



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1872660 B

(45) 授权公告日 2010.06.23

(21) 申请号 200610035749.5

US 20020172820 A1, 2002.11.21, 说明

(22) 申请日 2006.06.01

书第 0141 段—第 0146 段, 第 109 段、附图
10, 11, 24, 25.

(73) 专利权人 中山大学

地址 510275 广东省广州市海珠区新港西路
135 号

审查员 高望

(72) 发明人 任山 吴起白 许宁生 陈军

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 陈燕娴

(51) Int. Cl.

B82B 1/00 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2004109815 A1, 2004.12.16, 说明书第 4
页第 5 行—第 30 行, 第 5 页第 21 行—第 6 页第
2 行, 第 7 页第 26 行—第 8 页第 5 行、附图 1.

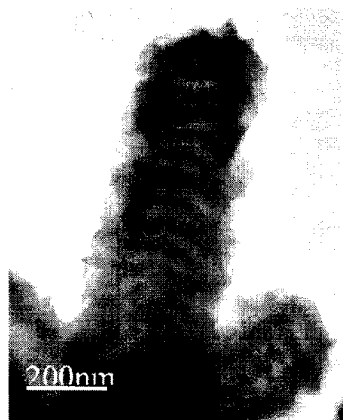
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

多层结构纳米线阵列及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种由多层结构半导体纳米线组成的阵列及其制备方法。所述的纳米线结构为金属/半导体或半导体/半导体相互交替排列的多层纳米线, 这些多层纳米线再相互平行直立排列组成阵列。其制备方法为二步法: 首先利用多孔纳米模板电化学生长金属多层纳米线阵列; 或应用光刻法将气相沉积法镀膜技术形成的多层金属膜蚀刻为金属多层纳米线阵列。再将其进行气-固反应(如硫化或氧化反应), 获得多层金属/半导体或半导体/半导体纳米线。通过本方法制备的多层结构纳米线材料, 晶体完整、高度可控、排列有序。其制备工艺简单, 成本低和生产效率高。



1. 一种多层结构纳米线阵列的制备方法,依次包括以下步骤;

A、利用电化学沉积法或光刻法,获得直立的金属多层纳米线阵列;所述金属多层纳米线阵列为镍/铜、金/铁、铂/钴或铁/铜;

B、将金属多层纳米线阵列在反应气氛中进行硫化或氧化反应,制得金属/半导体或半导体/半导体相互交替排列的多层结构纳米线阵列;

所述的硫化反应气氛为硫化氢与氧气的混合气体,硫化氢与氧气混合的体积比为 1 : 2 ~ 3 : 2,硫化反应温度为 10℃至 20℃,反应时间范围为 2 小时至 10 小时;

所述的氧化反应气氛为氧气与惰性气体,其中氧气与惰性气体的比例为 1 : 20 或 1 : 10,或氧化反应气氛为氧气与水蒸气、惰性气体的混合,氧气、水蒸气、惰性气体的比例为 1 : 1 : 10;氧化反应温度为 300℃~ 400℃,反应时间为 0.5 小时至 1 小时。

2. 按权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:步骤 B 所述多层结构纳米线阵列的纳米线的任一层的厚度为 2 ~ 100nm;纳米线的直径为 5 ~ 500nm,长度为 500nm 至 50 μ m;两相邻纳米线的间距为 20nm ~ 1 μ m。

3. 按权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于所述利用电化学沉积法获得金属多层纳米线阵列的方法如下:利用电化学反应,通过脉冲电压沉积,在多孔纳米模板内沉积金属多层纳米线;再去除模板,获得自由直立生长金属多层纳米线阵列。

4. 按权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于:所述的多孔纳米模板为一侧面镀有导电金属膜的多孔阳极氧化铝模板或一侧面镀有导电金属膜的高分子模板;孔径大小为 5nm ~ 400nm。

多层结构纳米线阵列及其制备方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种多层结构纳米线阵列及其制备方法。

