

SnO₂ 微纳米材料的合成及其生长机理研究^{*}

贾 曦 刘爱萍 刘洋溢 王君伟 唐为华[†]

(浙江理工大学光电材料与器件中心, 杭州 310018)

(2008 年 8 月 23 日收到, 2008 年 11 月 28 日收到修改稿)

利用简单的化学气相沉积法, 以 Sn 粉为源材料合成不同形貌的一维 SnO₂ 纳米棒、纳米线和纳米花等纳米结构, 并通过减小载气中的氧含量获得新颖的 SnO₂ 亚微米环状结构. 通过调节 Sn 粉的量 and 载气中的氧含量、升温速率等试验条件, 有效实现 SnO₂ 一维纳米结构的控制生长. 采用扫描电子显微镜、能谱仪和 X 射线衍射仪表征产物形貌、成分和物相结构, 并探讨了 SnO₂ 微纳米材料的生长机理.

关键词: SnO₂, 纳米结构, 亚微米环, 生长机理

PACC: 6146, 6150C, 8240, 8115H

1. 引 言

SnO₂ 是一种典型的金属氧化物型半导体材料, 禁带宽度为 3.6 eV(300 K). SnO₂ 薄膜和块体材料在气敏传感器、电热转换层、太阳能电池、透明电极等领域已经得到广泛应用^[1-3]. 低维纳米 SnO₂ 材料因具有特殊的气敏性能和光电性能而成为一种性能优异的功能材料, 对它的制备和物性研究迅速成为研究热点. 近些年来, 国内外科研工作者分别成功制备出了 SnO₂ 纳米线、纳米带、纳米棒等一维纳米结构^[4-7], 同时也制备出各种纳米分级结构和异质结构^[8,9], 并且在这些基础上制备出各种纳米器件并对器件的各种性能进行了研究^[10,11]. 目前, 纳米器件的构建和性能优化已经成为研究的主流. 但是, 作为器件基本构件的纳米材料的性质敏感地依赖于其微结构, 因此在生长过程中如何更好地控制 SnO₂ 纳米材料的生长, 采用更简单的方法获得具有特定微结构的 SnO₂ 纳米材料在其具体应用上仍具有非常重要的意义.

本文以 Sn 粉为源材料, 采用简单的化学气相沉积法(CVD)在相对较低的温度下制备 SnO₂ 微纳米结构, 通过控制源材料的量、载气中的氧流量、升温速率等试验条件, 制备出不同形貌的 SnO₂ 微纳米结

构(纳米棒、纳米花、亚微米环)及不同纵向和横向尺度的 SnO₂ 纳米线(长度从 5 到 40 μm, 直径从几十纳米到一百多纳米). 采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)仪、能量色散谱(EDS)仪等技术手段对不同条件下的合成产物进行表征, 并通过一系列探测试验对产物的生长机理进行探讨.

2. 实 验

实验采用(100)Si 片作为衬底, 依次在无水乙醇、丙酮中超声清洗, 干燥后采用超高真空多靶磁控溅射镀膜仪(沈阳市科友真空技术研究所, MS500B 型)在其表面溅射沉积一层金膜. 溅射沉积条件如下: 靶基距为 35 mm, Ar 气流量为 30 cm³/min, 功率为 200 W, 溅射气压为 1 Pa, 溅射时间为 2 min. 把镀金 Si 片切割成 5 mm × 5 mm 的小片, 然后依次在丙酮、无水乙醇中超声清洗, 干燥后备用.

用电子天平称取一定量的 Sn 粉置于氧化铝舟前端, 分别在离 Sn 粉 2.4-6 cm 处放置 Si 衬底, 然后把氧化铝舟置于管式炉中部, 管两端各加一块耐火砖封盖. 启动机械泵, 使管内气压达到 -0.1 MP 后, 关闭阀门, 通入适量 Ar 气, 当管内压力达到一个大气压时, 开阀连通大气, 再次启动机械泵重复以上操作四次排除管式炉炉腔内的 O₂ 气. 启动炉子, 升温至 900 °C, 保温并通入 O₂ 气. 炉子自然降温到室温, 关

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50672088, 60571029)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: whtang@zstu.edu.cn

气取出衬底.通过改变衬底、源材料的量、O₂ 气流量和升温时间等实验条件得到不同的样品(见表 1).

表 1 不同制备条件下得到的样品

样品编号	Sn 质量 /g	O ₂ 气流量 /cm ³ /min	升温时间 /min	衬底	保温时间 /h	Ar 气流量 /cm ³ /min
0-1 #	2.0	50	45	不镀金	3	500
1-1 #	2.0	50	45	镀金	3	500
1-2 #	2.0	50	45	镀金	3	500
1-3 #	2.0	50	45	镀金	3	500
2-2 #	2.0	20	45	镀金	3	500
3-1 #	2.0	10	45	不镀金	3	700
4-1 #	2.0	0	45	镀金	3	500
5-3 #	1.0	50	45	镀金	3	500
6-1 #	2.0	50	30	镀金	0.5	500
7-1 #	2.0	50	45	镀金	0.5	500

注:样品编号中的后一位数字 1,2,3 意指样品制备时衬底离源材料的距离依次为 2,4,6 cm.

采用日本电子公司生产的 JSM-5610LV 型 SEM 和该设备配套的英国牛津仪器公司生产的 INCA 型 EDS 仪表表征产物的形貌和成分;采用德国 Bruker 公司生产的 D8 Discover XRD 仪(Cu K α , $\lambda = 0.15418$ nm)表征产物的物相和晶体结构.

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构表征

表观观测 0-1 # 样品没有白色产物,此样品经 XRD 表征没有 SnO₂ 表明在该实验条件下不能生成 SnO₂ 微纳米结构(以下不再讨论).图 1 给出不同试验条件下制备样品的 XRD 图谱.在所有的样品中,圆球所对应的 X 射线衍射峰与 SnO₂ 标准卡片(JCPDS 41-1445)比较,可以确认这些衍射峰对应于 SnO₂ 四方晶系的(110)(101)(200)(211)(220)等晶面衍射,因此我们可以得出所制样品中所含的 SnO₂ 为金红石结构,其晶格常数为 $a = 0.4732$ nm, $c = 0.3184$ nm.对于图 1 中的曲线 a、曲线 b 和曲线 c, XRD 图谱中除了存在 SnO₂ 衍射峰,还有三个衍射峰是 Au 的(111)(200)(220)晶面衍射,出现在 32.9°和 61.7°的两个衍射峰是衬底的衍射.对于曲线 c,在 30.6°、32.2°和 43.7°出现强度比较微弱的 Sn 衍射峰.曲线 d 对应的是在低氧流量下获得的 3-1 # 样品,该图谱中出现对应 Sn 的强衍射峰.各图谱

中出现 Sn 衍射峰的原因可能是衬底上的 O₂ 气不足,导致部分 Sn 附着在衬底上.

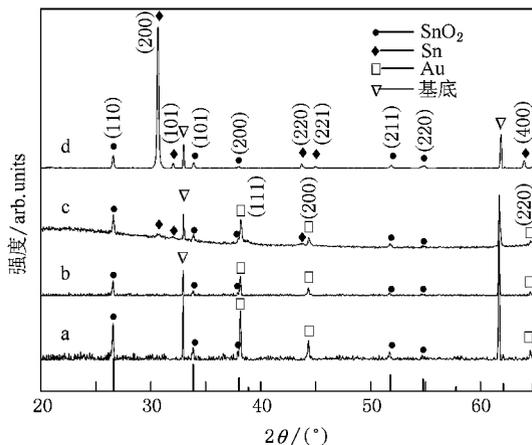


图 1 不同条件下制备 SnO₂ 微纳米结构的 XRD 图谱.曲线 a、曲线 b、曲线 c 和曲线 d 分别对应于 1-3 #、1-1 #、6-1 # 和 3-1 # 样品

3.2. 产物形貌和成分表征

图 2(a)和(b)分别给出 5-3 # 样品和 1-3 # 样品的 SEM 照片.图 2(a)显示该条件下制备出长度约为 20 μ m 的纳米线,直径小的约为 90 nm,直径大的约为 110 nm,顶端存在一些圆形小颗粒,大部分纳米线成星状团簇.结合 XRD、EDS 分析结果可知,该产物为 SnO₂ 纳米线,顶端的小颗粒为 Au 颗粒.我们认为,纳米线成星状团簇的原因可能归结于衬底上的 Au 颗粒的影响.高温情况下衬底上的 Au 膜碎裂成 Au 颗粒,Au 颗粒和 Si 衬底的晶格不匹配促使 Au 颗粒形成岛状,从而促使合成的纳米线成星状团簇.图 2(b)显示制备出直径相对较小的 SnO₂ 纳米线(约为 90 nm),其顶端也明显存在一些 Au 颗粒.图 2(c),(d)和图 3(b)分别是样品 1-2 #、1-3 # 和 1-1 # 的 SEM 照片.图 2(b)是最靠近源材料的衬底上所得的产物的 SEM 照片,该图显示在高温区得到的产物为顶端有 Au 颗粒的纳米棒.图 2(c)显示在次高温区得到的产物为较短纳米线,图 2(d)显示在相对低温区得到的产物为较长纳米线,纳米线产物顶端仍有 Au 颗粒.图 2(e)和(f)分别是样品 2-2 # 和 1-2 # 的 SEM 照片,图 2(e)所得产物为直径约 50—80 nm 的纳米线,图 2(f)所得产物直径约为 90 nm 左右,纳米线末梢也有 Au 颗粒的存在.

由图 2(c)(d)和图 3(b)可知,在反应条件一致的情况下在处于不同温区的衬底上得到不同形貌的

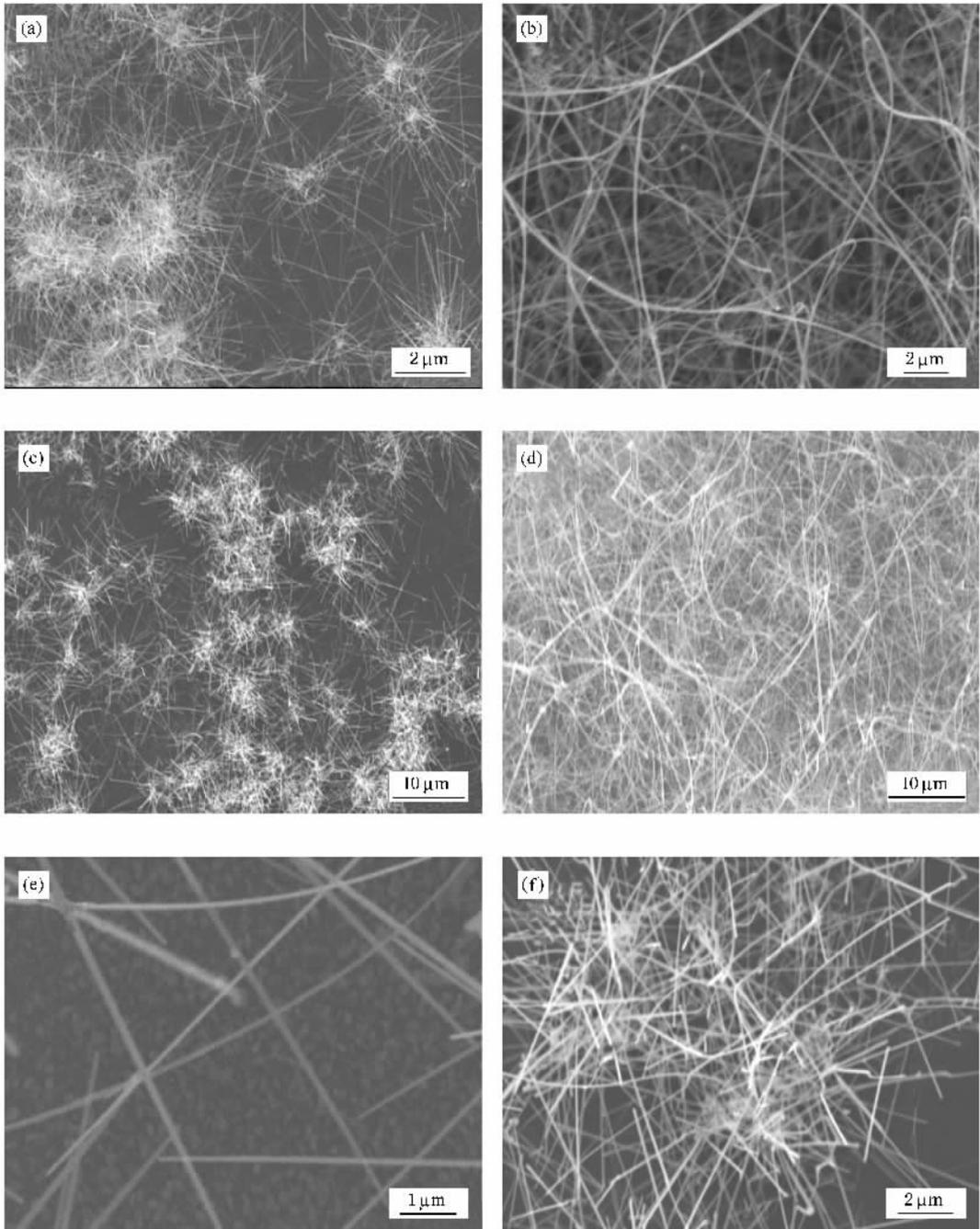


图2 1-2#、1-3#、2-2#、5-3#样品的SEM照片。(a)和(b)分别是样品5-3#和1-3#的SEM照片。(c)和(d)分别是样品1-2#和1-3#的SEM照片。(e)和(f)分别为样品2-2#和1-2#的SEM照片

产物.在最接近源材料的衬底上得到 SnO_2 纳米棒,在相邻的衬底上得到长度为 $10\text{--}20\ \mu\text{m}$ 的 SnO_2 纳米线,在最后面的衬底上得到长约 $40\ \mu\text{m}$ 的纳米线.我们分析认为,生长驱动力的不同是引起这种现象的主要原因.在高温区,沉积到衬底表面上原子的速率不是太快^[12],此时生长驱动力小易生成纳米棒;在相对较低的温度下,生长驱动力大导致生成相对

较长的纳米线.由图2(e)(f)可知,在适当的氧气下能合成直径不同的 SnO_2 纳米线,此时氧的含量对纳米线的直径有决定作用. O_2 气流量越小,生成的 SnO_2 纳米线直径越小.按此结论,在相同情况下源材料含量的增加即意味成线区域氧含量相应减小,则 Sn 含量越多得到的产物直径越小.

当增大升温速率,在衬底上得到由纳米带组装

成的 SnO₂ 纳米花结构(6-1 # 样品),结合 XRD,SEM 分析可知:图片中部分光亮的点为 Au-Sn 合金,一些顶端有圆颗粒的长条状物质是还没成型的 SnO₂ 一维纳米结构,如图 3(a)所示。当 O₂ 气流量减小到 10 cm³/min 时得到亚微米环状结构,该环宽度大约为 150 nm,由直径为 20—50 nm 的纳米颗粒组装而成,其中空部分的形状为正六边形,如图 3(c)所示。图 3(d)是亚微米环的 EDS 图。从图 3(d)可以看出,除了存在 Si 元素还存在 Sn、O 元素。从相应数据可知 Sn 含量与 O 元素含量之比大于 1/2,因此可以定性地说该产物中存在金属 Sn。由于 EDS 的分辨率在若干微米,结合 XRD 分析我们认为该环为 SnO₂ 亚微米环,周围的灰色颗粒为金属 Sn。

3.3. 生长机理研究

已有结果表明,CVD 法制备 SnO₂ 纳米线、纳米棒所遵循的生长机理主要有以下两种:气-液-固(V-L-S)生长机理和气-固生长机理^[13]。在探测性试验

中采用不镀金 Si 片做衬底得到 0-1 # 样品。比较 0-1 #、1-1 #、1-2 # 和 1-3 # 样品可知,在 Ar 气流量为 500 cm³/min 不镀金的条件下不能合成 SnO₂ 纳米结构,所以 Au 在制备 SnO₂ 一维纳米结构中起了关键性作用。从该探测性试验结果和以上各 SEM 图中出现的 Au 颗粒可得出,合成 SnO₂ 一维纳米结构遵循 V-L-S 生长机理即在 Au 的催化作用下合成 SnO₂ 一维纳米结构。图 4(a)是不通 O₂ 气得到的样品 4-1 # 的 SEM 照片,经分析认为该照片中的颗粒为 Au-Sn 合金,该结果表明 O₂ 气是合成 SnO₂ 一维纳米结构的关键因素。图 4(b)是 7-1 # 样品的 SEM 照片,结合 XRD 和 EDS 分析可知大部分亮的颗粒是 Au-Sn 合金颗粒,少部分出现顶端有亮颗粒的长条状物质是未长大的 SnO₂ 一维纳米结构,该图片与文献 [14] 利用 TEM 直接原位观察 Ge 纳米线在 Au 催化作用下的 V-L-S 生长过程相似,再次形象地表明该实验所得的一维纳米产物(纳米线、纳米棒)所遵循的生长机理为 V-L-S。该机理包括 Au-Sn 合金液滴的形

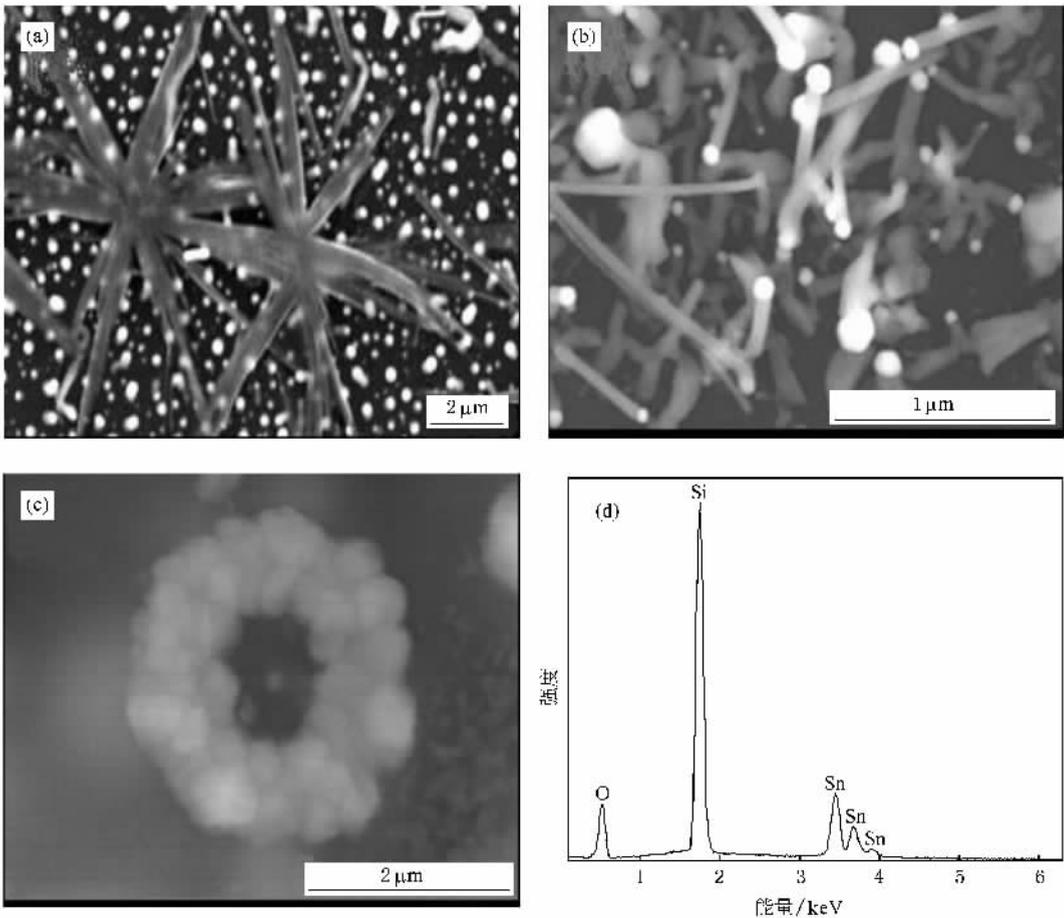


图 3 部分样品的 SEM 照片和 EDS 图 (a) SnO₂ 纳米花(样品 6-1 #)的 SEM 照片 (b) SnO₂ 纳米棒(样品 1-1 #)的 SEM 照片 (c) SnO₂ 亚微米环(样品 3-1 #)的 SEM 照片 (d) SnO₂ 亚微米环的 EDS 图

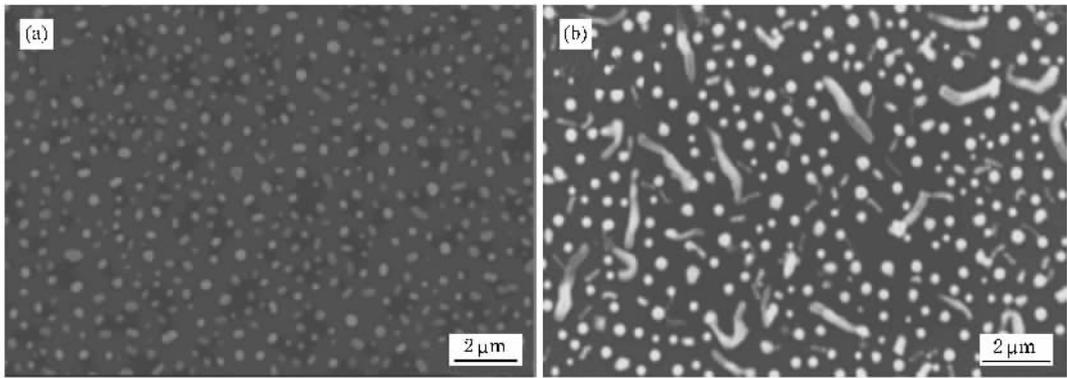
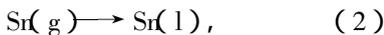
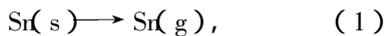


图4 4-1#和7-1#样品的SEM照片 (a)4-1# (b)7-1#

成、过饱和的 Sn 和引入的氧在合金表面反应成核和 SnO₂ 轴向生长三个过程.

我们的实验中采用简单的 CVD 法制备 SnO₂ 结构,不仅是指源材料简单,也是指反应简单,参考 V-L-S 生长机理和结合实验结果,我们认为该过程涉及到的反应式如下:



在 278 °C 升温到 900 °C 的过程中,反应式 (1) 和 (2) 起主导作用.在 900 °C 保温 3 h 通入 O₂ 气的过程中,反应式 (3) 和 (4) 能够起主导作用,反应式 (3) 所生成 SnO₂ 颗粒在气流过大的情况下会被 Ar 气携带到衬底上形成颗粒团簇.

由以上的反应可知,O₂ 气流量和 Sn 的量是合成 SnO₂ 结构的关键因素.一般认为,当衬底所处温度较高,成键较难,择优生长明显,产物多为一维纳米结构^[15].然而我们通过改变升温速率获得由 SnO₂ 纳米短棒组装成的纳米花结构.从图 3(a) 的 SEM 分析可知该样品既有 Au-Sn 合金又有未成形的 SnO₂ 纳米结构,因此我们判断该结构也遵循 V-L-S 生长机理.从以上反应还可知道,当升温速率变快,保温前附着在衬底上的 Sn 含量变小,相当于在相同的条件下各衬底接触的氧增加,氧的增加使 SnO₂ 晶核倾向长成横向具有一定宽厚比的 SnO₂ 纳米带^[15],由于反应时间的缩短只有少数晶核生长成 SnO₂ 纳米带,在 Au 岛的作用下纳米带组装成纳米花结构.

当载气中的 O₂ 含量减小到 10 cm³/min 时,我们获得了由 SnO₂ 纳米颗粒组装成的亚微米环.由 XRD 分析知,该样品中除了衬底外只有 SnO₂ 和金属 Sn,结合 SEM 和 EDS 分析可得该结构是由 SnO₂ 纳米颗粒组装成的亚微米环.参考 CdS 亚微米环的自调整形成机制^[16],我们认为 SnO₂ 亚微米环的可能生长机理如下:当载气中的 O₂ 含量很小时在源材料到衬底之间的反应空间内反应式 (3) 占主导作用生成 SnO₂ 纳米颗粒,此时衬底上附着的 Sn 因为没有足够的 O₂ 气而以金属 Sn 滞留在衬底上,因而我们在 XRD 图谱上看到 Sn 衍射峰.当 Ar 气流量增大到 700 cm³/min,SnO₂ 纳米颗粒被 Ar 气携带到衬底上,在硅片、金属 Sn 和 SnO₂ 纳米颗粒的界面不协调性驱动下这些 SnO₂ 纳米颗粒自调整组装成六边形构建单元.由于纳米颗粒在三个尺度上小于 100 nm,比表面积增大,颗粒之间形成引力,在引力的作用下该构建单元依附附近的纳米颗粒沿特定的晶向组装成六边形亚微米环.

4. 结 论

以 Sn 粉为源材料,采用简单的 CVD 法制备出 SnO₂ 纳米线、纳米棒、纳米花和亚微米环,且证实了合成 SnO₂ 纳米线、纳米棒和纳米花遵循 V-L-S 生长机理.调节载气中的 O₂ 流量从 50 到 20 cm³/min,实现了 SnO₂ 一维纳米结构径向从大到小的控制生长.通过调整衬底的温度,实现 SnO₂ 一维纳米结构的纵向控制生长.

- [1] Wang Y H , Ma J , Ji F , Yu X H , Zhang X J , Ma H L 2005 *Acta Phys Sin.* **54** 1731(in Chinese)[王玉恒、马 瑾、计 峰、余旭浒、张锡健、马洪磊 2005 物理学报 **54** 1731]
- [2] Kuang A L , Liu X C , Lu Z L , Ren S K , Liu C Y , Zhang F M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2934(in Chinese)[匡安龙、刘兴 、路志林、任尚坤、刘存业、张凤鸣 2005 物理学报 **54** 2934]
- [3] Sun S H , Meng G W , Wang Y W , Gao T , Zhang M G , Tian Y T , Peng X S , Zhang L D 2003 *Appl. Phys. A* **76** 287
- [4] Qi P , Wang J F , Chen H C , Su W B , Wang X W , Zang G Z , Wang C M 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1752(in Chinese)[齐 鹏、王矜奉、陈洪存、苏文斌、王新文、臧国忠、王春明 2003 物理学报 **52** 1752]
- [5] Pan Z W , Dai Z R , Wang Z L 2001 *Science* **291** 1947
- [6] Dai Z R , Cole J L , Stout J D , Wang Z L 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 1274
- [7] Hu J Q , Ma X L , Shang N G , Xie Z Y , Wong N B , Lee C S 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 3823
- [8] Sun S H , Meng G W , Zheng G X , Masse J P , Zhang L D 2007 *Chem. Eur. J.* **13** 9087
- [9] Kim D W , Hwang I S , Kwon S J , Kang H Y , Park K S , Choi Y J , Choi K J , Park J G 2007 *Nano. Lett.* **7** 3041
- [10] Sysoev V V , Goschnick J , Schneider T , Strelcov E , Kolmakov A 2007 *Nano. Lett.* **7** 3182
- [11] Dattoli E N , Wan Q , Guo W , Chen Y B , Pan X Q , Lu W 2007 *Nano. Lett.* **7** 2463
- [12] Liu X H , Tang D S , Zeng C L , Hai K , Xie S S 2007 *Acta Phys Chim Sin.* **23** 361 (in Chinese)[刘星辉、唐东升、曾春来、海阔、解思深 2007 物理化学学报 **23** 361]
- [13] Lao C S , Liu J , Gao P , Zhang L , Davidovic D , Tummala R , Wang Z L 2006 *Nano. Lett.* **6** 263
- [14] Li Q H , Gao T , Wang Y G , Wang T H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 117
- [15] Zeng C L , Tang D S , Liu X H , Hai K , Yang Y , Yuan H J , Xie S S 2007 *Acta Phys Sin.* **56** 6531(in Chinese)[曾春来、唐东升、刘星辉、海 阔、羊 亿、袁华军、解思深 2007 物理学报 **56** 6531]
- [16] Liu B , Zeng H C 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 18262

Synthesis and growth mechanism study of SnO₂ micro/nanomaterials^{*}

Jia Xi Liu Ai-Ping Liu Yang-Yi Wang Jun-Wei Tang Wei-Hua[†]

(Center for Optoelectronics Materials and Devices , Zhejiang Sci-Tech University , Hangzhou 310018 , China)

(Received 23 August 2008 ; revised manuscript received 28 November 2008)

Abstract

Using Sn powders as source material , different SnO₂ nanostructures , such as nanowires and nanorods , nanoflowers were synthesized successfully by simple chemical vapor deposition in a low temperature. SnO₂ submicron rings were obtained by reducing the oxygen gas concentration in carrier gas and the effect of oxygen gas on controlling the morphology of products was demonstrated by adjusting the quantity of Sn powders and the rate of heating. The products were characterized by X-ray diffraction , scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectrometry. The growth mechanism of the products was further discussed.

Keywords : SnO₂ , nanostructures , submicron rings , growth mechanism

PACC : 6146 , 6150C , 8240 , 8115H

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50672088 , 60571029).

[†] Corresponding author. E-mail : whtang@zstu.edu.cn