DOI:10.19789/j.1004-9398.2017.04.006

核壳结构的 Ga_2O_3–SiO_2 纳米同轴电缆的制备及其结构表征

耿树吉 李玉国 孟 津

(山东师范大学物理与电子科学学院,山东 济南 250014)

摘 要

实验利用热蒸发法,以 Au 覆盖的 Si(111)片作为基底,在 1 300 ℃对单质镓加热不同的时间,制备出了一种特殊的纳米同轴电缆结构,并通过 SEM(scanning electron microscopy)、XRD(X-ray diffraction)、TEM(transmission electron microscopy)、EDS(energy dispersive spectroscopy)等多种检测手段对样品进行了表征. SEM 图像表明该实验制备了大量直径在 100 ~ 400 nm 的纳米结构,而且不同的恒温加热时间会对样品的形貌和结构有显著的影响,通过 XRD、TEM、EDS 检测确定了这种核壳结构,即外部的 SiO_2 壳包裹着内部的 Ga_2O_3 纳米线. 最后具体分析了这种核壳结构的可能生长机理:在 Ga_2O_3 纳米线生长的初期以合金液滴指引的 VLS(vapor-liquid-solid)生长机理为主,当 Si 基底表面覆盖一层纳米材料后,以结构缺陷引导的 VS(vapor-solid)生长机理在之后的纳米结构形成过程中起主要作用,而 SiO_2 外壳是以 Ga_2O_3 纳米线为模板形成的.

关键词: 热蒸发,纳米同轴电缆,单晶,生长机理.

中图分类号: O484.5

0 引 言

20 世纪 80 年代初,德国科学家 Gleiter 人工制备出第一块纳米晶体材料[1],为纳米材料的研究和发展开辟了新的道路. 自日本科学家 Iijima[2] 在 1991 年首次发现碳纳米管以来,人们对此产生极大兴趣,开始了对纳米管的一系列研究. 除了碳纳米管,科学家们还发现了一些一维非碳纳米管[3],有硫族化合物纳米管(WS_2 纳米管[4-5]、ZnS 纳米管[6])、Ⅴ族化合物纳米管(BN 纳米管[7]、GaN 纳米管[8])以及氧化物纳米管(SiO_2 纳米管[9]、TiO_2 纳米管[10] 和 Ga_2O_3 纳米管[11-13])等. 随着研究的进一步深入,科学家们发现在纳米管的内部填充或是在外部包裹一层一维纳米结构,即纳米同轴电缆,如果沿径向包裹半导体、绝缘体和金属材料,那么这种材料的实用性可能会大大增强[14]. 因此,不同形式的纳米同轴电缆通过各种方法被制备出,如 Ga 填充的 Ga_2O_3–ZnO[13]、Si–SiO_2–C[15]、C–BN–C[16]、核壳结构的 ZnO–SiO_x[17] 等.

Ga_2O_3 作为一种宽禁带(4.2 ~ 4.9 eV)半导体,具有良好的热稳定性和化学稳定性. 单斜晶系的 β–Ga_2O_3 是氧化镓的五种同分异构体中最稳定的,具有良好的光学、氧敏、催化等特性. 由于 β-Ga_2O_3 在紫外发光区的透过性比较高,可以用于深紫外光电器件,而且通过掺杂 Mn、Cr、Co 等过渡金属元素以及其他一些稀土元素,还可以得到各种颜色的发光粉,广泛应用于荧光灯、等离子平板显示器等. β–Ga_2O_3 电阻率会随着周围氧气浓度的变化而变化,而且这种变化会随着温度升高越来越明显,是制作高温氧气传感器[18] 的理想材料. 此外 β-Ga_2O_3 具有很强的催化能力,在紫外灯照射下可以产生活性氧,用于杀菌;有很强的氧化还原能力,可以用来降解污染物;作为催化剂参与有机和无机的合成反应等.

本文中,我们以一种简单的方法成功制备出了 Ga_2O_3–SiO_2 纳米同轴电缆. 二氧化硅非常稳定,具有高亮度的蓝光发射性能,在集成电路中可被用作钝化或者绝缘层. 这种核壳结构在光电信息耦合和转换中可能具有潜在的应用.

