

热蒸发法制备金属碲纳米线

谢天¹, 张惠敏¹, 李建辉^{1,2}, 王丽婷¹, 杨春军¹

(1. 河北科技大学 材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050000)

(2. 河北省材料近净成形技术重点实验室, 河北 石家庄 050000)

摘要: 于真空管式炉内, 以 Bi_2Te_3 为蒸发源, 在蒸发温度 $560\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间 2 h 的条件下, 采用热蒸发法在涂有 Au 溶胶的石英基片上制备出了大量的碲纳米线。通过 XRD、SEM、HRTEM 等表征方法对碲纳米线的组织和微观形貌进行了表征与分析。结果表明: 制备出的碲纳米线为沿(101)方向取向生长的三方单晶碲纳米线, 直径在 $40\sim 100\text{ nm}$ 之间, 生长机制符合气体-液体-固体(VLS)生长机制; 蒸发源材料和 Au 溶胶是热蒸发法制备碲纳米线的关键因素。

关键词: 热蒸发法; 碲纳米线; Bi_2Te_3 ; Au 溶胶; 生长机制

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)10-3809-05

一维纳米材料具有特殊的表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应等特性, 成为近年来材料领域的研究热点^[1-3]。在众多的一维纳米材料中, 三方晶系的 Te (碲) 具有独特的六角螺旋链结构, 使其不借助模板也可生长成具有一定取向的纳米线^[4,5]。此外, 三方晶系的 Te 是一种窄带隙($\sim 0.35\text{ eV}$) 半导体材料, 在光导、热电、压电、催化和非线性光学等方面展现出了优异的性能^[6,7], 有望应用于气敏元件、电子和光电子器件、自组装全息记录装置、辐射冷却设备、场效应器件、红外声光导向板和拓扑绝缘体等领域^[8,9]。

目前一维 Te 纳米线的制备方法包括水热法^[10]、电化学沉积法^[11]、气相沉积法^[12]等。而热蒸发法具有设备简单, 易于操作, 制备出的纳米颗粒表面清洁、粒度分布窄等优点, 是获得高纯一维 Te 纳米线的理想方法。

众所周知, 热蒸发法制备纳米材料的蒸发源材料一般选用低熔点的氧化物或纯金属, 而以合金为蒸发源来制备纯金属纳米线的文献鲜见报道。本研究采用热蒸发的方式, 以 Bi_2Te_3 (熔点 $585\text{ }^\circ\text{C}$) 为蒸发源, 在涂有 Au 溶胶的石英基片上成功制备出了 Te 纳米线, 并探讨了蒸发源、Au 溶胶对纳米线结构、形貌及化学成分的影响规律, 分析了一维 Te 纳米线的生长过程。该项工作有利于深入理解一维纳米材料的生长机制, 并为热蒸发法制备一维高纯 Te 纳米线提供了一种新方法。

1 实验

将分别盛有 0.25 g 高纯 Bi_2Te_3 (纯度 99.99%) 和 Te (纯度 99.99%) 粉末的陶瓷舟放置在真空管式炉的加热恒温区域, 将未涂覆与涂覆 Au 溶胶的石英基片放置在恒温区边缘部位。管式炉以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $560\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 2 h , 随后随炉冷却至室温。采用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, Hitachi S-4800)、高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM, JEM-2010) 以及装有 Cu $K\alpha$ 辐射源的 X 射线衍射仪和选区电子衍射 (SAED) 对样品的形貌和物相进行观察与表征, 并采用 JEM-2010 附带的 INCA 超薄窗口 X 射线能谱仪 (EDS) 和电子能谱仪 (EDS) 对样品的成分进行分析。

