

纳米 ZnO 的形貌、光致发光性质 及反应气浓度分布的研究

田会娟

(唐山学院 环境与化学工程系, 河北 唐山 063000)

摘要:采用化学气相沉积的实验方法,以纯 Zn 粉为锌源, O_2 为反应气, N_2 为载气,在双管管式炉内制备了多脚结构的纳米 ZnO,研究了载气流量对产物形貌和光致发光性能的影响;通过计算流体动力学软件 FLUENT 对实验条件下管式炉内 O_2 和 Zn 蒸汽的浓度分布进行了模拟。实验和模拟结果表明:随着 N_2 流量的增大, O_2 浓度减小,产物由钉状多脚结构向针状多脚结构转变;沉积位置处 Zn 蒸汽的浓度远大于 O_2 浓度,绿光发射峰主要是由 ZnO 纳米晶体氧空位引起的,沉积反应主要由 O_2 控制。

关键词:纳米氧化锌;浓度场;实验和模拟;双管管式炉

中图分类号:O611.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-349X(2017)03-0027-04

DOI:10.16160/j.cnki.tsxyxb.2017.03.006

A Study on the Morphology, Photoluminescence of Nanometer ZnO and Gas Concentration Distribution

TIAN Hui-juan

(Department of Environmental and Chemical Engineering, Tangshan University, Tangshan 063000, China)

Abstract: The author of this paper has prepared nanometer ZnO in the double tube furnace by chemical vapor deposition(CVD), with pure zinc powder as a source of zinc, O_2 as a reaction gas and N_2 as a carrier gas, and studied the effect of carrier gas flow rate on the morphology and photoluminescence of the produced nanometer ZnO. The concentration distribution of O_2 and Zn vapor was simulated with FLUENT. The experiment and simulation results show that with the increase of N_2 flow rate, O_2 concentration decreases, and the products changes from the nail-like multi-foot structure to the needle-like multi-foot structure; the concentration of Zn vapor at the deposition site is much larger than that of O_2 , the green emission peak is caused mainly by the vacancy of ZnO nanocrystals, and the deposition reaction is controlled mainly by O_2 .

Key Words: nanometer ZnO; concentration field; experiment and simulation; double tube furnace

基金项目:唐山学院博士创新基金资助项目(tsxybc201404)

作者简介:田会娟(1982—),女,河北平乡人,博士,讲师,主要从事化工材料及模拟计算研究。

纳米 ZnO 具有独特的物理化学性质,可应用于太阳能电池、气体传感器以及纳米发电机等方面^[1]。它的制备方法很多,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。研究人员已经做了大量利用此方法制备 ZnO 的实验,他们通过改变 O₂ 流量、体系压力、衬底类型等实验条件,期望找出这些实验条件与 ZnO 形貌之间的变化规律^[2-5]。因为不同形貌的纳米材料具有不同的性质和应用领域,所以在制备时实现纳微 ZnO 的可控生长以获得预定形貌的纳米材料非常重要^[6]。然而,研究人员找到的这些规律也仅仅适用于他们各自的实验仪器,因为即使在其他实验条件完全相同的情况下,不同类型的管式炉其内部参与反应的气体浓度分布不同,所制备的 ZnO 产物形貌也不同。为了获得管式炉内部气体浓度的分布情况,不少研究者对简单的单管管式炉进行了模拟和实验的结合研究^[7-11]。2010 年,德国弗莱堡大学的 Subannajui 等^[7]采用 CFX 模拟软件,模拟了不同氩气流量时 Zn 蒸汽浓度的分布。2012 年,同研究小组的 Menzel^[8]采用 COMSOL 软件,研究了不同载气流量和不同压力下反应组分的浓度分布随时间变化的情况。笔者也曾对单管管式炉中化学气相沉积氧化锌进行过深入研究^[12-13]。对于双管管式炉而言,气体浓度的分布情况较单管复杂^[14-15]。本文采用化学气相沉积法利用双管管式炉制备纳米 ZnO,以纯锌粉为锌源,不使用任何催化剂的条件下,在硅衬底上沉积纳米氧化锌薄膜,固定 O₂ 流量,实验考察在不同的 N₂ 流量下产物的形貌和光致发光性质的变化规律,并采用计算流体动力学软件 FLUENT 对实验条件下管式炉内 O₂ 和 Zn 蒸汽的浓度分布进行模拟。

1 实验

采用如图 1 所示的双管管式炉,外管长约 1 000 mm,内径 55 mm,内管为一端封闭的石英管,长约 50 mm,横截面为 20 mm×20 mm 的正方形。采用纯的锌粉作为锌源,放置在内管的封闭端, Si(100)衬底放置在内管口。内管的开口端方向与外管的出口端方向一致,当 Zn

蒸汽逐渐从内管的开口端扩散出来时,气流输运的作用方向和扩散的作用方向是一致的。反应温度为 600 ℃,反应时间为 60 min。

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi S-4800, 日本日立公司)、X-射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO, 荷兰帕纳科公司)对样品形貌和结构进行表征,样品的室温光致发光谱(PL)利用荧光光谱仪(PerkinElmer LS55, 珀金埃尔默股份有限公司)完成,激发波长为 325 nm。

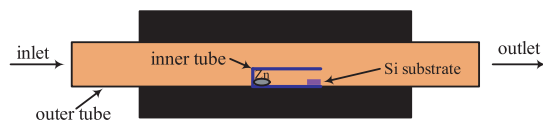


图 1 双管管式炉内锌源及硅衬底放置位置示意图

2 模拟

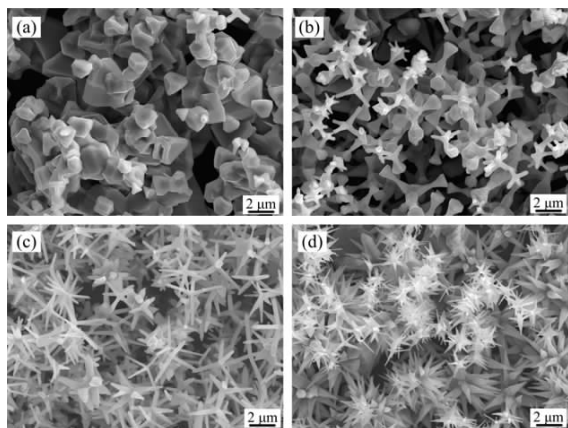
采用模拟软件 FLUENT(版本 6.3.26)进行数值计算。选用组分传输与有限速率模型,需要求解的控制方程包括连续性方程、动量方程、能量方程和组分方程。控制方程的离散方法包括有限元法、有限差分法和控制容积法等。对速度—压力耦合问题的求解采用 SIMPLE 算法,对压力采用标准格式离散,组分方程、动量方程和能量方程采用一阶迎风格式进行空间离散。

模拟体系的设置基于以下几点假设^[9]:①实验中 Zn 粉放置于石英管封闭端,在模拟中将内管的封闭端作为 Zn 蒸汽入口。②假设 Zn 蒸汽的入口速率保持恒定,并可根据生长时间内消耗的 Zn 粉质量进行换算。③由于 ZnO 晶体生长、成核等机理尚未明确,忽略 Zn 蒸汽和 O₂ 之间的化学反应,只考虑 Zn 蒸汽和 O₂ 之间的传输过程。④气体假定为理想气体,粘度、热传导、比热和不同组分之间的扩散系数等性质,均采用分子动理论计算。⑤假定反应管壁面为恒温壁面。

3 结果与讨论

保持 O₂ 流量为 0.25 sccm, N₂ 流量分别为 50 sccm, 100 sccm, 200 sccm 和 400 sccm 时,通过实验研究载气流量的变化对产物形貌的影响,产物的电镜照片如图 2 所示。从图 2 可以看出,所有沉积产物均为多角状结构。当 N₂

流量较小时,管式炉内 O_2 浓度较大,产物主要为钉状的多脚结构(图 2(a)和(b));随着 N_2 流量的增加, O_2 浓度减小,产物主要为针状的多脚结构(图 2(c)和(d))。总之,随着 N_2 流量的增大, O_2 浓度减小,产物由钉状多脚结构向针状多脚结构转变。



N_2 流量为(a)50 sccm;(b)100 sccm;
(c)200 sccm;(d)400 sccm

图2 固定 O_2 流量为 0.25 sccm 改变 N_2 流量时 ZnO 产物的电镜照片

图3为 O_2 流量保持在 0.25 sccm, N_2 流量分别为 50 sccm, 100 sccm, 200 sccm 和 400 sccm 时,沉积位置的硅衬底上产物的 XRD 图谱。从图4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),没有发现其他杂质的衍射峰,说明所制备的样品纯度比较高^[16]。

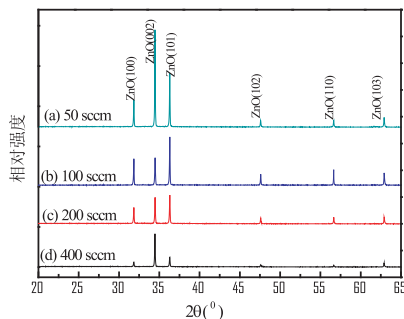
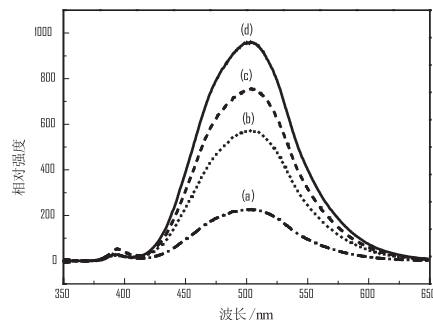


图3 固定 O_2 流量为 0.25sccm 改变 N_2 流量时 ZnO 产物的 XRD 谱图

图4为硅衬底上 ZnO 产物的室温光致发光光谱图。所有产物在 390 nm 左右有微弱的紫外发射峰,并在 500 nm 处有较强和较宽的绿光

发射峰。紫外发射峰来源于 ZnO 的近能带边缘,即此处的自由激子间的碰撞结合过程。绿光发射峰与 ZnO 内部的深能级缺陷有关,其来源尚未定论,可能是由于氧空位^[17]、锌空位^[18]、反位氧^[19]等本征缺陷。由图4可知,从(a)~(d),随着 N_2 流量的增大, O_2 浓度减小,绿光发射峰的相对强度逐渐升高,因此推断绿光发射峰可能是由于 ZnO 纳米晶体的氧空位引起的。



N_2 流量为(a)50 sccm;(b)100 sccm;
(c)200 sccm;(d)400 sccm

图4 固定 O_2 流量为 0.25 sccm 改变 N_2 流量时 ZnO 产物的光致发光谱图

图5和图6分别为沉积位置附近 O_2 和 Zn 蒸汽的浓度分布曲线。图中原点为内管的封闭端,即模拟体系中 Zn 蒸汽的入口,内管开口端的方向为 x 轴的正方向。可以看出,Zn 蒸汽的浓度远远大于 O_2 的浓度,因此推测沉积反应主要由 O_2 控制。另外,由于 O_2 浓度远低于 Zn 蒸汽的浓度,因此会造成 ZnO 纳米晶体的氧空位缺陷,这与光致发光性能测试结果一致。

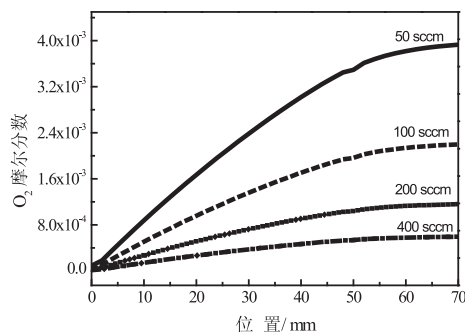


图5 固定 O_2 流量改变 N_2 流量时沉积位置附近 O_2 的浓度分布曲线图

4 结论

采用实验和模拟的方法,在固定氧气流量

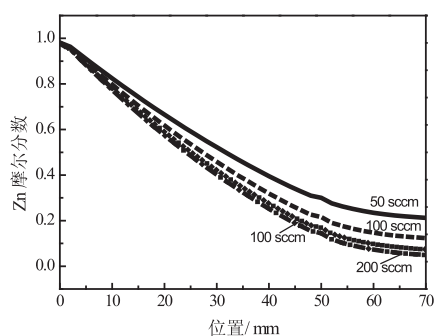


图 6 固定 O_2 流量改变 N_2 流量时

沉积位置附近 Zn 蒸汽的浓度分布曲线图

为 0.25 sccm, 通过改变 N_2 流量, 研究了双管管式炉中内管口沉积位置 ZnO 纳米产物的形貌和光致发光性质的变化规律。实验结果表明: N_2 流量较大时, O_2 浓度较小, 有利于形成针状四脚结构产物; N_2 流量较小时, O_2 浓度较大, 有利于生成钉状四脚结构产物。模拟结果表明: Zn 蒸汽的浓度远远大于 O_2 的浓度, 因此推测沉积反应主要由 O_2 控制。由于 O_2 浓度远低于 Zn 蒸汽的浓度, 因此会造成 ZnO 纳米晶体的氧空位缺陷。模拟结果可为实验提供理论基础, 对纳米材料的制备具有一定的指导意义。

参考文献:

- [1] Wang Z L. Nanostructures of Zinc Oxide [J]. Mater. Today, 2004, 7(6): 26 - 33.
- [2] 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.
- [3] Bacsa R R, Dexpert-Ghys J, Verelst M, et al. Synthesis and structure-property correlation in shape-controlled ZnO nanoparticles prepared by chemical vapor synthesis and their application in dye-sensitized solar cells[J]. Adv. Funct. Mater., 2009, 19(6): 875 - 886.
- [4] Gao P X, Lao C S, Ding Y, et al. Metal/semiconductor core/shell nanodisks and nanotubes[J]. Adv. Funct. Mater., 2006, 16(1): 53 - 62.
- [5] Wu J J, Liu S C. Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition[J]. Adv. Mater., 2002, 14(3): 215 - 218.
- [6] Phan T-L, Yu S C, Vincent R, et al. Photoluminescence properties of various CVD-grown ZnO nanostructures[J]. J. Lumin., 2010, 130(7): 1142 - 1146.
- [7] Subannajui K, Ramgir N, Grimm R, et al. ZnO nanowire growth: a deeper understanding based on simulations and controlled oxygen experiments [J]. Cryst. Growth Des., 2010, 10(4): 1585 - 1589.
- [8] Menzel A, Goldberg R, Burshtein G, et al. Role of carrier gas flow and species diffusion in nanowire growth from thermal CVD[J]. J. Phys. Chem. C, 2012, 116(9): 5524 - 5530.
- [9] Tian H J, Xu J B, Tian Y J, et al. Morphological evolution of ZnO nanostructures: experimental and preliminary simulation studies[J]. CrystEngComm, 2012, 14(17): 5539 - 5543.
- [10] Reuge N, Bacsa R, Serp P, et al. Chemical vapor synthesis of Zinc Oxide nanoparticles: experimental and preliminary modeling studies[J]. J. Phys. Chem. C, 2009, 113(46): 19845 - 19852.
- [11] Khan F A, Siddiqui K. Numerical investigation of thermal disassociation of ZnO for Hydrogen production: parametric study and reactor configuration[J]. International Journal of Energy Research, 2014, 38(1): 78 - 93.
- [12] Tian H J, Xu J B, Tian Y J, et al. Effect of different O_2/N_2 flow rate on the size and yield of ZnO nanostructures[J]. CrystEngComm, 2013, 15(13): 2544 - 2548.
- [13] 田会娟. O_2 流量对 ZnO 形貌和发光性质的影响[J]. 化工新型材料, 2016, 44(9): 142 - 144.

(下转第 44 页)

参考文献:

- [1] 王海亮. 北京午后阵风将至七级雾霾渐散[N]. 北京晨报, 2017-02-19.
- [2] 唐佑安. 伦敦治理“雾都”的启示[N]. 法制日报, 2013-01-30.
- [3] 王亚宏. 英国专家称伦敦雾霾治理经验可适用于北京[EB/OL]. [2013-03-17]. <http://www.chinadaily.com.cn>.
- [4] 雾都不再——伦敦治理空气污染的历史[N]. 新华社, 2001-08-26(04).
- [5] 伦敦治理雾都带给中国的启示[EB/OL]. [2013-01-14]. <http://www.nbd.com.cn>.
- [6] 刘欣葵, 武永春. 试析世界城市环境特点及北京的差距[C]//转变经济发展方式, 奠定世界城市基础·2010 城市国际化论坛论文集, 2010.
- [7] 伦敦告别“雾都”: 严密法条下全民参与治理[EB/OL]. [2013-01-14]. <http://news.xhby.net/system/2013/01/14/015933946.shtml>.
(责任编辑: 李秀荣)
- (上接第 30 页)
- [14] 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.
- [15] Geng C, Jiang Y, Yao Y, et al. Well - aligned ZnO nanowire arrays fabricated on Silicon substrates[J]. Adv. Funct. Mater., 2004, 14(6): 589 - 594.
- [16] Tian H J, Xu J B, Tian Y J, et al. Effect of the cooling condition on the morphology and photoluminescence properties of ZnO nanostructures [J]. CrystEngComm, 2013, 15(26): 5345 - 5350.
- [17] Vanheusden K, Seager C H, Warren W L, et al. Correlation between photoluminescence and Oxygen vacancies in ZnO phosphors[J]. Appl. Phys. Lett., 1996, 68(3): 403 - 405.
- [18] Kohan A F, Ceder G, Morgan D, et al. First-principles study of native point defects in ZnO[J]. Phys. Rev. B, 2000, 61(22): 15019 - 11027.
- [19] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B. Green Luminescent center in undoped Zinc Oxide films deposited on Silicon substrates[J]. Appl. Phys. Lett., 2001, 79(7): 943 - 945.
(责任编辑: 李秀荣)