

# 热蒸发法制备 $\text{TeO}_2$ 纳米线的生长机理

沈岩柏<sup>1</sup>, 马嘉伟<sup>1,2</sup>, 魏德洲<sup>1</sup>, 张宝庆<sup>1</sup>

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 中冶北方(大连)工程技术有限公司, 辽宁 大连 116600)

**摘 要:** 以金属碲粉为原料, 在 450 °C 下采用热蒸发法在镀金玻璃基板上成功合成  $\text{TeO}_2$  纳米线, 利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜对  $\text{TeO}_2$  纳米线的结构和形貌进行表征, 并对其生长机理进行探讨。研究表明, 具有四方相晶体结构的  $\text{TeO}_2$  纳米线直径在 70 ~ 200 nm 之间, 长度在几百微米至 2 mm。通过对不同生长时间所获得产物的形貌观察, 对  $\text{TeO}_2$  纳米线的生长过程进行了分析, 推断  $\text{TeO}_2$  纳米线是通过气-固机制进行生长, 镀金薄膜可能只是起到诱导和加速  $\text{TeO}_2$  纳米线生长的作用。

**关 键 词:** 二氧化碲; 纳米线; 微观结构; 热蒸发; 生长机理

中图分类号: TN 304.9

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2016)04-0558-05

## Growth Mechanism of $\text{TeO}_2$ Nanowires Synthesized by Thermal Evaporation Method

SHEN Yan-bai<sup>1</sup>, MA Jia-wei<sup>1,2</sup>, WEI De-zhou<sup>1</sup>, ZHANG Bao-qing<sup>1</sup>

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Northern Engineering and Technology Corporation (Dalian), Dalian 116600, China. Corresponding author: SHEN Yan-bai, professor, E-mail: shenyanbai@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:**  $\text{TeO}_2$  nanowires were synthesized on Au-coated glass substrates at 450 °C by thermal evaporation method using Te powders as the source material. The structures and morphology of  $\text{TeO}_2$  nanowires were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy. A possible growth mechanism was proposed. The results showed that  $\text{TeO}_2$  nanowires with a tetragonal structure were approximately 70 ~ 200 nm in diameter and several hundreds of micrometers to 2 mm in length. By the morphology observation of the as-prepared products obtained at different growth times, the growth process of  $\text{TeO}_2$  nanowires was analyzed. It is concluded that the growth of  $\text{TeO}_2$  nanowires is based on vapor-solid growth mechanism, where Au film deposited on the glass substrates is possibly used for inducing and accelerating the growth of  $\text{TeO}_2$  nanowires.

**Key words:**  $\text{TeO}_2$ ; nanowires; microstructure; thermal evaporation; growth mechanism

一维纳米材料是指在三维空间中有两维处于纳米尺度范围(1 ~ 100 nm)或由它们作为基本单元构成的材料, 包括纳米线、纳米棒、纳米管、纳米带等<sup>[1]</sup>。从基础研究的角度看, 一维纳米材料是研究电子传输行为和光学、磁学、电学等物理性质和尺寸、维度之间关系的理想体系。从应用前景上看, 由于一维纳米材料的小尺寸效应、表面效应、

量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等, 使得它们在磁、光、电、敏感等方面呈现出常规材料不具备的性质, 因此在磁性材料、电子材料、量子器件、光学材料、环保、催化、传感等方面具有广阔的应用前景<sup>[2-5]</sup>。

二氧化碲( $\text{TeO}_2$ )作为一种重要的 II-VI 族化合物半导体材料, 其室温禁带宽度为 3.8 eV,

收稿日期: 2015-03-23

基金项目: 国家优秀青年科学基金资助项目(51422402); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N140105002); 辽宁省高等学校优秀人才支持计划项目(LJQ2013025); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20130042120033); 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目(47-3)。