1 实 验

实验前先将 Si(111)片依次用丙酮、乙醇和去

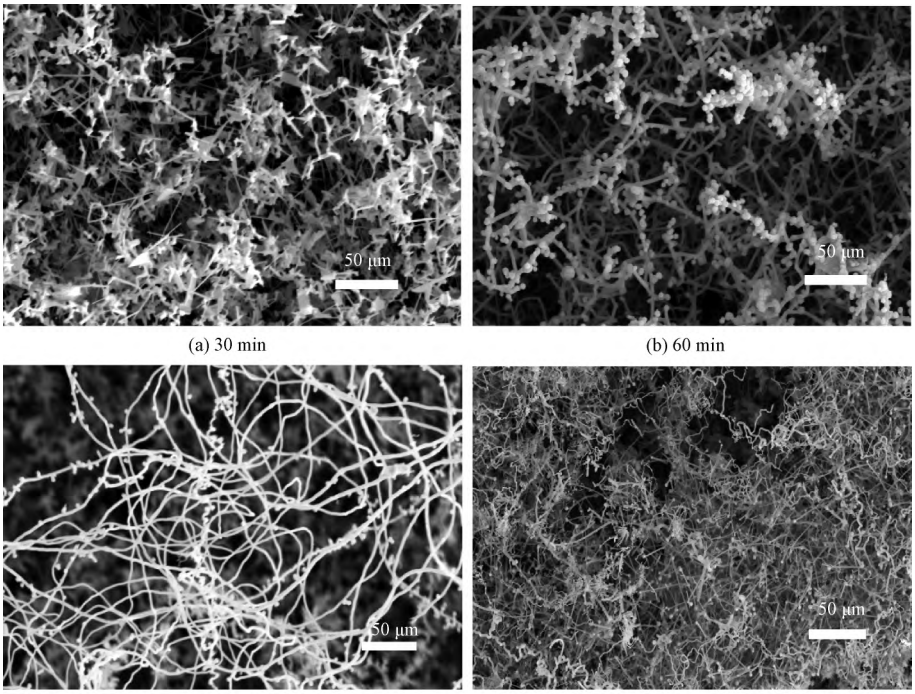
收稿日期: 2016-09-23

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

离子水进行超声波清洗 5 分钟，接着用氧等离子体反复处理，然后将其放置于 JCK-500A RF 磁控溅射仪中，在压强为 3.6×10^{-7} Pa 的氩气气氛中，溅射沉积约 15 nm 厚的 Au 薄膜. 实验主体设备是一个管式高温扩散炉，中间有一根石英管，反应就是在管中进行的. 取适量高纯(99.999%)镓单质放在石英舟中，在距其 1.5 cm 左右处放置镀有 Au 薄膜的 Si 片，当管内温度达到 1 300 ℃时，根据氮气流(200 mL/min)的方向，以镓在上游，硅片在下游的顺序，将石英舟缓慢推入石英管中的恒温区，恒温加热一定时间后取出样品，自然冷却后，在 Si 片表面将会看到有大量白色絮状物生成，最后将实验得到的样品用 SEM、XRD、TEM、EDS 等进行检测和分析.

2　结果与讨论

图 1 是在 1 300 ℃条件下恒温加热不同时间下 Si 衬底上生长的样品表面形貌的低倍 SEM 图像. 根据图像我们可以看出 Si 片上密集的分布着大量的絮状物，随着恒温加热时间的不同，样品的形貌和结构也会有所变化.



