

文章编号: 1005-0523(2010)01-0086-05

温度对 ZnO 纳米结构表面形貌和光学特性的影响

余 萍¹, 熊狂炜¹, 邱东江²

(1. 华东交通大学 物理系, 江西 南昌 330013; 2. 浙江大学 物理系 浙江 杭州 310027)

摘要: 利用电子束反应蒸发(REBE) 技术、多晶 ZnO(纯度 99.99%) 陶瓷靶为原料、在 NH_3/H_2 混合气(NH_3 的体积比 2.71%) 环境下生长了 ZnO 纳米结构材料, 研究了衬底温度对所获得 ZnO 纳米结构材料在表面形貌、结晶质量、Raman 散射及荧光特性等方面的影响。结果表明较高的生长温度($\sim 500^\circ\text{C}$) 有利于获得 ZnO 纳米针/纳米柱, 而在相对衬底温度($\sim 400^\circ\text{C}$) 较低时容易得到具有花状形貌的 ZnO 纳米结构。

关键词: 电子束反应蒸发技术; ZnO 纳米结构; ZnO 光学特性

中图分类号: O484.1; O484.4+1

文献标识码: A

近年来, 纳米材料引起研究者的很大兴趣, 对于功能纳米装置材料而言最有吸引力的为半导体材料, 因此研究者研究了很多方法制作出各种不同的半导体材料的纳米结构^[1-4]。

纤锌矿结构的 ZnO, 作为 II-VI 族化合物的透明氧化物半导体, 在室温下有大的禁带宽度 3.37 eV 和强的激子束缚能 60 meV, 因此它是电极、光电子、光伏等装置非常重要的应用材料^[5-7], 因此 ZnO 材料一直是国际上的研究热点。ZnO 材料具有这些优点和它在光电子器件领域的潜在应用, 因此其纳米材料的研究自然更是人们关注的焦点。人们研究了很多 ZnO 一维纳米结构的制备方法, 制作出各种不同形貌的 ZnO 纳米结构, 对其物理性质进行广泛研究, 探索不同纳米结构在不同的器件中潜在的应用^[8-14]。

通过电子束反应蒸发(REBE) 的方法, 我们已经生长了晶体和光学质量高的 ZnO 纳米柱结构^[15]。本文我们研究用 REBE 方法在不同温度条件下对 ZnO 纳米结构的表面形貌和物理特性(晶体结构、光学特性) 的影响。

1 实验

多晶的 ZnO 陶瓷靶材为原料, 采用 REBE 方法生长 ZnO 纳米结构。这些靶材用高纯度(99.99%) 的 ZnO 粉末均匀压制, 并经高温(1200°C) 烧结而成的; 衬底为经过抛光清洁处理的单晶 Si (001) 片, 且没有金属催化物覆盖在生长纳米结构的抛光面上; 生长过程中衬底温度通过热电偶接触控制在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$; 生长室本底气压为 $\sim 2 \times 10^{-2}$ Pa, 生长过程中充入 NH_3/H_2 混合气体(纯度都为 99.999%, 体积比为 2.7%) , 气流量分别设为 $10 \sim 30$ sccm 和 $30 \sim 60$ sccm(每分钟标准立方厘米) , 通过一个带针阀的流量计控制; 生长气压设置 $5 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-2}$ Pa; 生长速率控制在 $0.8 \sim 1.5 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ 。对于所制备的 ZnO 纳米结构, 用场发射扫描电子显微镜(FESEM) 测量纳米结构的表面形貌; D/max-rA X-射线衍射(XRD) 测量其晶体微结构; Shimadzu Alpha 拉曼光谱仪(激发光源为 Nd: YAG 激光 1064 nm 谱线的倍频光(532 nm)); Shimadzu RF-540 荧光光谱仪测量室温下 ZnO 纳米结构的荧光(PL) 光谱(测量时 Xe 灯用作发射光源, 光源狭缝设定为 0.1 nm , 激发波长为 240 nm) 。

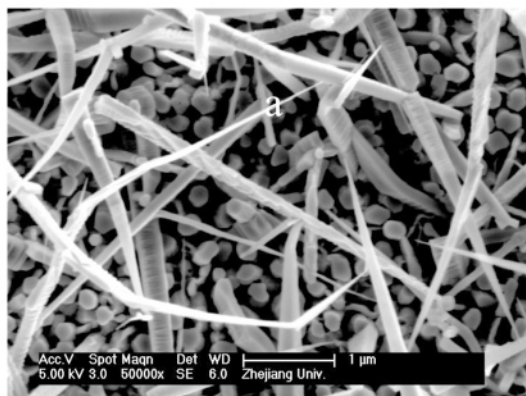
2 结果和讨论

如图 1(a) 在 Si 衬底上有大量的纳米针和纳米柱结构。进一步, 从图 1(a) 中可以发现这种结构形貌上的独特性: 在衬底上首先生长得到取向好的 ZnO 纳米柱结构, 然后在长好的自排列的纳米柱上长出大

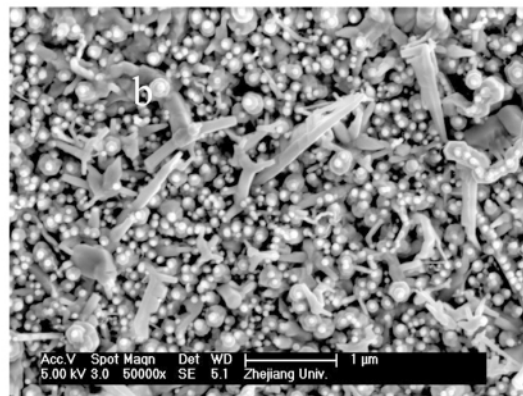
收稿日期: 2009-11-02

作者简介: 余 萍(1978-), 女, 讲师, 硕士, 从事光电子材料制备与特性研究。

量的纳米针,这些针状结构 c -轴几乎平行于衬底,沿着任意方向生长,这样最后得到所谓的 ZnO NN/NC 复合结构。ZnO NN/NC 复合膜的这种形貌的独特性,能提高对微波吸收能力,因此对于军事应用中的隐形航空器有潜藏的应用前景。而 $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 生长温度下得到 ZnO 纳米花结构(如图 1(b)),这是因为在生长过程中温度会影响成核,当一个成核中心不能充分形成时,而其他新的核中心又开始形成,最终得到花状的 ZnO 纳米结构。从图 1 中我们还可以发现:一些纳米花的花芯持续生长出花状结构而有些却没有,这归咎于 ZnO 是一种 $\text{Zn}-(0001)$ 面和 $\text{O}-(000\bar{1})$ 的极性半导体。对于 $\text{Zn}-(0001)$ 面,Zn 团簇的自催化效应加速纳米顶端的快速增长,而 $\text{O}-(000\bar{1})$ 面非常不活跃,不能表现自催化效应,这样出现了图 1(b) 看到的结构。



(a) $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 ZnO 纳米针/纳米柱复合结构



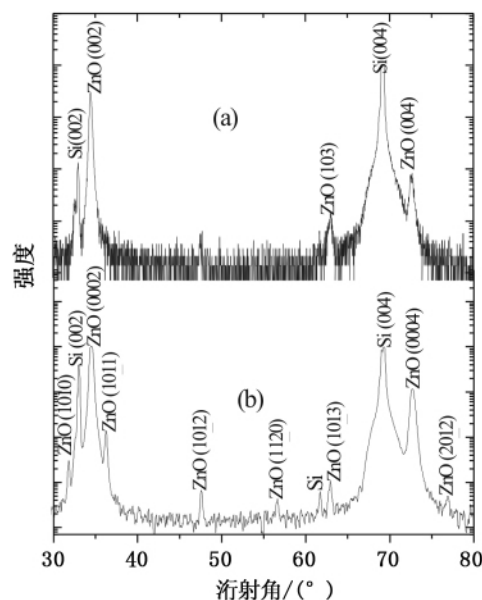
(b) $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 ZnO 纳米花结构

图 1 ZnO 纳米结构 FESEM 图(放大倍数为 5 000)

在实验中 ZnO 纳米结构的生长机制是一种气自催化的气-固-液(VLS)的生长机制, NH_3/H_2 作为一种还原气体使得从 ZnO 靶材中溅射出的 ZnO 粒子被还原成 Zn 和/或 ZnO_x ($x < 1$),详细的描述参照文献 [5]。从这些看到温度对表面形貌的影响和生长机制有关。

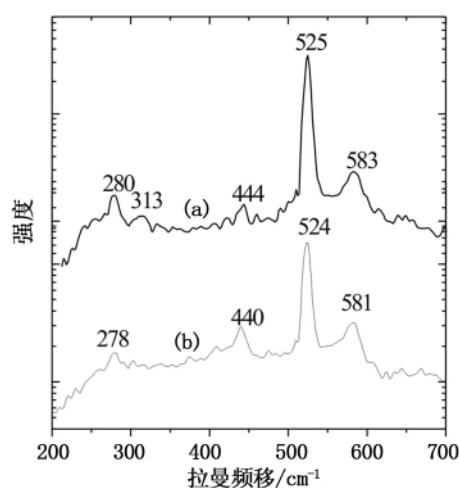
图 2 是 ZnO 纳米结构在 Si(001) 衬底上的 X-射线衍射(XRD)图,其中(a)和(b)分别为 ZnO NN/NC 结构和纳米花结构图,XRD 峰值位置和六方相的 ZnO 一致。从图中可以很清楚的看到 ZnO 纳米结构沿(002)方向高度生长。根据 XRD 结果衬底温度对 ZnO 纳米结构的晶体结构特性有很大影响。对比图 2(a)和 2(b),ZnO NN/NC 复合结构单晶特性很明显,但花状结构表现出更明显的多晶特性,出现诸如(1011)、(1120)、(2012)等多晶峰值。在更高温度下得到的 ZnO 纳米结构晶体质量更好,这和生长机制也是相关的,根据生长机制在生长过程中得到的 Zn 和 ZnO_x 的混合物有更低的熔点($\sim 419\text{ }^{\circ}\text{C}$),生长温度影响成核过程,从而使得晶体结构特性差别很大。

Raman 光谱研究声子振动,对纳米量级材料的微结构很敏感,因此可用拉曼光谱研究纳米结构的内部声子振动问题。图 3 给出的是 ZnO 纳米结构的拉曼光谱,激发光源为 Nd:YAG 激光 1 064 nm 谱线的倍频

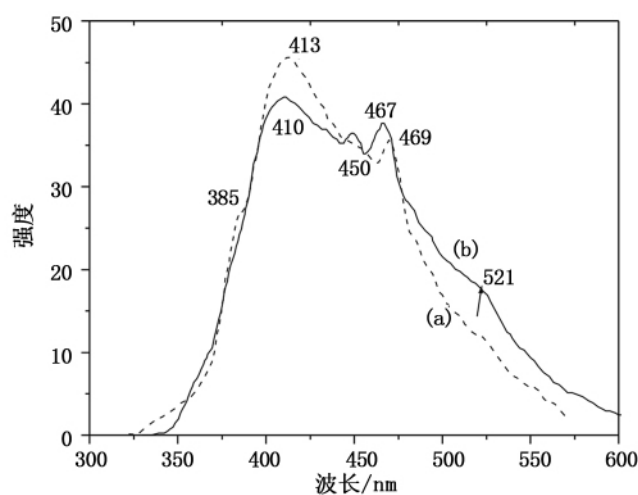


(a) ZnO 纳米针/纳米柱复合结构 (b) ZnO 纳米花结构
图 2 ZnO 纳米结构 X-射线衍射示意图

光(532 nm),谱线(a)、(b)分别对应于 ZnO NN/NC 复合结构和 ZnO 纳米花。频移在 $430 \sim 444 \text{ cm}^{-1}$ 范围的 Raman 峰起源于 ZnO 的非极性光学声子 E_2 模式, E_2 模式对应于 ZnO 的纤锌矿结构模式,和 XRD 结果一致。频移在 583 cm^{-1} 是长光学声子(LO) E_1 的模式,反应过程中虽然充入氧气,但同时消耗更多氧气,从而氧不足不能完全弥补氧缺陷和 Zn 间隙,导致 E_1 峰值的出现。峰值在 $278 \sim 280 \text{ cm}^{-1}$ 是不活泼的 B_2 模式,它的出现是由于生长室中充入了 NH_3 ,N 离子部分的取代 Zn 离子,由于它们半径不同,这样使得晶格的对称性遭到破坏,因而 ZnO 纳米结构中不活泼的 B_2 模式被诱发。而频移在 $305 \sim 313 \text{ cm}^{-1}$ 和 $522 \sim 525 \text{ cm}^{-1}$ 的 Raman 峰来自 Si(001) 衬底的光学声子模式。由图可见 Si 衬底的峰很强,相比之下,ZnO 的 Raman 峰强度弱且峰形宽,这是因为 ZnO 纳米膜比较薄,并且晶粒尺寸小的缘故。通过比较图 3(a)、(b)一方面发现,ZnO NN/NC 复合结构和 ZnO 纳米花的 Raman 谱线形状相似,另一方面还发现,随着薄膜中衬底温度升高,ZnO NN/NC 复合结构相对 ZnO 纳米花 Raman 散射峰稍微向高波数方向偏移。例如, E_2 模式峰由 440 cm^{-1} 位置偏移至 444 cm^{-1} 位置,说明生长温度对 ZnO 的晶体点阵结构没有产生本征应变,但声子振动已经改变。



(a) 纳米复合结构 (b) 纳米花
图3 ZnO 纳米结构及体材料的拉曼光谱



(a) ZnO 纳米针/纳米柱复合结构 (b) ZnO 纳米花结构
图4 ZnO 纳米结构的 PL 光谱

图4是 ZnO 纳米结构的两个 PL 谱线图,虚线(a)是 ZnO 纳米针/纳米柱复合结构;实线(b)代表 ZnO 纳米花结构。从曲线(a)看到在 $\sim 413 \text{ nm}$ 处有一个强烈的紫光发射,同时在 385 nm 和 469 nm 处分别有一个弱的紫外发光和蓝绿发光。 385 nm 处峰的出现是 ZnO 晶体中自由激子的复合湮灭的结果,而在 413 nm 处的发光可能和束缚激子的再复合有关,在 469 nm 处的发光归咎于纳米复合结构的表面缺陷^[7],束缚激子可能被禁锢在合成 ZnO NN/NC 复合膜形成的 ZnO_x 核中。 385 和 413 nm 处峰值是由于 ZnO 近边带(NBE)发光引起的, 413 nm 对比 385 nm 的峰值,有更大的强度和红移表明在 ZnO 纳米复合膜中存在大量的和 O^- 空位有关的缺陷。因此在生长室中氧的稀少和 ZnO 的各向异性生长引入大量富锌的 ZnO_x 核,同时 O^- 空位缺陷进入到 ZnO 纳米复合结构中。由于缺陷诱发带尾效应, ZnO_x 核和 O^- 空位复合体导致了 ZnO 带隙变窄。曲线(b)与曲线(a)对比,发光峰位置出现蓝移,和束缚激子的再复合有关的发光移到 $\sim 410 \text{ nm}$ 处, 467 nm 处出现了和表面缺陷有关的发光峰。另外曲线(b)中 450 nm 位置处也有发光峰出现,这也可能是表面缺陷引起的发光,说明在 ZnO 纳米花结构中表面缺陷更多。 $\sim 521 \text{ nm}$ 的位置看到非常虚弱的绿光,这和氧缺陷有关。虽然是在充氧环境中生长,但生长过程中发生化学反应消耗了很多氧气,整个过程还是处于缺氧环境,因此 PL 光谱中都出现和氧缺陷有关的发光峰。

3 结论

综上所述,利用 REBE 的方法在不同衬底温度下获得不同的 ZnO 纳米结构。FESEM 图结果表明表面形貌差距很大,这生长过程中的成核有关,温度影响成核过程,从而 ZnO 纳米结构的表面形貌差异很大。XRD 和 Raman 光谱都显示了 ZnO 纳米结构和 ZnO 薄膜一样仍是纤锌矿结构,同样由于温度导致核的形成过程的差异,使得 ZnO 纳米结构的 XRD 结果很大程度上不同,但对晶格点阵结构没有产生本征应变,从而 Raman 光谱比较相似,但峰值有所偏移,温度对声子振动带来影响。Raman 光谱中的 E_1 模式是由于缺氧导致的,而生长过程中充入的 NH_3 导致不活泼的 B_2 模式出现。在 PL 光谱曲线中,ZnO 纳米花相对纳米复合结构有蓝移,而且表面缺陷更多,同样是由于温度影响成核过程而引起。ZnO NN/NC 能提高对微波吸收能力,在军事应用中的隐形的航空器有潜藏的应用前景,而到目前很少有文章报道关于纳米复合结构,我们用 REBE 方法通过改变温度得到这一结构,这是我们有新意的地方,关于 ZnO 纳米复合结构还有待更多研究。

参考文献:

- [1] TANG Y B, CONG H T, WANG Z M, et al. Synthesis of rectangular cross - section AlN nanofibers by chemical vapor deposition [J]. Chem. Phys. Lett, 2005, 416: 171 - 175.
- [2] CHENG G S, ZHANG L D, CHEN S H, et al. Ordered nanostructure of single - crystalline GaN nanowires in a honeycomb structure [J]. Journal of Materials Research, 2000, 15: 347 - 350.
- [3] SHIOTA T, NAKAYAMA K. The surface potential of the Si nanostructure on a Si (111) 7×7 surface generated by contact of a cantilever tip [J]. Appl. Surf. Scie. , 2002, 202: 218 - 222.
- [4] VOIGTLINDER B, KAWAMURA M, PAUL N. Formation of Si/Ge nanostructures at surfaces by self - organization [J]. J. Phys. : Condens. Matter. , 2004, 16: 1 535 - 1 551.
- [5] LOOK D C. Recent advance in ZnO materials and devices [J]. Materials Science and Engineering: B, 2001, 80: 383 - 386.
- [6] BAGNALL D M, CHEN Y F, ZHU Z, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. Appl. Phys. Lett, 1997, 70: 2 230 - 2 232.
- [7] ZU P, TANG Z K, G K L. Wong, ultraviolet spontaneous and stimulated emission from ZnO microcrystallite thin film at room temperature [J]. Solid State Commun, 1997, 103: 459 - 462.
- [8] XU C X, SUN X W, CHEN B J. Field emission from gallium - doped zinc oxide nanofiber array [J]. Appl. Phys. Lett. , 2004, 84: 1 540 - 1 542.
- [9] KIM Y J, LEE C H, HONG Y J, et al. Controlled selective growth of ZnO nanorod and microrod arrays on Si substrates by a wet chemical method [J]. Appl. Phys. Lett. , 2006, 89: 163 128 - 163 130.
- [10] TSAO F C. Residual strain in ZnO nanowires grown by catalyst - free chemical vapor deposition on GaN/sapphire (0001) [J]. Appl. Phys. Lett. , 2008, 92: 203 111 - 203 113.
- [11] CAO M S, SHI X L, FANG X Y, et al. Microwave absorption properties and mechanism of cage-like ZnO/SiO₂ nanocomposites [J]. Appl. Phys. Lett. , 2007, 91: 203 110 - 203 112.
- [12] KANG B S, PEARTON S J, REN F. Low temperature (< 100°C) patterned growth of ZnO nanorod arrays on Si [J]. Appl. Phys. Lett. , 2007, 90: 083 104 - 083 106.
- [13] SINGH R C, SINGH O, SINGH M P, et al. Synthesis of zinc oxide nanorods and nanoparticles by chemical route and their comparative study as ethanol sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 135: 352 - 357.
- [14] XU C, KIN M, CHUN J, et al. Growth of Ga - doped ZnO nanowires by two - step vapor phase method [J]. Appl. Phys. Lett. , 2005, 86: 133 107 - 133 109.
- [15] QIU D J, YU P, WU H Z. Well - aligned ZnO nanocolumns grown by reactive electron beam evaporation [J]. Solid State Commun. , 2005, 134: 735 - 739.
- [16] WANG Z L, KONG X Y, ZUO J M. Induced growth of asymmetric nanocantilever arrays on polar surface [J]. Physical Review Letters, 2005, 91: 1 855 021 - 1 855 024.
- [17] WU L L, WU Y S, Lü W. Preparation of ZnO nanorods and optical characterizations [J]. Physica E, 2005, 28: 76 - 82.

Influence of Temperature on the ZnO Nanostructures Surface Morphology and Optical Properties

Yu Ping¹, Xiong Kuangwei¹, Qiu Dongjiang²

(1. School of Basic Sciences, East China Jiaotong University, Nanchang, 330013 China; 2. Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: With technology of electron beam evaporation (REBE), adopting Polycrystalline ZnO (purity of 99.99%) ceramic targets as raw materials, nanostructure ZnO films are grown under the environment of NH_3/H_2 mixture (NH_3 volume ratio 2.71%). The paper studies influence of the lining temperature on the surface morphology, crystalline quality, Raman scattering and fluorescence characteristics of ZnO nano-structured materials. The result shows that the higher growing temperature ($\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$) are helpful to obtain the ZnO nanoneedles / nanocolumns, while the relative lower substrate temperature ($\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$) is easy to get ZnO nanostructures with flower-like morphology.

Key words: REBE; ZnO nanostructures; ZnO optical properties

(责任编辑 王建华 吴泽九)