作者简介: 沈岩柏(1978-), 男, 黑龙江密山人, 东北大学教授, 博士生导师; 魏德洲(1956-), 男, 河南南阳人, 东北大学教授, 博士生导师。

具有非常优异的光电、热电及催化等物理和化学特性,因而在红外器件、声光器件、太阳能电池、石油裂化的催化剂、气体传感器等领域具有良好的应用前景<sup>[6-7]</sup>. 目前,国内外研究学者已经通过不同的合成方法制备出多种形貌的 TeO<sub>2</sub> 纳米材料,其中热蒸发法以合成装置简单、制备成本低、操作方便等优点而被广泛采用. 然而,对热蒸发法制备 TeO<sub>2</sub> 纳米材料的生长过程监控和生长机理的有关研究则相对不足. 本文利用热蒸发法在镀金玻璃基板上成功制备出 TeO<sub>2</sub> 纳米线,通过对不同生长时间所获得产物的形貌进行观察,对 TeO<sub>2</sub> 纳米线的生长过程进行了分析,并探讨其生长机理.

## 1 实 验

### 1.1 TeO<sub>2</sub> 纳米线的制备方法

采用热蒸发法,将 0.5 g 质量分数为 99.999% 的金属碲粉放置在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 瓷舟中央,随后将表面洁净的镀金玻璃基板放置在金属碲粉上方 5 mm 处用于收集产物. 一层约为 10 nm 的镀金薄膜采用离子溅射法预先沉积在玻璃基板上. 将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 瓷舟放置在真空管式炉的石英管中央,随后在空气中升温至 450 ℃ 并保温 2 h,待管式炉自然冷却至室温后取出基板,基板表面的白色沉积物即为生成产物. 为了考察 TeO<sub>2</sub> 纳米线的生长过程,分别取出 450 ℃ 时不同生长时间所获的产物进行形貌观察.

### 1.2 TeO<sub>2</sub> 纳米线的表征方法

采用荷兰帕纳科公司的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)对 TeO<sub>2</sub> 纳米线的物相组成进行分析,利用德国蔡司公司的 Ultra Plus 型场发射分析扫描电镜(SEM)和美国 FEI 公司的 G<sup>2</sup>-20 型透射电子显微镜(TEM)对 TeO<sub>2</sub> 纳米线的微观形貌进行观察.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

在 450 ℃ 保温 2 h 条件下制备的 TeO<sub>2</sub> 纳米线的 XRD 图谱如图 1 所示. 从图谱中可以看出,衍射峰的半高宽(FWHM)小,强度大,所有观测到的衍射峰均与 TeO<sub>2</sub> 标准卡片 JCPDS No. 11-0693 相吻合,表明在镀金玻璃基板上获得了结晶状况优良的、具有四方相晶体结构的 TeO<sub>2</sub> 纳米线. TeO<sub>2</sub> 纳米线的衍射峰三强峰分别为(102),

(212)和(110),晶体趋向于按(102)晶面生长. XRD 图谱中没有发现其他杂质的衍射峰,表明制备出的 TeO<sub>2</sub> 纳米线样品具有单一的晶体结构,纯度高.

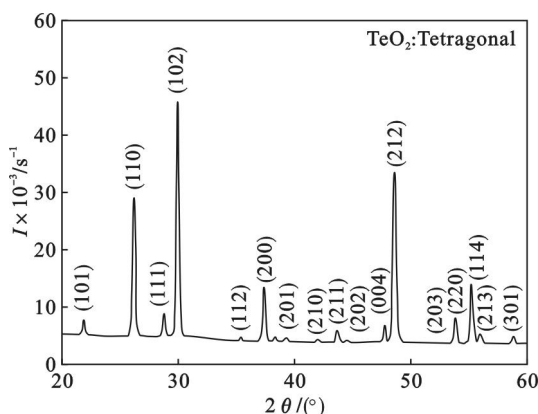


图1 TeO<sub>2</sub> 纳米线的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of TeO<sub>2</sub> nanowires

