

# In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线制备及其特性\*

谢自力<sup>†</sup> 张 荣 高 超 刘 斌 李 亮 修向前 朱顺明 顾书林  
韩 平 江若琏 施 毅 郑 有

(南京大学物理系, 江苏省光电功能材料重点实验室, 南京 210093)

**摘要:** 使用管式加热炉成功地制备出 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线. 通过扫描电子显微镜可以看到样品为 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线; X 射线衍射分析证实该材料是立方结构的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; X 射线光电子谱分析发现该 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中存在大量氧缺陷; 光致发光谱研究显示制得的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线有较强的发光现象, 主要集中在紫外光谱区. 同时对反应的气相-固相 (V-S) 生长机理和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光致发光机理进行了详细分析.

**关键词:** In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 纳米线; X 射线衍射; 扫描电子显微镜

**PACC:** 6480; 8115H; 8120

**中图分类号:** TN304. 2<sup>†</sup> 1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2006)03-0536-05

## 1 引言

量子效应使低维结构半导体材料表现出许多优良的特性, 因而引起人们极大的研究热情<sup>[1~4]</sup>. 由于量子尺寸的限制效应, 量子线材料电子能量状态呈现类似原子分裂的 V 形、T 形或斜 T 形能级结构. 由于能级的分立状况, 量子线材料更容易达到激射所必须的粒子数反转, 故适合于制作激光器. 同时用量子线制作的激光器由于量子限制效应, 将使激光器的阈值电流密度得到降低, 提高直接调制速度, 降低阈值电流对温度的敏感. 利用量子线控制杂质散射的原理, 可以制成量子线沟道场效应晶体管, 单模量子线可以制作量子干涉场效应晶体管和布拉格反射量子干涉场效应晶体管等电子干涉效应器件<sup>[3~5]</sup>.

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是一种宽禁带半导体 ( $E_g = 3.70\text{eV}$ ), 它的理想配比形式 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) 是绝缘体. 但它的非理想配比形式 ( $\text{In}_x\text{O}_3$ ,  $x < 1.5$ ) 由于内部的缺陷 (即存在氧缺位), 能够达到很高的 n 型掺杂水平. 因而控制化学计量比例 ( $\text{In}_x\text{O}_3$ ) 的不同或者适当的掺杂 (目前研究最广泛的也是应用最广泛的是掺锡的 ITO), 可以使 InO<sub>x</sub>/ITO 获得不同的电学性质、金属性质、半导体性质或绝缘体性质. 另外 InO<sub>x</sub>/ITO 在可见光区和近红外光区有着很高的透

明度, 并且对红外光有很高的反射率<sup>[6]</sup>. InO<sub>x</sub>/ITO 透明导电薄膜用途十分广泛, 如电子照相、静电复印、光记录、磁记录、保护层等<sup>[7]</sup>. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜另一个重要的应用就是作为研制超灵敏度气体, 特别是有毒气体探测器材料. 这是利用其表面和气体之间的相互作用及电子转移变化来检测的. 目前已经实现的有 O<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub> 和乙醇等探测器. 探测器的灵敏度受物质的维度以及表面体积比影响很大, 表面体积比大的可以显著提高灵敏度和缩短反应时间. 因此近年来低维 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成为研究的热门, 特别是一维纳米线的研究<sup>[8]</sup>.

本文使用管式加热炉成功地制备出 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线. X 射线衍射 (XRD) 分析证实该材料是立方结构的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; X 射线光电子谱 (XPS) 分析发现该 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中存在大量氧缺陷; 透射电子显微镜 (TEM) 和原子力显微镜 (AFM) 研究表明合成的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为纳米线; 光致发光谱 (PL) 显示我们制得的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线有较强的发光现象, 主要集中在紫外光谱区. 同时对反应的气相-固相 (V-S) 生长机理和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光致发光机理进行了详细分析.

## 2 实验

实验所用反应装置是管式加热炉及控制仪器, 包括氮气接入装置, 如图 1 所示. 使用的原料是纯度

\* 国家重点基础研究发展规划 (批准号: G2000068305), 国家高技术研究发展规划 (批准号: 2001AA311110, 2003AA311060, 2004AA311080), 国家自然科学基金 (批准号: 6039070, 6039072, 60476030), 国家杰出青年基金 (批准号: 60025411) 和江苏省自然科学基金重点 (批准号: B K2003203) 资助项目

<sup>†</sup> 通信作者. Email: xzl@nju.edu.cn  
2005-08-28 收到, 2005-10-12 定稿

为 5N 的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末(粒度 50μm)和高纯度的碳粉.