背景技术：

[0002] 纳米结构材料由于电子在受到空间制约的通道内传输时将产生量子尺寸效应,表现出新颖的物理、化学、生物等方面性能。同时可以通过多种手段在纳米空间进行人为的精确定向排列和组装,提供了制备纳米电子器件的有效手段,同时为在生物、医学等领域的应用创造了有力的条件,也是未来生物信息传输,分子电子器件的潜在部件。半导体多层结构纳米线易于形成量子线阱或量子线超晶格,由于两类半导体材料的禁带宽度不同,载流子的运动受到了约束,会发生一些特殊的物理现象,如:量子约束效应、共振隧穿效应、声子约束效应、微带效应等。由此开发出许多新型的半导体器件,包括量子阱激光器、光双稳器件、光探测器、量子阱 LED、共振隧穿器件等,具有广泛的由于前景。

[0003] 迄今为止,有很多制备多层结构纳米线方法的报道,主要包括电化学沉积、外延生长等。这些方法制备的多层半导体纳米线成分多为 III-V 族化合物,而氧化物多层纳米线目前尚未有公开报道。另外,由于电化学沉积制备硫化物的电解液较为复杂,很难获得硫化物多层纳米线。外延生长方法则制备温度较高,对器件生产不利。

[0004] 人们在不断地研究各种形式的纳米结构阵列,以满足各领域发展的需求。

发明内容：

[0005] 本发明的目的是提供一种新型的多层结构纳米线阵列及其制备方法。所获得的半导体材料晶体结构完整、高度可控、排列有序,且制备工艺简单。

[0006] 为达上述目的,本发明的多层结构纳米线阵列结构如下:由相互平行的纳米线排列为阵列,任一纳米线为金属/半导体或半导体/半导体相互交替排列的多层结构。

[0007] 所述金属为镍、钨、或金、银、铂、铑等贵金属;所述半导体为过渡金属的硫化物或氧化物。所述过渡金属为铜、铁、钴、镍、锰、钒、铅、铬、镉、锌、锡、钛、锆等金属。

[0008] 所述多层纳米线的任一层的厚度为 2 ~ 100nm;纳米线的直径为 5 ~ 400nm,长度范围为 500nm 至 50 μ m;相邻纳米线的间距为 20nm ~ 1 μ m。

[0009] 上述多层结构纳米线阵列的制备方法是：

[0010] 首先利用电化学反应法或光刻法,获得直立生长的金属多层纳米线阵列;再将金属多层纳米线阵列在反应气氛中进行气固硫化或氧化反应,制得金属/半导体或半导体/半导体相互交替排列的多层结构纳米线阵列。

[0011] 所述利用电化学反应法获得金属多层纳米线阵列的方法如下:利用电化学反应,在多孔纳米模板内沉积金属多层纳米线;再去除模板,获得自主直立生长的金属多层纳米线阵列。

[0012] 所述的多孔纳米模板为一侧面镀有导电金属膜的多孔阳极氧化铝模板或高分子模板;孔径大小为 5nm ~ 400nm。

[0013] 所述的硫化反应气氛为硫化氢或硫化氢与氧气的混合气体,硫化氢与氧气的体积比为 1 : 0.1 ~ 1 : 20。硫化气固反应的温度为 5°C ~ 900°C,反应时间为 0.1 小时 ~ 20 小时。硫化反应的优选温度为 5°C ~ 50°C。

[0014] 所述的氧化反应气氛为含有氧气的混合气体,氧气和惰性气体的混合,或者氧气、水蒸汽、惰性气体的混合。氧气的含量范围为 5% ~ 100%;氧化反应温度为 100°C ~ 900°C,反应时间为 0.1 小时 ~ 50 小时。

[0015] 通过本发明的方法制备的多层结构纳米线阵列,所获得的半导体材料晶体结构完整、高度可控、排列有序,可形成量子线阱或量子线超晶格,发生一些特殊的物理现象,可由此开发出一些新型的半导体器件,具有广泛的应用前景。其制备工艺简单,成本低,生产效率高。

附图说明

[0016] 图 1 是 NiS/Cu₂S 多层结构纳米线的 TEM 图,硫化温度为 20°C,硫化氢与氧气的比例为 1 : 1,反应时间为 20 小时。

具体实施方式

[0017] 实施例 1 :制备硫化物半导体 / 硫化物半导体纳米线阵列。

[0018] 选用一侧面镀有厚 2 μ m 金膜的氧化铝多孔模板,模板孔径 100nm,孔间距 100nm,厚 10 μ m。电化学沉积镍 / 铜多层纳米线阵列,镀镍 / 铜电解液由硫酸铜 (终浓度 0.2M) 和硫酸镍 (终浓度 2M) 混合水溶液组成。采用镍 (-1.4V) / 铜 (-0.3V) 脉冲交替恒压生长法,沉积时间分别为 1s 和 10s。镍 / 铜多层的厚度为 40nm/20nm。纳米线长度为 1 μ m。将孔洞内生长有镍 / 铜多层纳米线的模板浸入 3M NaOH 溶液除去氧化铝模板,获得在金膜表面规则排列的镍 / 铜多层纳米线阵列。

[0019] 将镍 / 铜多层纳米线阵列放入密闭容器内进行硫化处理,温度为 20°C,硫化氢与氧气的体积比例为 1 : 1,时间为 10 小时。

[0020] 对于本实施例中所生长的多层纳米线阵列为硫化镍 / 硫化亚铜多层结构,每层厚度 40nm/25nm,纳米线直径 200nm,晶体结构完整,为硫化物 / 硫化物多层纳米线阵列。见图 1。

[0021] 实施例 2 :制备氧化物半导体 / 氧化物半导体纳米线阵列。

[0022] 选用一侧面镀有 5 μ m 镍膜的氧化铝多孔模板电化学沉积镍 / 铜多层纳米线阵列,模板孔径 50nm,孔间距 100nm,厚 10 μ m。镀镍 / 铜电解液由硫酸铜 (终浓度 0.2M) 和硫酸镍 (终浓度 2M) 混合水溶液组成。采用采用镍 (-1.4V) / 铜 (-0.3V) 脉冲交替恒压生长法,沉积时间分别为 1s 和 10s。镍 / 铜多层的厚度为 20nm/40nm。纳米线长度为 1 μ m。

[0023] 将孔洞内生长有镍 / 铜多层纳米线的模板浸入 3M NaOH 溶液除去氧化铝模板,获得在金属膜表面规则排列的镍 / 铜多层纳米线阵列。

[0024] 将镍 / 铜多层纳米线阵列放入加热炉内进行氧化处理,温度为 300°C,氧气与氩气的体积比例为 1 : 20,时间为 0.5 小时。

[0025] 对于本实施例中所生长的多层纳米线阵列,通过检测可知所获得的多层结构纳米线是氧化镍 / 氧化亚铜多层,每层厚度 40nm/20nm,纳米线直径 100nm,晶体结构完整,为氧

化物 / 氧化物多层纳米线阵列。

[0026] 实施例 3 :制备金属硫化物半导体纳米线阵列。

[0027] 选用一侧面镀有 $1\ \mu\text{m}$ 金膜的氧化铝多孔模板电化学沉积金 / 铁多层纳米线阵列, 模板孔径 80nm , 孔间距 100nm , 厚 $20\ \mu\text{m}$ 。镀金液由 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1g l^{-1}) 和 H_2SO_4 (7g l^{-1}) 组成, 镀铁液由 0.5M FeSO_4 和 $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ 溶液组成。采用双槽轮流电化学恒压沉积法, 镀金 / 铁多层的工艺参数分别为 $10\text{V}, 2\text{S}$ 和 $-1.5\text{V}, 3\text{S}$ 。获得金 / 铁多层的厚度为 $20\text{nm}/30\text{nm}$ 。纳米线长度为 $2\ \mu\text{m}$ 。

[0028] 将孔洞内生长有金 / 铁多层纳米线的模板浸入 3M NaOH 溶液除去氧化铝模板, 获得在金膜表面规则排列的金 / 铁多层纳米线阵列。

[0029] 将金 / 铁多层纳米线阵列放入密闭容器内进行硫化处理, 温度为 10°C , 硫化氢与氧气的比例为 $3 : 2$, 时间为 2 小时。

[0030] 对于上面实例中所生长的多层纳米线阵列, 通过检测可知所获得的多层结构纳米线是金 / 硫化铁多层, 每层厚度 $20\text{nm}/40\text{nm}$, 纳米线直径 100nm , 晶体结构完整, 为金属 / 硫化物多层纳米线阵列。

[0031] 实施例 4 :制备金属 / 氧化物半导体纳米线阵列。

[0032] 选用一侧面镀有 $1\ \mu\text{m}$ 金膜的氧化铝多孔模板电化学沉积金 / 钴多层纳米线阵列, 模板孔径 40nm , 孔间距 60nm , 厚 $10\ \mu\text{m}$ 。镀铂 / 钴电解液由 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (终浓度 2M) 和 H_2PtCl_4 (终浓度 0.2M) 组成, 采用铂 (-0.3V) / 钴 (-1.0V) 脉冲交替恒压生长法, 沉积时间分别为 10s 和 3s 。铂 / 钴多层的厚度为 $30\text{nm}/30\text{nm}$ 。纳米线长度为 $5\ \mu\text{m}$ 。

[0033] 将孔洞内生长有铂 / 钴多层纳米线的模板浸入 3M NaOH 溶液除去氧化铝模板, 获得在金属膜表面规则排列的铂 / 钴多层纳米线阵列。

[0034] 将铂 / 钴多层纳米线阵列放入放入加热炉内进行氧化处理, 温度为 400°C , 氧气、水蒸气与氩气的比例为 $1 : 1 : 10$, 时间为 1 小时。

[0035] 对于上面实例中所生长的多层纳米线阵列, 通过检测可知所获得的多层结构纳米线是铂 / 氧化钴多层, 每层厚度 $30\text{nm}/40\text{nm}$, 纳米线直径 80nm , 晶体结构完整, 为金属 / 氧化物多层纳米线阵列。

[0036] 实施例 5 :制备金属 / 氧化物半导体纳米线阵列。

[0037] 选用一侧面镀有 $2\ \mu\text{m}$ 镍膜的聚碳酸酯高分子多孔模板电化学沉积金 / 铁多层纳米线阵列, 模板孔径为 20nm , 孔间距 100nm , 厚 $5\ \mu\text{m}$ 。镀金液由 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1g l^{-1}) 和 H_2SO_4 (7g l^{-1}) 组成, 镀铁液由终浓度为 0.5M 的 FeSO_4 和终浓度为 0.5M 的 H_2SO_4 溶液组成。采用双槽轮流电化学恒压沉积法, 镀金 / 铁多层的工艺参数分别为 $10\text{V}, 2\text{S}$ 和 $-1.5\text{V}, 3\text{S}$ 。获得金 / 铁多层的厚度为 $20\text{nm}/30\text{nm}$ 。纳米线长度为 $1\ \mu\text{m}$ 。

[0038] 将孔洞内生长有金 / 铁多层纳米线的模板浸入丙酮溶液去除高分子模板, 获得在镍膜表面规则排列的金 / 铁多层纳米线阵列。

[0039] 将金 / 铁多层纳米线阵列放入加热炉内进行氧化处理, 温度为 300°C , 氧气与氩气的比例为 $1 : 10$, 时间为 1 小时。

[0040] 对于上面实例中所生长的多层纳米线阵列, 通过检测可知所获得的多层结构纳米线是金 / 氧化铁多层, 每层厚度 $20\text{nm}/40\text{nm}$, 纳米线直径 50nm , 晶体结构完整, 为金属 / 氧化物多层纳米线阵列。

[0041] 实施例 6 :制备硫化物半导体 / 硫化物半导体纳米线阵列。

[0042] 采用磁控溅射在单晶硅片表面沉积厚度铁 / 铜多层金属膜,厚度为 100nm/100nm,再利用光刻技术将铁 / 铜膜蚀刻为铁 / 铜多层纳米线阵列。纳米线直径为 200nm。

[0043] 将表面排列有铁 / 铜纳米线阵列的硅片放入密闭容器内进行硫化处理,反应时间分别设定为 10 小时。反应温度为 10℃。硫化氢与氧气的比例为 1 : 2。

[0044] 对于上面实例中所生长的多层纳米线阵列,通过检测可知所获得的多层结构纳米线是硫化铁 / 硫化亚铜多层,厚度为 120nm/120nm,晶体结构完整,为硫化物 / 硫化物多层纳米线阵列。

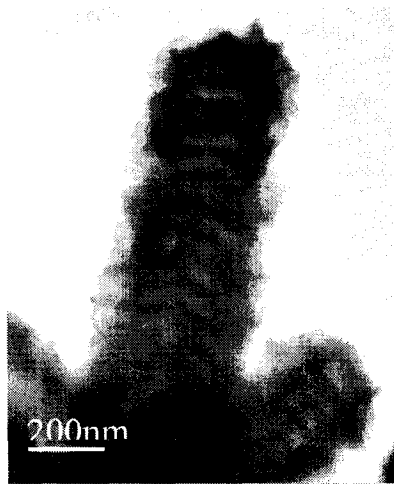


图 1