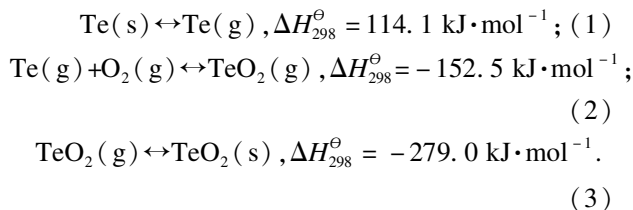
### 2.2 SEM 和 TEM 分析

图 2 所示为在 450 ℃ 保温 2 h 条件下制备的 TeO<sub>2</sub> 纳米线的 SEM 和 TEM 照片. 从图 2a 中的低倍率 SEM 照片中可以看出,产量大、长径比高的 TeO<sub>2</sub> 纳米线均匀地分布在镀金玻璃基板上,长度在几百微米至 2 mm 之间. 从图 2a 插图中的高倍率 SEM 照片可以发现,TeO<sub>2</sub> 纳米线的直径在 70 ~ 200 nm 之间,结晶状况优良,尺寸相对均一,表面光滑平整.

图 2b 为典型的单根 TeO<sub>2</sub> 纳米线的 TEM 照片,该 TeO<sub>2</sub> 纳米线的直径约为 120 nm,与前述 SEM 观察的直径尺寸范围相一致. 图 2b 中的插图为该纳米线的选区电子衍射(SAED)图谱,所观测到样品的衍射斑的(010)和(001)晶面相互垂直,而且没有发现其他杂质的晶面,表明样品为具有四方相结构的单晶 TeO<sub>2</sub>.

### 2.3 生长过程分析

热蒸发法制备 TeO<sub>2</sub> 纳米线的过程中,金属 Te 与 O<sub>2</sub> 反应生成 TeO<sub>2</sub> 存在的热力学反应主要有<sup>[8-9]</sup>



从上述热力学反应可知,Te 粉在高温条件下吸热获取能量,从而将 Te(s) 转变为 Te(g); 当这些 Te(g) 与空气中的 O<sub>2</sub> 接触并发生氧化反应时,释放能量而转变为化学稳定性较好的

$\text{TeO}_2(\text{g})$ ;  $\text{TeO}_2(\text{g})$  在运动过程中,不断向基板上转移从而沉积下来,生成化学稳定性更高的  $\text{TeO}_2(\text{s})$ ; 在纳米金颗粒的诱导作用下,这些

$\text{TeO}_2(\text{s})$  结晶颗粒沿某一结晶方向连续生长,从而生成具有高长径比的  $\text{TeO}_2$  纳米线<sup>[10]</sup>.

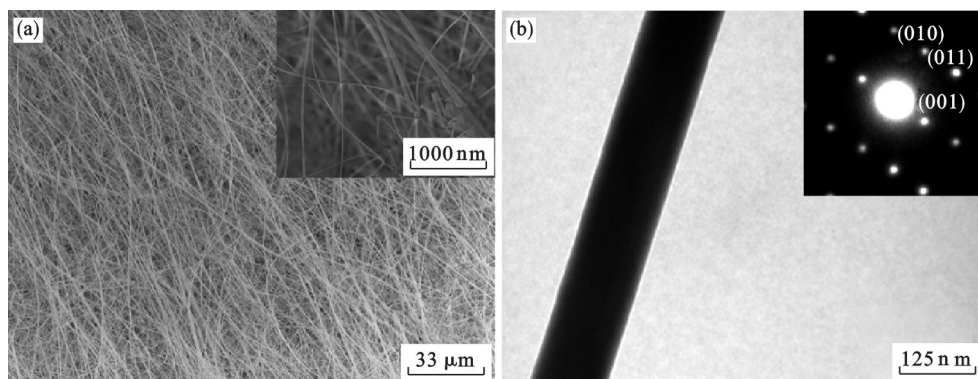


图 2  $\text{TeO}_2$  纳米线的 SEM 图和 TEM 图  
Fig. 2 SEM image and TEM image of  $\text{TeO}_2$  nanowires

(a)—SEM; (b)—TEM.

