

Zn 掺杂 SnO₂ 纳米线的制备与结构表征*

孟慧 王聪†

(北京航空航天大学理学院 凝聚态物理与材料物理研究中心, 北京 100083)

摘要: 利用化学气相沉积(CVD)方法,通过金属 Sn 粉和 Zn 粉在 770℃ 下与氧气直接反应,以金为催化剂,成功地在硅片基底上制备了 Zn 掺杂的 SnO₂ 纳米线.对其制备参数进行了优化,获得了分布均匀、表面光滑的纳米线,其平均直径约为 50nm,长度可达几十微米.并利用 X 射线衍射(XRD)、能谱分析(EDX)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、透射电镜(TEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)等设备对其形貌、结构特征进行了表征.

关键词: SnO₂ 纳米线; 化学气相沉积; Zn 掺杂

PACC: 6855; 8115H

中图分类号: TN304.2[†] 1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0267-04

1 引言

二氧化锡(SnO₂)是一种宽带隙氧化物半导体,室温禁带宽度约为 3.65eV,有特殊的透光、导电以及气敏性质,是制备透明电极、气敏元件的理想材料^[1,2].在半导体材料工艺中,掺杂是实现调制半导体光、电性能的一种非常重要的手段^[3].近年来,半导体材料的一维纳米结构——纳米线、纳米棒和纳米带引起了广泛的关注^[4].大量的研究表明,化学气相沉积(CVD)方法^[5,6]是制备低维纳米材料的一种有效方法.此外,通过催化剂辅助,纳米线的生长可以得到有效的控制,其中,所谓的气-液-固(VLS)机制^[7,8]被用来解释其生长过程.最近,有文献报道了利用 CVD 方法制备 Sn 元素掺杂的 ZnO 纳米线的工作,证明了这种工艺应用于纳米线掺杂研究的可行性^[9].关于 SnO₂ 纳米线或纳米带的研究工作已经有很多报道,而对它的掺杂研究相关报道很少.

本文利用化学气相沉积法制备了 Zn 掺杂的 SnO₂ 纳米线,并利用 X 射线粉末衍射(XRD)、能谱分析(EDX)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、透射电镜(TEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)等设备对其形貌、结构特征进行了表征.

2 实验

Zn 掺杂 SnO₂ 纳米线的生长是以金属 Sn 和金属 Zn 粉末作为原料,应用化学气相沉积方法在水管式炉里进行的.以覆有金薄膜的单晶硅片为基

底,将 0.8g Sn 粉和 0.4g Zn 粉作为原料隔开 10mm 放置在 Al₂O₃ 陶瓷舟中.将盛放原料的陶瓷舟放置在管式炉内石英管的中部,镀金的硅基底放在气流的下游离陶瓷舟 10cm 的位置.然后密封石英管的端口,机械泵抽真空,再通入 Ar 气清洗管内,直到管内压强达到一个大气压为止.重复抽真空和充气过程多次,以清除管内残余空气.之后,在 Ar 气保护下,以 20℃/min 的速率加热管式炉至 770℃,通入流量为 10mL/min 的 O₂ 气,反应 15min,然后关闭 O₂ 气,关闭加热系统,让系统自然冷却到室温.实验过程中,Ar 气流量保持在 80mL/min,管式炉内总压强保持为一个大气压.反应完毕,基底表面出现白色沉积物,收集该沉积物进行结构表征与性能分析.

3 结果与讨论

3.1 场发射扫描电镜观察样品表面形貌

图 1(a),(b)分别显示了在不同放大倍数下沉积物的形貌.图(a)显示基底表面的沉积物由大量的纳米线组成,这些纳米线相互缠绕,大部分的表面比较光滑平整,长度可达数十微米.图(b)是一单根纳米线的 SEM 照片,显示这些纳米线的直径分布在 30~100nm 之间,大部分直径为 50nm 左右,粗细均匀.对图 1 所示的纳米线利用能量色散谱(EDX)进行元素成分分析,结果表明这些纳米线是由 Sn, Zn 和 O 元素组成,其能量色散谱如图 2 所示.其中 Si 元素峰来自基底材料.

* 国家自然科学基金(批准号:50471004),新世纪优秀人才支持计划(批准号:NCET-05-0197)和北京大学工程院研究基金(批准号:204031)资助项目

