

O₂ 浓度对纳米氧化锌形貌、产量和发光性质的影响

田会娟^{1,2}

(1.唐山学院 环境与化学工程系, 河北 唐山 063000; 2.中国科学院过程工程研究所, 北京 100190)

摘要: **目的** 研究不同 O₂ 体积浓度下, 双管管式炉内不同沉积位置处纳米 ZnO 形貌、产量和发光性质的变化规律。**方法** 采用化学气相沉积法, 在双管管式炉的三个不同沉积位置制备了具有不同形貌、产量和性质的纳米 ZnO 产物。采用扫描电子显微镜 (SEM)、X-射线衍射仪 (XRD) 和荧光分光光度计 (PL) 等对产物的形貌、结构和光致发光性能进行表征和测试。**结果** SEM 表明 O₂ 体积浓度较小时, 有利于形成针状的多脚结构。O₂ 体积浓度较大时, 有利于生成棒状的多脚状结构。通过对比沉积产物产量发现, 当 O₂ 体积浓度较低时, 沉积反应主要发生在内管外。随着 O₂ 体积浓度的增大, 沉积产物逐渐向内管内部转移, 内管口附近的沉积产物增多。XRD 结果表明所有产物均为六方纤锌矿结构, 当 O₂ 体积浓度为 0.0625% 时, 产物沿 c 轴择优生长。随着 O₂ 体积浓度的增加, 无明显择优取向。PL 结果表明, 紫外发射峰与绿光发射峰强度的比值随着 O₂ 体积浓度的增加而增大, 说明绿光发射峰主要由氧空位引起, 随着 O₂ 体积浓度的增加, 氧空位逐渐减少。**结论** 通过调节 O₂ 体积浓度可以制备出不同形貌和发光性质的纳米 ZnO, 从而应用于不同领域, 并且在适当的沉积位置可以获得最大产量。

关键词: 化学气相沉积; 纳米氧化锌; 双管管式炉; 产量; 光致发光; 形貌

中图分类号: TQ110.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)09-0166-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.026

Effects of O₂ Concentration on Morphology, Yield and Luminosity of ZnO Nanostructures

TIAN Hui-juan^{1,2}

(1.Department of Environmental and Chemical Engineering, Tangshan University, Tangshan 063000, China;

2.Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

ABSTRACT: The work aims to study effects of O₂ concentration on morphology, yield and luminosity of ZnO nanostructures in different deposition positions in double-tube tubular furnace. ZnO nano products with different morphology, yield and luminosity were prepared in three different deposition positions in the furnace by chemical vapor deposition (CVD). Morphology, structure and photoluminescence performance were characterized with scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and fluorescence spectrophotometer (PL). Lower O₂ concentration contributed to the growth of needle-like multi-legs structures, and higher O₂ concentration contributed to rod-like multi-legs structures. The deposition reaction of ZnO mainly occurred outside the inner tube when the O₂ volume concentration was lower. As O₂ volume concentration increased, the deposition products moved toward interior of inner tube, and deposition products near inner pipe orifice increased. The XRD

收稿日期: 2017-03-17; 修订日期: 2017-04-22

Received: 2017-03-17; Revised: 2017-04-22

基金项目: 唐山学院博士创新基金项目 (tsxybc201404)

Fund: Supported by the Innovation Fund Project for Doctor of Tangshan University (tsxybc201404)

作者简介: 田会娟 (1982—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为化工材料及模拟计算。

Biography: TIAN Hui-juan (1982—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: chemical materials and simulation.

results showed that all the products were hexagonal wurtzite structure. The products preferentially grew along C axis when O₂ volume concentration was 0.0625%, and no significant preferred orientation was detected as O₂ volume concentration increased. PL results showed that green emission peak was mainly caused by oxygen vacancy as strength ratio of UV emission peak and green emission peak increased as O₂ volume concentration increased. Oxygen vacancy decreased as O₂ volume concentration increased. ZnO nanostructures with different morphology and luminosity can be prepared by adjusting O₂ volume concentration, which can be applied in different fields. In addition, the maximum yield can be obtained in proper deposition position.

KEY WORDS: chemical vapor deposition; ZnO nanostructure; double-tube tubular furnace; yield; photoluminescence; morphology

纳米 ZnO 具有独特的物理化学性质,可应用于太阳能电池、气体传感器、纳米发电机、导电薄膜、紫外探测器等方面^[1-5]。纳米 ZnO 的制备方法很多,化学气相沉积法因操作简单、产物纯度高而成为比较常用的方法之一。化学气相沉积法的影响因素较多,如气体流量^[6]、温度^[7]、衬底^[8-9]、沉积位置^[10]等。研究人员已经做了大量实验,研究以上因素与 ZnO 形貌之间的关系^[11]。不同形貌的纳米材料具有不同的性质和应用领域,因而实现纳微 ZnO 的可控生长非常重要^[12]。

常用的水平管式炉分为单管管式炉和双管管式炉,对于双管管式炉而言,石英管分为外管和内管。锌源主要放在内管,以使内管锌蒸气气氛稳定,并处于过饱和状态^[13-14],而且气体分布情况比单管复杂。本论文主要研究了不同 O₂/N₂ 流量比下,双管管式炉中内管内、内管口和内管外三个不同沉积位置产物的形貌、产量和光致发光性质的变化规律,为化学气相沉积法可控制备纳米氧化锌提供理论基础和指导。

1 实验

双管管式炉示意图如图 1 所示。采用纯锌粉作为锌源,放置在内管的封闭端。为了研究在同一外部实验条件下,不同位置处氧化锌的生长情况和沉积位置的关系,利用三片硅衬底,分别编号为 1、2、3。衬底 1 放置在内管外约 10 mm 处,衬底 2 恰好放置在内管口,衬底 3 放置在内管内距离锌源约 10 mm 处。沉积温度为 600 °C,保持恒温反应 60 min。为了排除温度对形貌的影响,实验前进行温度测试,保证三片硅片在同一温度范围内。实验时 O₂ 流量分别为 0.25×10^{-3} 、 0.5×10^{-3} 、 1×10^{-3} 、 10×10^{-3} L/min,保持 O₂ 和 N₂ 的总流量在 0.4 L/min。

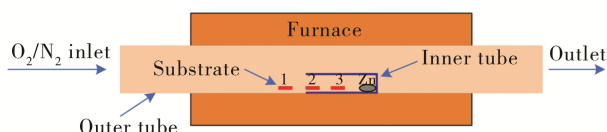


图 1 双管管式炉内的锌源及硅衬底位置示意图

Fig.1 Schematic illustration of Zn sources and Si substrates in double-tube furnace

采用 X 射线衍射仪 (X'Pert PRO PMD, 荷兰 PANalytical 公司) 对氧化锌样品的物相、结构进行分析,采用场发射扫描电子显微镜 (S-4800, 日本 Hitachi 公司) 观察样品的形貌及尺寸。样品的室温光致发光谱测试利用荧光分光光度计 (LS55, 美国 Perkin Elmer 公司) 完成,激发波长为 325 nm。

2 结果与讨论

图 2 为 O₂ 体积浓度分别为 0.0625%、0.125%、0.25% 和 2.5% 时,三个不同沉积位置硅衬底产物的 SEM。当 O₂ 体积浓度为 0.0625% 时,产物主要为针状结构和针状的多脚结构。随着 O₂ 体积浓度的增加,产物逐渐变为棒状的多脚结构。说明 O₂ 体积浓度较小时,有利于形成针状的多脚结构;O₂ 体积浓度较大时,有利于生成棒状的多脚状结构。此外,随着 O₂ 体积浓度的增加,靠近锌源的硅衬底 3 上产物增多,说明扩散到锌源附近的 O₂ 增多。

图 3 为实验后不同沉积位置硅衬底的增重,即硅衬底上沉积 ZnO 产物的产量。由图可以看出,衬底增重曲线与图 2 的电镜照片中沉积产物的增加趋势一致。当 O₂ 体积浓度较低时 (0.0625%),位置 1 处的产物质量较大,说明沉积反应主要发生在内管外。随着 O₂ 体积浓度的增大,沉积产物逐渐向内管内部转移,内管口附近的沉积产物增多。当 O₂ 体积浓度增大到 2.5% 时,抑制了锌源的蒸发,这时三个位置上的沉积产物都相对减少,但是总体来看,沉积反应向内管内部移动。

为了确定产物的组成和结构,以沉积位置 2 处的产物为代表,进行了 XRD 测试,衍射图谱如图 4 所示。从图中可以看出,所有产物的各衍射峰均与 ZnO 的六方纤锌矿结构相符 (JCPDS card no. 070-2551)。晶体的择优取向和晶面的生长情况采用公式进行了计算^[15-16],得到不同 O₂ 提积浓度下,下游 ZnO 产物主要 6 个生长晶面的织构系数,结果见表 1。由表可知当 O₂ 的体积浓度为 0.0625% 时,TC₍₀₀₂₎ 值较大,说明产物沿 c 轴择优生长。随着 O₂ 体积浓度的增加,其它方向的衍射峰强度逐渐增大,产物结构主要为多脚状,无明显的择优取向。

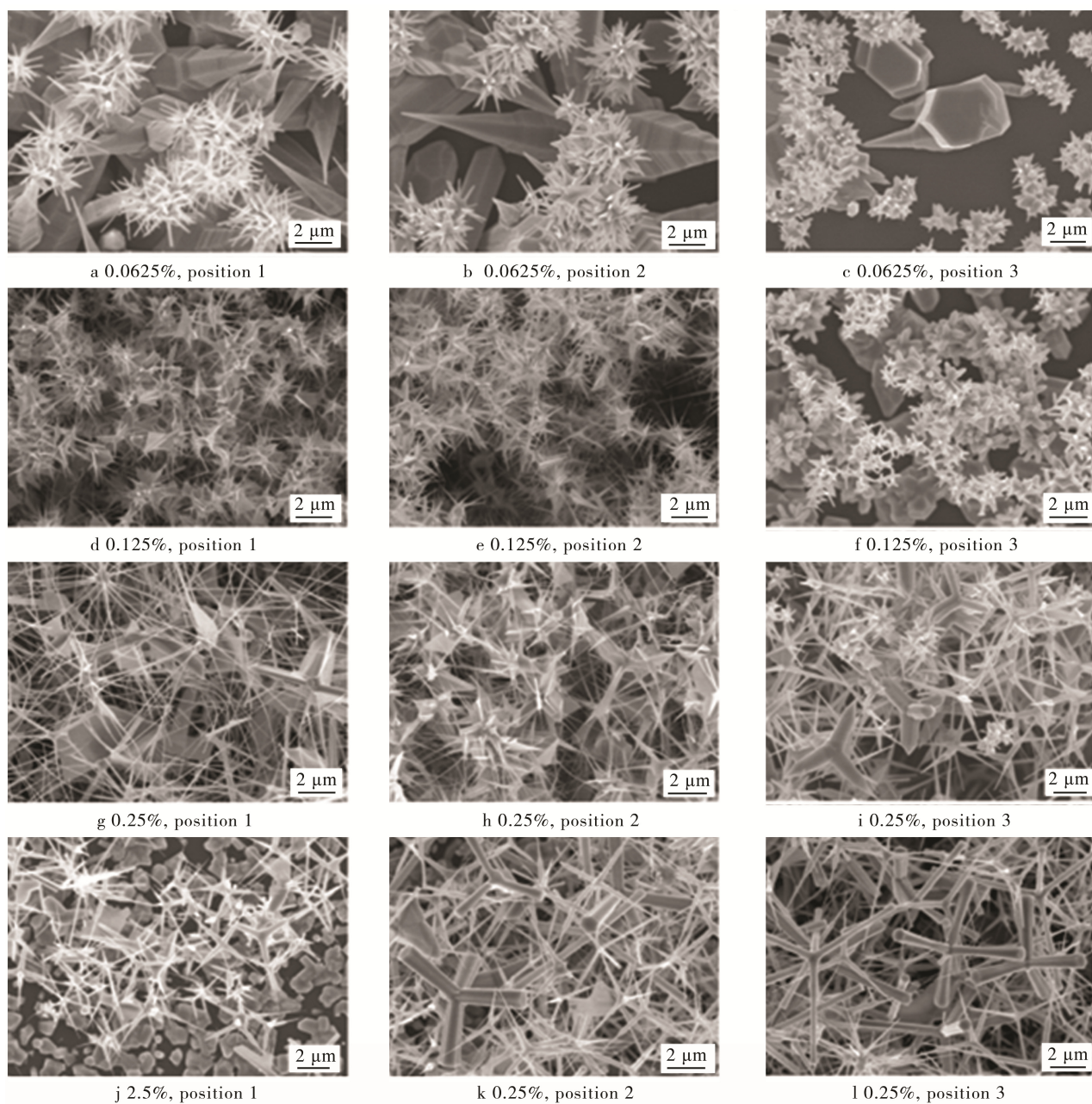
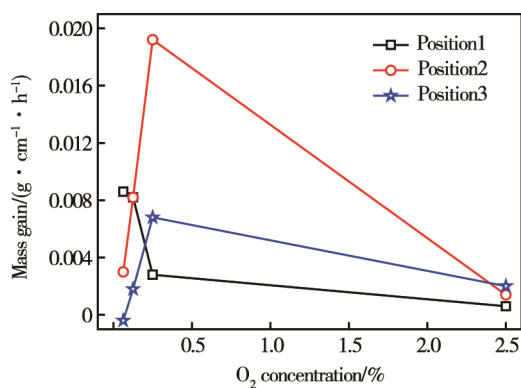
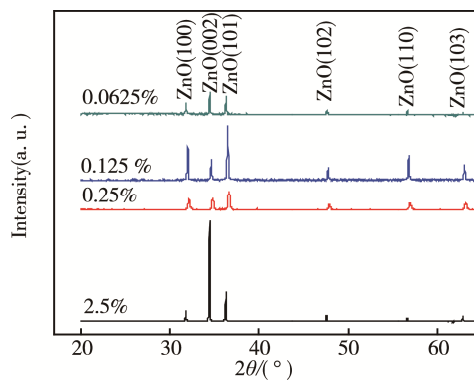
图 2 不同 O_2 体积浓度下不同沉积位置 ZnO 产物的 SEMFig.2 SEM images of ZnO nanostructures grown at different position with different concentration of O_2 图 3 不同 O_2 体积浓度下不同位置硅衬底的增重Fig.3 Mass gain of the substrates at different position with different concentration of O_2 图 4 不同 O_2 体积浓度下沉积位置 2 处 ZnO 产物的 XRD 图Fig.4 XRD patterns of ZnO nanostructures grown with different concentration of O_2 at position 2