2 结果与讨论

采用气相沉积法制备纳米材料时, 产物的形貌随冷却温度的不同会产生截然不同的结果。然而, 在管式炉中由于温度场的限制, 很难精确控制纳米线的合适生长温度。为了解决这一矛盾, 实验采用了通过控制蒸发源温度调控蒸发量的方法进行 Te 纳米线的制备。图 1 是分别采用纯 Te 和 Bi_2Te_3 为蒸发源时所得产物的 SEM 像。由图 1a 可知, 以 Te 粉为蒸发源时, 在本实验条件下未能得到碲纳米线。由图 2a 所示的 Te-Bi 二元合金相图可以看出, Te 在 $449.57\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时可完全熔融成液态, 当加热温度上升至 $560\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 气相中 Te 原子的饱和度过大, 造成大量无规则运动的 Te 原子相互碰撞的

收稿日期: 2021-02-01

基金项目: 河北省创新能力提升计划 (20564401D); 河北省高等学校科学技术研究项目 (ZD2020189)

作者简介: 谢天, 男, 1995 年生, 硕士生, 河北科技大学材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050000, 电话: 0311-81668685, E-mail: 840780379@qq.com

几率增大,从而容易在冷却过程中团聚在一起形成大的纳米颗粒,不利于形成纳米线。而选用 Bi_2Te_3 为蒸发源时,在 449.57~585 °C 温度范围内,随温度的降低, Bi_2Te_3 相中会缓慢析出纯 Te 相,当 Bi_2Te_3 释放 Te 相的速度与气相中 Te 原子的过饱和度达到平衡时,在 Au 溶胶的限域作用下,一维 Te 纳米线就形成了。图 1b 和 1c 是以 Bi_2Te_3 为蒸发源时制备的 Te 纳米线 SEM 像。可以看出,Te 纳米线粗细均匀,直径在 40~100 nm 范围内。因此,实验选用了 Bi_2Te_3 为蒸发源来探讨制备 Te 纳米线的生长过程。

图 3a 为本实验条件下制备的 Te 纳米线 XRD 图谱。根据 PDF 标准卡片 (JCPDS 36-1452) 可知,图中代表性的特征衍射峰分别对应着三方晶系 Te 的 (100)、(101)、(102)、(110)、(201)和(202)晶面。其中(101)晶面的衍射峰明显强于其它晶面的衍射峰,这表明实验制备的 Te 纳米线沿(101)晶面方向取向生长。这一现象与文献报道的 Te 纳米线的结果一致^[15,16]。图 3b 和 3c 是 Te 纳米线不同部位的 EDS 能谱。图谱中存在的 Au 和 Cu 元素分别来自于制备试样过程中的 Au 溶胶和 Cu 网。除此之外,没有观察到其它的杂质元素。这表明实验制备的纳米线由纯 Te 元素组成。值得注意的是,纳米线顶端含有 Au 溶胶以及 Au 中所溶解的 Te 元素,而纳米线线体部分只含有 Te 元素,这说明 Te 纳米线的成核与

生长过程与 Au 溶胶的存在有关。

VLS 生长机制是利用气相法制备纳米材料的一种常见生长机制,由 Wagner 和 Ellis 在 1964 年解释 Si 微米晶须的生长时提出^[17]。这种机制主要包括 2 个过程:(1)在高温端,晶体生长所需反应物转变成气体,并在气压梯度的作用下向低温端运输。(2)在低温端,生长基片表面上的 Au 溶胶颗粒在加热作用下形成液滴(大块金单质的熔点为 1300 °C,但当金颗粒小到纳米级别时,其熔点将发生巨大的变化,金颗粒越小熔点越低)。气相反应物在溶胶表面发生反应产生生长基元并溶解于溶胶中,形成液相合金。当生长基元在液相中溶解达到饱和时,就会在液-固界面沉积出来并长出晶须。VLS 生长机理最主要的特点是气相-液相-固相的转化,即中间形成了液相合金。另一个显著特点就是在生成的纳米材料顶端附有一个催化剂颗粒。而图 4a 的 TEM 照片显示,Te 纳米线尖端存在一个半球形颗粒,线体部分为粗细均匀的纳米线,这一现象完全符合 VLS 生长机制。图 4b 的 HRTEM 像则表明,Te 纳米线为单晶结构,纳米线沿(102)和(101)方向上的晶面间距分别是 0.2354 和 0.3281 nm。图 4c 显示沿纳米线生长方向上的晶面间距是 0.3281 nm,结合图 4b 可知,实验获得的 Te 纳米线沿 (101) 晶面取向生长,这与图 3a 的 XRD 图谱结论一致。

