

文章编号:1671-8836(2011)03-0210-05

ZnO 梳状亚微米结构的生长及其光学性质

韦瑞霞, 李金钗[†]

(武汉大学 物理科学与技术学院, 湖北 武汉 430072)

摘 要: 在较低温度(460 °C)和无催化剂的条件下,通过热蒸发纯 Zn 粉在硅衬底上成功地制备出 ZnO 亚微米梳状结构. 采用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)和室温光致发光光谱(PL)等技术分别研究了制备样品的晶体结构、表面形貌和光学性质. 结果表明,具有均一直径和长度的单晶梳齿规则地生长在作为梳干的 ZnO 纳米片的 Zn-(0001)极性面并沿[0001]方向择优生长. 逆气流生长的样品的梳齿粗于顺气流生长样品的梳齿,而其波长为 500 nm 左右的绿色 PL 发射峰强度明显低于顺气流样品的发射峰强度,揭示出在氧气较充足的逆气流环境下生长的样品中的氧空位缺陷少于顺气流下生长的样品的氧空位缺陷. 样品表面的 Au 纳米颗粒修饰大大增强了制备的梳状结构样品的紫外发射光强度,并明显降低了样品的绿色光致发射峰强度.

关 键 词: ZnO; 梳状结构; 化学气相沉积; 光致发光

中图分类号: O 433. 4; O 781 **文献标识码:** A

0 引 言

ZnO 是一种重要的 II-VI 族宽带隙半导体材料,室温下禁带宽度为 3.37 eV,具有较高的激子束缚能(60 meV). 纳米或亚微米结构 ZnO 有着许多新颖的物理和化学性质,在太阳能电池、紫外激光器、气体传感器、催化剂、表面声波元件、场发射等很多领域都有着潜在的应用前景. 因此,ZnO 纳米或亚微米结构的研制及其特性研究成为国际上的研究热点. 近 10 年来,人们已研制出多种形貌的纳米或亚微米 ZnO 结构,包括纳米管^[1]、纳米带^[2]、纳米螺钉^[3]、亚微米空心球^[4]等.

梳状 ZnO 纳米结构是一类特殊的悬臂梁阵列结构,在微/纳米电子学、复合材料、机电系统等方面有着重要的应用. 近年来,已有关于梳状纳米 ZnO 结构的研究成果报道^[5~8]. 例如 Wang 等人^[5]用 ZnO 粉末作为原材料,在 1 350 °C 高温条件下采用热蒸发的方法(压强约 4×10^4 Pa)合成出纳米 ZnO 梳状结构;Li 等人^[6]在 800 °C 下热蒸发 ZnO 和 C 粉混合物合成出梳状纳米 ZnO 结构;Yu 等人^[7]在温度 950 °C 通过热蒸发 ZnO、CuO 和石墨混合物的方法制备出长达 1 cm 的梳状纳米 ZnO 结构;

Manzoor 等人^[8]用 ZnO 和 C 粉混合物为源物质在高温 925 °C 通过热蒸发的方法在镀金硅衬底上合成了梳状纳米 ZnO 结构的结果. 在上述制备工艺中,大多是在高温下使用了催化剂制备出梳状纳米 ZnO 结构.

本文采用低压化学气相沉积(CVD)法,在较低温度(460 °C)且无催化剂的条件下通过热蒸发纯 Zn 粉,研制出梳状亚微米 ZnO 结构. 着重研究了衬底处于 Zn 蒸发源的顺、逆气流方位对样品结构的影响,探讨其生长机理,并对合成的样品及经 Au 纳米颗粒表面修饰的样品的室温光致发光性质进行了研究.

1 实验部分

具体的生长工艺条件是:2 g 纯度为 99.99% Zn 粉放在石英舟上;经丙酮、乙醇、蒸馏水依次超声清洗并烘干后的 p 型单晶硅衬底分别置于 Zn 粉左右两侧、各距 Zn 粉 3 mm;然后将石英舟放在水平石英管加热中心的位置,石英管被抽气到 5 Pa 后,通入 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氩气,并对石英管以每分钟 15 °C 的升温速率加热到 460 °C;当温度上升到

收稿日期:2010-12-10 [†]通信联系人 E-mail:jcli@acc-lab.whu.cn

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10975109)

作者简介:韦瑞霞,女,硕士生,现从事低维纳米材料的研制及其性质的研究. E-mail:weiruixia1026@163.com

350 °C时, 通入氩气($36 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)及空气($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 压强保持在 20 Pa, 在 460 °C 温度下恒温 60 min, 然后生长的样品随炉冷却至室温取出. 在样品制备过程中, 通入氩气和空气的气流方向是从左向右, 硅衬底上 Zn 蒸气与输入气体同向时称为顺蒸气流(即硅衬底在 Zn 粉右方), 反向时为逆气流(衬底在 Zn 粉左方). 样品的晶体结构用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD, $\text{CuK}\alpha$ 射线, 波长 $\lambda = 0.154\ 056 \text{ nm}$, 德国 Bruker AXS 公司造)进行测量; 表面形貌用 Sirion 场发射扫描电镜(SEM, 美国 FEI 公司造)和 JEM2010 型透射电镜(TEM, 日本电子公司产品)进行观测; 而样品的室温光致发光谱用 IK3301R-G 型 He-Cd 激光仪(Kimmon 公司, 日本)测量, 所用激发光波长为 325 nm, 测试光谱范围为 300~600 nm.

2 结果与讨论

2.1 顺气流条件下的梳状 ZnO 亚微米结构

图 1(a)给出了顺气流条件下生长在 Si 衬底上的合成产物的低倍 SEM 形貌图, 由图可见样品中含有许多无序分布的长度大于 $5 \mu\text{m}$ 的条状物. 图 1(b)是部分区域的放大图, 从图中可以清楚地看到条状物呈类梳状结构, 整齐的梳齿规则地垂直生长在一个个厚度约为几十纳米的薄片上, 相邻薄片的部分区域相连构成长条梳状结构, 梳齿的直径为 150~200 nm, 长度约 700~800 nm. 图 1(c)为样品的 XRD 图. 对照标准图谱, 图中对应的各衍射峰 2θ 角完全与六方铅锌矿 ZnO 的衍射峰相符, 晶格常数 $a = 0.325 \text{ nm}$, $c = 0.521 \text{ nm}$, 表明所得梳状产物是 ZnO 晶体.

TEM 选区电子衍射结果可用于进一步研究 ZnO 亚微米结构的晶体结构. 图 1(b)的插图为随机获得的样品中梳齿上的 TEM 选区电子衍射图. 清晰可见、排列整齐的衍射斑点图像的分析结果进一步表明, 梳齿为 ZnO 单晶晶体且梳齿沿 $[0001]$ 方向生长. 这就是说, 从图 1(a)看到的与梳齿垂直的底部 ZnO 纳米薄片平面是 (0001) 晶面, 相邻薄片之间沿 $[01\bar{1}0]$ 方向相连构成梳干.

2.2 不同生长时间(顺气流条件)的 ZnO 梳状结构

图 2(a)和(b)分别为生长时间 20 min 和 40 min 的顺气流样品的 SEM 图像. 为了减小实验参数对 ZnO 亚微米梳状结构的形貌和尺寸的影响, 生长温度、Zn 源和衬底之间的距离、空气和氩气的流量和 Zn 源的质量等参数均保持不变, 只改变生长时

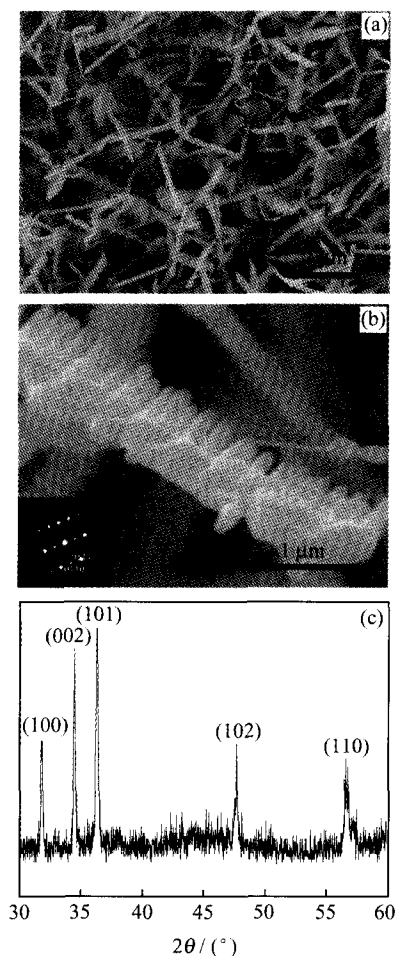


图 1 顺气流生长(460 °C、60 min)的 ZnO 样品的各种表征图像

(a) 低倍 SEM 形貌图; (b) 高倍 SEM 形貌图, 其中插图为单根梳齿上的 TEM 选区电子衍射花样; (c) XRD 谱线图

间. 由图 2(a)中给出的生长 20 min 的 ZnO 亚微米结构的 SEM 图像, 可以看到形成的产物是大量的只有很短梳齿的长条结构. 从其放大的 SEM 图像可以更清楚地看到这些短的初始梳齿整齐地排列在梳干的一侧, 梳齿与梳齿之间的距离均等, 而梳干的另一侧则什么都没长. 初始短小的梳齿应是从构成梳干的一个个 (0001) Zn 极性面上外延生长出来的(详见 2.4 节的生长机理分析). 图 2(b)展示了生长 40 min 的样品微结构的 SEM 图像. 从图中可以看出梳齿明显长长了, 经放大观察, 其梳齿的长度为 200~400 nm. 可见, 随着生长时间增加, 梳齿继续外延增长.

2.3 逆气流的影响

图 3(a)是逆气流(衬底置 Zn 粉的上游)情况下生长的样品的 SEM 图. 实际上, 此样品是与图 1(a)顺气流样品同时在一生长室中制备的, 只是图 1(a)样品的衬底放在 Zn 粉的下游. 显而易见, 与顺

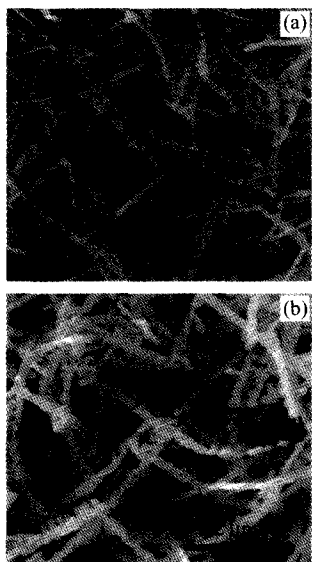


图 2 460 °C 不同生长时间合成的 ZnO 亚微米结构 SEM 图
(a) 生长 20 min; (b) 生长 40 min

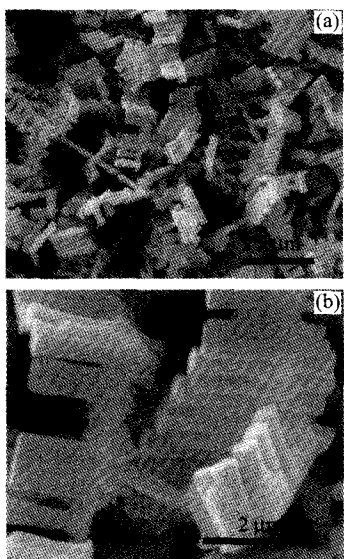


图 3 460 °C 逆气流时生长样品的 SEM 图
(a) 低倍 SEM 图; (b) 为(a)的局部放大图

气流的图 1(a)相比,逆气流生长的梳状结构的齿长及直径均明显增加,从图 3(b)中可以看出齿长和直径分别为约 1.2 μm 和 500 nm,它们大于图 1(a)顺气流样品的长(700~800 nm)和宽(150~200 nm).原因可能是逆气流时氧气充足,生长较快.

2.4 ZnO 梳状结构的生长机制

梳状 ZnO 亚微米结构的生长应该在整个过程中,没使用任何催化剂.从图 1(b)和图 3(b)中清晰可见,所有梳齿均生长在由 ZnO 纳米片的侧边相连接构成的梳干 ZnO 晶片上,而且同一长条梳干上生长

的梳齿的长度都差不多.这说明并不是靠近梳干某端的纳米片上的梳齿先生长,靠另一端的梳齿后生长(否则就应是靠近某一端的梳齿最长,而另一端的最短).也就是说,同一长条梳状结构上的梳齿都在差不多的时候开始生长,即长条梳干形成后再从梳干各处小晶面上开始生长梳齿.而且,梳干的形成不应是从某一端先形成再一步步向另一端外延生长.因为如果这样,先形成的小晶面上就会先生长梳齿,也就不会整个长条梳干上的梳齿都差不多长.另外,从图 3 还可以看到,许多梳状 ZnO 结构并不是生长在硅衬底上,说明它们是在硅衬底表面很近的区域形成的.因此,这种梳状结构的生长机制应该是:①首先在硅衬底表面及其邻近的区域的 Zn 蒸汽中形成许多±(0001)面 ZnO 纳米小晶片;②相邻小晶片则沿 $[01\bar{1}0]$ 方向相互连接,构成长条梳干;③构成梳干的 ZnO 小晶片的上下表面分别为 Zn-(0001)和 O-(000 $\bar{1}$)极性面,Zn 极性面具有高的活性和自催化效应,Zn 极性面的 Zn 原子有利于吸附和聚集 Zn 粉蒸发或升华出的 Zn 原子,使它们沿 $[0001]$ 方向择优生长成垂直于梳干(0001)晶面的梳齿,而梳干小晶面的 O-(000 $\bar{1}$)极性面不存在 Zn 的自催化效应^[9],故此侧一般没长 ZnO 梳齿;④有的梳干的另一侧偶尔长了少许梳齿(图 1(b)),这可能是个别 Zn 极性面朝向相反的 ZnO 纳米小片被结合进梳干中,也可能是由于 Zn 原子更易于富集在 Zn-(0001)面的同时,在 O-(000 $\bar{1}$)面采取一种准逐层生长方式,当(000 $\bar{1}$)面缩小到一定的大小时,微结构的梳齿就会沿着 $[000\bar{1}]$ 方向开始生长^[9].