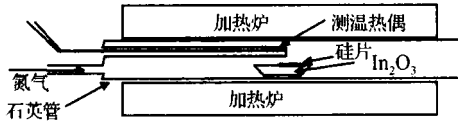


图 1 制备 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线的管式加热炉

Fig. 1 Apparatus used was a horizontal electric resistance furnace

实验时把 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末和碳粉按一定比例放入反应舟中,在反应舟气流下方盖上一片硅片(正面朝下),反应舟放入石英管中部的恒温区.在氮气作为保护气的气氛下,加热至 1050 并保温 2h,之后在空气中冷却至室温.反应结束后在硅片和反应舟的内壁获得样品,其中舟上是成须状淡绿色物质,而硅片上的是一层比较粗糙的膜.取出样品进行 XRD, XPS, TEM, AFM 以及 PL 的测试分析.

### 3 结果和讨论

图 2 是研制样品表面的 SEM 照片.从照片可以看出,研制的纳米线直径范围在 40 ~ 200nm,长度可达 5μm 以上.

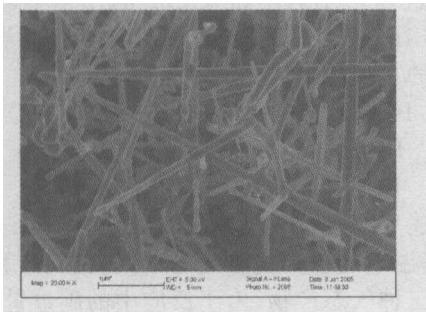


图 2 研制样品表面的 SEM 照片

Fig. 2 A typical SEM image showing the general morphology of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires

图 3 是样品表面的 XRD 谱,右上角是 XRD 全谱,特别给出了 XRD 全谱的底部放大图,目的是为了更方便标注比较小的峰.通过对照标准 XRD 谱,得出制得的是立方结构的多晶 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,生长取向倾向于 222 方向. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线表面的 XPS 谱如图 4 所示,图 4(a)是 XPS 全谱,标注了 In3d 峰和 O1s 峰,图 4(b)是放大的 In3d 峰,包含 In3d<sub>3/2</sub> 和 In3d<sub>5/2</sub> 的两个峰.经过碳的修正,得到 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 In3d 结合能:In3d<sub>3/2</sub> 是 450. 8eV, In3d<sub>5/2</sub> 是 443. 2eV; O1s 结合能为 529. 7eV. 从图 4 (a)可以得到 In, O 原子比约为 28. 69 35. 36( 1 1. 23),也就是 In<sub>2</sub>O<sub>2. 46</sub>.

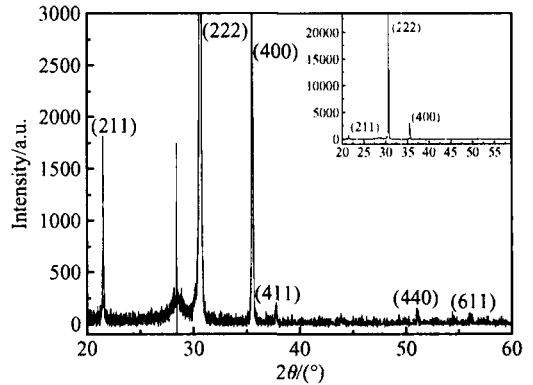


图 3 样品表面的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires

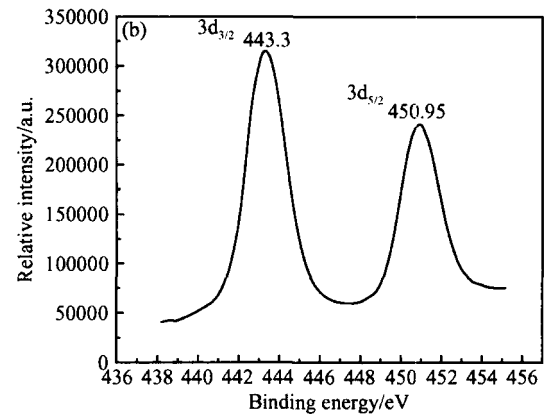
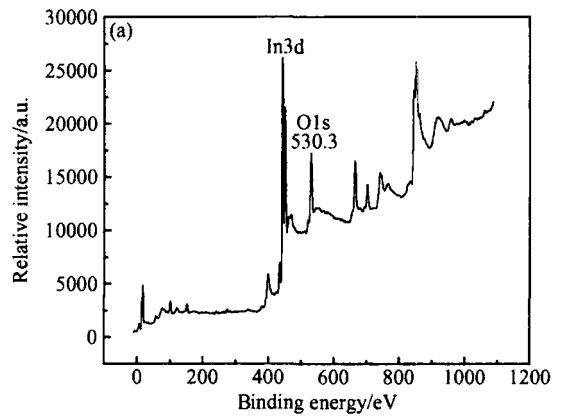


