

衬底位置对氧化锌表面形貌的影响

刘继瞳, 潘惊鸣, 王丽娜

大连海洋大学, 海洋科技与环境学院, 辽宁 大连

Email: l.n.w@163.com

收稿日期: 2020年11月6日; 录用日期: 2020年11月20日; 发布日期: 2020年11月27日

摘要

本文主要利用化学气相沉积法制备氧化锌微纳米结构, 分别在沉积系统的下游端生长了形貌不同的氧化锌微纳米棒结构, 分析表明, 样品表面形貌的不同主要是由于衬底位置不同, 不同的衬底位置, 纳米晶成核温度不同, 因此氧化锌纳米晶的表面形貌不同, 本文创新性的给出, 利用衬底位置这一单一实验参数来实现氧化锌纳米晶的可控生长, 为氧化锌微纳米结构的可控生长提供了实验参数, 本文所采用的主要测量手段是扫描电子显微镜和X射线衍射仪。

关键词

氧化锌, 纳米棒, 生长温度, 化学气相沉积法

Effect of Substrate Position on Surface Morphology of ZnO

Jitong Liu, Jingming Pan, Lina Wang

School of Marine Science and Environment, Dalian Ocean University, Dalian Liaoning

Email: l.n.w@163.com

Received: Nov. 6th, 2020; accepted: Nov. 20th, 2020; published: Nov. 27th, 2020

Abstract

Two different ZnO nano-structures were deposited by a Chemical Vapour Deposited method in a small quartz tube. The nanorods were found on the edge of the tube respectively. The morphology and structural properties were texted by scanning electronic microscopy technique and X-ray diffraction. The results show that the nanorods have typical hexagonal wurtzite structure without any defect. The X-ray diffraction gives some information through the intense 002 peak which

means the samples have a great wurtzite structure and have grown up along the c-axis. The mechanism of the two samples is also discussed; it is in relation to the substrate temperature.

Keywords

ZnO, Nanorods, Growth Temperature, CVD

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

从人类社会形成至今,对材料的应用始终是人类的独特优势,经过长时间的发展与研究,传统材料在不同领域都已发展的较为成熟,在科技高速发展的今天,涌现出了许多全新的方向和领域,它们对所用材料提出了更高的要求,寻找出更加优秀的材料成为了高精领域的当务之急,这个时候,纳米材料应运而生,纳米材料凭借着自身具有的诸多优异性能,在不同领域都大放异彩。在1959年,美国物理学家理查德·费曼首先提出了纳米材料的概念,自此,各国科学家都开始探索纳米材料的巨大潜力,纷纷投入到纳米材料的研发与应用之中,在纳米材料的范围内,其中氧化锌(ZnO)纳米材料作为一种便于制备且应用性广泛的纳米材料,受到大量的关注和研究。

氧化锌(ZnO),一般呈现为六角纤锌矿结构,是一种禁带宽度约为3.37 eV的直接宽禁带半导体材料,由于其具有较高的激子束缚能60 meV [1],不容易产生热离化现象,而且还是极少数几个可以实现量子尺寸效应的半导体材料之一。ZnO化学性质十分稳定,且具有优异的导电性、导热性和光学性能,无论是在工作中、生活中还是在科技领域,ZnO都依靠着其具有的特殊性质发挥着非常广泛的作用。如生产抗菌除臭、消毒、抗紫外线产品;用于催化剂和光催化剂[2];制备气敏传感器及压电材料;应用于橡胶工业和涂料工业[3];应用在陶瓷行业中以及等等其他领域[4]。目前实验室制备ZnO材料主要分为薄膜材料[5][6]和纳米结构材料两种,而纳米结构由于其比表面积较大更适宜制备微电子材料,因此应用更加广泛,不同纳米结构对材料性能影响较大,因此如何实现氧化锌纳米结构的可控生长,是各国物理学家研究的重点。目前主要制备出的纳米结构包括:纳米线、纳米棒、纳米花、纳米四脚结构等[7][8][9][10][11],其中,ZnO纳米棒结构更适宜制备微电子材料,例如气敏传感器等。

