

学校编码: 10384      分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学 号: 200125073      UDC \_\_\_\_\_

厦门大学硕士学位论文  
碳纳米管-硅纳米线的异质结阵列的制备  
及硅纳米线外延生长机理

Preparation of Carbon nanotube- Silicon nanowires  
heterojunction array and the expitaxy mechanism of  
growing silicon nanowires

辜 驰

指导教师姓名: 杨 勇 教 授

申请学位级别: 硕 士

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2004 年 11 月

论文答辩日期: 2004 年 月

学位授予日期: 2004 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2004 年 11 月



**Preparation of Carbon nanotube-Silicon  
nanowires heterojunction array and the epitaxy  
mechanism of growing silicon nanowires**

*A dissertation submitted in fulfillment of the requirements for the  
degree of master of Science at Xiamen University, by*

**Chi GU**

Supervisor    *Prof.*    **Yong YANG**

State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces

Department of Chemistry, Xiamen University, P. R. China

April, 2004

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

2004年 11月 25日

# 碳纳米管-硅纳米线异质结阵列制备和硅纳米线的生长机理



## 中文摘要

一维纳米复合碳-硅材料阵列在电子学, 电化学, 光学领域的研究越来越引起人们的重视。而碳纳米管-硅纳米线异质结阵列的结构特殊, 如它以机械强度极高且金属性的碳纳米管为支持, 结合纳米半导体硅纳米线为官能端。这种碳纳米管-硅纳米线阵列结构通过有序阵列方式可以构筑在电极集流体的表面, 适用于制备场效应管; 此外, 它具有很大的比表面, 对活性物质的反应灵敏, 适合于微量物质检测的传感器; 值得一提的是, 我们可以通过研究纳米硅结构的量子限域效应, 从而使硅纳米线的发光制备光电器件。

本文用阳极氧化铝模板法制备了碳纳米管阵列模板, 并利用碳纳米管阵列在其管端进一步选择生长一维硅纳米线, 并研究了这种条件下合成的硅纳米线的特殊晶体结构, 提出了硅纳米线生长的外延机理。

为了制备碳纳米管-硅纳米线阵列, 我们首先制备多孔氧化铝模板, 对所制备的多孔氧化铝模板进行了原子力显微镜 (AFM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 的表征, 也对氧化铝模板填充金属纳米材料进行研究。

随后, 利用电化学沉积在模板底部沉积 Fe 催化剂, 通过 CVD (Chemical Vapor Decomposition) 化学气相沉积的方法在模板中制备了直径 40-120nm, 长度 20-120  $\mu\text{m}$  的碳纳米管。并对所制备的碳纳米管进行了扫描电子显微镜 SEM 和透射电子显微镜 TEM 的表征。从 SEM 和 TEM 照片可以看到, 所制备的碳纳米管笔直有序, 表面光滑, 孔径一致, 管腔空间比较大, 管壁很薄。

在进一步制备硅纳米线时, 我们利用碳纳米管生长会随着 Fe 催化剂

顶在“头端”的特点，通过 Fe 催化剂对硅烷分解的催化作用，在碳纳米管的管端继续生长了硅纳米线，从而构筑碳纳米管—硅纳米线复合阵列。通过控制化学气相沉积的温度，硅烷分压，沉积时间，我们制备了不同形貌硅纳米结构和不同长度的硅纳米线，并进一步优化了制备晶体硅纳米线的条件。对阵列形貌进行扫描电子显微镜（SEM）和能量散射谱（EDS）分析，对硅纳米表面情况进一步进行了傅立叶红外（FTIR）和发光谱（PL），发现硅纳米表面很容易被氧化，并且观察到了硅的发光，当确定发光其属于量子限域效应还需要进一步研究。

进一步对碳纳米管—催化剂 Fe—硅纳米线部位的以及硅纳米线的晶体结构进行了研究。通过高分辨透射电子显微镜（HRTEM）以，选区电子衍射（SAED）和元素电子能谱扫描技术（MAPPING），我们发现了一种新颖的长方形硅纳米线单晶结构，并在晶体学上确认了是一种由特定晶面组成的歪晶。同时我们也分析了硅生长成核初期碳纳米管—硅纳米线的形貌及位置关系，铁催化剂和这种单晶硅发育之间的晶格匹配关系，初步认为这种硅纳米线生长是不同于文献报道的气—液—固（VLS）生长机理的外延生长方式，催化剂决定了硅纳米线晶体生长方向和晶体形貌。

碳纳米管—硅纳米线异质结的合成对研究硅纳米单晶生长，硅纳米结构量子限域效应以及合成其它纳米半导体材料异质结阵列都具有很重要的借鉴意义。但是如何透彻地研究可控，可选择生长纳米材料的条件以及如何优化合成的纳米材料的结构，并使其满足起制备实用电化学器件（如场效应管，光电转化元器件，化学传感器）的要求，仍然需要开展进一步深入系统的研究。

#### 🔑 关键词

氧化铝模板；碳纳米管；硅纳米线；异质结阵列；纳米单晶；外延生长；

# **The Fabrication of Carbon Nanotube-Silicon Nanowires Heterojunctions Array and The Mechanism of Growing Silicon Nanowires**



## **Abstract**

---

One-dimension nano-carbon composites are generating a great deal of interest for their potential applications in electronics, electrochemistry, and photo-electrics for their distinctive structures and properties. However, the carbon nanotubes-silicon nanowires heterojunction array has very unusual physical and electrical properties due to the combination of both the semiconductor silicon tip and hollow metallic carbon nanotubes. The junction array can be used to fabricate the Field-Emission-Transistor(FET) if built onto a electrode substrate; In addition, it, with a high rate of specific surface area, is quite sensitive to some reactants, with which we can make a device for testing micro-scale chemical substances; Furthermore, it is supposed that the nano-scale photo-electronic devices based on silicon nanowires can also be fabricated with the development in

research of silicon's quantum confinement effect

In this paper, the carbon nanotubes array is synthesized by using an anodized aluminum oxide (AAO) template, then silicon nanowires (SiNWs) were grown in tip of the carbon nanotubes selectively. We also investigated the special prism-shaped crystalline structure of the as-grown silicon nanowires, proposing an epitaxial growing mechanism for silicon nanowires under the specific synthesis condition in our work.

For growing carbon nanotubes array, we firstly fabricated a porous AAO template and investigated the AAO with an Atomic Force Microscope (AFM) and Scanning Electronic Microscope (SEM). And research in filling the metal particles and metal nanowires into the nano-channels of AAO were also carried out.

The carbon nanotubes (CNTs) arrays were produced through a Chemical Vapor Decomposition (CVD) method. We electro-deposited Fe particles into the bottom area of the AAO channels as the catalyst for growing CNTs. After a process of pyrolysis of the acetylene gas, the carbon nanotubes with length of 20-120  $\mu\text{m}$  and diameter of 4-120 nm were prepared, which is

controlled by the diameter of AAO porous. The carbon nanotubes were investigated by a SEM and High Resolution Transmission Electron Microscope (HRTEM). As seen from the SEM and TEM images, the CNTs were well-defined with a smooth surface and identical diameter, and the multi-walls are very thin.

In the process of following step, we prepared carbon nanotube-silicon nanowires heterojunction array using CVD method, just by pyrolysis of silane gas directly after the CNTs were formed. We find that the silicon nanowires was grown from the tip of the carbon nanotubes, as it is indicated in the Vapor-Liquid-Solid mechanism that Fe catalyst will be “pushed” out during the growing of CNTs and stayed at the end of CNTs. Through varying and identifying the temperature of CVD system, the partial pressure of silane, time of pyrolysis, the silicon nanostructure of different morphologies and silicon nanowires with different length were prepared. The heterojunction array samples were investigated by SEM and Energy Diffraction Spectra (EDS). The silicon nanowires’ surfaces and the photoluminescence property were further studied by Fourier Transferring Infra-red Spectra (FTIR) and the



Photoluminescence Spectra(PL) respectively. We find that the silicon nanowires were partly oxidized when exposed to air and photoluminescence of silicon nanowires was also observed, yet which needs further confirmation of its quantum confinement effect.

In the studies of HRTEM , Selected Area Electron Diffraction(SAED) images of the as-grown silicon nanowires, a novel prism shaped silicon nanostructure was found. The prism shaped silicon nanowires were single crystal with specific indexed crystalline planes, which we confirm as a silicon disorder crystal. While in the studies of carbon nanotubes-Fe-Silicon system which was investigated by HRTEM and Elements distribution analysis method-Mapping, we try to explain the growing mechanism of silicon. The mechanism of forming silicon here is an epitaxial growth with the Fe lying between the CNTs and SiNWs rather than staying at the end of silicon, as is contradicted to some results discussed in some publications: in VLS mechanism for growing silicon nanowires through CVD method, the Fe catalyst is supposed to be found at the external end of SiNWs.

The synthesis of carbon nanotube-silicon nanowires

heterojunction array and the research into the growth mechanism of SiNWs crystal and the quantum confinement effect are significant for preparing some other semiconductor nanostructures. However, it needs further studies to grow various kinds of ultra-fine nano-composites selectively, so as to satisfy the demands for producing potential chemical and physical devices (e.g. FET, photoelectron transferring device, chemical sensor).

### **Key words**

AAO template, Carbon nanotubes, Chemical Vapor Decomposition(CVD), Junction, array, Silicon nanowires, Vapor-Liquid-Solid(VLS) mechanism, Epitaxial mechanism.

# 第一章 绪论

## 1.1 纳米材料和纳米科技

“纳米”原本是一个尺度的度量单位( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ )，日本人最早(1974年底)把这个术语用到技术上。始自 20 世纪 80 年代将“纳米”作为限定材料颗粒范围(1-100nm)的定义。实际上，人们对这一尺度范围材料的研究还更早一些。

初期，纳米材料系指纳米颗粒和由它们构成的纳米薄膜和固体。现在，广义地讲，在三维空间中，材料只要有一维处于纳米尺度范围就可认为是纳米材料，若以维度来划分纳米材料的基本单元，可以分为三类：

- (1)零维单元，即其三维尺度均在纳米范围，如纳米颗粒、原子团簇等；
- (2)一维单元，即其有二维尺度处于纳米范围，如纳米线、棒或管等；
- (3)二维单元，即其有一维尺度处于纳米范围，如超薄膜、多层膜、超晶格等。亦可根据这些基本单元量子受限特性的不同。分别将其依次称之为量子点、量子线和量子阱。虽然纳米材料大部分是人工制备的，属于人工材料，然而，自然界中早就存在纳米微粒和纳米固体，譬如天体的陨石碎片、人体和兽类的牙齿等，都由纳米微粒构成。

### 1.1.1 纳米科技的基本概念及研究领域

纳米科技(Nano-ST)是 20 世纪 80 年代末诞生并迅速崛起的新的交叉学科，亦将是新的世纪发展最快并具有深远影响的学科之一。通常认为所谓的纳米科技应包含纳米科学与纳米技术两个概念。纳米科学系指在空间尺度为  $10^{-9}$ - $10^{-10}\text{m}$  的范围内，探索原子、分子及其凝聚物质体系的结构和运动基本规律的学科；而纳米技术则是在该尺度上直接操纵和安排原子、分子，制造新的材料和器件的工艺，两者既有区别又密切相关，因此，“纳米科技”

的内涵不仅仅在空间尺度上，更重要的是它建立了一种崭新的科学思维方式，它的基本思想是在纳米尺寸范围内认识超微粒子(*ultrafine particles*)内部和颗粒之间的相互作用和运动的基本规律，并通过在纳米尺度内直接操纵和安排原子、分子和团簇来创造新物质，它所研究的领域可以分为三个层次<sup>[1]</sup>：一是组成纳米材料的基本单元—超微颗粒或超微粒子的物理性质，该层次研究对象的尺寸处在 1-100nm 之间，每一个超微粒子内部包含几十到几万个原子，其量子效应得以充分的展示，是人类过去从未涉及的处于宏观和微观的中间领域；二是用这些超微粒子来组成的大块纳米材料，由于材料中引入了超微粒子之间的耦合作用界面，使材料的物理性质既不同于传统的大块材料，也不同于超微粒子本身，从而开辟了认识物质世界的新层次；第三个层次是用超微粒子在空间有序排列组成的一维、二维或三维的体系，这就使人们可以按照自己的意愿来设计和制备具有特定性能的材料，把改造自然的能力直接体现到纳米尺度甚至分子、原子的范围，这三个层次的研究标志着人类进入了一个认识世界的新的领域—纳米领域。

### 1.1.2 纳米科学的发展

人工制备纳米材料的历史至少可追溯到一千多年前。我国古人利用燃烧蜡烛收集碳黑作为墨的原料和用作着色的染料，便都是最早的纳米材料。经检验证实，中国古代铜镜表面的防锈薄膜层也由氧化锡纳米颗粒构成。早在 1861 年<sup>[2]</sup>，随着胶体化学(*colloid chemistry*)的建立，科学家们就开始了对于直径为 1—100nm 的粒子系统即所谓胶体(*colloid*)的研究，然而他们当时并没有意识到这一尺度范围是人们认识物质世界的一个新层次，只是从化学角度将其作为宏观体系的中间环节来进行研究。

人类对宏观天体和微观粒子的研究和探索从来没有停止过，但开始关注

宏观材料和微观粒子的过渡区域（1~100nm）却是在 20 世纪 60 年代。诺贝尔（Nobel）奖获得者美国著名物理学家理查德·费曼（R. P. Feynman）于上世纪 50 年代末首先提出了纳米技术基本概念的设想，他于 1959 年 12 月美国物理学年会上做的报告设想了在原子和分子水平上操纵和控制物质<sup>[3]</sup>，他说：“我认为，物理学的原理并不排斥一个一个地安排原子来造东西，这样做并不违反任何定理，因而在原则上是可以实现的。” 还曾预言：“毫无疑问，当我们得以对细微尺度的事物加以操纵的话，将大大扩充我们可能获得物性的范围。” 他的这个演讲被看作是纳米科技基本概念的起源，同时也宣告了人类对于我们这个客观物质世界的探索进入了一个全新的历史阶段。

1962 年，久保(Kubo)<sup>[4-5]</sup>及其合作者提出了著名的久保理论该理论说明微小原子团在原子数有限时会有量子力学特性，并预言在金属纳米微粒中，因电子的运动受限而导致电子的能带由准连续变为分离能级，从而促进了实验物理学家对纳米尺度微粒的研究和探索。

1963 年，R.Uyeda 等人用气体冷凝法，通过在高纯的惰性气体中的蒸发和冷凝过程获得清洁表面的金属纳米颗粒，并对单个颗粒的形貌和晶体结构在透射电镜下进行了研究。

1970 年，江崎与朱兆样考虑到量子相干区域的尺度，首先提出半导体超晶格的概念。这是按照一定的规则将一定厚度的纳米薄层人工堆积起来的结构。其后他们在实验中实现了量子阱和超晶格，观察到了极其丰富的物理学效应。

1974 年，N. Taniguchi 最早用“Nanotechnology”一词描述精细机械加工。

20 世纪 70 年代到 80 年代初，人们对一些纳米颗粒的结构、形态和特性进行了比较系统的研究。描述金属颗粒费米面附近电子能级状态跳久保理论日臻完善。此时，纳米技术真正开始迅猛发展。

1984 年德国科学家格莱德（H. Gleiter）教授首先利用惰性气体蒸发凝聚

法制备了具有由干净表面的纳米 Pd、Cu、Fe 晶体，开创性地将纳米尺度的颗粒在真空条件下压成成功大块的纳米晶材料(Nano-crystalline materials)，然后在真空室中原位加压制备了纳米固体，并提出纳米材料界面结构模型。紧接着美国 Argon 实验室的 Siegel 博士等人用同样的方法制备了纳米 TiO<sub>2</sub> 晶体,开辟了纳米材料的新领域。他们随后发现 CaF<sub>2</sub> 纳米离子晶体和 TiO<sub>2</sub> 纳米陶瓷在室温下显示良好的韧性。这使人们看到了陶瓷增韧的新途径。

1985 年, Krmo 等人用激光加热石墨蒸发并在甲苯中形成碳的团簇。用质谱发现 C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> 的新谱线, 而 C<sub>60</sub> 具有高稳定性的新奇结构。这种结构与碳的同素异构体金刚石结构和石墨层状结构完全不同, 而且物理性质也很奇特。

1990 年 7 月国际第一届纳米技术会议(Nanoscale Science & Technology, NST) 在美国巴尔的摩召开, 正式把纳米材料科学作为材料学科的一个新的分支, 从这时开始纳米材料的研究成为各国科学家关心的热点。一个将微观基础理论与当代高科技紧密结合起来的新型学科——纳米材料学正式诞生, 并成为当今材料科学的前沿领域。

1994 年, 在美国波士顿召开的 MRS 秋季会议上正式提出纳米材料工程。这是在纳米材料研究的基础上通过纳米合成、纳米添加, 发展新型的纳米材料的新领域, 随后, 纳米材料的研究内涵不断扩大, 研究概念不断拓宽, 基础研究和应用研究并行发展。

与纳米科技迅速崛起同时, 纳米检测方法和加工技术也取得了极大的进展, 扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)以及高分辨电子显微镜的出现也促使了纳米技术的飞速发展

### 1.1.2 发展纳米科技的意义和未来

应当指出的是: 由于电子学在人类的发展和生活中起了决定性作用。

因此在纳米科技的时代，纳米电子学也将继续对人类社会的发展起更大的作用。因此，在纳米科技的各个分支学科的研究中，应当重视纳米电子学的理论和应用研究。因发明扫描隧道显微镜（STM）而获得诺贝尔物理学奖的 H. Rohrer 博士曾给江泽民主席写信<sup>[6]</sup>。信中提到，曾经重视微米科技的国家，今天都已是发达国家；他预言现在重视纳米科技的国家将有希望成为最先进的国家。现在许多国家都投入大量的人力物力，希望抓住机遇，争得一席之地。在纳米科技中，纳米电子学处于主导地位，是 21 世纪高科技产业革命中最富有挑战性领域的重要学科。

综上所述，纳米材料发展的历史，可根据其研究的内涵和特点，大致划分为 3 个阶段：第一阶段（1990 年以前）。探索纳米颗粒、合成块体（包括薄膜）的各种制备手段和研究评价表征的方法，并探索材料的特殊性能。研究对象局限在单一材料和单相材料（nanocrystalline or nanophase）；第二阶段（1994 年以前），关注的热点是如何利用纳米材料的奇特物理、化学及力学性能设计纳米复合材料。通常采用纳米微粒与纳米微粒复合（0-0 复合），纳米微粒与常规块材复合（0-3 复合），复合纳米薄膜（0-2 复合）。国际上称之为纳米复合材料；第三阶段（1994 年至现在），纳米组装体系、人工组装的纳米结构材料体系备受关注，国际上称之为纳米组装材料体系（nanostructured assembling system）或纳米尺度的图案材料印（patterning materials on the nanometre scale），它的基本内涵是，以纳米颗粒、纳米线和管为基本单元在一维、二维和三维空间组装具有纳米结构的体系，其中包括人造超原子体系、纳米阵列体系、介孔组装体系、薄膜镶嵌体系。纳米颗粒、纳米线或管可以是有序或无序地排列。对于纳米组装体系。不仅包含了纳米单元的实体组元，而且还包括支撑它们的基体。因此，纳米组装体系很可能成为纳米材料研究的前沿主导方向。

当今科学的领域中，纳米结构和量子效应原理性器件是目前纳米材料

研究的前沿，其发展趋势是逐步用人工制造的纳米微粒、线、棒或管组装起来，创造自然界尚不存在的、具有特殊功能的新的物质体系。就基础研究而言，纳米结构的出现，将把人们对纳米材料出现的基本物理效应的认识不断引向深入。由于无序堆积的纳米块体材料，其颗粒之间的界面结构非常复杂，很难把量子尺寸效应和表面效应引起材料产生奇特理化性能的机理搞清楚。而纳米结构可以把纳米材料的基本单元（纳米微粒、线、棒和管等）分离开来，使得研究单个纳米结构单元的行为特性成为可能。更重要的是人们可以通过各种手段对纳米材料基本单元的结构进行控制，使之有可能从实验上对纳米结构中基本单元的几何尺寸、单元之间的间距进行调制，以便进一步认识他们之间的耦合效应。由此可见，对纳米结构人为调制而出现的新现象、新规律的研究，不仅对构筑纳米材料体系的理论框架具有重大的科学意义，而且对人们探索制备各种基于新原理的器件具有潜在的应用价值。

### 1.1.3 纳米材料的特性

纳米材料因为其尺寸处于 1-100nm 之间，尺度处于原子簇和宏观物体交界的过渡区域，是介于宏观物质与微观原子或分子间的过渡亚稳态物质，因此产生了不同于传统固体材料的一些比较特殊的性质，这些特殊的性质对于纳米材料的研究和应用有非常重要的意义。纳米材料的特殊性质包括量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应、库仑阻塞与量子隧穿、介电限域效应等多种物理效应<sup>[2-3]</sup>。并且表现出的力学、电学、磁学、光学、热学和化学特性等等。

#### 1. 量子尺寸效应<sup>[7-10]</sup>

当粒子尺寸下降到某一数值时，金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象，纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库