物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

图形化蓝宝石衬底上有序微米半球形 SnO_2 的生长、结构和光学特性研究

冯秋菊 潘德柱 邢研 石笑驰 杨毓琪 李芳 李彤彤 郭慧颖 梁红伟

Growth, structural and optical properties of orderly SnO_2 microhemispheres on patterned sapphire substrates

Feng Qiu-Ju Pan De-Zhu Xing Yan Shi Xiao-Chi Yang Yu-Qi Li Fang Li Tong-Tong Guo Hui-Ying Liang Hong-Wei

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, **66**, 038101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.038101
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.038101
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3

图形化蓝宝石衬底上有序微米半球形SnO_2的生长、结构和光学特性研究*

冯秋菊[1)†] 潘德柱[1)] 邢研[1)] 石笑驰[1)] 杨毓琪[1)] 李芳[1)] 李彤彤[1)] 郭慧颖[1)] 梁红伟[2)]

1) (辽宁师范大学物理与电子技术学院, 大连 116029)

2) (大连理工大学物理与光电工程学院, 大连 116024)

(2016年6月16日收到; 2016年9月2日收到修改稿)

利用化学气相沉积法, 在图形化蓝宝石衬底上, 无需引入催化剂, 通过改变反应源锡粉量生长出了不同尺寸、规则排列的有序微米半球形SnO_2. 测试结果表明, 微米半球形SnO_2呈选择性生长特性, 并且随着反应源锡粉量的增加, 微米半球的直径逐渐增大, 结晶质量变差. 此外, 随着锡粉量的增加, 在吸收谱中还观测到了吸收边的红移现象. 这种选用图形化衬底的制备方法为制备高密度、有序排列的SnO_2微/纳米结构提供了一种可行和有效的方法.

关键词: 化学气相沉积, 图形化衬底, SnO_2, 微米半球

PACS: 81.15.Gh, 78.40.Fy, 81.16.Rf **DOI:** 10.7498/aps.66.038101

1 引 言

SnO_2为宽禁带n型半导体材料, 室温下禁带宽度为3.6 eV, 激子束缚能高达130 meV, 比典型的宽禁带材料GaN (3.39 eV, 25 meV)和ZnO (3.37 eV, 60 meV)的带隙和激子束缚能都大, 所以SnO_2可能是一种非常优秀的紫外和蓝光材料[1−3]. 此外, 由于SnO_2化学稳定性好、气体灵敏度高、可见光透光性好、电阻率低等优点, 在气体传感器、光电器件及透明导电玻璃等领域也有着广阔的应用前景[4,5].

近年来, 纳米线、纳米带和纳米管等一维纳米结构由于具有许多体材料和薄膜材料所不具备的新奇特性、而备受关注[6,7]. 目前, 人们已经通过水热法[8]、激光烧蚀[9]等方法生长出了一维的SnO_2纳米结构, 但制备出的SnO_2微/纳米结构存在两个问题: 1)低维结构的取向性不是很好, 生长方向比较杂乱; 2)在大多数SnO_2纳米材料的制备过程中都加入了金属催化剂. 常见的金属催化剂为金, 除了金价格较高外, 加入金属催化剂还可使材料制备过程比较繁琐, 而且金的引入对后续制作的器件性能也会带来不利的影响. 因此, 在不采用任何催化剂的条件下生长有序排列的SnO_2微/纳米材料就成为SnO_2目前面临的重要任务之一. 本文通过化学气相沉积(CVD)方法, 在图形化的蓝宝石衬底上, 在未采用任何金属催化剂的条件下, 生长出了均一、规则排列的有序SnO_2微米半球, 并研究了不同量的反应源锡对其形貌、结构和光学特性的影响.

2 实 验

利用CVD法, 在无催化剂的情况下, 通过改变锡粉量在图形化蓝宝石衬底上制备出了不同尺寸的微米半球形SnO_2. 实验采用高纯锡粉(99.99%)作为反应源, 氧气作为氧源, 氩气作为载气. 首先将

* 国家自然科学基金(批准号: 11405017, 61574026)和辽宁省自然科学基金(批准号: 201602453, 2014020004)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qjfeng@dlut.edu.cn

锡粉放在石英舟的中间位置, 将清洗干净的蓝宝石衬底放在反应源正上方1 cm 处, 之后将石英舟推入炉子的中间位置, 如图1所示. 通入氩气作为载气, 其流量控制在200 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 待温度升至1000 °C, 通入反应气体氧气, 其流量为100 sccm, 生长时间为30 min. 反应结束后, 降到室温取出样品. 不同锡粉量样品的具体实验参数列于表1.