通过对不同生长时间所获得产物的形貌观察,对  $\text{TeO}_2$  纳米线的生长过程进行了分析,结果如图 3 所示. 在未加热时,基板上没有获得任何纳米材料(图 3a);随着温度升高到  $450\text{ }^\circ\text{C}$  并恒温加热 10 min 时,一部分的金属 Te 粉首先从固态  $\text{Te}(\text{s})$  升华为气态的  $\text{Te}(\text{g})$ , 与空气中的氧发生

反应生成气态的  $\text{TeO}_2(\text{g})$  后沉积在基板上生长成  $\text{TeO}_2$  颗粒(图 3b);加热时间到 30 min(图 3c)和 1 h(图 3d)时,更多新生成的  $\text{TeO}_2(\text{g})$  结晶颗粒不断沉积在  $\text{TeO}_2$  颗粒顶端进行连续生长;最终在  $450\text{ }^\circ\text{C}$  恒温 2 h 条件下,在基板上形成结晶好、长径比高、产量大的  $\text{TeO}_2$  纳米线(图 3e).

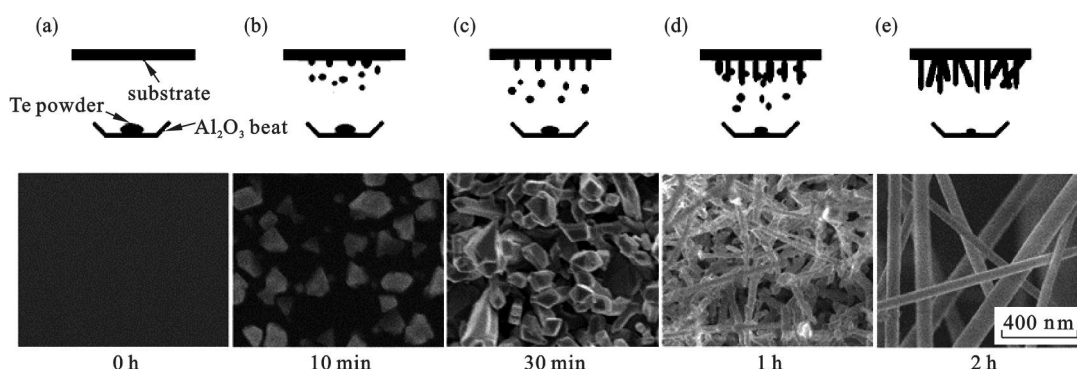


图 3  $\text{TeO}_2$  纳米线生长过程示意图及实际生长 SEM 图

Fig. 3 Growth process schematic diagrams and SEM images of  $\text{TeO}_2$  nanowires at different growth stages

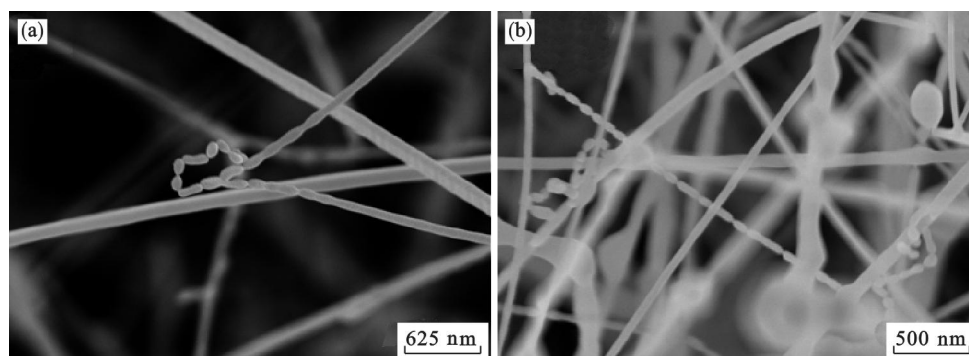
为了确认  $\text{TeO}_2$  纳米线的生长是由  $\text{TeO}_2$  颗粒相互结合而生长的,采用扫描电子显微镜对  $\text{TeO}_2$  纳米线进行了详细观察,结果如图 4 所示. 从图 4 可以看出, $\text{TeO}_2$  纳米线的产物中不仅有线形的  $\text{TeO}_2$ ,同时还发现有微小的  $\text{TeO}_2$  纳米颗粒按某一方向呈链状结构生长. 这是由于  $\text{TeO}_2$  颗粒首先在镀金玻璃基板上形成,然后以  $\text{TeO}_2$  颗粒本身作为自催化中心,诱导  $\text{TeO}_2$  纳米线从这些已形成的  $\text{TeO}_2$  颗粒的顶端进行生长和延伸,最后逐渐形成高长径比的  $\text{TeO}_2$  纳米线<sup>[11-12]</sup>.

## 2.4 生长机理探讨

一维纳米材料的生长机理主要有气-液-固

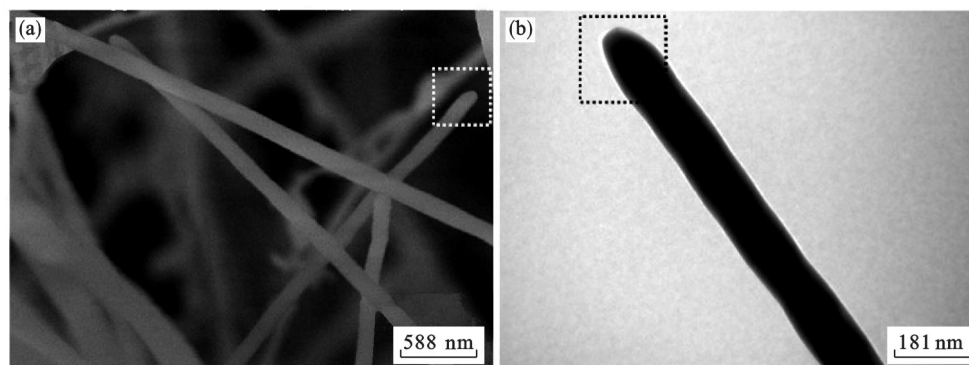
(VLS)机理和气-固(VS)机理. VLS 生长机理是由 Wanger 和 Ellis 在 20 世纪 60 年代为解释 Si 晶须的生长条件、形貌以及结构时首先提出的<sup>[11]</sup>. 随后, Givargizov 等对 VLS 生长过程作了进一步的热力学和动力学论证<sup>[12]</sup>. VLS 生长机理的主要特点是通过液态合金颗粒来诱导晶体的一维定向生长,其典型的形貌特征是在纳米材料的顶端具有合金催化颗粒. VS 生长机理是通过物理方法或化学方法形成的反应物直接沉积到基板上,进而形成具有一维结构的纳米材料,通常认为一维纳米结构的生长主要是受到来自 VS 界面上的微观缺陷(位错、孪晶等)的诱导作用而形成的.



图 4  $\text{TeO}_2$  纳米线合成过程中生成的  $\text{TeO}_2$  纳米颗粒的 SEM 图Fig. 4 SEM images of  $\text{TeO}_2$  nanoparticles produced in growth process of  $\text{TeO}_2$  nanowires

综上所述,一维纳米材料遵循 VLS 生长机理的一个明显的特征,就是制备出的纳米材料的顶端有催化剂颗粒,而且催化剂颗粒尺寸与纳米材料的直径大致相当.而在 VS 生长过程中,由于没有使用催化剂,因此在制备出的纳米材料顶端没

有任何颗粒物质.在本研究中,基板材质为玻璃基板,其表层镀有 10 nm 厚的金膜,收集到的  $\text{TeO}_2$  纳米线顶端视域的 SEM 照片和 TEM 照片如图 5 所示.

