

溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜的成核-生长和失稳分解研究*

臧竞存¹⁾ 田战魁¹⁾ 刘燕行²⁾ 迟 静¹⁾ 邹玉林¹⁾ 魏建忠¹⁾ 叶建萍³⁾

1) 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100022)

2) 北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022)

3) 中国科学院化学研究所光化学重点实验室, 北京 100080)

(2005 年 7 月 7 日收到, 2005 年 8 月 15 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法在 ZnWO₄ 单晶上制备出透明的 ZnO 薄膜. 通过光学显微镜观察了 ZnO 薄膜的表面形貌. 实验结果表明 ZnO 薄膜的形成经历了表面成核、晶粒长大和岛的形三个不同的阶段. 由于 ZnO 晶核是在非平衡条件下生长的, 在生长过程中不可避免地出现了枝晶生长和分形生长以及失稳分解.

关键词: 氧化锌薄膜, 成核, 枝晶生长, 分形生长, 失稳分解

PACC: 6855, 0555

1. 引 言

ZnO 是一种重要的功能材料和 II-VI 族直接宽带半导体材料, 具有良好的机电耦合性能. 室温时禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能为 60 meV. 由于这些优异的物理化学性质, 使其在光电导、压电、光波导、发光器件、激光器、透明导电薄膜、气敏传感等领域有广泛的应用. 特别是它可制作蓝光或紫外光发光二极管(LED)和激光二极管(LD), 引起人们极大的兴趣^[1,2]. ZnO 是一致熔融化合物, 熔点为 1975 °C. 高温下 ZnO 的挥发性很强, 不能采用提拉法生长工艺获得 ZnO 单晶^[3]. 近年来有文献报道, 籽晶诱导成核的气相生长方法已经获得直径 50 mm 的 ZnO 单晶^[4]. 水热合成法和助熔剂法^[5]也生长出厘米级晶体, 但是商业化生产 ZnO 单晶还存在许多问题. 由于 ZnO 体单晶生长困难, 价格昂贵, 尺寸小, 难于满足各种应用的需要. 因此, 对各种 ZnO 薄膜制备技术的研究和开发成为 ZnO 材料及器件应用研究的一个重要方向. 到目前为止, 人们已经采用多种方法制备出高质量的 ZnO 薄膜, 并对 ZnO 薄膜的结构、发光性能和表面形貌作了大量的报道, 但对 ZnO 薄膜的形貌及其形成过程报道较少. 本文采用溶胶-凝

胶法(sol-gel), ZnWO₄ 单晶为衬底, 观察和研究了 ZnO 薄膜的成核生长与失稳分解、枝晶与分形形态.

2. 实 验

本实验采用溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜. 首先将摩尔浓度均为 0.75 mol/L 的乙醇胺和乙酸锌 Zn(AC)₂·2H₂O 按 1:1 配比, 溶解于乙二醇二甲醚有机溶剂中, 然后将混合液置于 60 °C 水浴中, 经过充分搅拌后, 制成透明溶胶. ZnWO₄ 单晶经定向、切割和抛光后作衬底, 采用浸渍提拉法, 即将衬底基片浸入溶胶, 然后以 20 mm/min 的速度提拉出液面, 则在 ZnWO₄(1 0 0)晶面形成一层凝胶薄膜. 将镀完一层后的晶片置于 330 °C 的电炉中烘烤 10 min. 再进行第二次镀膜, 反复镀膜 15 层. 最后在 600 °C 退火 60 min, 这样即可形成氧化锌薄膜.

3. 实验结果与分析

在晶体薄膜的生长过程中, 衬底单晶材料对薄膜的生长有着十分重要的影响. 我们曾在 Na-Ca-Si 玻璃基片上, 制备出具有一定 c 轴取向的均匀 ZnO

* 中国科学院化学研究所光化学开放实验室基金资助的课题.

薄膜^[6].一般薄膜材料取向大都与衬底晶体结构和取向有关,本实验采用钨酸锌 $ZnWO_4$ 单晶作衬底. $ZnWO_4$ 单晶的 a 晶面与氧化锌 c 晶面晶格匹配很好,是制备氧化锌薄膜的优良衬底.与其他衬底材料相比, $ZnWO_4$ 单晶最大特点是有一个天然 $Zn-O$ 层, $ZnWO_4$ 晶体(100)的面更易于 ZnO 晶体的生长.

3.1. 表面成核与岛的形成

对外延材料结构有最大影响的阶段是生长的最初阶段,这个阶段叫做成核.当衬底表面只吸附少量生长物原子时,这些原子是不稳定的,很容易挣脱衬底原子的吸引,离开衬底表面.所以要想在衬底表面实现外延材料的生长,首先在凝胶中形成原子团,然后这些原子团不断吸收新的原子团加入而逐渐发育成晶胚,再进一步相互结合形成临界晶核,这个过程

称为表面成核.核的形成过程是一个可逆过程,在形成和长大过程中,其中有一部分能量较高的原子在预烧和退火过程中返回凝胶体系,另一部分则吸附在基体表面.被吸附在基体表面的原子通过扩散迁移,互相碰撞结合成原子团凝结在基体表面.然后这种原子团和其他吸附原子再进行碰撞结合,这个过程反复进行,一旦原子团尺寸超过临界晶核,原子团进一步与其他吸附原子碰撞结合,开始长大,发展形成稳定的原子排列,稳定的原子排列再俘获其他原子,进一步长大成小岛,如图 1 的显微照片所示.在图 1(a)中可以看到基体表面吸附了凝胶物质,它们通过扩散迁移,互相碰撞结合成原子团并凝结在基体表面.(b)中可以看到原子团已形成晶核,并进一步长大.在(c)中稳定的原子团再俘获其他吸附原子团逐步形成一个一个小岛.

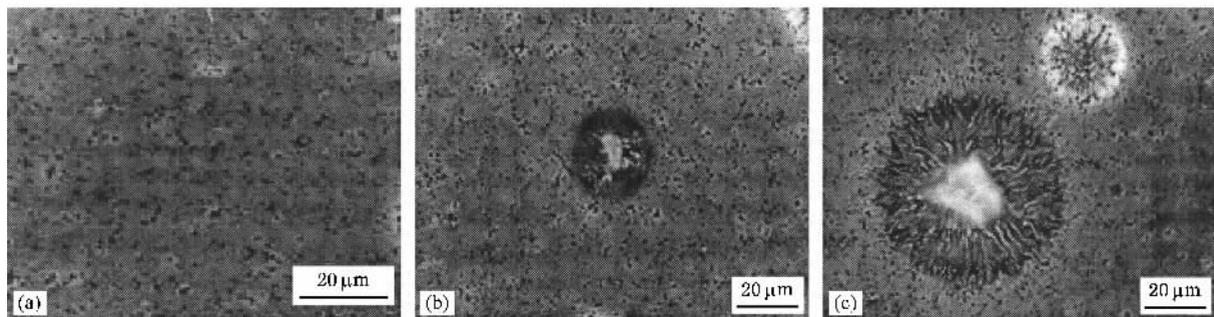


图 1 $ZnWO_4$ 单晶衬底上 ZnO 晶核的形成过程

原子团的生长主要有两个途径:熟化和聚合.在衬底表面上大量的原子团可以通过含有质量运输的熟化过程,借助原子的表面扩散由小的原子团生长成大的原子团.所谓熟化实际上就是大原子团通过消耗小原子团而逐渐生长的过程.因为在有限的温度下,原子总是具有逃逸原子团的概率,并且通过表面扩散附着到另一个原子团上,这种从原子团逃逸出的原子能量的大小取决于原子团本身的尺寸.在熟化过程中主要的驱动力来自材料的浓度梯度.而该梯度是由不同尺寸的原子团上的气压差异产生.通常是小原子团上的气压大于大原子团上的气压.在原子经表面扩散并附着到大原子团上的过程中,气压差必定保持不变.因为来自小原子团的原子不断地供给,从而保持其上的高压.就这样通过原子运输的过程,小原子团逐渐变小,而大原子团逐渐变大.原子团的另一种生长机理是聚合过程,即把两个小的原子团合并成一个大的原子团.因为结合新原

子团的表面积小于两个分开的小原子团表面积之和,因此结合后原子团总的表面能减小了,就好像两个小水滴靠拢到一起时会形成一个大水滴一样.原子团采用哪一种生长机理与它周围原子团的浓度梯度有关,而该梯度是由原子团上的气压差异产生的,不同尺寸原子团上的气压不同,当两原子团气压相差较大时,以熟化为主,气压相差较小时以聚合为主.图 2 中小原子团通过熟化过程逐渐变小,大原子团逐渐变大.当临近的两个原子团尺寸相差不大时,两个原子团通过聚合过程聚合成一个大原子团.