表1 样品A—D的实验参数
Table 1. The growth parameters of samples A–D.

样品	锡粉/g	生长温度/°C	氩气/sccm	氧气/sccm
A	0.15	1000	200	100
B	0.20	1000	200	100
C	0.25	1000	200	100
D	0.30	1000	200	100

制备的样品采用场发射扫描电子显微镜(SEM)对其形貌进行表征. 样品的晶体结构采用Rigaku D/MAX PSPC MDG 2000, Cu Kα, $\lambda = 0.154$ nm的X射线衍射(XRD)仪来测定. 此外, 还利用光学吸收谱(Shimadzu UV160)和光致发光(PL)光谱对样品的光学性能进行了分析.

3 结果与讨论

为了对SnO_2生长前后做比较, 图1给出了生长前图形化蓝宝石衬底的SEM 图. 图1(a)为俯视图, 从图中可以看出蓝宝石衬底表面是由一系列规则排列、形貌一致、尺寸相同的微米半球所构成, 且微米半球的直径约为2.5 μm. 图1(b)为图形化蓝宝石衬底侧面的SEM照片, 由图中可以看出图形化衬底是类似圆锥状的微米半球, 并且锥形的坡面具有一定的弯曲度, 形成了一个弧形坡. 锥形图形的底面宽度d约为2.5 μm, 锥形高度h约为1.5 μm, 锥形图形之间的距离c约为3 μm.

图2为不同锡粉量下生长样品A—D的SEM 图. 从图2可以看出, 样品A—D的表面都是由一系列规则、有序排列的微米半球形SnO_2组成(文中统称为SnO_2微米半球), 并且发现随着锡粉量的增加微米半球的直径逐渐变大, 样品A—D的直径分别约为2.53, 2.55, 2.67 和2.85 μm. 为了更清晰地观察SnO_2微米半球的表面形貌, 我们给出了四块样品中单个微米半球的高倍SEM照片, 如图2插图所示. 从样品A—D插图可以看出, 微米半球表面是由颗粒组成的膜状结构, 并且随着锡粉量的增加微米半球生长得更加饱满. 此外, 还发现样品中微米半球之间的空隙基本没有SnO_2材料的生长, 衬底裸露, 这可能是由于受非均匀成核的影响, SnO_2的分子或团簇在图形化衬底圆锥状微米半球上成核要比半球之间的平滑区域需要的能量小, 所以就会优先在微米半球上生长. 从上述结果可以看出, 有序的图形化衬底为规则、有序的SnO_2微米结构的生长提供了必要前提. 此外, 在图2的插图中还发现单个的SnO_2微米半球生长面的分布并不均匀, 出现了分瓣状的形貌, 球面被均匀地分成了六个三角形区域. 在这六个三角形区域中, 有三个相隔区域微米半球表面的晶粒排列比较致密, 生长较快, 而另外三个区域则晶粒排列相对稀疏、生长的相对较慢. 此外, 这两类区域相间地排列在微米半球的表面, 并且具有较明显的分界线. 以上的分析结果说明, SnO_2在图形化蓝宝石衬底上的生长呈现出选择性生长的特性.

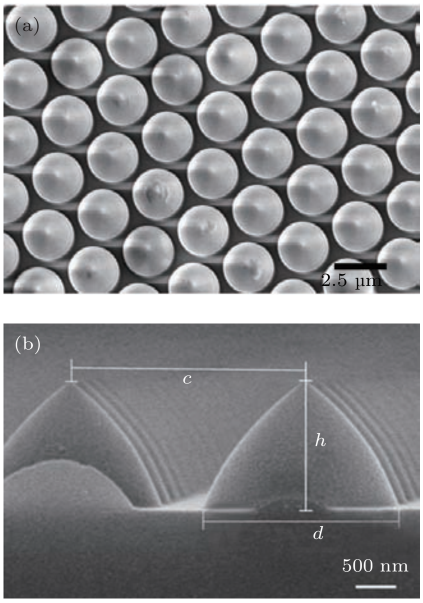

图1 图形化蓝宝石衬底的SEM照片 (a)俯视图; (b)侧面图
Fig. 1. FE-SEM images of the patterned sapphire substrates: (a) Plan-view; (b) cross-section image.