(a) 30 min　(b) 60 min　(c) 90 min　(d) 120 min

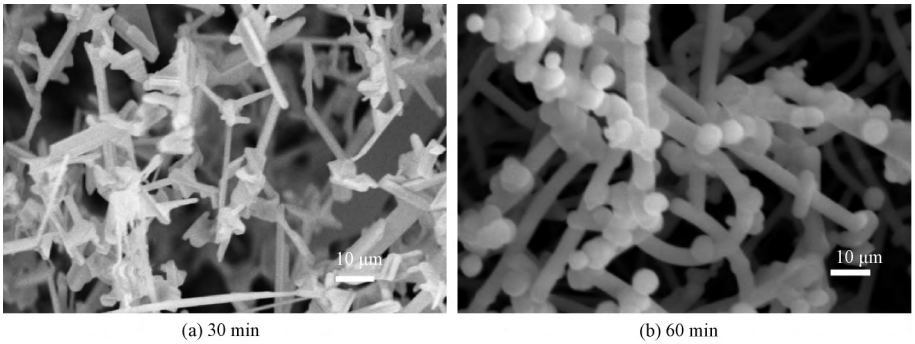
图 1　1 300 ℃时恒温加热不同时间的样品的低倍 SEM 图像

图 2 是图 1 对应的样品表面形貌的高倍 SEM 图像，从图中我们可以进一步看到样品的大致微观结构. 图 2(a)中短小的晶须从晶核处向不同的方向生长，长短不一，相互交叠，随着时间增长，晶须继续生长，形成规则的管状，表面光滑，直径在 400 nm 左右，长度为几微米，如图 2(b). 当时间达到 90 min 时，如图 2(c)所示，纳米管状结构变长，达到几十微米，直径在 300 ~ 400 nm 之间，具有很高的纵横比. 随着时间进一步增长，在纳米管状结构的顶端延伸出了纳米线，纳米线相互缠绕，如图 2(d)，纳米管明显变细，直径在 100 nm 左右.

图 3 是样品表面的 EDS 图谱，从能谱图中我们可以看到样品主要有 Si、O 和 Ga 这三种元素组成，Au 元素来自于 Si 片上的 Au 催化剂. 在元素分析中，Si 原子和 O 原子的比例较高，接近 1∶2，说明样品中大部分是 SiO_2，而实际氧原子比例偏高，主要是因为多出的那部分氧原子来自于 Ga 的氧化物，与 Ga 原子比例接近 3∶2，说明样品还有 Ga_2O_3.

图 4 是在 1 300 ℃恒温加热 60 min 得到样品的 XRD 图像. 图中除了一个最强的 Si 衍射峰外，在 30.00°、31.60°、33.36°、35.12°、38.06°、44.33°、45.71°、64.60°还有 8 个明显的衍射峰，分别对应晶面(400)、(−202)、(−111)、(111)、(−402)、(−601)、(112)、(−712)，这与 β-Ga_2O_3 标准衍射峰(JCPDS: 76−0573)一致，晶格常数为: $a = 12.23$，$b = 3.04$，$c = 5.80$，$\beta = 103.7°$. 此外没有发现氧化镓其他相的衍射峰存在，说明该样品含有单斜晶系的 β-Ga_2O_3.

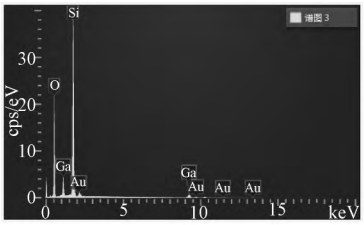
(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a) 30 min (b) 60 min

(c) 90 min (d) 120 min

图 2　1 300 ℃恒温加热不同时间的样品的高倍 SEM 图像



(a)

元素	原子百分比
O	66.15
Si	31.10
Ga	2.75
总量	100.00

(b)

图 3　样品的 EDS 图谱(a)以及组份分析(b)

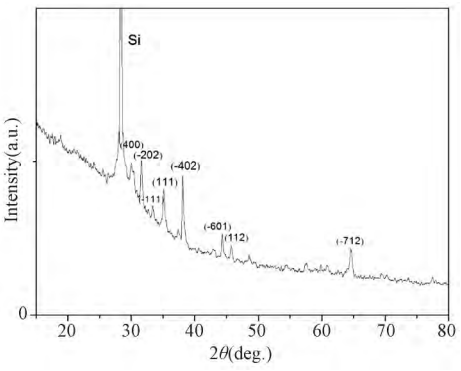
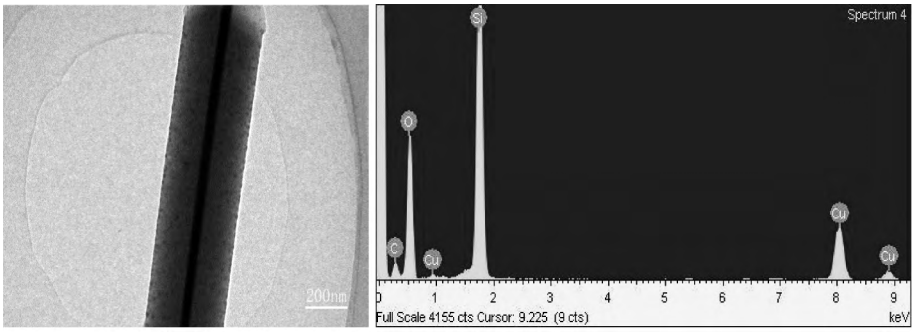


