

MBE 法生长 ZnO 纳米线阵列的结构和光学性能

郑志远, 陈铁锌, 曹 亮, 韩玉岩, 徐法强

(中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 核科学技术学院, 合肥 230029)

摘 要: 在氧等离子体辅助的 MBE 系统中, 以 1 nm 厚的 Au 薄膜为催化剂, 基于气-液-固(VLS)机制实现了低温 ZnO 纳米线阵列在 Si(111)衬底表面的生长. 通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)可以观察到, ZnO 纳米线阵列垂直生长在衬底上, 直径为 20~30 nm. X 射线衍射(XRD)和高分辨透射电镜(HRTEM)结果表明: ZnO 纳米线为六方纤锌矿结构, 具有沿 *c* 轴方向的择优取向. 光致发光(PL)谱显示在 380 nm 附近有强烈 ZnO 本征发射峰, 475~650 nm 可见光区域有较强的缺陷导致的发射峰.

关 键 词: ZnO; 纳米线; 分子束外延; VLS

中图分类号: O471 文献标识码: A

Structure and Optical Properties of ZnO Nanowire Arrays Grown by Plasma-assisted Molecular Beam Epitaxy

ZHENG Zhi-Yuan, CHEN Tie-Xin, CAO Liang, HAN Yu-Yan, XU Fa-Qiang

(National Synchrotron Radiation Laboratory, School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

Abstract: ZnO nanowire arrays were grown on the Si(111) substrates coated with 1 nm Au catalyst by plasma assisted molecular beam epitaxy (MBE) through Vapor-Liquid-Solid (VLS) growth mechanism at low temperature. Field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) reveals that ZnO nanowire arrays grow densely and vertically to the substrate surface with the average diameter of 20–30 nm. The structure properties of ZnO nanowires are measured by X-ray diffraction (XRD) and high resolution transmission electron microscope (HRTEM), the results clearly show that the ZnO nanowire exhibits a typical wurtzite structure with *c*-axis (002) preferred orientation and good crystal quality. The diffraction peaks can be indexed to a hexagonal structure of bulk ZnO with cell constants of $a = 0.325$ nm and $c = 0.521$ nm. The spacing of the lattice fringes along the *c* axis of the ZnO nanowire is 0.52 nm. The room temperature photoluminescence (PL) spectrum shows that the ZnO nanowire arrays possess good photoluminescent properties with strong near band edge excitonic UV emission around 380 nm and weak defect-related emission in the visible region of 475–650 nm.

Key words: ZnO; nanowire; MBE; VLS

ZnO 是 II-VI 族氧化物半导体材料, 室温下禁带宽度达到 3.37 eV, 束缚激子结合能高达 60 MeV. 由于一维 ZnO 纳米线在电子传输和相关器件领域

具有广泛应用前景^[1-4], 引起了人们的密切关注. 目前, 有多种方法制备一维 ZnO 纳米线, 如模板法^[5]、电化学沉积^[6]、水热法^[7]、湿化学法^[8]、化学气相沉

收稿日期: 2011-03-02; 收到修改稿日期: 2011-04-13

基金项目: 国家自然科学基金(10975138, 10775126) National Natural Science Foundation of China (10975138, 10775126)

作者简介: 郑志远(1984-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhengzhy@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 徐法强, 教授. E-mail: fqxu@ustc.edu.cn

积法(CVD)^[9]等. 在诸多制备技术中“气-液-固”(Vapor-Liquid-Solid, VLS)生长机理有利于控制纳米线生长, 是一种有效地控制纳米线生长的方法^[10-12]. 基于 VLS 机理制备 ZnO 纳米线, 大多是使用 ZnO+C 作为反应物^[2,9], 反应中形成的碳薄膜对 VLS 机理起到一定的辅助作用, 促进纳米线的生长^[13], 但反应中形成的 CO₂ 会影响 ZnO 纳米结构的稳定性^[14], 易在空气环境中生成稳定的 ZnCO₃, 改变 ZnO 纳米线的质量. 分子束外延(MBE)系统处于超高真空环境中, 能有效地避免外来杂质对样品的干扰, 且实验中使用高纯 Zn 作为源材料, 可以消除碳薄膜及其它杂质对生长过程的影响. 另一方面, MBE 法通过精确地调控源材料的蒸发速率和气体流量等, 进一步控制纳米线的生长, 从而制备出高质量纳米线阵列. MBE 方法已制备出高质量 ZnO 及其掺杂薄膜材料^[1,15-16], 但在纳米线阵列生长方面则鲜有报道.

本工作是利用氧等离子体辅助 MBE 系统和 VLS 机制在 Si(111)衬底上制备了 ZnO 纳米线阵列. 采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, FEI 公司 Sirion200)、X 射线衍射仪(XRD, 日本玛珂公司 MXPAHF 型)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM, 日本电子公司 JEOL-2010)、原位 X 射线光电子能谱(XPS, VG microtech 公司 XR3E2)和光致荧光谱仪(PL, 法国 Jobin Yvon 公司 FLUOROLOG-3-TAU)分别研究了样品的形貌结构和光学性质.

1 实验

样品的生长及 XPS 表征在中国科学技术大学国家同步辐射实验室表面物理站原位进行. 该实验站由三个超高真空室组成: 分析室、预处理室、生长室^[17]. 生长室本底真空度好于 10⁻⁷ Pa.

ZnO 纳米线生长机制可描述为: 将高纯 Zn 源加热形成 Zn 蒸气, 用液态 Au 催化剂作为气相反应

物, 待蒸气扩散到液态 Au 催化剂表面, 形成 Zn-Au 合金, 当 Zn 达到过饱和后, 从催化剂表面析出, 同时与氧反应, 生长出纳米线. Si(111)衬底在转移到真空系统之前, 要对衬底表面进行清洁. Si(111)衬底依次在无水乙醇中超声清洗 15 min, V(浓 H₂SO₄):V(H₂O₂)=1:1 的混合液煮沸 10 min, 5%HF 溶液浸泡 10 min, 去离子水冲洗、氮气吹干. 清洁的 Si 片在真空中 500℃退火 1 h, 然后蒸镀 1 nm 厚的 Au(99.99%)薄膜作为催化剂. 用德国 CreaTec 公司生产的高精度束源炉进行 Zn(99.99%)沉积, 蒸发速率约为 0.005 nm/s. 为了增加 O₂ 的反应活性, 利用美国 SVAT 公司生产的射频(Radio-Frequency Plasma Source, RF)设备使 O₂(99.99%)变成等离子体, O₂ 流量为 5.8 sccm, 生长时衬底温度为 500℃, 真空度为 10⁻² Pa 量级, 生长时间 2 h, 生长得到的样品转移到分析室进行原位的 XPS(Al 靶, Al K α 1486.6 eV)测量.

2 结果与讨论

2.1 ZnO 纳米线阵列的形貌结构分析

图 1 为 ZnO 纳米线阵列的 SEM 照片, 从图中可以看出, ZnO 纳米线阵列整齐地、均匀地垂直生长在 Si(111)衬底上, 直径为 20~30 nm.

当在清洁的 Si(111)表面生长 ZnO 时, 利用 MBE 方法通常得到 ZnO 薄膜, 很难获得纳米线结构. 当蒸镀一定厚度的 Au 薄膜后, ZnO 的生长遵循 VLS 机制, Au 薄膜起到催化剂的作用, 生长一段时间后获得 ZnO 纳米线. 催化剂颗粒尺寸与纳米线直径直接相关^[12], Au 层越薄, 生长的 ZnO 纳米线直径越小. 本次实验蒸镀的 Au 薄膜厚度为 1 nm, 纳米线的直径只有 20~30 nm.

图 2 是 ZnO 纳米线的 XRD 图谱, 从图谱中可看到, 衍射峰出现在 34.46°、36.32°、47.61°、62.94°、

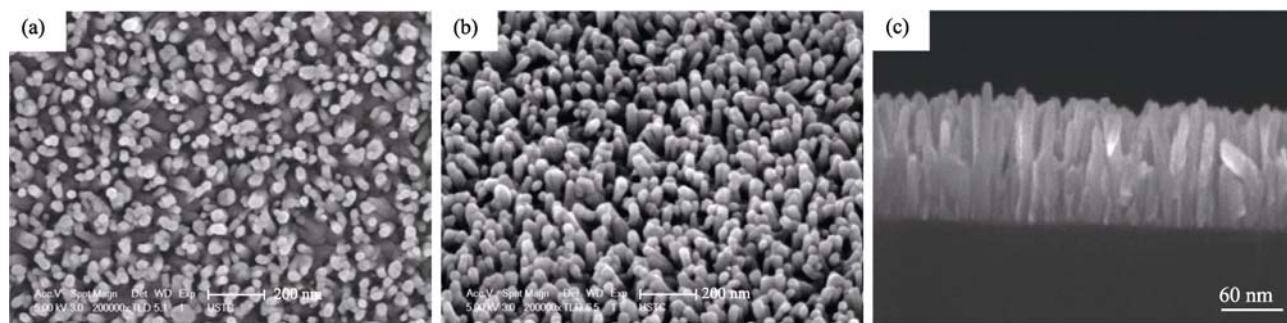


图 1 ZnO 纳米线 FE-SEM 照片

Fig. 1 FE-SEM images of ZnO nanowires

(a) Top view image; (b) 45° tilted view image; (c) Cross-section image

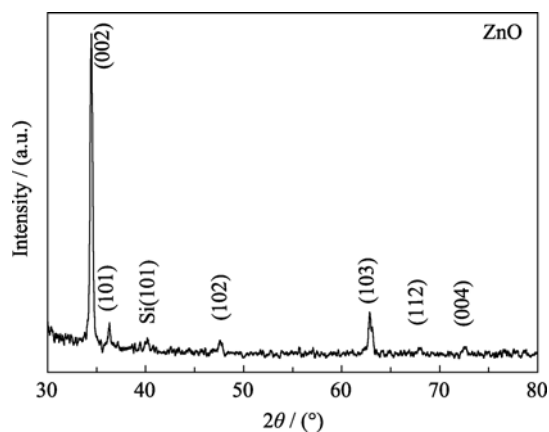


图2 ZnO 纳米线的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of ZnO nanowires

68.02°、72.55°六个位置, 分别对应于六方纤锌矿结构 ZnO 的(002)、(101)、(102)、(103)、(112)、(004)晶面, 晶格常数为 $a = 0.325$ nm, $c = 0.521$ nm^[18]. 相较而言, 34.46°对应的衍射峰强度最强, 其余衍射峰强度很弱, 表明纳米线阵列具有 c 轴择优取向. 从 XRD 图谱中可以看出, 除了 ZnO 峰和衬底 Si 峰外没有发现其它衍射峰, 从而表明所制的样品为单一的纤锌矿结构. ZnO(002)晶面对应的衍射峰很高且尖锐, 半高宽很窄, 说明结晶质量较好.

采用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对生长 ZnO 纳米线的晶体结构进行了进一步的研究, 如图 3(a)所示, 纳米线的形状类似于棒球球棒, 顶端直径最大, 约为 20 nm. 由于蒸镀 Au 含量很少, 因此很难分辨 Au 催化液滴. 图 3(b)为图 3(a)方框区域高分辨 TEM(HRTEM)照片, 从图中可以看出, 沿 ZnO

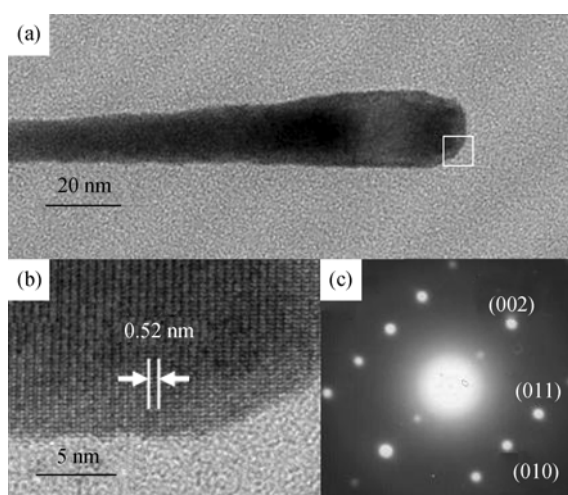


图3 (a)ZnO 纳米线的 TEM 照片, (b) ZnO 纳米线的 HRTEM 图像和(c)选区电子衍射图(SAED)

Fig. 3 (a) TEM image of a single ZnO nanowire (b) HRTEM image of the ZnO nanowire and (c) corresponding selected area electron diffraction pattern (SAED)

纳米线 c 轴方向的晶面间距约为 0.52 nm^[19]. 图 3(c)为相应区域的选取电子衍射(SAED)图像, 该衍射图与六方相 $\overline{2110}$ 晶带轴衍射标准花样一致. 依据 HRTEM 和 SAED 分析, 进一步确定 ZnO 纳米线沿(002)方向择优生长, 这与 XRD 结果一致.

2.2 ZnO 纳米线阵列的原位 XPS 谱分析

图 4 为 ZnO 纳米线的 XPS 图谱, 图 4(a)为 Zn2p_{3/2} XPS 谱峰, 峰的位置在 1022.4 eV 处, 从图中可以看出 Zn2p_{3/2} 峰的对称性很好, 且与固体 ZnO 中的 Zn2p_{3/2} 的结合能基本一致, 说明 Zn 基本上处于氧化状态, 即处于+2 价态^[20].

图 4(b)为 O1s XPS 谱. 经高斯拟合后, 可解迭出三个谱峰 O_a、O_b、O_c, 结合能分别为 531.1、532.4、533.5 eV. 主峰 O_a 对应于 ZnO 六方纤锌矿结构中 O²⁻离子, 即 Zn-O 键. 结合能最高的 O_c 峰则来源于 ZnO 纳米线表面较为松散结合的 O, 比如 OH 或吸附的 O₂. 而 O_b 峰则与 ZnO 纳米线阵列中缺氧区域的 O²⁻离子有关^[21]. 由此可见, O 空位浓度的变化可能导致各组分峰强的变化, 且在纳米线表面高结合能比低结合能的峰强改变的更为明显, 说明缺氧区域主要集中在纳米线的表面, 这可能有利于 ZnO 纳米线阵列的稳定^[22].

2.3 ZnO 纳米线阵列的 PL 谱分析

为了研究 ZnO 纳米线的光学特性, 对样品做了光致发光谱分析, 结果如图 5. 室温下激发波长为 325 nm. 从图 5 中可以看到, 在 380 nm 附近有强的近紫外发光峰, 是由于激子复合产生的 ZnO 宽带隙带边发射, 为 ZnO 的本征发射^[20]. 在 475~650 nm 区域的可见光发射峰, 通常认为是由于 ZnO 内部缺陷造成的, 如锌空位(V_{Zn})、氧空位(V_O)、锌间隙原子(Zn_i)、氧间隙原子(O_i)等. ZnO 在可见光区域通常可观察到三个发射峰^[23], 绿光发射(~525 nm 或 2.5 eV)可能是源于 ZnO 中氧空位; 黄光发射(~580 nm 或 2.1 eV), 可能是来源于 ZnO 中存在的氧间隙原子; 而关于 ZnO 的红光发射(~640~680 nm 或 1.8~

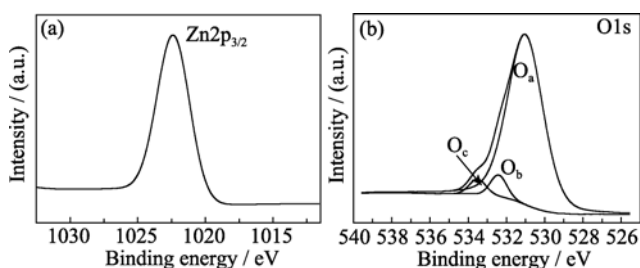


图4 ZnO 纳米线 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of ZnO nanowires

(a) Zn2p; (b) O1s

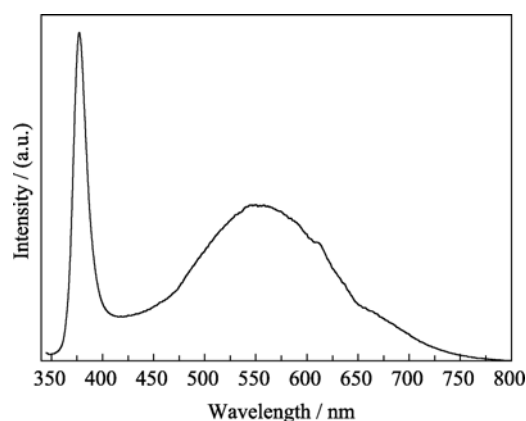


图 5 ZnO 纳米线的室温 PL 图谱

Fig. 5 Room temperature PL spectrum of ZnO nanowires

1.9 eV)报道相对较少,结合 Hur 等^[24]的研究结果,初步认为红光发射可能与锌间隙和氧空位向氧间隙的跃迁有关。

3 结论

在 MBE 系统和氧等离子体气氛下,用 Au 薄膜为催化剂,衬底温度控制在 500℃,在 Si(111)衬底上实现了 ZnO 纳米线阵列的低温有序生长。ZnO 纳米线的生长机理为 VLS 机理。用 FE-SEM、XRD、HRTEM、原位 XPS 和 PL 分析技术,对 ZnO 纳米线阵列的形貌结构和光学性能进行了表征。结果显示,ZnO 纳米线垂直生长在 Si(111)衬底上,直径为 20~30 nm。ZnO 纳米线具有较好的光学特性和结晶质量,为六方纤锌矿结构,优先沿着 *c* 轴方向生长。PL 谱结果表明,除了在 380 nm 有强烈的近紫外发射峰外,通常在可见光区域存在三个发射峰,分别为绿光发射、黄光发射和红光发射,这可能是由于 ZnO 内在缺陷所造成的。

参考文献:

- [1] Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, *et al.* Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nat. Mater.*, 2005, **4**(1): 42–46.
- [2] Huang M H, Mao S, Feick H, *et al.* Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, 2001, **292**(5523): 1897–1899.
- [3] Cui Y, Wei Q Q, Park H K, *et al.* Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science*, 2001, **293**(5533): 1289–1292.
- [4] Deng S Z, Fan H M, Wang M, *et al.* Thiol-capped ZnO nanowire/nanotube arrays with tunable magnetic properties at room temperature. *ACS Nano*, 2009, **4**(1): 495–505.
- [5] Zheng M J, Zhang L D, Li G H, *et al.* Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique. *Chemical Physics Letters*, 2002, **363** (1/2): 123–128.
- [6] Cui J B, Gibson U J. Electrodeposition and room temperature ferromagnetic anisotropy of Co and Ni doped ZnO nanowire arrays. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(13): 133108–1–3.
- [7] LI Bi-Hui, TANG Yi-Wen, ZHANG Xin, *et al.* Hydrothermal Synthesis of ZnO nanorod arrays and their morphology control. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22**(3): 403–406.
- [8] SUN Ying-Lan, BIAN Ji-Ming, LI Qing-Wei, *et al.* Effects of substrate on the structure, morphology and optical properties of vertically aligned ZnO nanorod arrays grown by low-temperature CBD method. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(10): 1115–1120.
- [9] 夏文高, 陈金菊, 邓宏. 低温 CVD 法在玻璃衬底上制备 ZnO 纳米线阵列. *发光学报*, 2010, **31**(2): 258–260.
- [10] Wu Y Y, Yang P D. Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **123**(13): 3165–3166.
- [11] 程和, 李燕, 王锦春, 等. ZnO 纳米线的合成与生长机理. *发光学报*, 2006, **27**(6): 991–994.
- [12] Yang P D, Yan H Q, Mao S, *et al.* Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties. *Advanced Functional Materials*, 2002, **12**(5): 323–331.
- [13] Ramgir N S, K Subannajui, Yang Y, *et al.* Reactive VLS and the reversible switching between VS and VLS growth modes for ZnO nanowire growth. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(23): 10323–10329.
- [14] Pan Z W, Tao J, Zhu Y, *et al.* Spontaneous growth of ZnCO₃ nanowires on ZnO nanostructures in normal ambient environment: unstable ZnO nanostructures. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(1): 149–154.
- [15] 周映雪, 史向华, 俞根才, 等. 分子束外延生长 ZnO 薄膜及性能研究. *核技术*, 2003, **26**(1): 9–12.
- [16] El-Shaer A, Mofor A C, Bakin A, *et al.* High-quality ZnO layers grown by MBE on sapphire. *Superlattices and Microstructures*, 2005, **38**(4/5/6): 265–271.
- [17] 徐法强, 张文华, 徐彭寿, 等. 表面物理光束线和试验站的建设 and 研究进展. *中国科学技术大学学报*, 2007, **37**: 381–386.
- [18] 李育洁, 张海明, 胡国峰, 等. 热蒸发法制备纳米结构 ZnO 及其生长机理. *武汉大学学报(理学版)*, 2010, **56**: 21–25.
- [19] Li S Y, Pang L, Lee C Y, *et al.* Field emission and photofluorescent characteristics of zinc oxide nanowires synthesized by a metal catalyzed vapor-liquid-solid process. *Journal of Applied Physics*, 2004, **95**(7): 3711–3716.
- [20] 孙海波, 石峰, 曹玉萍, 等. Au 点阵模板控制生长 ZnO 堆垒单晶棒. *微细加工技术*, 2010, **47**(5): 277–281.
- [21] Hsieh P T, Chen Y C, Kao K S, *et al.* Luminescence mechanism of ZnO thin film investigated by XPS measurement. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2008, **90**(2): 317–321.
- [22] Chen M, Wang X, Yu Y H, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films. *Applied Surface Science*, 2000, **158**(1/2): 134–140.
- [23] Leprince-Wang Y, Bouchaib S, Brouri T, *et al.* Fabrication of ZnO micro- and nano-structures by electrodeposition using nanoporous and lithography defined templates. *Materials Science and Engineering: B*, 2010, **170**(1/2/3): 107–112.
- [24] Hur T-B, Jeon G S, Hwang Y-H, *et al.* Photoluminescence of polycrystalline ZnO under different annealing conditions. *Journal of Applied Physics*, 2003, **94**(9): 5787–5790.