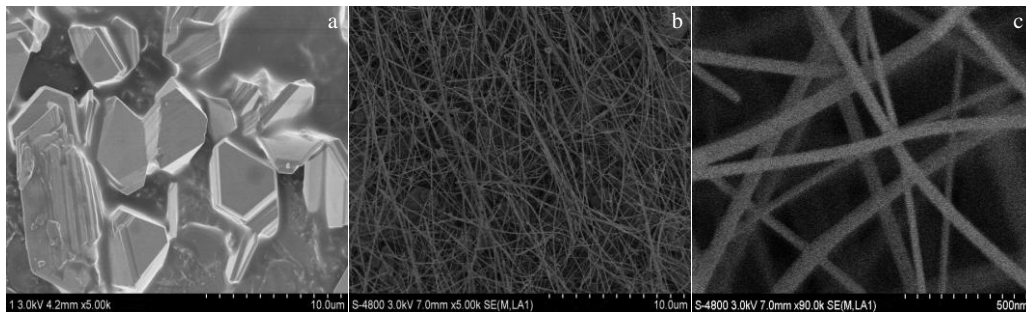


图 1 不同源材料所得产物的 SEM 像

Fig.1 SEM images of products from different source materials: (a) pure tellurium (Te) and (b, c) bismuth telluride (Bi_2Te_3)