图 4　1 300 ℃恒温加热 60 min 所得样品的 XRD 图像

图 5 是单根样品结构的 TEM 及其 EDS 能谱图. 图 5(a)为单根纳米管的透射图像,由图可看出纳米管为核－壳结构,直径约为 400 nm,中间较暗的区域是内核区,为纳米线结构,直径约为 40 nm,外部较亮的区域为外壳层,可以看出是一个纳米同轴电缆结构. 图 5(b)是外壳层 EDS 能谱图,Cu 元素和 C 元素分别来自于铜网和碳膜,这说明外壳层只有 Si 和 O 两种元素,再结合图 3 中样品表面的 EDS 分析可知外壳层是 SiO_2,内核为 Ga_2O_3.

核壳结构的生长机理分析: 在 SEM 图像中发现凝固的小液滴存在,说明 Ga_2O_3–SiO_2 纳米同轴电缆的生长遵循 VLS[19],但是在图 2(d)中部分纳米线是从小液滴的顶端延伸出,而且纳米线弯曲缠绕,这符合 VS 生长机制[20]. 在 1 300 ℃高温下,Si 基底上的 Au(熔点是 1 063 ℃)薄膜熔化成小液滴,而 Si 的熔点是 1 414 ℃,按理说不能熔化,但 Si–Au 合金的共熔温度是 370 ℃,所以在 1 300 ℃下,会形成 Si–Au 共熔小液滴,同时熔化的 Ga 与石英管中微量的 O_2 反应生成 Ga_2O 蒸气,随氮气输送到 Si 衬底表面,此时在合金液滴与 Ga_2O 蒸气之间会形成一个界面层,这个界面层不断吸收 Ga_2O 蒸气,一旦合金液滴达到过饱和状态就会析出,同时 Ga_2O 被氧化

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) TEM图像　　(b) 外壳层的EDS能谱图

图 5　样品的 TEM(a) 及其 EDS(b) 能谱图

成 Ga_2O_3 固体,与合金液滴形成一个固液界面层,晶核就在这个界面层形成,之后不断的形核和生长将推动界面层移动,合金液滴一直在顶端牵引着 Ga_2O_3 纳米线的生长. 至于 SiO_2 外壳的形成,可能是因为 Ga_2O 极不稳定,活性更高,扩散更快,最先与 O_2 反应形成 Ga_2O_3 纳米线结构,随后 Si 与 O_2 反应生成的 SiO_2 以 Ga_2O_3 纳米线为模板覆盖在其表面,但是之后合金液滴上移,与 Si 基底没有了接触,Si 会越来越少,导致 SiO_2 外壳变薄,同轴纳米电缆会变细. 当合金液滴中没有 Si 时,也就没有 SiO_2 外壳层包裹,纳米同轴电缆就变成了单独的 Ga_2O_3 纳米线. 部分纳米线在纳米同轴电缆顶端的小液滴中延伸出,可能是 Si-Au 合金液滴中存在结构缺陷,纳米线的生长遵循 VS 生长机制.

3　结　论

利用热蒸发法,在 1 300 ℃对 Au 覆盖的 Si 基片和单质 Ga 加热不同时间,制备了一种核壳结构的 Ga_2O_3-SiO_2 纳米同轴电缆,利用 TEM 等多种测试手段证明该同轴电缆内部为 Ga_2O_3 线,外壳层为 SiO_2 壳. Ga_2O_3 线生长遵循合金液滴引导 VLS 生长机制,顶端纳米线遵循结构缺陷引导的 VS 生长机制,而 SiO_2 层是以 Ga_2O_3 线为模板包裹在其表面生长,随着反应进行,部分同轴纳米电缆最终会变成 Ga_2O_3 线.

参　考　文　献

[1] Gleiter H. On the structure of grain boundaries in metals [J]. Mater Sci Eng,1982,52(2):91-131.

[2] Iijima S,Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter [J]. Nature,1993,363:603-605.

[3] 张立德,张玉刚. 非碳纳米管研究的新进展 [J]. 物理,2005,34(3):191-198.

[4] Rothschild A,Sloan J,Tenne R. Growth of WS_2 nanotubes phases [J]. J Am Chem Soc,2000,122(21):5169-5179.

[5] Li Y D,Li X L,He R R,et al. Artificial lamellar mesostructures to WS_2 nanotubes [J]. J Am Chem Soc,2002,124(7):1411-1416.

[6] Dloczik L,Engelhardt R,Ernst K,et al. Hexagonal nanotubes of ZnS by chemical conversion of monocrystalline ZnO columns [J]. Appl Phys Lett,2001,78(23):3687-3689.

[7] Xu L Q,Peng Y Y,Meng Z Y,et al. A Co-pyrolysis method to boron nitride nanotubes at relative low temperature [J]. Chem Mater,2003,15(13):2675-2680.

[8] Goldberger J,He R R,Zhang Y F,et al. Single-crystal gallium nitride nanotubes [J]. Nature,2003,422:599-602.

[9] Fan R,Wu Y Y,Li D Y,et al. Fabrication of silica nanotube arrays from vertical silicon nanowire templates [J]. J Am Chem Soc,2003,125(18):5254-5255.

[10] Jung J H,Kobayashi H,Van Bommel K J C,et al. Creation of novel helical ribbon and double-layered nanotube TiO_2 structures using an organogel template [J]. Chem Mater,2002,14(4):1445-1447.

[11] Cheng B,Samulski E T. Fabrication and characterization of nanotubular semiconductor oxides In_2O_3 and Ga_2O_3 [J]. J Mater Chem,2001,11:2901-2902.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[12] Lakshmi B B, Patrissi C J, Martin C R. Sol-Gel template synthesis of semiconductor oxide micro-and nanostructures [J]. Chem Mater, 1997, 9(11): 2544 - 2550.
[13] Hu J Q, Bando Y, Liu Z W. Synthesis of gallium-filled gallium oxide-zinc oxide composite coaxial nanotubes [J]. Adv Mater, 2003, 15(12): 1000 - 1003.
[14] Szuromi P, Clery D. Control and use of defects in materials [J]. Science, 1998, 281(5379): 939.
[15] Shi W S, Peng H Y, Xu L, et al. Coaxial three-layer nanocables synthesized by combining laser ablation and thermal evaporation [J]. Adv Mater, 2000, 12(24): 1927 - 1930.
[16] Suenaga K, Colliex C, Demoncy N, et al. Synthesis of nanoparticles and nanotubes with well-separated layers of boron nitride and carbon [J]. Science, 1997, 278 (5338): 653 - 655.
[17] He J, Huang Y H, Zhang Y, et al. Large-scale synthesis, microstructure and growth mechanism of self-assembled core - shell ZnO/SiO_x nanowires [J]. Materials Letters, 2006, 60 (2): 150 - 153.
[18] Ogita M, Saika N, Nakanishi Y, et al. Ga_2O_3 thin films for high-temperature gas sensors [J]. Appl Surf Sci, 1999, 142(1 - 4): 188 - 191.
[19] Auer E, Lugstein A, Löffler S, et al. Ultrafast VLS growth of epitaxial β-Ga_2O_3 nanowires [J]. Nanotechnology, 2009, 20 (43): 434017.
[20] Cho K K, Cho G B, Kim KW, et al. Growth behavior of β-Ga_2O_3 nanomaterials synthesized by catalyst-free thermal evaporation [J]. Physica Scripta, 2010 (T139): 014079.

Preparation and Characterization of Core-Shell Ga_2O_3-SiO_2 Nanocables

Geng Shuji Li Yuguo Meng Jin

(College of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Ji'nan Shandong 250014)

Abstract

Core-shell structured Ga_2O_3-SiO_2 nanocables were synthesized on gold coated silicon (111) substrate by thermal evaporation at 1 300 ℃ for different time. The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and EDS (energy dispersive spectroscopy). SEM images showed the nanocables were obtained in large-scale and the diameters were in the range of 100 ~ 400 nm. In addition, the different soaking time had a great influence on the morphology and structure. XRD, TEM and EDS investigations confirmed the core-shell structure, i. e. the core zone was Ga_2O_3 nanowires and the shell zone was SiO_2 layer. Finally, a possible growth mechanism was analyzed in detail. That was, Ga_2O_3 nanowires followed VLS mechanism guided by liquid alloys in the initial stage of the growth, but then some Ga_2O_3 nanowires grew according to the VS mechanism guided by structure defects. In addition, SiO_2 grew on the surface of nanowires was taken as templates.

Key words: thermal evaporation, nano coaxial cables, single crystalline, growth mechanism.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net