我们认为出现选择性生长的原因可能是由于晶体中不同晶面的表面原子排列不同, 所以当在不同晶面的表面生长外延层时, 由不同原子排列造成的原子间成键的差异导致生长初期出现不同的分布形貌. 因此, 我们认为在实验中出现的选择性生长的现象可能是来自于图形化蓝宝石衬底表面不

同的晶面原子排列. 也就是说, 实验中蓝宝石衬底的图形表面不是光滑的, 而是由两种晶面按照一定顺序组合而成. 由于两种晶面的表面原子排列和键结构不同, 引起了微米半球生长后出现了两种类型的生长区域. 为了证实我们的猜测, 对未生长 SnO_2 的图形化蓝宝石衬底的单个微米半球进行了SEM测试, 如图3所示. 从图3可以看出, 半球的坡面上存在三组条纹, 且它们相互之间存在一定的角度, 因此在坡面上就形成了三个特殊的区域, 在图中用 a 面来表示. 所以图形化蓝宝石衬底的半圆形表面并不是一个完整的光滑面, 是由两部分区域组成, 在图中标记为 a 面和 b 面. 可见半球就是由3个 a 面和3个 b 面连续交叠所构成. 对比图2插图中单个 SnO_2 微米半球表面的选择性分布形貌, 可以很容易地将 SnO_2 微米半球表面的密集和稀疏区域与图3的区域相对应.

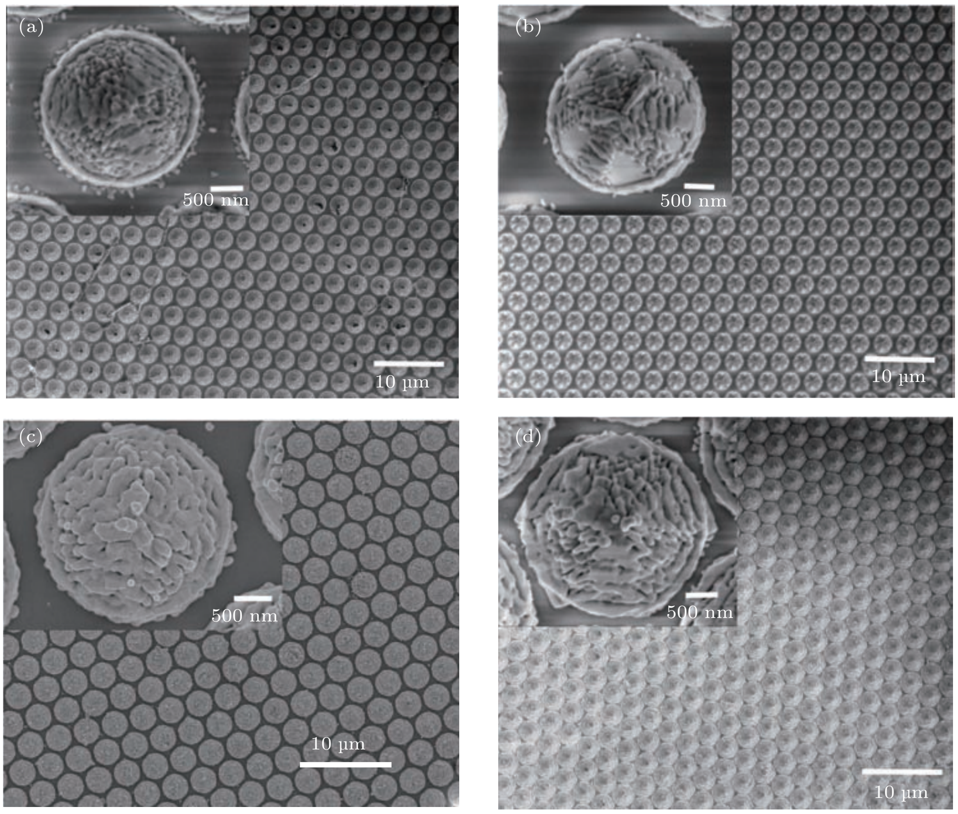

图2 样品A—D的SEM图 (a) 样品A; (b) 样品B; (c) 样品C; (d) 样品D

Fig. 2. FE-SEM images of samples A–D: (a) Sample A; (b) sample B; (c) sample C; (d) sample D.

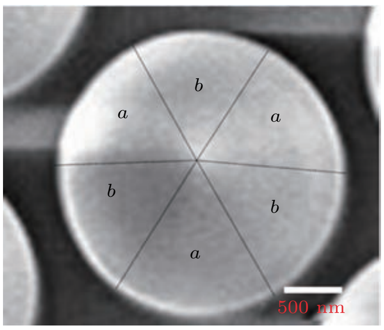

图3 没有生长 SnO_2 前图形化蓝宝石衬底上单个微米半球的SEM图

Fig. 3. SEM image of a single microhemisphere on the patterned sapphire substrate without SnO_2.

为了研究不同量的锡粉对样品晶体结构的影响, 对样品A—D进行了XRD测试, 测试结果如图4所示. 从图4可以看出, 在不同锡粉量下制备的样品均为四方金红石结构[4,10], 并且样品A—D在37.98° 附近均存在一个很强的(200)取向的衍射峰和相对较弱的(210)取向的衍射峰. 在锡粉量增加到0.3 g时, 发现样品D中(图4(d))除了(200)和(210)取向的衍射峰外, 还观察到了(110), (101)取向的衍射峰, 这说明随着锡粉量的增加, 样品的结晶质量逐渐变差. 此外, 对样品A—D (200)衍射峰的半高全宽进行了高斯拟合, 得到四块样品的半高

全宽 W 分别为 $W(\mathrm{A}) = 0.259°$, $W(\mathrm{B}) = 0.263°$, $W(\mathrm{C}) = 0.267°$ 和 $W(\mathrm{D}) = 0.278°$, 这也说明随着锡粉量的增加, 半高全宽逐渐增大, 样品的结晶质量开始变差.

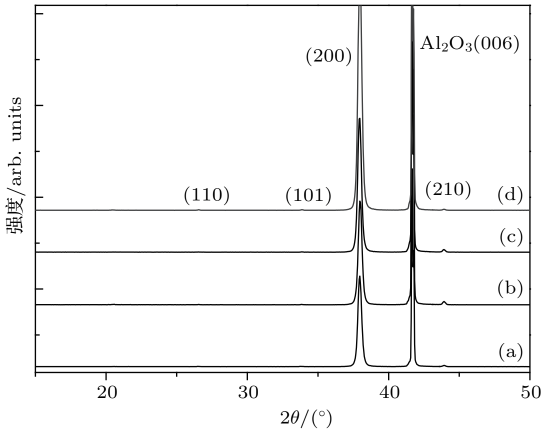

图 4 样品 A—D 的 XRD 图 (a) 样品 A; (b) 样品 B; (c) 样品 C; (d) 样品 D

Fig. 4. XRD patterns of samples A–D: (a) Sample A; (b) sample B; (c) sample C; (d) sample D.

图 5 为样品 A—D 的吸收光谱. SnO_2 为直接带隙跃迁的宽禁带半导体材料, 其吸收系数 α 与禁带宽度 E_g 之间存在的能级跃迁关系为 [11]

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \qquad (1)$$

微米半球的光学带隙可由 (1) 式进行估算, 式中 A 是常量, $h\nu$ 称为光子能量, α 为吸收系数, E_g 是光学带隙. 样品的光学带隙可以通过吸收边的外推曲线中线性部分与光子能量轴 ($h\nu$) 的交点获得 [12]. 据此可以得到样品 A 的光学带隙为 3.61 eV, 随着锡粉量的增加, 样品 B—D 的光学带隙分别为 3.53 eV, 3.36 eV 和 3.24 eV. 从图 5 也可以看出, 样品的吸收边随着反应源锡量的增加出现了红移现象, 结合 XRD 的测试结果, 红移的原因可能由于过量的锡使晶体中出现了大量缺陷, 造成晶体结晶质量变差所引起的.

为了进一步研究样品 A—D 的光学性质, 我们采用波长为 325 nm 的激发光分别对样品 A—D 进行了 PL 谱的测试, 结果如图 6 所示. 从图 6 可以看出, 样品 A—D 在 620 nm 左右都有一个较强的发光峰, 并且发现在不同锡粉量下制备的样品, 其可见发光峰峰位并没有明显的变化. 在 SnO_2 中存在四种本征缺陷: 氧空位缺陷、锡空位缺陷、氧填隙缺陷以及锡填隙缺陷 [13]. 根据文献 [14, 15] 报道, 位于 620 nm 附近的这个发光峰都被归结于缺陷发光, 主要认为是来自于氧空位的缺陷发光.

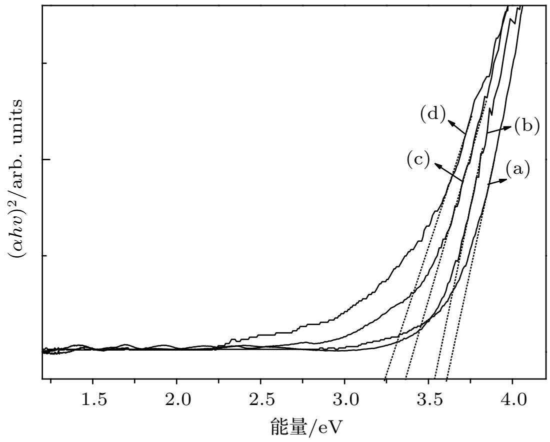

图 5 样品 A—D 的 $(\alpha h\nu)^2$ 和 $(h\nu)$ 函数曲线 (a) 样品 A; (b) 样品 B; (c) 样品 C; (d) 样品 D

Fig. 5. $(\alpha h\nu)^2$ vs. $(h\nu)$ plot of samples A–D: (a) Sample A; (b) sample B; (c) sample C; (d) sample D.

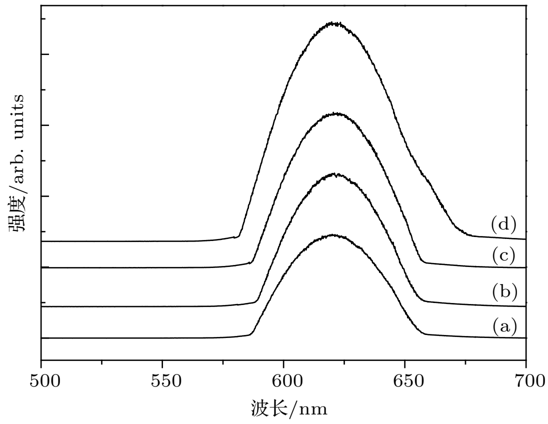

图 6 样品 A—D 的 PL 图谱 (a) 样品 A; (b) 样品 B; (c) 样品 C; (d) 样品 D

Fig. 6. PL spectra of samples A–D: (a) Sample A; (b) sample B; (c) sample C; (d) sample D.

4 结 论

本文利用 CVD 方法在图形化的蓝宝石衬底上, 在未使用金属催化剂的条件下, 制备出了均一、规则排列的 SnO_2 微米半球状结构, 并研究了不同量的反应源锡对其形貌、结构和光学特性的影响. 研究发现, 制备的样品是由规则、有序排列的 SnO_2 微米半球组成, 并且随着锡粉质量的增加微米半球的直径逐渐变大, 结晶质量逐渐变差; SnO_2 在图形化蓝宝石衬底上的生长呈现出选择性生长的特性. 此外, 在 SnO_2 微米半球的吸收光谱中, 发现样品的吸收边随着反应源锡粉质量的增加出现了红移现象, 这可能是由于过量的锡使晶体中出现了大量缺陷, 造成晶体结晶质量变差所引起的. 此外, 在 PL 谱中还观测到了来自于氧空位的缺陷发光.

参考文献

[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] Ji Z G, He Z J, Song Y L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4330 (in Chinese) [季振国, 何振杰, 宋永梁 2004 物理学报 **53** 4330]

[3] Sun J W, Lu Y M, Liu Y C, Shen D Z, Zhang Z Z, Li B H, Zhang J Y, Yao B, Zhao D X, Fan X W 2006 *Solid State Commun.* **140** 345

[4] Feng Q J, Liu Y, Pan D Z, Yang Y Q, Liu J Y, Mei Y Y, Liang H W 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 248101 (in Chinese) [冯秋菊, 刘洋, 潘德柱, 杨毓琪, 刘佳媛, 梅艺赢, 梁红伟 2015 物理学报 **64** 248101]

[5] Rogersa D J, Teherani F H, Yasan A, Minder K, Kung P, Razeghi M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 141918

[6] Tang X B, Li G M, Zhou S M 2013 *Nano Lett.* **13** 5046

[7] Feng Q J, Liang H W, Mei Y Y, Liu J Y, Ling C C, Tao P C, Pan D Z, Yang Y Q 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 4678

[8] Li P G, Lei M, Wang X, Tang W H 2009 *Mater. Lett.* **63** 357

[9] Xie X, Shao Z, Yang Q, Shen X, Zhu W, Hong X, Wang G 2012 *J. Solid State Chem.* **191** 46

[10] Tao T, Chen Q Y, Hu H P, Chen Y 2011 *Mater. Chem. Phys.* **126** 128

[11] Zhong W W, Liu F M, Cai L G, Zhou C C, Ding P, Zhang H 2010 *J. Alloys Compd.* **499** 265

[12] Zhao J, Liang H, Sun J, Feng Q, Li S, Bian J, Hu L, Du G, Ren J, Liu J 2011 *Phys. Status Solidi A* **208** 825

[13] Luo S, Fan J, Liu W, Zhang M, Song Z, Lin C, Wu X, Chu P K 2006 *Nanotechnology* **17** 1695

[14] Kar A, Stroscio M A, Dutta M, Kumari J, Meyyappan M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 101905

[15] Chen H T, Xiong S J, Wu X L Zhu J, Shen J C, Chu P K 2009 *Nano Lett.* **9** 1926

Growth, structural and optical properties of orderly SnO_2 microhemispheres on patterned sapphire substrates*

Feng Qiu-Ju[1)†] Pan De-Zhu[1)] Xing Yan[1)] Shi Xiao-Chi[1)] Yang Yu-Qi[1)] Li Fang[1)] Li Tong-Tong[1)] Guo Hui-Ying[1)] Liang Hong-Wei[2)]

1) (*School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China*)

2) (*School of Physics and Optoelectronic Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

(Received 16 June 2016; revised manuscript received 2 September 2016)

Abstract

One-dimensional nanoscaled materials, such as nanotubes, nanowires and nanobelts, have attracted a great deal of attention in recent years because of their unique electronic, optical, and mechanical properties. Their potential applications are found in next generation devices, functional materials, and sensors. A material of particular interest is stannic oxide (SnO_2), which is a novel oxide semiconductor material for ultraviolet and blue luminescence devices due to its wide band gap of 3.6 eV at room temperature. SnO_2 can also be widely used in many fields, such as gas sensors, optoelectronic devices, and transparent conductive glass, because of its high optical transparency in the visible range, low resistivity, and higher chemical and physical stability. In recent years, one-dimensional nanostructures of SnO_2 materials, such as nanobelts, nanotubes, and nanowires, have been reported. However, the preparations of orderly SnO_2 micro/nanostructures have been rarely reported. In this paper, orderly SnO_2 microhemispheres with different sizes are grown on patterned sapphire substrates by a traditional chemical vapor deposition method without using any catalyst. The patterned sapphire substrates are cleaned by using a standard sapphire wafer cleaning procedure. High-purity metallic Sn powders (99.99%) and oxygen gas are used as Sn and oxygen sources, respectively. The flow rate of high-purity Ar carrier gas is controlled at 200 sccm, and the oxygen reactant gas with a flow rate of 100 sccm is introduced into the system. In the growth process, the whole system is kept at 1000 °C for 30 min. The surface morphologies, structural and optical properties of the SnO_2 microhemispheres are investigated by the field emission scanning electron microscope (HITACHI S4800), the X-ray diffraction with a Cu K_α radiation (0.15418 nm), the optical absorption spectroscope (UV-3600 UV-VIS-NIR, Shimadzu), and the photoluminescence spectroscope with an excitation source of He-Cd laser ($\lambda = 325$ nm) to identify the As related acceptor emission, respectively. These results show that the diameters of SnO_2 microhemispheres become larger, and the crystal quality is degraded with the increase of Sn powder mass. The special selective growth of SnO_2 microhemisphere on a patterned sapphire substrate is found. In addition, we also find that the optical band gaps of the samples A–D are all redshifted with the increase of Sn powder mass. The shrinkage of E_g in the absorption spectrum should be partly attributed to the degradation of crystal quality because of excess Sn sources. This growth method of SnO_2 microhemisphere provides a feasible and effective way of preparing the high density, orderly arrangement of SnO_2 micro/nanostructures.

Keywords: chemical vapor deposition, patterned sapphire substrate, SnO_2, microhemisphere

PACS: 81.15.Gh, 78.40.Fy, 81.16.Rf **DOI:** 10.7498/aps.66.038101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11405017, 61574026) and the Liaoning Provincial Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 201602453, 2014020004).

† Corresponding author. E-mail: qjfeng@dlut.edu.cn