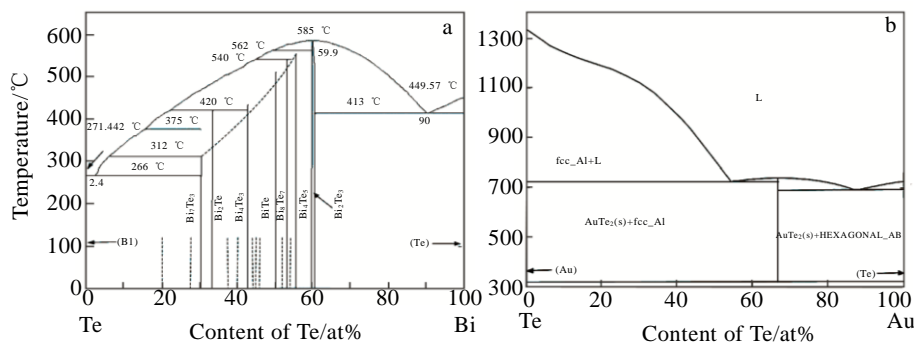


图 2 二元合金相图

Fig.2 Binary alloy phase diagram^[13,14]: (a) Te-Bi and (b) Te-Au

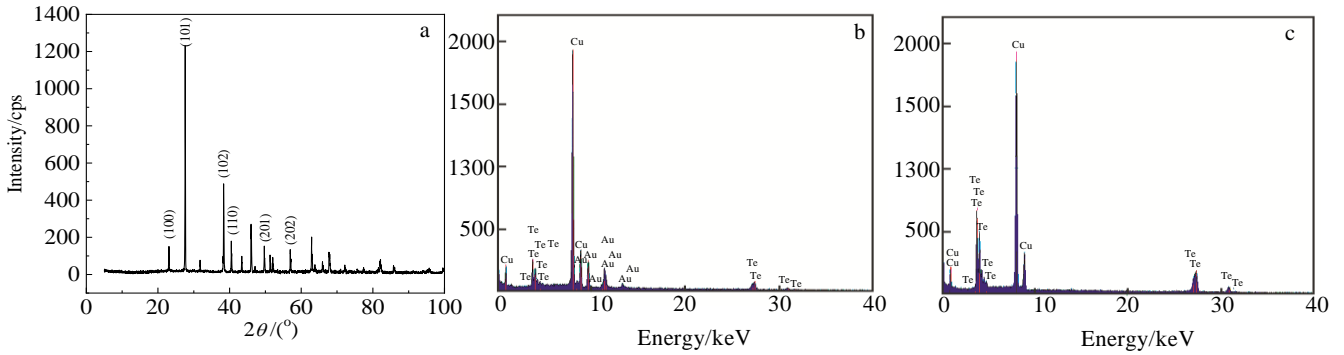


图 3 Te 纳米线的 XRD 图谱；Te 纳米线生长尖端和线体部分的 EDS 能谱

Fig.3 XRD pattern of Te nanowires (a); EDS spectra of growth tip (b) and bulk part (c) of Te nanowires

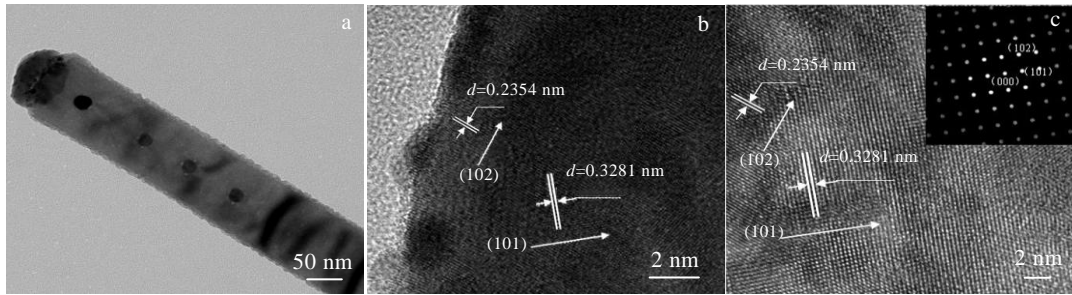


图 4 Te 纳米线微观组织分析

Fig.4 TEM (a), HRTEM images (b, c) and SAED pattern (c) of Te nanowires

综上所述，本实验以 Bi_2Te_3 为蒸发源，在蒸发源温度为 $560\text{ }^\circ\text{C}$ ，保温时间 2 h 的条件下，在涂覆 Au 溶胶的石英基片上成功制备了沿(101)晶面取向生长的单晶 Te 纳米线，其生长机制符合 VLS 生长机制。

图 5 为涂有 Au 溶胶和未涂 Au 溶胶的石英基片在相同实验条件下所获产物的 SEM 像。可以看出，在相同条件下，涂有 Au 溶胶的石英基片上生长了大量 Te 纳米线，而未涂 Au 溶胶的石英基片则未观察到纳米线。这表明只有在 Au 溶胶的催化作用下，Te 纳米线才能形成，其生长过程如图 6 所示。当蒸发源材料 Bi_2Te_3 处于 $449.57\sim 585\text{ }^\circ\text{C}$ 之间时，Te 从 Bi_2Te_3 中析出并且以原子形态充满在石英管中。随着保温时间延长，气氛中 Te 原子逐渐饱和，并开始与 Au 溶胶中的 Au 原子合金化形成 Au-Te 液态合金。如图 2b 所示，随着保温时间的延长，Te 在 Au-Te 液态合金中的含量越来越多，当溶解量达到饱和后，过量的 Te 原子就从 Au 溶胶和石英基片的界面上析出并逐渐长大。但由于 Au 溶胶液滴的限域作用，使得 Te 原子只能沿着液滴的方向析出并成核长大为

如图 4a 所示的纳米线。

众所周知，三方晶系的 Te 晶体具有高度的晶体各向异性，其晶胞结构如图 7 所示，Te 原子按照 6_3 螺旋轴的微观对称规律在空间排列。每个基本单元由位于同一平面内成 120° 角对称分布的 3 个 Te 原子按照 6_3 规律在空间对称分布，形成 1 条三轨螺旋链。螺旋链上相邻 Te 原子之间通过共价键结合在一起。螺旋链倾向于沿 c 结晶轴延伸，6 个三轨螺旋链围成一个六角形的大晶胞，如图 7b 所示。晶胞内三轨螺旋链之间通过较弱的范德华力结合在一起。这种各向异性的晶体结构，使得 Te 在自由生长的条件下容易形成沿(001)方向取向生长的一维纳米结构^[14]。而本实验获得的 Te 纳米线沿(101)方向取向生长则是 Te 原子的结晶各向异性和 Au 溶胶液滴的限制作用相互竞争的结果。如图 6 所示，在 Au 溶胶液滴限制下，Te 原子只能在液滴与固相的界面上析出，尤其是当析出速率远远大于螺旋链沿 c 结晶轴的生长速率时，Te 原子倾向于沿(101)等晶面快速延伸，从而形成一维纳米线。

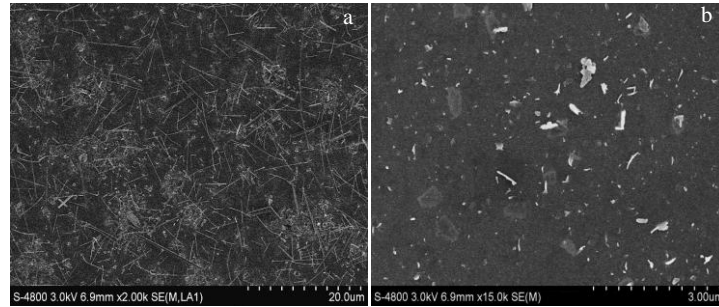


图 5 不同基片上产物的 SEM 像

Fig.5 SEM images of products on different substrates: (a) pure quartz substrate and (b) quartz substrate coated with Au sol

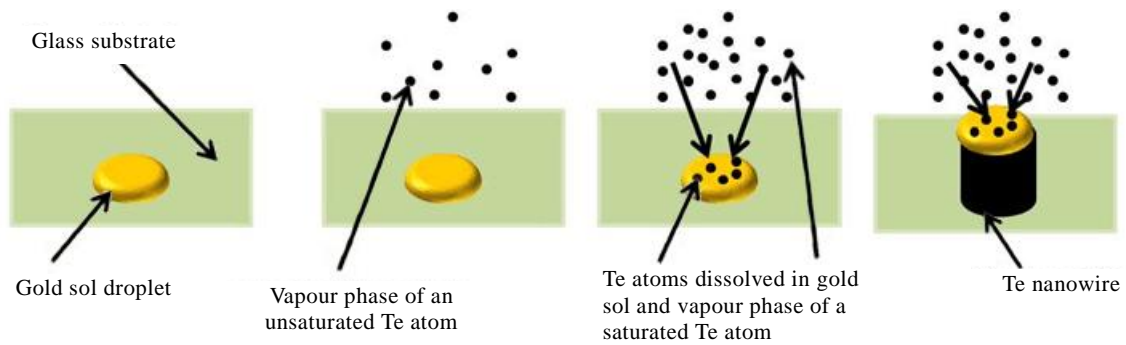


图 6 Te 纳米线的生长过程示意图

Fig.6 Schematic diagrams of growth process of Te nanowires

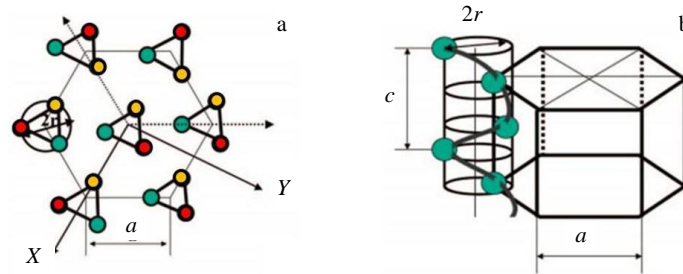


图 7 三方 Te 的结构示意图: 三轨螺旋链在(001)平面的分布及螺旋链在六角晶胞中的分布

Fig.7 Structure of trigonal Te: (a) distribution of triple helix on (001) plane and (b) distribution of helix in hexagonal cell

