

原位生长高度定向 ZnO 晶须*

袁洪涛 张 跃 谷景华

(北京航空航天大学材料学院, 北京 100083)

(2003 年 2 月 12 日收到, 2003 年 4 月 14 日收到修改稿)

采用大气压金属有机化合物化学气相沉积(AP-MOCVD)方法,以 $Zn(C_5H_7O_2)_2$ 为原料,在玻璃基片上制备出高度定向的 ZnO 晶须.扫描电子显微镜观察发现晶须垂直基片取向生长,规则排列,长度、形状几乎一致.晶须直径为 100nm—800nm,长径比为 8—15,尖端曲率半径仅为 50nm,甚至更小.x 射线衍射(XRD)分析结果表明 ZnO 晶须为六方晶系纤锌矿结构,并沿 c 轴高度取向.采用热分析对反应前驱物进行了研究,同时也讨论了 ZnO 生成的化学反应过程,并提出了 ZnO 晶须非外延生长的简单模型.

关键词: ZnO, 取向生长, 晶须, MOCVD

PACC: 8115H, 6870, 6150C

1. 引 言

ZnO 材料本身具有优良的光电、透明导电、压电、气敏、压敏等特性.宽禁带 ZnO 半导体为直接跃迁,室温带隙为 3.37eV,且束缚激子能高达 60meV^[1],是一种具有很大潜在应用价值的紫外半导体光电器件材料^[2-6].它除了对可见光范围透明,对红外光有较强的反射以及有较低的电阻率外^[7-9]还对玻璃有较强的附着力并且有良好的耐磨性和化学稳定性,在透明导体、发光元件、电极材料等方面有广泛的应用^[10].1999 年 10 月,在美国召开了首届 ZnO 专题国际研讨会,会议认为“目前 ZnO 的研究如同 Si、Ge 的初期研究”.世界上逐渐掀起了 ZnO 材料研究开发应用的热潮.而 ZnO 晶须以其高度定向、规则排列、高密度分布和纳米尖端的特点,必然会成为 ZnO 研究中一个极具潜力的方向.

定向 ZnO 晶须在一些领域将得到很好的应用.由于亚微米级的柱状结晶特点,使其能够形成单独的法布里-珀罗(Fabry-Perot)谐振腔并具有合适的增益横向限制,这样 ZnO 晶须在结构上尤其适合于受激辐射光频放大器的激光发射和直接跃迁,可作为激光器材料^[11].ZnO 的发光性质及电子辐射稳定性使其成为一种很好的单色场发射低压平面显示器材

料^[12].利用 ZnO 晶须阵列形式规则定向排布的特性,可以在冷阴极发射显示元件中得到应用.在室温下,便可利用其纳米级的尖端(曲率半径约几十纳米)在电场作用下发射出电子.ZnO 具有机电耦合系数大、介电常数低等良好的压电特性^[13,14].在传统 1-3 型压电陶瓷聚合物复合材料中,压电材料普遍采用对体材料进行微加工,得到规则排列的压电陶瓷柱.这样造成了压电材料的宏观损伤,对于复合材料的耦合性能产生不良的影响.如果利用定向生长的 ZnO 晶须来代替压电陶瓷柱,再与聚合物进行复合,将会得到性能优良的 1-3 型压电复合材料.ZnO 材料光电导随表面吸附的气体种类和浓度不同会发生很大变化^[15],并且晶须的比表面积很大.据此特点,规则排列的 ZnO 晶须可用来制作表面型气敏器件,其经某些元素掺杂之后对有害性气体、可燃气体、有机蒸气等具有很好的敏感性,可制成各种气敏传感器.

传统晶须由于优异的机械性能和一维方向上延长的几何形状,在结构复合材料中作为增强体已经被广泛地应用.然而作为低维材料中的一种,其本身的光、电、声等功能特性的研究尚未引起人们的足够重视.晶须具有无晶界、晶体缺陷少和具有特殊的尖端等特点,无论是单独地作为低维材料,还是作为微型器件、低维复合材料的构成体,在功能材料领域都将展现出其广泛的应用前景^[16,17].影响晶须作为功

* 国家自然科学基金(批准号: 50172002)资助的课题.