3.2. 薄膜的枝晶生长和分形生长

当材料在远离平衡条件下生长时,其生长形态往往呈树枝状.人们把这种类似树枝的形态称为枝晶,一般它有一针状主干及对称或不对称的侧枝.分形是在薄膜材料生长初期观察到的另一来形态,与枝晶相比,该形态没有明显的几何对称性,枝杈在生

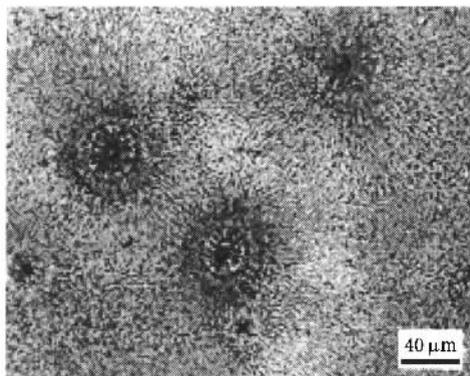


图2 原子团的熟化和聚合

长过程中无规则分裂,形成一种随机性很强的聚集簇.这一类聚集簇不具备严格周期结构特有的平移对称性,而是遵循标度不变性规律.需要说明的是分形聚集一般不是单晶,而是由多晶聚集而成^[7].这也是采用溶胶-凝胶法很难制得 ZnO 单晶薄膜的原因所在.图3为 ZnO 晶核的分形生长.分形生长是在枝晶生长尖端界面不断随机成核导致尖端随机分岔^[8].分形现象可以用扩散限制凝聚(diffusion limited aggregation, DLA)模型解释.溶胶中 ZnO 逐渐沉积在钨酸锌单晶衬底上,进行扩散运动,当扩散到某一晶核的捕捉半径范围之内时,将被俘获形成分形结构^[9].

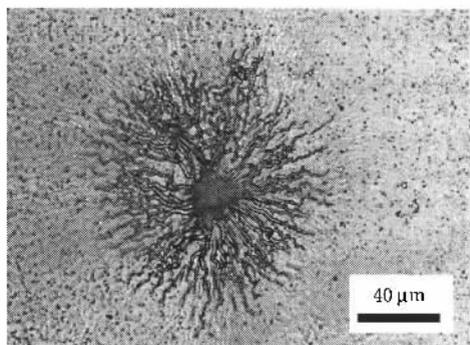


图3 ZnO 晶核的分形生长

控制枝晶生长的物理因素主要有两个:表面张力和扩散运输.从微观的角度看,扩散运输和表面张力效应的竞争对枝晶的生长起重要作用.一方面扩散将质量运输到针状晶体的尖端,以维持枝晶的主干以一定的速度生长,另一方面由弯曲界面造成的生长界面上的浓度差又将通过面扩散造成界面上的质量转移.这两者的竞争直接影响枝晶的生长速度,枝晶主干的生长主要由扩散运输来控制,而表面张

力梯度造成的质量流倾向于将尖端界面上的质量转移到针状晶体的两侧,从而限制了针状晶体的不断变尖.分形聚集过程主要由扩散控制.首先选定一个种子(核),以种子为中心,一定尺寸为半径设定一个边界.此边界即为粒子源,在边界上随机选取一点,从该点发射出一个粒子,通过随机行走向中心处的核逼近.随机行走的步长对各个方向都是恒定的,一旦粒子到达核即停止行走并成为核的一部分.这时再次从边界 R 处随机选点,发射粒子.....这样的过程不断重复下去,当核长大到一定程度后,我们可以发现它形成了无规则分叉的分形形态.

