

doi: 10.3788/gzxb20124106.0728

不同条件制备的 ZnO 纳米梳结构及其性能研究

王爱华, 吕林霞, 宋海珍, 宋金璠, 包特木尔巴根, 卢成

(南阳师范学院 物理与电子工程学院, 河南 南阳 473061)

摘要:采用热蒸发法通过改变衬底放置条件在 Si(111) 衬底上制备出了 ZnO 纳米梳结构. 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、分光光度计、场发射装置对样品的结构、形貌、光致发光光谱及场发射特性进行了分析. XRD 结果表明衬底水平放置(A)和衬底竖直放置(B)制备出的样品均属于多晶六角纤锌矿结构. SEM 结果表明两种衬底放置条件下的样品均为纳米梳状结构, 改变衬底放置条件 ZnO 纳米梳的尺寸和形貌有明显改变, 其中竖直放置衬底的样品 B 纳米尺寸较小且比较均匀. 室温下的光致发光光谱表明样品 B 的紫外峰较样品 A 出现了蓝移, 此外样品 B 的紫外峰强和可见光峰强比值较大, 说明此样品的结晶质量较好. 场发射特性测试结果表明两个样品的场发射都是通过电子隧道效应进行的, 且样品 B 的场发射性能优于样品 A.

关键词:ZnO 纳米梳; 热蒸发; 光致发光光谱; 场发射

中图分类号:O469; O78

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2012)06-0728-4

0 引言

氧化锌(ZnO)是一种 n 型宽带隙(室温下 3.37 eV) II-VI 族化合物半导体, 具有六方纤锌矿结构. 在室温下具有较大的激子束缚能(60 meV), 可以实现室温下的紫外受激辐射. 由于其优异的物理化学性质^[1-3], ZnO 被广泛应用于气敏湿敏传感器、表面声波器件、透明导电薄膜和太阳能电池等诸多领域. 自从 ZnO 薄膜室温光泵浦紫外受激发射在“Science”上专题报道以来, 氧化锌迅速成为半导体激光器件领域研究的新热点. 1997 年 5 月“Science”第 276 卷以“Will UV Laser Beat the Blues?”为题对此作了专门报道^[4], 称 ZnO 薄膜紫外光发射的研究是“一项伟大的工作”, 因此, ZnO 的紫外激光研究成为继 GaN 的蓝光热之后的又一热点. 至今, 世界各发达国家都有研究小组在从事 ZnO 方面的研究工作, 关于 ZnO 材料的科研成果不断涌现, 例如: 奚春宇、陈杰胜等人认为由于量子尺寸效应, 纳米氧化锌会表现出一些块体氧化锌所没有的特性^[5]. 刘娟和张跃等人通过对掺杂后的 In/ZnO 纳米盘进行室温光致发光谱表征表明纳米盘紫外发射峰位稍有蓝移^[6]. 陈传盛、郭凯敏等人发现 Mg 掺杂能够显著提高多壁碳纳米管 ZnO 复合材料的紫外吸收性

能^[7].

本文采用热蒸发法, 通过改变衬底的放置条件制备出了两种新颖的纳米梳结构, 并对其结构、形貌和光致发光光谱进行了研究.

1 实验

将两块 Si(111) 片用去离子水稀释过的氢氟酸稀溶液中浸泡 30 s, 清洗掉硅片表面的氧化物; 再用去离子水超声处理 10 min. 将处理好的硅片垂直放置在石英舟的一端, 将 0.5 g 纯度为 99.999% 的锌粉(蒸发源)放置于在距硅片 10 cm 处. 当管式炉内的真空度抽至最低时通入 N₂ (180 sccm), 打开加热电源, 当炉内温度升至 550℃ 时通入 O₂ (20 sccm), 并在 600℃ 保持 30 min. 生长结束后停止通 O₂, 关闭加热电源, 当温度降至 400℃ 时, 停止通 N₂, 使样品自然冷却. 通过改变衬底放置条件, 分别制得了样品 A(水平放置)和样品 B(竖直放置).

本文采用 X 射线衍射仪(荷兰“Philip X'Pert”型)、场发射电子显微镜(日本“JEOL-JSM-6700F 型”)、光致发光谱测试仪(Hitachi F-4500 型)分别对样品的结构、形貌及光学性质进行了表征.

2 结果与讨论

图 1 中(a)和(b)分别是样品 A(水平放置)和 B

基金项目:河南省自然科学基金(No. 102300410209, No. 112300410188, No. 112300410187, No. 112300410112)和南阳师范学院专项项目(No. zx2010010)资助

第一作者:王爱华(1982-), 女, 讲师, 博士, 主要研究方向为半导体薄膜材料. Email: ketty0212@163.com

收稿日期:2011-12-13; **修回日期:**2012-02-27

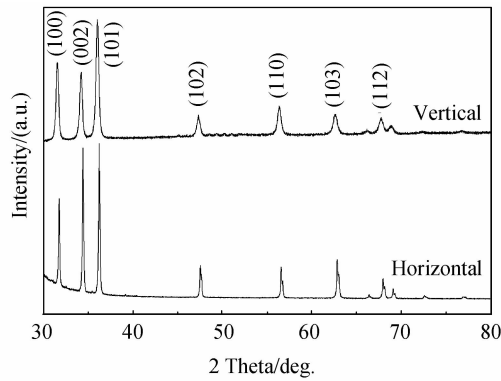


图 1 不同衬底放置条件下 ZnO 样品的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patten of ZnO samples with different substrates placed conditions

(竖直放置)的 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 谱。从图中可以看到样品 A 和 B 在 31.501° , 34.3789° , 36.10112° , 47.3004° , 56.3267° , 62.5532° , 67.7768° 处都有衍射峰。与标准衍射卡 No. 03-065-3411 对比, 这些峰位分别与六方纤锌矿 ZnO 的 (100), (002), (101), (102), (110), (103) 和 (112) 晶向相对应。由 Bragg 公式

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (1)$$

其中, λ ($\lambda = 0.1541874 \text{ nm}$) 是 X 射线的波长, d 为相应的晶面间距, θ 为入射 X 射线与晶面的夹角, 且 $c = 2d$, $a = c/1.601$ 。计算得到样品的晶格常量 $a = 0.3252 \text{ nm}$, $c = 0.5212 \text{ nm}$, 与标准的 ZnO 晶格常量 ($a = 0.325 \text{ nm}$, $c = 0.521 \text{ nm}$) 非常接近^[8-9]。由以上分析表明所制得的 ZnO 纳米材料具有多晶六角纤锌矿结构。

图 2 中 (a₁)、(a₂) 和 (b₁)、(b₂) 分别为样品 A 和 B 的低倍和高倍扫描电镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 图片。从图中可以明显看出, 两个样品均由梳状结构无规则排列而成, 我们把这些梳状结构分成两个部分, 纳米带和齿子部分的纳米线。其中样品 A 的梳齿长度 $10 \sim 15 \mu\text{m}$, 直径在 $200 \sim 250 \text{ nm}$ 之间, 样品 B 的梳齿直径在 $10 \sim 20 \text{ nm}$ 之间且十分均匀, 相比而言样品 B 中 ZnO 纳米结构尺寸较小且比较均匀。因为 B 衬底是竖直放置, N_2 气流带来的大量 Zn 原子或已经合成的 ZnO 分子将被衬底反射, 衬底上成核点较少, 生长速率较慢, 所以生长出的 ZnO 纳米梳结构细而长且均匀; 而 A 衬底是水平放置, N_2 气流携带大量的 Zn 源落在 Si 衬底上, 成核点多且生长速率较快, 部分纳米线生长过快而断裂倒在其他梳状结构上, 因此生长出来的 ZnO 纳米梳结构尺寸较大且不均匀。结果表明, 改变衬底的放置条件将直接影响 ZnO 的生长形貌。

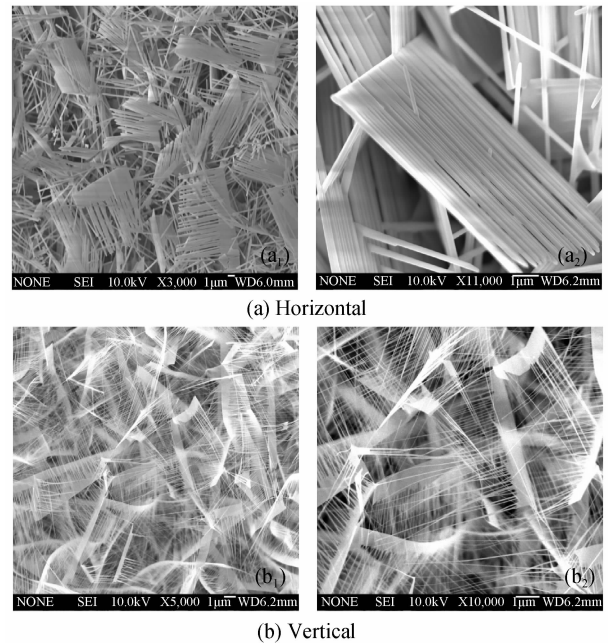


图 2 不同衬底放置条件下 ZnO 样品的 SEM 图片
Fig.2 SEM picture of ZnO samples with different substrates placed conditions

图 3 是样品 A 和 B 的室温光致发光光谱, 采用 325 nm 的激发波长激发。ZnO 的发光属于典型发光行为, 由紫外发射和可见光发射组成, 紫外发射源于自由激子的复合发光, 可见发射源于与缺陷相关的深能级缺陷发光^[10-11]。图 3(a) 为样品 A 的 PL 谱, 从图中可以看到在 388 nm 附近出现了紫外发光峰, 在 495 nm 附近出现了很强的绿光发光峰, 说明样品 A 中的缺陷较多。图 3(b) 为样品 B 的 PL 谱, 在 380 nm 附近出现了较强的紫外发光峰, 在 466 nm 附近出现了非常弱的蓝光发光峰, 此样品的紫外峰强和可见光峰强比值较大, 说明此样品的结晶质量较好。通过对比发现: 样品 B 的紫外峰较样品 A 有 8 nm 左右的蓝移, 这是由于随着晶粒尺寸的减小, 产生了量子尺寸效应, 从而使紫外峰的位置发生蓝移。

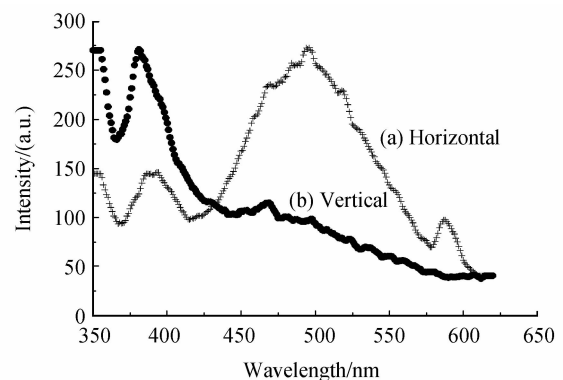


图 3 不同衬底放置条件下样 ZnO 样品的 PL 谱
Fig.3 PL spectra of ZnO samples with different substrates placed conditions

对 A、B 两个样品进行了场发射性能测试,从而进一步研究衬底放置位置对纳米氧化锌进行场发射性能的影响,结果如图 4 所示.当阴阳极之间所发射的电流密度 $J=1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的场强为开启场强,当 $J=1 \text{mA}/\text{cm}^2$ 时的场强为阈值场强,开启场强等于开启电压除以阴阳极之间的距离,阈值场强等于阈值电压除以阴阳极之间的距离,开启场强、阈值场强越小,表明材料的场发射性能越好^[12].从图中的 $F-N$ 曲线可以看出,这两个样品的场发射都是通过电子隧道效应进行的.样品 A 的开启场强为 $1.2 \text{V}/\mu\text{m}$,阈值场强为 $5 \text{V}/\mu\text{m}$;样品 B 的开启场强为 $0.8 \text{V}/\mu\text{m}$,阈值场强为 $2.03 \text{V}/\mu\text{m}$.通过对比这四个样品的开启场强和阈值场强的数据,很容易得出: B 样品的电子发射能力比较强, A 的较弱.场发射性能的好坏受到纳米结构的形貌、生长密度、直径、掺杂效应等因素的影响.纳米梳结构杂乱分布的形貌产生的屏蔽效应相对较弱,并且其纳米线顶端尖细的形貌对场发射效应极其有利,非常有助于电子的发射.相比而言,样品 B 中纳米梳的尺寸较小,所以样品 B 的场发射性能优于样品 A.

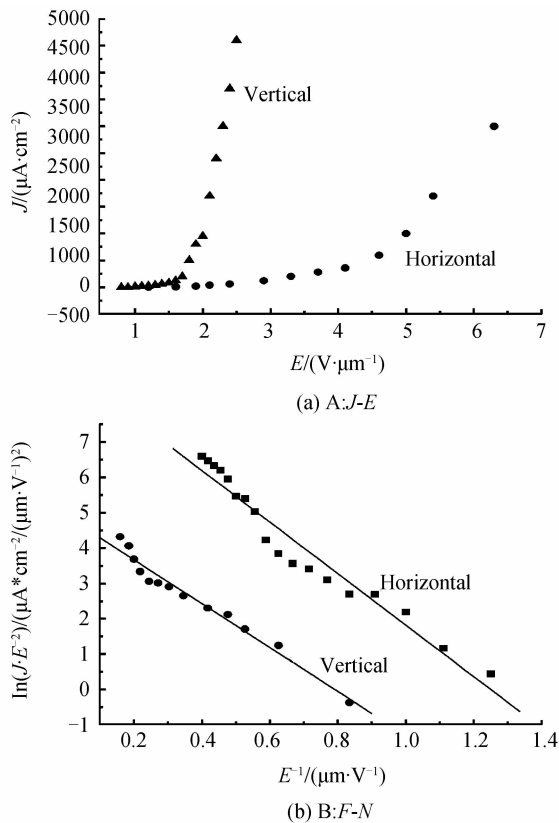


图 4 ZnO 样品的场发射特性曲线

Fig. 4 Field emission curves of ZnO samples

3 结论

采用热蒸发法在 Si 衬底上制备出了氧化锌纳米梳结构. XRD 结果表明样品都属于多晶六角纤锌矿结构. SEM 和室温光致发光光谱结果表明衬底放置条件明显影响样品的形貌和结晶质量.其中衬底水平放置制备出的梳状结构的尺寸较大且缺陷较多;而竖直放置制备出的纳米梳的尺寸较小且结晶质量较高,其紫外峰前者出现了蓝移,且其场发射性能较好.

参考文献

- [1] KALE R B, HSU Y J, LIN Y F, *et al.* Synthesis of stoichiometric flowerlike ZnO nanorods with hundred percent morphological yield[J]. *Solid State Communication*, 2007, **142** (5): 302-305.
- [2] BARRECA D, COMINI E, FERRUCCI A P, *et al.* First example of ZnO TiO₂ nanocomposites by chemical vapor deposition: structure, morphology, composition, and gas sensing performances[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, **19** (23): 5642-5649.
- [3] CHENG K, CHENG G, WANG S J, *et al.* Surface states dominative Au schottky contact on vertical aligned ZnO nanorod arrays synthesized by low-temperature growth[J]. *New Journal of Physics*, 2007, **9**(7): 214.
- [4] SERVICE R F. Materials science: will UV lasers beat the blues[J]. *Science*, 1997, **276**(5314): 895-898.
- [5] XI Chun-yu, LI Guo-dong, CHEN Jie-sheng. Preparation and photoluminescence of ZnO/SAPO-34 composite[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, **20**(10): 1141-1144. 奚春宇, 李国栋, 陈接胜. ZnO/SAPO-34 组态体的制备及发光性质研究[J]. *无机化学学报*, 2004, **20**(10): 1141-1144.
- [6] LIU Juan, ZHANG Yue, QI Jun-Jie, *et al.* Fabrication and characterization of in-doped zinc oxide nanodisks [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2006, **22**(1): 38-42. 刘娟, 张跃, 齐俊杰, 等. 掺铜氧化锌纳米盘的制备、结构及性质研究[J]. *物理化学学报*, 2006, **22**(1): 38-42.
- [7] CHEN Chuang-sheng, GUO Kai-min, NING Zhen-wu, *et al.* Multi-walled carbon nanotubes supported Mg-doped ZnO nanoparticles[J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, **41** (1): 127-130. 陈传盛, 郭凯敏, 宁振武, 等. 多壁碳纳米管负载镁掺杂氧化锌纳米颗粒的研究[J]. *功能材料*, 2010, **41**(1): 127-130.
- [8] 李树棠. 晶体 X 射线衍射学基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990, 131-148.
- [9] 马礼敦. 近代 X 射线多晶体衍射-实验技术与数据分析[M]. 北京: 化工出版社, 2004 年 4 月.
- [10] BAGNALL D M, CHEN Y F, ZHU Z, *et al.* Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1998, **184/185**: 605-609.
- [11] ZHAO Z W, TAY B K, CHEN J S, *et al.* Large magnetic moment observed in Co-doped ZnO nanocluster-assembled thin films at room temperature[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(15): 152502.
- [12] 刘学恣, 阴极电子学[M]. 科学出版社, 北京, 1980.

Preparation and Properties of the ZnO Nanocombs

WANG Ai-hua, LÜ Lin-xia, SONG Hai-zhen, SONG Jin-fan, BAO Tmurbagan, LU Cheng
(*School of Physics and Electronic Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang, Henan 473061, China*)

Abstract: The ZnO nanocombs have been successfully synthesized on Si (111) substrates with different substrate placed conditions by thermal evaporation method. The XRD, SEM, specrophotometer and field-emission testing device are used to investigate the morphology, structure, photoluminescence and field emission properties of the ZnO nanocombs. XRD results indicates that both of the two samples under different substrate placed conditions (A: horizontal and B: vertical) belong to polycrystalline hexagonal structure. SEM results show that both of the two samples have nanocomb structure, but the size and the surface morphology of the nanocombs change with the different substrates placed conditions. The nanocombs in sample B are smaller and uniform. The room temperature photoluminescence(PL) spectra results show that the UV emission peak of the sample B appears blue-shift in comparison to that in sample A, and the ratio of the UV emission peak to the visible emission peak in sample B is larger, indicating the high crystallization quality. Besides, The field emission test results show that the field emission of the both two samples conduct through the electronic tunnel effect, and the field emission performance of sample B is better.

Key words: ZnO nanocombs; Thermal evaporation; Photoluminescence spectra; Field emission