

高度 c 轴取向的 ZnO 膜的低温水热法制备

李抒智¹ 周圣明^{*1} 刘红霞¹ 杭 寅¹ 夏长泰¹ 徐 军¹ 顾书林² 张 荣²

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(² 南京大学物理系和固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 在预先镀有 ZnO 纳米层的(0001)蓝宝石衬底上利用低温水热法制备出 ZnO 薄膜。SEM 和 XRD 显示此 ZnO 膜是由六棱柱状阵列构成的, 基于蓝宝石衬底生长, 具有高度的 c 轴择优取向, 且(0004)摇摆曲线的 FWHM 达到 1.8° 。并发现了在水热溶液中加入一定量六次甲基四胺可以调节六棱柱状 ZnO 尺寸比例。

关键词: ZnO 阵列膜; 水热法; (0001)蓝宝石衬底

中图分类号: O611.4; O614.24¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0411-04

Low-temperature Hydrothermal Growth of Oriented [0001] ZnO Film

LI Shu-Zhi ZHOU Sheng-Ming^{1,*} LIU Hong-Xia¹ HANG Yin¹ XIA Chang-Tai¹

XU Jun¹ GU Shu-Lin² ZHANG Rong²

(¹Shanghai Institute of Optical and Fine Mechanics, Shanghai 201800)

(²Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Well-aligned ZnO films have been prepared by using low-temperature hydrothermal approach on (0001) sapphire substrates pre-coated with a ZnO nano-layer by dip-coating. The characterization results by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) indicate that the ZnO films consist of hexagonal rods growing along c axis based on sapphire substrates. The size of ZnO rods could be adjusted by an aqueous solution with methenamine.

Key words: ZnO arrays, hydrothermal approach, (0001) sapphire substrates

0 引 言

最近 ZnO 的 p 型掺杂已经成为现实^[1], ZnO 的研究进入了新的高潮。低维 ZnO 阵列材料具有独特的光学、电学和声学性质, 在太阳能电池、表面声波和压电材料等方面具有广泛的应用前景^[2-4]。ZnO 阵列结构能限制激子运动, 使激子的跃迁强度增强, 其特殊的六角柱结构还可以形成天然的激光谐振腔^[5,6], 因此在紫外激光发射方面倍受关注。最近, 德国 University of Leipzig 的科学家利用在衬底上定向生长 ZnO 纳米晶制备出目前最小的可见光共振

腔^[7,8], 使制备 ZnO 纳米激光器成为可能。

目前 ZnO 阵列的制备方法(如气-液-固^[9,10]、化学气相沉积法^[11]), 设备昂贵, 条件苛刻, 操作复杂, 制备温度较高, 所制备出的 ZnO 阵列含有较多的缺陷, 且不利于 ZnO 阵列膜的大面积制备。Vayssieres 等人用简单的湿化学方法, 制备出 ZnO 六棱柱, 但其 c 轴取向还不够好^[12,13]。我们通过采用先驱膜和水热法相结合, 得到了高度择优取向 ZnO 棒状阵列, 且可通过改变生长条件调节 ZnO 阵列尺寸, 这预示着可以在低温下用湿法化学的方法实现 ZnO 棒状阵列的可控性生长。

收稿日期: 2005-06-20。收修改稿日期: 2005-12-12。

国家重点基金资助项目(No.50532100), 上海市科学技术委员会, 上海半导体照明工程技术研究中心资助课题(No.05dz1106)。

*通讯联系人。E-mail: zhousm@siom.ac.cn; Tel: 021-69918482

第一作者: 李抒智, 男, 26 岁, 工程师; 研究方向: 半导体衬底和水热法研究。

1 实验部分

1.1 ZnO 膜的制备

利用预先制备的胶体,通过 Dip-coating 的方法在(0001)蓝宝石衬底上制备一层 ZnO 膜。溶胶由二水合醋酸锌($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.0%)、乙二醇甲醚和作为稳定剂的单乙醇胺制得,其中 Zn^{2+} 物质的量浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,单乙醇胺和 Zn^{2+} 物质的量之比为 1:1,混合溶液在 60°C 下搅拌 8 h 变澄清。Dip-coating 制备的薄膜经 600°C 退火 2 h 处理。

1.2 ZnO 阵列的制备

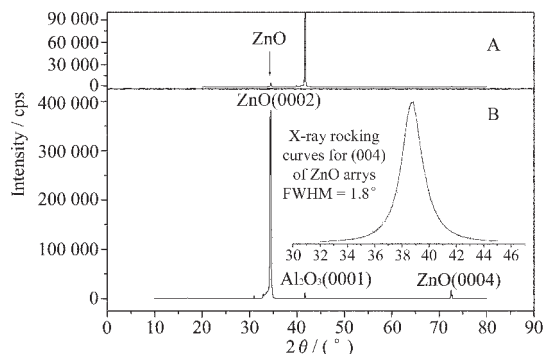
用 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配置混合溶液并控制溶液的 pH 值在 10.8 附近,再加入一定量酒精制备成水热溶液,将第一步制备的样品浸没于该水热溶液,在水热条件下分别反应 30 min、60 min 和 12 h,水热反应温度均为 200°C ,反应结束后自然降温至室温,取出晶片,用去离子水对晶片表面进行清洗后在 100°C 下烘干。

1.3 ZnO 阵列的表征

采用日本 D/max-2500 自动 X 射线衍射仪对生成的 ZnO 阵列薄膜结构进行相成分和择优取向分析,测试条件为 Cu 靶 $K\alpha$ 线,管电压 40 kV,管电流 300 mA,测试角度 2θ 范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。样品形貌采用了日本高/低真空扫描电子显微镜 JSM-6360LA 观察。

2 结果与讨论

图 1 是水热处理前后蓝宝石表面的 XRD 结果。图 1A 显示使用 Dip-coating 法制膜再经 600°C 下退火 2 h 后,在蓝宝石表面出现了一层有 c 轴择优取向的 ZnO 薄层。图 1B 为该 ZnO 薄层接着在 200°C



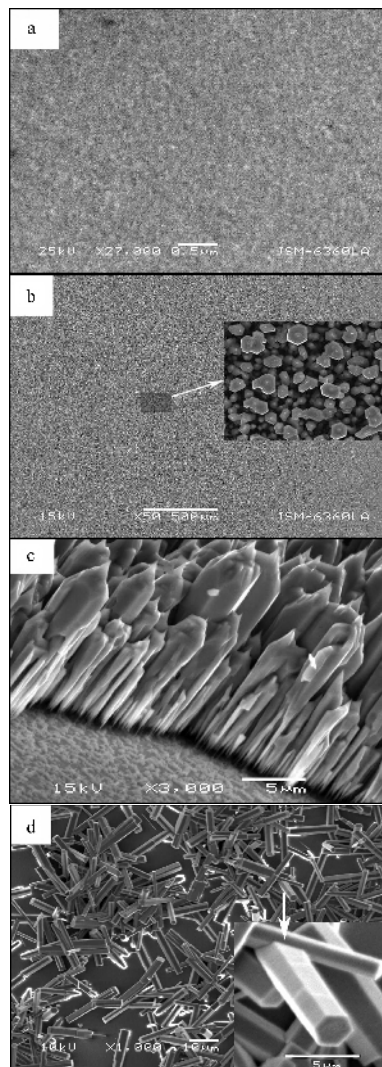
A: ZnO film by dip-coating; B: ZnO film after hydrothermal processing for 12 h at 200°C

图 1 蓝宝石表面 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of ZnO film on sapphire substrates

下水热处理 12 h 后蓝宝石表面的 XRD 结果。X 射线衍射图表明蓝宝石表层为 ZnO,且有高度 c 轴择优取向。进一步对样品表面生成的 ZnO 薄膜做(0004)摇摆曲线,结果显示半高宽(FWHM)约为 1.8° 。

图 2a 为使用 Dip-coating 法制备 ZnO 膜再经 600°C 下退火 2 h 后的结果,可以发现蓝宝石表面均匀地出现了一层 ZnO 晶粒组成的薄膜,晶粒直径小于 100 nm 。图 2b 为带有这种 ZnO 纳米层的衬底在 200°C 下经水热处理 12 h 后的表面形貌,图中呈现了大面积的六棱柱阵列。这些六棱柱直径为 $4 \sim 10 \mu\text{m}$,高度为 $20 \sim 25 \mu\text{m}$ (如图 2c 显示),六棱柱大小不均匀,且有部分晶粒还出现了合并。图 2c 为衬



a: ZnO film by dip-coating; b and c: a top view and a cross-section view of ZnO arrays on substrates after hydrothermal growth for 12 h at 200°C , respectively; d: ZnO powders after hydrothermal growth

图 2 ZnO 膜的 SEM 形貌图

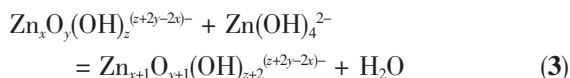
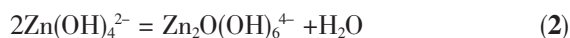
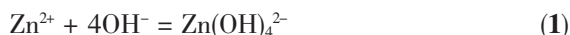
Fig.2 SEM images of ZnO films

底边缘的侧向形貌,图中显示水热处理后出现的这些六棱柱结构是基于蓝宝石衬底生长的,即六棱柱均为垂直于衬底表面生长的,与 XRD 观察到的 ZnO 具有较高的择优取向结果一致。图 2d 为同样条件下得到的自由生长粉末,这种粉末是由杂乱排列的六棱柱结构组成的,其晶粒的直径为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$,长度为 $15\sim 20\ \mu\text{m}$ 。比较图 2 中的 c 和 d,结果显示蓝宝石衬底和其上预先制备的纳米层对于表面的六棱柱阵列的生长起着重要作用。

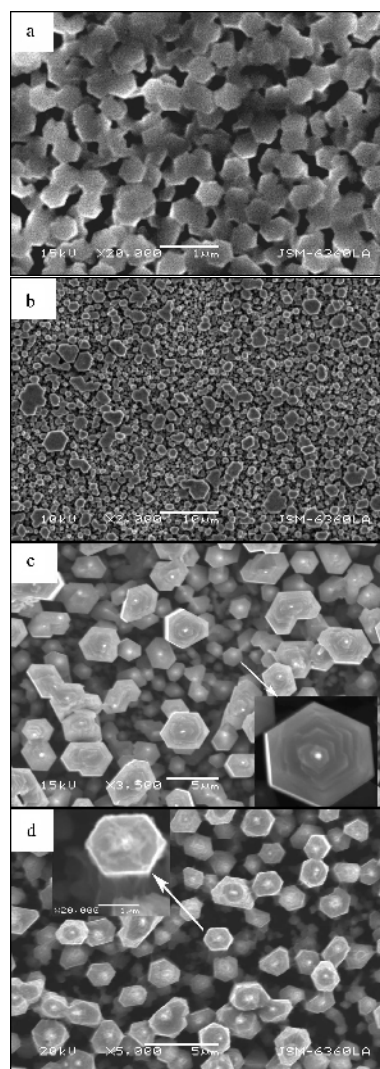
为了观察水热反应过程中 ZnO 薄膜的生长过程,分别对镀有 ZnO 纳米层的蓝宝石衬底 $200\ ^\circ\text{C}$ 水热处理 30 min、60 min 和 12 h,结果如图 3 中 a、b、c 所示。处理 30 min 的 SEM 形貌显示表面出现了直径在 500 nm 左右、大小均匀的 ZnO 六棱柱结构,其顶面非常平滑。而水热处理 60 min 后 ZnO 的晶粒明显长大(图 3b),且部分晶粒出现了合并现象。当水热处理时间达到 12 h 后,ZnO 晶粒得到充分的成长,且在每个 ZnO 晶粒顶部出现了螺旋状结构(如图 3c)。

图 3d 为加入 $0.05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 六次甲基四胺溶液并在 $200\ ^\circ\text{C}$ 水热处理 12 h 后得到的结果,形貌显示 ZnO 晶粒的均匀性有所提高,晶粒的直径为 $3\sim 5\ \mu\text{m}$,小于同等水热条件下不加六次甲基四胺得到的晶粒直径($4\sim 10\ \mu\text{m}$)。结果表明在水热反应体系中加入六次甲基四胺水溶液后,得到的 ZnO 晶粒尺寸会发生一定程度的改变。

反应式(1)、(2)、(3)给出了水热溶液中的反应情况:



可以看出反应生成了 $\text{Zn}_{x+1}\text{O}_{y+1}(\text{OH})_{z+2}^{(\varepsilon+2y-2x)-}$,这种分子团在水热条件下逐渐团聚后生成 ZnO 微晶^[14]。对于在没有衬底的情况下,反应中生成 ZnO 微晶自发成核后逐步长大,由于各晶粒的生长条件均一,所以晶粒尺寸也较为均匀(图 2d),各小晶粒无规则排列、大小均匀且呈六棱柱形。而在预先制备有 ZnO 纳米层的衬底上,水热反应初期这些 ZnO 微晶在原有 ZnO 纳米晶粒的基础上成核,之后由于 ZnO 沿 c 轴方向生长较快^[5],故而晶粒沿 c 轴方向逐渐长高。由于这些沿衬底表面生长出来的晶粒分布密集,当在生长了一段时间后,即 ZnO 沿 c 轴方向生长到一



a, b, c: at $200\ ^\circ\text{C}$ for 30 min, 60 min and 12 h, respectively; d: with some methenamine ($0.05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

图 3 不同条件下生长的 ZnO 阵列形貌

Fig.3 SEM images of ZnO array films on sapphire substrates in different hydrothermal conditions

定程度后,由于晶粒变粗晶粒间出现了合并,合并之后继续沿 c 轴方向快速生长,最终形成微米量级的六棱柱结构(如图 2c 所示),在每个晶粒的底部由许多小“晶粒”组成。可见,蓝宝石表面的 ZnO 纳米层在水热反应过程中对于 ZnO 晶粒的成核和沿 c 轴高度取向生长起着关键作用。

3 结 论

(1) 采用水热法在镀有 ZnO 纳米层的(0001)蓝宝石衬底上制备出了大面积且具有高度 c 轴择优取向的 ZnO 阵列薄膜,且此阵列膜摇摆曲线 FWHM

约为 1.8° 。

(2) 通过加入一定量六次甲基四胺的方法可以有效地控制 ZnO 晶粒的尺寸大小。

(3) 随着水热反应时间的延长, ZnO 晶粒出现了螺旋状结构。

(4) 蓝宝石衬底上的 ZnO 纳米层起籽晶作用, 水热条件下 ZnO 在纳米层上成核生长合并从而得到阵列膜。

参考文献:

- [1] Atsushi Tsukazaki, Akira Ohtomo, Takeyoshi Onuma, et al. *Nature materials*, **2005**, *4*, 42~46
- [2] Lin B, Fu Z, Jia Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *79*: 943~945.
- [3] Zu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. *J. Solid State Commun.* **1997**, *103*: 459~463
- [4] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, *70*: 2230~2232
- [5] Tang Z K, Yu P, Wong G K L et al. *Nonlinear Optics*, **1997**, *18*: 335~338
- [6] Segawa Y, Ohtomo A, Kawasaki M et al. *RIKEN Rev.*, **1997**, *17*: 19~20
- [7] Yang P, et al. *Adv. Func. Mat.*, **2002**, *12*, 323
- [8] Thomas N, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *93*: 103903-1103903-4
- [9] Huang M H, Wu Y Y, Feick H, et al. *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 113~116.
- [10] Kong Y C, Yu, D P, Zhang B, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *78*, 407~409
- [11] Wu, J J, Liu S C. *Adv. Mater.*, **2002**, *14*: 215~218
- [12] Vayssieres L. *Adv. Mater.*, **2003**, *15*(5): 464~466
- [13] Vayssieres L, Keis K, Lindquist S E et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*(17): 3350~3352
- [14] Li Wenjun, Shi Erwei, Zheng Yanqing, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, **2001**, 1381~1383
- [15] Li W J, Shi E W, Zhong W Z, et al. *J. Cryst. Growth*, **1999**, *203*, 186~196