg, 反应腔室内将会形成极高的 $\text{Mg}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ 浓度, 纳米线的垂直生长将被抑制, 形成平行样品表面生长的纳米线(图 4(d)). 这和短周期下合成纳米线的效果(图 3(a))类似.

以上两组实验从不同角度说明了调节反应腔室内前驱体的浓度能够决定 MgO 纳米线的生长模式. 在很高的浓度下, 纳米线趋向于平行生长; 而在适中(或较低)的浓度下, 纳米线趋向于垂直生长. 通过控制脉冲周期或者改变前驱体的周期注入剂量能够调节反应腔室内前驱体的浓度, 从而控制纳米线的生长模式.

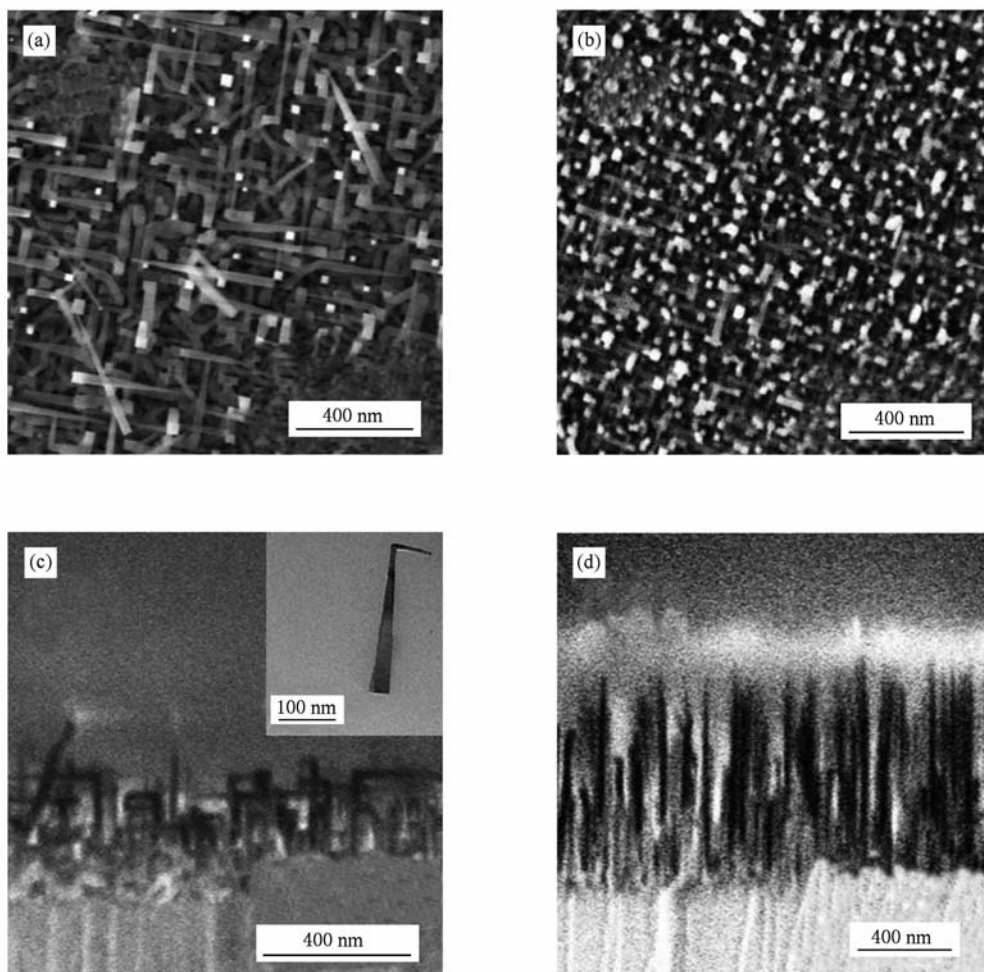


图 3 采用不同注入周期合成纳米线的 FESEM 照片及单根纳米线的 HRTEM 照片 (a)0.1 s, 俯视图; (b)3s, 俯视图; (c)0.1s 的横截面图, 内插图为该条件下合成单根纳米线的 HRTEM 照片; (d)3 s, 横截面图

