

两步法制备空间取向高度一致的 ZnO 纳米棒阵列^{*}

王 焯^{1,2)} 许小亮^{1,2)†} 谢炜宇²⁾ 汪壮兵³⁾ 吕 柳^{1,2)} 赵亚丽^{1,2)}

1) 中国科学技术大学中国科学院结构分析重点实验室, 合肥 230026)

2) 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

3) 合肥工业大学物理系, 合肥 230009)

(2007 年 4 月 5 日收到, 2007 年 9 月 17 日收到修改稿)

采用两步法, 即先用磁控溅射在 Si(100) 表面生长一层 ZnO 籽晶层, 再利用液相法制备空间取向高度一致的 ZnO 纳米棒阵列. 用扫描电子显微镜、X 射线衍射、高分辨透射电子显微镜和选区电子衍射对样品形貌和结构特征进行了表征. 结果表明, ZnO 纳米棒具有垂直于衬底沿 *c* 轴择优生长和空间取向高度一致的特性和比较大的长径比. X 射线衍射的 (XRD) (0002) 峰半高宽只有 0.06°, 选区电子衍射也显示了优异的单晶特性. 光致发光谱表明 ZnO 纳米棒具有非常强的紫外本征发光和非常弱的杂质或缺陷发光特性.

关键词: ZnO 纳米棒阵列, ZnO 籽晶层, 两步法, 液相生长

PACC: 8116, 7280E, 6865

1. 引 言

ZnO 是一种直接带隙宽禁带半导体材料, 在室温下禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV, 高于室温热离化能 26 meV. 与其他几种常见的宽禁带材料如 ZnSe(激子束缚能为 22 meV)、ZnS(激子束缚能为 40 meV) 和 GaN(激子束缚能为 25 meV) 相比, ZnO 更加适用于室温或更高温度下紫外光发射^[1]. 由于 ZnO 纳米棒天然形成激光谐振腔^[2,3], 因此近些年来越来越引起研究人员的重视.

目前, 制备 ZnO 纳米棒的方法有很多种^[4-12]. 其中液相法^[8-12]具有生长温度低(不高于 95 °C)、成本低以及可大面积生长等优点, 因而受到广泛关注. 而用两步法^[10-12](先在衬底上生长一层籽晶层, 然后生长纳米棒的方法)制备的 ZnO 纳米棒不仅具有上述优点, 且高度垂直于衬底, 因而具备潜在的纳米器件应用前景. 生长籽晶层采用最多的是溶胶凝胶^[10,11]以及脉冲激光沉积(PLD)^[12]等方法. 但是溶胶凝胶法制备工艺比较复杂, 而且重复率不高^[9]; PLD 生长成本高, 不利于大规模生产, 也不能大面积制备. 虽然磁控溅射制备 ZnO 籽晶层具有工艺简单、制备成本低和重复性高等优点, 但是相关文献对

此报道不多. 最近, Yu 等^[9]采用了磁控溅射制备 ZnO 籽晶层, 然而第二步生长纳米棒所用化学药品(甲酰胺和高纯锌片)比较昂贵, 反应时间长达 24 h, 且纳米棒较短(1 μm), X 射线衍射(XRD) (0002) 峰半高宽达 0.6°—0.7°, 表明结晶质量有待改善.

为了降低成本和缩短反应时间, 并能得到比较理想的纳米棒阵列, 我们在磁控溅射生长籽晶层的基础上, 在第二步液相法中采用更为合适的化学药品生长 ZnO 纳米棒. 不但具有成本低、重复性高、空间取向高度垂直于衬底、结晶质量好((0002) 峰半高宽达到 0.06°) 以及紫外光致发光强等特性, 而且反应时间仅为文献^[9]报道的 1/8.

2. 实 验

用射频磁控溅射制备 ZnO 籽晶层, 靶材用 ZnO 粉末压靶后在 1200 °C 空气气氛中烧结而成, 高阻 Si(100) 抛光片作为衬底, 99.99% O₂ 和 Ar 按照 1:1 比例混合作为反应气体. 本底真空为 10⁻⁴ Pa, 工作压强为 3.0 Pa. 衬底温度和溅射功率分别为 380 °C 和 100 W. 溅射薄膜厚度为 120 nm. 将制备好的 ZnO 薄膜置于 750 °C 空气气氛中退火 1 h 制成 ZnO 籽晶层. 配制等摩尔浓度 (0.1 mol/L) 醋酸锌

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50472008) 和安徽省自然科学基金(批准号 070414187) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xlxu@ustc.edu.cn

($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) 和六亚甲基四胺($C_6H_{12}N_4$) 水溶液, 然后将带有 ZnO 籽晶层的 Si 片竖直放置在溶液中, 在 90 °C 恒温水浴槽中静置 3 h. 生长结束后, 用去离子水漂洗并干燥.

采用原子力显微镜(AFM)表征籽晶层形貌, 用 XRD($K\alpha$ Cu)线波长为 0.154 nm)表征 ZnO 纳米棒和薄膜结构特征, 用场发射扫描电子显微镜(FESEM)表征纳米棒形貌. 用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)表征其生长方向和晶格结构, 选区电子衍射表征晶体质量. 用光致发光(PL)谱(325 nm He-Cd 激光)表征样品的 PL 特性.

3. 结果及讨论

磁控溅射制备的 ZnO 籽晶层薄膜 AFM 像如图 1(a)所示, 颗粒平均粒径为 80 nm, 且颗粒均匀. 没有生长 ZnO 籽晶层而仅用液相法在 Si 片表面生长的纳米棒如图 1(b)所示, 纳米棒直径为 500 nm, 长度为 2.5—3 μm , 随机散落在 Si 片表面, 这与文献[8, 13]所报道的结果一致. 如图 1(d)所示, 用两步法生长的 ZnO 纳米棒则高度垂直于衬底, 长度为 2.66 μm , 平均直径为 130 nm. 纳米棒的空间取向和直径大小在很大程度上取决于其生长初期, 而生长初期由溶液和衬底共同决定其形成和取向. 在未镀 ZnO 籽晶层的抛光 Si 片表面, 纳米棒生长初期的朝向是随机的, 所以最后生长的 ZnO 纳米棒朝向也是随机的. 但是, 当有 ZnO 籽晶层存在的情况下, 生长初期纳米棒的朝向与 ZnO 籽晶的朝向一致, 最终导致纳米棒垂直于薄膜(即垂直于衬底).

从图 1 可以发现, 预先生长的籽晶层对纳米棒生长主要起三个作用: (1)导向作用, 有利于 ZnO 空间定向生长和使纳米棒垂直于衬底; (2)缓冲层作用, 减小 ZnO 纳米棒与衬底之间的晶格失配^[14]; (3)限制纳米棒直径, 用改进工艺生长的 ZnO 纳米棒长径比约为 20, 在反应时间缩短了 7/8 的前提下, 却比文献[9]制备的纳米棒的长径比增加 1 倍(由 10 增加为 20). 图 1(e)是单根 ZnO 纳米棒 HRTEM 像, 用液相法生长的 ZnO 纳米棒表面光滑, 棒中基本没有缺陷存在, 而且棒沿着[0001]方向生长. 这说明 ZnO 的自组装功能很强. 图 1(e)的内插图选区电子衍射图, 图中衍射斑点表明两步法制备的 ZnO 纳米棒具有优异的单晶特性.

ZnO 籽晶层薄膜和纳米棒的 XRD 如图 2 所示,

其中的纳米棒在空气中 550 °C 退火 1 h. 籽晶层的(0002)峰位于 34.54°, 比 JCPDS 卡片 36-1451 所示(0002)峰的峰位 34.42°稍有移动, 这是由退火造成的^[15]. 从图 2 可以明显看到, 无论是薄膜还是纳米棒都只有(0002)和(0004)峰, 这说明薄膜和纳米棒都具有 *c* 轴择优取向性质^[16], 而且空间取向一致, 这与以上 FESEM 得到的结果一致. 在用其他液相法^[17, 18](包括用两步法)生长的 ZnO 纳米棒^[18]的报道中, 虽然也有很强的(0002)峰, 但还有其他杂峰, 如($10\bar{1}0$)($10\bar{1}1$). 这是由于尽管纳米棒沿 *c* 轴择优生长并且总体上垂直于衬底, 但是仍有一部分纳米棒的空间取向偏离衬底法线方向, 最终导致有其他杂峰存在^[19]. 因此空间取向高度一致性是我们用这种两步法工艺生长 ZnO 纳米棒的一个突出特点. ZnO 纳米棒(0002)峰位于 34.42°, 半高宽只有 0.06°, 比文献[9]的 0.6°—0.7°明显降低, 并有明显的(0004)峰出现, 说明结晶质量比较理想. 这与图 1(e)单根纳米棒的 HRTEM 和选区电子衍射结果相一致. 由谢乐公式计算得到(0002)方向晶粒尺寸为 145 nm, 由于纳米棒沿 *c* 轴生长, 所以此方向测得最大晶粒与纳米棒直径一致, 这种一致性取决于纳米棒的单晶性. SEM 显示纳米棒直径为 130 nm, 与计算得到的数据基本一致, 说明两步法制备的纳米棒具有优异的单晶性.

图 3 所示为 ZnO 薄膜和 ZnO 纳米棒退火前和退火后的 PL 谱. 薄膜发光主要由峰值在 378 nm 处的紫外发光和绿光组成. 研究表明绿光发射主要是由于单电离氧空位和空穴复合造成^[20, 21], 尽管对绿光的机制还存在着争议, 但得到大家认同的是引起绿光发射的杂质或缺陷应该位于纳米棒的表面附近^[22].

尽管我们用磁控溅射制备的 ZnO 籽晶层有较弱的绿光发射(图 3 中曲线 a), 但纳米棒光谱中绿光就被完全抑制了(图 3 中曲线 b 和曲线 c). 这说明我们的工艺降低了表面缺陷含量, 这一点与 HRTEM 图像是一致的. 通过退火前后 ZnO 纳米棒的 PL 谱对比发现: 退火前后的紫外发光峰均位于 378 nm 附近, 退火后半高宽明显减小, 只有 0.11 eV, 紫外峰明显增强, 但在可见光区出现较弱的橘红光. 现在一般把位于 378 nm 处的发光归结于带边自由激子复合发光^[23]. 半高宽变窄和紫外峰明显增强是由结晶质量变好所致. 在用电化学、水热法以及 PLD 生长 ZnO 的文献[23]中有可见光区橘红光发射的报

道,但是至今尚未完全清楚其具体发光机制.文献 [23] 提出这可能源于填隙位氧,文献 [22] 则认为造成这种发光的杂质应该位于内部而不是表面,可能

是退火激活了杂质能级,造成了橘红光的出现,而这种杂质能级应该是由特殊的制备方法引入的,它不同于产生绿光的机制.

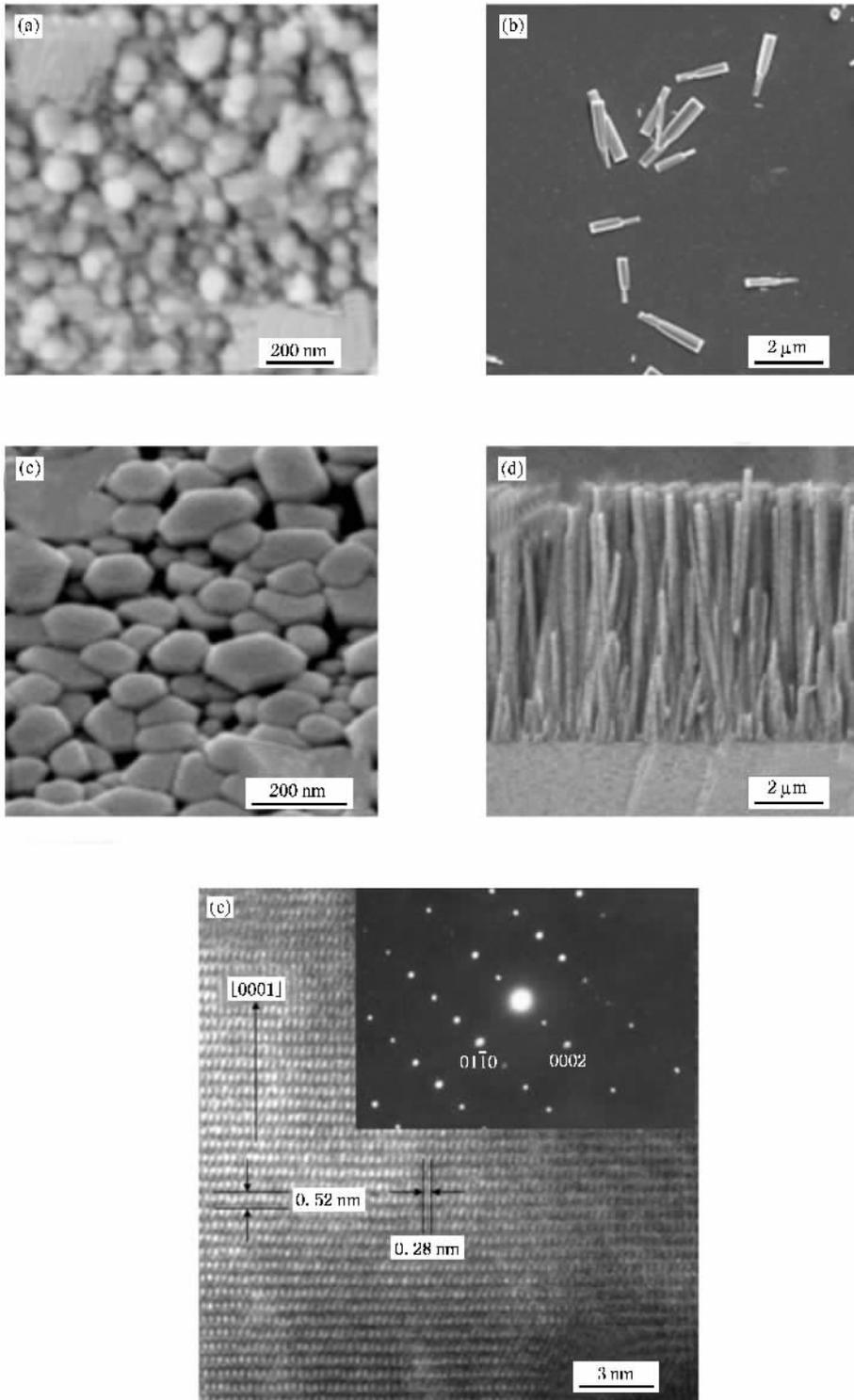


图 1 用磁控溅射沉积在 Si 片上的 ZnO 籽晶层的形貌像 (a) ZnO 籽晶层的 AFM 像 (b) 未用籽晶层、仅用液相法一步生长的 ZnO 纳米棒的 SEM 像 (c) 和 (d) 分别为用两步法生长的 ZnO 纳米棒阵列的 SEM 顶视图和侧视图 (e) 用两步法生长的 ZnO 纳米棒的 HRTEM 像,其中内插图为选区电子衍射图

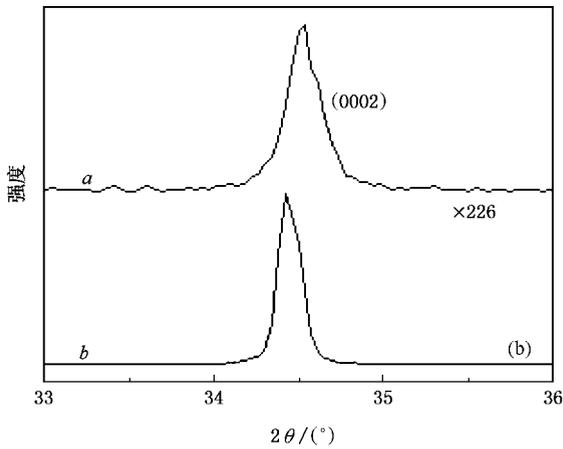
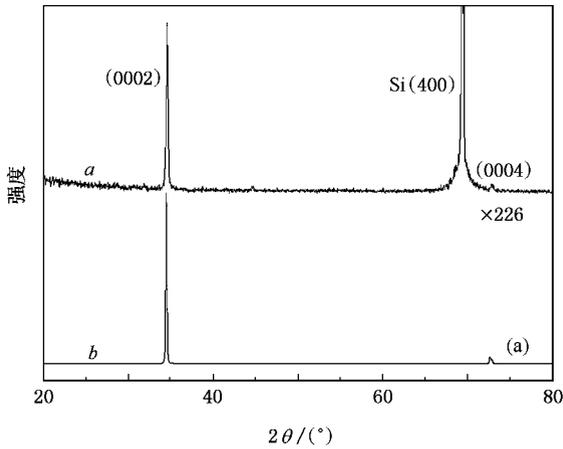


图2 ZnO 籽晶层和纳米棒的 XRD 谱及局部放大图 (a) XRD 谱 (b) 局部放大. 为了方便与曲线 *b* (对应纳米棒) 进行比较, 曲线 *a* (对应籽晶层) 的强度放大了 226 倍. (b) 图中曲线 *b* 所示半高宽为 0.16° , 但是需要扣除由系统因素引起峰展宽约 0.1° , 所以源于纳米棒的实际半高宽只有 0.06°

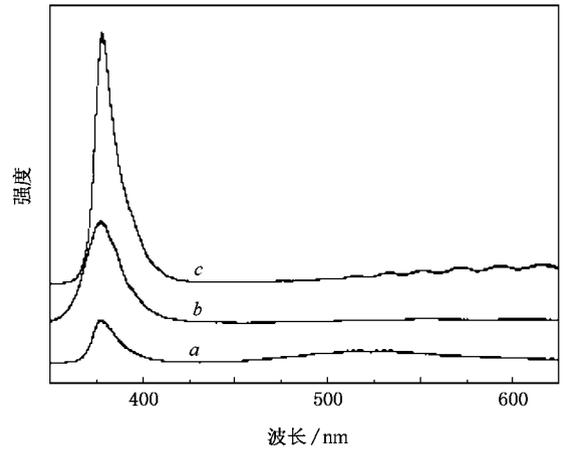


图3 ZnO 籽晶层和纳米棒的室温 PL 谱. 曲线 *a* 为 ZnO 籽晶层的 PL 谱, 曲线 *b* 为退火前纳米棒的 PL 谱, 曲线 *c* 为 550°C 在空气气氛中退火 1 h 后纳米棒的 PL 谱

4. 结 论

我们用优化的两步法生长的 ZnO 纳米棒阵列, 具有工艺简单、成本低、生长时间短、成品率高和可大面积制备等优点. 采用 XRD, SEM, HRTEM 方法研究表明, 与已报道的诸方法相比, 我们采用“固-液相两步法”生长的 ZnO 纳米棒具有沿 *c* 轴择优取向、空间取向高度一致并且垂直于衬底的优势, 且具备表面光滑、长径比可达到 20、结晶质量高、半高宽窄 (只有 0.06°) 和紫外发光强的特点. 该工艺的进一步推广, 将对纳米器件的研究起到积极的推动作用.

[1] Xu X L, Yang X J, Fu Z X 2003 *Func. Mater.* **34** 121 (in Chinese) [许小亮、杨晓杰、付竹西 2003 功能材料 **34** 121]
 [2] Xu X L, Shi C S 2000 *Prog. Phys.* **20** 356 (in Chinese) [许小亮、施朝淑 2000 物理学进展 **20** 356]
 [3] Yang X J, Shi C S, Xu X L 2003 *J. Inorg. Mater.* **18** 1 (in Chinese) [杨秀健、施朝淑、许小亮 2003 无机材料学报 **18** 1]
 [4] Zhang Y F, Russo E R, Mao S S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 043106
 [5] Li Y, Meng G W, Zhang L D, Phillipp F 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2011
 [6] Ni S L, Chang Y Q, Long Y, Ye R C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5409 (in Chinese) [倪赛力、常永勤、龙毅、叶荣昌 2006 物理学报 **55** 5409]

[7] Yuan H T, Zhang Y, Gu J H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 646 (in Chinese) [袁洪涛、张跃、谷景华 2004 物理学报 **53** 646]
 [8] Tian Z R, Voigt J A, Liu J, Mckenzie B, Mcdermott M J, Rodriguez M A, Konishi H, Xu H F 2003 *Nature Mater.* **2** 821
 [9] Yu H D, Zhang Z P, Han M Y, Hao X T, Zhu F R 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 2378
 [10] Feng X J, Feng L, Jin M H, Zhai J, Jiang L, Zhu D B 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 62
 [11] Chang Y L, Zhang Q F, Sun H, Wu J L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2399 (in Chinese) [常艳玲、张琦峰、孙晖、吴锦雷 2007 物理学报 **56** 2399]
 [12] Sun Y, Riley D J, Ashfold M N R 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 15186

- [13] Wang M , Ye C H , Zhang Y , Hua G M , Wang H X , Kong M G , Zhang L D 2006 *J. Cryst. Growth* **291** 334
- [14] Liu H X , Zhou S M , Li S Z , Hang Y , Xu J , Gu S L , Zhang R 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1398 (in Chinese) [刘红霞、周圣明、李抒智、杭寅、徐军、顾书林、张荣 2006 物理学报 **55** 1398]
- [15] Xu X L , Guo C X , Qi Z M , Liu H T , Xu J , Shi C S , Chong C , Huang W H , Zhou Y J , Xu C M 2002 *Chem. Phys. Lett.* **364** 57
- [16] Zhang L L , Guo C X , Chen J G , Hu J T 2005 *Chin. Phys.* **14** 586
- [17] Vayssieres L , Keis K , Lindquist S E , Hagfeldt A 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 3350
- [18] Zhao J , Jin Z G , Li T , Liu X X , Liu Z F 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 2654
- [19] Guo M , Diao P , Cai S M 2004 *Chem. J. Chin. Univ.* **25** 345 (in Chinese) [郭敏、刁鹏、蔡生民 2004 高等学校化学学报 **25** 345]
- [20] Vanheusden K , Warren W L , Seager C H , Tallant D R , Voigt J A , Gnade B E 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7983
- [21] Zhang S B , Wei S H , Zunger A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075205
- [22] Djurišić A B , Leung Y H 2006 *Small* **2** 944
- [23] Green L E , Law M , Goldberger J , Kim F , Johnson J C , Zhang Y F , Saykally R J , Yang P D 2003 *Angew. Chem. (Int. ed)* **42** 3031

Two-step growth of highly oriented ZnO nanorod arrays^{*}

Wang Ye^{1 2)} Xu Xiao-Liang^{1 2)†} Xie Wei-Yu²⁾ Wang Zhuang-Bing³⁾ Lü Liu^{1 2)} Zhao Ya-Li^{1 2)}

¹ *Key Laboratory of Structure Research of Chinese Academy of Sciences , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China*)

² *Department of Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China*)

³ *Department of Physics , Hefei University of Technology , Hefei 230009 , China*)

(Received 5 April 2007 ; revised manuscript received 17 September 2007)

Abstract

Well aligned ZnO nanorod arrays on Si substrate previously coated with a thin buffer layer of ZnO seeds via radio-frequency magnetron sputtering , which were synthesized by the aqueous solution method. The sample was characterized by scanning electron microscopy , X-ray diffraction , high-resolution transmission electron microscopy and selected area electron diffraction. The results show that ZnO nanorods have good crystal quality , are highly oriented and grown along *c*-axis. The full width at half maximum of the (0002) peaks of the nanorod arrays is only 0.06°. Furthermore , a strong and narrow eigen peak centered at 378 nm and very weak emission in visible region due to impurities or defects were observed in the photoluminescence spectra.

Keywords : ZnO nanorod arrays , ZnO seed layer , two-step , aqueous solution growth

PACC : 8116 , 7280E , 6865

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50472008) and the Natural Science Foundation of Anhui Province , China (Grant No. 070414187).

[†] Corresponding author. E-mail: xlxu@ustc.edu.cn