表 1 不同 O₂ 体积浓度下沉积位置 2 处 ZnO 产物的织构系数

Tab.1 Texture coefficient of ZnO samples prepared with different concentration of O₂ at position 2

| O ₂ concentra- tion/% | TC ₍₁₀₀₎ | TC ₍₀₀₂₎ | TC ₍₁₀₁₎ | TC ₍₁₀₂₎ | TC ₍₁₀₃₎ | TC ₍₂₀₀₎ |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 0.0625 | 0.31 | 4.15 | 0.36 | 0.50 | 0.20 | 0.49 |
| 0.125 | 0.65 | 1.27 | 0.74 | 1.13 | 1.58 | 0.64 |
| 0.25 | 0.80 | 0.75 | 0.69 | 1.10 | 1.17 | 1.48 |
| 2.5 | 0.59 | 2.09 | 0.63 | 1.07 | 1.01 | 0.60 |

研究了不同 O₂ 体积浓度下，沉积位置 2 处产物的室温光致发光性能，光致发光谱图如图 5 所示。由图可知，所有产物在波长 500 nm 处有强且宽的绿光发射峰，而在波长 393 nm 处有弱且窄的紫外发射峰。经计算，O₂ 体积浓度为 0.0625%、0.125%、0.25%、2.5% 时，紫外发射峰与绿光发射峰强度的比值分别为 0.10、0.14、0.17 和 0.33，随着 O₂ 体积浓度的增加而增大。说明绿光发射峰主要是由氧空位引起的^[17-18]，随着 O₂ 体积浓度的增加，氧空位逐渐减少。

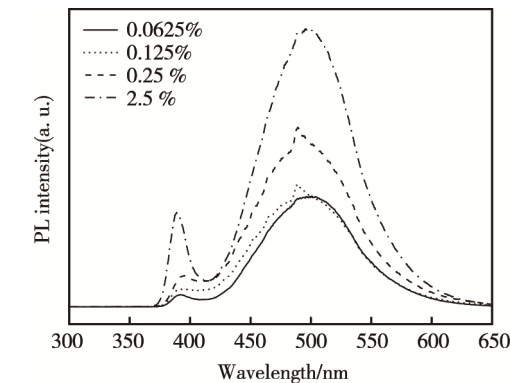


图 5 不同 O₂ 体积浓度下沉积位置 2 处 ZnO 产物的光致发光谱图

Fig.5 Room-temperature PL spectra of ZnO nanostructures grown with different concentration of O₂ at position 2

3 结论

采用简单的化学气相沉积法，以纯锌粉为锌源，在 O₂ 体积浓度分别为 0.0625%、0.125%、0.25% 和 2.5% 时，研究了双管管式炉内管三个不同沉积位置 ZnO 产物的形貌、产量和光致发光性能的变化规律。当 O₂ 体积浓度为 0.0625% 时，产物沿 *c* 轴择优生长。随着 O₂ 体积浓度的增加，产物结构主要为多脚状，无明显的择优取向。绿光发射峰主要由氧空位引起，随着 O₂ 体积浓度的增加，氧空位逐渐减少，且紫外发射峰与绿光发射峰强度的比值随着 O₂ 体积浓度的增加而增大。Zn 蒸气的浓度远远大于 O₂ 的浓度，沉积反应主要由 O₂ 控制。O₂ 浓度较小时，有利于形成针状的多脚结构产物；O₂ 浓度较大时，有利于生成

棒状的多脚结构产物。

参考文献：

[1] CHAVA R K, KANG M. Improving the Photovoltaic Conversion Efficiency of ZnO Based Dye Sensitized Solar Cells by Indium Doping[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 692: 67-76.

[2] CATTO A C, DA SILVA L F, RIBEIRO C, et al. An Easy Method of Preparing Ozone Gas Sensors Based on ZnO Nanorods[J]. RSC Advances, 2015, 5 (25): 19528-19533.

[3] WANG X, SONG J, LIU J, et al. Direct-current Nanogenerator Driven by Ultrasonic Waves[J]. Science, 2007, 316(5821): 102-105.

[4] KIM S, NAM G, YOON H, et al. Structural, Optical, and Electrical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Sol-Gel Dip-coating Process at Low Temperature [J]. Electronic Materials Letters, 2014, 10(4): 869-878.

[5] 苏蓓蓓, 苏德发, 桂青凤. 分子吸附和表面缺陷对 ZnO 薄膜紫外探测的影响[J]. 表面技术, 2015, 44 (12): 137-142.

SU Bei-bei, SU De-fa, GUI Qing-feng. Influence of Molecular Adsorption and Surface Defects on Ultra-violet Detection of ZnO Film[J]. Surface Technology, 2015, 44(12): 137-142.

[6] MENZEL A, SUBANNAJUL K, BAKHDA R, et al. Tuning the Growth Mechanism of Nanowires by Controlled Carrier Gas Modulation in Thermal CVD[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2012, 3: 2815-2821.

[7] SHI F, XUE C. Morphology and Growth Mechanism of Multileg ZnO Nanostructures by Chemical Vapor Deposition[J]. Cryst Eng Comm, 2012, 14: 4173-4175.

[8] DALAL S H, BAPTISTA D L, TEO K B K, et al. Controllable Growth of Vertically Aligned Zinc Oxide Nanowires Using Vapour Deposition[J]. Nanotechnology, 2006, 17(19): 4811.

[9] WU J J, LIU S C. Catalyst-free Growth and Characterization of Zno Nanorods[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(37): 9546-9551.

[10] 田会娟, 郝斌, 吴楠, 等. 钉状 ZnO 的制备及其光致发光性能的研究[J]. 材料导报, 2015, 29(24): 16-18.

TIAN Hui-juan, HAO Bin, WU Nan, et al. Study on the Morphology of Nail-like ZnO Nanostructures and Their Photoluminescence Properties[J]. Materials Review, 2015, 29(24): 16-18.

[11] 田会娟, 郝斌, 徐俊波, 等. 化学气相沉积法制备纳微 ZnO 的实验和模拟研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(1): 33-40.

TIAN Hui-juan, HAO Bin, XU Jun-bo, et al. Research Progress of Experimental and Simulation Study on ZnO Nano/Microstructures by Chemical Vapor Deposition[J]. Materials Review, 2016, 30(1): 33-40.

- [12] PHAN T-L, YU S C, VINCENT R, et al. Photoluminescence Properties of Various CVD-grown ZnO Nanostructures[J]. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(7): 1142-1146.
- [13] FAN D H, ZHANG R, WANG X H. Synthesis and Optical Property of ZnO Nanonail Arrays with Controllable Morphology[J]. *Physica E*, 2010, 42(8): 2081-2085.
- [14] GENG C, JIANG Y, YAO Y, et al. Well-aligned ZnO Nanowire Arrays Fabricated on Silicon Substrates[J]. *Advanced Functional Materials*, 2004, 14(6): 589-594.
- [15] SHINAGAWA T, WATASE S, IZAKI M. Size-controllable Growth of Vertical ZnO Nanorod Arrays by a Pd-catalyzed Chemical Solution Process [J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11(12): 5533-5539.
- [16] SHINAGAWA T, CHIGANE M, MURASE K, et al. Drastic Change in Electrical Properties of Electrodeposited ZnO: Systematic Study by Hall Effect Measurements[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(30): 15925-15931.
- [17] ZHAO Q X, KLASON P, WILLANDER M, et al. Deep-level Emissions Influenced by O and Zn Implantations in ZnO[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87: 211912.
- [18] BANDOPADHYAY K, MITRA J. Zn Interstitials and O Vacancies Responsible for N-Type ZnO: What do the Emission Spectra Reveal?[J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (30): 23540-23547.