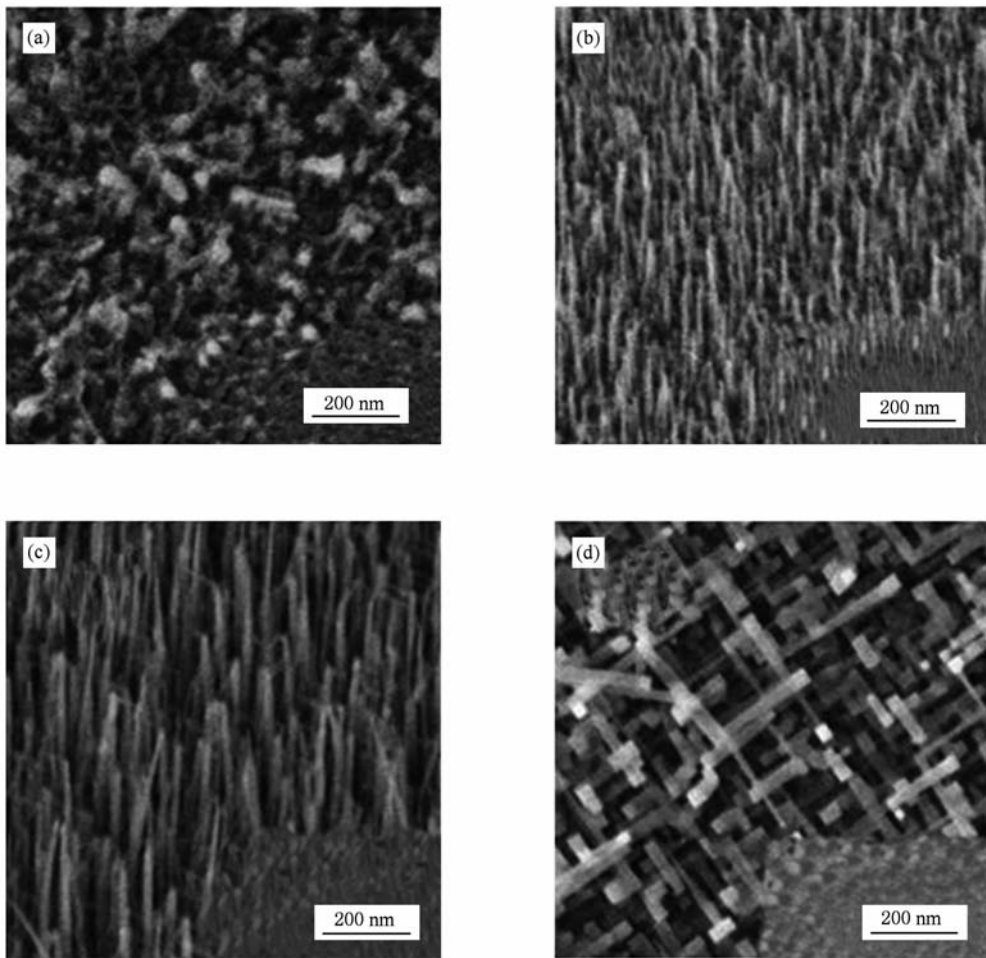


图4 采用不同周期注入剂量合成纳米线的 FESEM 照片 (a)1.76 mg,侧视图;(b)2.0 mg,侧视图;(c)4.6 mg,侧视图;(d)13.5 mg,俯视图

4. 结 论

本文采用脉冲液滴注入式 MOCVD 法,将 $\text{Mg}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ 作为前驱体,在较低温度 ($T = 600^\circ\text{C}$) 下合成了 MgO 纳米线. 纳米线垂直于 MgO 基片沿着 [001] 方向生长,位于纳米线顶端的 Au 颗粒说

明纳米线是由气-液-固机制诱导生长的. 通过调节前驱体的注入周期或其周期注入剂量能够控制纳米线的生长模式,使之垂直或平行于样品表面生长.

感谢法国国家研究中心材料与物理实验室对本研究工作提供实验上的帮助.

- [1] Ferry D K 2008 *Science* **319** 579
- [2] Thelander C, Agarwal P, Brongersma S, Eymery J, Feiner L F, Forchel A, Scheffler M, Riess W, Ohlsson B J, Gosele U, Samuelson L 2006 *Mater. Today* **9** 28
- [3] Jaey A, Nam S W, Friedman R S, Yan H, Lieber C M 2007 *Nano Lett.* **7** 773
- [4] Zhanf F C, Zhang Z Y, Zhang W H, Yan J F, Yong J N 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2508
- [5] Zhang W, Li M K, Wei Q, Cao L, Yang Z, Qiao S S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5887 (in Chinese) [张威、李梦轲、魏强、曹璐、杨志、乔双双 2008 物理学报 **57** 5887]
- [6] Zhang J Y, Deng T S, Shen X, Zhu K T, Zhang Q F, Wu J L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4156 (in Chinese) [张俊艳、邓天松、沈昕、朱孔涛、张琦锋、吴锦雷 2009 物理学报 **58** 4156]
- [7] Yin Y D, Zhang G T, Xia Y N 2002 *Adv. Funct. Mater.* **12** 293
- [8] Han S, Li C, Liu Z Q, Lei B, Zhang D H, Jin W, Liu X L,

- Tang T, Zhou C W 2004 *Nano Lett.* **4** 1241
- [9] Kim H W, Shim S H 2006 *Chem. Phys. Lett.* **422** 165
- [10] Nagashima K, Yanagida T, Tanaka H, Kawai T 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 124304
- [11] Yanagida T, Nagashima K, Tanaka H, Kawai T 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 061502
- [12] Kim G, Martens R L, Thompson G B, Kim B C, Gupta A 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 104906
- [13] Yang P D, Lieber C M 1997 *J. Mater. Res.* **12** 2981
- [14] Xing H Y, Fan G H, Yang X L, Zhang G Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 504 (in Chinese) [邢海英、范广涵、杨学林、张国义 2010 物理学报 **59** 504]
- [15] Zhang Z, Zhang R, Xie Z L, Liu B, Xiu X Q, Li Y, Fu D Y, Lu H, Chen P, Han P, Zheng Y D, Tang C G, Chen Y H, Wang Z G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3416 (in Chinese) [张曾、张荣、谢自力、刘斌、修向前、李弋、傅德颐、陆海、陈鹏、韩平、郑有焯、汤晨光、陈涌海、王占国 2009 物理学报 **58** 3416]
- [16] Senateur J P, Dubourdieu C, Weiss F, Rosina M, Abrutis A 2000 *Adv. Mater. Opt. Electron.* **10** 155
- [17] Wagner R S, Ellis W C 1964 *Appl. Phys. Lett.* **4** 89
- [18] Hanson M 1958 *Constitution of Binary Alloys* (New York: McGraw-Hill) p214
- [19] Givargizov E I 1975 *J. Cryst. Growth* **31** 20
- [20] Blakely J M, Jackson K A 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 428
- [21] Dubrovskii V G, Cirlin G E, Soshnikov I P, Tokikh A A, Sibirev N V, Samsonenko Y B, Ustinov V M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 205325

Effects of synthesis parameters on the growth of magnesium oxide nanowires by vapor-liquid-solid mechanism at low temperatures *

Lai Yun-Feng[†]

(Institute of Micro-Nano Devices and Solar Cells, School of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

(Received 16 January 2010; revised manuscript received 30 June 2010)

Abstract

MgO nanowires are synthesized at a lower temperature ($T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) by pulsed liquid injection metal-organic chemical vapor deposition with $\text{Mg}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ (magnesium bis (2, 2, 6, 6-tetramethyl-3, 5-heptanedionate)) as precursor. The MgO nanowires grow along the [001] direction with gold nanoparticles on the tips, which leads to the vapor-liquid-solid growth mechanism. The growth mode of nanowires (vertical growth to the substrate or parallel growth to the substrate) can be controlled by adjusting the injection period or the injection mass/period.

Keywords: nanowires, vapor-liquid-solid mechanism, MgO

PACC: 6870, 8115H, 6150C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61006003), the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant No. 2010J05134), the Scientific Research Foundation for the Introduced Talents of Fuzhou University, China (Grant No. 0460022216) and the Science and Technology Development Foundation of Fuzhou University, China (Grant No. 2009-XQ-32).

[†] E-mail: Yunfeng.lai@fzu.edu.cn