图 4 (a) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线的 XPS 全谱图;(b) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线的 In3d 谱

Fig. 4 (a) XPS spectrum of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires;(b) In3d spectrum of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 In3d 和 O1s 结合能与参考文献[9]的结果(In3d<sub>5/2</sub> 444. 4eV, In3d<sub>3/2</sub> 451. 9eV, O1s 531. 6eV)类似,但偏小约 1eV. 从 In, O 原子比为 1 1. 23可见样品中存在大量氧缺陷,从制备过程考虑可以解释,由于整个生长过程处于氮气保护氛围

内,氧原子不足,另外最后的退火氧化过程,也不能使低价态的 In 充分氧化生成  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,这是造成大量氧缺陷的一个原因.另外,反应比较剧烈和混乱很容易产生大量晶格缺陷.

图 5 是  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米线在 325nm He-Cd 激光器激发下的 PL 谱.可以看出,制得的  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米线的 PL 谱在 396nm (3.13eV) 处有个峰,发光带主要位于紫外光谱区,这与一些关于  $\text{In}_2\text{O}_3$  的报道不同<sup>[6-9]</sup>. Zhou 等人从  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米颗粒中得到的 PL 谱峰在 480nm 和 520nm<sup>[10]</sup>; Lee 等人在  $\text{In}_2\text{O}_3$  膜中观察到的 PL 谱峰在 637nm<sup>[11]</sup>; Liang 等人制得的  $\text{In}_2\text{O}_3$  纤维的 PL 谱峰在 470nm<sup>[12]</sup>; Dai 等人的  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米线的 PL 谱有两个发光带,分别位于紫外光 (392nm) 和蓝光 (468nm)<sup>[13]</sup>. 研究显示,  $\text{In}_2\text{O}_3$  的蓝光发射带主要是由于氧空位 (记为  $\text{V}_\text{O}$ ) 的存在<sup>[12]</sup>,这些氧空位能够导致在能带中形成新的深施主能级.于是在光激发过程中,  $\text{V}_\text{O}$  的电子能够被受激空穴俘获,通过辐射复合就产生了一个蓝光光子.随着维度和尺寸的减少,  $\text{In}_2\text{O}_3$  的 PL 谱的峰值有蓝移的趋势,原因之一可能是由于存在大量的缺陷<sup>[12]</sup>. 纳米线的生长过程中能够产生大量的缺陷,这些缺陷除了氧空位之外,还有钼空位、间隙和堆垛层错等.在小尺度下表面缺陷的影响占主要地位,随着尺度的进一步减少,表面积体积比和表面原子所占百分数都会显著地增加,生长过程中的表面会出现大量的缺陷.大量表面缺陷会影响到半导体的能带结构,在能带中形成一些局域态,这些局域态的复合同样会导致光致发光现象,其中可能会包含紫外光谱区的发光.

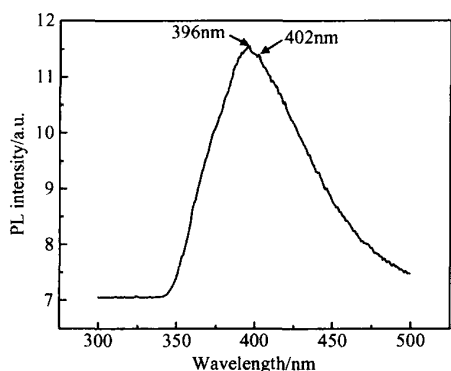


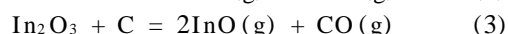
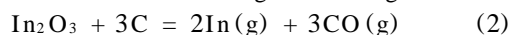
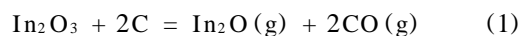
图 5  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米线在波长为 325nm 激光器激发下的 PL 谱  
Fig. 5 Room temperature PL spectrum of  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanowires with UV fluorescent light excitation of 325nm

另外量子效应的作用也是影响纳米线、纳米点 PL 谱蓝移的重要原因<sup>[14]</sup>. 当粒子尺寸进入纳米量级时,由于量子尺寸效应,最高被占据分子轨道和最