3.3. 薄膜生长过程中的失稳分解

对二元匀相系统,当其组成自由焓曲线在某一温度下出现凸起,如图4所示,组成位于 c_a 和 c_b 区间内的单相系统将变得不稳定而趋于出现分相过程.这是因为组分在这个区间的均匀单相比分解成组成分别为 c_a 和 c_b 的两相有更高的自由能.根据系统具体组成点位置不同,存在两种不同类型的分相机理:成分在 s_1 左侧和 s_2 右侧的相将经历成核-长大过程,而成分 s_1 s_2 间的分相将无需经历成核就可自发分解,称为失稳分相过程,又称为旋节(spinodal)分解过程.溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜,其反应机理为 $Zn(OH)_2$ 受热分解生成 ZnO,薄膜的生长是在远离平衡的条件下生长的,每镀一层都会经过快速冷却到不稳定区域,涨落不稳定性导致系统会自发相分离,和固溶体中失稳分解类似.失稳分解的驱动力是化学位而不是浓度,分离两相从扩散角度来看是浓的更浓,稀的更稀,即爬坡扩散.图5是薄膜中失稳分解的典型照片,线条状区域是氧化锌形成区,这种无序的双连续两相交织而成的结构正

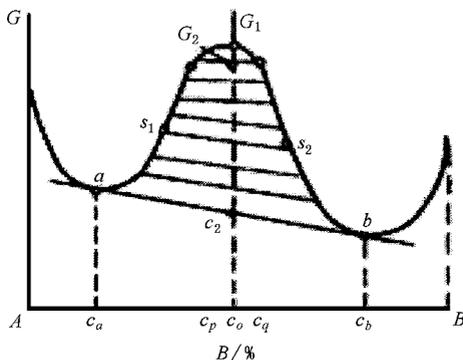


图4 可分相二元固溶体组成-自由能曲线

是失稳分解的明确证据. 由于远离平衡条件下 ZnO 薄膜生长环境非常复杂, 在生长过程中, 既存在成核-生长机理的分相, 又存在失稳分解过程, 从图 6 可以看出, 存在这样一个过渡区. 据我们掌握的资料所知, 在一个系统中观察到这样的过渡区还是第一次.

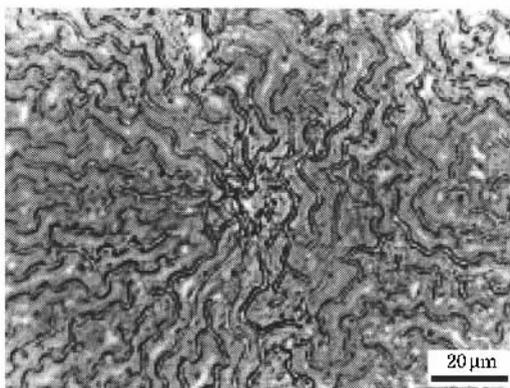


图 5 薄膜的失稳分解

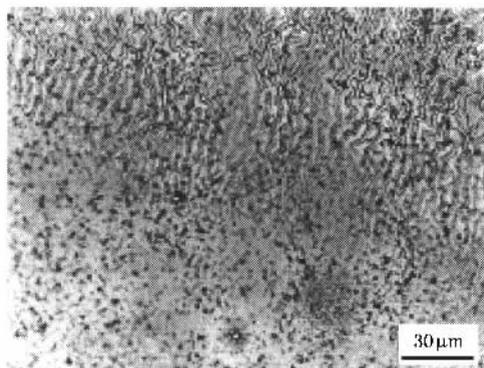


图 6 成核分解与失稳分解交叠区

3.4. 影响薄膜生长的主要因素

在衬底选定的情况下, 影响薄膜生长的主要因素有衬底温度和沉积速率, 假若其他所有外延条件都不变, 对于衬底和薄膜每一对材料都存在着一一定的临界温度, 高于此温度的外延生长, 可获得较完善的单晶薄膜, 而低于此温度的外延生长, 会产生晶格缺陷^[10]. 影响外延生长的另一重要因素是沉积速率, 沉积速率与成核时所达到的过饱和度有关, 同时也与成核的取向有关, 在沉积薄膜开始阶段有较高的沉积速率, 容易形成较高的成核密度. 但在岛与岛聚合之前变为缓慢沉积, 有利于晶核的结晶取向调节, 当薄膜达到覆盖全部衬底表面后, 沉积速率变为常数. 通过控制薄膜生长的衬底温度和沉积速率, 可以有效控制 ZnO 晶核的成核生长, 甚至发育成单晶晶粒, 使其具备 ZnO 体材发光特征.

4. 结 论

采用溶胶凝胶法制备出的透明 ZnO 薄膜. 观察和研究了在 ZnWO₄ 单晶上生长 ZnO 薄膜的生长过程. 由于 sol-gel 法制备 ZnO 薄膜时, ZnO 晶核的生长是在远离平衡的条件下生长的, 生长过程非常复杂, 其生长形态往往呈树枝状的枝晶, 传质不均匀性导致尖端随机分叉, 进而产生分形形态. 分析表明, 通过控制薄膜的生长条件, 选择合适的生长工艺参数, 可以使生长界面处于稳定条件, 来控制枝晶生长和分形生长及失稳分解.

- [1] Zhang X, Xiao Z Y, Zhang W L *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 740 (in Chinese) [张喜, 肖芝燕, 张伟力等 2003 物理学报 **52** 740]
- [2] Zhang D H, Wang Q P, Xue Z Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1484 (in Chinese) [张德恒, 王卿璞, 薛忠营 2003 物理学报 **52** 1484]
- [3] Gong F, Zang J C, Yang M F 2003 *Materials Review* **17**(2) 35 (in Chinese) [巩锋, 臧竞存, 杨敏飞 2003 材料导报 **17**(2) 35]
- [4] Song C, Hang Y, XU J 2004 *Journal of Synthetic Crystals* **33** 80 (in Chinese) [宋词, 杭寅, 徐军 2004 人工晶体学报 **33** 80]
- [5] Oka K, Shibata H, Kashiwaya S 2002 *J. Crystal Growth* **237-239** 509
- [6] Zang J C, Gong F, Yan J H *et al* 2003 *Rare Metal Materials and Engineering* **32** supplement 664 (in Chinese) [臧竞存, 巩锋, 严

建华等 2003 稀有金属材料与工程 **32**(增刊) 664]

- [7] Sun X, Xiong G, Fu Z X *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 854 (in Chinese) [孙霞, 熊刚, 傅竹西等 2000 物理学报 **49** 854]
- [8] Feng D, Shi C X, Liu Z G 2002 *Introduction to Materials Science* (Beijing: Chemical Industries Publishing House) 603-623 (in Chinese) [冯端, 师昌绪, 刘治国 2002 材料科学导论(北京: 化学工业出版社) 603-623]
- [9] Zhang D P, Qi H J, Shao J D *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1385 (in Chinese) [张东平, 齐红基, 邵建达等 2005 物理学报 **54** 1385]
- [10] Song Y L, Ji Z G, Liu K *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 636 (in Chinese) [宋永梁, 季振国, 刘坤 2004 物理学报 **53** 636]

Nucleation-growth and spinodal decomposition of zinc oxide films prepared by sol-gel technique *

Zang Jing-Cun¹⁾ Tian Zhan-Kui¹⁾ Liu Yan-Hang²⁾ Chi Jing¹⁾ Zou Yu-Lin¹⁾ Wei Jian-Zhong¹⁾ Ye Jian-Ping³⁾

1) *College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China*

2) *College of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China*

3) *Laboratory of Photochemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

(Received 7 July 2005 ; revised manuscript received 15 August 2005)

Abstract

Transparent zinc oxide (ZnO) films were prepared on ZnWO₄ crystal by sol-gel technique. Surface morphology of ZnO films were observed with optical microscope. The results of show that ZnO films are formed in three different stages from nucleation on surface, grain growth to island formation. Because ZnO crystal nucleus were grown under non-equilibrium condition, it is inevitable that dendrite growth, fractal growth and spinodal decomposition phenomenon are involved in the growing process.

Keywords : zinc oxide films, nucleation, dendrite growth, fractal growth, spinodal decomposition

PACC : 6855, 0555

* Project supported by the Key Laboratory of Optical Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences.