

# 分级氧化铟纳米结构的同质外延生长及发光性能\*

郭太波 陈翌庆 张新华 刘利柱

(合肥工业大学材料科学与工程学院 合肥 230009)

**摘要** 用无催化碳热还原法合成了大量三维分级的  $\text{In}_2\text{O}_3$  亚微/纳米结构, 用 XRD、SEM、TEM 和 EDS 等手段对  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米棒的形貌、成分和结构进行了表征。结果表明:  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米棒为具有体心立方结构单晶, 沿着  $\langle 100 \rangle$  和  $\langle 111 \rangle$  方向外延生长, 属于自组装和气固外延生长机制。同质外延生长的分级结构是“二次成核”和气固生长协同作用造成的。 $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米棒的室温光致发光的发光峰位于 386 和 435 nm, 属于紫外发光和蓝光发光, 分别起源于近带边发射和光生空穴与占据单离子氧空位的电子之间的复合。

**关键词** 无机非金属材料, 氧化铟, 纳米结构, 分级, 同质外延

**分类号** O472

**文章编号** 1005-3093(2011)01-0007-06

## Homoepitaxial Growth and Photoluminescence Properties of Hierarchical $\text{In}_2\text{O}_3$ Nanostructures

GUO Taibo CHEN Yiqing\*\* ZHANG Xinhua LIU Lizhu

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

\* Supported by National Natural Science Foundation of China No.20671027.

Manuscript received October 26, 2010; in revised form January 5, 2011.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(0551)2901365, E-mail:chenyq63@126.com

**ABSTRACT** Large-scale hierarchical  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanostructures have been synthesized using vapor transport and condensation method without any catalyst, taking advantage of the self-assembly property and epitaxial vapor-solid (VS) growth mechanism, and were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy. The results show that the  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanorods are single crystals with body-centered cubic (bcc) structure, epitaxially growing along  $\langle 100 \rangle$  and  $\langle 111 \rangle$  directions. Homoepitaxial interconnections can be observed at the branched junctions, and the growth process of the nanorods arrayed on the microcrystals is a combination of “secondary nucleation” and VS process. The room-temperature photoluminescence spectrum of  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanostructures exhibited ultraviolet emission at 386 nm and blue emission at 435 nm, which can be ascribed to the near-band-edge (NBE) emission and the possible recombination of a photo-excited hole with an electron occupying the singly ionized oxygen vacancies, respectively.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , nanostructure, hierarchical, homoepitaxial

纳米材料的物理化学性能对其形貌和尺寸的依赖性, 是当前纳米材料研究的重要方向之一。由一维纳米结构“由下而上”地构建半导体器件是纳米科技未来的发展方向, 关键问题是合理控制器件中的结构单元的均一性(形貌、成分、尺度等)<sup>[1]</sup>。不同形貌纳米结构的可控合成以及结构新颖纳米结构的制备, 一直是纳米材料研究中极富挑战性的问题之一。例如, 分级结构通常产生更优异的整体协同性质, 不仅具有

结构单元的特性, 还可能具有纳米结构单元组合产生的耦合效应、协同效应等。

$\text{In}_2\text{O}_3$  是一种重要的宽带隙透明半导体材料, 其直接带隙为 3.55–3.75 eV, 且具有良好的导电性。由于其独特的电学、化学和光学性质,  $\text{In}_2\text{O}_3$  在化学、生物传感、太阳能电池、光催化、光电子和平板显示等领域得到了广泛应用<sup>[2–4]</sup>。自 2001 年王中林等<sup>[5]</sup>首次采用热蒸发的方法制备  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米带以来,  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米结构的制备及其物理化学性质与应用的研究受到了极大关注。到目前为止, 人们采用各种物理化学方法已制备出纳米线、八面体、纳米颗粒、纳米管等多种  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米结构<sup>[6–9]</sup>。本文以氧化铟和石墨

