

图案化锥形氧化锌纳米带的原位热氧化法制备与发光性质

李 丽^{*,1,2} 杨合情² 马军虎² 贾殿赠³

(¹ 新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

(² 陕西师范大学化学与材料科学院大分子科学陕西省重点实验室, 西安 710062)

(³ 新疆大学应用化学研究所, 乌鲁木齐 830046)

摘要: 采用光刻技术制备出图案的锌膜, 所得锌膜与纯氧在 700 °C 氧化反应 10 min, 在锌膜的表面上原位生长出具有图案的锥形 ZnO 纳米带阵列, 实现了 ZnO 纳米带生长位置的可控生长。锌膜上得到的锥形 ZnO 纳米带为单晶六方纤锌矿结构, 长度在 1~4 μm , 纳米带根部和顶部的宽度分别在 300~700 nm 和 100~300 nm。提出了锥形 ZnO 纳米带的可能生长机理。在波长为 300 nm 光的激发下, 发现了锌膜上锥形 ZnO 纳米带具有发光峰位于 395 nm 弱的紫外光发光和 510 nm 强的蓝绿光发光, 它们分别起源于 ZnO 宽带隙的激子发射以及表面上离子化氧空位中的电子与价带中光激发的空穴之间的复合。

关键词: ZnO; 锥形纳米带; 图案; 光致发光

中图分类号: O649; O614.24⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)01-0025-05

In-situ Growth and Photoluminescence of the Patterned Conelike ZnO Nanobelts through Thermal Oxidation

LI Li^{*,1,2} YANG He-Qing² MA Jun-Hu² JIA Dian-Zeng³

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

(² Key Laboratory of Macromolecular Science of Shaanxi Province, School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

(³ Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: The patterned zinc film was fabricated by the photolithography. The patterned conelike ZnO nanobelts arrays have been *in-situ* growing on the surface of the patterned zinc film at 700 °C in O₂ atmosphere for 10 min. The control over the growth position of the nanobelts was achieved. The conelike ZnO nanobelts growing on the zinc film were single crystalline with the wurtzite structure, and have lengths of 1~4 μm . The width of the conelike nanobelts on the bottom and the tip are 300~700 nm and 100~300 nm, respectively. A possible mechanism was also proposed to account for the formation of the conelike ZnO nanobelts. A weak UV emission at 395 nm and an intense green-blue emission peak at 510 nm were observed from the conelike ZnO nanobelts growing on the zinc film. The 395 and 510 nm emissions are assigned to the free excitation emission from the band gap of ZnO, and recombination of electrons in ionized oxygen vacancies on the surface with photoexcited holes in the valence band, respectively.

Key words: ZnO; conelike nanobelts; pattern; photoluminescence

收稿日期: 2011-06-24。收修改稿日期: 2011-08-18。

新疆维吾尔自治区高校科研重点项目(No.XJEDU2009I01)、新疆大学博士启动基金(No.BS090121)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lili1972@xju.edu.cn, Tel: 0991-8583083

ZnO 是一种直接带隙的宽禁带半导体材料,其禁带宽度约为 3.37 eV,它的激子结合能(60 meV)和光增益系数(300 cm^{-1})比 GaN 的(25 meV, 100 cm^{-1})还高。由于其独特的光学、电子学和化学性质,在传感、太阳能电池、光催化、变阻器和发光二极管等领域具有广泛的应用^[1-2]。众所周知,纳米材料的性能不仅与其尺寸有关,而且与其形貌有关,同时纳米尺度的材料也是构建纳米器件的基本模块。自从 2001 年 ZnO 纳米带的发现^[3]和直立 ZnO 纳米线阵列激光发射^[4]实现以来,ZnO 纳米线、纳米棒、纳米带等纳米结构的制备、物理化学性质及其应用的研究异常活跃。到目前为止,人们已经制备出了 ZnO 纳米线、纳米带、纳米梳、纳米弹簧以及一维 ZnO 纳米棒阵列等纳米结构^[5],研究了它们的光电子、场发射、压电和化学传感特性,利用 ZnO 纳米线或纳米棒研制出了 O_2 ^[6]、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ^[7]和 pH^[8]传感器、场效应晶体管^[9]、逻辑电路^[10]和纳米发电机^[11]。