2.5 ZnO 梳状结构的光致发光(PL)性质

图 4 为 ZnO 亚微米梳样品的 PL 谱.图 4(a)中谱线 a、b 分别为图 1(a)和图 3(a)顺气流和逆气流样品的光致发光谱.从图中可以看出,样品 a 和 b 均在波长 385 nm 处有一个较弱的紫外发射峰(顺气流样品 a 的发射峰比逆气流样品 b 的更弱),而在中心波长 495 nm 左右均有一个较强的宽的绿色可见光发射峰.波长为 385 nm 的紫外发射峰峰值能量为 3.22 eV,与 ZnO 的带隙能(3.37 eV)接近,属于近带边激子复合发光.而波长位于 495 nm 的绿光发射峰属于深能级发射,与结构缺陷和杂质相关,主要是由氧空位等缺陷引起的^[10].顺气流样品 a 的绿光发射峰比逆气流样品 b 的强得多,表明顺气流样品中的氧空位等缺陷含量高得多,这一方面可能与下游处氧含量偏低有关,另一方面也可能顺气流样品的直径较小,比表面积较大,因而表面氧空位等缺陷较多.为了进一步了解可见峰的成因,本文对顺气

流样品的谱线 a 进行了高斯拟合,发现可见峰可以较好的分解成 a_1 、 a_2 两个峰(逆流样品 b 也拟合出同样峰位但强度弱些的两个峰,文中没再展示),即 476 nm(2.61 eV)的蓝峰和 517 nm 的绿峰. 此绿峰来源于单离子的氧空位,蓝峰起因于导带底的电子到锌空位的跃迁(2.6 eV)^[11]. 这种具有强的绿光发射峰可能在纳米光电子器件领域有很好的应用前景. 而强的紫外发光特性则在紫外激光器和其他紫外发光器件的应用方面极为重要. 因此,本文进一步研究了经表面 Au 修饰对样品紫外发光特性的增强效应. 对图 4(b)为顺流样品 a 表面经溅射 Au(厚度为 5 nm)修饰前后的光致发光谱. 结果表明,经 Au 纳米颗粒进行表面修饰后,样品的紫外发射峰显著增强,而绿光峰明显减弱,镀 Au 后样品的紫外发射峰增强可归功于 ZnO 表面 Au 纳米颗粒的表面等离子体激元的增强效应^[12],绿光峰减弱源于 Au 纳米颗粒对波长 500 nm 左右的绿光的共振吸收^[13].

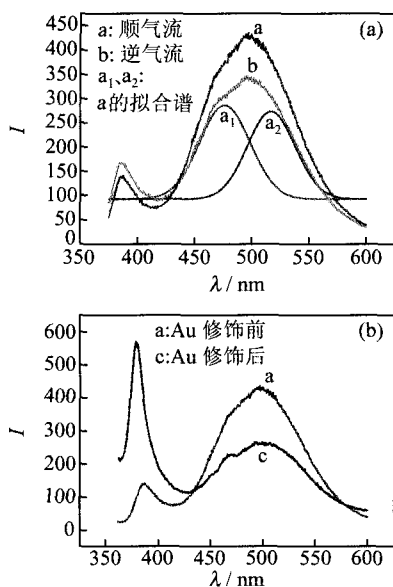


图4 样品的光致发光谱

- (a) 顺、逆流生长的样品的 PL 谱及拟合谱;
(b) 顺气流样品的表面 Au 修饰前后的 PL 谱

3 结论

本文采用低压 CVD 方法,在较低温度(460 ℃)下热蒸发 Zn 粉及无催化剂条件下制备出具有单晶梳齿的 ZnO 亚微米梳状结构;沿[0001]方向择优生长的梳齿规则地生长在作为梳干的长条 ZnO 纳米薄片的具有自催化效应的 Zn-(0001)极性面;充足的氧气使逆流生长的样品的梳齿直径大于顺气流样品的,而样品中的氧空位等缺陷少于顺气流样品

中的. Au 纳米颗粒表面修饰显著增强了样品的紫外光发射强度,并明显降低了绿色发射峰强度. 强的紫外发射峰在半导体紫外激光器等领域有重要的应用前景.

参考文献:

- [1] Hu J Q, Li Q, Meng X M, *et al.* Thermal reduction to the fabrication of coaxial Zn/ZnO nanocables and ZnO nanotubes[J]. *Chem Mater*, 2003, **15**(1):305-308.
- [2] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. Nanobelts of semi-conducting oxides[J]. *Science*, 2001, **291**:1947-1949.
- [3] Liao L, Li J C, Liu D H, *et al.* Self-assembly of aligned ZnO nanoscrew: Growth, configuration and field emission[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **86**(8):083106.
- [4] Lu H B, Liao L, Li J C, *et al.* High surface-to-volume ratio ZnO microberets: Low temperature synthesis, characterization and photoluminescence [J]. *J Phys Chem B*, 2006, **110**(46):23211-23214.
- [5] Wang Z L, Kong X Y, Zuo J M. Induced growth of asymmetric nanocantilever arrays on polar surfaces[J]. *Phys Rev Lett*, 2003, **91**(18):185502(1-4).
- [6] Li Q, Chen Y Q, Zhang X H, *et al.* Annealing effect on the morphologies and photoluminescence properties of ZnO nanocombs [J]. *Phys Chem Solids*, 2009, **70**(12):1482-1486.
- [7] Yu K, Zhang Q X, Wu J, *et al.* Growth and optical applications of centimeter-long ZnO nanocombs [J]. *Nano Re*, 2008, (1):221-228.
- [8] Manzoor U, Kim D K. Synthesis and enhancement of ultraviolet emission by post-thermal treatment of unique zinc oxide comb-shaped dendritic nanostructures [J]. *Scr Mater*, 2006, **54**(5):807-811.
- [9] Zhang Y H, Song X B, Zheng J, *et al.* Symmetric and asymmetric growth of ZnO hierarchical nanostructures: Nanocombs and their optical properties [J]. *Nanotechnology*, 2006, **17**:1916-1921.
- [10] Banerjee D, Lao J Y, Wang D Z, *et al.* Large-quantity free-standing ZnO nanowires [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, **83**(10):2061-2063.
- [11] 徐鹏寿, 孙玉明, 施朝淑, 等. ZnO 的电子结构及其缺陷对光谱特性的影响[J]. *红外与毫米波学报*, 2002, **21**:91-96.
- [12] Xu Pengshou, Sun Yuming, Shi Chaoshu, *et al.* Effects of the electronic structure of ZnO and its defects on the spectral properties[J]. *J Infrared Millim Waves*, 2002, **21**:91-96(Ch).
- [13] Cheng C W, Sie E J, Liu B, *et al.* Surface plasmon enhanced band edge luminescence of ZnO nanorods by capping Au nanoparticles [J]. *App Phys Lett*, 2010,

96:071107.
[13] Lin H Y, Cheng C L, Chou Y Y, *et al.* Enhancement

of band gap emission stimulated by defect loss[J]. *Opt Express*, 2006, 14(6):2372-2379.

The Growth and Photoluminescence of Comb-Like ZnO Sub-Micrometer Structure

WEI Ruixia, LI Jinchai

(School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, Hubei, China)

Abstract: Comb-like ZnO sub-micrometer structures were successfully synthesized on Si (100) substrates through thermal evaporation of Zn power at a relatively low temperature (460 °C) without any catalyst. The structures, morphologies and optical properties of ZnO samples were investigated by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM) and photoluminescence spectra (PL) at a room temperature. The results show that the synthesized ZnO has single crystal structure with comb-like morphology and the comb's teeth with uniform diameter and length has grown on Zn-(0001) polar surface of ZnO nanosheets. In addition, the teeth of the comb are thicker and longer, while PL green emission at 500 nm is weaker when they grow under the opposite flow direction compared with those samples growing in same flow direction for Zn vapor and working gas, revealing that the oxygen vacancy defects in the samples growing in the opposite flow direction are much lower than that in those growing in same flow direction. Room temperature photoluminescence spectra show that the ultraviolet emission of the sample is dramatically enhanced, while the green emission is declined after the surface modification of Au nanoparticles on ZnO sub-micrometer structures.

Key words: ZnO; comb structure; chemical vapor deposition; photoluminescence