能材料的一个关键问题是如何使得晶须定向生长和规则排列. 只有解决传统晶须杂乱分布的问题, 才能利用晶须材料本身所具有的功能方面的特性.

最近, 已经出现了在 Al_2O_3 基片上外延生长规则排列 ZnO 晶须和纳米柱的报道^[18-20]. 但在非晶态基片上沉积制备 ZnO 晶须的研究尚未见有报道. 本文采用大气压金属有机化合物化学气相沉积 (AP-MOCVD) 的方法在玻璃基片上制备非外延生长的定向排列的 ZnO 晶须. 探讨 ZnO 生成的化学反应过程及 ZnO 晶须沉积生长模型.

2. 实验过程

以 Zn 金属有机化合物 $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (纯度为 99%, 美国 Alpha 公司) 为前驱物, 采用化学气相沉积的方法在玻璃基片上沉积制备 ZnO 晶须. 非外延生长晶须所使用的系统如图 1 所示. 氮气经液氮冷阱除水后, 将气化室内加热蒸发的的气态反应物携带进入喷嘴, 反应物向加热的基片上沉积, 分解生长成晶须. 沉积过程中采用了玻璃作为晶须生长的衬底, 尺寸均为 $10\text{mm} \times 5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$. 基片的清洗在化学沉积过程中有着至关重要的作用. 在制备晶须前分别使用丙酮、乙醇和去离子水对基片进行 10min 超声波清洗. 沉积前预先通 N_2 气 10min, 将气路中的其他气体排除干净. 然后调节各控制参数至设定值: 气化室温度保持在 115°C , 调节流量计将气体流速控制在 $0.8\text{L}/\text{min}$, 基片温度分别调至 550°C , 600°C 下进行沉积. 沉积开始时撤去基片上方的挡板, 并同时计时. 当沉积时间 $t = 100\text{min}$ 时重新放置挡板, 停止沉积. 利用 x 射线衍射仪 (日本理学 D/max2200PC) 对晶须晶相、结晶取向进行了分析, 测试参数为 $\text{Cu K}\alpha$, 40kV , 40mA . 使用扫描电子显微镜 (JEOL, JSM5800) 对 ZnO 晶须的显微形貌进行了研究.

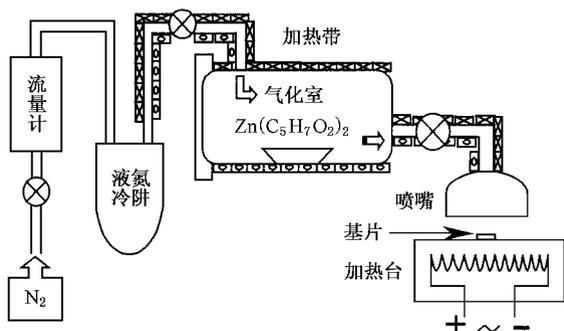


图 1 生长晶须的 AP-MOCVD 系统原理示意图

3. 实验结果

3.1. ZnO 晶须的形貌

SEM 观察发现在玻璃基片上生长出了规则排列的 ZnO 晶须. 图 2 为在气化温度 115°C , 基片温度 550°C , 气流速度 $0.8\text{L}/\text{min}$ 条件下, 沉积 100min 得到的 ZnO 晶须典型的 SEM 照片. 如图 2(a) 所示, 晶须垂直基片定向生长, 排列非常规则. 每根晶须即为一个细小的单晶体, 晶须的直径为亚微米级, 约 $0.1\text{--}0.8\mu\text{m}$, 长度约 $4\mu\text{m}$, 长径比为 $8\text{--}15$. 这些晶须大多具有光滑的表面, 有些呈现出针状, 有些呈现出棒状. 在与玻璃基片相结合之处, ZnO 以连续膜的形式存在, 大约有几十纳米的厚度. 从晶须尖端向下观察发现: 晶须均匀分布, 分布密度约为 2×10^6 根/ mm^2 . 其横截面呈现正六角形形状, 具有典型的六方晶系特征, 如图 2(b). 另外, 在晶须的间隙当中还出现了许多的更加细小的晶须, 这可能是由于晶须在长大过程中到达这些区域的沉积物不足所引起的. 气化温度和气体流速共同决定着沉积物的供应, 气化温度的升高和气体流速的增大都将增加传输到基片上的物质的量. 采用 MOCVD 方法沉积得到的晶须在形状上有一个很重要的特点, 它具有纳米级生长尖端, 曲率半径约几十个纳米甚至更小. 这一特点将使得 ZnO 晶须阵列的场发射效应变得更加明显.

实验结果表明, 晶须的形貌对基片温度有着很大的依赖性. 如果基片温度升高至 600°C , 生长得到的 ZnO 晶须长度减小为 $2\mu\text{m}$, 长径比为 10. 此时晶须的横截面并不呈现六角形, 而是呈现出四方形. 形成的晶须为一种板条状晶须, 如图 3 所示. 板条状晶须边缘相互之间接触连接形成六边形或是四边形的环状. 这种形态的晶须的生成可能与基片温度以及 ZnO 的生长习性有着密切的关系.

3.2. 晶须的结构分析

图 4 为玻璃基片上沉积的 ZnO 晶须典型的 x 射线衍射谱 (制备条件为气化温度 115°C , 基片温度 550°C , 气流速度 $0.8\text{L}/\text{min}$). 在 $2\theta = 34.5^\circ$ 出现了较强 ZnO (0002) 衍射峰, 同时在 $2\theta = 72.5^\circ$ 处也出现了强烈的 ZnO (0004) 谱峰. 在 $2\theta = 15^\circ\text{--}20^\circ$ 之间则出现了基板玻璃的衍射波包. 衍射数据分析表明, 玻璃基片上得到的是六方纤锌矿型结构的 ZnO, 该结构与 SEM 观察到的 ZnO 六角形状的截面相吻合. 整个图

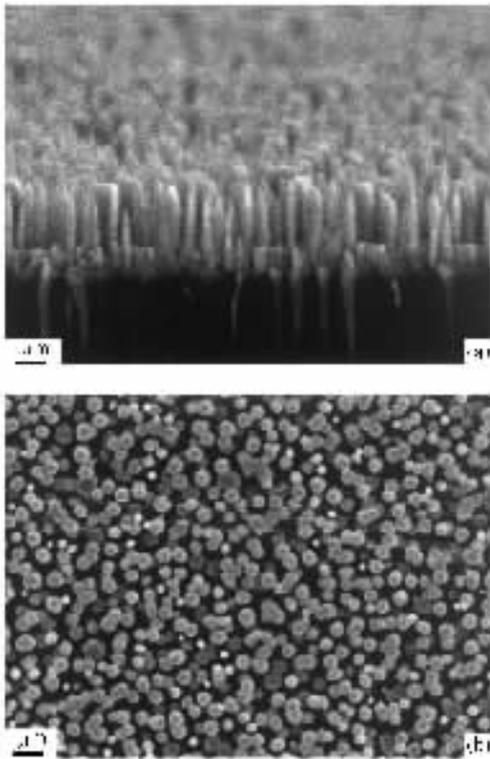


图2 定向 ZnO 晶须的 SEM 形貌 (a)侧视图 (b)俯视图

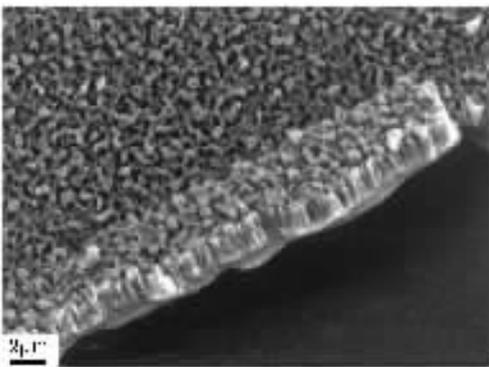


图3 基片温度为 600°C 时生长的 ZnO 晶须 SEM 形貌

谱上几乎只存在 $\text{ZnO}(000l)$ 的衍射特征峰,充分说明了 ZnO 晶须沿 c 轴高度的取向性. $\text{ZnO}(0002)$ 衍射峰的半高宽(FWHM)只有 0.30° ,表明了晶须良好的结晶性能.

4. 讨 论

本文应用的 MOCVD 方法生长 ZnO 晶须的机理是典型的气-固(vs)生长机理.生长过程主要可分为化学反应过程和物理沉积过程两个部分.图 5 是反

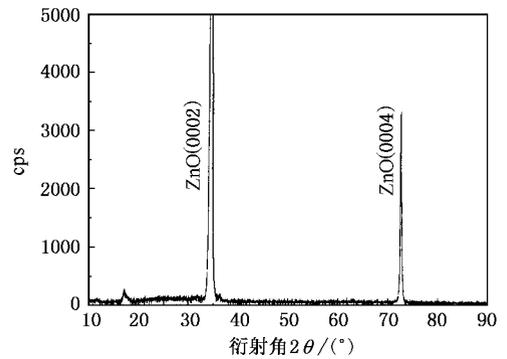
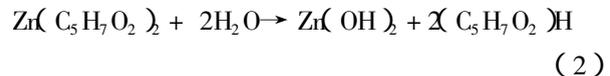
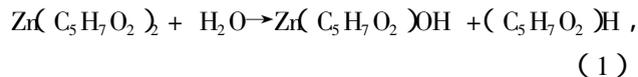


图4 ZnO 晶须/玻璃基片 x 射线衍射图

应前驱物 $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 DSC 及 TG 热分析结果. DSC 曲线中的第一个吸热峰以及 TG 的急剧失重对应升温过程中 $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 脱去吸附水和结晶水分子的过程. 曲线中第二峰、第三峰分别为反应物熔点、沸点的吸热峰. TG 曲线表明反应物在升温的初期就开始急剧失重,到 210°C 时将会完全挥发. 实验过程中气化室内温度设定在 115°C ,使气化室具有一定的 Zn 金属有机源的蒸气压. 喷嘴温度为 240°C ,前驱物挥发的气态物质随着载气流入喷嘴,少量 $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 将会与脱附的水分子相互作用发生一系列水解反应,如



已经部分发生分解的 $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 由喷嘴流出,与空气中的水汽继续发生上述反应,生成 $\text{Zr}(\text{OH})_2$. 此时由于温度的升高, $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 中的乙酰丙酮基也有可能受热直接分解. 水分子的引入将对 $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 的分解反应过程起到了促进作用^[21]. 当 $\text{Zr}(\text{OH})_2$ 向 $500\text{--}600^\circ\text{C}$ 温度的基片上沉积时,受热分解得到 ZnO 小团簇.

新生成的 ZnO 的表面活性很高,很容易在基片上形核. 晶核长大形成小岛,并进一步连接形成几十纳米厚的颗粒薄膜. 形成薄膜的颗粒是由 ZnO 单晶体组成的晶粒. 通常 ZnO 的显露单形为六方单锥 $p\{10\bar{1}1\}$ 、六方单柱 $m\{10\bar{1}0\}$ 和单面 $c\{0001\}$ ^[22],如图 6 所示. 在过饱和度梯度方向及 ZnO 生长习性的作用下,在颗粒膜的基础上生长出定向晶须. 颗粒膜在玻璃基片和晶须之间,起到缓冲层的作用,使得晶须的生长与基片材料的晶体结构不再相关,只与沉

积的单形晶粒相关. 即使是在玻璃等非晶衬底上进行非外延生长, 也可以得到 ZnO 晶须. 沉积过程中, 由于分解得到的 ZnO 团簇由上向下以一定的速度向基片上沉积, 各个方向上沉积速度的差异使晶体处在一种强制的生长体系中. 这样 ZnO 晶体的显露单形将在 [0001] 方向上的过饱和度大于其他方向, 有很快的生长速率. 这样, ZnO{10 $\bar{1}$ 1} 晶面生长速度要比其他两个显露晶面的生长速度大很多. 有趣的是, 研究表明, 在晶须生长初期的很短时间内直径和

长度同时长大, 但过了这个时期, 直径将保持不变, 只有长度迅速增加^[23]. 根据 BCF 理论模型, 在生长界面处出现的露头螺旋位错, 为气固界面提供了一个永不消失的生长台阶^[24], 使晶须的轴向生长变得很容易. 如图 7 所示, 在 ZnO 晶须表面观察到了明显的生长台阶和螺旋状的生长花纹. 随着时间的延长, 台阶不断地推移抬升, 晶体沿 *c* 轴生长最终成为取向晶须. 大量晶粒都按照这个模型生长, 就得到了规则排列的晶须矩阵.

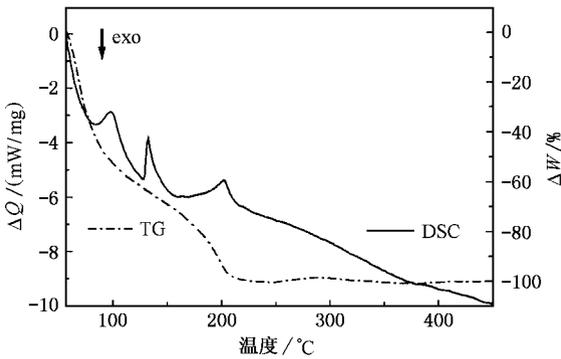


图 5 反应先驱物 Zn(C₅H₇O₂)₂·H₂O 热分析曲线

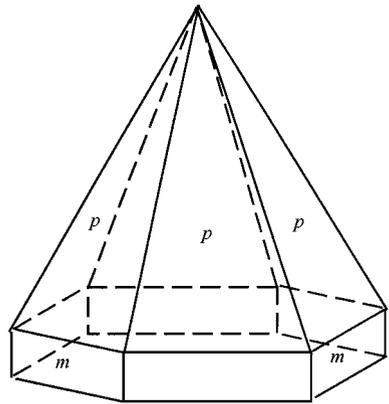


图 6 生长初期 ZnO 显露单形晶体模型

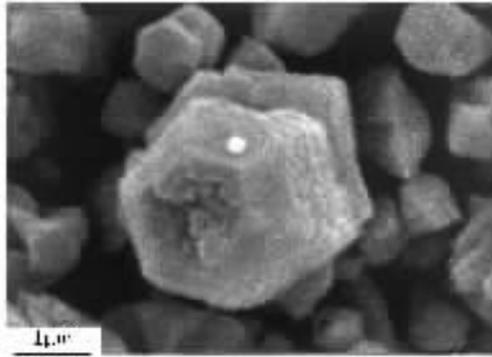


图 7 ZnO 晶须的生长台阶和生长花纹

5. 结 论

采用金属有机化合物化学气相沉积的方法, 在玻璃基片上制备出高度定向的纤锌矿型 ZnO 晶须. 观察发现晶须取向生长, 规则排列, 长度、形状几乎一致. 晶须直径为 100—800nm, 长径比为 8—15, 尖端曲率半径为 50nm, 甚至更小. x 射线衍射分析表

明 ZnO 晶须为纤锌矿结构, 并沿 *c* 轴高度取向. 在玻璃等非晶衬底上进行非外延生长, 颗粒膜的形成在玻璃基片和晶须之间起到缓冲层的作用, 使得晶体生长与基片材料的晶体结构不再相关, 只与沉积的单形晶粒相关. 在 ZnO 团簇沉积时, 晶须处于一种非自由的强制生长体系中, 露头螺旋位错可能对于晶须的定向生长起着关键的作用.

- [1] Reynolds D C , Look D C , Jogai B , Hoelscher J E , Sherriff R E , Harris M T and Callahan M J 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 2152
- [2] Huang M H , Mao S , Feick H , Yan H Q , Wu Y Y , Kind H , Weber E , Russo R and Yang P , 2001 *Science* **292** 1897
- [3] Bagnall D M , Chen Y F , Zhu Z , Yao T , Koyama S , Shen M Y and Goto T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230
- [4] Zu P , Tang Z K , Wong G K L , Kawasaki M , Ohtomo A , Koinuma H and Segawa Y 1997 *Solid State Commun.* **103** 456
- [5] Wang Y W , Zhang L D , Wang G Z , Peng X S , Chu Z Q and Liang C H 2002 *Journal of Crystal Growth* **234** 171
- [6] Liang S , Sheng H , Liu Y , Huo Z , Lu Y and Shen H 2001 *Journal of Crystal Growth* **225** 110
- [7] Tominaga N , Umezui I , Mori , Ushiro T , Moriga T and Nakabayashi I 1998 *Thin Solid Films* **334** 35
- [8] Liu S M , Liu F Q , Zhang Z H *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2307 (in Chinese [刘舒曼、刘峰奇、张志华等 2000 物理学报 **49** 2307])
- [9] Ataev B M , Bagamadova A M , Mamedov V V , Omaev A K and Rabadanov M R 1999 *Journal of Crystal Growth* **198/199** 1222
- [10] Look D C 2001 *Materials Science and Engineering B* **80** 383
- [11] Govender K , Boyle D S , Brien P O , Binks D , West D , Coleman D 2002 *Adv. Mater.* **14** (17)
- [12] Okajima Y , Amemiya M , Kato K *et al* 1996 *Journal of Crystal Growth* **165** 37
- [13] Yoshino Y , Makino T and Katayama Y *et al* 2000 *Vacuum* **59** 538
- [14] Jenkins D F , Cunningham M J , Remiens G *et al* 1997 *Sensors and Actuators A* **63** 135
- [15] Paraguay F D , Miki-Yoshida M U , Moralesb J , Solisb J and Estrada W L 2000 *Thin Solid Films* **373** 137
- [16] Hu J Q , Ma X L , Xie Z Y , Wong N B , Lee C S and Lee S T 2001 *Chemical Physics Letter* **344** 97
- [17] Chang Y S , Ting J M 2001 *Thin Solid Films* **398** 29
- [18] Saitoh H , Saton M , Tanaka N , Ueda Y , Phshio S 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (12)A 61
- [19] Saton M , Tanaka N , Ueda Y , Ohshio S , Saitoh H 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L586
- [20] Park W I , Kim D H , Jung S W and Gyu-Chul Yi 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4232
- [21] Fiddes A J C , Durose K , Brinkman A W , Woods J , Coates P D and Banister A J 1996 *Journal of Crystal Growth* **159** 210
- [22] Zhong W Z , Hua S K 1999 *Mophology of Crastal Growth* (Beijing : Science Press) p45. (in Chinese [仲维卓、华素坤 1999 晶体生长形态学(北京 科学出版社) 第 45 页])
- [23] Saton M , Tanaka N , Ueda Y , Ohshio S , Saitoh H 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L586
- [24] Burton W K , Cubrera N and Frank F C 1951 *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **243** 299

A study on the in-situ growth of highly oriented ZnO whisker^{*}

Yuan Hong-Tao Zhang Yao Gu Jing-Hua

(School of Material Science and Engineering , Beijing University of Aeronautics and Astronautics , Beijing 100083 , China)

(Received 12 February 2003 ; revised manuscript received 14 April 2003)

Abstract

Highly oriented ZnO whiskers were prepared on glass substrates by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) at atmospheric pressure. X-ray diffraction result reveals that ZnO whiskers grow along [0001] direction and the crystal structure of ZnO is of wurtzite type. Scanning electron microscopic observations show that the length and shape of the whiskers are almost uniform. The diameters range from 100 to 800nm and the curvature radius of the whisker tip is about 50nm or even less. The chemical reaction process during the preparation of whiskers is discussed and a simple growth model of ZnO whisker deposited by MOCVD is proposed.

Keywords : ZnO , orientation , whisker , MOCVD

PACC : 8115H , 6870 , 6150C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No : 50172002).