制备氧化锌纳米材料有多种方法,大致上分为气相法、液相法和固相法三大类[12],其中固相法操作简单但却容易引入杂质;液相法反应速度快但反应条件多样,如溶胶、凝胶法,其使用溶剂大多有毒,反应周期较长,沉淀法则是生成物存在过滤问题;气相法操作简单,反应速度也尚可,虽然生产成本较高,但用于实验室研究是最佳选择。在制备氧化锌纳米材料的过程中,制备方法的不同,各个参数的不同,都会对生成物形貌发生影响。

本文主要利用的是化学气相沉积法,化学气相沉积法是将反应物以气态的形式在系统内传输,在高温基底表面发生化学反应,进而得到固态生成物的一种实验方法。化学气相沉积法操作简单,得到的生成物纯净,更适合用于实验室进行形貌分析。本实验使用化学气相沉积法在石英管壁上生长氧化锌纳米结构,通过生成物表面形貌的不同,分析生长条件对氧化锌纳米晶体生长的影响,从而为实现氧化锌纳米晶可控生长提供实验参数。本实验的创新之处在于通过观察研究反映温度最明显的参量,衬底位置的不同来分析影响生成的氧化锌纳米材料的形貌的条件。

2. 实验过程

化学气相沉积(CVD)法是利用气态或汽态的物质在气相或气固界面上反应生成固态沉积物的技术,目前是制备无机微纳米材料的常用方法。CVD法的原理是通过将固态反应源进行高温加热,随着温度的升高,反应源会逐渐转化为气态,同时通过通入运载气体使气态反应物从高温区扩散到低温区,在衬底的表面成核、生长,形成各种微纳米结构。本文中所用到CVD系统为真空管式高温烧结炉(OTF-1200X),其主要包含四部分,分别是:供气系统、石英管式炉、电子控制系统、尾气处理系统。实验系统示意图如图1所示。实验过程如下:将ZnO粉末(分析纯)与碳粉(分析纯)末按照质量比4:1充分混合研磨后作为反应物放在石英管的一端,石英管长30 cm,直径为6 cm,反应源位于管式炉中央,高温加热端,管式炉整体温度呈现由中间像两端逐渐降低阶梯变化。实验开始前,在管式炉中通入氮气,流量上限设定为30标准立方厘米每分钟(SCCM),将炉内残留的气体完全排尽。生长温度设定为1000℃,当温度逐渐增加升高至800℃时,通入氧气,流量上限设置为20SCCM,生长时间设置为60分钟,当生长结束后,断开氧气,保持氮气通入工作直到实验结束,待样品冷却到室温后,关闭仪器,取出石英管进行观察,分别在石英管顶部和底部发现白色絮状物,分别标记为样品a和样品b,如图所示。将样品取出,分别用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)对其性质进行表征。