† 通信作者. Email, congwang@buaa.edu.cn

2006-12-04 收到, 2006-12-19 定稿

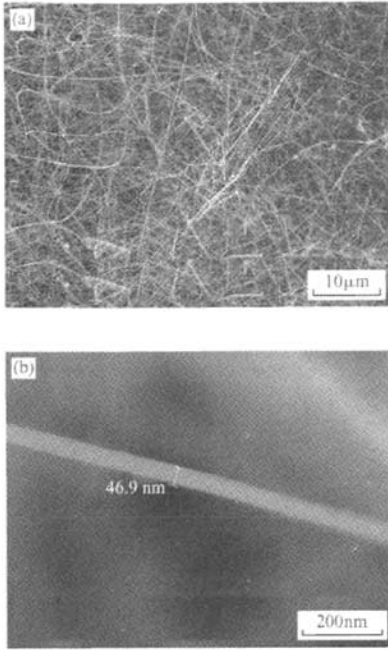


图 1 纳米线的 FE-SEM 形貌观察
Fig.1 FE-SEM images of the ZSO nanowires

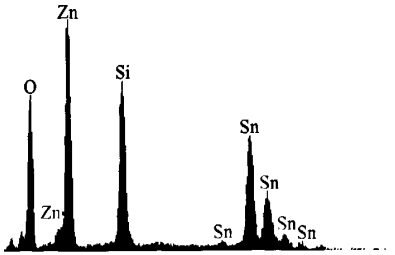


图 2 Zn 掺杂 SnO₂ 纳米线的 EDX 谱
Fig.2 EDX spectrum of the ZSO nanowire

3.2 物相判定

利用 X 射线衍射对样品进行物相分析, CuK α ($\lambda = 0.154056\text{nm}$) 作为辐射源. Si 单晶基底上白色沉积物的衍射谱如图 3 所示. 谱图中最强峰是 Si 基底的衍射峰, 其他衍射峰与粉末衍射数据卡片 (JCPDF) 中的 SnO₂ (卡号: 41-1445) 对应得很好, 进一步验证了基底上的沉积物主要是 SnO₂, Zn 的掺杂并没有导致新的衍射峰产生. 通过计算可知, 未掺杂 Zn 和掺杂 Zn 的纳米线晶格常数分别为 $a = 0.4738\text{nm}$, $c = 0.3187\text{nm}$ 和 $a = 0.4739\text{nm}$, $c = 0.3193\text{nm}$, 可见晶格常数由于 Zn 的掺入而稍稍变大.

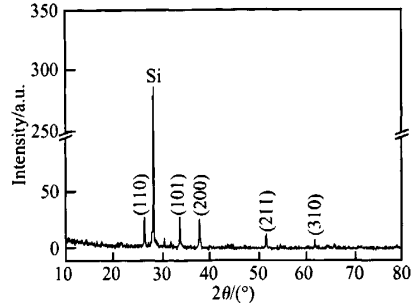


图 3 Si 基底上白色沉积物的 X 射线衍射谱
Fig.3 XRD pattern of the ZSO nanowires

3.3 透射电镜微结构分析

图 4(a)和(b)是 Zn 掺杂 SnO₂ 纳米线的高分辨电镜图像及电子衍射花样. 图(a)是晶格条纹像, 根据该晶格条纹测量出纳米线的择优晶面间距为 0.36nm, 与金红石相 SnO₂ 的 (110) 晶面面间距相符; 图(b)是电子衍射斑, 可以根据金红石相 SnO₂ 的四方晶胞结构指标化, 电子束沿晶带轴 [010] 方向入射. 这些斑点明锐, 没有明显拉长, 显示纳米线的结晶质量良好.

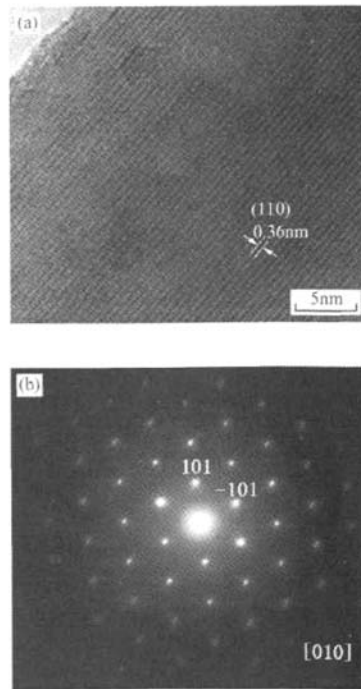


图 4 Zn 掺杂 SnO₂ 纳米线的 HRTEM 图及电子衍射花样
Fig.4 TEM images of the ZSO nanowires

3.4 XPS 分析

利用 XPS 分析了 Zn 掺杂 SnO₂ 纳米线样品表层元素的价态. 图 5 为 Sn 元素的 3d 分谱图. 分析此分谱图, 可以确定纳米线表面的 Sn 为单一价态, 其 Sn3d_{5/2} 的结合能为 486.4 eV, 与 Sn⁴⁺ 相对应. 结合以上纳米线结构分析, 可以确定纳米线的基本组成为 SnO₂, 掺杂后纳米线组成可表示成 Sn_{1-x}Zn_xO_{2-δ}. 图 6 为 Zn 元素的 2p 分谱图. 从图中可以看到, 其 Zn2p_{3/2} 的结合能为 1021.8 eV, 其 Zn2p_{1/2} 的结合能为 1044.4 eV, 这与 ZnO 中的 Zn²⁺ 价态相对应, 因此可以认为反应先驱体 Zn 在反应过程中已氧化为 Zn²⁺^[9,10], 但从 XRD 结果分析并未形成单一的 ZnO 相. 因此认为其最大可能替代 Sn⁴⁺ 形