\* 国家自然科学基金 20671027 资助项目。

2010 年 10 月 26 日收到初稿; 2011 年 1 月 5 日收到修改稿。

本文联系人: 陈翌庆, 教授

混合粉末为原料,用气相传输沉积法制备具有分级结构的  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米棒,并探讨分级  $\text{In}_2\text{O}_3$  亚微/纳米结构的同质外延生长机理和发光性能。

## 1 实验方法

将  $\text{In}_2\text{O}_3$ (99.99%) 和石墨的混合粉末放入陶瓷舟中,再将陶瓷舟放入水平管式炉的刚玉管正中央,并将清洗过的硅片放在距离中心 8 cm 的下风处。将刚玉管密封,用真空泵将刚玉管内的压力抽至 1.33 Pa, 然后通入载流气体 (Ar), 流量为 60 mL/min。将管式炉升温到 1050 °C, 保温 90 min 后随炉自然冷却到室温。在取出的硅衬底表面,附着一层灰色沉积物。

用 X 射线衍射仪 (XRD)、拉曼 (Raman)、场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM. JEOL. JSM 6700F) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM. JEOL 2010) 观察灰色沉积物的形貌和微观结构。用透射电镜上附带的 X 射线能量散射谱仪 (EDS) 分析其化学成分。用稳态荧光光谱仪 (FLUOROLOG-3-TAU) 测量其室温光致发光谱 (PL), 激发光源为 Xe 灯, 激发波长为 325 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物的成分和晶体结构

从图 1a 可以看出,产物的结晶度很高,所有的衍射峰与立方相的  $\text{In}_2\text{O}_3$  的峰吻合,晶胞参数为  $a=1.011$  nm, 没有杂质表明生成的产物纯度很高。图 1b 为常温下拉曼光谱,位于 108, 132, 307, 366, 495, 522 和 629  $\text{cm}^{-1}$  的拉曼峰对应立方相  $\text{In}_2\text{O}_3$ 。拉曼物相成分结果与 XRD 分析结果是一致的,特征拉曼峰的半高宽较窄且峰形尖锐,说明制备的  $\text{In}_2\text{O}_3$  相结晶良好。

由低分辨扫描图像图 2a 可见,大量分级的  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米棒生长在不同形状的微米晶上(多面体,锥状等),

纳米棒的直径和长度分别约为 200 nm 和 5  $\mu\text{m}$ 。从局部高倍照片可见(图 2b),纳米棒阵列垂直生长在不规则的多面体微晶的某些表面上,表面的一些白色颗粒和初生的纳米棒为二次成核生长机制提供了证据。从图 2c 可见,在微米锥体四周沿不同方向生长有较细的纳米锥。图 2d 表明,取向一致的纳米棒阵列生长在微晶锥体不同的表面上。

图 3a 为单根分级纳米棒的 TEM 照片,插图分别为两纳米棒交接处对应的选区电子衍射 (SEAD) 和能谱 (EDS) 照片。纳米棒为立方相单晶结构,其成分为 In 和 O(Cu 元素来自铜网),分级纳米棒的生长分别沿着 [100] 和 [010] 方向。图 3b 和 3c 分别为纳米棒顶端和交接处对应的高分辨 TEM 照片,两个垂直方向的相邻晶面的晶面间距均为 0.505 nm,分别对应于立方  $\text{In}_2\text{O}_3$  的 (200) 和 (020) 晶面。

图 4a 为纳米棒的 TEM 照片及交接处的 SAED 照片(插图),由 SAED 标定结果可知,两个分支纳米棒的生长方向分别为 [100] 和  $[11\bar{1}]$ ,其夹角为 54.7°,与测量结果一致。图 4b 和 4c 分别为纳米棒顶端和交接处的高分辨照片。两个垂直方向的相邻晶面的晶面间距为 0.505 nm 和 0.715 nm,对应于晶面 (200) 和 (01 $\bar{1}$ )。从图 4b 还可以清楚地看到锥状尖端平滑的侧面为 (11 $\bar{1}$ ) 晶面,其晶面间距为 0.584 nm,与用立方系晶面间距公式  $d^2=(h^2+k^2+l^2)/a^2$  计算的结果一致。

### 2.2 $\text{In}_2\text{O}_3$ 纳米结构的生长机理

如果在纳米结构的端部有纳米颗粒,其生长一般为 VLS 机制<sup>[10]</sup>。而对于本文的  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米棒,在其顶端发现没有任何催化剂颗粒,因此判定纳米棒的生长符合 VS 机制<sup>[11]</sup>。从高分辨晶格照片可见,大多数纳米棒顶端为锥尖结构,为气-固条件下的螺旋生长机制提供了证据<sup>[12,13]</sup>。晶体的形状主要取决于晶核

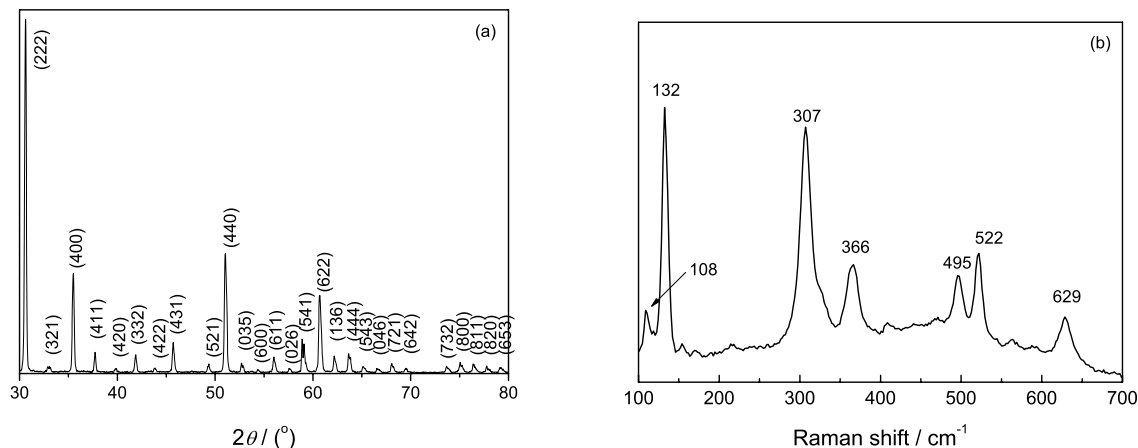


图 1  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米结构的 X 射线衍射图谱和拉曼光谱图

Fig.1 XRD (a) and Raman spectra (b) of the as-synthesized  $\text{In}_2\text{O}_3$  submicron/nanostructures

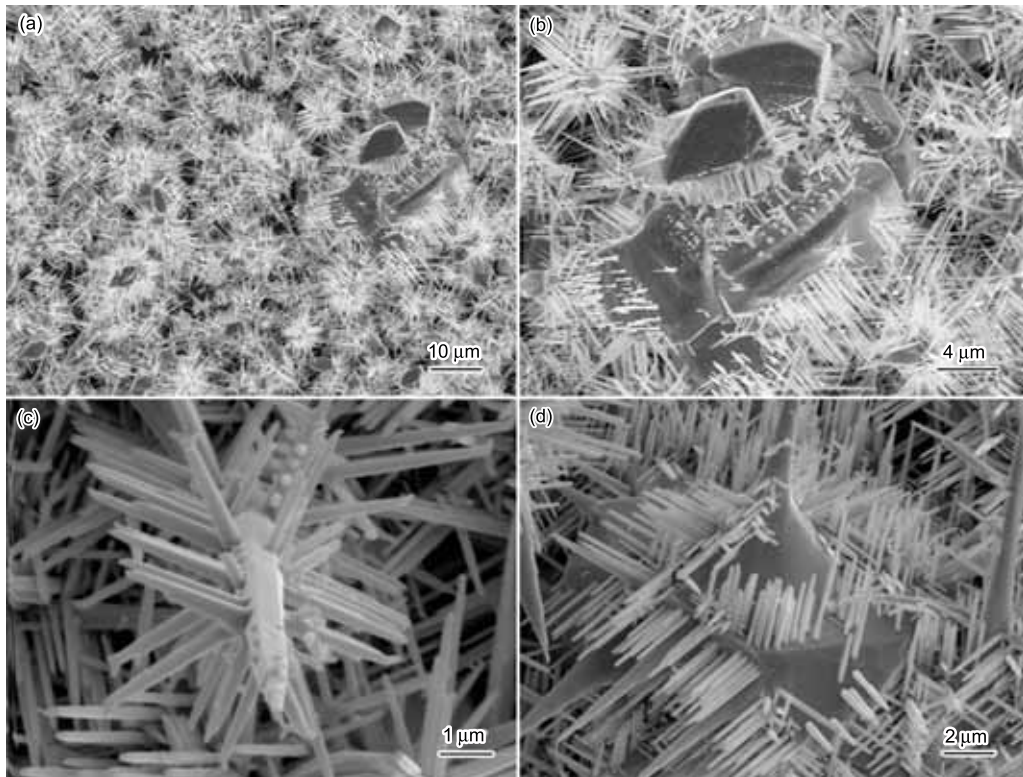


图 2 分级  $\text{In}_2\text{O}_3$  亚微/纳米的 SEM 照片

Fig.2 Different magnification SEM images of hierarchical  $\text{In}_2\text{O}_3$  submicron/nanostructures

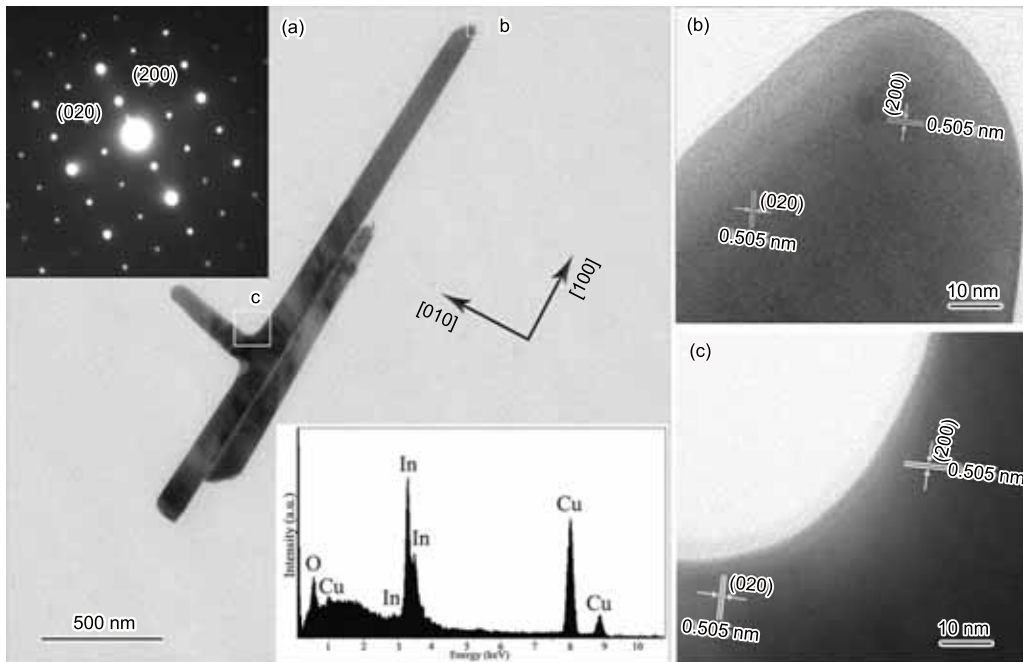


图 3 氧化铟分级纳米棒的 TEM 照片和分级纳米棒顶端和交接处的 HRTEM 照片, 插图分别为 SAED 花样和 EDS 图片

Fig.3 Bright-field TEM image (a) of a single hierarchical  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanorods, insets are the SAED pattern and EDS spectrum, and HRTEM lattice images of the tip (b) and the junction(c) of the  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanorod.

的形成与生长过程中不同方向上的生长速度。不同晶面的表面能通常是不相同的, 垂直于某晶面方向的生

长速率与其表面能成正比。对于  $\text{In}_2\text{O}_3$  体心立方铁锰矿结构, 其表面能大小的排序为:  $\gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{100\}} <$

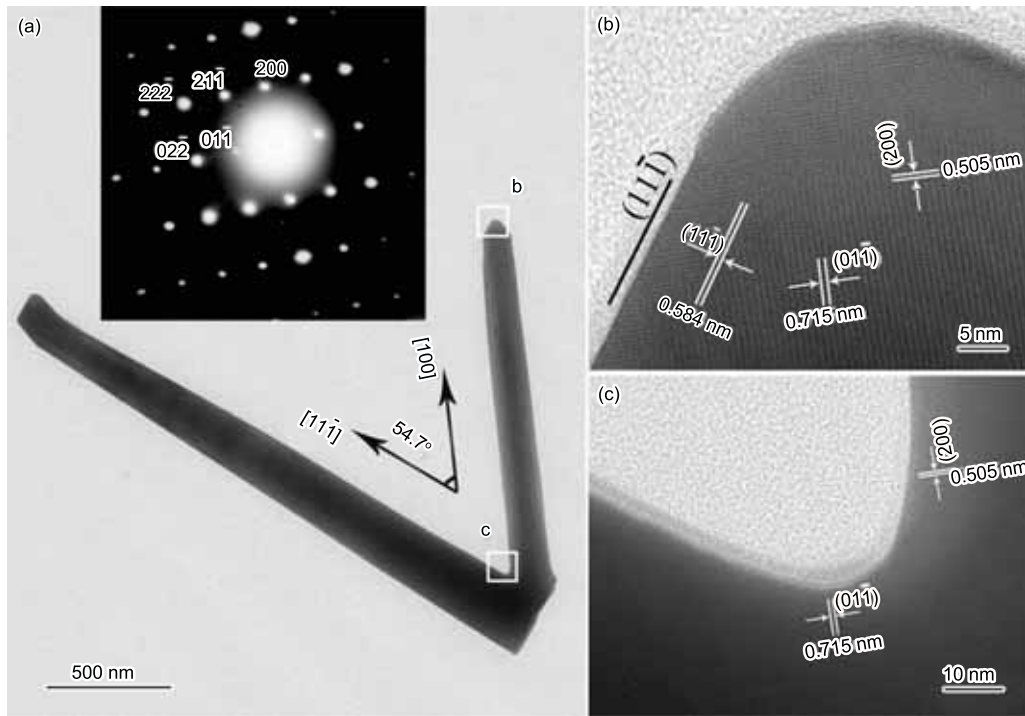


图 4 (a) 纳米棒的 TEM 照片, 插图为 SAED 衍射花样 (b)-(c) 分别为分级纳米棒顶端和交接处的 HRTEM 照片

Fig.4 (a) TEM image of  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanostructure with two branched nanorods, inset is the SAED pattern. (b) (c) HRTEM lattice images of the  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanorods corresponding to the tip and the junction, respectively.

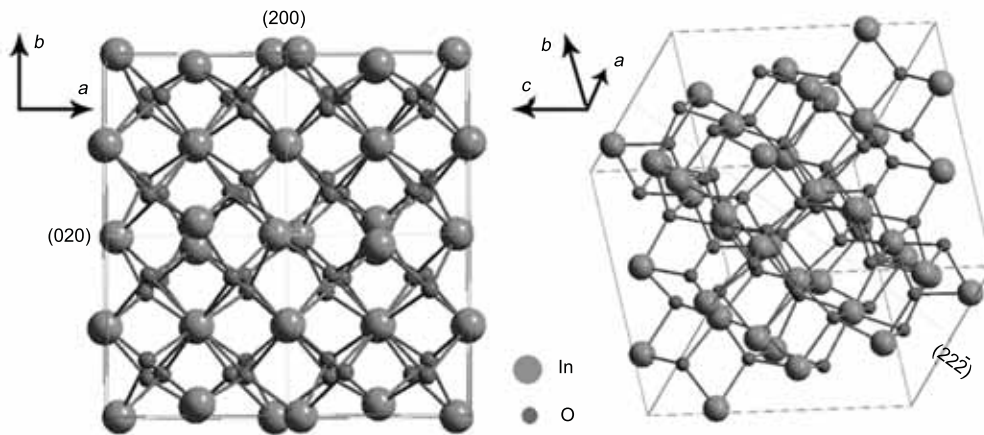


图 5 不同视角的三维  $\text{In}_2\text{O}_3$  原子模型

Fig.5 Tridimensional atom model of  $\text{In}_2\text{O}_3$  bcc structure in different visual angle

$\gamma_{\{110\}}$ , 生长速率大小的排序为:  $r_{\langle 111 \rangle} < r_{\langle 100 \rangle} < r_{\langle 110 \rangle}$ 。本文实验中氧化铟纳米棒沿着  $\langle 100 \rangle$  和  $\langle 111 \rangle$  方向外延生长, 因为温度、过饱和度和蒸汽压等动力学条件不能一直满足于低表面能, 导致一些亚稳态结构的出现及晶体沿不同的生长方向生长<sup>[14]</sup>。为了更直观地理解晶体外延生长取向与晶面的关系, 图 5 给出了模拟不同角度的晶体结构示意图。不同晶面的动力学生长参数各异, 即生长过程是各向异性的, 如图晶格中深色的 O 原子是四配位的, 浅色的 In 原子

是六配位的。在温度和过饱和度的影响下, 沿着  $\langle 100 \rangle$  和  $\langle 111 \rangle$  方向 In 和 O 原子交替堆垛构成不同的一维纳米结构。另外, 微晶表面出现的小面以及纳米棒的尖端形貌, 可能是由不同的表面能引起的。

二次催化剂沉积<sup>[15,16]</sup>、催化剂表面迁移<sup>[17,18]</sup>和催化剂直接气相沉积<sup>[19]</sup>等, 可以用来合成分级纳米结构。本实验中, 在纳米棒顶端没有发现催化剂颗粒, 也没有外加任何催化剂。结合对纳米棒成分和结构的分析, 分级  $\text{In}_2\text{O}_3$  亚微/纳米结构的形成受气相

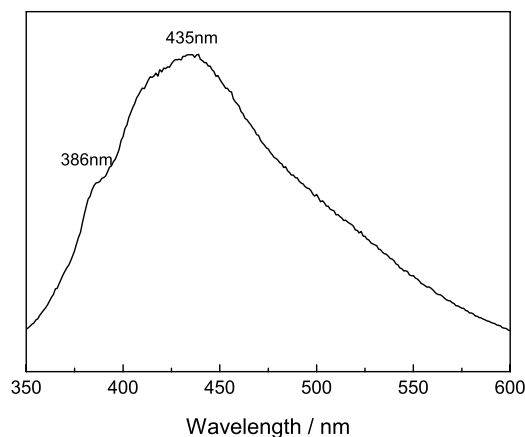
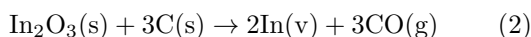
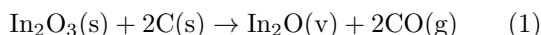


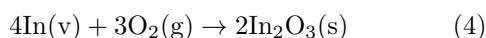
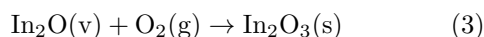
图 6  $\text{In}_2\text{O}_3$  亚微/纳米结构的室温光致发光谱

Fig.6 Room-temperature photoluminescence spectra of the synthesized  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanostructures

饱和度和不同晶面的生长动力学条件协同作用的影响。分级亚微/纳米结构的生长过程可以用以下反应式描述:



其中 s 为固态, v 为蒸气, g 为气态. 生成的  $\text{In}_2\text{O}$  蒸气和 In 蒸气分别与  $\text{O}_2$  发生如下反应:



在高温区  $\text{In}_2\text{O}_3$  碳还原为 In 和  $\text{In}_2\text{O}$  气相, 并被载流气输送到低温区硅衬底处。由于腔内剩余氧气将其氧化并在硅衬底上成核, 在较高的蒸气浓度下按照 Stranski-Krastanov 生长模型生长成不同的微晶体。紧接着, 腔内环境的不稳定造成大量的表面缺陷, 为二次成核提供了生长点。当气相饱和度达到一定数值时, 大量的 In 和  $\text{In}_2\text{O}$  气相分子氧化沉积, 外延生长形成一维  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米结构。最后, 在保温阶段形成分级纳米结构。在本实验中, 碳不仅使氧化铟还原, 而且通过降低氧分压形成较低过饱和度而促进一维纳米结构的生长。

### 2.3 发光性能

块体  $\text{In}_2\text{O}_3$  在室温下不发光<sup>[20]</sup>, 而  $\text{In}_2\text{O}_3$  的纳米颗粒, 纳米线和薄膜具有蓝-绿光与红光的发光现象<sup>[21-23]</sup>。氧化铟纳米结构的发光主要与制备过程中不完全氧化和晶化产生的氧空位 ( $V_{\text{O}}$ ) 和铟空位 ( $V_{\text{In}}$ ) 等缺陷有关, 这些缺陷在能带间隙中产生新的能级。F.Zeng 小组<sup>[24]</sup> 在 388 和 401 nm 处观察到

两个紫外发光峰, L.Dai 小组<sup>[25]</sup> 在 392 和 468 nm 分别观察到紫外峰和蓝光峰, Wu 小组<sup>[26]</sup> 在 416 和 435 nm 观察到很强的蓝光峰。本实验中在室温下以波长为 325 nm 的光激发所得样品的发光光谱, 如图 6 所示。在图 6 中, 发光峰分别位于 386 和 435 nm, 386 nm 紫外发光峰源自近带边发射, 而 435 nm 蓝发光峰主要与氧空位 ( $V_{\text{O}}$ ) 和铟空位 ( $V_{\text{In}}$ ) 等缺陷有关。在本实验的蒸发和氧化的过程中, 氧气不足可能造成产品不完全的氧化和晶化, 从而导致空位缺陷的产生, 这些缺陷在能带间隙中产生新的能级。强的蓝光发光, 起源于光生空穴与占据单离子氧空位的电子之间的辐射复合。

## 3 结 论

基于碳热还原反应并采用气相传输法, 可在硅衬底上可组装合成出具有分级的  $\text{In}_2\text{O}_3$  亚微/纳米结构。其形成归因于“二次成核”和气固外延生长对形貌的协同影响效果。在室温下 386 nm 处的紫外发光峰源自近带边发射, 而 435 nm 处的蓝发光峰源自光生空穴与占据单离子氧空位的电子之间的复合。

## 参 考 文 献

- 1 C.M.Lieber, Z.L.Wang, Functional Nanowires, MRS Bull., **32**, 99(2007)
- 2 K.G.Gopchandran, B.Joseph, J.T.Abraham, P.Koshy, V.K.Vaidyan, The preparation of transparent electrically conducting indium oxide films by reactive vacuum evaporation, Vacuum, **48**, 547(1997)
- 3 B.X.Li, Y.Xie, M.Jing, G.X.Rong, Y.C.Tang, G.Z.Zhang,  $\text{In}_2\text{O}_3$  hollow microspheres: Synthesis from designed  $\text{In}(\text{OH})_3$  precursors and applications in gas sensors and photocatalysis, Langmuir, **22**, 9380(2006)
- 4 X.S.Peng, G.W.Meng, J.Zhang, X.F.Wang, Y.W.Wang, C.Z.Wang, L.D.Zhang, Synthesis and photoluminescence of single-crystalline  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanowires, J. Mater. Chem., **12**, 1602(2002)
- 5 Z.W.Pan, Z.R.Dai, Z.L.Wang, Nanobelts of semiconducting oxides, Science, **291**, 1947(2001)
- 6 Y.F.Hao, G.W.Meng, C.H.Ye, L.D.Zhang, Controlled synthesis of  $\text{In}_2\text{O}_3$  octahedrons and nanowires, Cryst. Growth Des., **5**, 1617(2005)
- 7 S.T.Jean, Y.C.Her, Growth mechanism and photoluminescence properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanotowers, Cryst. Growth Des., **10**, 2104(2010)
- 8 M.R.Shi, F.Xu, controllable synthesis of  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanocubes, truncated nanocubes, and symmetric multipods, J. Phys. Chem. C, **111**, 16267(2007)
- 9 C.Li, D.H.Zhang, S.Han, Diameter-controlled growth of single-crystalline  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanowires and their electronic properties, Adv. Materials, **15**, 143(2003)
- 10 K.Hiruma, M.Yazawa, T.Katsuyama, Growth and optical properties of nanometer-scale GaAs and InAs whiskers, Appl. Phys. Rev., **77**, 447(1995)

- 11 Y.J.Zhang, N.L.Wang, S.P.Gao, R.R.He, S.Miao, J.Liu, J.Zhu, X.Zhang, A simple method to synthesize nanowires, *Chem. Mater.*, **14**, 3568(2002)
- 12 Z.Cui, G.W.Meng, W.D.Huang, G.Z.Wang, L.D.Zhang, Preparation and characterization of MgO nanorods, *Mater. Res. Bull.*, **35**, 1653(2000)
- 13 P.Yang, C.M.Lieber, Nanostructured high-temperature superconductors: Creation of strong-pinning columnar defects in nanorod/superconductor composites, *J. Mater. Res.*, **12**, 2981(1997)
- 14 Z.L.Wang, Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1153(2000)
- 15 K.A.Dick, K.Deppert, M.W.Larsson, T.Martensson, W.Seifert, L.R.Wallenberg, L.Samuelson, Synthesis of branched 'nanotrees' by controlled seeding of multiple branching events, *Nat. Mater.*, **3**, 380(2004)
- 16 D.Wang, F.Qian, C.Yang, Z.H.Zhong, C.M.Lieber, Rational growth of branched and hyperbranched nanowire Structures, *Nano Lett.*, **4**, 871(2004)
- 17 J.B.Hannon, S.Kodambaka, F.M.Ross, R.M.Tromp, The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires, *Nature*, **440**, 69(2006)
- 18 S.Kodambaka, J.B.Hannon, R.M.Tromp, F.M.Ross, Control of Si Nanowire growth by oxygen, *Nano Lett.*, **6**, 1292(2006)
- 19 P.X.Gao, Z.L.Wang, Self-assembled nanowire-nanoribbon junction arrays of ZnO, *J. Phys. Chem., B*, **106**, 12653(2002)
- 20 Y.Ohhata, F.Shinoki, S.Yoshida, Optical properties of r.f. reactive sputtered tin-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films, *Thin Solid Films*, **59**, 255(1979)
- 21 H.J.Zhou, W.P.Cai, L.D.Zhang, Photoluminescence of indium-oxide nanoparticles dispersed within pores of mesoporous silica, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 495(1999)
- 22 M.S.Lee, W.C.Choi, E.K.Kim, Characterization of the oxidized indium thin films with thermal oxidation, *Thin Solid Films*, **279**, 1(1996)
- 23 H.Q.Cao, X.Q.Qiu, Y.Liang, Room-temperature ultraviolet emitting In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 761(2003)
- 24 F.Zeng, X.Zhang, J.Wang, L.Wang, L.Zhang, Large-scale growth of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires and their optical properties, *Nanotechnology*, **15**, 596(2004)
- 25 L.Dai, X.L.Chen, J.K.Jian, M.He, T.Zhou, B.Q.Hu, Fabrication and characterization of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires, *Appl. Phys. A*, **75**, 687(2002)
- 26 X.C.Wu, J.M.Hong, Z.J.Han, Y.R.Tao, Fabrication and photoluminescence characteristics of single crystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires, *Chem. Phys. Lett.*, **373**, 28(2003)