

化学气相沉积法中 SnO_2 一维纳米结构的 控制生长^{*}

曾春来¹⁾ 唐东升^{1)†} 刘星辉¹⁾ 海阔¹⁾ 羊亿¹⁾ 袁华军¹⁾ 解思深²⁾

1) 量子结构与调控教育部重点实验室, 湖南师范大学物理与信息科学学院, 长沙 410081)

2) 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2006 年 8 月 25 日收到, 2007 年 4 月 3 日收到修改稿)

以 Sn 和 SnO 为源材料, 化学气相沉积法中通过控制反应物配比及载气中的氧含量等宏观实验条件, 实现了 SnO_2 一维纳米结构的控制生长, 成功获得各种不同横向尺度的 SnO_2 纳米线、纳米带以及直径连续变化的针状纳米结构. 通过扫描电子显微镜、X 射线衍射仪对不同实验条件下所制备的样品进行形貌和晶格结构表征, 认为高温生长点附近锡与氧的相对含量是控制 SnO_2 一维纳米结构生长的关键因素, 并在此基础上对 SnO_2 一维纳米结构的生长机理进行了深入的讨论.

关键词: 二氧化锡, 纳米线, 针状纳米结构, 化学气相沉积法(CVD)

PACC: 6146, 8115H, 6150C

1. 引 言

SnO_2 是一种典型的半导体型金属氧化物, 其禁带宽度为 3.6 eV (300 K). 其薄膜在气敏传感器、薄膜电阻、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]. SnO_2 纳米线、纳米带等一维纳米结构由于其在两个维度上的尺寸已经小到纳米量级, 因而具有很高的比表面, 其化学吸附力和催化能力都显著增强, 同时其能带结构也较其体材料具有更为新颖的特征, 将拥有较其体材料及薄膜材料更为优异的性能. 因此, SnO_2 低维纳米结构的制备与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 SnO_2 纳米线、纳米带、纳米棒等一维纳米结构^[4-8]; 同时也制备出了树枝状、网状等自组装纳米结构^[9, 10]; 而且, 国内外已有其与 ZnO, In_2O_3 , 碳纳米管等的复合纳米结构的报道^[11, 12]. 但是, 由于纳米材料的性质敏感地依赖于其微结构, 因此在生长过程中更好地控制 SnO_2 一维纳米材料的生长, 以获得离散性好、具有特定微结构的一维纳米材料在其具体应用上具有重要的意

义, 也依然是纳米材料制备研究领域中的重点问题. 与此同时, SnO_2 一维纳米结构生长过程中所遵循的机理也存在争论: 一方面, 有实验事实表明其一维纳米结构生长主要遵循气-液-固生长机理 (vapor-liquid-solid)^[10]; 另一方面, 也有实验事实表明其遵循气-固生长机理 (vapor-solid)^[13].

本文以 Sn 和 SnO 为源材料, 采用化学气相沉积法 (chemical vapor deposition) 制备 SnO_2 一维纳米结构, 通过控制反应物中 Sn 和 SnO 的质量配比和载气中 O_2 含量等宏观实验条件, 制备出不同横向尺度的 SnO_2 纳米线 (直径从几十到一百几十纳米)、纳米带 (宽几百纳米, 长十几个微米, 厚 70 nm 左右)、针状纳米结构 (尖端几十纳米, 尾端多为截面是边长 400 nm 左右的四边形). 并采用扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy)、X 射线衍射仪 (X-ray diffraction) 等技术手段对不同实验条件下制备的二氧化锡纳米结构的形貌和晶格结构进行表征. 我们分析认为: 高温区锡与氧的相对含量是实现控制 SnO_2 一维纳米结构生长的关键因素, 而通过改变源材料中 Sn 与 SnO 的质量配比, 以及载气中的氧含量等宏观实验条件都能较好地控制生长点附近锡、氧

^{*} 国家自然科学基金重大研究计划 (批准号: 90606010)、湖南省教育厅青年项目 (批准号: 05B040) 资助的课题.

[†] E-mail: ddstang@hnu.edu.cn

原子的相对含量.在此基础上,我们对其可能遵循的生长机理进行了讨论.

2. 实 验

2.1. 衬底准备

实验采用镀有 500 nm 厚 SiO_2 层的硅片作衬底(4—12 Ω , n 型(100)).在酒精、丙酮中超声清洗后,再用氧等离子体处理,通过 Hitachi, E-1010 型离子溅射系统在衬底表面沉积一层 5—10 nm 厚的 Au 膜,溅射沉积条件为 100 V, 20 mA, 13.3 Pa, 沉积时间为 10 s.

2.2. 实验装置

如图 1 所示,化学气相沉积装置主要由气路控制系统、水平管式高温炉和真空系统等组成.气路控制系统由质量流量计(北京七星华创 D07-7B 型)精确控制气体流量(控制精度为 0.1 sccm, Standard Cubic Centimeter per Minute),从而能精确控制生长室中气体组分.水平管式高温炉通过三段温区(每段温区长为 20 cm)独立加热、控温,从而可以精确控制生长室内的温度分布(控制精度为 1°C).真空系统由机械泵、针阀及压力表等部分组成.通过调节针阀控制机械泵抽气速度,实现对生长室内气压调节.石英管炉膛内径为 40 mm,长约 1250 mm.

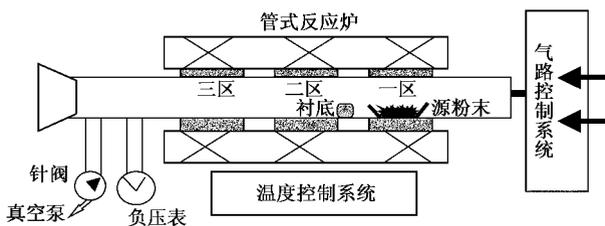


图 1 化学气相沉积装置示意图

2.3. 样品制备

用电子分析天平称取一定量的锡粉和氧化亚锡粉(分析纯),在玛瑙研钵中充分研磨,使锡粉和氧化亚锡粉均匀混合,然后将其置于石英舟内并均匀铺开.启动机械泵,抽走石英管内空气,使其内气压降到 13.3 Pa 左右,然后充入氩气至 1 大气压;启动高温炉,将管式炉一区和二区升温到 900°C ,并恒温;在较大氩气流的保护下,把装有源物质的石英舟送

至第一加热区的中心,收集样品的硅衬底放置在气流下方距源 2—3 cm 处;将载气(氩气)调整为 150 sccm,调节针阀,控制抽气速度,使石英管内压强维持在 2×10^4 Pa 左右;并在载气中通入少量氧气(0.3—0.7 sccm);30 min 后,充入空气,立即取出衬底.衬底上白色絮状沉积物就是我们所收集的样品.

2.4. 表征及测试

用扫描电子显微镜(JEOL-6360Lv)表征在不同质量配比的源物质及载气中不同氧含量下获得的产物的形貌和微结构;用辽宁丹东市生产的奥龙 Y2000 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15405$ nm)表征产物物相和晶体结构.

3. 结果与讨论

3.1. 形貌表征

图 2 给出了当源物质中 Sn 和 SnO 的质量比为 1:1($W_{\text{Sn}}:W_{\text{SnO}} = 1:1$)载气中氧含量分别为 0.7 sccm(a), 0.5 sccm(b), 0.3 sccm(c),其他条件相同时所制备样品的 SEM 照片.图 2(a)显示此条件下产物主要是氧化锡纳米颗粒,或长径比很小的氧化锡纳米棒;图 2(b)显示当载气中氧含量降为 0.5 sccm 时主要产物为直径是 70—130 nm 的氧化锡纳米线(c)中显示当载气中的氧含量为 0.3 sccm 时纳米线的直径最小为 20 nm,较粗的是 80 nm 左右,插图是再放大三倍后的局部图,其顶端存在有直径比纳米线略大的圆形颗粒(d)是(c)的低倍宏观图,其中白色区域的典型形貌如(c)图所示,暗色、平整区域为锡含量较高的区域.