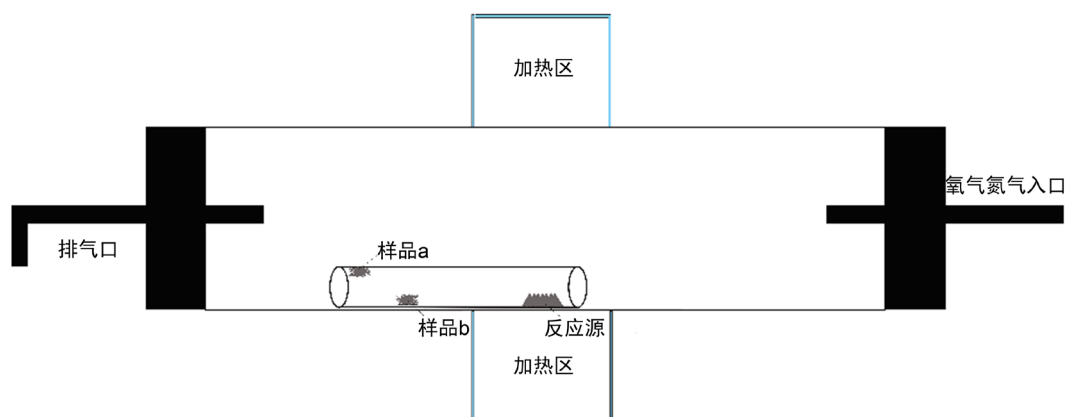


Figure 1. The schematic diagram of experiment system

图1. 实验装置示意图

3. 结果与讨论

为了讨论实验所得样品的形貌和结构特性,我们分别对样品进行了SEM和XRD表征。图2给出了样品的SEM图像,样品a生长在石英管远离反应源一端的顶部,主要呈现氧化锌纳米棒状结构,由图中可以看出,纳米棒表面光滑,粗细均匀,排列并不规律,由图中标尺可以估算出,纳米棒长度大约为15~25 μm,直径为3 μm。样品b呈现典型的氧化锌六角纤锌矿结构,表面光滑,由图中标尺可以估读纳米棒的直径在10~15 μm之间,直径明显大于样品a,而且长度也小于样品a。由样品的生长位置可以看出,样品a生长在石英管上端,样品b生长在石英管下端。管式炉温度由中间向两边逐渐减低,因此中间位置为高温区,两边为低温区,在生长过程中,氧化锌粉末与碳粉末发生氧化还原反应,反应方程式如下所示:



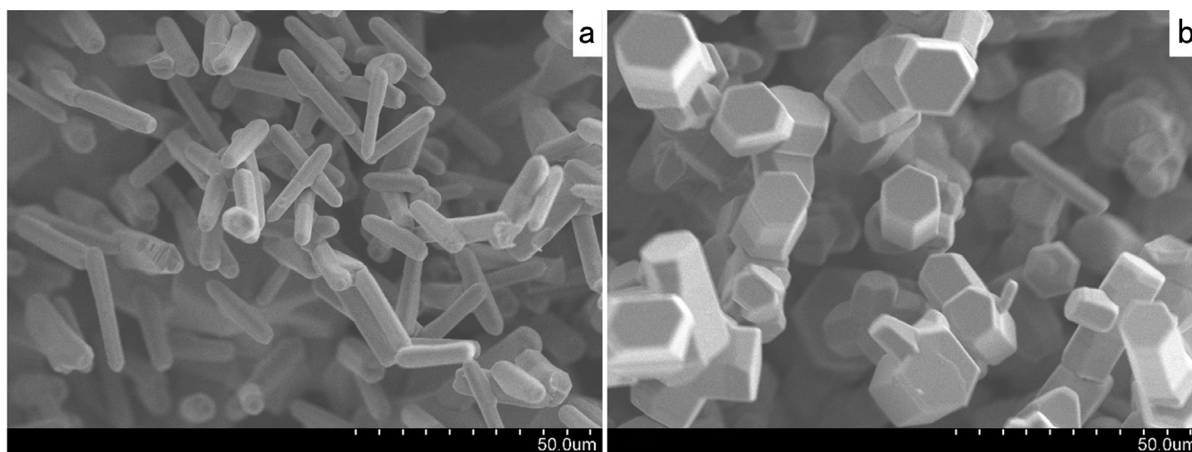


Figure 2. The SEM image of ZnO nanorods

图 2. 氧化锌纳米棒 SEM 图像

由于石英管底部更接近管式炉的加热区域，因此衬底温度高于石英管顶端未接触部分，所以得到的样品 a 的衬底温度要低于样品 b 的衬底温度，当衬底温度较高时，形成的氧化锌结晶核半径较大，因此形成的氧化锌纳米棒形貌呈现出六角结构，而当衬底温度较低时，氧化锌纳米晶在结晶成核时更易于沿着长度方向生长，因此所形成的纳米棒直径较小，但是长度较大。为了表征样品的结构特性，我们对样品进行了结构表征，本次实验所采用的方法为粉末法，将两种样品混合在一起，通过粉末法测量样品的结构特性，如图 3 所示。