为了实现纳米器件的集成,需要精确控制 1D 纳米材料的生长位置、尺寸和生长密度。人们利用光刻技术制备出了图案化的 Au 催化剂,再通过分子束外延生长法(MBE)和化学气相沉积法(CVD)按照气-液-固的生长机理生长出了图案化的 ZnO 纳米线/棒阵列^[12-15]。除了上述方法外,人们^[16-17]不使用金属(Au)作催化剂,在图案的硅基底上或覆盖有图案的 ZnO 纳米颗粒的 ITO 玻璃衬底上,通过热蒸发法按照气-固的生长机理制备出图案化的 ZnO 纳米棒。最近,Shim 等^[18]采用水热法制备出图案化的 ZnO 纳米锥。这些方法中,湿化学方法制备温度低,但产物的结晶性能差。MBE 和 CVD 法设备昂贵,操作复杂,常常需要苛刻的真空条件。热蒸发法往往需要较高的反应温度。到目前为止,采用原位生长技术制备图案化的锥形 ZnO 纳米带阵列至今还未见报道。

本文采用光刻和原位生长技术制备出了具有图案的锥形 ZnO 纳米带阵列,研究了锥形 ZnO 纳米带的生长过程和发光特性,提出了可能生长机理。观察到了紫外和可见光的发射现象。该方法设备简单,操作方便,可望应用于纳米器件的制备及相关光电性质的研究。

1 实验部分

1.1 图案化锌膜的制备

图案化锌膜的制备过程如图 1 所示:(1)在抛

光的洁净单晶硅片(长×宽:10 mm×10 mm,晶向:[110])的表面旋转涂敷一层六甲基乙硅氮烷(HMDS);(2)在其表面再旋转涂敷一层 BP212 紫外正型光刻胶,甩胶速度为 $4700\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$;(3)将涂有光刻胶的硅片放入到 95 °C 烘箱中,前烘 10 min;(4)采用 URE-2000/17 型紫外光刻机(中国科学院光电技术研究所)对掩模版和涂有光刻胶的硅片进行接触式曝光(灯源为直流高压汞灯,其功率为 200 W,曝光波长为 365 nm,曝光时间为 20 s);(5)将曝光后的硅片放入到 105 °C 烘箱中,中烘 10 min;(6)再将其放入到显影剂与水体积比为 1:1 的混合溶液中显影,显影时间为 55 s;(7)显影后的硅片用去离子水漂洗干净,离心甩干,如图 1(a)所示;(8)采用 TLC-700/1 箱式光学镀膜机(东泰真空镀膜工程有限公司)对有图案的硅片镀一层锌膜(厚度约为 200 nm),如图 1(b)所示;(9)用无水乙醇去除硅片表面的光刻胶,在硅片的表面得到有一定图案的锌膜,如图 1(c)所示。

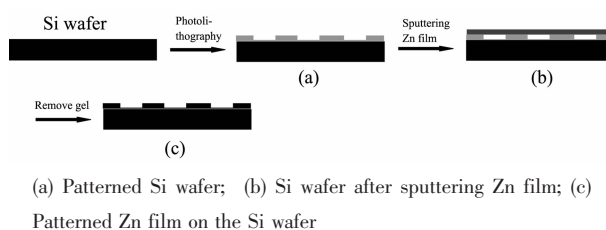


图 1 图案化锌膜的制备示意图

Fig.1 Schematic illustration of the prepared patterned zinc film

1.2 锥形 ZnO 纳米带的制备

将有一定图案锌膜的硅片放入石英舟中,再将该石英舟放入管式炉中的石英管的中心位置。加热前,以 $2.0\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 的流速通入氮气以排除石英管中残留的空气,5 min 后开始加热,加热 60 min 温度升到 700 °C,此时,迅速关闭氮气,改通氧气,其流速为 $2.0\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,在此温度下保持 10 min,停止加热,关闭氧气,在 $1.0\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 流速的氮气中冷却至室温。取出硅片,在硅片的表面有一层灰白色物质生成。

