

文章编号: 1005—0523(2006)05—0146—03

ZnO 纳米结构的制备及表面形貌的研究

余 萍

(华东交通大学 基础科学学院物理系, 江西 南昌 330013)

摘要: ZnO 本身具有许多优点, 其纳米材料对比于其他纳米材料有更大的潜在应用价值, 因此 ZnO 纳米结构的制备研究一直是近年来国际上研究的热点. 此文阐述了 ZnO 纳米材料近年的发展情况, 介绍了关于 ZnO 纳米结构的制备方法、生长机理、表面形貌以及发展前景.

关 键 词: ZnO 纳米结构; 制备方法; 生长机理

中图分类号: O484.1

文献标识码: A

1 引言

近年来准一维纳米结构材料得到广泛的研究, 取得了重要的进展. 纳米结构材料对于体材料具有更大的比表面积, 这特性使得其表面的吸附量将大大高于体材料, 因此可以用作一种有效的微波吸收材料, 从而提高了信号的敏感度^[1].

ZnO 是典型的直接带隙宽禁带半导体材料, 室温下的禁带宽度为 3.37 eV, 其室温下的激子结合能高达 60 meV, 是一种在室温下可以实现激子辐射的半导体材料. 而且 ZnO 制作发光器件可以获得更高的光增益. ZnO 这些独特的性质使其在纳米技术领域有潜在的应用前景.

2 ZnO 纳米结构的制备方法

ZnO 低维纳米结构的制备是近年来国际上的研究热点, 研究者研究出很多 ZnO 一维纳米结构的制备方法, 并对其物理性质进行研究.

ZnO 纳米结构制备的方法有: 分子束外延 (MBE)^[2]、金属有机化学气相沉积 (MOCVD)^[3]、金属有机气相外延生长 (MOVPE)^[4]、物理气相沉积 (PVD)^[5] 和电子束反应蒸发 (REBE)^[6] 等. 2000 年 Li

等人在阳极氧化铝模板 (AAM) 上生长了 ZnO 纳米线结构. 这种生长过程分三个步骤: 第一步是 AAM 模板的制作, 具体制作过程可以参考文献^[7]; 第二步就是在 AAM 上纯的金属 Zn 的电沉积; 第三步在空气中 Zn 被氧化得到 ZnO 纳米线阵列. 这种方式得到的 ZnO 纳米线根据 XRD 结果表明是一种多晶的结构. 2001 年 Kong^[5] 等人用 PVD 方法生长出 ZnO 纳米线结构, 这种方法在生长过程中掺入 Se 粉作为催化剂, 放在石英管中加热到 1 100℃, 对于这种方法湿氧环境很重要. 由于这种方法得到的纳米结构有 ZnSe 的杂质相, 因此晶体和光学质量都不高. 2002 年 Park^[4] 等人用 MOVPE 方法生长了 ZnO 纳米柱结构, 生长过程中不使用催化剂, 这样得到的 ZnO 纳米柱具有很好的单晶性和很好的光学性质. 2005 年我们小组用 REBE^[6] 的方法沉积得到 ZnO 纳米柱的结构, 这种方法是在生长过程中掺入 NH₃/H₂ 的混合气体, 方法简单易操作, 而且得到的 ZnO 纳米结构具有高的晶体和光学质量.

根据生长过程的不同大致可以分成两种: 一种是气相工艺; 另外一种就是通过溶液生长法也即液相工艺的方法, 这种方法制作过程复杂, 而且时间长. 一些制备方法的具体生长参数如表 1 所示.

收稿日期: 2006—01—24

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目 (NO. 0612006)

作者简介: 余萍 (1978—), 女, 江西临川人, 助教, 硕士, 从事光电子体材料制备与特性研究.

中国知网 <http://www.cnki.net>

3 生长机制

气相法制备 ZnO 纳米结构的生长机制可以分为两大类.

3.1 气-液-固(VLS)机理

气-液-固(VLS)生长机理是 Wagner^[8]研究大单晶晶须生长时提出的.指杂质能与体系中的其它组份一起在较低的温度下形成低共融的触媒液滴,从而在气相反应物和基体之间形成了一个对气体具有较高容纳系数的 VLS 的界面层,该界面不断吸纳气相中的反应物分子,在达到合适晶须生长的过饱和度后,界面层在机体表面析出晶体形成晶核(或通过异相成核),随着界面层不断吸纳气相中的反应分子和在晶核上进一步析出晶体,晶须不断的向上生长,并将圆形的低共融的触媒液滴向上抬高,一直到冷却形成了凝固的小液滴.VLS 生长机理可概括为:合金化、成核、沿轴向生长.

VLS 生长机理又可分为加催化剂和自催化两种.在生长过程中不用任何催化剂这就是一种自催

化的 VLS 生长机制.我们生长的 ZnO 纳米结构的 VLS 机制具体过程:反应腔体中生成 Zn 原子或者 Zn 的亚类氧化物($ZnO_x, x<1$),Zn 和 ZnO_x 的混合物有更低的熔点(419 ℃).Zn 和 ZnO_x 的混合气传输到衬底上温度相对低的区域,形成了纳米尺寸的液滴.这些纳米液滴作为最初的晶核,然后在这个晶核上继续沉积得到不同的 ZnO 纳米结构.

3.2 气-固(VS)机理

这也是纳米结构常见的一种生长机理,纳米结构通过气-固体反应成核生长.Frank^[16]在研究锡晶须的生长时提出的位错理论通常用来解释晶须生长的气固机理.这种位错理论认为晶须生长所遵循的规则是晶须的轴必须与位错的滑移方向等平行.晶须生长需要三个条件:(1)氧化气氛;(2)表面有小的凹凸物;(3)存在位错特别是螺型位错.采用气-固生长法(VS 法)制备一维纳米晶须过程中,通过蒸发、化学还原或气相反应生成蒸汽,蒸汽经输并冷凝在底物上.生长 ZnO 纳米结构过程中这种模式用的很少.

表 1 不同制备方法下 ZnO 纳米结构的生长条件和模式

生长方法	生长条件	生长温度(℃)	生长模式(VL 或 VLS)	衬底	催化剂
模板合成法 ^[7]		300	—	AAM	—
PVD ^[5]		1 100	VLS	Quartz tube	Se
Thermal decomposition ^[9]		50—910	VS	—	NaCl
Rapid evaporation ^[10]		900	VLS	Quartz tube	—
MOCVD ^[3]		300—500	VLS	Si	—
MOVPE ^[4]		400	VLS	Al ₂ O ₃ (001)	—
MBE ^[2]		300—500	VLS	Si/SiO ₂	Ag
Thermal evaporation ^[11]		500	VLS	Si	—
Vapor Phase Route ^[12]		680	—	SiO ₂ /Si	—
Vapor phase transport ^[13]		1 100	VLS	Si	—
REBE ^[6]		400—500	VLS	Si	—

4 ZnO 纳米结构的表面形貌

ZnO 一维纳米结构形态丰富,使用不同生长方法在不同生长条件下制备出不同 ZnO 纳米结构,有纳米线、纳米柱、纳米针、纳米带、纳米管和纳米花等,不同的表面形态适合不同的器件,这也表明 ZnO 可能是所有材料中纳米结构和特性最丰富的.由于 ZnO 安全无毒性,来源丰富,这些纳米结构在光电子器件、传感器、变换器和生物医学有广泛应用.图 1

(a) 和(b)是我们小组用 REBE 方法生长得到的 ZnO 纳米柱和纳米线\纳米柱复合结构^[6].

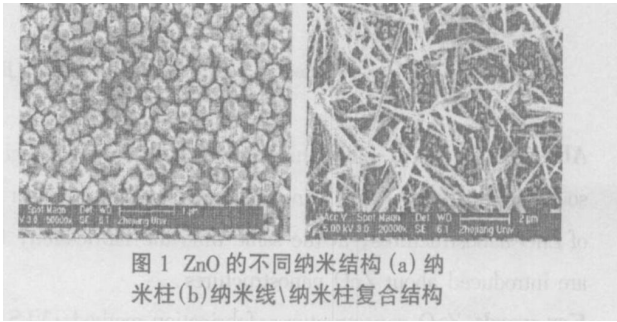


图 1 ZnO 的不同纳米结构 (a) 纳米柱 (b) 纳米线\纳米柱复合结构

5 ZnO 纳米结构的应用与发展

ZnO 一维纳米结构有极其广泛的应用. Huang 等人^[1] ZnO 纳米线在室温下当激发光强达到 40 kW/cm^2 时出现光致紫外激光发射, 因此 ZnO 一维纳米结构用来制作室温紫外激光器成为可能. 由于 ZnO 一维纳米结构具有纤细尺寸、高比表面积和极高的表面活性, 使得体系的光电特性极易受到外界环境(如分子吸附、电磁辐射等)的影响而产生相当程度的变化, 因而在光敏、气敏传感器方面具有广阔的应用前景. ZnO 纳米结构的多样性打开了纳米技术许多领域的研究, 是将来研究和应用的最重要的纳米材料之一.

参考文献:

- [1] Y. J. Chen, M. S. Cao, T. H. Wang and Q. Wan, Microwave Absorption Properties of the ZnO Nanowire-polyester [J]. Appl. Phys. Lett., 2004, (84), 3367.
- [2] Y. W. Heo, V. Varadarajan, M. Kaufman, et al. Site-specific Growth of ZnO Nanorods Using Catalysis-driven Molecular Beam Epitaxy [J]. Appl. Phys. Lett., 2002, (81), 3046.
- [3] J. Zhong, S. Muthukman, Y. Chen, et al. Ga-doped ZnO Single-crystal Nanotips Grown on Fused Silica by Metalorganic Chemical Vapor Deposition [J]. Appl. Phys. Lett., 2003, (83), 3401.
- [4] W. I. Park, D. H. Kim, Gyu-chul Yi, Metalorganic Vapor-phase Epitaxial Growth of Vertically Well-aligned ZnO Nanorods[J]. Appl. Phys. Lett., 2002, (80), 4232.
- [5] Y. C. Kong, D. P. Yu, et al. Ultraviolet-emitting ZnO Nanowires Synthesized by a Physical Vapor Deposition Ap-

- proach[J]. Appl. Phys. Lett., 2001, (78), 407—409.
- [6] D. J. Qiu, P. Yu, H. Z. Wu, Well-aligned ZnO Nanocolumns Grown by Reactive Electron Beam Evaporation[J]. Solid State Commu., 2005 (134), 735—739.
- [7] Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang, Ordered Semiconductor ZnO Nanowire Arrays and Their Photoluminescence Properties [J]. Appl. Phys. Lett., 2000 (76), 2011.
- [8] A. P. Levitt, Whisker Technology [M]. Wiley-Interscience. New York (1970).
- [9] CongKang Xu, Guodong Xu, Yingkai Liu, et al., A Simple and Novel Route for the Preparation of ZnO Nanorods[J]. Solid State Commu., 2002, (122), 175—179.
- [10] Q. Wan, K. Yu, T. H. Wang, et al., Low-field Electron Emission from Tetrapod-like ZnO Nanostructures Synthesized by Rapid Evaporation [J]. Appl. Phys. Lett., 2003, (83), 2253—2255.
- [11] Z. L. Wang, X. Y. Kong, J. M. Zuo, Induced Growth of Asymmetric Nanocantilever Arrays on Polar Surface [J]. Phys. Rev. Lett., 2003, (91), 185502—1—185502—4.
- [12] CongKang Xu, Misuk Kim, S. Y. Chung, et al., The Growth and Optical Properties of ZnO Nanowires at the Junctions of Nanowalls[J]. Solid State Commu., 2004, (132), 837—840.
- [13] C. X. Xu, X. W. Sun, B. J. Chen, Field Emission from Gallium-doped Zinc Oxide Nanofiber Array [J]. Appl. Phys. Lett., 2004, (84), 1540—1542.
- [14] W. D. Yu, X. M. Li, X. D. Gao, Self-catalytic Synthesis and Photoluminescence of ZnO Nanostructures on ZnO nanocrystal Substrates[J]. Appl. Phys. Lett., 84, (2004), 2658—2660.
- [15] Q. Wan, C. L. Lin, X. B. Yu, T. H. Wang, Room-temperature Hydrogen Storage Characteristics of ZnO Nanowires [J]. Appl. Phys. Lett., 2004, (84), 124—126.

The Research and Analysis of ZnO Nanostructural Fabrication and the Surface Morphologies

YU Ping

(School of Basic Science, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: ZnO have many unique properties and advantages, and ZnO nanostructures render to be valuable than others, so the fabrications of ZnO nanostructures are focused on in recent years. This paper generally represented the development of ZnO nanostructures, at the same time the fabrication, the growth mechanism, the surface morphologies and prospect are introduced about ZnO nanostructures.

Key words: ZnO nanostructures; fabrication methods; VLS growth mechanism