

所得样品用X射线衍射仪 (XRD)、喇曼光谱仪 (Raman JB64000)、扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S4200)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, JEM-2010)、和透射电子显微镜 (TEM, JEM-2000FX) 上的X射线能量分散谱仪 (EDX) 进行表征。场发射测量在室温下 1×10^{-6} Pa 的真空室中进行。面积约 10 mm^2 的样品用导电碳带粘贴在一不锈钢电极板上做为阴极, 另一电极作为阳极。电极间距定在 $200 \sim 400 \mu\text{m}$ 范围内调控。

4.3 取向和非取向氧化铟纳米线的表征和讨论

4.3.1 氧化铟纳米线的形貌和结构表征

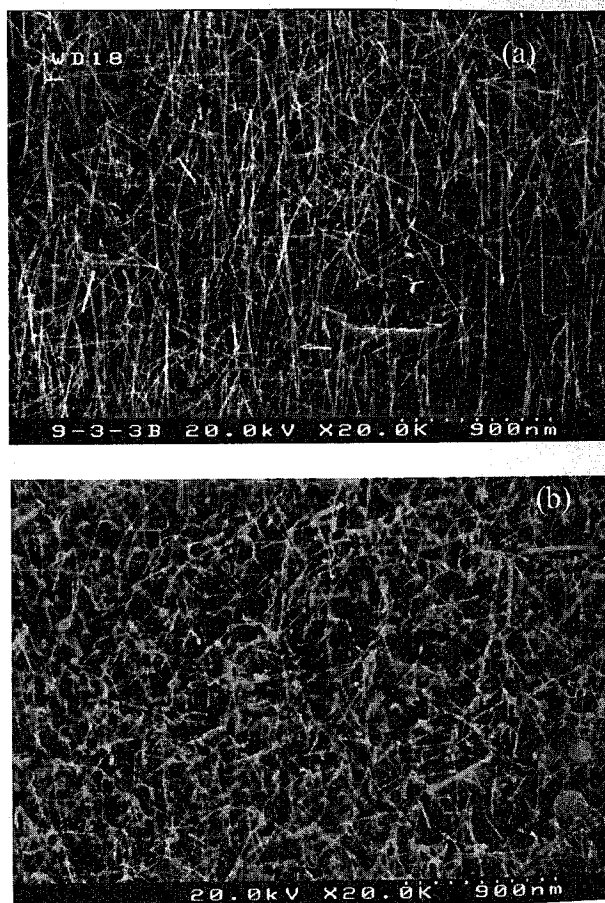


图 4-2 不同生长条件下 InAs 衬底上所得氧化铟纳米线照片 (a) 有等离子体时, (b) 无等离子体时。

图4-2给出了不同生长条件下InAs衬底上所得产物的扫描电子显微镜 (SEM)

的照片。其中, 图4-2 (a) 是实验过程中两电极间加上高压而在衬底附近有等离子体产生时所得产物的SEM照片, 图4-2 (b) 则是两电极间未加高压因而无等离子体产生时所得产物的SEM照片。从这两张照片可以看出, 衬底表面上的这些大量的纳米结构都是一些直径均匀的纳米线, 它们的直径约10 nm, 长度1–2 μm 。有等离子体时, 纳米线取向一致, 垂直于衬底, 衬底上纳米线的分布密度较小。无等离子体时, 纳米线生长方向随机, 且纳米线之间相互交叉缠绕, 而衬底上纳米线的分布密度较大。

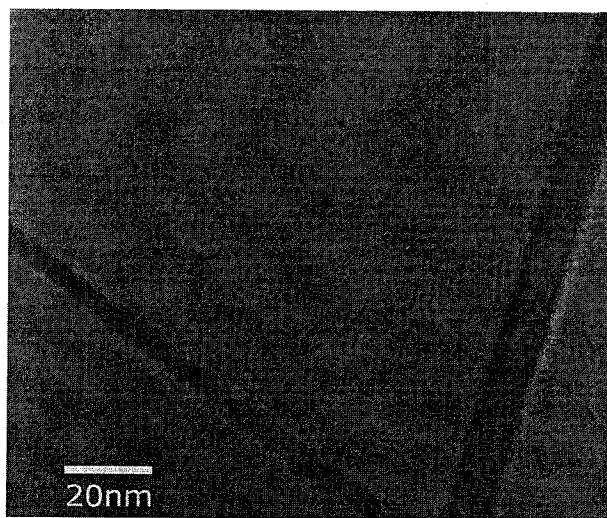


图 4-3 非取向氧化铟纳米线的 TEM 照片

图4-3给出了非取向纳米线的透射电子显微镜 (TEM) 照片。TEM观察结果显示, 纳米线的直径大小在5~15nm范围内, 且没有在纳米线顶端发现有催化剂颗粒存在。图4-4 (a) 和 (b) 示出了直径大约6 nm的单根纳米线高分辨透射电子显微镜照片 (HRTEM)。单根纳米线的能量散射谱 (EDX) [图4-4 (d)] 分析揭示出纳米线含有氧、铟、砷三种元素, 且这三种元素的原子数量比为59: 37: 3, 表明该纳米线是 In_2O_3 纳米线, 且纳米线上有少量的砷或氧化砷。选区电子衍射图 (SAED) [图4-4 (c)] 表明氧化铟纳米线是单晶相, 由 (200) 晶面沿着[100]方向堆积而成。这个结果与HRTEM的结果是一致的。因为从HRTEM照片可知, 垂直于生长方向的临近晶面的晶面间距为0.503 nm, 这一数值正好是单晶氧化铟的

(200) 晶面的晶面间距。

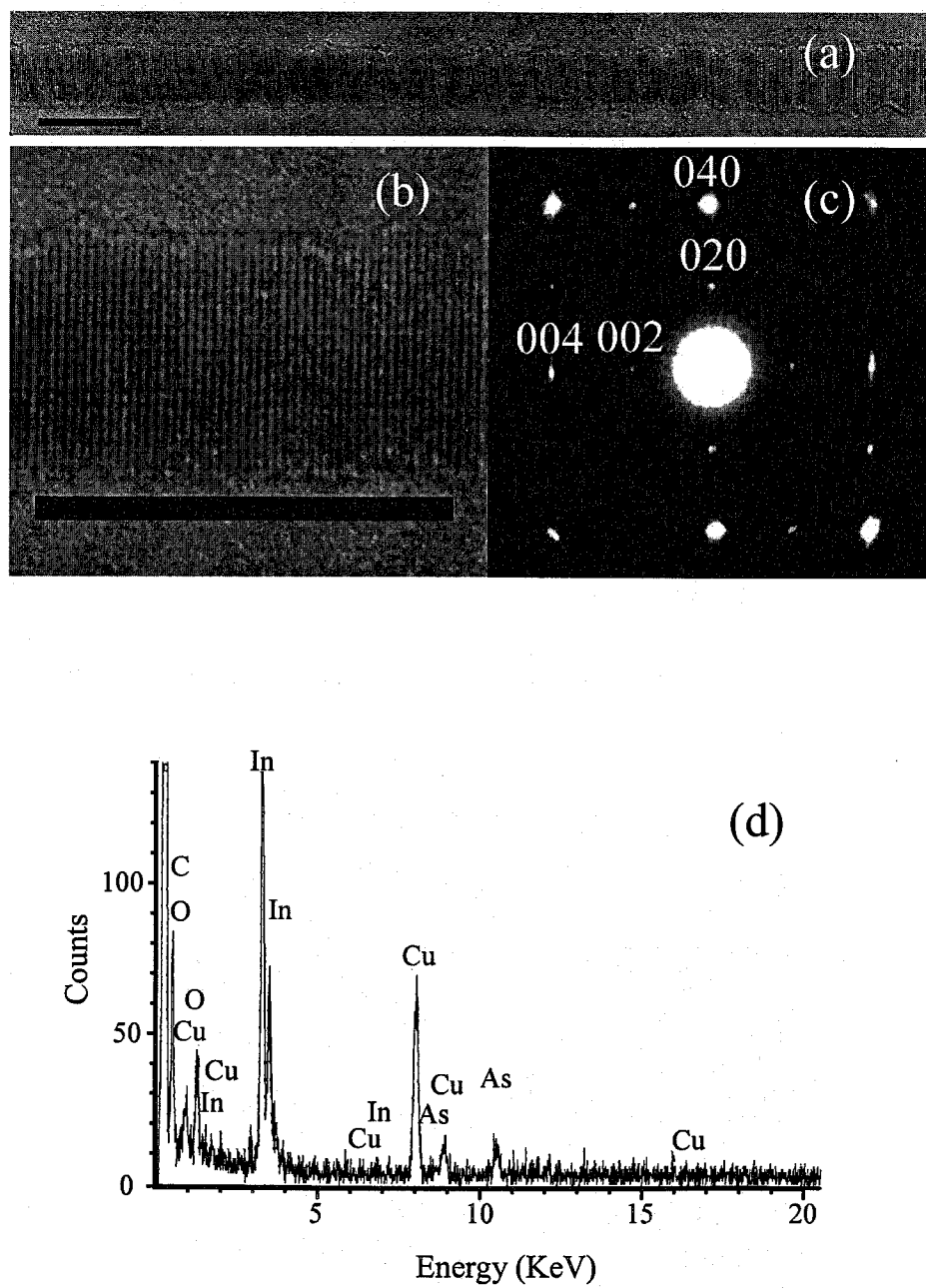


图 4-4 (a) 单根氧化铟纳米线的 HRTEM 照片, (b) 局部放大的 HRTEM 照片, (c) SAED 花样, (d) EDX。图中两标尺都为 10 nm。

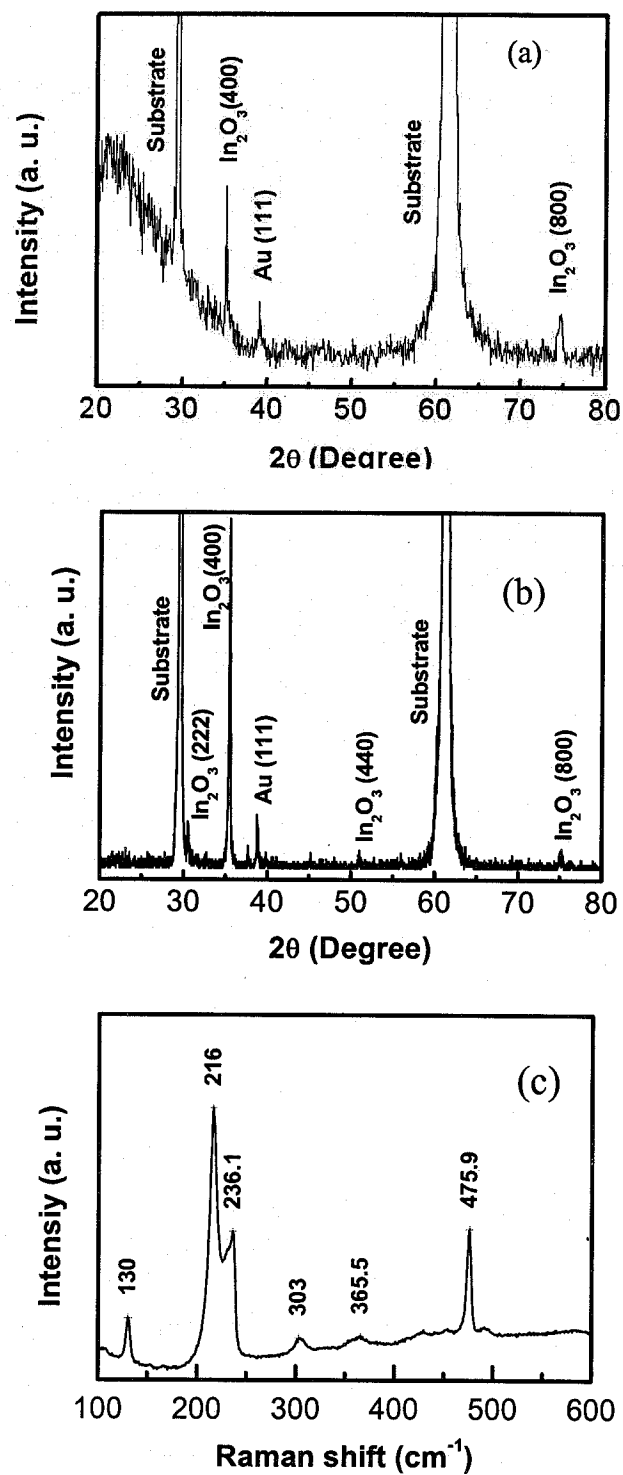


图 4-5 (a) InAs 衬底上取向纳米线的 XRD 谱, (b) 和 (c) 分别为 InAs 衬底上非取向纳米线的 XRD 谱和 Raman 谱。

为了采用X射线衍射(XRD)和喇曼光谱(Raman)两种手段对氧化铟纳米线进行进一步的表征,非取向氧化铟纳米线被有意识的在480 °C生长了15分钟,而取向纳米线的生长时间仍旧是1分钟。图4-5(a)和(b)分别是砷化铟衬底上取向纳米线和非取向纳米线XRD的表征结果。从图中可知,对于取向纳米线,仅有两个衍射峰来自于体心立方结构的晶体氧化铟的晶面(400)和(800)的衍射。然而,对于非取向纳米线,衍射峰中却有四个来自于氧化铟的晶面(222)、(400)、(440)和(800)的衍射。此外,取向和非取向纳米线的XRD谱中,都有一个来自于金催化剂的衍射峰和两个来自于砷化铟衬底的衍射峰。既然取向纳米线的生长方向是沿着[100]方向,由此可见,图4-5(a)和(b)在衍射峰数量上的区别主要源自于这两个样品中纳米线的取向不同。对非取向纳米线的喇曼光谱表征结果被出示在图4-5(c)中。如图所示,位于130、303、和365 cm^{-1} 附近的三个峰对应于与体心立方结构氧化铟晶体有关的光子[94]。砷化铟衬底的特征峰则位于216、236、和467 cm^{-1} 附近[95]。

4.3.2 氧化铟纳米线的生长机制

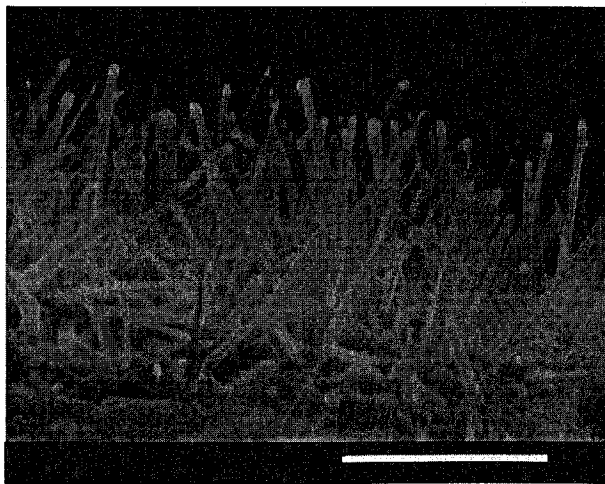


图 4-6 在 550 °C 条件下,采用管式电阻高温炉生长的氧化铟纳米线的 SEM 照片。标尺为 2.5 μm 。

通过TEM和HRTEM的观察,我们没有发现氧化铟纳米线的末端有催化剂颗粒

的存在。因此,如果纳米线的生长遵循的是催化生长机制,那么就应该是一种底端催化生长模式[96]。根据这种生长模式,由于催化剂颗粒与衬底之间的结合力较大,所以在纳米线生长期间,催化剂颗粒始终保持在纳米线与衬底之间,因而,在HRTEM的观察中才不会被看到。为了确认纳米线的生长机制是否催化生长机制,我们又做了另一组实验。这组实验是在一个管式电阻高温炉中进行的,实验温度是550 °C,生长时间为1小时,且实验过程中未加电场。而其他实验条件如所用衬底、气体环境等都与上面的实验相同。实验所得样品用SEM表征的结果显示,该实验条件下氧化铟纳米线的生长遵循的是一种顶端催化生长模式[97—99]。如图4-6所示,纳米线的直径大约50—200 nm,长2—3 μm ,并在每个纳米线的顶端都可以清晰看到催化剂颗粒的存在。显然,这个实验结果证实了氧化铟纳米线的生长遵循的确实是催化辅助的生长机制。

