



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101967681 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 22

(21) 申请号 201010532027. 7

CN 1500160 A, 2004. 05. 26, 全文.

(22) 申请日 2010. 11. 04

CN 101759946 A, 2010. 06. 30, 全文.

(73) 专利权人 新疆大学

审查员 张爽

地址 830046 新疆维吾尔自治区乌鲁木齐市
胜利路 14 号

(72) 发明人 李锦 马燕 简基康 孙言飞
吴荣 杨林钰

(51) Int. Cl.

C30B 29/48 (2006. 01)

C30B 23/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2007/041862 A1, 2007. 04. 19, 全文.

US 2007/0160747 A1, 2007. 07. 12, 全文.

CN 101550586 A, 2009. 10. 07, 全文.

CN 101708827 A, 2010. 05. 19, 全文.

权利要求书1页 说明书3页 附图4页

(54) 发明名称

一种生长 ZnTe 六次对称多分枝分级纳米结构的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种催化剂辅助下真空热蒸发法生长 ZnTe 六次对称多分枝分级纳米结构的方法,是通过以下工艺过程实现的:将 ZnTe 粉和金属 Bi 粉按摩尔比为 1 : 0.05-1 : 0.06 的比例均匀混合作为原料,置于钼片为材料制成的电阻加热舟中,并在舟上方 1.0 厘米至 1.2 厘米处放置 ITO 玻璃衬底。密闭蒸发炉,当真空蒸发炉真空度达到 7×10^{-3} - 8×10^{-3} Pa,加热舟电流为 120A-125A 保持 10 分钟沉积,可得到 ZnTe 六次对称多分枝分级纳米结构。本发明制备出的碲化锌纳米线为立方相结构的 ZnTe。本发明的特点是:所得的碲化锌六次对称多分枝分级纳米结构形貌新颖,且制备方法简单,易于推广。

1. 一种催化剂辅助下真空热蒸发法生长 ZnTe 六次对称的多分枝分级纳米结构的方法,其特征在于通过以下工艺过程实现:以 1 : 0.05-1 : 0.06 的摩尔比将 ZnTe 粉与金属铋粉均匀混合后置于以钼片做的电阻加热舟中作为蒸发源,加热舟置于真空蒸发炉内,衬底置于蒸发源上方 1.0 厘米至 1.2 厘米处,腔体的真空度为 7×10^{-3} - 8×10^{-3} Pa,沉积电流为 120A-125A,电流最大时沉积 10 分钟,在衬底上形成黑色或黑红色的沉积物,即为六次对称的多分枝分级纳米结构的 ZnTe。

2. 如权利要求 1 所述,其特征不在于,所得产物为立方相 ZnTe。

3. 如权利要求 1 所述,其特征不在于,所得产物为六次对称的 ZnTe 多分枝分级纳米结构形貌。

一种生长 ZnTe 六次对称多分枝分级纳米结构的方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米结构生长领域,是一种在 Bi 催化剂辅助下用真空热蒸发法生长 ZnTe 六次对称多分枝分级纳米结构的方法。

背景技术

[0002] ZnTe 是一种宽带隙直接禁带 II-VI 族半导体材料(闪锌矿结构 300K 下带隙宽度为 2.28eV),其光学性能使它在电子和光电光电器件方面有十分重要的应用前景。近年来研究表明通过对 ZnTe 的微观形貌的控制,如控制生长纳米线、纳米带、纳米阵列 ZnTe 等,由于微观尺寸效应可能导致其具有不同于块体材料的特性,从而获得更广泛的应用前景。

[0003] 目前已有多种制备纳米结构 ZnTe 的方法如:化学气相沉积法、脉冲电化学沉积法、分子束外延法、溶剂热法等。已制备出的 ZnTe 纳米结构有纳米线,纳米带,纳米阵列,纳米棒,纳米点,纳米花等。

[0004] 如 Meng Qingfang 等人以 Au 作催化剂,用氢辅助化学气相沉积的方法制备出纤锌矿结构的 ZnTe 纳米线和纳米带,参阅 J. Crys. Growth 2008 年第 7 卷第 111 页;GuoYijun 等人以 Zn 粉和 Te 粉为源用化学气相沉积的方法在硅衬底上生长出 ZnTe 纳米线,参阅 J. Phys. Chem. C 2008 年第 112 卷第 20307-20311 页;Li Guanghai 等人用脉冲电化学沉积法制备出 ZnTe 纳米线阵列,参阅 J. Phys. Chem. B 2005 年第 109 期第 12394-12398 页;E. Janik 等人用分子束外延的方法以金作为催化剂在 GaAs(001) 衬底上生长出 ZnTe 纳米线阵列,参阅 Appl. Phys. Lett. 2006 年第 89 期第 133114 页;Sang Hyun Lee 等用溶剂热方法制备出 ZnTe 纳米点,纳米花,纳米棒,参阅 Chem. Mater. 2007 年第 19 期第 4670-4675 页;Ken-Tye Yong 等用溶剂热法制备出纳米线,参阅 Chem. Mater. 2007 年第 19 期第 4108-4110 页。

[0005] 最近,制备出具有复杂形貌的纳米结构成为关注的焦点之一,这是因为纳米材料的性质不仅依赖于其物相和尺寸,而且在很大程度上依赖于样品的形貌。复杂形貌的纳米结构可能具有更加优越的性能。鉴于此,已经制备出有很多具有复杂形貌的纳米结构,如 WangZhiqiang 等人用两步化学气相沉积法制备出六次对称的 ZnO 纳米结构阵列,参阅 Crys. Grow & Design 2010 年第 10 卷第 2455-2459 页;Wu Yue,ZhangGengmin 等人用化学气相沉积法以 Zn 和 ZnO 粉末为源制备了六次对称的分级 ZnO 纳米结构,参阅 Crystal Growth & Design 2008 年第 8 卷第 2646-2651 页;Chi-Yun Kuan 等人用直接退火的过程制备了六次对称分级 Zn/ZnO 纳米结构,参阅 Crystal Growth & Design 2009 年第 9 卷第 813-819 页;Zhang Fan 等人用化学气相沉积法以 AlCl₃ 和 NH₃ 为源制备了六次对称的分级纳米结构,参阅 J. Phys. Chem. C 2009 年第 113 期第 4053-4058 页;Zhu Luping 等人用水热法制备了三维 Co 花状纳米结构,参阅 Crystal Growth & Design 2008 年第 8 卷第 1113-1118 页。

[0006] 综上所述可以看出,ZnTe 纳米结构的制备主要为纳米带,纳米线等简单形貌的纳米结构,一些复杂形貌的纳米结构主要为 ZnO 等体系,至今没有制备 ZnTe 六次对称的多分枝分级纳米结构的报道,也没有用真空热蒸发法制备 ZnTe 纳米结构的相关报道。这种方法

操作简单,沉积速率高、利于大面积制备样品、成本低、无环境污染、在工业化生产应用方面有很大的潜力。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种催化剂辅助下真空热蒸发法生长 ZnTe 六次对称多分枝分级纳米结构的方法。

[0008] 本发明是通过以下工艺过程实现的：

[0009] 将金属 Bi 为催化剂与高纯 ZnTe 粉 (99.99%) 按摩尔比为 1 : 0.05-1 : 0.09 的比例均匀混合置于钼片制成的电阻加热舟中做蒸发源 (加热舟固定于真空蒸发炉内的铜电极上),在蒸发源上方 0.5 厘米至 2.0 厘米处放置各种衬底,当蒸发炉内背景真空度达到 $2 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-3}$ Pa 后加电流开始蒸发,最大沉积电流为 120A-130A,沉积时间为 5 分钟-15 分钟,最终在衬底上得到的黑红色沉积物,即为 ZnTe 六次对称的多分枝分级纳米结构。

[0010] 所述 ZnTe 纳米结构:六次对称的多分枝纳米结构,共形成四次分支。形成的每个花状结构的直径为 40 μ m,形成的分支的直径约为 100nm。

[0011] 所述衬底为 ITO 玻璃。

[0012] 所述真空蒸发炉为电阻式加热炉,加热器为钼舟,优选蒸发源直接放置于钼舟加热器上。

[0013] 本发明制备出的 ZnTe 六次对称的多分枝分级纳米结构为立方相 ZnTe,其 XRD 谱如图 1 所示,其表面形貌如图 2- 图 9 所示,EDS 图如图 10 所示。本发明以 Bi 与 ZnTe 粉的混合物为原料,制备出新颖的 ZnTe 六次对称的多分枝分级纳米结构。同时,本发明方法简单,易于推广,适合于大规模的工业生产。

附图说明

[0014] 图 1 为实施例 1 产品的 XRD 图谱,●表示产物 ZnTe 的衍射峰,■表示催化剂 Bi 的衍射峰。

[0015] 图 2,图 3 为实施例 1 产品的扫描电镜图片。

[0016] 图 4 ~图 7 为实施例 2 产品的扫描电镜图片。

[0017] 图 8,图 9 为实施例 3 产品的扫描电镜图片。

[0018] 图 10 为实施例 2 产品的能量色散显微分析谱。

具体实施方式

[0019] 实施例 1

[0020] 采用高纯 ZnTe 粉 (99.99%) 为原料,高纯 Bi 粉 (99.999%) 为催化剂,两者按 1mol : 0.05mol 均匀混合后,将粉末放置于钼舟加热器之上,选 ITO 玻璃作为衬底置于蒸发源上方约 1.1cm 处,密闭蒸发腔体,当真空度达到 7×10^{-3} Pa 后,以 3.3A/min 的电流增加速率使电流逐渐增加至 120A 后保持 10 分钟。在衬底表面有黑红色沉积物。X 射线衍射分析结果表明产品的主相为立方 ZnTe,如图 1。扫描电镜图显示衬底沉积物的表面形貌为旋转的六次对称的多分枝纳米结构,如图 2 和图 3。

[0021] 实施例 2

[0022] 采用高纯 ZnTe 粉 (99.99%) 为原料,高纯 Bi 粉 (99.999%) 为催化剂,两者按 1mol : 0.05mol 均匀混合后,将粉末放置于钼舟加热器之上,选 ITO 玻璃作为衬底置于蒸发源上方约 1.2cm 处,密闭蒸发腔体,当真空度达到 7×10^{-3} Pa 后,以 3.3A/min 的电流增加速率使电流逐渐增加至 120A 后保持 10 分钟。在衬底表面有黑红色沉积物。扫描电镜图显示衬底沉积物的表面形貌为旋转的六次对称的多分枝纳米结构,形成的单个风车状或雪花状结构的直径为 40 μ m,形成的二次,三次,四次分支的直径约为 100nm 如图 4 ~ 图 7。能量色散显微分析 (EDS) 表明样品的主要成分为 Zn 和 Te,且计量比接近 1 : 1,其中还含有少量的 Bi (催化剂) 和 O (杂质)。

[0023] 实施例 3

[0024] 采用高纯 ZnTe 粉末 (99.99%) 为原料,高纯 Bi 粉 (99.999%) 为催化剂,两者按 1mol : 0.06mol 的比例均匀混合后,将粉末放置于钼舟加热器之上,ITO 玻璃为衬底置于蒸发源上方约 1.0cm 处。密闭蒸发腔体,当真空度达到 8×10^{-3} Pa 后,以 3.3A/min 的电流增加速率使电流逐渐增加至 125A 后保持 10 分钟。在衬底表面有黑红色沉积物。扫描电镜图显示衬底沉积物的表面形貌为未旋转的六次对称的多分枝纳米结构,如图 8 和图 9。

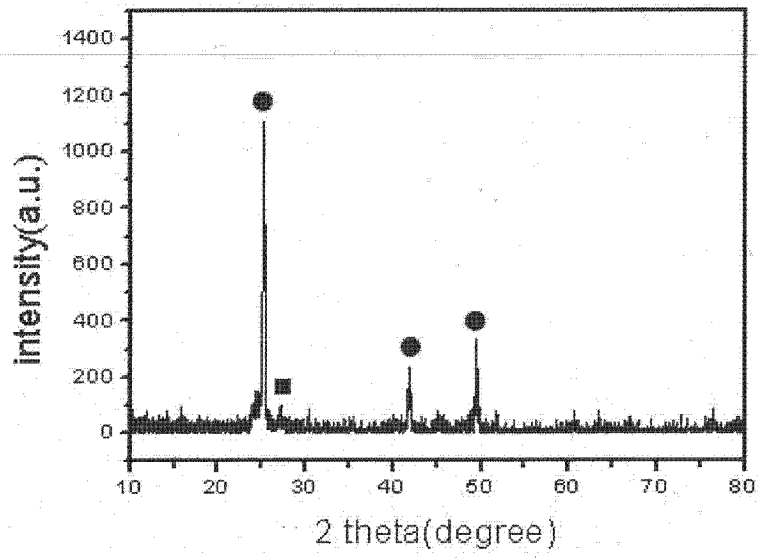


图 1

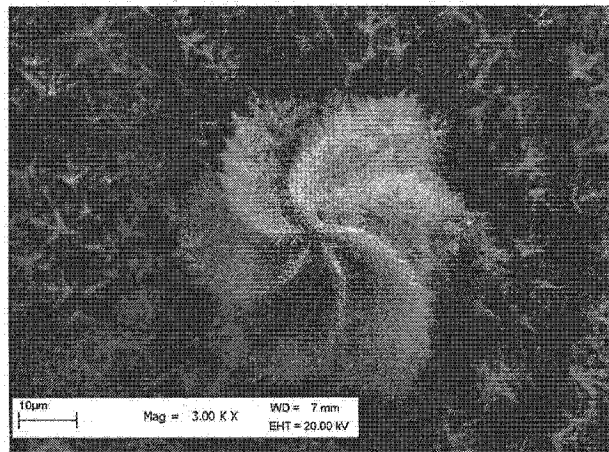


图 2

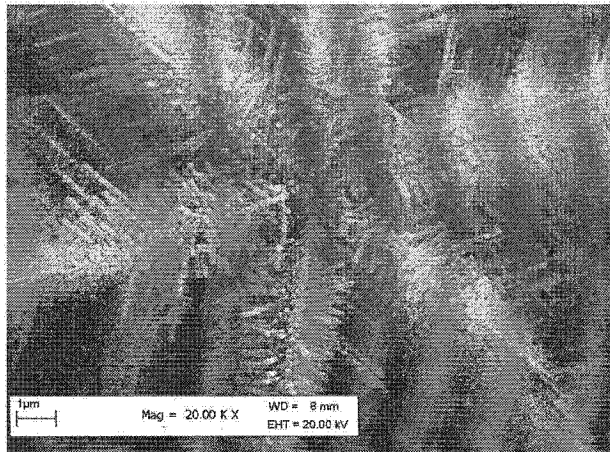


图 3

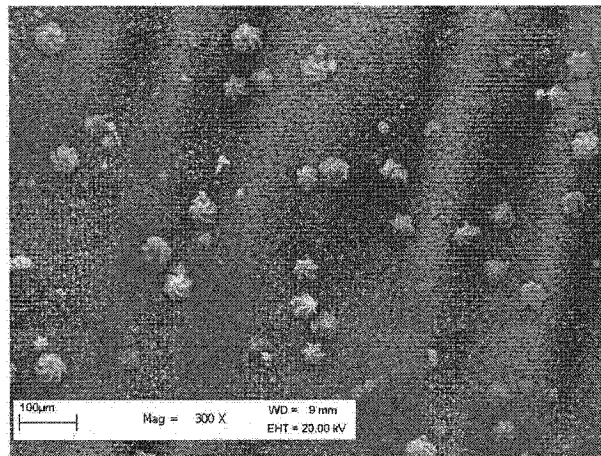


图 4

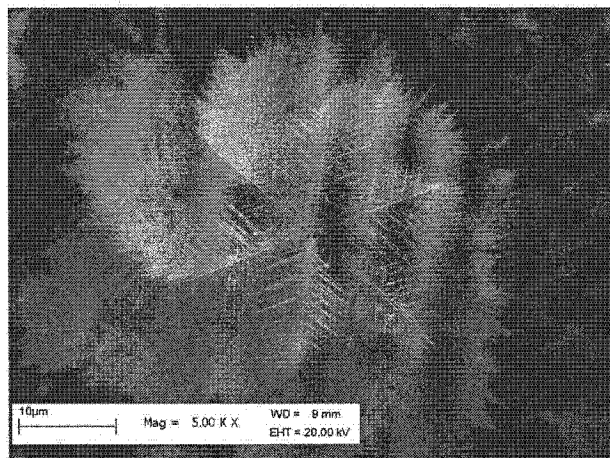


图 5

