

不同氧流量条件下 ZnO 纳米棒阵列的形成及机理分析*

曹培江,解振宇,韩 舜,柳文军,贾 芳,曾玉祥,朱德亮,吕有明

(深圳大学材料学院,深圳市特种功能材料重点实验室,深圳陶瓷先进技术工程实验室,深圳 518060)

摘要 采用脉冲激光沉积结合化学气相沉积方法在 p-Si(111)衬底上制备了呈直立生长的 ZnO 纳米棒阵列,并且研究了氧流量对 ZnO 纳米棒尺寸、结晶特性等性质的影响。研究表明,在没有氧气的环境下无法生长 ZnO 纳米棒;随氧流量减小,不同晶面上 ZnO 生长速率的不同导致 ZnO 纳米棒长度减小、直径变粗、结晶质量变差、纳米棒面密度减小。氧流量的减小使得 ZnO 纳米棒中的氧空位缺陷含量增加,导致位于约 520 nm 处的绿光峰增强。

关键词 ZnO 纳米棒阵列 化学气相沉积 发光性能

中图分类号:O472+.3

文献标识码:A

Formation and Mechanism Analysis of ZnO Nanorod Arrays Fabricated at Different Oxygen Flow Rates

CAO Peijiang, XIE Zhenyu, HAN Shun, LIU Wenjun, JIA Fang, ZENG Yuxiang, ZHU Deliang, LU Youming

(Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, Shenzhen Engineering Laboratory for Advanced Technology of Ceramics, School of Material Science, Shenzhen University, Shenzhen 518060)

Abstract ZnO nanorod arrays perpendicular to the substrates' surface were fabricated on p-type single crystal silicon substrates by pulsed laser deposition (PLD) and chemical vapor deposition (CVD) methods. The effects of different oxygen flow rates on the size, crystalline property, and so on of ZnO nanorods have been studied and following results have been obtained. ZnO nanorod can't grow with no oxygen gas participating. With the decrease of oxygen flow rate, the difference of ZnO growth rate on different ZnO crystal face leads to that the length of ZnO nanorod becomes shorter, the diameter of ZnO nanorod becomes thicker, the crystalline property of ZnO nanorod becomes poor and the surface density of ZnO nanorod decreases. The decrease of oxygen flow rate leads to the increase of V_O content in ZnO nanorod, and consequently results in the enhancement of green light band at about 520 nm.

Key words ZnO nanorod arrays, CVD, optical property

0 引言

ZnO 室温下能带带隙为 3.37 eV,激子束缚能高达 60 meV,是一种重要的 II-IV 族直接带隙宽禁带半导体材料。ZnO 纳米线作为典型的一维半导体材料,不仅因其纵向的非量子限制与横向的量子限制效应结合而具有宏观物理性质与量子尺寸效应并存的性能,还具有特殊的界面效应和耦合效应,使其在光学、电学、压电性能、生物兼容性等方面均具有独特的性质,被广泛应用于传感器^[1]、光电二极管^[2]、场效应晶体管^[3]、紫外探测器^[4]、太阳能电池^[5]、纳米激光器^[6]等领域,被称为“第三代半导体材料”,受到全球能源、材料和信息等各个领域科研工作者的广泛关注。为了实现 ZnO 纳米器件的集成,必须对 ZnO 纳米线的尺寸、位置、密度和生长取向等进行精确控制。

本实验采用激光脉冲沉积方法,预先在单晶 Si 衬底上制

备一层 ZnO 薄膜作为晶种层,再通过化学气相沉积方法制备出 ZnO 纳米棒阵列,研究了氧流量对 ZnO 纳米棒长度、直径、结晶性、面密度及发光性能的影响,就不同形貌纳米棒的形成机理进行了探讨。

1 实验

PLD 制备 ZnO 薄膜晶种层具体参数为:ZnO 陶瓷靶(纯度 99.99%);COMPexPro205 型 KrF 准分子激光器,激光脉冲能量 300 mJ;氧气流量 30 sccm,氧气压强 1 Pa,基靶间距 85 mm,衬底温度 500 °C,沉积时间 30 min;衬底采用 p 型单晶硅 Si(111),其清洗工艺为:先用 1:5 HF 水溶液清洗去除表面氧化层,然后分别在丙酮、乙醇溶液中超声处理 10 min,高纯 N₂ 气(99.999%)吹干即可。CVD 制备 ZnO 纳米棒阵列具体参数为:高纯 ZnO 粉末(99.99%)、活性炭粉末(99.99%)按质量比 1:1 混合均匀并研磨成细粉,置入瓷舟

* 国家自然科学基金(60976036;51371120;51302174);深圳市科技计划项目

曹培江:男,1972 年生,博士,副教授,主要研究方向为功能薄膜材料 Tel:0755-26557093 E-mail:pjcao@szu.edu.cn 吕有明:通讯作者,男,1963 年生,教授,从事宽禁带半导体光电材料与器件的研究 E-mail:ymlu@szu.edu.cn

作为反应源物质;将清洗好的石英片横搭在瓷舟正上方,上述 PLD 制备的 ZnO/Si 衬底放在石英片上(ZnO 晶种层一面朝上),瓷舟置入管式炉恒温区;石英管抽真空至约 266 Pa 后,通入高纯 Ar 气(99.999%)和高纯 O₂(99.999%),使反应源物质所在区域升温至生长温度,保温过程结束后,随炉冷却至室温并取出样品。

采用 Bruker D8 Advance SS 18KW X 射线衍射仪(Cu 靶 K α 线,波长为 1.54178 Å,步长为 0.02°)分析 ZnO 纳米棒阵列结晶特性;采用 Hitachi S-4700 型扫描电子显微镜观察 ZnO 纳米棒阵列的形貌;采用 He-Cd 激光器(波长 325 nm,日本 Kimmon Kohaco 公司)作为激发光源测量样品室温光致发光。

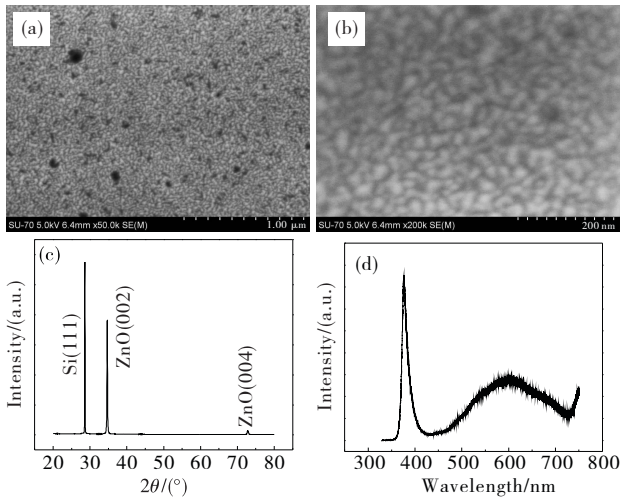


图 1 PLD 制备 ZnO 薄膜晶种层的 SEM((a)、(b)), XRD (c), PL (d)

Fig. 1 SEM (a) and (b), XRD (c) and PL (d) of ZnO seeding layer grown by PLD

2 结果与分析

图 1 为 PLD 方法制备的 ZnO 薄膜晶种层 SEM、XRD、PL 结果。SEM(图 1(a)和图 1(b))显示:单晶硅衬底表面生长了连续薄膜,薄膜中可以观察到亚微米级孔洞,构成薄膜的颗粒为 20~40 nm。XRD 结果(图 1(c))显示:28.58°、34.62°、72.76°处出现 3 个衍射峰,分别对应 Si(111)、ZnO(002)、ZnO(004)峰;Si(111)衍射峰来自于 Si 衬底;除 ZnO(002)、(004)峰外,没有其他 ZnO 衍射峰出现,表明制备的 ZnO 薄膜具有高度 c 轴择优取向。PL 谱(图 1(d))结果显示:光谱由紫外发光和可见发光两部分组成;位于 380 nm 处的较强紫外发光峰来自于近带边(NBE)自由激子复合发光,而 500~700 nm 处的较弱发光峰来自于 ZnO 薄膜中 V_O、O_i 等深能级(DLE)缺陷发光^[7]。近带边发光峰与深能级缺陷发光峰强度的比值可以用来衡量薄膜结晶质量及发光特性的优劣,较大的 I_{NBE}/I_{DLE} 比值表明所制备的 ZnO 薄膜晶种层具有较强的紫外发光强度,薄膜的结晶质量较好^[8]。

图 2 为不同氧流量条件下 CVD 方法制备的 ZnO 纳米棒阵列 SEM、PL 结果。SEM 结果显示:(1)当氧流量为 0 时,

由于没有氧气的参与,无法生长 ZnO 纳米棒(图 2(e));(2)当氧流量从 1.5 sccm 减小到 0.5 sccm 时(图 2(a)–(d)),ZnO/Si 衬底上均大面积、垂直定向生长了 ZnO 纳米棒阵列,纳米棒长度由 22 μm 减小到 6 μm,纳米棒直径由 110 nm 增至 200 nm,ZnO 纳米棒面密度(通过插图可以计算出纳米棒面密度)由 2.3×10⁹ cm⁻²减小到 1.4×10⁹ cm⁻²,同时纳米棒表面由光滑变得粗糙。

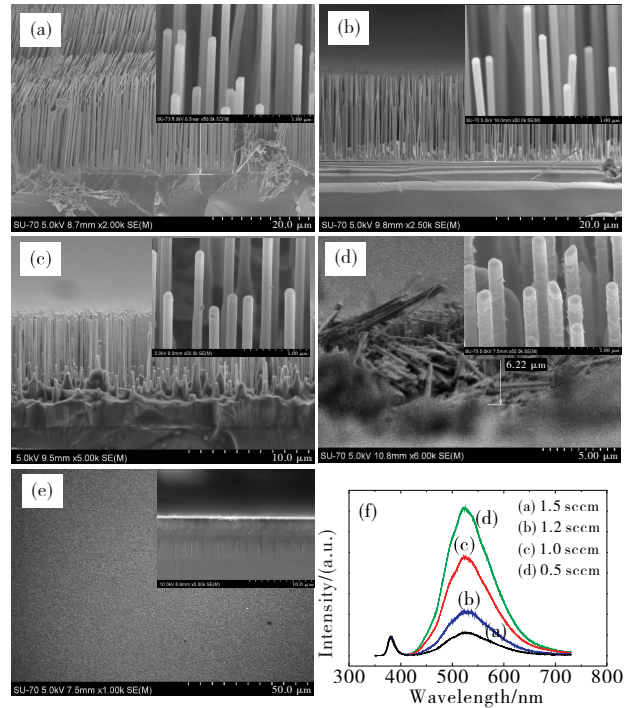


图 2 不同 O₂ 流量条件下制备的 ZnO 纳米棒阵列 SEM 图((a)–(e))及 PL 谱(f)

Fig. 2 SEM images and PL spectra of ZnO nanorod arrays fabricated at different O₂ flow rates

ZnO 纳米棒顶端和侧面分别对应 ZnO(0001)、(10 $\bar{1}$ 0)面,且有(0001)面生长速率大于(10 $\bar{1}$ 0)面生长速率^[9]。当氧流量较大时,吸附于(0001)面上的 Zn 原子能够接触更多的氧原子,ZnO 将沿着<0001>方向快速生长,导致纳米棒长度增加。当氧流量较小时,(0001)面上除了与氧产生反应的 Zn 原子外,过剩的吸附 Zn 原子迁移至纳米棒的侧面(如(10 $\bar{1}$ 0)等晶面),使得纳米棒顶端生长速率变慢,侧面生长速率变快,最终导致纳米棒长度减小而直径增加。随着氧流量的减小,衬底单位面积上有较少的氧与锌结合,导致单位面积上成核点减少,从而降低了纳米棒面密度。

PL 谱(图 2(f))结果显示:ZnO 纳米棒阵列发光包含约 380 nm 处紫外发光和约 525 nm 处可见发光两部分;其中约 525 nm 处绿光峰对应 V_O 缺陷^[7],这是由于纳米棒生长均是在贫氧气氛下完成的;随氧流量减小,I_{NBE}/I_{DLE} 比值逐渐减小,说明 ZnO 纳米棒中 V_O 缺陷含量逐渐增加,导致纳米棒结晶质量变差,表面变得粗糙。

对氧流量 1.5~0.5 sccm 条件下制备的样品 XRD 测试,结果(图 3)显示:所有样品在 34.62°、72.76°处均出现了 ZnO

(002)、ZnO(004)衍射峰;没有观察到其他 ZnO 衍射峰的出现,表明生长的 ZnO 纳米棒阵列具有高度 c 轴择优取向。为了比较氧流量对 ZnO 纳米棒结晶性的影响,对上述样品(002)衍射峰分别进行了高斯拟合得到了相应(002)衍射峰半高宽数值,结果(图 3 插图)显示:随着氧流量的减小,样品(002)衍射峰半高宽数值从 0.23° 增加到 0.26° ,半高宽数值的增加表明制备的 ZnO 纳米棒结晶性变差,此结果与 PL 谱结果一致。

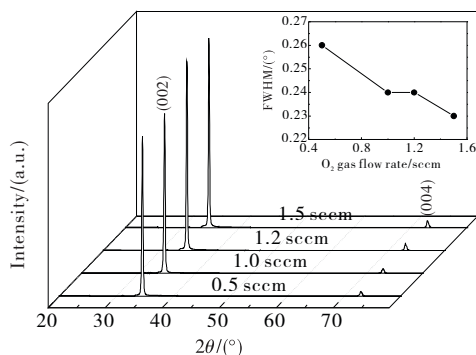


图 3 不同 O_2 流量条件下制备的 ZnO 纳米棒阵列的 XRD 及相应样品 ZnO(002)衍射峰半高宽曲线

Fig. 3 XRD patterns of ZnO nanorod arrays fabricated at different O_2 flow rates and the plot of the full width at half maximum (FWHM) for ZnO (002) peak in the inset

为了研究氧流量的改变如何导致 ZnO 纳米棒形貌发生上述变化,在生长温度 950°C 、保温时间 10 min、氧流量 0.5 sccm 条件下制备了 ZnO 纳米棒阵列样品,其 SEM 图如图 4 所示。从样品的俯视图及放大图(图 4 插图)中可以看出:衬底表面垂直生长了 ZnO 纳米棒阵列,纳米棒直径约 150 nm;值得一提的是,在纳米棒底部形成了厚度 $50\sim 100$ nm 的直立、片层状纳米墙结构(如插图中箭头所示),这些纳米墙在衬底表面相互连接构成了图 4 中所示的平面网络。

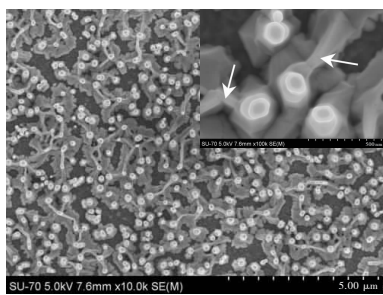


图 4 ZnO 纳米棒阵列的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of ZnO nanorod arrays

随氧流量减小,ZnO(0001)面上过剩的吸附 Zn 原子将迁移至 ZnO($10\bar{1}0$)面,从而在纳米棒侧面生长 ZnO。从图 4

中可知,当氧流量为 0.5 sccm 时,纳米棒除沿(0001)方向生长外,在纳米棒的侧面(低指数晶面)开始生长 ZnO,过快的($10\bar{1}0$)面生长速率除导致纳米棒直径增加外,同时导致了衬底表面上平面网络状纳米墙结构的形成。上述结果印证了对图 2 中纳米棒形貌变化机理的分析。

3 结论

采用 PLD 结合 CVD 方法成功制备了 ZnO 纳米棒阵列,结果表明:在不同氧气的情况下,ZnO 纳米棒无法生长;随着氧流量的减小,纳米棒长度变短、直径变粗、面密度减小、洁净质量变差,将上述纳米棒形貌的变化归因于不同氧流量下,ZnO 沿不同晶面存在不同的生长速率,而这种推测也在实验中得到了证实。本实验中简单、高效、易于大规模制备的高取向性 ZnO 纳米棒阵列生长技术对 ZnO 工业化应用有着重要意义。

参考文献

- 1 Ramgir N S, Yang Y, Zacharias M. Nanowire-based sensors [J]. *Small*, 2010, 6(16):1705
- 2 Lupan O, Pauporté T, Viana B. Low-temperature growth of ZnO nanowire arrays on p-silicon(111) for visible-light-emitting diode fabrication [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(35):14781
- 3 Chen Z H, Tang Y B, Liu Y, et al. ZnO nanowire arrays grown on Al: ZnO buffer layers and their enhanced electron field emission [J]. *J Appl Phys*, 2009, 106(6):064303
- 4 Chen C H, Chang S J, Chang S P, et al. Enhanced field emission of well-aligned ZnO nanowire arrays illuminated by UV [J]. *Chem Phys Lett*, 2010, 490(4-6):176
- 5 Yodyingyong S, Zhang Q F, Park K, et al. ZnO nanoparticles and nanowire array hybrid photoanodes for dye-sensitized solar cells [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 96(7):073115
- 6 Huang M H, Mao S, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. *Science*, 2001, 292(5523):1897
- 7 Yousefi R, Jamali-Sheini F. Effect of chlorine ion concentration on morphology and optical properties of Cl-doped ZnO nanostructures [J]. *Ceram Int*, 2012, 38(7):5821
- 8 Yousefi R, Jamali-Sheini F, Khorsand Zak A, et al. Effect of indium concentration on morphology and optical properties of In-doped ZnO nanostructures [J]. *Ceram Int*, 2012, 38(8):6295
- 9 Hu J Q, Li Q, Wong N B, et al. Synthesis of uniform hexagonal prismatic ZnO whiskers [J]. *Chem Mater*, 2002, 14(3):1216

(责任编辑 周媛媛)