图 3 给出了当源物质中 $W_{\text{Sn}}:W_{\text{SnO}} = 1:2$,载气中氧含量为 0.5 sccm(a)或 0.3 sccm(b)时所制备样品的 SEM 照片.对于前者,也就是氧含量为 0.5 sccm 的情形,氧气是在氧化锡纳米结构生长过程中缓慢引入的(滞后 3 min).图 3(a)显示此条件下的产物为两端粗细差别较大的直径连续变化的针形纳米结构,其尖端直径只有几十个纳米,而尾端尺寸介于 200—400 nm 之间;图 3(b)显示此时主要产物是离散性好的氧化锡纳米线,直径分布在 40—80 nm 之间.纳米线的顶端很少发现有圆形纳米颗粒存在.

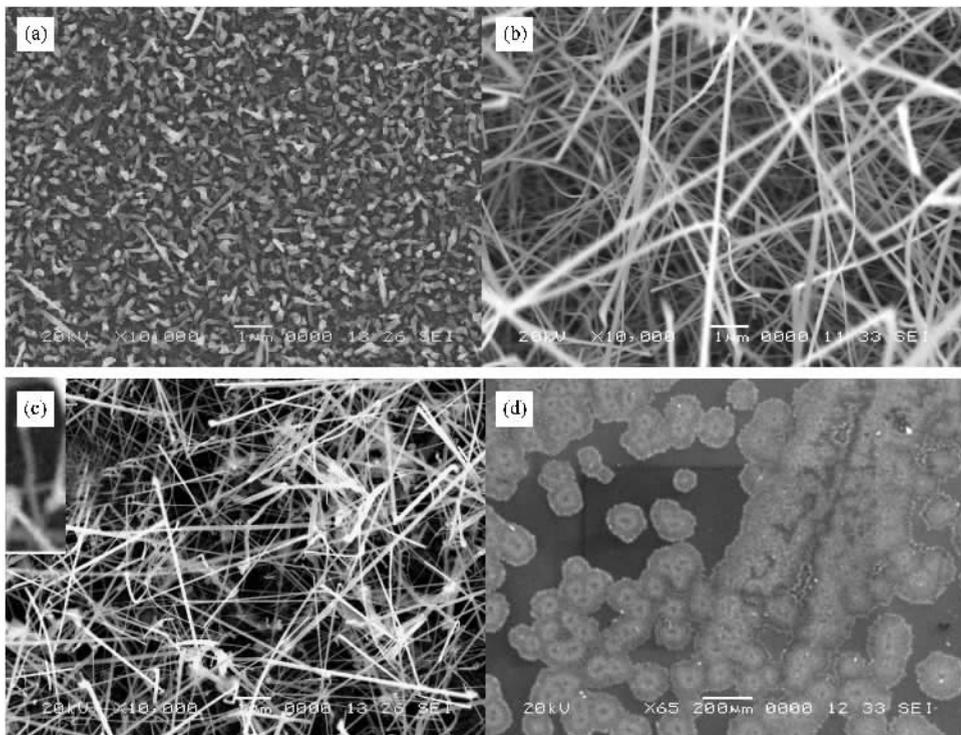


图2 源为 $\text{Sn}:\text{SnO}(1:1, \text{wt}\%)$,源区温度为 900°C ,载气流量为 150 sccm ,生长室内压强为 $2 \times 10^4 \text{ Pa}$,载气中氧含量为 0.7 sccm (a) 0.5 sccm (b) 0.3 sccm (c) 时,在距源 $2\text{—}3 \text{ cm}$ 处收集的样品的 SEM 照片 (d)是(c)的低倍宏观图

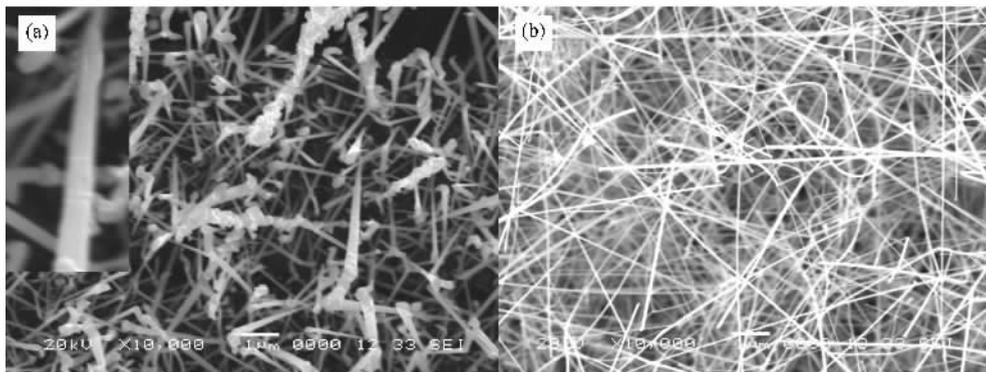


图3 源为 $\text{Sn}:\text{SnO}(1:2, \text{wt}\%)$,源区温度为 900°C ,载气流量为 150 sccm ,生长室内压强为 $2 \times 10^4 \text{ Pa}$,载气中氧含量(滞后 3 min)为 0.5 sccm (a) 0.3 sccm (b) 时,在距源 $2\text{—}3 \text{ cm}$ 处收集的样品的 SEM 照片

图4给出了当源物质中 $W_{\text{Sn}}:W_{\text{SnO}} = 1:4$,载气中氧含量为 0.5 sccm (a) 或 0.3 sccm (b) 时所制备样品的 SEM 照片. 图4(a)显示此条件下产物为少量的氧化锡纳米带,其带宽为 $300\text{—}700 \text{ nm}$,长约为十几个微米,厚约为 70 nm ,其中还夹杂有直径为 200 nm 左右的氧化锡纳米棒. 图4(b)显示出产物是直径为 $60\text{—}150 \text{ nm}$ 的纳米线、或纳米棒. 少数纳米线、或纳米棒的顶端又出现圆形纳米颗粒. 与前面

情况不同的是,在停止生长时,没有向生长室内充入空气,立刻取出衬底;而是充入氩气至一大气压,随炉冷却.

3.2. 晶体结构表征

图5给出了不同实验条件下所制备的样品的 X 射线衍射(XRD)图. 所有样品的 X 射线衍射峰都出现在相同的一系列衍射角位置. 与 SnO_2 标准峰比

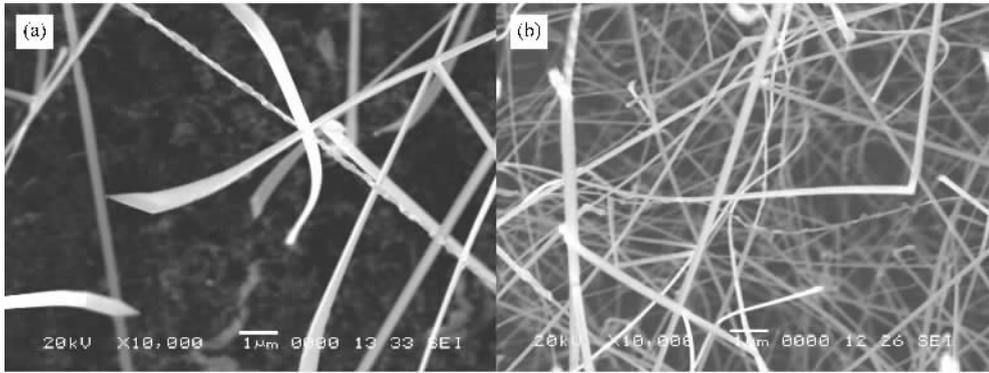


图4 源为 Sn:SnO (1:4 wt%) ,源区温度为 900℃ ,载气流量为 150 sccm ,生长室内压强为 2×10^4 Pa ,载气中氧含量为 0.5 sccm (a) 0.3 sccm (b) 时 ,在距离 2—3 cm 处收集的样品的 SEM 照片

较 ,可以确认这些衍射峰对应于 SnO_2 四方晶系的 $[110]$ $[101]$ $[200]$ $[211]$ 等晶面衍射 . 因此 ,可以得出我们所制备的 SnO_2 纳米结构为金红石结构 ,其晶格常数为 $a = 4.732 \text{ \AA}$, $c = 3.184 \text{ \AA}$. 当样品较薄时 2θ 值为 22° 处出现一较强衍射峰 ,可以确认是衬底 SiO_2 的特征峰 . 其中图 $\chi(c)$ 所对应的衍射谱线中有 Sn 的特征衍射峰 ,这是因为氧含量 (0.3 sccm) 在这种条件气氛下有点偏低 ,衬底上附有一部分锡 .

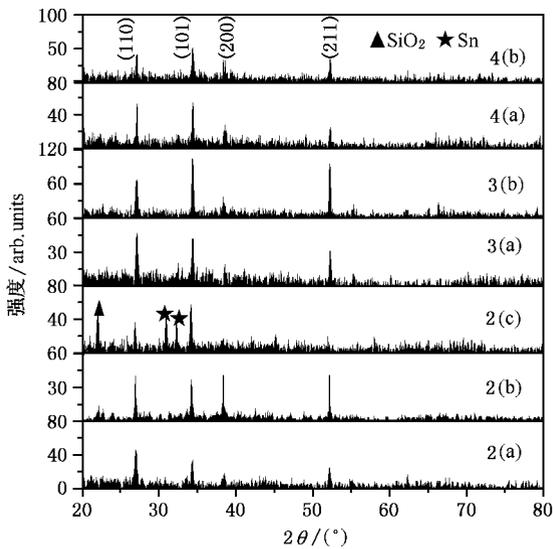


图5 不同条件下制备的氧化锡纳米结构的 X 射线衍射谱线 (分别对应于图 $\chi(a)$ $\chi(b)$ $\chi(c)$ $\chi(a)$ $\chi(b)$ $\chi(a)$ $\chi(b)$ 所示的样品 ,其中谱线 $\chi(c)$ 中 \blacktriangle 标示的峰为衬底 SiO_2 的衍射峰)

3.3. 讨 论

已有研究结果^[10,13-15]表明 ,源物质 Sn 或 SnO 在高温下蒸发形成气态原子或分子 ,被载气带动到硅衬底上 ,与 Au 形成合金液滴 . 合金液滴中的锡和氧

反应直接生成 SnO_2 ,合金液滴表面的 SnO_2 饱和、析出 ,形成各种纳米结构 . 因此 ,生长点附近的氧含量将对所生成的 SnO_2 纳米结构的形貌和微结构产生直接影响 .

由图 2 可知 ,当 $W_{\text{Sn}} : W_{\text{SnO}} = 1:1$,载气中的氧含量为 0.7 sccm 时 ,生成物主要是各向同性的颗粒 ;当氧含量减少到 0.5 sccm ,主要产物为 SnO_2 一维纳米结构 ;当氧含量继续减少到 0.3 sccm 时 ,获得了直径更小的纳米线 . 因此 , SnO_2 一维纳米结构的生长的确敏感依赖于载气中的氧含量 .

由图 $\chi(a)$ 可知 ,当源物质中 $W_{\text{Sn}} : W_{\text{SnO}} = 1:2$,而载气中的氧含量保持为 0.5 sccm 时 ,一方面所获得的 SnO_2 纳米线的直径明显较图 $\chi(b)$ 所示样品中的大 ($W_{\text{Sn}} : W_{\text{SnO}} = 1:1$) ,另一方面 ,由于载气中的氧是在生长过程中缓慢加入的 ,获得的 SnO_2 一维纳米结构是一端小一端大直径逐渐变大的针状结构 . 保持源物质 Sn 和 SnO 质量比不变 ,将载气中的氧含量减少到 0.3 sccm 时 ,获得了离散性好 ,直径在 40—80 nm 之间的纳米线 (图 $\chi(b)$) . 由此可知 ,改变源物质中 SnO 的比例和改变载气中的氧含量一样 ,都能明显改变生长点附近氧含量 ,从而对 SnO_2 一维纳米结构的生长直接产生的影响 ;而且氧含量愈低 , SnO_2 纳米结构直径愈小 .

继续增加蒸发源中 SnO 的含量 ($W_{\text{Sn}} : W_{\text{SnO}} = 1:4$) ,当载气中的氧含量 0.3 sccm 时 ,所得主要产物为纳米线、或纳米棒 (图 4 b) ,其直径介于 60—150 nm 之间 ,明显大于载气中氧含量相同、而源物质中 SnO 含量较低 ($W_{\text{Sn}} : W_{\text{SnO}} = 1:2$) 的情形 (图 3 (b)) . 此时 ,再增加载气中的氧含量到 (0.5 sccm) ,获得的产物在结构和形貌上的变化 ,一方面体现在出现比较

多的各向同性的 SnO_2 颗粒,另一方面体现在一维纳米结构是横截面具有一定宽厚比的纳米带(图 4(a)).

SnO 在 900°C 时有可能发生以下三个过程:1)蒸发^[15],以 SnO 分子形式被载气带动到衬底上的生长点;2)分解^[10],以 Sn 原子和氧分子的形式被载气带动到衬底上的生长点;3)自催化反应($\text{SnO} + \text{SnO} = \text{Sn} + \text{SnO}_2$)^[16,17],以锡原子的形式被载气带到衬底上的生长点. 我们的实验结果显示,当增加源中 SnO 的含量时,其效果与直接增加载气中氧含量类似. 因此,可以认为在 2×10^4 Pa, 900°C 时,源物质中的 SnO 主要以热分解的形式为 SnO_2 纳米结构生长点提供锡原子和氧分子. 或者说,随着源物质中 SnO 的含量增加,这个过程逐渐占主导.

采用相同的方法,王中林组在不同温区收集到氧化锡纳米线、纳米带、纳米盘和纳米管^[7],Hsu 等在不同温区收集到锡纳米线和纳米方片^[18]. 一般认为,当生长点温度较高时,成键较难,择优生长明显,产物多为二维纳米线,而当生长点温度相对较低时,成键加快,择优生长不明显,容易生长为二维纳米结构^[19,20]. 我们仅仅改变源物质中 Sn 和 SnO 的质量比或载气中的氧含量,而保持其他诸如温度分布,载气流量,压强等条件不变,在同一温区获得了不同直径的 SnO_2 纳米线和纳米带. 因此,我们认为,生长点附近的氧含量或者是锡氧原子比直接决定氧化锡纳米结构的生长:当锡含量和氧含量大致相当(比如说原子数之比 $\text{Sn}:\text{O} = 1:2$)时,吸附在生长点上的锡原子恰能被迅速氧化,晶体沿一定晶向择优生长,且生长速度较快. 若适当增加源物质中 SnO 的含量或载气中的氧含量,生长点附近氧含量随之增加, SnO_2 一维纳米结构表现为横向尺度较大的纳米线、纳米棒,和横向具有一定宽厚比的纳米带,其顶端一般没有颗粒存在. 此时, SnO_2 纳米结构的生长可能遵循气-固生长机理. 但是,当样品在氩气保护下随炉冷却时,部分纳米线顶端出现类似催化剂的圆

形颗粒(图 4(b)). 分析认为:当生长过程结束时,生长点附近仍然有相当浓度的锡或氧化亚锡原子存在. 如果样品在氩气保护下随炉冷却,而不是通入空气迅速急冷取出,由于氧原子浓度迅速减小,锡原子或氧化亚锡原子被吸附在生长点聚集而不能及时被氧化析出,形成小液滴,从而出现图 4(b)中类似催化剂的圆形颗粒.

当载气中的氧含量较高,衬底上生长点附近的锡含量远小于氧含量(比如说,原子数之比 $\text{Sn}:\text{O} \ll 1:2$)时, SnO_2 过饱和度大,生长过程显著加快,径向择优生长破坏,甚至生长点或凝结核短时间内被完全氧化而生长过程中断,主要产物为无生长取向的颗粒或者盘状结构.

当源物质中 SnO 含量较低或载气中的氧含量偏低,衬底上生长点附近的锡含量远大于氧含量(比如说,原子数之比 $\text{Sn}:\text{O} \gg 1:2$)时,锡原子被金纳米颗粒吸附形成金锡合金液滴,或直接聚集成纳米级的锡液滴. 由于氧含量低,锡液滴氧化较慢, SnO_2 纳米结构生长也就慢,所得产物为直径相对较小的纳米线,其顶端一般存在有圆形颗粒,如图 4(c),其生长机理应遵循气-液-固机理.

4. 结 论

我们以 Sn 和 SnO 为源材料,在化学气相沉积法中通过控制反应物配比及载气中的氧含量,实现了 SnO_2 一维纳米结构的控制生长,成功获得 SnO_2 各种不同横向尺度的纳米线、纳米带以及针状纳米结构. 并利用扫描电子显微镜对样品形貌和微结构进行表征,利用 X 射线衍射仪对样品的物相和晶格结构进行表征. 我们认为调节高温生长点附近锡与氧的相对含量可以实现对 SnO_2 一维纳米结构生长的精确控制, SnO_2 一维纳米结构生长过程中生长机理的选择也可能与生长点附近的氧含量有密切关系.

[1] Wang Y H, Ma J, Ji F, Yu X X, 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、路忠林、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] Hao X T , Ma J , Xu X G , Yang Y G , Zhang D H , Yang T L , Ma H L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 351 (in Chinese) [郝晓涛、马瑾、徐现刚、杨莺歌、张德恒、杨田林、马洪磊 2002 物理学报 **51** 351]
- [6] Pan Z W , Dai Z R , Wang Z L 2001 *Science* **291** 1947
- [7] Dai Z R , Gole J L , Stout J D , Wang Z L 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 1274
- [8] Hu J Q , Ma X L , Shang N G , Xie Z Y , Wong N B , Lee C S , Lee S T 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 3823
- [9] Jian J K , Chen X L , Wang W J , Dai L , Xu P Y 2003 *Appl. Phys. A* **76** 291
- [10] Wang Z L , Pan Z W 2002 *Adv. Mater* **14** 1029
- [11] Zhu H L , Yang D R , Yu G X , Zhang H , Jin D L , Yao K H 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 7631
- [12] Peng X S , Meng G W , Wang X F , Wang Y W , Zhang J , Liu X , Zhang L D 2002 *Chem. Mater* **14** 4490
- [13] Liu Y , Liu M L 2005 *Adv. Funct. Mater* **15** 57
- [14] Dai Z R , Pan Z W , Wang Z L 2002 *J. Am. Chem. Soc* **124** 8673
- [15] Niranjana S R , Imtiaz S M , Vijayamohan K P 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 14815
- [16] Moreno M S , Mercader R , Bibiloni A G , 1992 *J. Phys. Condensed. Matter* **4** 351
- [17] Shukla S , Venkatchalapathy V , Seal S 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 11210
- [18] Hsu Y J , Lu S Y , 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 4398
- [19] Chen Y Q , Cui X F , Zhang K , Pan D Y , Zhang S Y , Wang B , Hou J G 2003 *Chem. Phys. Lett.* **369** 16
- [20] Hu J Q , Bando Y , Golberg D 2003 *Chem. Phys. Lett.* **372** 758

Controllable preparation of SnO₂ one-dimensional nanostructures by chemical vapor deposition *

Zeng Chun-Lai¹⁾ Tang Dong-Sheng^{1)†} Liu Xing-Hui¹⁾ Hai Kuo¹⁾ Yang Yi¹⁾ Yuan Hua-Jun¹⁾ Xie Si-Shen²⁾

¹ *Key Laboratory of Quantum Structures and Quantum Control of Ministry of Education , College of Physics and Information Science , Hunan Normal University , Changsha 410081 , China)*

² *Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)*

(Received 25 August 2006 ; revised manuscript received 3 April 2007)

Abstract

Using Sn and SnO powder as source material , SnO₂ one-dimensional nanostructures (nanowires , nanorods , nanobelt and nanoneedles) with controllable diameters were successfully prepared by chemical vapor deposition. The nanostructure and morphology of the products depend strongly on the proportion of oxygen in the growth chamber , which can be altered by adjusting the proportion of SnO in the source material or the proportion of oxygen in the carrier gas. It is crucial to adjust the relative contents of Sn and O atoms in the region of high temperature growth of the Si wafer during controlled preparation of SnO₂ one-dimensional nanostructures. We will also discuss the growth mechanism of SnO₂ one-dimensional nanostructures under different growth conditions.

Keywords : SnO₂ , nanowire , nanoneedle , CVD method

PACC : 6146 , 8115H , 6150C

* Project supported by the Major Research plan of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 90606010) and the Scientific Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province , China (Grant No. 05B040).

† E-mail : dstang@hunnu.edu.cn