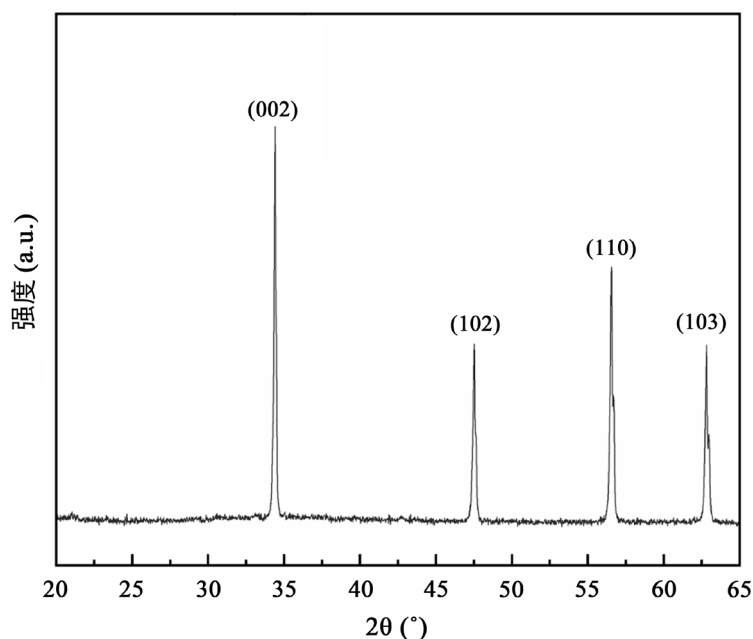


Figure 3. The XRD pattern of ZnO nanorods

图 3. 氧化锌纳米棒 XRD 图

图 3 给出了氧化锌纳米棒 X 射线衍射图，图中可以看出，与氧化锌相关的衍射峰一共有四个，分别是氧化锌(002)、(102)、(110)、(103)峰，四个峰的位置分别位于 34.36° 、 47.55° 、 56.67° 和 62.69° ，其中氧化锌(002)峰可以给出样品结构特性，该峰的强度与氧化锌纳米晶的结晶质量息息相关，高强度的衍射峰

说明样品结晶质量相对良好, 表现出了 c 轴择优生长取向, 这个实验结果与 SEM 结果相吻合。同时可以根据衍射峰的位置计算氧化锌纳米晶的晶格参数。如公式 4、5 所示, 我们以氧化锌(002)峰和(110)峰为例, 公式中 a, c 代表晶格常数, λ 代表入射 X 射线波长 $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$, hkl 为米勒指数, 即对于(002)峰来说, $h = 0, k = 0, l = 2$ 。将数值带入之后可以得到, 晶格常数 $a = 0.3248 \text{ nm}$, $c = 0.5219 \text{ nm}$ 。对于标准氧化锌晶体, 其晶格常数为 $a = 0.3427 \text{ nm}$, $c = 0.5200 \text{ nm}$, 通过将实验数值和标准数值对比可以看出, 本次实验得到的晶格常数的实验值与晶格常数理论值十分接近, 再次说明了通过本实验方法得到的氧化锌纳米棒, 结晶质量良好, 有着良好的晶体结构, 适于制备相关光电器件。

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \left(\frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{al}{c} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \left(\frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2) c^2}{a^2} + l^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

4. 实验结论

本文主要是利用化学气相沉积法在石英衬底上制备了氧化锌纳米棒, 实验结果表明在石英管上端和底端两个位置分别发现了生成物, 经过测量发现石英管顶端的样品主要结构为氧化锌纳米棒结构, 直径在 $3 \mu\text{m}$ 左右, 长度大约为 $15 \sim 25 \mu\text{m}$; 石英管底端为氧化锌六角纤锌矿结构纳米棒, 直径在 $10 \sim 15 \mu\text{m}$ 之间, 两个样品表面形貌不同的主要原因在于衬底位置的不同, 衬底位置不同影响到纳米晶结晶时衬底表面温度。石英管底部接近加热区, 衬底温度较高, 而石英管顶部相比底部衬底离加热区较远, 由于衬底温度不同使得氧化锌纳米晶的结晶速度有所不同, 进而导致最终生长出的纳米棒形貌不同。分别对两个样品做了 SEM 和 XRD 表征, 表征结果显示样品表面形貌光滑, 没有其它附着物产生, 大小一致均匀, 其中样品 b 主要呈现六角结构, 具有 C 轴择优生长取向。XRD 测试结果表明样品结晶质量良好, 通过计算得到样品的晶格常数为 $a = 0.3248 \text{ nm}$, $c = 0.5219 \text{ nm}$ 与氧化锌晶格常数理论值十分接近, 进一步说明了该实验方法得到的氧化锌纳米棒结构性能良好, 未来可以广泛的应用于光电子器件领域, 为实现氧化锌纳米晶的可控生长提供实验参数。