图 5  $\text{TeO}_2$  纳米线顶端视域的 SEM 图和 TEM 图Fig. 5 SEM image and TEM image at the top view of  $\text{TeO}_2$  nanowires

(a)—SEM; (b)—TEM.

从图 5a 的 SEM 照片可以看出,获得的  $\text{TeO}_2$  纳米线直径约在 150 nm 左右;而图 5b 的 TEM 照片显示,获得的单根  $\text{TeO}_2$  纳米线直径约在 90 nm 左右,上述  $\text{TeO}_2$  纳米线的直径尺寸与图 2 中的观察结果(直径在 70 ~ 200 nm 之间)相一致.虽然  $\text{TeO}_2$  纳米线生长在镀金玻璃基板上,但是在  $\text{TeO}_2$  纳米线的顶端并未发现纳米金颗粒,同时  $\text{TeO}_2$  纳米线的直径、形貌以及在基板上的分布等难以严格控制,不符合 VLS 生长机理中纳米材料的尺寸和分布均匀一致等的特性,因此推断  $\text{TeO}_2$  纳米线的生长是通过 VS 生长机理.特别需要指出的是,在无镀金薄膜的玻璃基片上仅能获得微米级的  $\text{TeO}_2$  颗粒,不能获得纳米线.因此,在纳米线的生长过程中,纳米金颗粒可能只是起到诱导  $\text{TeO}_2$  纳米颗粒在基板上吸附和生长,同时加速  $\text{TeO}_2$  纳米线生长的作用<sup>[11-12]</sup>.

### 3 结 论

1) 采用热蒸发法在镀金玻璃基板上成功合成了  $\text{TeO}_2$  纳米线. XRD, SEM 和 TEM 的表征结果表明,制备的产物为具有四方相结构的单晶  $\text{TeO}_2$  纳米线,其直径在 70 ~ 200 nm 之间,长度在几百微米至 2 mm.

2) 通过对不同生长时间所获得产物的形貌观察,推断  $\text{TeO}_2$  纳米线是由  $\text{TeO}_2$  颗粒作为自催化中心,从而相互结合并遵循气-固生长机理进行生长.

3) 镀金薄膜可能只是起到诱导和加速  $\text{TeO}_2$  纳米线生长的作用.

### 参考文献:

[1] Comini E, Baratto C, Concina I, et al. Metal oxide

- nanoscience and nanotechnology for chemical sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 179(1): 3–20.
- [2] Hsieh C T, Yang B H, Lin J Y. One- and two-dimensional carbon nanomaterials as counter electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. *Carbon*, 2011, 49(9): 3092–3097.
- [3] Chen H, Zeng Y, Liu W, et al. Multifaceted applications of nanomaterials in cell engineering and therapy [J]. *Biotechnology Advances*, 2013, 31(5): 638–653.
- [4] Yu R, Lin Q F, Leung S F, et al. Nanomaterials and nanostructures for efficient light absorption and photovoltaics [J]. *Nano Energy*, 2012, 1(1): 57–72.
- [5] Guo S J, Wang E K. Noble metal nanomaterials: controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors [J]. *Nano Today*, 2011, 6(3): 240–264.
- [6] 沈岩柏, 魏德洲, 马嘉伟, 等. TeO<sub>2</sub> 纳米线的制备及其室温 NO<sub>2</sub> 气敏特性[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2014, 35(7): 1019–1022.  
(Shen Yan-bo, Wei De-zhou, Ma Jia-wei, et al. Preparation and room-temperature NO<sub>2</sub> sensing properties of TeO<sub>2</sub> nanowires [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2014, 35(7): 1019–1022.)
- [7] Filippo E, Micocci G, Tepore A, et al. Fabrication of  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> smooth and beaded microwires by thermal evaporation method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 336(1): 101–105.
- [8] Narasimhan T S L, Baba M S, Viswanathan R. Vaporization behavior of TeO<sub>2</sub> (s): a quantitative vaporization-Knudsen effusion mass spectrometric study [J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 427(1/2): 137–147.
- [9] Muenow D W, Hastle J W, Hauge R, et al. Vaporization, thermodynamics and structures of species in the tellurium + oxygen system [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1969, 65(1): 3210–3220.
- [10] Liu Z F, Yamazaki T, Shen Y B, et al. Synthesis and characterization of TeO<sub>2</sub> nanowires [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2008, 47(1): 771–774.
- [11] Wagner R S, Ellis W C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth [J]. *Applied Physics Letters*, 1964, 4(5): 89–90.
- [12] Givargizov E I. Fundamental aspects of VLS growth [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1975, 31(1): 20–30.

(上接第 557 页)

#### 参考文献:

- [1] Lu Y, Ma J M, Xu Q J, et al. TBM in the future of China [J]. *Marine Georesources and Geotechnology*, 2004, 22(3): 185–193.
- [2] Rostami J, Ozdemir L, Nilson B. Comparison between CSM and NTH hard rock TBM performance prediction models [C]// Proceedings of Annual Technical Meeting of the Institute of Shaft Drilling Technology. Las Vegas, 1996: 1–10.
- [3] 赵贺兴. TBM 滚刀破岩作用机制及其效率评价研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.  
(Zhao He-xing. Study of rock fragmentation characteristic and efficiency evaluation by TBM disc cutters [D]. Shenyang: Northeastern University, 2015)
- [4] 赵贺兴, 王述红, 咎世明, 等. 基于不同岩石破坏方式的滚刀效率评价模型研究[J]. 水利与建筑工程学报, 2015(4): 6–11.  
(Zhao He-xing, Wang Shu-hong, Zan Shi-ming, et al. Model study on the efficiency evaluation of TBM disc cutters based on different kinds of rock fragmentation methods[J]. *Journal of Water Resources and Architectural Engineering*, 2015(4): 6–11.)
- [5] 朱逸. TBM 多滚刀组合破岩特性的数值模拟及实验研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.  
(Zhu Yi. Numerical simulation and experimental study of rock fragmentation characteristic by TBM disc cutters [D]. Changsha: Central South University, 2013.)
- [6] Acaroglu O, Ozdemir L, Asbury B. A fuzzy logic model to predict specific energy requirement for TBM performance prediction [J]. *Tunneling and Underground Space Technology*, 2008, 23(5): 600–608.
- [7] Ozdemir L. Development of theoretical equations for predicting tunnel boreability [D]. Golden: Colorado School of Mines, 1977.
- [8] Cho J W, Jeon S, Yu S H, et al. Optimum spacing of TBM disc cutters: a numerical simulation using the three-dimensional dynamic fracturing method [J]. *Tunneling and Underground Space Technology*, 2010, 25(3): 230–244.
- [9] Liu H Y, Kou S Q, Lindqvist P A. Numerical studies on bit-rock fragmentation mechanisms [J]. *International Journal of Geomechanics*, 2008, 8(1): 45–67.
- [10] 郭牡丹, 朱浮声, 王述红, 等. 岩体非贯通结构面的岩桥贯通准则研究[J]. 岩土工程学报, 2013, 35(8): 1513–1518.  
(Guo Mu-dan, Zhu Fu-sheng, Wang Shu-hong, et al. Coalescence criterion for ligament of rock mass containing discontinuous structural planes [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2013, 35(8): 1513–1518.)
- [11] 张厚美. TBM 的掘进性能数值仿真研究[J]. 隧道建设, 2007, 26(02): 1–7.  
(Zhang Hou-mei. Study on numerical simulation of performance of tunnel boring machines (TBM) [J]. *Tunnel Construction*, 2007, 26(02): 1–7.)