3 结 论

1) 本实验条件下, 选用纯 Te 粉或在不涂覆 Au 溶胶的石英基片上均不能获得 Te 纳米线。

2) 以 Bi_2Te_3 为蒸发源, Au 溶胶为催化剂, 在蒸发温度为 $560\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间 2 h 条件下, 可获得大量直径在 40~100 nm 内沿(101)方向取向生长的 Te 纳米线, 生长机制符合 VLS 生长机制。这是 Au 溶胶液滴的限域作用和 Te 的结晶各向异性相互竞争的结果。

参考文献 References

[1] Peng Kuiqing, Wang Xin, Li Li *et al.* *Nano Today*[J], 2013, 8(1): 75
 [2] Ji Mengxia, Di Jun, Liu Yiling *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2020, 268: 118 403
 [3] Simakov Viacheslav, Sinev Ilya, Shikunov Dmitry *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 242: 122 502
 [4] Zhang Huimin, Zhang Xiuli, Zhang Jingjing *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2012, 160(2): 41
 [5] Gautam U K, Rao C N R. *Journal of Materials Chemistry*[J],

- 2004, 14(16): 2530
- [6] Mayers Brian, Xia Younan. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2002, 12(6): 1875
- [7] Ran Sijia, Glen Tom Stephen, Li Bei *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2019, 123(36): 22 578
- [8] Li H H, Zhang P, Liang C L *et al.* *Crystal Research and Technology*[J], 2012, 47(10): 1069
- [9] Antoniadis I, Arvanitaki A, Dimopoulos S *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2012, 108: 81 602
- [10] Zhao Wenhua(赵文华), Wei Zhiqiang(魏智强), Zhu Xueliang(朱学良) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(10): 3148
- [11] Guo Manfei, Cui Chunxiang, Yang Wei. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2020, 31(5): 3976
- [12] Geng Baoyou, Lin Yu, Peng Xingsheng *et al.* *Nanotechnology* [J], 2003, 14(9): 983
- [13] Lu Wanaian(鲁万乾). *Dissertation for Master(硕士论文)*[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2009
- [14] Wang Jianhua, Lu Xiaogang, Sundman Bo *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 407(1-2): 106
- [15] Xi Guangcheng, Peng Yiya, Yu Weichao *et al.* *Crystal Growth & Design*[J], 2005, 5(1): 325
- [16] Wang Z H, Wang L L, Huang J R *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2010, 20(12): 2457
- [17] Wagner R S, Ellis W C, Jackson K A *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 1964, 35(10): 2993

Preparation of Metal Tellurium Nanowires by Thermal Evaporation

Xie Tian¹, Zhang Huimin¹, Li Jianhui^{1,2}, Wang Liting¹, Yang Chunjun¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, China)

(2. Hebei Key Laboratory of Material Near-Net Forming Technology, Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: A large number of tellurium nanowires were prepared on quartz substrates coated with Au sol by thermal evaporation method with Bi₂Te₃ as the source in a vacuum tube furnace at 560 °C for 2 h. The microstructures and morphologies of tellurium nanowires were characterized by XRD, SEM and HRTEM. The results show that the prepared tellurium nanowires are trigonal single crystal tellurium nanowires oriented along the (101) direction with the diameter ranging from 40 nm to 100 nm. The growth mechanism conforms to the vapor-liquid-solid (VLS) oriented mechanism. The evaporation source material and Au sol are the key factors for the preparation of tellurium nanowires by thermal evaporation.

Key words: thermal evaporation method; tellurium nanowires; Bi₂Te₃; Au sol; growth mechanism

Corresponding author: Li Jianhui, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, P. R. China, Tel: 0086-311-81668685, E-mail: lijianhui@hebust.edu.cn