

文章编号: 1000-7032(2009)05-0717-05

# 定向 ZnO 纳米钉阵列的制备及生长机理

周 明, 冯程程, 吴春霞, 马伟伟, 李 刚, 蔡 兰

(江苏大学 光子制造科学与技术江苏省重点实验室, 江苏 镇江 212013)

**摘要:** 在 550 °C 下, 采用化学气相沉积(CVD)法在镀 Au(10 nm)的 Si(100)衬底上, 制备了 ZnO 一维纳米钉阵列结构。X 射线衍射(XRD)谱图中只显示了(002)衍射峰, 其半峰全宽为 0.166°, 表明制备的纳米钉阵列具有高度 c 轴择优生长取向的特点和较高的结晶质量, 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和选区电子衍射图(SAED)谱的结果表明所得到的单根纳米钉为沿(002)生长的单晶结构; 同时, 对一维纳米钉阵列的生长机理进行了分析。结果表明: 由于 Si 与 ZnO 之间大的晶格失配度, 首先在 Si 表面沉积一层富 Zn 的 ZnO<sub>x</sub> 薄膜缓冲层, 然后通过 VLS 机理中的底端生长模式生长成为纳米钉阵列结构。

**关键词:** 纳米钉; ZnO 纳米阵列; 化学气相沉积

**中图分类号:** O484.1

**PACS:** 68.55.Jk; 81.15.Aa

**PACC:** 6855; 8115H

**文献标识码:** A

## 1 引 言

ZnO 是一种直接带隙的半导体材料, 在室温下禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV, 被认为是最重要的半导体光电功能材料之一<sup>[1]</sup>。近年来随着纳米技术的发展, 纳米结构的 ZnO 也受到了越来越多的关注。ZnO 由于其自身的结构特点极易生成各种不同形貌的纳米结构。自 2000 年 Li 等<sup>[2]</sup>首次制得直径为 15 ~ 90 nm 的多晶 ZnO 纳米线阵列以来, 短短几年内掀起了 ZnO 纳米结构的研究热潮, 相继报道了各种形貌的 ZnO 纳米结构, 如纳米带、纳米棒、纳米线、纳米环等<sup>[3-6]</sup>, 近年来还合成了新型的 ZnO 纳米钉结构<sup>[7,8]</sup>。伴随着不同形貌的 ZnO 产生了不同的电学和光学特性<sup>[9-11]</sup>。其中一维定向排列的 ZnO 纳米阵列, 由于其在电子运输方面独特的优越性而被认为是制备 LED、FED 最好的候选材料, 从而成为了新的研究热点。

晶体的生长取向和表面形貌是由晶体的生长机理决定的, ZnO 晶体的生长机理一直是一个研究热点, 其中最经典的理论便是 VLS 机理<sup>[12]</sup>。一般情况下认为, ZnO 在镀有催化剂的 Si 衬底上的生长过程遵守 VLS 机理。但是, Li 小组的研究表

明: 即使在有催化剂存在的情况下, 也很难获得高度定向的 ZnO 纳米棒结构, 这是由于 Si 和 ZnO 之间大的晶格失配度, 导致首先在 Si 衬底上形成了富 Zn 的小丘, 这些多晶小丘阻碍了阵列结构的生长<sup>[13]</sup>。唐斌等也发现在其制备的 ZnO 纳米棒阵列的底端有 ZnO 膜的存在, 这与传统的 VLS 机理相违背<sup>[14]</sup>。

本文利用化学气相沉积法, 在 550 °C 下, 利用简单的 CVD 法在 Si(100)衬底上, 首次制备了高质量的垂直于衬底取向生长的 ZnO 一维纳米钉阵列结构, 并分析了其生长机理。

## 2 实 验

首先将 Si(100)衬底分别放在丙酮和乙醇中, 超声清洗 10 min 后取出冲净吹干。其次将其放在磁控溅射镀膜机上镀金膜, 控制溅射电流为 30 mA, 溅射时间为 20 s, 得到厚度约为 10 nm 的金薄膜。然后再将 0.5 g 纯度为 99.99% 的高纯 Zn 粉置于石英舟内作为蒸发源, 并将 Au(10 nm)/Si(100)衬底放在离 Zn 源约 0.4 cm 的正上方。将石英舟放置在水平管式炉中间, 向系统中充入 150 sccm 的高纯 N<sub>2</sub>(99.99%) 作为载气, 同时以 15 °C/min 的速度升温进行加热。当温度到

收稿日期: 2008-12-08; 修订日期: 2009-02-17

基金项目: 国家自然科学基金重点(50435030); 教育部全国百篇优秀博士论文作者基金(200739)资助项目

作者简介: 周明(1972-), 男, 江苏镇江人, 主要从事超快激光微纳制造测试、光电功能材料与器件的设计研发。

E-mail: zm\_laser@126.com, Tel: (0511)88791458

达设定的生长温度 550 °C 后, 通入 15 sccm 的 O<sub>2</sub>。整个生长过程中生长压力保持在约 0.01 Pa, 样品生长时间为 15 min。生长结束后自然降温至 100 °C 后关闭 N<sub>2</sub> 气源, 冷却至室温后取出样品, 所得样品在硅片表面呈现出亮灰色。

样品的结构性性质用日本理学公司的 D/max-RA 型旋转 Cu 靶 12 kW 的 X 射线衍射仪来测试。样品的表面形貌和典型结构的结晶特性, 分别通过日本电子公司 (JEOL) 的 JSM-7001F 型热场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 及与其匹配的 EDS 能谱仪和 JEM-2100 (HR) 型高分辨透射电子显微镜 (TEM) 来观测。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 纳米钉的结构与表征

图 1 为 ZnO 纳米钉阵列的 SEM 图, 图 1(a) 和图 1(b) 分别为样品顶端的低倍和高倍 SEM 图片。从图中可以看出 ZnO 纳米钉阵列的顶端呈现完美的正六边形且尺寸均匀, 顶端六边形的边长大约在 150 ~ 200 nm 左右。将样品表面用针尖划开, 倾斜 30° 后得到如图 1(c) 和图 1(d) 所示的断面低倍和高倍的 SEM 图片, 从断面 SEM 图中看到得到的 ZnO 纳米棒阵列高度垂直于衬底并且高度一致, 长度大约为 1 ~ 2 μm。断面的放大

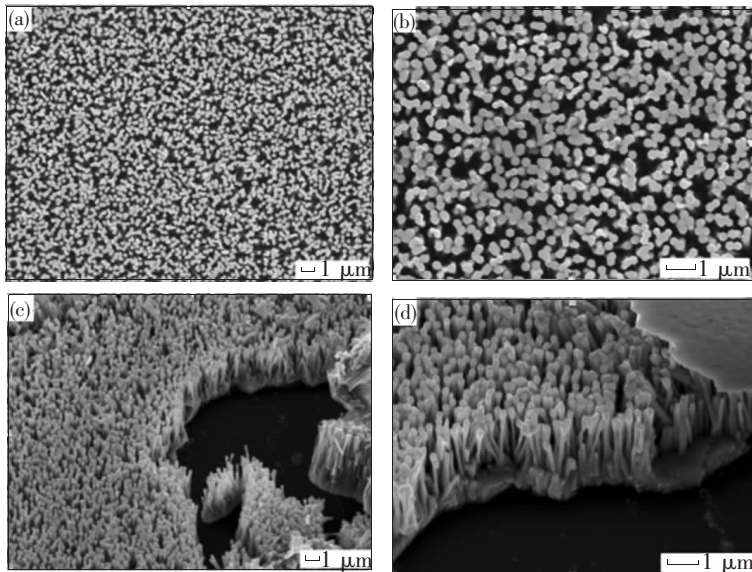


图 1 ZnO 纳米钉阵列的 SEM 图片, (a) 和 (b) 分别为顶端的低倍和高倍放大图; (c) 和 (d) 分别为断面的低倍和高倍放大图

Fig. 1 SEM imagines of arrayed ZnO nanonail (a) Top view of low- magnification SEM image of ZnO nanonail, (b) Top view of high-magnification SEM image of ZnO nanonail, (c) Cross-section SEM images of ZnO nanonail, (d) Magnified cross-section SEM images of ZnO nanonail.

图 1(d) 中清晰地显示纳米钉阵列下面为一层厚度在 200 nm 左右的薄膜。

图 2 给出了样品的 X 射线衍射谱图。整个谱图中只出现了典型的六角纤锌矿结构的 (002) 衍射峰, 其半峰全宽只有 0.166°, 表明得到的 ZnO 纳米钉样品具有很好的结晶质量和 c 轴择优取向性, 并且高度垂直于衬底, 这与在 SEM 中观察到的结果一致。

图 3 是得到的纳米钉阵列中的单根纳米钉的透射电镜 (TEM) 和选取电子衍射图 (SAED)。从 TEM 图中可以看出所得到的单根纳米钉的直径约

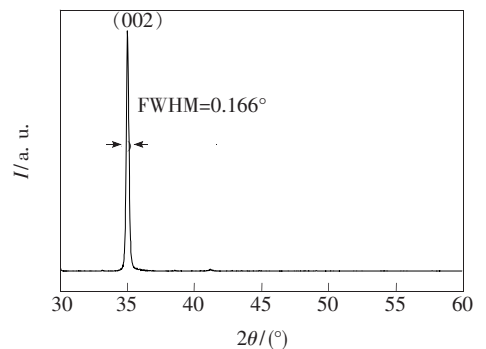


图 2 ZnO 纳米钉阵列的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of arrayed ZnO nanonail

100 nm,顶端的帽状结构的尺寸在 150 nm 左右,与在 SEM 图中得到的结果一致。HRTEM 中,相邻两个晶格的面间距为 0.26 nm,表明 ZnO 纳米钉沿(002)方向生长。插图中的 SAED 显示样品只有一套衍射格子,说明样品为单晶。从 TEM 和 SAED 中可以断定所得到的单根纳米钉为沿 *c* 轴生长的单晶。

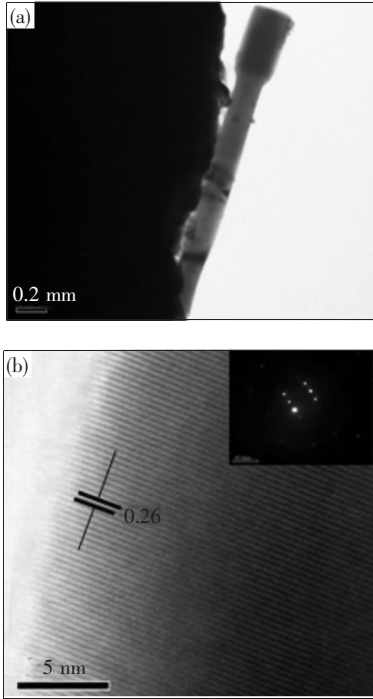


图3 单根 ZnO 纳米钉的 (a) TEM 图; (b) HRTEM 和 SAED 图片

Fig. 3 (a) TEM image and (b) HRTEM and SAED images of single ZnO nanonail

### 3.2 ZnO 纳米钉的生长机理

气相法制备 ZnO 一维纳米结构中最重要的生长机理是 VLS 机理。众所周知, VLS 生长机理能够有效实现的关键是金属催化剂液滴的存在,因此通常通过一维纳米结构的顶端是否存在催化剂颗粒来证明生长过程是否为 VLS 机理。为了研究制备得到的 ZnO 阵列的生长机理,对样品做了能谱分析(EDS)。图 4(a)为单根纳米钉顶端的 EDS 能谱图,图谱中只显示出 Zn 和 O 两种元素的特征峰,没有 Au 元素的特征峰出现,表明纳米钉的顶端并没有 Au 催化剂颗粒的存在,其中 Zn: O = 1: 1,表明该 ZnO 样品具有很好的化学计量比。同时在图 4(b)中给出了纳米钉阵列底端薄膜结构的 EDS 能谱图,谱图中显示底层薄膜中

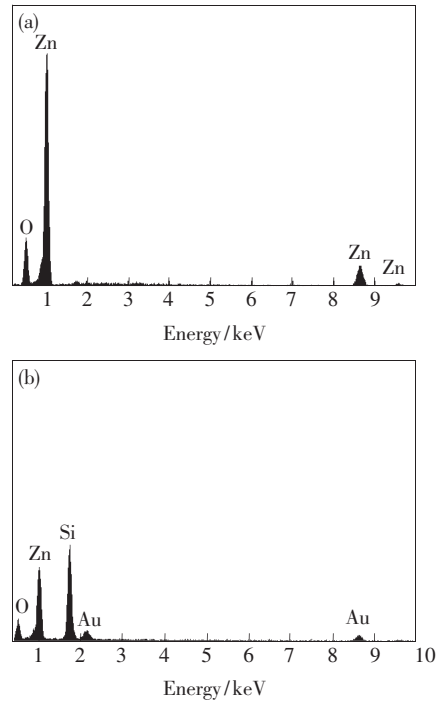


图4 (a)单根纳米钉顶端的 EDS 能谱图; (b) 纳米钉阵列底端薄膜缓冲层的 EDS 能谱图

Fig. 4 (a) EDS spectra of the top of single ZnO nanonail; (b) EDS spectra of the ZnO thin film below the arrayed ZnO nanonail.

含有 O、Zn、Si 和 Au 元素。Si 元素来自于 Si 衬底。Zn: O = 4: 1 表明底层的薄膜为富 Zn 的 ZnO<sub>x</sub> (x < 1) 薄膜。底层薄膜的上存在 Au, 推测这些 Au 来自于 Si 衬底上的 Au 薄膜。

为了进一步研究 ZnO 纳米钉及底层薄膜结构的生长过程,改进实验方案。在整个实验过程中不通入 O<sub>2</sub>, 其它实验步骤与先前一样,验证未通入 O<sub>2</sub> 之前 Si 衬底上 Zn 和 Au 的生长行为。图 5(a)和图 5(b)分别为该条件下 Si 衬底上薄膜结构的低倍和高倍 SEM 图片。从图中可以清晰地发现得到的样品表面为平整的膜状结构,膜状结构顶端分布着许多尺寸均匀的颗粒状结构。颗粒的尺寸约为 100 ~ 200 nm,这与得到的单根纳米钉的尺寸基本一致。图 5(c)和图 5(d)分别为图中标示的 1 和 2 处的 EDS 能谱图。图 5(c)中我们只得到了 Zn 和 Si 的特征峰, Si 元素峰来自于 Si 衬底,单独存在的 Zn 元素表明颗粒底部为 Zn 薄膜。图 5(d)谱图中出现了 O、Zn、Si 和 Au 的特征峰。其中高的 Au 和 Zn 元素的峰强表明薄膜上的颗粒为 Zn-Au 合金。同时还发现谱线中出现了少量的 O,推测这是由于这个阶段是 Zn-Au 合

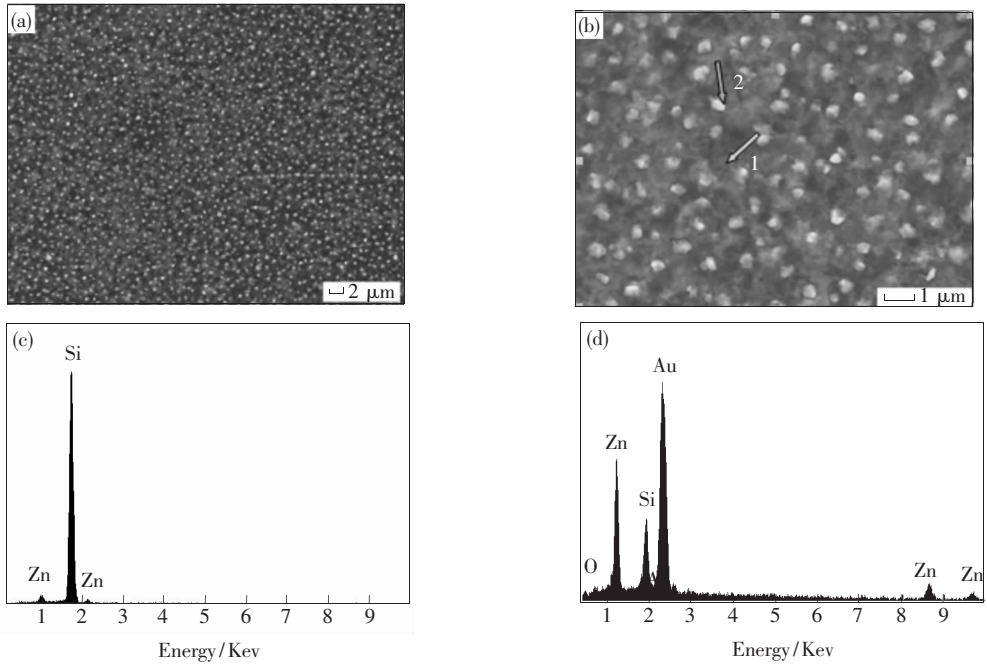


图 5 (a) 未通入  $O_2$  时得到薄膜的低倍 SEM 图片;(b) 未通入  $O_2$  时得到薄膜的高倍 SEM 图片;(c) 箭头 1 处样品的 EDS 能谱图;(d) 箭头 2 处样品的 EDS 能谱图

Fig. 5 (a) Low- magnification SEM image of film without  $O_2$  was input;(b) High-magnification SEM image of film without  $O_2$  was input;(c) EDS spectra of point 1;(d) EDS spectra of point 2.

金开始吸收炉中残余的  $O_2$  生成 ZnO 纳米钉的开始阶段。

这样我们推测整个纳米钉阵列的生长过程如下:当温度到达 Zn 的蒸发温度  $419\text{ }^\circ\text{C}$  时,Zn 开始蒸发,虽然这个时候炉中有少许残留的  $O_2$ ,但是由于 Si 与 ZnO 之间低的匹配度,使得这个时候,Zn 蒸气不能与  $O_2$  在 Si 衬底上反应生成一维 ZnO 纳米结构,而是首先沉积在 Si 薄膜上形成一层 Zn 膜缓冲层。当  $O_2$  进入后 Zn 薄膜被氧化,由于  $O_2$  含量相对比较少,所以最后在底端形成了图 1(d) 中所示的富 Zn 的  $ZnO_x$  薄膜。未通入  $O_2$  前, Si 衬底上的 Au 薄膜在高温下熔融成为 Au 液滴,由于 Au 与 Si 的接触角相对于 Zn 与 Si 的接触角大,Au 液滴逐渐被吸到 Zn 液滴层的上方,形成了如图 5(b) 中所示的均匀 Au 颗粒<sup>[14]</sup>。高温下 Au 液滴与低层的 Zn 液体形成 Au-Zn 合金,并以此为成核点吸收炉中少量的  $O_2$ ,开始形成 ZnO 纳米棒结构。由于在生成的纳米钉的顶端没有 Au 颗粒

的存在,但在纳米钉阵列的底端薄膜上发现了 Au 元素,推测整个生长过程按照 VLS 理论的底端模式生长。通入  $O_2$  后,由于  $O_2$  输送到衬底上方需要一定时间,所以在通入  $O_2$  后的一段时间  $O_2$  含量仍然不足,形成的纳米棒的直径也比较细,经过一段时间后炉内  $O_2$  含量逐渐增加,纳米棒的顶部更容易吸收大量的  $ZnO_x$  蒸气,所以导致了纳米钉顶端帽状结构的形成。

## 4 结 论

在  $550\text{ }^\circ\text{C}$  的低温下,通过简单的 CVD 法在镀 Au(10 nm)的 Si(100)衬底上,制备得到了高度垂直衬底取向生长的 ZnO 一维纳米阵列结构。同时还分析了制备得到阵列的生长机理,分析结果表明:由于 Si 与 ZnO 的低匹配度,ZnO 纳米钉的生长不完全遵循 VLS 机理,而是首先生长在一层富 Zn 的  $ZnO_x$  薄膜缓冲层上,然后通过 VLS 机理中的底端生长机理生长。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Li B S, Liu Y C, Shen D Z, *et al.* Optical properties and electrical characterization of p-type ZnO thin films prepared by thermally oxidizing  $Zn_3N_2$  thin films [J]. *J. Materials Research*, 2003, **18**(1):8-13.

- [ 2 ] Li Y, Meng G W, Zhang L D, *et al.* Ordered semiconductor ZnO nanowire arrays and their photoluminescence properties [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(15):2011-2013.
- [ 3 ] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. Nanobelts of semiconducting oxide [J]. *Science*, 2001, **291**(5510):1947-1949.
- [ 4 ] Huang M H, Wu Y, Feick H, *et al.* Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport [J]. *Adv. Mater.*, 2001, **13**(2):113-116.
- [ 5 ] Ng H T, Chen B, Li J H, *et al.* Optical properties of single-crystalline ZnO nanowires on m-sapphire [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(13):2023-2025.
- [ 6 ] Kong X Y, Wang Z L. Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings, and nanorings of piezoelectric nanobelts [J]. *Nano Lett.*, 2003, **3**(12):1625-1631.
- [ 7 ] Lao J Y, Huang J Y, Wang D Z, *et al.* ZnO nanobridges and nanonails [J]. *Nano. Lett.*, 2003, **3**(2):235-238.
- [ 8 ] Han X, Wang G, Jie J, *et al.* Controllable synthesis and optical properties of novel ZnO cone arrays via vapor transport at low temperature [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(7):2733-2738.
- [ 9 ] Kong X Y, Ding Y, Yang R, *et al.* Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar nanobelts [J]. *Science*, 2004, **303**(5662):1348-1351.
- [ 10 ] Wang Z L, Song J H. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays [J]. *Science*, 2006, **312**(5771):242-245.
- [ 11 ] Zhu Y W, Zhang H Z, Sun X C, *et al.* Efficient field emission from ZnO nanoneedle arrays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **83**(1):144-146.
- [ 12 ] Wagner R S, Ellis W C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, **4**(5):89-91
- [ 13 ] Li Y J, Martin Feneberg, Anton Reiser, *et al.* Au-catalyzed growth processes and luminescence properties of ZnO nanopillars on Si [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**(5):054307-1-8.
- [ 14 ] Tang B, Deng H, Shu Z W, *et al.* Preparation and growth mechanism of well-aligned ZnO nanowires by chemical vapor deposition [J]. *J. Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 2007, **36**(2):293-296 (in Chinese).

## Preparation and Growth Mechanism of Well-aligned ZnO Nanonails Synthesized by Chemical Vapor Deposition

ZHOU Ming, FENG Cheng-cheng, WU Chun-xia, MA Wei-wei, LI Gang, CAI Lan

(Jiangsu Provincial Key Laboratory for Science and Technology of Photon Manufacturing, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Well-aligned ZnO nanonails were synthesized on Au coated Si(100) substrates via chemical vapor deposition(CVD) method at 550 °C. The presence of only (002) diffraction peak and its corresponding FWHM of 0.166° in the XRD patterns indicated that the ZnO nanonails exhibited (002) preferred orientation and good crystal quality. HRTEM and SAED results showed that the ZnO nanonails are single-crystal. Growth mechanism of the ZnO nanonails was also presented. The results showed that due to the large lattice mismatch between ZnO and Si, ZnO<sub>x</sub> buffer layer is firstly deposited on Si substrate, and then ZnO nanonails are grown perpendicularly on the substrate by VLS mechanism.

**Key words:** nanonail; ZnO array; CVD

**CLC number:** O484.1

**PACS:** 68.55. Jk; 81.15. Aa

**PACC:** 6855; 8115H

**Document code:** A