低未被占据分子轨道能级间距变宽,以致比粒子能级间距更宽,能隙变宽最直接的表现就是吸收或发光带的“蓝移”.量子限域效应也会导致类似的现象,当纳米物质尺寸与 De Broglie 波长或者 Bohr 半径可比拟时,介质势阱壁对电子和空穴的限域作用远大于电子和空穴的库仑作用,量子限域效应居于支配地位,进而引起电子和空穴波函数的重叠,易形成激子,产生激子吸收带.随着粒径的减小,激子带的吸收系数增加,出现激子强吸收.表现出激子的最低能量向高能“蓝移”.一维物质的能态密度成尖峰形状,这样使得能带边缘的载流子受到了限制,于是就大大加强了辐射复合.

我们观察到  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米线紫外光谱区的光致发光现象,可能的原因是存在大量的缺陷,特别是表面缺陷的影响.从 XPS 得到 In 和 O 的比例为 1:1.36,就可以看到其中存在很多的氧缺陷.而纳米线在空间结构上比起薄膜有更大的表面体积比,因此也就存在更多的表面缺陷.这些氧缺陷、表面缺陷和其他缺陷对于紫外光谱区的光致发光有着十分重要的贡献.

仔细观察图 2 中  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米线顶部可以看出,纳米线的顶部呈圆锥状,由此可以认为该  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米线的生长是基于气相-固相 (V-S) 反应机理.首先,在这个过程中  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末在碳的作用下被还原成  $\text{InO}_x$  和 In 的蒸汽.用 HSC 软件计算不同温度下可能反应的自由能的反应如下所示:



上述反应可能产生  $\text{In}_2\text{O}$ ,  $\text{InO}$  和 In 三种反应物,在高温下这些产物是气态形式,我们计算了上述可能的三种气态产物.由于反应中的碳过量,且在氮气保护中,氧气不充分,所以碳只被氧化为 CO,而不是  $\text{CO}_2$ .

用 HSC 自由能计算软件分别计算了上述三个反应在 600 ~ 1200 的自由能变化,如图 6 所示.

由图 6 可见,在本实验的反应温度下只有反应 (1) 的自由能小于零;反应 (2) 稍大于零约为 18kJ;反应 (3) 远大于零,达到 443kJ.因此本实验中  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末主要被碳还原为气态的  $\text{In}_2\text{O}$ ,且有少量的气态 In,而没有被还原成气态的  $\text{InO}$ ,整个生长过程的气氛主要是  $\text{In}_2\text{O}$  和  $\text{N}_2$  的混合气体.气态的  $\text{In}_2\text{O}$  和 In 在氮气的吹动下,沉积在硅衬底和瓷舟的内壁.沉积可以在硅片表面以及瓷舟内壁上生成  $\text{InO}_x$  的晶核,这些晶核上的缺陷(位错)将成为纳米线螺旋生长的生长点.随着还原反应的不断进行,气态  $\text{In}_2\text{O}$  和 In 分子不断碰撞先前晶核上的缺陷,在缺陷处沉积生长,最终长成  $\text{InO}_x$  的线状晶体.

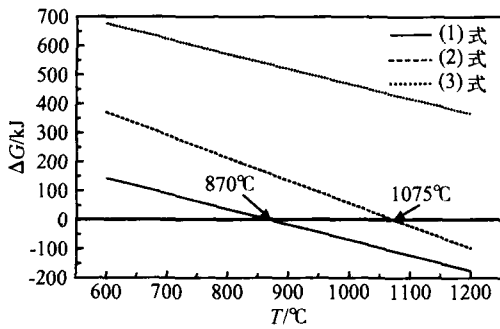


图 6 用 HSC 计算的反应自由能随温度的变化

Fig. 6 Chemical reaction free energy calculated with HSC versus temperature

在空气氛围中冷却时, InO<sub>x</sub> 纳米线和空气中的氧反应, 从而最后得到的是 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线. 空气中退火使得产物被氧化, 而最终得到的是存在大量氧缺陷的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 说明未退火前的晶体存在更多的氧缺陷, 或说是 In 的低价态氧化物(InO<sub>x</sub>).

### 4 结论

本文使用管式加热炉成功地制备出 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线. XRD 分析证实该材料是立方结构的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; XPS 分析发现该 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中存在大量氧缺陷; TEM 和原子 AFM 研究表明合成的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线; PL 研究显示 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线有较强的发光现象, 主要集中在紫外光谱区. 同时对反应的气相-固相 (V-S) 生长机理和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光致发光机理进行了详细讨论.

### 参考文献

[ 1 ] Yan Fawang, Zhang Wenjun, Zhang Ronggui. Status and development trend of semiconductor quantum-wires field-effective transistors. Semiconductor Information, 2000, 6: 18 (in Chinese) [ 闫发旺, 张文俊, 张荣桂. 半导体量子线场效应

管研究现状及趋势. 半导体情报, 2000, 6: 18 ]

[ 2 ] Zhang Chen, Zhao Xiaoning. Semiconductor quantum wire material. Semiconductor Information, 2001, 3: 24 (in Chinese) [ 张臣, 赵小宁. 半导体量子线材料. 半导体情报, 2001, 3: 24 ]

[ 3 ] Zhang Huixiao. Research and development of group nitride semiconductor quantum dots. Semiconductor Information, 2001, 4: 22 (in Chinese) [ 张会肖. 族氮化物量子点研究进展. 半导体情报, 2001, 4: 22 ]

[ 4 ] Zhang Chen. Semiconductor quantum dot and quantum wire materials and their fabrication technology. Microfabrication Technology, 2001, 01: 74 (in Chinese) [ 张臣. 半导体量子点和量子线材料及其制备技术. 微细加工技术, 2001, 01: 74 ]

[ 5 ] Cheng Xianzhang, Zhang Chen. The research progress of low dimension semiconductor materials. Semiconductor Magazine, 2000, 3: 44 (in Chinese) [ 程宪章, 张忱. 低维半导体材料研究进展. 半导体杂志, 2000, 3: 44 ]

[ 6 ] Bender M, Katsarakis N, Gagaoudakis E, et al. Dependence of the photoreduction and oxidation behavior of indium oxide films on substrate temperature and film thickness. J Appl Phys, 2001, 90: 5382

[ 7 ] Pissadakis S, Mailis S, Reekie L, et al. Permanent holographic recording in indium oxide thin films using 193nm excimer laser radiation. Appl Phys A, 1999, 69: 333

[ 8 ] Zhang Daihua, Li Chao, Han Song, et al. Electronic transport studies of single-crystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires. Appl Phys Lett, 2003, 82: 112

[ 9 ] Wu X C, Hong J M, Han Z J, et al. Fabrication and photoluminescence characteristics of single crystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires. Chem Phys Lett, 2003, 373: 28

[ 10 ] Zhou H J, Cai W P, Zhang L D. Photoluminescence of indium oxide nanoparticles dispersed within pores of mesoporous silica. Appl Phys Lett, 1999, 75: 495

[ 11 ] Lee M S, Choi W C, Kim E K, et al. Characterization of the oxidized indium thin films with thermal oxidation. Thin Solid Films, 1996, 279 (1/2): 1

[ 12 ] Liang C, Meng G, Lei Y, et al. Catalytic growth of semiconducting In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers. Adv Mater, 2001, 13: 1330

[ 13 ] Dai L, Chen X L, Jian J K, et al. Fabrication and characterization of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires. Appl Phys A, 2002, 75: 687

[ 14 ] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. Science, 2001, 292: 1898

## Fabrication and Characteristics of $\text{In}_2\text{O}_3$ Nanowires<sup>\*</sup>

Xie Zili<sup>†</sup>, Zhang Rong, Gao Chao, Liu Bin, Li Liang, Xiu Xiangqian, Zhu Shunming,  
Gu Shulin, Han Ping, Jiang Ruolian, Shi Yi, and Zheng Youdou

(*Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials of Jiangsu Province, Department of Physics,  
Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

**Abstract:**  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanowires are fabricated successfully with a high temperature tube furnace. SEM photos show the formation of the nanowires. XRD analyses indicate that the  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanowires are cubic crystals. XPS analyses indicate that there are many oxygen defects in the  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanowires. The  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanowires can emit very bright ultraviolet light at 396nm, which is detected by PL. The emission and reaction mechanisms are discussed in detail at last.

**Key words:**  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; nanowires; XRD; SEM

**PACC:** 6480; 8115H; 8120

**Article ID:** 0253-4177(2006)03-0536-05

---

<sup>\*</sup>Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China(No. G2000068305), the National High Technology Research and Development Program of China(Nos. 2001AA311110, 2003AA311060, and 2004AA311080), the Distinguished Young Scientist Foundation of China (No. 60025411), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 6039070, 6039072, 60476030), and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province(No. B K2003203)

<sup>†</sup>Corresponding author. Email: xzl@nju.edu.cn

Received 28 August 2005, revised manuscript received 12 October 2005

© 2006 Chinese Institute of Electronics