

文章编号: 1000-7032(2010)02-0258-03

# 低温 CVD 法在玻璃衬底上制备 ZnO 纳米线阵列

夏文高, 陈金菊, 邓 宏

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

**摘要:** 采用化学气相沉积(CVD)法在镀 Cr(20 nm)的玻璃衬底上,低温制备了 ZnO 纳米线阵列。利用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)对样品的表面形貌和微结构进行了分析表征。结果表明:源分解温度 1 350 °C,衬底温度 450 ~ 500 °C,氩气流量为 35 sccm 时,ZnO 纳米线在玻璃衬底上呈现有序生长;XRD 谱图中只观测到 ZnO(002)衍射峰。表明制备的纳米线阵列具有高度 c 轴择优取向生长特性和较高的结晶质量。

**关键词:** 化学气相沉积; ZnO 纳米线阵列; 低温生长

中图分类号: O484.1

PACS: 81.15.Gh

PACC: 8115G

文献标识码: A

## 1 引 言

近年来,基于一维纳米结构如纳米线、棒、带和管在载流子的注入与传输方面具有明显的优势和更适于纳米尺度器件的制备,而受到越来越多的关注<sup>[1~3]</sup>。合成、表征和研究一维纳米材料有利于研究低维系统的维度与量子限制效应对系统的电学、热学和机械性质的影响,有助于研究纳米尺度电子学、光电子学单元器件的功能性质,有益于开发出高性能的新一代纳米器件。

基于有序 ZnO 纳米线的电子传输性好、合成工艺简单、成本低、毒性低、稳定性好等优点,ZnO 纳米线阵列在染料敏化太阳能电池光阳极的应用研究方面已成为一种重要的材料<sup>[4~7]</sup>。相对于高温下生长的 V-L-S(气-液-固)机制以金、银<sup>[8]</sup>作为催化剂,本文选用 Cr 作为催化剂,实现了 ZnO 纳米线阵列的低温生长。

## 2 实 验

ZnO 纳米线阵列的制备采用化学气相沉积(CVD)法,气相沉积设备为如图 1 所示的双温区水平管式炉。在炉管内的两个可控温区中,高温区为纯 ZnO 源蒸发区,低温区放置玻璃衬底,为 ZnO 纳米线沉积区。

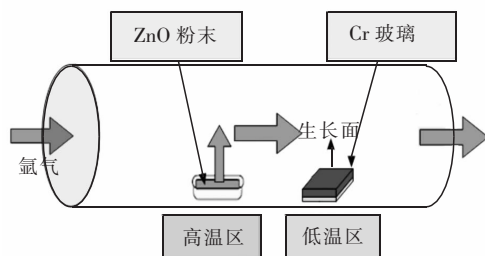


图 1 ZnO 纳米线生长装置示意图

Fig. 1 The scheme of growth system for ZnO nanowires

ZnO 纳米线阵列的制备工艺如下:(1)在清洗后的玻璃基片表面真空蒸镀一层厚度约为 20 nm 的 Cr 膜作为催化剂;(2)将纯 ZnO 粉放置于炉管内如图 1 所示高温区;再将镀有 Cr 膜的玻璃基片放置于如图 1 所示低温区;然后将系统抽真空至约  $2.0 \times 10^{-2}$  Pa;(3)对炉管进行程控升温,使 ZnO 源所在高温区升温到 900 ~ 1 350 °C,而同时保持衬底所在的低温区温度为 450 ~ 500 °C,并保温 40 min。此过程中根据需要决定是否通入高纯氩气(>99.99%);(4)保温结束后,维持系统在真空状态下自然降温,至室温后取出样品。

## 3 结果与讨论

### 3.1 ZnO 纳米线的制备工艺

不同于高温下的 V-L-S(气-液-固)机理,本实

收稿日期: 2009-11-20; 修订日期: 2010-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(50802012)资助项目

作者简介: 夏文高(1984-),男,湖北应城人,主要从事半导体光电材料与器件的研究。

E-mail: xwg\_seal@yahoo.com.cn, Tel: (028)83207281

验实现了 ZnO 纳米线在低温下的阵列生长,在催化剂选择上区别于本实验室前期的对于金和银的选择<sup>[6]</sup>,使实验条件较之大为不同。从生长工艺上来看,其中起重要影响因素的是 ZnO 源的分解温度、ZnO 纳米线在衬底上的生长温度、载气的通入时机以及通入时间。实验过程中我们通过改变部分生长工艺条件,发现源分解温度和是否通入载气对实验结果影响很大。图 2 为不同工艺条件下所制备 ZnO 纳米线的 SEM 形貌图,样品(a)、(b)、(c)、(d)的具体制备工艺参数如表 1 所示。图 2(a)为 900 °C 源分解温度,在此温度下 ZnO 源少量分解,衬底上得不到持续稳定供应的 Zn 和 O

源,纳米线开始少量生长,且生长凌乱,无规则;图 2(b)为 1 350 °C 源分解温度,虽然此时源的分解较为充分,但由于没有载气的输运,生长的纳米线呈团簇状,形貌类似薄膜特性;图 2(c)为 900 °C 源分解温度,生长过程中待源温到达 900 °C 时通入氩气,氩气流量为 35 sccm,通气时间为 1 h,纳米线开始阵列化生长,但由于源分解温度较低,纳米线生长尚不完全。图 2(d)为 1 350 °C 源分解温度,生长过程中待源温到达 1 350 °C 时,通入 35 sccm 氩气,通气时间为 1 h,纳米线在衬底上呈现有序阵列生长。

从以上结果可以看出,作为实现纳米线在其

表 1 制备 ZnO 纳米线的不同工艺条件

Table 1 The different processing conditions for ZnO nanowires

| 样品 | 源分解温度(°C) | 衬底温度(°C)  | 是否通入载气 | 载气通入时机(°C)    | 载气流量(sccm) | 生长时间(h) |
|----|-----------|-----------|--------|---------------|------------|---------|
| a  | 900       | 450 ~ 500 | 否      | -             | 0          | 1       |
| b  | 1 350     | 450 ~ 500 | 否      | -             | 0          | 1       |
| c  | 900       | 450 ~ 500 | 是      | 源温到达 900 °C   | 35         | 1       |
| d  | 1 350     | 450 ~ 500 | 是      | 源温到达 1 350 °C | 35         | 1       |

上生长的衬底,只有合适的衬底温度才能使催化剂与气相 Zn 颗粒发生反应,实现纳米线的生长。

载气一方面作为保护气体,更重要的作用是可以起到对反应物的输运,使其平稳有效的在衬底上沉积生长。我们的实验结果表明,制备 ZnO 纳米线阵列的优化工艺条件为:源分解温度 1 350 °C,衬底温度 450 ~ 500 °C,氩气作为载气在源温达到 1 350 °C 开始通入,氩气流量 35 sccm,纳米线生长时间为 1 h。

### 3.2 ZnO 纳米线的微结构

图 3 是在优化工艺条件下所制备 ZnO 纳米线的 XRD 谱,从图中可以看出,只有在 34. 321° 处出现了衍射峰,该峰对应于纤锌矿 ZnO 的(002)晶面,表明 ZnO 纳米线具有[002]择优取向生长特性。图中衍射峰的强度较强,且衍射峰的

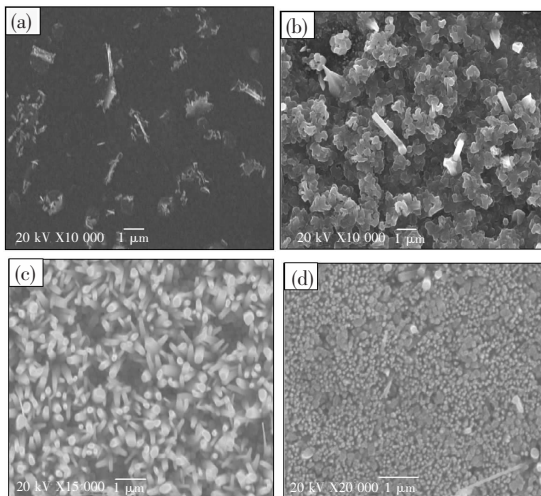


图 2 ZnO 纳米线的 SEM 形貌。(a)源分解温度 900 °C,无载气;(b)源分解温度 1 350 °C,无载气;(c)源分解温度 900 °C,氩气流量 35 sccm;(d)源分解温度 1 350 °C,氩气流量 35 sccm。

Fig. 2 SEM images of ZnO nanowires. (a) Source temperature 900 °C, without argon gas; (b) Source temperature 1 350 °C, without argon gas; (c) Source temperature 900 °C, argon gas flow rate is 35 sccm; (d) Source temperature 1 350 °C, argon gas flow rate is 35 sccm.

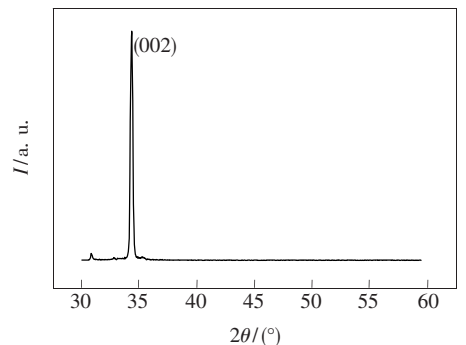


图 3 ZnO 纳米线阵列的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of ZnO nanowire arrays

半峰全宽较小。衍射峰强度和半峰全宽都能从一定程度上反映 ZnO 纳米线的结晶性能,强度越强,半峰全宽越小,ZnO 纳米线的结晶质量越好。图 3 中的结果表明 ZnO 纳米线具有较高的结晶质量。

## 4 结 论

ZnO 纳米线阵列应用于太阳能电池光阳极,

要求阳极材料具有高的透光率,也即要求衬底材料具有较高的透光率。本文采用化学气相沉积法,用 Cr 作为催化剂,源分解温度为 1 350 °C,衬底温度控制在低温 450 ~ 500 °C,氩气流量为 35 sccm,在玻璃衬底上实现了 ZnO 纳米线阵列的低温有序生长,ZnO 纳米线呈现阵列化生长,且具有较高的结晶质量。该 ZnO 纳米线阵列有望应用于太阳能电池的光阳极。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Look D C. Recent advance in ZnO material and devices [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2001, **80**(1-3):383-387.
- [ 2 ] Fang Guojia, Wang Mingjun, Liu Nishuang, *et al.* Vertically aligned and patterned growth, photoluminescence and field electron emission properties of ZnO nanowires [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):421-424 (in Chinese).
- [ 3 ] Yu Dongqi, Li Jiao, Hu Hao, *et al.* Structural and optical properties of ZnO nanoneedle grown by catalyst-free synthesis [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):519-522 (in Chinese).
- [ 4 ] Koide N, Han L Y. Measuring methods of cell performance of dye-sensitized solar cells [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2004, **75**(9):2828-2831.
- [ 5 ] Kashyout A B, Soliman M, ElGamal M, *et al.* Preparation and characterization of nano particles ZnO films for dye-sensitized solar cells [J]. *Materials Chem. Phys.*, 2005, **90**(2-3):230-233.
- [ 6 ] Law M, Greene L E, Johnson J C, *et al.* Nanowire dye-sensitized solar cells [J]. *Nat. Mater.*, 2005, **4**(6):455-459.
- [ 7 ] Hosono E, Fujihara S, Honma I, *et al.* The fabrication of an upright-standing zinc oxide nanosheet for use in dye-sensitized solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2005, **17**(17):2091-2094.
- [ 8 ] Tang Bin, Deng Hong. Preparation and growth mechanism of well-aligned ZnO nanowires by chemical vapor deposition [J]. *J. Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 2007, **36**(2):59-62 (in Chinese).

# Low-temperature Growth of ZnO Nanowire Array on Glass Substrate by Chemical Vapor Deposition

XIA Wen-gao, CHEN Jin-ju, DENG Hong

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

**Abstract:** Well-aligned ZnO nanowire arrays were synthesized on Chromium (20 nm) coated glass substrates via chemical vapor deposition (CVD) method in a low temperature. The surface morphology and microstructure of products was characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Well-aligned ZnO nanowire arrays were prepared on glass in SEM images when the reaction temperature of source come up to 1 350 °C, the substrate temperature maintains about 450 ~ 500 °C, and the argon gas flow rate is 35 sccm. The presence of only (002) diffraction peak in the XRD patterns indicated that ZnO nanowire arrays exhibits *c*-axis preferred orientation and good crystal quality.

**Key words:** chemical vapor deposition (CVD); ZnO nanowire arrays; low-temperature growth

**CLC number:** O484.1

**PACS:** 81.15.Gh

**PACC:** 8115G

**Document code:** A