基金项目

辽宁省科学事业公益研究基金(软科学研究计划), 中美实验室体制机制比较研究和模式创新研究(编号: 2020JH4/10100039)。

参考文献

- [1] Zheng, L., Chen, S., Wang, L.L., Jiang, K. and Shen, G.Z. (2016) An Ultra-Sensitive and Rapid Response Speed Graphene Pressure Sensors for Electronic Skin and Health Monitoring. *Nano Energy*, **23**, 7-14. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.02.053>
- [2] Naveed, A.S., Muhammad, M.S., Yasir, J., Nasir, A., Muhammad, I., Kanwal, A., Gulzar, A., Faisal, A. and Aamir, R. (2020) High-Yield Synthesis of Pure ZnO Nanoparticles by One-Step Solid-State Reaction Approach for Enhanced Photocatalytic Activity. *Journal of the Chinese Chemical Society*, **67**, 1045-1053. <https://doi.org/10.1002/jccs.201900307>
- [3] Benjamin, S., Thomas, A., Saleh, A.A., Ahmed, M.A., Holger, A., Paul, Härtel., Gerrit, M. and Stefan, K. (2018) Combination of Zinc Oxide and Antimony Doped Tin Oxide Nanocoatings for Glazing Application. *Coatings*, **7**, 8. <https://doi.org/10.3390/coatings8070248>
- [4] 张荣良, 史爱波, 金云学. 纳米氧化锌的制备与应用研究[J]. 无机盐工业, 2011, 43(10): 1-4.

-
- [5] Nur, J.A.B.J. and Shanmugan, S. (2019) Effect of Substrate Temperature Deposition on the Thermal and Optical Performance of ZnO Thin Films as Thermal Interface Material. *Optical and Quantum Electronics*, **11**, 51. <https://doi.org/10.1007/s11082-019-2058-7>
- [6] Akhalakur, R.A., Shahir, H., Mohd, I., Attieh, A.A. and Mohammed, R.C. (2018) Optical Investigations of Microwave Induced Synthesis of Zinc Oxide Thin-Film. *Materials Science-Poland*, **2**, 36. <https://doi.org/10.1515/msp-2018-0041>
- [7] Ma, Y.N., Liu, N.S., Li, L.Y., Hu, X.K., Zou, Z.G., Wang, J.B., Luo, S.J. and Gao, Y.A. (2017) A Highly Flexible and Sensitive Piezoresistive Sensor Based on MXene with Greatly Changed Interlayer Distances. *Nature Communications*, **8**, 1207. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01136-9>
- [8] Tian, H., Shu, Y., Wang, X.F., Mohammad, M.A., Bie, Z., Xie, Q.Y., Li, C., Mi, W., Yang, Y. and Ren, T.L. (2015) A Graphene-Based Resistive Pressure Sensor with Record-High Sensitivity in a Wide Pressure Range. *Scientific Reports*, **5**, 8603. <https://doi.org/10.1038/srep08603>
- [9] Jia, J., Huang, G., Deng, J. and Pan, K. (2019) Skin-Inspired Flexible and High-Sensitivity Pressure Sensors Based on rGO Films with Continuous-Gradient Wrinkles. *Nanoscale*, **11**, 4258-4266. <https://doi.org/10.1039/C8NR08503J>
- [10] Kweon, O.Y., Lee, S.J. and Oh, J.H. (2018) Wearable High-Performance Pressure Sensors Based on Three-Dimensional Electrospun Conductive Nanofibers. *NPG Asia Mater*, **10**, 540-551. <https://doi.org/10.1038/s41427-018-0041-6>
- [11] 高瑞. 纳米氧化锌的制备及在气体传感器中的应用综述[J]. 合成材料老化与应用, 2020, 49(1): 114-116.
- [12] An, B.W., Heo, S., Ji, S., Bien, F. and Park, J.U. (2018) Transparent and Flexible Fingerprint Sensor Array with Multiplexed Detection of Tactile Pressure and Skin Temperature. *Nature Communications*, **9**, 2458. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04906-1>