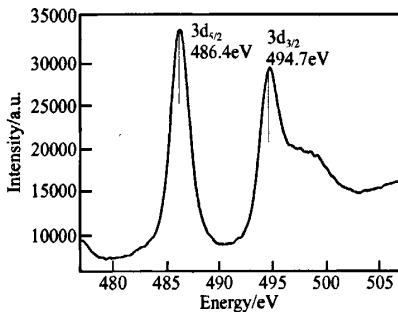


图 5 Zn 掺杂 SnO₂ 纳米线的 Sn3d 分谱图

Fig. 5 XPS spectrum of the ZSO nanowires, Sn spectrum

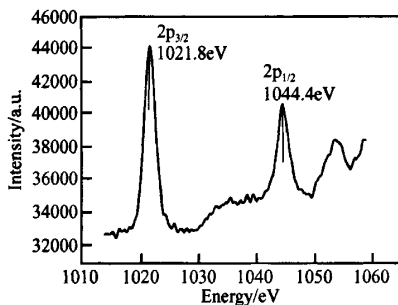


图 6 Zn 掺杂 SnO₂ 纳米线的 Zn2p 分谱图

Fig. 6 XPS spectrum of the ZSO nanowires, Zn spectrum

成了 Sn_{1-x}Zn_xO_{2-δ}, 上述其他表征手段也基本验证了这一点.

4 结论

利用化学气相沉积方法, 通过金属 Sn 粉和 Zn 粉在 770°C 下与氧气直接反应, 成功地在硅片基底上制备了 Zn 掺杂的 SnO₂ 纳米线. 由 SEM 观察到这些纳米线表面光滑, 其平均直径约为 50nm, 最长可达几十微米, EDX 表明这些纳米线成分组成为 Sn, Zn 和 O. XRD, TEM 显示所得纳米线是金红石结构的单晶线. XPS 分析确定掺杂后的 Zn 以 Zn²⁺ 离子形式存在. XRD, EDX 及 XPS 等表征结果表明, Zn 离子已经掺入了 SnO₂ 晶格中.

参考文献

- [1] Jian J K, Chen X L, Wang W J, et al. Growth and morphologies of large-scale SnO₂ nanowires, nanobelts and nanodendrites. *Appl Phys A-Materials Science & Processing*, 2003, 76: 291
- [2] Duan Junhong, Yang Shaoguang, Liu Hongwei, et al. Single crystal SnO₂ zigzag nanobelts. *American Chemical Society*, 2005, 127(17), 6180
- [3] Ge Jianping, Wang Jin, Zhang Haoxu, et al. Halide-transport chemical vapor deposition of luminescent ZnS: Mn²⁺ one-dimensional nanostructures. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(2), 303
- [4] Wu Y Y, Benjamin M, Yang P D. Superconducting MgB₂ nanowires. *Adv Mater*, 2001, 13: 1487
- [5] Lee S T, Wang N, Lee C S. Semiconductor nanowires: Synthesis, structure and properties. *Materials Science and Engineering A*, 2000, 286: 16
- [6] Yang P D, Wu Y Y, Fan R. Inorganic semiconductor nanowires. *Internation J Nanosci*, 2002, 1: 1
- [7] Wagner R S, Eills W C, Jackson K A, et al. Study of filamentary growth of silicon crystal from the vapor. *J Appl Phys*, 1964, 35: 2993
- [8] Wagner R S, Eills W C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl Phys Lett*, 1964, 4: 89
- [9] Li Seuyi, Lin Pang, Lee Chiaying, et al. Effect of Sn dopant on the properties of ZnO nanowires. *J Phys D: Appl Phys*, 2004, 37: 2274
- [10] Kuang Qin, Jiang Zhiyuan, Xie Zhaoxiong, et al. Tailoring the optical property by a three-dimensional epitaxial heterostructure. A case of ZnO/SnO₂. *J American Chemical Society*, 2005, 127: 11777

Growth and Characterization of Zn Doped SnO₂ Nanowires*

Meng Hui and Wang Cong†

(Center of Condensed Matter and Materials Physics, School of Science, Beihang University, Beijing 100083, China)

Abstract: Zn doped SnO₂ (ZSO) nanowires were fabricated on Si substrates by chemical vapor deposition (CVD) on a large scale at 770°C. The ZSO nanowires had diameters in the range of 30~100nm and lengths of several tens of micrometers. They were characterized by means of X-ray powder diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy-dispersive X-ray (EDX) analysis, transmission electron microscopy (TEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Key words: SnO₂ nanowires; chemical vapor deposition; Zn doped

PACC: 6855; 8115H

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0267-04

* Program for the New Century Excellent Talents in University (No. NCET-05-0197), the Foundation from Engineering Research Institute, Peking University (No. 204031), and the National Natural Science Foundation of China (No. 50471004)

† Corresponding author. Email: congwang@buaa.edu.cn

Received 4 December 2006, revised manuscript received 19 December 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics