

基底表面朝向对ZnO纳米线生长机理的影响

唐 斌¹, 邓 宏², 张 强¹, 税正伟¹

(1. 西南石油大学理学院 成都 610500; 2. 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室 成都 610054)

【摘要】采用热蒸发ZnO粉末法,以金膜为催化剂,在两片表面分别朝上和朝下的Si(100)基片上生长ZnO纳米线(样品分别标为1[#]和2[#])。X射线衍射(XRD)图谱上只存在ZnO的(002)衍射峰,说明ZnO纳米线沿(001)择优取向。通过扫描电子显微镜(SEM)表征发现,ZnO纳米线整齐排列在Si基片上,直径在100 nm左右,平均长度为4 μm。通过分析得出,两种基片上生长的ZnO纳米线的生长机理是不相同的:1[#]样品,在基片表面上先生长ZnO薄膜,再在薄膜上生长ZnO纳米线;2[#]样品,ZnO纳米线直接外延生长在基片表面。结果显示基底表面的朝向影响ZnO纳米线的生长机理。

关键词 汽-液-固(V-L-S)机理; 汽-固(V-S)机理; ZnO纳米线; ZnO薄膜
中图分类号 TN304 **文献标识码** A

Effect of the Exposure of Substrate on the Growth Mechanism of ZnO Nanowires

TANG Bin¹, DENG Hong², ZHANG Qiang¹, and SHUI Zheng-wei¹

(1. School of Science, Southwest Petroleum University Chengdu 610500;

2. National Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrate Devices, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

Abstract ZnO nanowires were prepared on two piece of Si (100) substrates which faced up and down separately using Au as catalyzer by thermal evaporation and vapor transport. Only (002) diffraction peaks of ZnO can be found on the X-ray diffraction (XRD) patterns, this indicates that ZnO nanowires exhibit (001) preferred orientation. The scanning electronic microscope (SEM) images show that the average diameter is 100 nm and the average length is 4 μm. They are aligned on Si substrate well. While substrates facing up, the ZnO thin film of thickness of 500 nm is deposited on Si substrate firstly and ZnO nanowires grow on the ZnO thin films. And while substrates facing down, epitaxial ZnO nanowires grow on the substrates. The result indicates that the exposure of substrate affects the growth mechanism of ZnO nanowires.

Key words V-L-S mechanism; V-S mechanism; ZnO nanowires; ZnO thin films

ZnO为直接宽禁带半导体材料,室温下禁带宽度达到3.37 eV,束缚激子结合能高达60 meV。一维ZnO纳米结构在场发射、紫外探测、紫外激光器、气敏等诸多领域具有应用价值^[1-3]。近年来,ZnO纳米结构材料的报道较多,运用不同的方法制备出了纳米线^[4]、纳米带^[5]、纳米螺旋^[6]、纳米梳^[7]、纳米弹簧^[8]、四脚结构^[9],以及其他纳米结构^[10-11]等,为制作相应器件提供了材料基础。但要实现应用,就必须对一维ZnO纳米结构实现可控生长。因此一维ZnO纳米结构的可控生长成为目前的研究热点。近年来,ZnO纳米线的可控生长研究取得了较大进展,

实现了对其生长位置、直径大小的控制^[12]。要进一步实现ZnO纳米线的可控生长,必须了解ZnO纳米线阵列的生长机理。目前纳米线的生长机理主要有汽-液-固(V-L-S)机理^[13]和汽-固(V-S)机理^[14]。本文结合汽-液-固(V-L-S)机理,对热蒸发ZnO粉末法制备ZnO纳米线的生长机理做了探索性研究。在实验中,将两基片生长表面分别向上和向下,通过表征和分析发现,两种基片上的ZnO纳米线的生长机理是不相同的。

1 实验过程

本文实验中,衬底采用n-Si(100),先用HF酸溶

液侵蚀30 s, 用去离子水清洗干净后, 再分别用丙酮与酒精超洗2 min, 然后在Si基片上蒸镀大约10 nm厚的金膜为催化剂。把高纯度的ZnO(>99.95%)粉末装入氧化铝舟中, 将氧化铝舟放入管式炉的恒温中心位置, 两片Si基片放在距ZnO源气路下游15 cm的位置, 生长面分别朝上和朝下(样品分别标为1[#]和2[#])。炉管升温速率为20 °C/min, ZnO源温度上升到1 400 °C时, 通Ar气(99.99%), 流量为40 sccm, 并将温度保持在1 400 °C(此时基片温度在700 °C左右)。炉管内保持在200~300 Torr的真空度, 生长时间30 min, 自然冷却取出样品, 表面显灰黑色。采用英国Bede D1 System X射线衍射仪和日本JEOL-EDAX扫描电子显微镜对样品的物相和形貌进行表征。

2 实验结果与分析

样品的扫描电子显微镜照片如图1所示。图a和图b分别是1[#]样品的正面和断面SEM图; 图c和图d分别是2[#]样品的正面与断面SEM图。从图中可以看出: ZnO纳米线的直径在100 nm左右, 平均长度大约为4 μm, 具有一定的倾斜度。两样品显著的区别在于: 1[#]样品中, ZnO纳米线的底端有一层大约500 nm的ZnO薄膜, ZnO纳米线长在ZnO薄膜之上; 2[#]样品中的ZnO纳米线下面没有ZnO薄膜层, 直接在Si基片表面上外延生长。

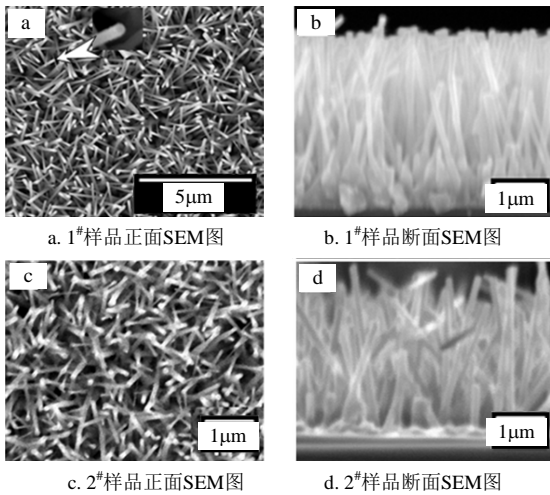


图1 两样品的SEM图

图2是ZnO纳米线的X射线衍射图谱, 两个样品都只出现了ZnO的(002)衍射峰, 说明ZnO纳米线在生长过程中具有高度的C轴取向, 为六方纤锌矿晶体结构, 结晶度高。2[#]样品在33.09位置处出现了Si(002)衍射峰, 主要是因为样品2[#]比1[#]生长得要密集。

对于两样品的不同, 本文从生长机理上做了以下分析: 1[#]样品的生长机理跟传统的气-液-固(V-L-S)机理不同, 可以分为3个过程, 如图3所示。图3a为当

基片温度低于ZnO的结晶温度700 °C, ZnO粉末源已经分解, 由于分子热运动的作用, 气相ZnO将向基片方向运动。此时基片位置处的气相过饱和度低, 气相ZnO将凝聚成ZnO纳米团簇, 团簇的热运动速度急剧下降, 在重力场作用下沉积在基片表面, 并形成一层ZnO纳米团簇。图3b为当基片温度上升到700 °C, 基片表面的ZnO纳米团簇开始结晶形成ZnO薄膜。图3c随着气相ZnO的沉积, ZnO薄膜上生长出ZnO纳米线。为了证实这一过程, 研究中将生长时间从30 min缩短到5 min, 发现Si基片上生长了一层薄膜, 如图4所示。粒径在100 nm左右, 与ZnO纳米线直径一致。图5是图4中“+”位置处的晶粒EDS图谱, 由此证实了在基片上生长的是ZnO薄膜。在EDS图谱中发现有金的成分, 可能是ZnO在结晶过程中由于毛细管作用将金液滴吸附到ZnO薄膜上面, 在ZnO纳米线生长过程中, ZnO薄膜和金液滴都起到了催化作用。ZnO薄膜的催化作用主要是高能量的晶界, 金液滴的催化作用是传统的气-液-固(V-L-S)机理。

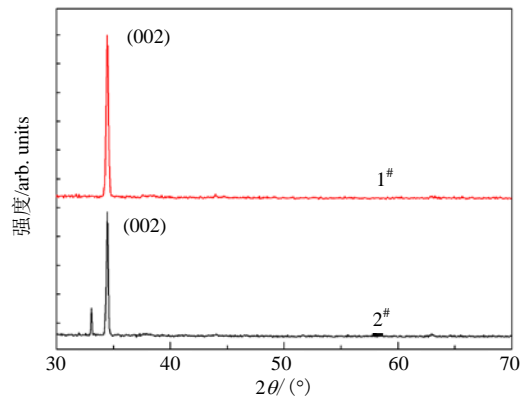
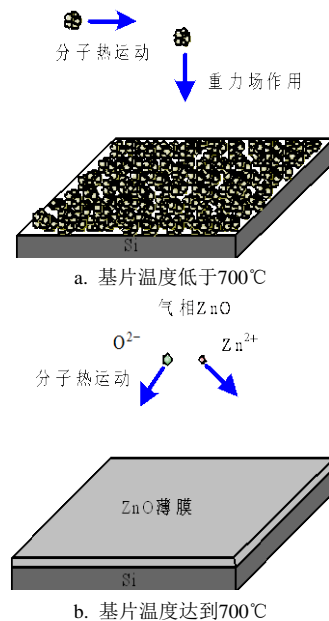


图2 ZnO纳米线阵列的X射线衍射图谱
ZnO纳米团簇



a. 基片温度低于700°C

气相ZnO

O²⁻ Zn²⁺

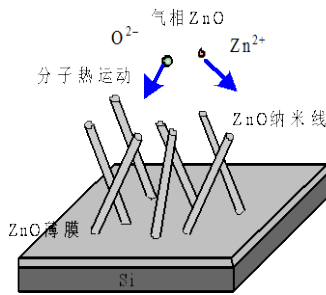
分子热运动

重力场作用

b. 基片温度达到700°C

ZnO薄膜

Si



c. 基片上生长的ZnO纳米线
图3 1[#]样品的生长过程

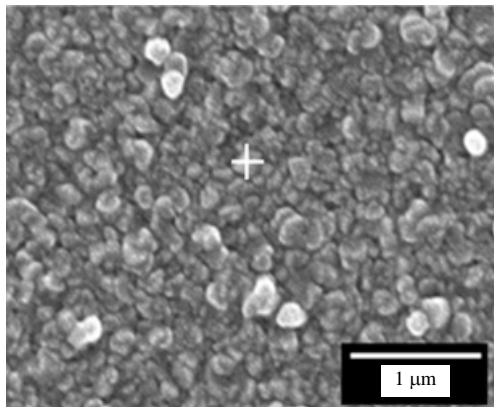


图4 生长5 min的样品SEM图

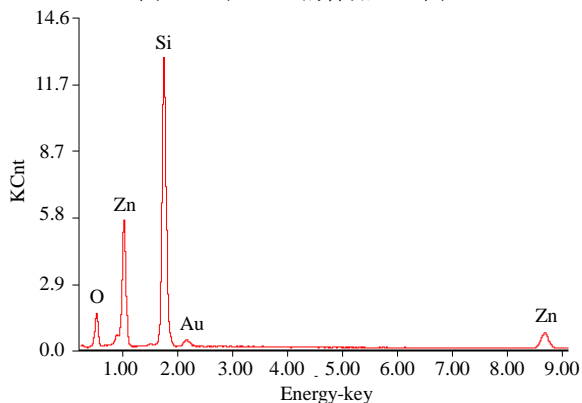


图5 ZnO薄膜晶粒的EDS图谱

2[#]样品中ZnO纳米线生长机理符合传统的气-液-固(V-L-S)机理,也可以分为3个过程,如图6所示。图6a与1[#]样品不同的是,当ZnO纳米团簇受重力场作用向下沉积时,由于基片生长面朝下,所以基片上不会沉积ZnO纳米团簇,也就不会形成ZnO薄膜。图6b为当基片温度达到700℃时,金膜形成金液滴。气相ZnO在Ar气的携带和分子热运动作用下运动到基片表面,此时基片位置处的气相过饱和度较高,在基片表面处ZnO仍然处于气相,此时气相ZnO受催化剂金液滴的吸附形成合金液滴。图6c随着合金液滴不断地吸附气相ZnO, Zn^{2+} 达到过饱和度,在液滴与基片表面, ZnO开始成核并按气-液-固机理生长为ZnO纳米线。由于2[#]样品生长过程遵从传统的气-液-固(V-L-S)机理,所以ZnO纳米线主要在金液滴位

置处生长。1[#]样品中,由于ZnO纳米线在ZnO薄膜上生长,所以既可以ZnO薄膜中的晶粒为核生长为纳米线,也可以在能量高的晶界处成核生长纳米线。因此1[#]样品比2[#]样品生长要密集。

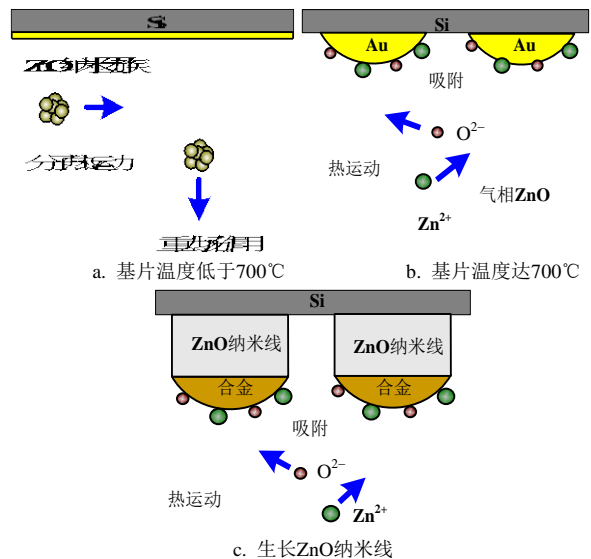


图6 2[#]样品的生长过程

以上研究表明,当基片表面朝上时,在基片上先生成一缓冲层ZnO薄膜,在ZnO薄膜上在生长ZnO纳米线;当基片表面朝下时,在基片表面直接外延生长ZnO纳米线。而在基片表面外延生长过程中,其生长方向主要受基片的晶体结构所控制^[15-16]。因此,基片表面的朝向对制备ZnO纳米线的工艺条件具有指导意义。

3 结论

在热蒸发ZnO粉末法制备ZnO纳米线的实验中,通过改变基片表面的朝向,发现基片表面的朝向对ZnO纳米线的生长机理是有影响的:当基片表面朝上时,先在基片表面生长一层ZnO薄膜,再在薄膜上生长ZnO纳米线;当基片表面朝下时,ZnO纳米线直接在基片表面的外延生长。因此基片表面的朝向对ZnO纳米线的生长机理具有影响作用。

参 考 文 献

- [1] LOOK D C. Recent advances in ZnO materials and devices material[J]. Materials Science and Engineering, 2001, B80: 383-387.
- [2] BJORK M T, OHLSSON B J, SASS T, et al. One-dimensional heterostructures in semiconductor nanowhiskers[J]. Appl Phys Lett, 2002, 80: 1058-1060.
- [3] BAGNALL D M, CHEN Y F, ZHU Z, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature[J]. Appl Phys Lett, 1997, 70: 2230-2231.

(下转第147页)