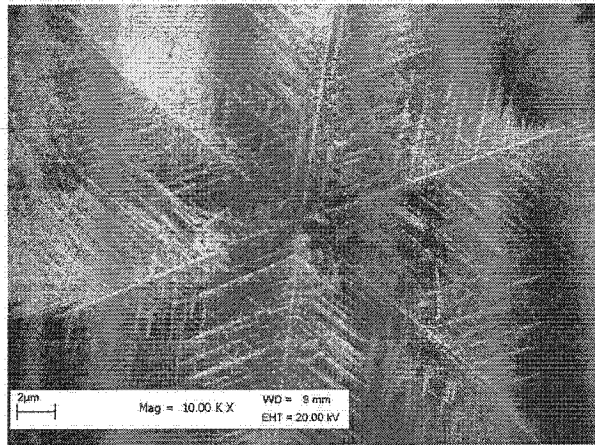


图 6

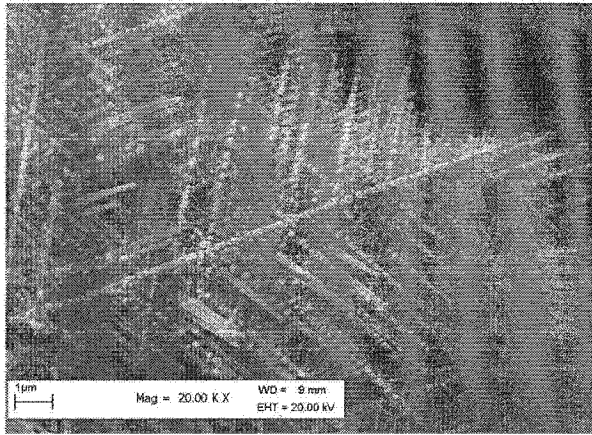


图 7

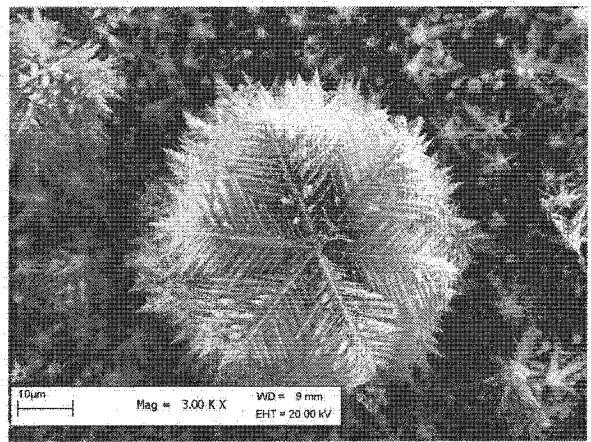


图 8

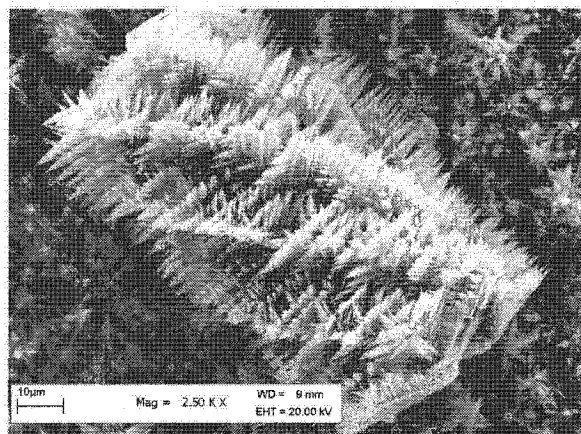


图 9

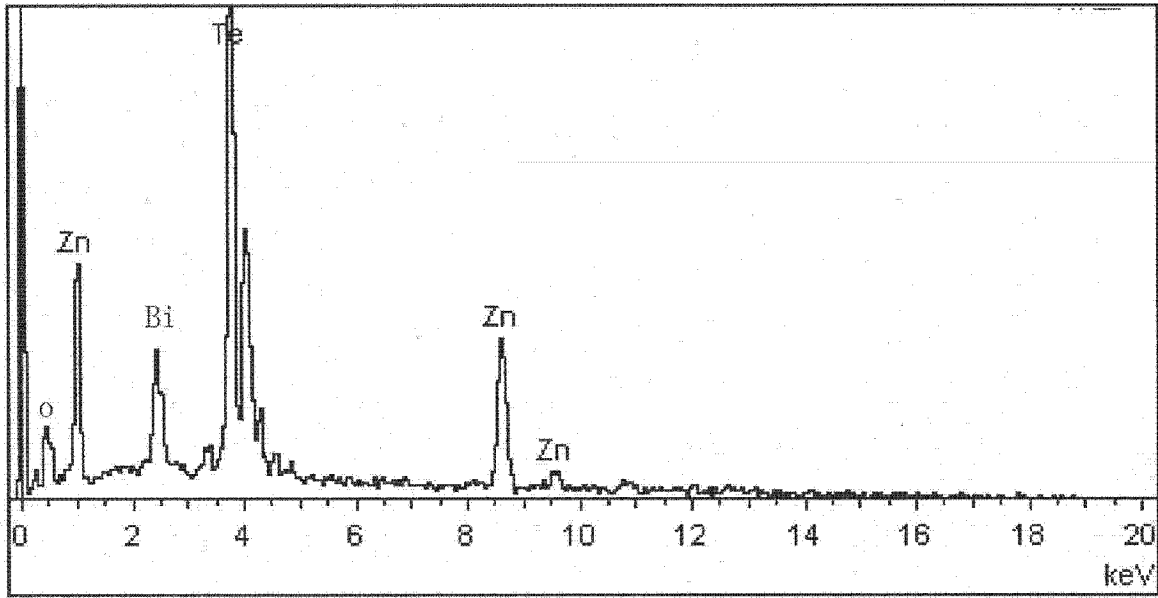


图 10