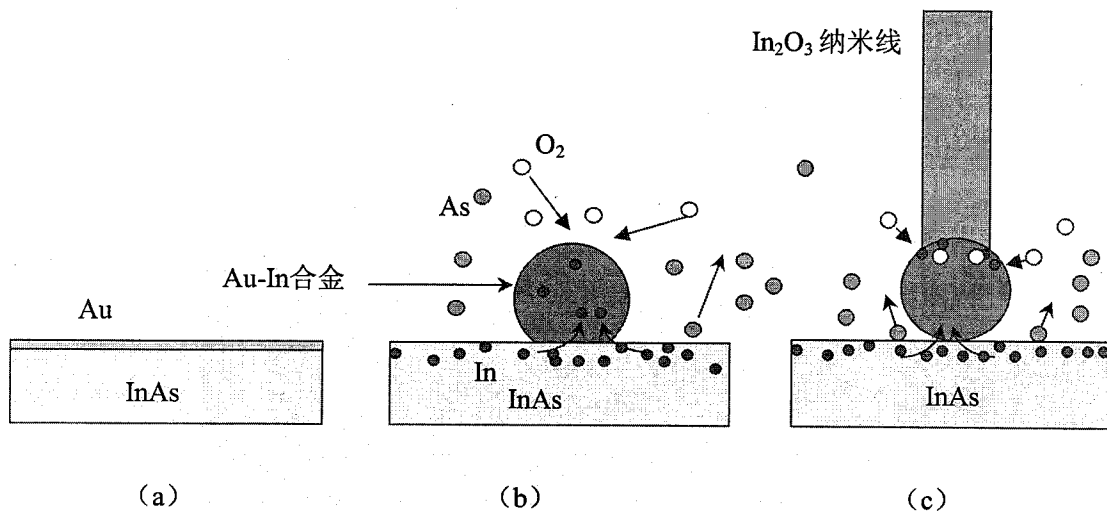


图 4-7 InAs 衬底上氧化铟纳米线生长示意图: (a) 镀有 10 nm 厚金薄膜的砷化铟衬底, (b) 砷化铟分解, 金铟合金颗粒形成, (c) 氧化铟纳米线长成。

如图4-7所示,在生长温度480 °C时, InAs分解为In和As[100], In与Au形成液态的共晶合金纳米颗粒,颗粒表面的In与 O_2 反应形成 In_2O_3 核作为纳米线的生长单元,随着更多的In从InAs中不断分解出来,扩散到液态合金纳米颗粒中, In_2O_3 纳米线逐渐变长。由于高的温度可能导致较大的液态合金纳米颗粒,而较大的液态

合金纳米颗粒产生较大的 In_2O_3 核。因此,在较高的温度下获得的氧化镓纳米线具有较大的直径。

4.3.3 氧化镓纳米线的电场取向机制

在纳米线的取向生长过程中,辉光仅出现在云母片周围的两个电极板中间。由于衬底下方的云母片绝缘了衬底与阳极板之间的电连接,所以未在衬底上方发现辉光。衬底附近的等离子体从辉光区扩散或迁移到衬底表面,在 InAs 衬底上形成一个等离子体鞘层。这个鞘层产生一个电场[89, 101],在衬底表面上这个电场的方向垂直于衬底。由于 In_2O_3 是具有高介电常数的离子晶体[102],所以该鞘层产生的电场会在 In_2O_3 纳米线内部诱导产生偶极子。偶极子的偶极矩方向沿着纳米线的轴向,并且在电场的作用下沿着电场的方向而取向的趋势。因此,在纳米线的生长过程中,当纳米线的轴向偏离了电场方向,与电场方向不一致时,这些纳米线的偶极矩就会受到由电场力施加的力矩的作用。这个力将会扭动纳米线避免其生长方向偏离电场的方向,从而形成了具有竖直取向的纳米线。这种取向生长机制类似于碳纳米管的电场取向生长机制[103-104]。在纳米线的生长过程中,电场在纳米线内部产生的偶极子除了在电场作用下导致纳米线取向生长以外,可能还有助于氧化镓纳米线沿着电场方向上的晶化,结果使得这个方向成为纳米线异向生长中的主要生长方向,而且取向的纳米线则更直且晶化度更高。

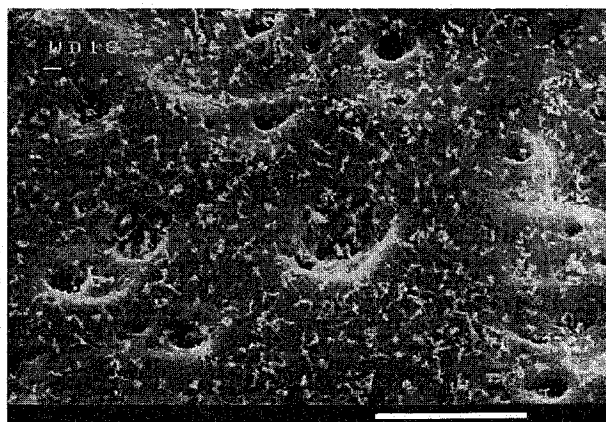


图 4-8 因等离子体密度过高而被刻蚀过的氧化镓纳米线的 SEM 照片。
标尺为 900 nm。

在氧化铟纳米线取向生长期间，等离子体密度实际上扮演了非常重要的角色。从辉光区朝着衬底方向，等离子体密度随着离辉光区域水平距离的增加而逐渐降低。辉光区与衬底之间距离的大小可以通过改变衬底下云母片的大小来调节。当这个距离太远时，等离子体密度太小，产生的电场太弱，所以得到的纳米线就不具有取向性。当距离太近时，纳米线就会因等离子体刻蚀而被破坏，如图4-8所示。因此，只有在等离子体密度适中时，才会获得取向的氧化铟纳米线阵列。

4.4 取向和非取向氧化铟纳米线的场发射特性

4.4.1 氧化铟纳米线场发射的电流密度—电压（J—V）曲线

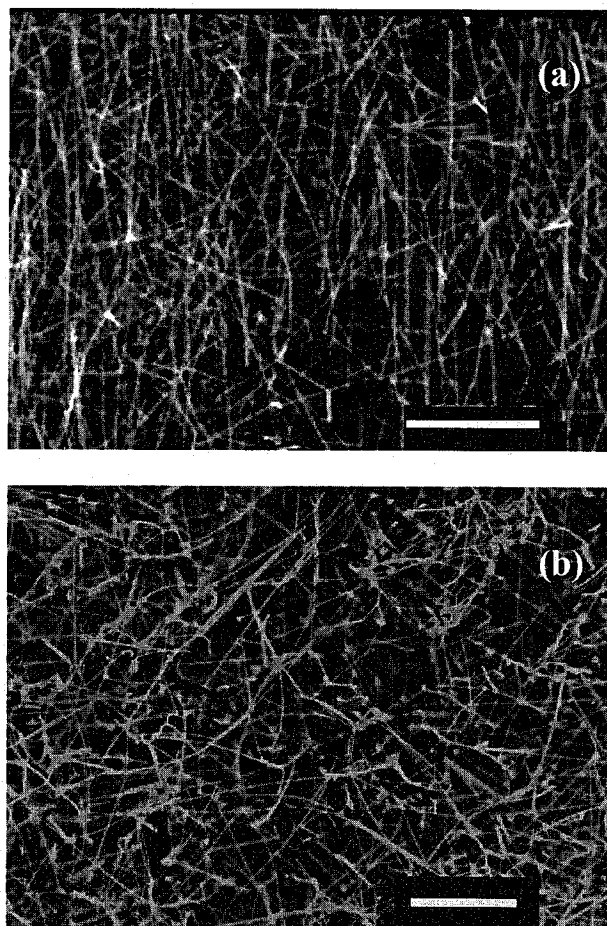


图4-9 场发射样品的SEM照片：（a）取向纳米线，（b）非取向纳米线。两个标尺都是500 nm。

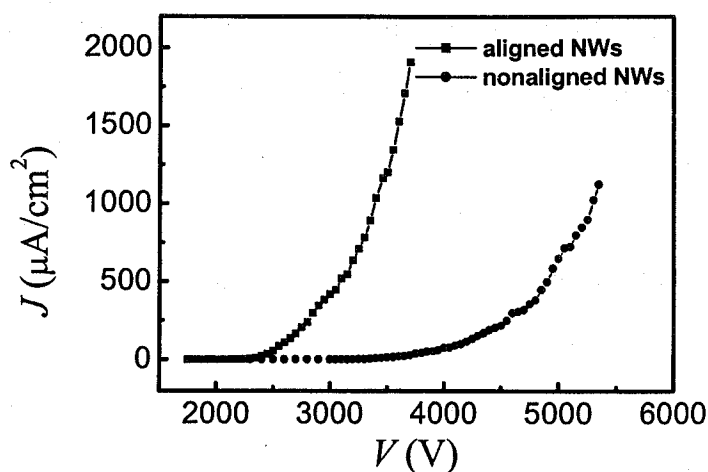


图 4-10 取向和非取向氧化铟纳米线场发射的 J-V 曲线。
电极间距为 300 μm 。

为了研究氧化铟纳米线的场发射特性，我们分别测量了取向和非取向纳米线两种样品的场发射，它们的形貌如图4-9所示。图4-10则给出它们场发射的电流密度—电压（J—V）曲线图。本论文中，我们定义场发射电流密度达到 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的电场强度为开启场强，达到 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时的场强为阈值场强。则由图4-10计算可知，取向纳米线的开启场强和阈值场强分别为7和11.3 $\text{V}/\mu\text{m}$ ；非取向纳米线的开启场强和阈值场强分别为10.7和17.7 $\text{V}/\mu\text{m}$ 。

由上述可知，取向纳米线的开启和阈值场强明显低于非取向纳米线。推断其原因可能有以下几点：1）取向纳米线上的局域场强要大于非取向纳米线。因为取向纳米线与电场方向一致，可以产生比非取向纳米线更大的场增强因子。2）非取向纳米线上的场屏蔽效应比取向纳米线强。对于非取向纳米线，由于纳米线生长方向随机且相互交叉缠绕，所以场发射过程中纳米线电子发射端上的局域场强极易受到其邻近纳米线的影响，从而出现较强的场屏蔽效应[105-106]，严重降低纳米线的场发射特性；而取向纳米线之间相距较远，它们之间的相互影响较弱，产生的场屏蔽效应也较弱。因此，取向纳米线上的局域场强要大于非取向纳米线。3）取向纳米线拥有较多的纳米线顶部发射端，而顶部做为发射端可能比弯曲的侧部有更好的场发射特性[107-108]。

然而，取向纳米线的阈值场强仍高于文献[84]中的金字塔纳米结构（6.0

$V/\mu m$), 这可能与以下两点有关: 1) 氧化铟纳米线场发射测量的电极间距 ($300 \mu m$) 小于金字塔纳米结构场发射电极间距为 ($400 \mu m$)。Xu 等人[109]认为, 相同电流密度下, 被较大电极间距加速后的电子可以获得较高的能量。这些具有较高能量的电子轰击阳极, 使得阳极释放气体的速率也较高, 所以有较多的气体被电离, 产生出较多的空间电荷。而较多的空间电荷就会使得发射端局域场强的增加也较大, 所以氧化铟金字塔纳米结构的阈值场强会低于纳米线。2) 氧化铟纳米线上的表面态密度高于金字塔纳米结构。与约 180 nm 大小的金字塔纳米结构相比, 氧化铟纳米线的直径仅 10 nm 左右, 所以具有较高的比表面积。这将会使得纳米线上表面态密度高于金字塔纳米结构。这些表面态 (如吸附的 O_2 分子等) 将会拉出纳米线导带中的电子, 并将这些电子俘获在纳米线表面。于是, 在 In_2O_3 内表面就会产生一个电偶极层, 它使得 In_2O_3 近表面的导带弯曲, 再产生一个内表面势垒, 使得整个表面势垒升高[110-111]。因此, 氧化铟纳米线上较高的表面态密度导致纳米线的表面势垒高于金字塔纳米结构。

4.4.2 氧化铟纳米线场发射的 F-N 曲线

与金属的 Fowler-Nordheim 场发射理论不同, 根据半导体的场发射理论[110-111], 考虑到表面态和场渗透两个因素, 氧化铟纳米线场发射电流密度 J 与电场强度 E 的关系可用下式进行分析: 即

$$J = Sj = S \left(\frac{A\beta^2 E^2}{\phi} \right) \exp \left(-\frac{B\phi^{3/2}}{\beta E} \right) \exp \left(-\frac{\Delta W^S - \Delta W^P}{2kT} \right) \quad (1)$$

该方程中, j 是单根纳米线的场发射电流密度 (单位 A/cm^2), S 是单位面积内纳米线场发射端的数量, A, B 是常数, $A = 1.5 \times 10^{-6} (AV^{-2}eV)$, $B = 6.8 \times 10^9 (Vm^{-1}eV^{-3/2})$, E 是电场强度 (单位 V/m), β 场增强因子, ϕ 是功函数 (单位 eV), ΔW^S 是表面态引起内表面势垒的增加量, ΔW^P 是场渗透引起表面势垒的减小量, 如图 4-11 所示。

由 (1) 式得描述 F-N 曲线的关系式, 即 $\ln(J/E^2)$ 与 $1/E$ 的关系式:

$$\ln \left(\frac{J}{E^2} \right) = \ln \left(\frac{Sj}{E^2} \right)$$

$$= \ln\left(\frac{SA\beta^2}{\phi}\right) - \frac{B\phi^{3/2}}{\beta} \left(\frac{1}{E}\right) + \left(-\frac{\Delta W^S - \Delta W^P}{2kT}\right) \quad (2)$$

(2) 式中, 对于变量 $1/E$, $\ln\left(\frac{SA\beta^2}{\phi}\right)$ 是常数项, $\frac{B\phi^{3/2}}{\beta} \left(\frac{1}{E}\right)$ 是 $1/E$ 的线性函数, 而 $\left(-\frac{\Delta W^S - \Delta W^P}{2kT}\right)$ 则是 $1/E$ 的非线性函数。

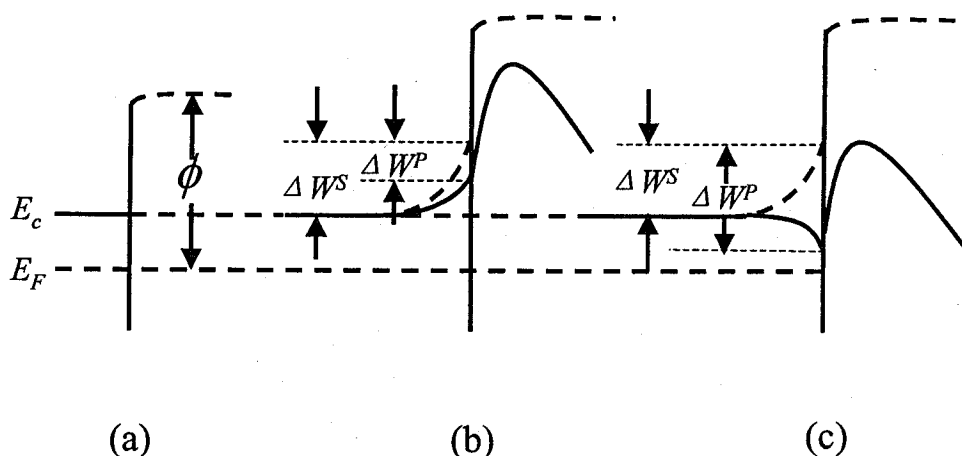


图 4-11 不同情况下 n 型半导体纳米结构近表面能带结构示意图: (a)

$\Delta W^S = 0$, $\Delta W^P = 0$ 。(b) $\Delta W^S > \Delta W^P$ 。(c) $\Delta W^S < \Delta W^P$ 。

文献[110]根据 (2) 式利用数值模拟给出了半导体 SiC 场发射的 F-N 曲线, 如图 4-12 所示。图中曲线 II 是一条直线段, 为不考虑场渗透和表面态时的 F-N 曲线 (即 $\Delta W^S = 0$, $\Delta W^P = 0$)。我们一般是根据直线的斜率 k , 通过下式计算得出场增强因子,

$$\beta = \frac{B\phi^{3/2}}{k} \quad (3)$$

曲线 III 也是直线段, 它只考虑了场渗透。而曲线 IV 即考虑了场渗透, 又考虑了表面态。该曲线在低场强区域 ($\Delta W^S > \Delta W^P$) 的部分位于曲线 II 的下方, 显然不是一条直线段。在这部分区域, 表面态主要影响材料的场发射。曲线 IV 在高场强区域 ($\Delta W^S < \Delta W^P$) 的部分则是一条直线段, 与曲线 III 的斜率相同。在这部

分区域，场渗透主要影响材料的场发射。我们可以根据 IV 曲线在高场强区域的线性部分的斜率利用式 (3) 得到这种情况下半导体场发射的增强因子 β 。

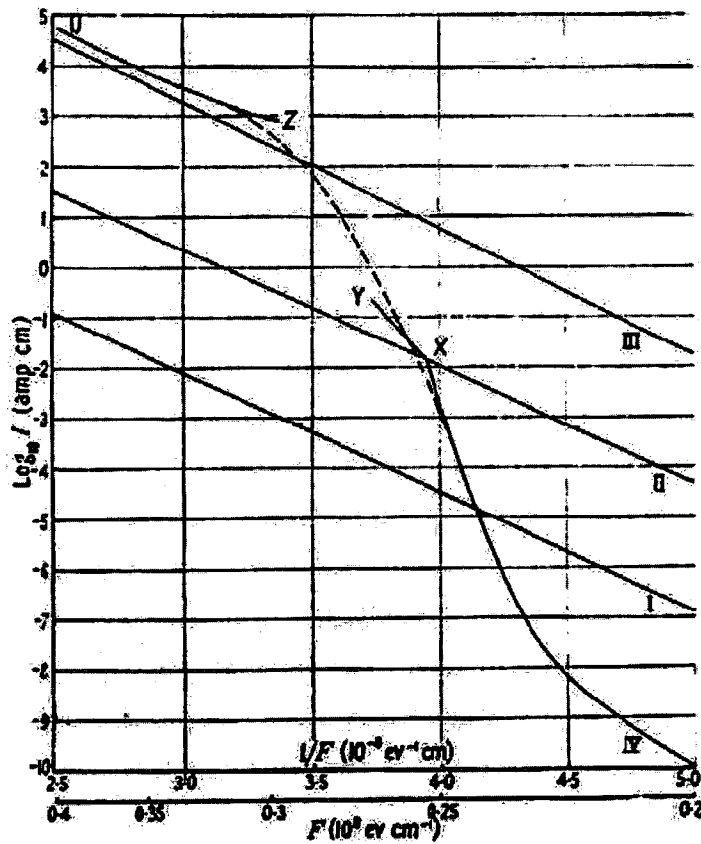


图 4-12 利用数值模拟得出的半导体 SiC 场发射 F-N 曲线[110]

图4-13出示了取向和非取向氧化铟纳米线场发射的F-N曲线。如图所示，它们的F-N曲线都显示了非线性特征，且非取向纳米线的F-N曲线被分为三个部分，取向纳米线被分为四个部分。区域1是低电场区域（相应于图4-11（b）），在该区域表面态主要影响纳米线的场发射。随着电场强度的增加，内表面势垒高度（ $\Delta W^S - \Delta W^P$ ）降低，电流迅速增加。在区域3（相应于图4-11（c）），场渗透已经很深，在该区域场渗透主要影响纳米线的场发射。而区域2则是区域1与区域3的过渡部分，显示了表面态和场渗透之间的竞争。此外，取向纳米线的F-N曲线还存在一个区域4，而非取向纳米线的F-N曲线却没有。在这个区域，随着电场强度的增加，电流急剧上升[112-113]。这可能与较高电流密度产生的热效应脱附了

纳米线上吸附的氧表面态有关。脱附降低了纳米线上的表面态密度,相应地也会降低表面态引起的表面势垒增高量 ΔW^s 。因此,电流才会随着电场强度的增加而迅速上升。而区域4在非取向纳米线的F-N曲线上的缺乏,则归因于非取向纳米线较小的场发射电流密度。因为小的电流密度产生的热效应不足以脱附纳米线上足够的表面态。

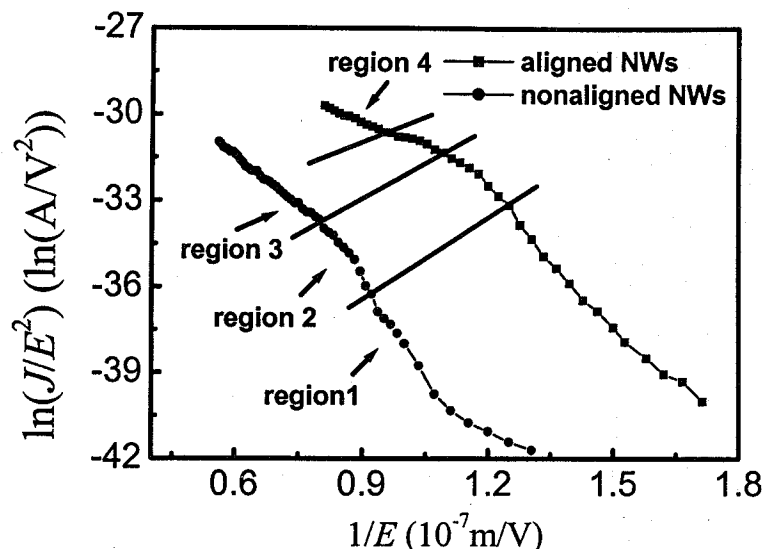


图 4-13 取向和非取向氧化铟纳米线场发射的 F-N 曲线。

由图4-13中两条F-N曲线在区域3的线形部分的斜率 k_1 和 k_2 ,我们可以根据(3)式计算出取向和非取向氧化铟纳米线在高场强区域的场增强因子。取向纳米线的场增强因子 $\beta_1 \approx 1165$,非取向纳米线的场增强因子 $\beta_2 \approx 680$ 。 $\beta_1 > \beta_2$ 意味着,当场发射电极之间施加相同的电压时,取向纳米线场发射尖端的局域场强比非取向纳米线场发射尖端的大。非取向纳米线与取向纳米线场发射开启场强的比值约为1.53,阈值场强的比值约为1.57,而场增强因子的比值与上述比值接近, $\beta_1:\beta_2=1.71$ 。由此可见,取向和非取向氧化铟纳米线的场增强因子之间的不同是影响它们场发射特性不同的一个很重要的原因,这与我们前面的分析是一致的。

4.4.3 氧化铟纳米线场发射的稳定性

在固定的电压和电极间距条件下,我们测量了取向氧化铟纳米线场发射的稳

定性, 如图4-14所示。在3个小时的测量时间内, 电流密度始终在 2.2 mA/cm^2 上下波动, 波动范围在 $\pm 10\%$ 以内, 期间没有发现电流明显衰减的迹象。

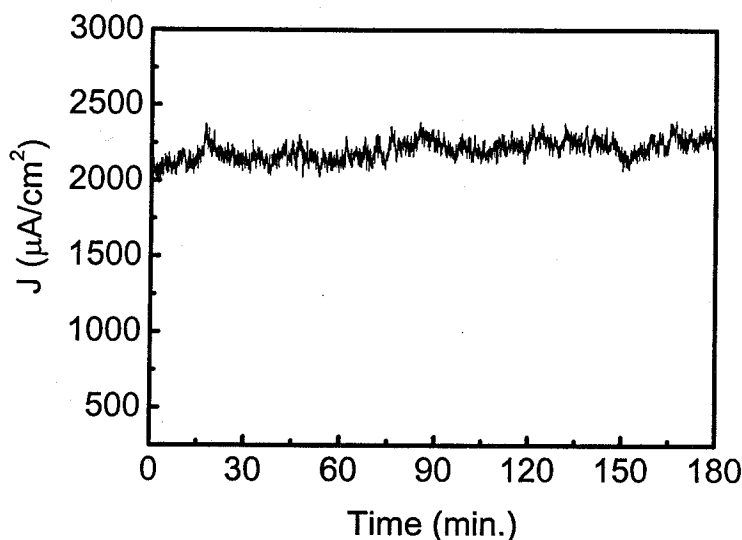


图 4-14 取向氧化镓纳米线场发射的稳定性

4.5 小结

利用等离子体鞘层电场对纳米线生长方向的调控, 在InAs衬底上实现了细 In_2O_3 纳米线的竖直取向低温生长, 生长温度为 480°C , 远低于以前文献所报道的生长温度($>700^\circ\text{C}$)。SEM, TEM表征结果显示, 纳米线长约 $1\text{--}2 \mu\text{m}$, 而直径仅 10 nm 左右。HRTEM, XRD, Raman光谱结果显示 In_2O_3 纳米线为单晶的体心立方结构。实验结果分析表明, In_2O_3 纳米线的生长遵循催化辅助生长机制; 电场在 In_2O_3 纳米线内部诱导产生的电偶极子是纳米线取向生长的原因。

取向和非取向 In_2O_3 纳米线的场发射结果显示, 取向纳米线开启和阈值场强都低于非取向纳米线。对此, 我们从纳米线场发射端的局域场强、纳米线密度过大产生的场屏蔽效应、以及纳米线的发射部位等角度进行了讨论分析。研究发现, 取向和非取向 In_2O_3 纳米线场发射的F-N曲线都表现出了明显的非线性特征, 基于半导体的场发射理论, 我们把这些纳米线场发射的F-N曲线分为几个部分, 从表面态和场渗透两个方面对这些曲线的非线性特征进行了分析和讨论。纳米线场发射稳定性的测量结果显示, 场发射电流密度为 2.2 mA/cm^2 时, 在3个小时的测量时

间内没有电流明显衰减的迹象, 电流密度波动范围在 $\pm 10\%$ 以内。

参考文献

1. C. Wang, A. Garcia, D. C. Ingram, and M. E. Kordesh, *Electron. Lett.*, **27**, 1459 (1991).
2. D. R. McKenzie, D. A. Muller, E. Kravtchinskaia, D. Segal, D. J. H. Cockayne, G. Amaratunga, R. Silva, *Thin Solid Films*, **206**, 198 (1991).
3. M. W. Geis, N. N. Efremov, J. D. Woodhouse, M. D. McAleese, M. Marchywka, D. G. Socker, and J. F. Hochedez, *IEEE Electron Device Lett.* **12**, 456 (1991).
4. P. Lerner, P. H. Cutler, N. M. Miskovsky, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 337 (1997).
5. T. Sugino, K. Kuriyama, C. Kimura, S. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 268 (1998).
6. B. S. Satyanarayana, A. Hart, W. I. Milne, J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1430 (1997).
7. J. Chen, S. Z. Deng, J. Chen, N. S. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4030 (2002).
8. W. J. Zhang, Y. Wu, W. K. Wong, X. M. Meng, C. Y. Chan, I. Bello, Y. Lifshitz, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3365 (1998).
9. X. Shi, L. K. Cheah, K. Tay, S. R. P. Silva, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 833 (1999).
10. Hart, B. S. Satyanarayana, W. I. Milne, J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1594 (1999).
11. N. S. Xu, J. C. She, J. Chen, S. Z. Deng, J. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2921 (2000).
12. J. M. Bonard, J. P. Salvetat, T. Stockli, W. A. de Heer, L. Forro, A. Chatelain, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 918 (1998).
13. J.-M. Bonard, T. Stockli, F. Maier, W. A. De Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, J. P. Salvetat, L. Forro, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1441 (1998).
14. S. S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, H. J. Dai, *Science*, **283**, 512 (1999).
15. Y. Saito, S. Uemura, *Carbon* **38**, 169 (2000).

16. Y. Chen, D. T. Shaw, L. P. Guo, Appl. Phys. Lett., **76**, 2469 (2000).
17. S.H. Jeong, H.Y.Hwang, K. H. Lee, Appl. Phys. Lett. **78**, 2052 (2001).
18. R. Collazo, R. Schlessner, Z. Sitar, Appl. Phys. Lett. **78**, 2058 (2001).
19. Z. W. Pan, F. C. K. Au, H. L. Lai, W. Y. Zhou, L. F. Sun, Z. Q. Liu, D. S. Tang, C. S. Lee, S. T. Lee, S. S. Xie, J. Phys. Chem. B **105**, 1519 (2001).
20. V. Semet, Vu Thien Binh, P. Vincent, D. Guillot, K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, P. Legagneux, D. Pribat, Appl. Phys. Lett. **81**, 343 (2002).
21. Ok-Joo Lee, Kun-Hong Lee, Appl. Phys. Lett. **82**, 3770 (2003).
22. S. H. Jo, Y. Tu, Z. P. Huang, D. L. Carnahan, D. Z. Wang, Z. F. Ren, Appl. Phys. Lett. **82**, 3520 (2003).
23. Yong C. Kim, K. H. Sohn, Y. M. Cho, Eun H. Yoo, Appl. Phys. Lett. **84**, (2004): 5350.
24. C. Liu, Y. Tong, H.-M. Cheng, D. Golberg, Y. Bando, Appl. Phys. Lett. **86**, 22314 (2005).
25. Y. C. Kong, D. P. Yu, B. Zhang, W. Fang, S. Q. Feng, Appl. Phys. Lett. **78**, 407 (2001).
26. C. J. Lee, T. J. Lee, S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. J. Lee, Appl. Phys. Lett., **81**, 3648 (2002).
27. L. Dong, J. Jiao, D. W. Tuggle, J. M. Petty, S. A. Elliff, M. Coulter, Appl. Phys. Lett. **82**, 1096 (2003).
28. Y. W. Zhu, H. Z. Zhang, X. C. Sun, S. Q. Feng, J. Xu, Q. Zhao, B. Xiang, R. M. Wang, D. P. Yu, Appl. Phys. Lett., **83**, 144 (2003).
29. L. Dong, J. Jiao, D. W. Tuggle, J. M. Petty, S. A. Elliff, M. Coulter, Appl. Phys. Lett. **82**, 1096 (2003).
30. S. H. Jo, J. Y. Lao, Z. F. Ren, R. A. Farrer, T. Baldacchini, J. T. Fourkas, Appl. Phys. Lett., **83**, 4821 (2003).
31. Q. Wan, K. Yu, T. H. Wang, C. L. Lin, Appl. Phys. Lett. **83**, 2253 (2003). C. X. Xu, X. W. Sun, Appl. Phys. Lett. **83**, 3806 (2003).
32. S. H. Jo, J. Y. Lao, Z. F. Ren, R. A. Farrer, T. Baldacchini, J. T. Fourkas, Appl.

- Phys. Lett. **83**, 4821 (2003).
33. Y. B. Li, Y. Bando, D. Golberg, **84**, 3603 (2004).
34. Y. B. Li, Y. Bando, D. Golberg, Appl. Phys. Lett. **84**, 3603 (2004).
35. T. Y. Kim, J. Y. Kim, S. H. Lee, H. W. Shim, S. H. Lee, E. K. Suh, K. S. Nahm, Synth. Met., **144**, 61 (2003).
36. Q. H. Li, Q. Wan, Y. J. Chen, T. H. Wang, Appl. Phys. Lett., **85**, 636 (2004).
37. Y. B. Tang, H. T. Cong, Z. G. Chen, H. M. Cheng, Appl. Phys. Lett., **85**, 636 (2004).
38. Q. Zhao, H. Z. Zhang, Y. W. Zhu, S. Q. Feng, X. C. Sun, J. Xu, D. P. Yu, Appl. Phys. Lett., **86**, 203115 (2005).
39. R. C. Wang, C. P. Liu, J. L. Huang, S. J. Chen, Y. K. Tseng, S. C. Kung, Appl. Phys. Lett., **87**, 013110 (2005).
40. M. H. Huang, Y. Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. D. Yang, Adv. Mater. **13**, 113 (2001).
41. J. P. Cheng, R. Y. Guo, Q. M. Wang, Appl. Phys. Lett., **85**, 5140 (2005).
42. B. L. Ward, O.-H. Nam, J. D. Hartman, S. L. English, B. L. McCarron, R. Schlessner, Z. Sitar, R. F. Davis, R. J. Nemanish, J. Appl. Phys., **84**, 5238 (1998).
43. C. C. Chen, C. C. Yeh, C. H. Chen, M. Y. Yu, H. L. Liu, J. J. Wu, K. H. Chen, L. C. Chen, J. Y. Peng, Y. F. Chen, J. Am. Chem. Soc., **123**, 2719 (2001).
44. Yilmazoglu, D. Pavlidis, Yu. M. Litvin, S. Hubbard, I. M. Tiginyanu, K. Mutamba, H. L. Hartnagel, V. G. Litovchenko, A. Evtukh, Appl. Surf. Sci., **220**, 46 (2003).
45. T. Yamashita, S. Hasegawa, S. Nishida, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, H. Asahi, Appl. Phys. Lett., **86**, 082109 (2005).
46. B. Liua, Y. Bando, C. Tang, F. Xu, D. Golberg, Appl. Phys. Lett., **87**, 073106 (2005).
47. Y. B. Li, Y. Bando, D. Golberg, and K. Kurashima, Appl. Phys. Lett. **81**, 3648 (2002).
48. Y. B. Li, Y. Bando, D. Golberg, K. Kurashima, Appl. Phys. Lett. **81**, 5048 (2002).
49. J. Zhou, S. Z. Deng, N. S. Xu, J. Chen, J. C. She, Appl. Phys. Lett., **83**, 2653 (2003).

50. J. Zhou, N. S. Xu, S. Z. Deng, J. Chen, J. C. She, Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, **15**, 1835 (2003).
51. H. B. Jia, Y. Zhang, X.C. Chen, J. Shu, X. H. Luo, Z. S. Zhang, D. P. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4146 (2003).
52. T. Sowers, J. A. Christman, M. D. Bremser, B. L. Ward, R. F. Davis, and R. J. Nemanich, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2289 (1997).
53. Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2115 (2004).
54. Q. Zhao, J. Xu, X. Y. Xu, Z. Wang, D. P. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5331 (2004).
55. Y. B. Tang, H. T. Cong, Z. G. Zhao, H. M. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 153104 (2005).
56. S. C. Shi, C. F. Chen, S. Chattopadhyay, K. H. Chen, L. C. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 073109 (2005).
57. L. W. Yin, Y. Bando, Y. C. Zhu, M. S. Li, Y. B. Li, D. Golberg, *Adv. Mater.*, **17**, 110 (2005).
58. F. C. K. Au, K. W. Wong, Y. H. Tang, Y. F. Zhang, I. Bello, and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1700 (1999).
59. W. K. Wong, F. Y. Meng, Q. Li, F. C. K. Au, I. Bello, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 877 (2002).
60. Y. L. Chueh, L. J. Chou, S. L. Cheng, J. H. He, W. W. Wu, L. J. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 133112 (2005).
61. Q. Wan, T. H. Wang, T. Feng, X. H. Liu, C. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3281 (2002).
62. H. C. Lo, D. Das, J. S. Hwang, K. H. Chen, C. H. Hsu, C. F. Chen, L. C. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1420 (2003).
63. J. C. She, K. Zhao, S. Z. Deng, J. Chen, N. S. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 052105 (2005).
64. J. Chen, S. Z. Deng, N. S. Xu., S. Wang, X. Wen, S. Yang, C. Yang, J. Wang, W. Ge, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3620 (2002).
65. K. W. Wong, X. T. Zhou, Frederick C. K. Au, H. L. Lai, C. S. Lee, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2918 (1999).

66. H. L. Lai, N. B. Wong, X. T. Zhou, H. Y. Peng, Frederick C. K. Au, N. Wang, C. S. Lee, S. T. Lee, and X. F. Duan, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 294 (1999).
67. Z. S. Wu, S. Z. Deng, N. S. Xu, J. Chen, J. Zhou, J. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3829 (2002).
68. Z. W. Pan, H. L. Lai, F. C. K. Au, X. F. Duan, W. Y. Zhou, W. S. Shi, N. Wang, C. S. Lee, N. B. Wang, S. T. Lee, S. S. Xie, *Adv. Mater.* **12**, 1186 (2000).
69. C. T. Hsieh, J. M. Chen, H. H. Lin, and H. C. Shih, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3383 (2003).
70. Y. B. Li., Y. Bando, and D. Golberg, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1962 (2003).
71. B. Xiang, Q. X. Wang, Z. Wang, X. Z. Zhang, L. Q. Liu, J. Xu, D. P. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 243103 (2005).
72. Shui-Jinn Wang, Chao-Hsuing Chen, Shu-Cheng Chang, Kai-Ming Uang, Chuan-Ping Juan, Huang-Chung Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 2358 (2004).
73. Yun-Hi Lee, Chang-Hoon Choi, Yoon-Taek Jang, Eun-Kyu Kim, Byeong-Kwon Ju, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 745 (2002).
74. C. Y. Zhi, X. D. Bai, E. G. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 213108 (2005).
75. Masaki Tanemura, J. Tanaka, K. Itoh, Y. Fujimoto, Y. Agawa, L. Miao, S. Tanemura, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 113107 (2005).
76. K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk, D. Pribat, D. G. Hasko, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2011 (2002).
77. C. J. Huang, Y. K. Chih, J. Hwang, *J. Appl. Phys.* **94**, 6796 (2003).
78. C. C. Tang, Y. Bando, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 659 (2003).
79. D. H. Kim, H. S. Jang, H. R. Lee, C. D. Kim, K. H. Dong, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 109(2004)
80. J. Zhou, S. Z. Deng, N. S. Xu, J. Chen, J. C. She, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2653(2003)
81. C. L. Cheng, Y. F. Chen, R. S. Chen, Y. S. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 103104(2005)
82. R. S. Chen, Y. S. Huang, Y. M. Liang, C. S. Hsieh, D. S. Tsai, and K. K. Tiong *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1552(2004)

83. Y. J. Chen, Q. H. Li, Y. X. Liang, T. H. Wang, Q. Zhao, D. P. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5682 (2004).
84. H. B. Jia, Y. Zhang, X. H. Chen, J. Shu, X. H. Luo, Z. S. Zhang, and D. P. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4146 (2003).
85. S. Y. Li, C. Y. Lee, P. Lin, T. Y. Tseng, *Nanotechnology* **16**, 451 (2005).
86. S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, and H. Dai, *Science*, **283**, 512 (1999)
87. H. Murakami, M. Hirakawa, C. Tanaka, and H. Yamakawa, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1776 (2000)
88. Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, *Science*, **282**, 1105 (1998)
89. C. Bower, W. Zhu, S. Jin, and O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 830 (2000)
90. C. Bower, W. Zhu, D. J. Werder, S. Jin, and O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2767 (2000)
91. S. Q. Li, Y. X. Liang, and T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 143105 (2005)
92. S. Q. Li, Y. X. Liang, and T. H. Wang, *Matt. Lett.* **60**, 1492 (2006)
93. S. Q. Li, Y. X. Liang, and T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 053107 (2006)
94. M. Rojas-Lez, J. Nieto-Navarro, E. Rosendo, H. Navarro-Contreras, and M. A. Vidal, *Thin Solid Films* **379**, 1 (2000).
95. R. Carles, N. Saint-Cricq, J. B. Renucci, M. A. Renucci, and A. Zwick, *Phys. Revi, B* **22**, 4804 (1980).
96. S. Mathur, H. Shen, V. Sivakov, and U. Werner, *Chem. Mater.* **16**, 2449 (2004)
97. D. W. Wang, R. Tu, L. Zhang, and H. J. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2 (2005)
98. M. Meyyappan, L. Delzeit, A. Cassell and D. Hash, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, 205 (2003)
99. S. Hofmann, M. Cantoro, B. Kleinsorge, C. Casiraghi, A. Parvez, J. Robertson, and C. Ducati, *J. Appl. Phys.* **98**, 034308 (2005)
100. T. P. Pearsall, *GaInAsP Alloy Semiconductors* (Wiley, New York, 1982)
101. B. Chapman, *Glow Discharge processes* (Wiley, New York, 1980)
102. V. Dimitrov, and T. Komatsu, *J. Solid State Chem.* **163**, 100 (2002)

- 103.Y. Zhang, A. Chang, J. Cao, Q. Wang, W. Kim, Y. Li, N. Morris, E. Yenilmez, J. Kong, and H. Dai, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3155 (2001)
- 104.C. C. Lin, I. C. Leu, J. H. Yen, and M. H. Hon, *Nanotechnology*, **15**, 176 (2004)
- 105.L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J-M. Bonard, and K. Kern, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2071 (2000)
- 106.J. S. Suh, K. S. Jeong, and J. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2392 (2002)
- 107.C. H. Jin, J. Y. Wang, M. S. Wang, J. Su, and L. M. Peng, *Carbon*, **43**, 1026 (2005)
- 108.G. Zhou. W. Duan, and B. Gu, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 836 (2001)
- 109.N. S. Xu, Y. Chen, S. Z. Deng, J. Chen, X. C. Ma, and E. G. Wang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 1597 (2001)
- 110.R. Stratton, *Proc. Phys. Soc. B* **68**, 746 (1955)
- 111.薛增泉, 吴全德, 电子发射与电子能谱, 北京大学出版社 (1993)
- 112.N. S. Xu, S. Z. Deng, and J. Chen, *Ultramicroscopy* **95**, 19 (2003)
- 113.H. Z. Zhang, R. M. Wang, and Y. W. Zhu, *J. Appl. Phys.* **96**, 624 (2004)

第五章 金/钼膜上氧化钼纳米线的低温生长和场发射研究

本章重点研究了硅片或玻璃衬底上氧化钼纳米线的低温生长及其场发射特性。其中,氧化钼纳米线是从事先覆盖在硅片或玻璃片上的金/钼膜上直接生长出来的,生长温度仅为 400 °C。覆盖在硅片或玻璃衬底上的金属钼膜分为两种:即无氧钼膜和含氧钼膜(氧含量误差在能谱分析范围内)。在我们的实验中,这两种钼膜的沉积分别采用真空热蒸发和磁控溅射手段实现,然后再分别通过两步退火法和一步退火法实现氧化钼纳米线的低温制备。最后,我们分析和讨论了氧化钼纳米线从这两种钼膜上直接生长的机制,测量并比较分析了不同形貌氧化钼纳米线的场发射特性。

5.1 引言

在上一章里,我们研究了取向和非取向氧化钼纳米线在砷化钼衬底上的低温生长和场发射特性。它采用砷化钼基片作为衬底,这将会增加场发射器件的制作成本,所以并不实用。为了降低成本,必须降低纳米线的制备温度,使用玻璃作为衬底,这对于促进氧化钼纳米线在场发射器件中的应用非常重要。

除了在场发射器件中有潜在应用外[1-3],氧化钼纳米线等纳米结构在其他方面的应用研究也倍受关注,如纳米电子学[4]和纳米传感器[5]等方面。但是,到目前为止,金属氧化物纳米结构的合成大多是在高温电阻炉中完成的[6-44]。作为其中之一的氧化钼纳米结构包括纳米线、纳米带、纳米金字塔结构等也不例外,它们的合成方法如热蒸发、激光蒸发、碳热还原、蒸汽输运等都涉及到 700 °C 以上的高温[45-70]。如此高的温度使得这些方法不适合原位制备一些基于氧化钼纳米线的器件。为此,我们发展了两种方法来低温获取氧化钼纳米线,即两步退火法和一步退火法。前者用于氧化退火金/无氧钼膜样品,后者用于氧化退火金/含氧钼膜样品。两种方法的生长温度都很低,仅为 400 °C。采用这种氧化退火金属膜的方法,一旦将设计好的图形转移到金/钼膜上,那么就可以根据图形在期望的位置上生长出纳米线来。因此,这种纳米线的生长方法可能在一些场效应晶体管、纳米传感器等纳米器件的原位制备上有潜在的应用。由于具有低成本、高透光率、

和良好的电绝缘性等特点, 玻璃作为衬底已经被广泛应用到传感器、场发射显示器等器件的制备中。如此低的生长温度可能使得这种氧化退火金属膜合成纳米线的方法比较适合上述基于氧化铟纳米线的器件在玻璃衬底上原位制备。下面, 我们分别介绍采用两步退火法氧化退火硅片上的金/无氧铟膜和一步退火法氧化退火玻璃片上的金/含氧铟膜获取氧化铟纳米线的研究工作[71,72], 最后研究分析了不同形貌氧化铟纳米线的场发射特性。

5.2 两步退火法制备的氧化铟纳米线及其场发射特性

5.2.1 两步退火法实验

采用两步退火法生长氧化铟纳米线的实验装置如图 3-8 所示。总的来说, 两步退火法就是利用该实验装置对金/无氧铟膜先进行一次无氧退火, 再进行一次氧化退火, 从而在金/无氧铟膜上直接生长氧化铟纳米线的方法。在两步退火法生长氧化铟纳米线的实验中, 我们选用硅片为衬底, 而硅片上无氧铟膜的蒸镀则是在高真空热蒸发设备中完成的。蒸镀实验中, 我们首先将清洗干净的硅片放入热蒸发设备的真空室中, 当真空度达到 6×10^{-4} Pa 左右时, 利用电流加热钼片从而将放置在其上的铟粒蒸发到硅片上形成无氧铟膜(铟膜成分测量在 EDX 分析范围内)。蒸发形成的铟膜厚度被控制在 200-2000 nm 范围内。最后在铟膜上沉积 50 nm 厚的金膜。

采用两步退火法从无氧铟膜上直接生长氧化铟纳米线的典型实验过程是, 我们首先将沉积有金/铟膜的硅片放在圆盘状加热器上, 通过机械泵对真空室抽取真空至真空度约为 0.5 Pa, 再用高纯氩气对真空室清洗 2 遍, 以尽量减少室内的残留氧气。然后以 50 sccm 的流量向真空室内通入高纯氩气至 50 Torr。在 1 分钟内将加热器上的样品升温至 130 °C, 并维持该温度 20 分钟。待生长系统温度降至室温时, 即完成第一步无氧退火。随后再次对真空室抽取真空, 以 50 sccm 的流量向真空室内通入由 99.95% 的氩气和 0.05% 的氧气组成的混合气体, 气压维持在 50 Torr。将样品温度迅速升至 400 °C, 持续 20 分钟。待整个生长系统温度降至室温时, 就完成了第二步氧化退火, 此时硅片表面上覆盖有一层灰白色的物质, 这就是氧化铟纳米线。

采用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S4200)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, JEM-2010)、和透射电子显微镜 (TEM, JEM-2000FX) 上的 X 射线能量散射谱仪 (EDX) 对实验所得样品进行表征。

场发射测量则在室温下 5×10^{-7} Pa 的真空室中完成。面积约 10 mm^2 的样品被导电碳带粘贴在一不锈钢电极板上用作场发射阴极, 另一不锈钢电极板作为阳极。电极间距定在 $200 \sim 600 \mu\text{m}$ 范围内调控。

5.2.2 两步退火法制备的氧化钨纳米线的形貌、结构表征

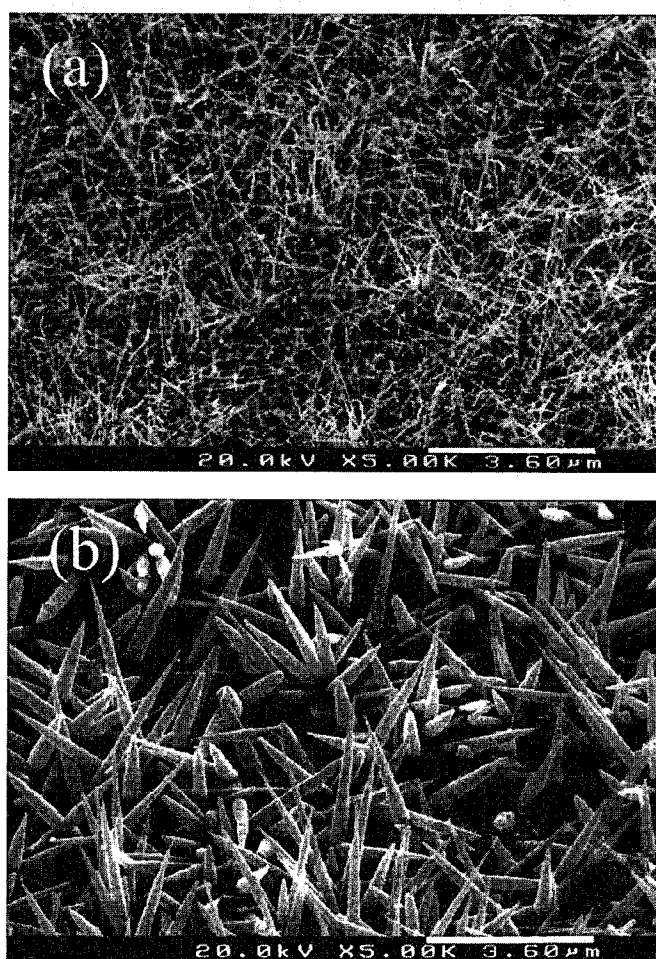
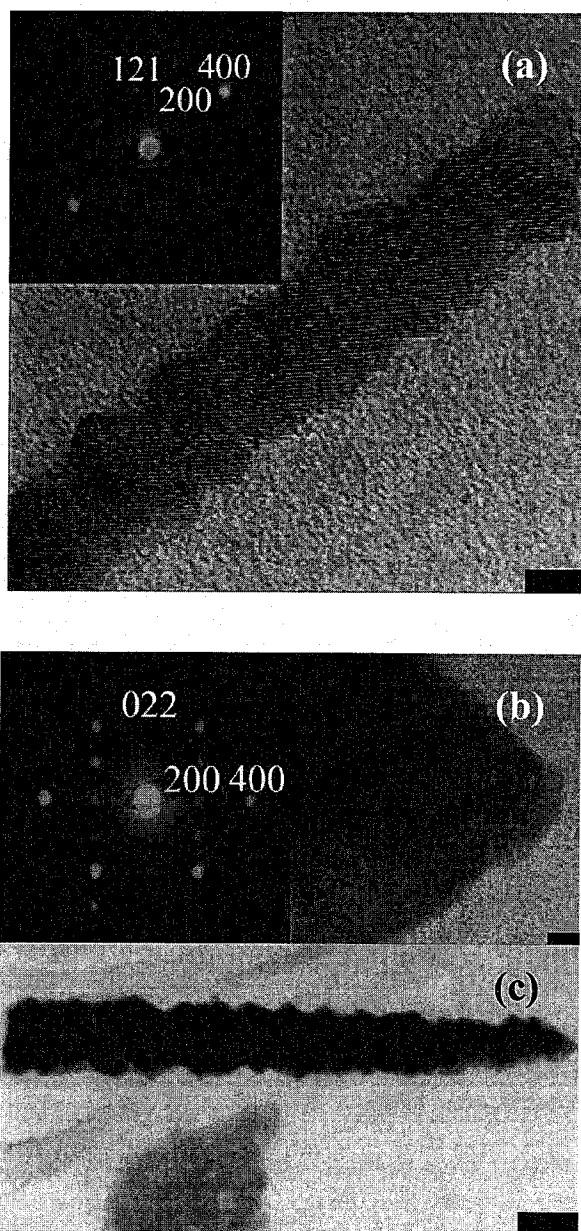


图 5-1 从不同厚度钨膜上直接长出的氧化钨纳米线的 SEM 照片: (a) 200 nm 厚钨膜。(b) 1 μm 厚钨膜。

图 5-1 示出了两种不同形貌纳米结构的扫描电镜 (SEM) 照片。其中图 5-1

(a) 是从 50 nm 厚金/200 nm 厚无氧铟膜上直接生长的纳米结构的 SEM 照片。从照片上看, 该纳米结构为直径均匀的纳米线, 长约 $3\ \mu\text{m}$, 直径约为 8–20 nm, 且在衬底表面分布均匀。图 5-1 (b) 则是从 50 nm 厚金/1 μm 厚无氧铟膜上直接生长的纳米结构的 SEM 照片。与图 5-1 (a) 中的纳米线不同, 该纳米结构呈锥形, 顶端直径约为 10–20 nm, 底段直径约为 100–200 nm, 长约 $4\ \mu\text{m}$, 在衬底表面分布也较均匀。



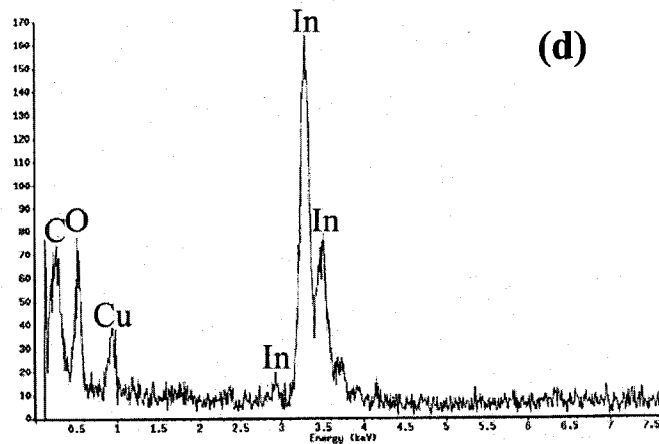


图 5-2 (a) 直纳米线的 HRTEM 照片, 标尺 5 nm, 插入的是其 SAED 花样。(b) 锥形纳米线尖端的 HRTEM 照片, 标尺 5 nm, 插入的是其 SAED 花样。(c) 锥形纳米线的 TEM 照片, 标尺 100 nm。(d) 直纳米线的 EDX 分析结果。

直纳米线和锥形纳米线的高分辨电子显微镜 (HRTEM) 结构表征和 X 射线能量散射谱 (EDX) 分析如图 5-2 所示。单根直纳米线的 EDX 分析结果 (图 5-2 (d)) 显示直纳米线中铟和氧的原子百分比为 43: 57, 与 In_2O_3 接近。锥形纳米线的 EDX 分析结果与此类似, 表明这两种纳米线都是 In_2O_3 纳米线。图 5-2 (a) 是单根氧化铟纳米线的 HRTEM 照片, 直径为 8 nm, 该图中插入了它的选区电子衍射 (SAED) 花样。图 5-2 (c) 是锥形纳米线的 TEM 照片, 直径约为 120 nm。图 5-2 (b) 是该纳米线尖端的 HRTEM 照片, 尖端直径为 8 nm, 该图中插入了它的 SAED 花样。HRTEM 观察结果表明这些纳米线具有良好的结晶度, 其顶端没有催化剂颗粒存在。而 SAED 花样则表明所有这些纳米线都是单晶结构, 它们的生长方向是 [100] 方向。

5.2.3 两步退火法制备的氧化铟纳米线的生长机制

通过对比图 5-1 (a) 与 5-1 (b), 我们发现硅片上钼膜的厚度对氧化铟纳米线的形貌影响很大。为了进一步确认这种现象, 我们又在 50 nm 厚金/500 nm 厚钼膜上和 50 nm 厚金/2 μm 厚钼膜上直接生长了氧化铟纳米线, 分别如图 5-3 (a)

和 5-3 (b) 所示。与图 5-1 (a) 和 5-1 (b) 相比, 图 5-3 (a) 中纳米线的顶端部分类似于图 5-1 (a) 中的细直纳米线, 纳米线的下部则更像图 5-1 (b) 中的纳米线。而图 5-3 (b) 中纳米线的直径则比图 5-1 (b) 中的纳米线更粗, 其形貌为锥形的四棱柱状。可见, 随着铟膜厚度的增加, 纳米线直径不仅逐渐变粗, 而且变得不再均匀, 呈现锥形四棱柱状。

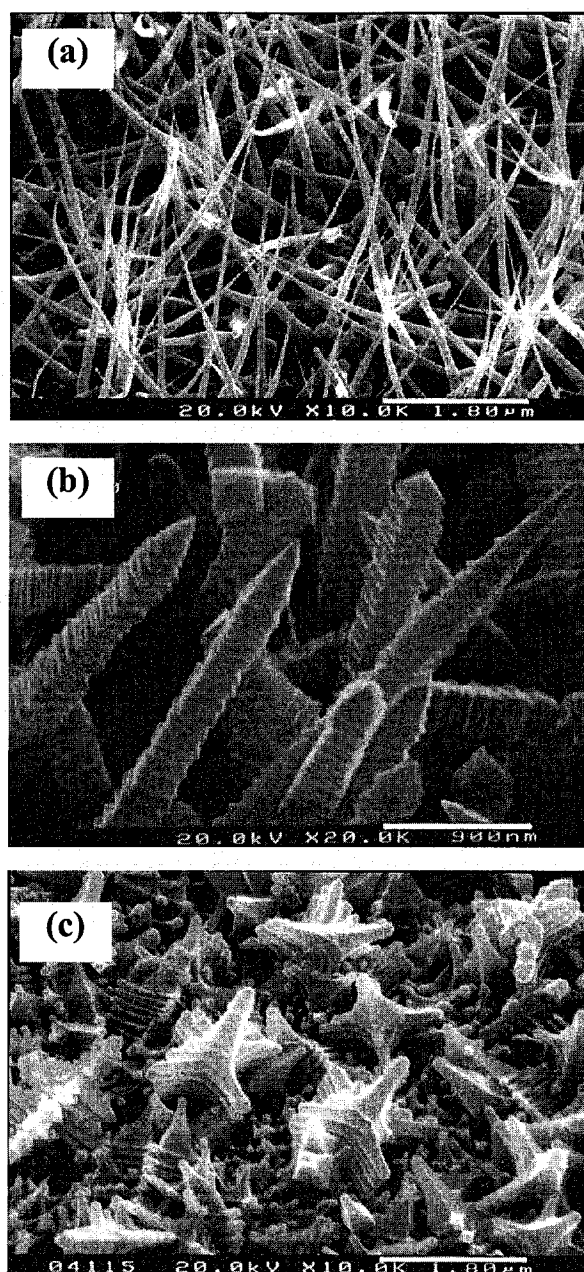


图 5-3 不同条件下得到的纳米结构: (a) 50 nm 厚金/500 nm 厚铟膜, 400 °C 氧化退火。(b) 50 nm 厚金/2 μm 厚铟膜, 400 °C 氧化退火。(c) 50 nm 厚金/2 μm 厚铟膜, 450 °C 氧化退火。

由于经 HRTEM 观察, 我们没有在纳米线顶端发现有催化剂颗粒的存在, 所以采用两步退火法生长的氧化铟纳米线遵循的可能是底端金催化气-液-固 (VLS) 生长机制, 也可能是常见的气-固 (VS) 生长机制。但是如果上述纳米线遵循的是 VLS 催化生长机制, 那么在金的催化引导下, 形成的核应该发生异向生长形成一维纳米结构, 其形貌不会受温度影响而发生重大改变。然而, 50 nm 厚金/2 μm 厚铟膜经过温度为 450 $^{\circ}\text{C}$ 的氧化退火后, 得到的纳米结构却不再是纳米线, 而是如图 5-3 (c) 所示的二维分形结构。据此, 我们认为采用两步退火法生长的氧化铟纳米线可能遵循 VS 生长机制, 而不是金催化的 VLS 生长机制。在这种生长机制中, 相同退火温度下, 较厚铟膜提供的纳米线生长环境可能更有利于粗直径纳米线的生长。当我们保持第一步退火 (无氧退火) 温度不变, 第二步退火 (氧化退火) 温度由 400 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 450 $^{\circ}\text{C}$ 时, 铟的蒸汽压升高, 这种环境可能有利于二维成核和径向生长发生[73], 所以才会形成图 5-3 (c) 中的二维纳米结构。在这种 VS 生长机制中, 金不再具有催化作用。为了研究金在氧化铟纳米线生长过程中的作用, 我们使用未镀金的无氧铟膜做同样条件的两步退火实验。但是, SEM 表征结果显示, 未镀金的无氧铟膜经典型的两步退火实验后表面上没有纳米线生长出来。因此, 我们推测金在氧化铟纳米线的生长中至少有两个作用: (1) 金的存在有助于氧化铟核的大量形成, 以有利于纳米线的生长。(2) 金的存在降低了铟的流动性, 使得在纳米线生长初期形成的核避免了被流动的铟淹没。氧化铟纳米线的生长是在第二步退火实验中发生的, 为了研究第一步退火对氧化铟纳米线生长的作用, 我们对镀金无氧铟膜不进行第一步退火, 而是直接进行典型条件下的第二步退火, 以便与上面经过典型两步退火法的镀金无氧铟膜进行对比。SEM 表征结果显示, 对于只经过第二步退火的镀金无氧铟膜, 其表面上仅出现稀疏的纳米线。据此, 我们认为, 由于第一步退火是在 130 $^{\circ}\text{C}$ 下的低温无氧退火 (而铟的熔点是 156 $^{\circ}\text{C}$), 所以它的主要作用是促进金向无氧铟膜中的均匀扩散, 从而保证了金在第二步退火中具有降低铟融化后的流动性和促进成核等作用。

5.2.4 两步退火法制备的氧化铟纳米线的场发射特性

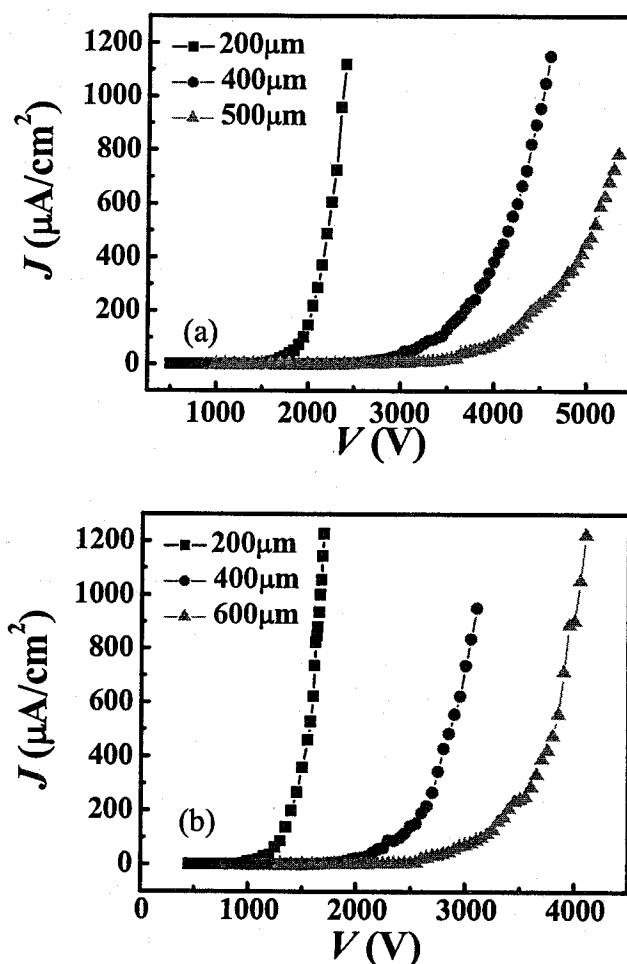


图 5-4 不同电极间距条件下, 不同形貌氧化铟纳米线场发射的 $I-V$ 曲线: (a) 细直纳米线。(b) 锥形纳米线。

图 5-4 给出了由两步退火法制备的两种不同形貌氧化铟纳米线场发射的电流密度—电压 ($J-V$) 曲线。其中, 图 5-4 (a) 和 5-4 (b) 中的曲线分别是细直纳米线和锥形纳米线场发射的 $I-V$ 曲线。在这里我们定义开启场强为场发射电流密度达到 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的电场强度, 阈值场强为场发射电流密度达到 $1 \text{mA}/\text{cm}^2$ 时的场强。由图 5-4 (a) 可知, 对于细直纳米线, 在场发射电极间距为 200 和 400 μm 时, 场发射的开启场强分别为 7 和 5.7 $\text{V}/\mu\text{m}$, 阈值场强分别为 11.75 和 11.3 $\text{V}/\mu\text{m}$ 。对于锥形纳米线, 在场发射电极间距为 200、400 和 600 μm 时, 场发射的开启场强分别为 4、4 和 3.6 $\text{V}/\mu\text{m}$, 阈值场强分别为 8.3、7.75 和 6.75 $\text{V}/\mu\text{m}$ 。显然, 相同电极间距时, 锥形纳米线的开启和阈值场强都低于细直纳米线。可能原因有以

下几点: 1. 细直纳米线表面存在较多的表面态密度, 这些表面态会降低场发射电流密度[74]。2 衬底表面上细直纳米线的密度高于锥形纳米线, 这会导致较强的场屏蔽效应[75], 降低纳米线发射端的局域场强, 从而降低了场发射电流密度。

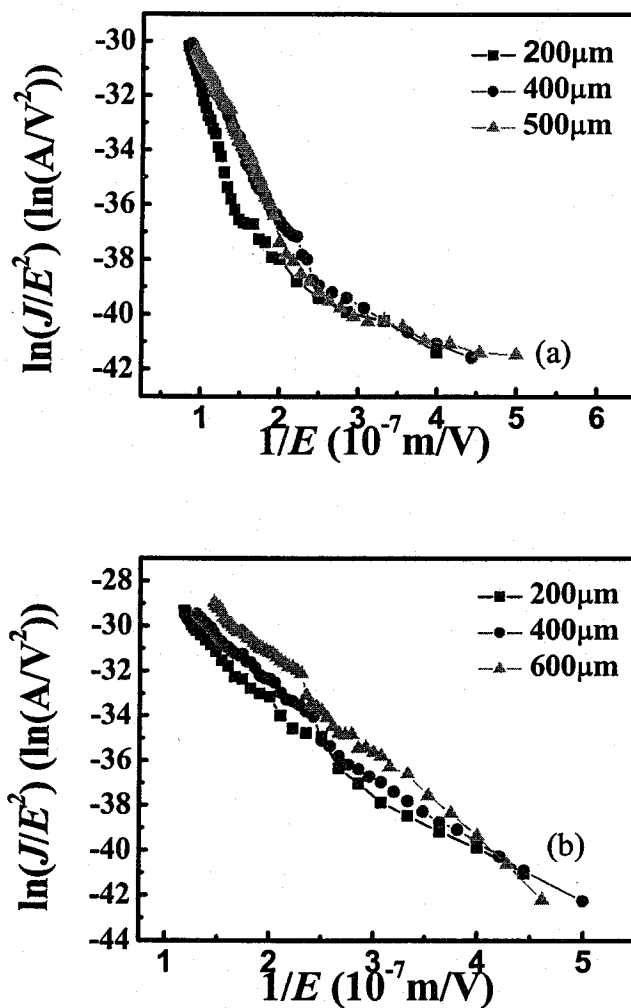


图 5-5 (a) 细直纳米线和 (b) 锥形纳米线相应的场发射 F-N 曲线。

图 5-5 (a) 给出了细直纳米线的 Fowler-Nordheim (F-N) 曲线 (即 $\ln(J/E^2)$ 相对于 $1/E$), 它们显示出明显的非线性特征。而锥形纳米线的 F-N 曲线 (图 5-5 (b)) 却几乎是线性的。这表明细直纳米线上的表面态密度较大, 所以在场发射时细直纳米线受表面态的影响较大。

5.3 一步退火法制备的氧化铟纳米线及其场发射特性

5.3.1 一步退火法实验

一步退火法生长氧化铟纳米线的实验装置与两步退火法的相同。这里所说的一步退火法指的是通过一次氧化退火铟膜直接生长氧化铟纳米线的方法。对于一步退火法实验所用样品,我们选取玻璃片为衬底。为了在场发射实验中保持玻璃片和场发射装置阴极板之间较好的电接触,我们首先在玻璃片的背面和各个侧面镀上一层 $\sim 10\text{ nm}$ 厚的金膜。然后再将镀金的玻璃片和清洗干净的硅片同时放在溅射设备中,在它们上面同时溅射沉积一层含氧20%的铟膜,该含氧铟膜的厚度控制在 $300\text{ nm}-1\text{ }\mu\text{m}$ 范围内。镀有含氧铟膜的硅片被EDX用来测量铟膜中氧的含量,而对于镀有含氧铟膜的玻璃片,我们则在含氧铟膜上再镀上一层 20 nm 厚的金膜。

一步退火法的典型实验过程是,首先将镀有金/铟膜的玻璃片放在圆盘状加热器上,通过机械泵对真空室抽取真空至真空度约为 0.5 Pa 。然后以 50 sccm (指立方厘米/每分钟)的流量向真空室内通入由99.97%的氩气和0.03%的氧气组成的混合气体,气压维持在 50 Torr 。将样品温度在3分钟内迅速由室温升至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$,并在保持该温度20分钟。待整个生长系统温度降至室温时,就完成了一步退火法实验。此时,硅片表面上覆盖的一层灰白色物质就是氧化铟纳米线。

对实验所得样品,我们采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S4200)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2010)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2000FX)上的X射线能量散射谱仪(EDX)进行表征。

样品的场发射测量是在室温下 $5\times 10^{-7}\text{ Pa}$ 的真空室中进行的。面积约 10 mm^2 的样品被导电碳带粘贴在一不锈钢电极板上用作场发射阴极,另一不锈钢电极板作为阳极,两电极间距固定为 $300\text{ }\mu\text{m}$ 。

5.3.2 一步退火法制备的氧化铟纳米线的形貌、结构表征

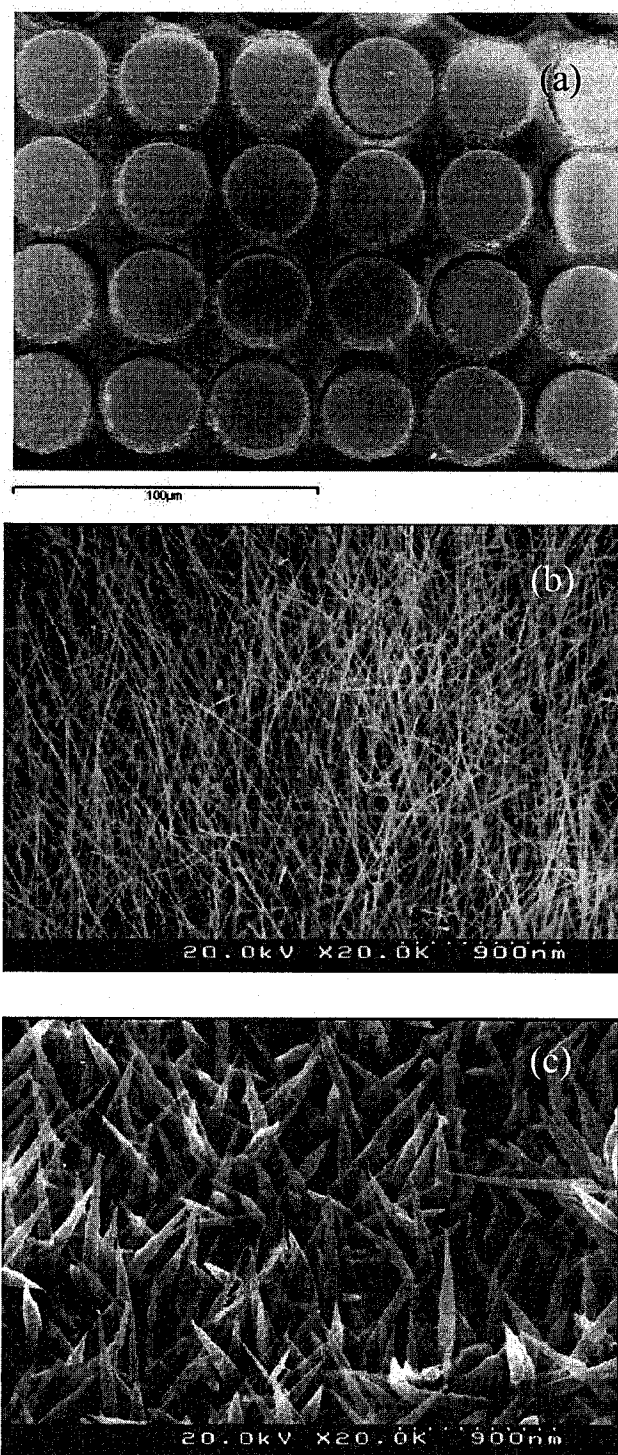


图 5-6 (a) 在以玻璃为衬底的钢膜上形成的图形。(b) 从 20 nm 厚金膜/300 nm 厚钢膜上直接长出的直纳米线 SEM 照片。(c) 20 nm 厚金膜/1 μm 厚钢膜上直接长出的尖锥状纳米线 SEM 照片。

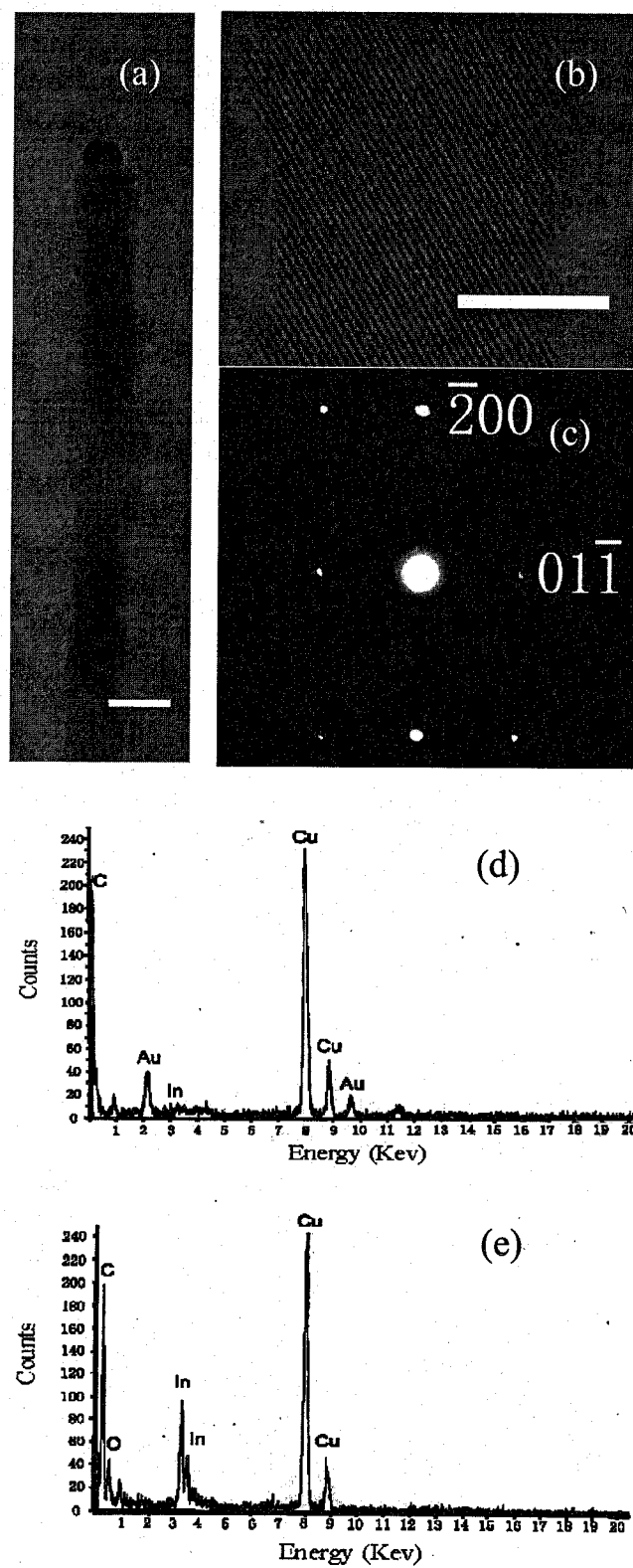


图 5-7 直纳米线的 (a) TEM 照片, (b) HRTEM 照片, (c) SAED 花样, (d) 顶部纳米颗粒的 EDX 分析, (e) 主干的 EDX 分析。

图 5-6 (a) 给出了以 TEM 中的栅网为模板在铟膜上形成的图形照片。它表明利用光刻等技术将预先设计好的图形转移到玻璃片上的铟膜上是可行的。图 5-6 (b) 是从 20 nm 厚金膜/300 nm 厚铟膜上直接长出的纳米结构的 SEM 照片, 图 5-6 (c) 则是从 20 nm 厚金膜/1 μm 厚铟膜上直接长出的纳米结构的 SEM 照片。显然, 这些纳米结构都是纳米线, 但是, 它们的形貌却有很大不同。从 20 nm 厚金膜/300 nm 厚铟膜上长出的纳米线直径均匀, 约为 10 nm, 长度约为 2 μm 。而从 20 nm 厚金膜/1 μm 厚铟膜上长出的纳米线直径却由根部向顶部逐渐减小呈尖锥状, 底部直径约 90 nm, 顶部直径约 10 nm, 长度约为 1 μm 。

图 5-7 (a) 给出了单根直纳米线的 TEM 照片, 在纳米线的顶部有一个 5 nm 的纳米颗粒。该纳米线的 EDX 分析 (图 5-7 (d) 和 5-7 (e)) 显示, 在纳米线顶部的纳米颗粒上金与铟的原子比为 77: 23, 与 Au_7In_3 接近; 在纳米线主干上氧与铟的原子比为 59: 41, 与 In_2O_3 接近。这一分析结果表明, 这个纳米线是氧化铟纳米线, 其顶部的纳米颗粒是 Au_7In_3 纳米颗粒。直纳米线的 HRTEM (图 5-7 (b)) 照片显示, 氧化铟纳米线具有高度晶化的结构。它的选区电子衍射 (SAED) 花样 (图 5-7 (c)) 证实, 氧化铟纳米线是单晶纳米线, 生长方向是 [100] 方向。尖锥状纳米线的 TEM, HRTEM, 和 SAED 花样在图 5-8 中给出, 从图中可以看出在尖锥状纳米线弯曲的尖部也有一个 Au-In 合金的纳米颗粒, SAED 等其他分析结果都与直纳米线结果类似。

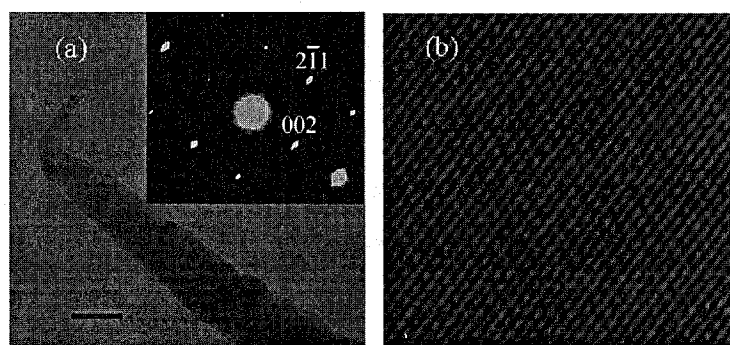
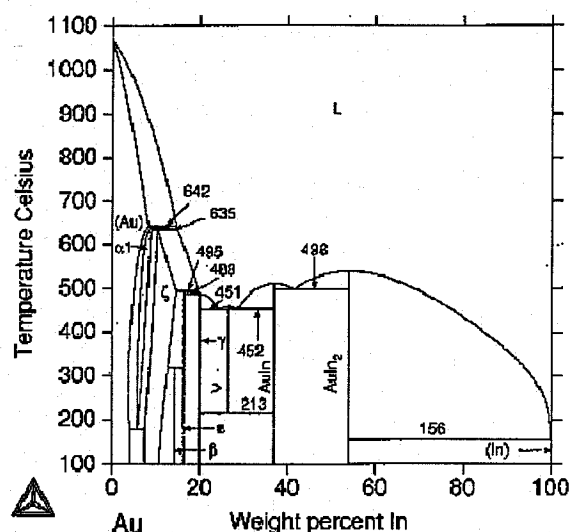


图 5-8 (a) 尖锥纳米线的 TEM 照片, 标尺 40 nm。插入的是 SAED 花样。(b) 尖锥纳米线的 HRTEM 照片。

5.3.3 一步退火法制备的氧化铟纳米线的生长机制



Au-In Crystal Structure Data

Phase	Pearson Symbol	Strukturbericht	Prototype	Model
(Au)	cP4	A1	Cu	RK
α_1	hP14	DO ₁₉	Ni ₃ Ti	CE
α_2	hP2	A3	Mg	CE
β			Cu ₄ Sb	CE
β_1	hP26		Cu ₉ Sb	CE
γ				CE
γ'	cP8	DO ₁₆	β -Cu ₂ Ti	CE
γ''	cP52	D ₈	Cu ₂ Al ₄	CE
γ'''			Au ₂ In ₃	CE
γ''''	hP6	D ₆ ₁₂	Ni ₂ Al ₁₃	CE
AuIn				CE
AuIn ₂	cP12	C1	CaF ₂	CE
(In)	tI2	A6	In	RK

L. Ansara, J.P. Nabut, C. Jephthé (1991)

图 5-9 Au-In 合金相图和晶体结构数据[77]

纳米线的生长通常遵循气—固 (VS) 自催化生长机制或气—液—固 (VLS) 催化生长机制。对于 VS 生长机制, 金属氧化纳米线生长是通过金属液态颗粒的自催化实现的, 其顶端不会被观察到催化剂纳米颗粒的存在[76]。然而, 在我们的实验中, 通过 TEM 可以明显的观察到氧化铟纳米线顶端存在着 Au—In 合金纳米颗粒。这一表征结果说明该氧化铟纳米线的生长遵循 Au 催化的 VLS 生长机制, 而不是 In 催化的 VS 生长机制。根据 Au—In 合金相图[77—78], 如图 5-9 所示, Au_7In_3 体合金材料的熔点为 450°C , 这一温度高于我们实验的生长温度。然而, 在氧化铟纳米线生长期间, 5 nm 的 Au_7In_3 纳米颗粒是有可能保持液态的, 因为纳

米颗粒的熔点随着其尺寸的减小而降低[79]。此外,对于 Au 催化生长的纳米线,关于纳米线生长温度为 400 °C[80]和 360 °C[81]的工作已被报道。为了证实 Au 在氧化铟纳米线生长过程中的催化活性,在同样的典型实验条件下,我们使用了没有镀金的含氧 20%的铟膜做实验。实验结果显示,玻璃衬底上没有发现纳米线。这一结果表明, Au 作为催化剂氧化铟纳米线的成核和生长,这一点可能与 Au 很难被氧化因而在纳米线生长期间得以保持高的催化活性有关。根据传统的 VLS 生长机制[82],纳米线在 Au 等催化剂的引导下发生异向生长,形成直径均匀的纳米线。显然,我们实验得到的直氧化铟纳米线严格的遵循了这种生长机制。然而,对于尖锥状氧化铟纳米线,在 Au 催化的轴向生长期间,可能还存在着一个径向生长过程(a side growth) [4, 83-84],正是这一生长过程最终导致了尖锥状氧化铟纳米线直径的不均匀性。直纳米线和尖锥状纳米线是在相同实验条件下分别从 20 nm 厚金膜/300 nm 厚铟膜上和 20 nm 厚金膜/1 μm 厚铟膜上生长出来的,因此,较厚的铟膜可能改变了纳米线的生长环境,结果纳米线除了沿着轴向生长外,还发生了径向生长过程,最终形成了尖锥状纳米线。但是,导致尖锥状纳米线尖端弯曲的因素并不清楚。

为了进一步理解纳米线从金膜/含氧铟膜上直接生长的过程,除了含氧 20%的铟膜外,我们还使用了无氧铟膜做同样的实验,其中所谓无氧铟膜中氧的含量在 EDX 的可探测范围内。无氧铟膜是在高真空室利用热蒸发手段沉积在玻璃上的,然后无氧铟膜上同样被镀了 20 nm 厚的金膜。经过同样 400 °C 下的氧化退火工艺后,SEM 观察发现,对于无氧铟膜,除了稀疏的几个纳米线外,玻璃衬底表面上出现了大量的皱褶。这些皱褶显示了在氧化退火过程中,铟融化后具有高度的流动性(铟的熔点 156 °C)。然而,对于含氧 20%的铟膜,除了大量的纳米线外,玻璃衬底表面上没有发现这样的皱褶。这一表征结果表明,含氧铟膜在氧化退火实验过程中具有较低的流动性,铟膜中含有一定量的氧可促进纳米线的大量生长。据此我们认为,对于无氧铟膜,在氧化退火期间,铟的流动淹没了大量 Au 催化剂颗粒或氧化铟核,阻止了核的一维异向生长,导致了大量皱褶的形成。对于含氧 20%的铟膜,铟膜具有较低的流动性,避免了大量氧化铟核被融化的铟淹没。因此,这些核可以导致纳米线的一维生长。此外,铟膜中的氧也可能有助于 Au-In 合金中的 In 被氧化形成氧化铟核。而 Au 催化剂颗粒位于氧化铟纳米线的

顶部则是归因于催化剂与含氧铟膜之间较弱的结合力。

5.3.4 一步退火法制备的氧化铟纳米线的场发射特性

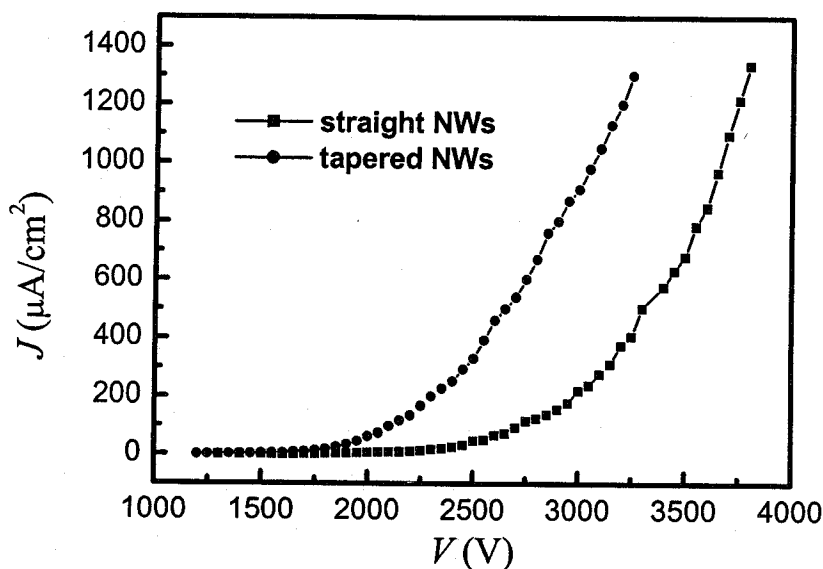


图 5-10 直纳米线和尖锥状纳米线场发射的 $J-V$ 曲线

对于一步退火法在玻璃片上直接生长的氧化铟纳米线，两种形貌纳米线的场发射电流密度相对于电压 ($J-V$) 曲线在图 5-10 (a) 中给出。直纳米线和锥形纳米线的开启场强分别是 5.8 和 4.3 V/ μm ，阈值场强分别是 12 和 10 V/ μm 。显然，锥形纳米线的开启场强 & 阈值场强都低于直纳米线，尽管直纳米线的长径比大于锥形纳米线。一般认为，大的长径比会导致纳米线场发射端高的局域场强。但是，影响场发射端局域场强的还有另一个不可忽视的重要因素——场屏蔽效应。根据碳纳米管场发射的研究结果[85-86]，场屏蔽效应大小与纳米线的线高和线间距之间的比值有关，当线高大于线间距的两倍后，场屏蔽效应就变得越加明显。由图 5-6 可知，直纳米线的线高与线间距比远大于尖锥状纳米线，所以直纳米线场发射受场屏蔽效应的影响大于尖锥状纳米线。

图 5-11 给出了直纳米线和尖锥状纳米线场发射相应的 $F-N$ 曲线。两条曲线都表现出粗略的线性特征，表明采用一步退火法生长的这两种形貌氧化铟纳米线的场发射遵循传统的 FN 场发射机制。

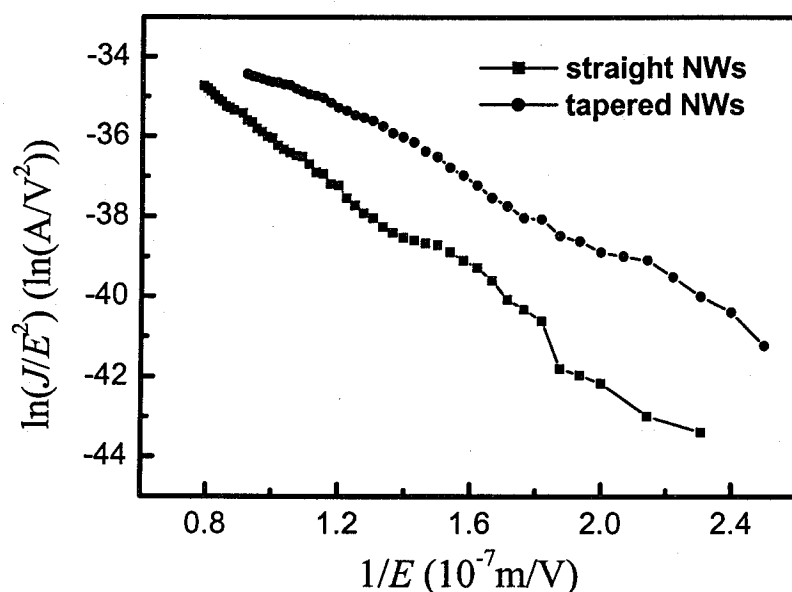


图 5-11 直纳米线和尖锥状纳米线场发射的 $F-N$ 曲线。

5.4 三种衬底上的氧化铜纳米线在场发射特性方面的比较

表 5.1 砷化铟、玻璃、硅片三种衬底上氧化铜纳米线场发射特性比较

	InAs 衬底 (VLS) (直线)	玻璃衬底 (VLS) (直线/锥)		Si 衬底 (VS) (直线/锥)	
$E_{\text{turn-on}}(\text{V}/\mu\text{m})$	7	5.8	4.3	5.7	3.6
$E_{\text{thr}}(\text{V}/\mu\text{m})$	11.3	12	10	11.3	6.75
密度	中	大	中	小	小
顶端催化剂	无	有	有	无	无
h/r	~ 100	~ 200	~ 100	~ 200	~ 267
线的表面	As	干净	干净	干净	干净

表 5.1 列出了 InAs、玻璃、硅片三种衬底上直接生长的氧化铜纳米线在开启场强和阈值场强上的比较。其中，黑体字是锥形纳米线的参数。由表中数据可知，

与玻璃和硅片上的直纳米线相比, InAs衬底上纳米线的开启场强最高。如果仅从纳米线的密度、顶端催化剂以及取向性上考虑, InAs衬底上纳米线的开启场强至少应该低于玻璃片上纳米线。但是考虑到InAs衬底上纳米线的 h/r 仅是其他纳米线的一半, 并且纳米线表面还沾附有单质As或氧化砷, 所以我们推测可能是这些因素提高了它的开启场强。虽然InAs衬底上纳米线的开启场强最高, 但是它的阈值场强却与硅衬底上纳米线的相同, 是三者中最低的。这是因为随着场发射电流密度的增大, 纳米线表面上, 尤其是纳米线发射端表面上的As或氧化砷将会被脱附, 从而提高了场发射电流密度。

与硅片上的锥形纳米线相比, 玻璃片上锥形纳米线的开启场强和阈值场强都比较高。原因可能有以下几点:

1. 催化剂颗粒的影响。一步退火法制备的锥形纳米线顶端有 Au 催化剂颗粒, 它将会降低纳米线的场发射电流密度。

2. 衬底的影响。一步退火法制备的锥形纳米线采用玻璃为衬底, 虽然玻璃片的各个表面已被预先镀了 10 nm 的金膜, 但是由于镀金工艺等方面的原因, 仍有可能无法保证纳米线与阴极板之间良好的电接触, 从而降低了场发射电流密度。

3. 纳米线形貌和密度的影响。对比图 5-1 (b) 和 5-6 (c) 可知, 一步退火法制备的锥形纳米线除了因密度较大从而导致场发射中存在较强场屏蔽效应外, 还因为其长径比小于两步退火法制备的锥形纳米线而使得纳米线发射端的局域场强较小, 从而影响到其场发射电流密度也较小。

5.5 小结

首次在 400 °C 低温下采用两种不同的方法从铟膜上直接生长了氧化铟纳米线。研究发现, 对于金/无氧铟膜, 需要采用两步退火法对其进行两次退火才可以直接生长出氧化铟纳米线。通过改变铟膜的厚度可以获得不同形貌的纳米线。该方法合成的纳米线遵循自催化的 VS 生长机制。对于金/含氧铟膜, 只需采用一步退火法对进行一次退火即可。同样可以从两种厚度的铟膜上直接生长出了两种不同形貌的氧化铟纳米线, 即直纳米线和锥形纳米线。该方法合成的纳米线则遵循金催化的 VLS 生长机制。研究结果表明, 铟膜中含有一定量的氧促进了纳米线的大量生长。

分别测量了这两种不同退火法获得的氧化钨纳米线的场发射,获得了低达 $3.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的开启场强和 $6.75 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的阈值场强。根据场发射实验结果,从场屏蔽效应等方面对锥形纳米线和直纳米线的场发射进行了比较和讨论;从衬底、催化剂颗粒、纳米线的密度、长径比等角度对这两种退火法获得的氧化钨纳米线的场发射进行了比较和讨论。

参考文献

1. S. Y. Li, C. Y. Lee, P. Lin, T. Y. Tseng, *Nanotechnology* 16, 451 (2005).
2. S. Q. Li, Y. X. Liang, and T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 87, 143104 (2005).
3. H. B. Jia, Y. Zhang, X. H. Chen, J. Shu, X. H. Luo, Z. S. Zhang, and D. P. Yu, *Appl. Phys. Lett.* 82, 4146 (2003).
4. P. Nguyen, H. T. Ng, T. Yamada, M. K. Smith, J. Li, J. Han, and M. Meyyappan, *Nano Lett.* 4, 651 (2004).
5. C. Li, D. H. Zhang, X. L. Liu, S. Han, T. Tang, J. Han, and C. W. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* 82, 1613 (2003).
6. Z. R. Dai, Z. W. Pan, and Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* 13, 9(2003).
7. P. D. Yang, and C. M. Lieber, *J. Mater. Res.* 12, 2981(1997)
8. Z. L. Wang, Z. R. Dai, R. P. Gao, Z. G. Bai, and J. L. Gode, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3349(2000)
9. Z. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, *Science*, 291, 1947(2001)
10. Y. Yin, G. Zhang, and Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.* 12, 293(2002).
11. C. Tang, Y. Bando, and T. Sato, *J. Phys. Chem. B* 106, 7449(2002)
12. Y. Li, Y. Bando, and T. Sato, *Chem. Phys. Lett.* 359, 141(2002)
13. Y. Q. Zhu, W. K. Hsu, W. Z. Zhou, M. Terrones, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, *Chem. Phys. Lett.* 347, 337(2001)
14. B. D. Bao, Y. F. Chen, and N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 81, 757(2002)
15. M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, and P. Yang, *Adv. Mater.* 13, 113(2001)
16. M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo,

- and P. Yang, *Science*, **292**, 1897(2001)
17. P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Janeson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, and H. J. Choi, *Adv. Funct. Mater.* **12**, 323(2002)
 18. Y. C. Kong, D. P. Yu, B. Zhang, W. Feng, and S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 407(2001)
 19. Y. W. Wang, L. D. Zhang, G. Z. Wang, X. S. Peng, Z. Q. Chu, and C. H. Liang, *J. Cryst. Growth*, **234**, 171(2002)
 20. Y. Dai, Y. Zhang, Q. K. Li, C. W. Nan, *Chem. Phys. Lett.* **358**, 83(2002)
 21. C. Xu, G. Xu, Y. Liu, G. Wang, *Solid State Commun.* **122**, 175(2002)
 22. L. Guo, J. X. Cheng, X. Y. Li, Y. J. Yan, S. H. Yang, C. L. Yang, J. N. Wang, *Mater. Sci. Eng, C* **16**, 123(2001)
 23. X. L. Xu, D. P. Yu, S. Q. Feng, X. F. Duan, Z. Zhang, *Nanostruct. Mater.* **8**, 373(1997)
 24. Z. R. Dai, Z. W. Pan, and Z. L. Wang, *Solid State Commun.* **118**, 351(2001)
 25. Z. R. Dai, G. L. Gole, J. D. Stout, and Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **106**, 1274(2002)
 26. J. Q. Hu, X. L. Ma, N. G. Shang, Z. Y. Xie, N. B. Wong, C. S. Lee, and S. T. Lee, *J. Phys. Chem. B* **106**, 3823(2002)
 27. Z. G. Bai, D. P. Yu, H. Z. Zhang, Y. P. Wang, X. Z. Gai, Q. L. Hang, G. C. Xiong, and S. Q. Feng, *Chem. Phys. Lett.* **303**, 311(1999)
 28. Y. H. Tang, Y. F. Zhang, N. Wang, I. Bello, C. S. Lee, and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3824(1999)
 29. D. P. Yu, Y. J. Xing, Q. L. Hang, H. F. Yan, J. Xu, Z. H. Xi, and S. Q. Feng, *Physica E*, **9**, 305(2001)
 30. H. E. Yan, Y. J. Xing, Q. L. Hang, D. P. Yu, Y. P. Wang, J. Xu, Z. H. Xi, and S. Q. Feng, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 224(2000)
 31. B. Zhang, Y. Wu, P. Yang, and J. Liu, *Adv. Mater.* **14**, 122(2002)
 32. S. Jin, Q. Li, and C. S. Lee, *Phys. Status Solidi A* **188**, R1(2001)
 33. Y. J. Chen, J. B. Li, Y. S. Han, Q. M. Wei, and J. H. Dai, *Appl. Phys. A* **74**, 433(2002)

34. Y. W. Wang, C. H. Liang, G. W. Meng, X. S. Peng, and L. D. Zhang, *J. Mater. Chem.* **12**, 651(2002)
35. C. H. Liang, L. D. Zhang, G. W. Meng, Y. W. Wang, and Z. Q. Chu, *J. Noncryst. Solids* **277**, 63(2000)
36. Z. L. Wang, R. P. Gao, Z. R. Dai, J. L. Gole, and J. D. Stout, *Adv. Mater.* **12**, 1938(2000)
37. Y. J. Chen, J. B. Li, Y. S. Han, and J. H. Dai, *J. Mater. Sci. Lett.* **21**, 175(2002)
38. W. Wang, C. Xu, G. Wang, Y. Liu, and C. Zheng, *Adv. Mater.* **14**, 837(2002)
39. X. S. Peng, Y. W. Wang, J. Zhang, X. F. Wang, L. X. Zhao, G. W. Meng, and L. D. Zhang, *Appl. Phys. A* **74**, 437(2002)
40. C. Liang, G. Meng, Y. Lei, F. Phillipp, and L. Zhang, *Adv. Mater.* **13**, 1330(2002)
41. J. Zhang, and L. Zhang, *Solid State Commun.* **122**, 493(2002)
42. G. Gundiah, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **351**, 189(2002)
43. X. C. Wu, W. H. Song, W. D. Huang, M. H. Pu, B. Zhao, Y. P. Sun, J. J. Du, *Chem. Phys. Lett.* **328**, 5(2000)
44. H. Z. Zhang, Y. C. Kong, Y. Z. Wang, X. Du, Z. G. Bai, J. J. Wang, D. P. Yu, Y. Ding, Q. L. Hang, and S. Q. Feng, *Solid State Commun.* **109**, 677(1999)
45. X. S. Fang, and L. D. Zhang, *J. Matt. Sci. Technol.* **22**, 1 (2006)
46. H. J. Chun, Y. S. Choi, S. Y. Bae, and J. Park, *Appl. Phys. A* **81**, 539(2005)
47. C. L. Hsin, J. H. He, and L. J. Chen, *Appl. Surf. Sci.* **244**, 101(2005)
48. Y. F. Hao, G. W. Meng, C. H. Ye, and L. D. Zhang, *Cryst. Growth Design* **5**, 1617(2005)
49. F. H. Zeng, and X. Zhang, *Matt. Sci. Forum*, **475-479**, 3513(2005)
50. X. F. Chu, C. H. Wang, D. L. Jiang, and C. M. Zheng, *Chem. Phys. Lett.* **399**, 461(2005)
51. Q. Wan, Z. T. Song, S. L. Feng, and T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4759(2004)
52. K. C. Kam, F. L. Deepak, A. K. Cheetham, and C. N. R. Rao *Chem. Phys. Lett.* **397**, 329(2004)

53. P. Guha, S. Kar, and S. Chaudhuri, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3851(2004)
54. H. J. Chun, Y. S. Choi, S. Y. Bae, H. C. Choi, and J. Park, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 461(2004)
55. F. H. Zeng, X. Zhang, J. Wang, L. S. Wang, and L. N. Zhang, *Nanotechnology*, **15**, 596(2004)
56. Y. J. Zhang, H. Ago, J. Liu, M. Yumura, K. Uchida, S. Ohshima, S. Iijima, J. Zhu, and X. Z. Zhang, *J. Cryst. Growth*, **264**, 363(2004)
57. X. Y. Kong, and Z. L. Wang, *Solid State Commun.* **128**, 1(2003)
58. J. Zhang, F. H. Jiang, and Z. H. Dai, *J. Phys. D-Appl. Phys.* **36**, 2046(2003)
59. Y. Zhang, H. B. Jia, D. P. Yu, X. H. Luo, Z. S. Zhang, X. H. Chen, and C. Lee, *J. Matt. Res.* **18**, 2793(2003)
60. J. Y. Lao, J. Y. Huang, D. Z. Wang, and Z. F. Ren, *Adv. Matt.* **16**, 65(2004)
61. J. S. Jeong, J. Y. Lee, C. J. Lee, S. J. An, and G. C. Yi, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 246(2004)
62. X. C. Wu, J. M. Hong, Z. J. Han, and Y. R. Tao, *Chem. Phys. Lett.* **373**, 28(2003)
63. J. Zhang, X. Qing, F. H. Jiang, and Z. H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **371**, 311(2003)
64. W. S. Seo, H. H. Jo, K. Lee, and J. T. Park, *Adv. Matt.* **15**, 795(2003)
65. Z. L. Wang, Z. W. Pan, and Z. R. Dai, *Microscopy and Microanalysis*, **8**, 467(2002)
66. X. S. Peng, G. W. Meng, J. Zhang, X. F. Wang, Y. W. Wang, C. Z. Wang, and L. D. Zhang, *J. Matt. Chem.* **12**, 1602(2002)
67. L. Dai, X. L. Chen, J. K. Jian, M. He, T. Zhou, and B. Q. Hu, *Appl. Phys. A*, **75**, 687(2002)
68. C. Li, D. H. Zhang, S. Han, X. L. Liu, T. Tang, and C. W. Zhou, *Adv. Matt.* **15**, 143(2003)
69. X. S. Peng, Y. W. Wang, J. Zhang, X. F. Wang, L. X. Zhao, G. W. Meng, and L. D. Zhang, *Appl. Phys. A*, **74**, 437(2002)
70. C. H. Liang, G. W. Meng, Y. Lei, F. Phillipp, and L. D. Zhang, *Adv. Matt.* **13**,

1330(2001)

71. Y. X. Liang, S. Q. Li, and T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* (Accepted)
72. S. Q. Li, Y. X. Liang, C. Wang, X. Q. Fu, and T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 2006, (proof)
73. G. W. Sears, *Acta. Met.* **3**, 367 (1955).
74. R. Stratton, *Proc. Phys. Soc.* **68B**, 430B, 746 (1955).
75. S. H. Jo, J. Y. Lao, Z. F. Ren, R. A. Farrer, T. Baldacchini, and J. T. Fourkas, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4821 (2003)
76. P. Nguyen, H. T. Ng, and M. Meyyappan, *Adv. Mater.* **17**, 1773 (2005).
77. Ansara, and J. -Ph. Nabot, *Calphad* **16**, 13 (1992)
78. Ansara, and J. -Ph. Nabot, *Thermochimica Acta* **129**, 89(1988)
79. K. Dick, T. Dhanasekaran, Z. Zhang, and D. Meisel, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 2312 (2002)
80. X. Wang, Q. W. Li, Z. B. Liu, J. Zhang, Z. F. Liu, and R. M. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4941 (2004).
81. S. Kan, T. Mokari, E. Rothenberg, and U. Banin, *Nat. Mater.* **2**, 155 (2003)
82. R. S. Wagner, and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89 (1964).
83. T. Gao, and T. H. Wang, *J. Phys. Chem. B* **108**, 20045 (2004).
84. X. L. Chen, J. Y. Li, Y. C. Lan, and Y. G. Cao, *Mod. Phys. Lett. B* **15**, 27 (2001).
85. J. S. Suh, K. S. Jeong, and J. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2392 (2002).
86. L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J-M. Bonard, and K. Kern, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2071 (2000).

第六章 结论

利用自行研制的实验装置, 本文发展了几种低温生长氧化铟纳米线的方法, 探讨了这些方法获取的氧化铟纳米线的生长机理, 测量并研究了它们的场发射特性。本文的主要研究内容和研究结论如下:

1. 自行研制了纳米线低温生长装置。低温生长装置配备了可快速升温降温的加热器, 可产生电场的电极。在纳米线的低温生长过程中, 生长源和纳米线在同一衬底上。

2. 利用纳米线低温生长装置, 采用电场调控纳米线生长方向的方法, 首次在砷化铟衬底上直接生长了竖直取向的氧化铟纳米线。电场在氧化铟内部诱导产生的偶极子是纳米线取向生长的原因。氧化铟纳米线场发射特性研究表明, 场发射 F-N 曲线的非线性特征是场渗透和表面态引起的。

3. 发展了两种低温生长氧化铟纳米线的方法, 即两步退火法和一步退火法。采用这两种方法, 首次在 400 °C 低温下从铟膜上直接生长了氧化铟纳米线。对硅片上的金/无氧铟膜进行两次退火, 生长出的氧化铟纳米线遵循气-固生长机制。对玻璃片上的金/含氧铟膜进行一次退火, 生长出的氧化铟纳米线遵循气-液-固生长机制, 且铟膜中含有一定量的氧有助于纳米线的大量生长。我们测量了这些纳米线的场发射, 获得了低至 3.6 V/ μm 的开启场强和 6.75 V/ μm 的阈值场强; 并从场屏蔽效应等方面比较和讨论了不同形貌纳米线的场发射特性; 从衬底、催化剂颗粒、纳米线的密度、长径比等角度比较和讨论了采用不同退火法获得的氧化铟纳米线的场发射特性。