1.3 产物的表征

采用全自动 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对所制备样品的形貌和结构进行分析。XRD 使用的是日本理学 D/MAX-III C X 射线衍射仪,测试条件:Cu $K\alpha$ 靶($\lambda=0.15418\text{ nm}$),加速电压为 40 kV,管流 100 mA,扫描速度 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。SEM 分析采用 FEI Quanta 200 型

扫描电镜, 加速电压 20 kV。TEM 采用的是日本 JEOL 公司 JEM-3010 高分辨透射电镜, 加速电压 200 kV。利用 Edinburgh Instruments FLS 920 单分子计数时间分辨荧光光谱仪测试样品在室温的发射谱, 氙灯作光源。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜分析

为了研究硅片上所得产物的表面形貌, 对硅片上的产物进行了 SEM 分析, 结果如图 2。从图 2(a) 观察到硅片上的产物呈长条形分布, 只有在图形上才会有产物, 而图形以外就没有产物, 从较高放大倍数的 SEM 照片[图 2(b)]可以看出这些产物为一维结构。此外, 在相同的实验条件下, 在硅片的表面制备出另外 1 种图案的一维结构, 如图 2(c) 所示。从高放大倍数扫描电镜照片[图 2(d)]及左下角插图可以看出这种一维结构为具有四方截面的锥形纳米带, 纳米带的长度在 1~4 μm , 厚度在 50~100 nm, 纳米带根部的宽度在 300~700 nm, 且由根部向顶部生长方向上纳米带的宽度逐渐变小, 顶部的宽度在 100~300 nm。

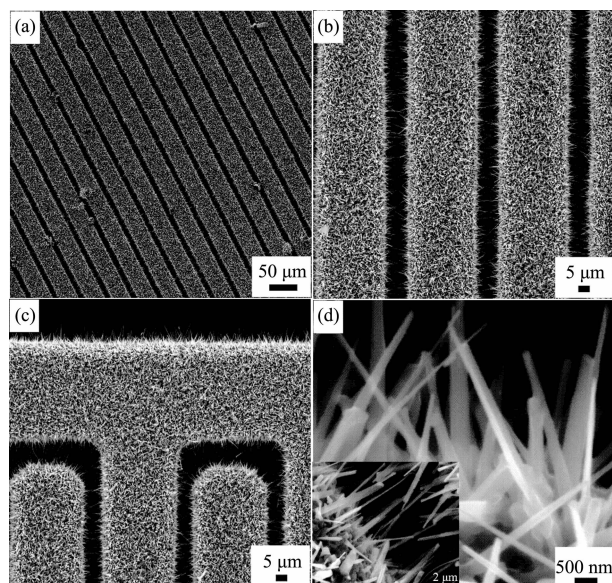


图 2 (a~d) 图案化锥形 ZnO 纳米带不同放大倍数的 SEM 照片

Fig.2 (a~d) SEM images of the patterned cone-like ZnO nanobelts at low and high magnifications

2.2 XRD 分析

对锌膜与纯氧气在 700 $^{\circ}\text{C}$ 氧化反应 10 min 所得锥形纳米带进行了 XRD 分析, 结果见图 3。图中 2θ 为 31.6 $^{\circ}$, 34.3 $^{\circ}$, 36.2 $^{\circ}$, 47.5 $^{\circ}$, 56.5 $^{\circ}$, 62.7 $^{\circ}$ 和 68.1 $^{\circ}$

衍射峰(用“◆”标注)与六方纤锌矿结构 ZnO(PDF No.361451, 晶胞参数 $a=0.3250\text{ nm}$, $c=0.5207\text{ nm}$)的 (100), (002), (101), (102), (110), (103) 和 (112) 面的衍射峰位相对应。图中 2θ 为 28.5 $^{\circ}$ 处的衍射峰(用“▲”标注)是单晶 Si 的 (111) 面的衍射峰位, 表明所制备的锥形纳米带为六方相纤锌矿结构 ZnO。

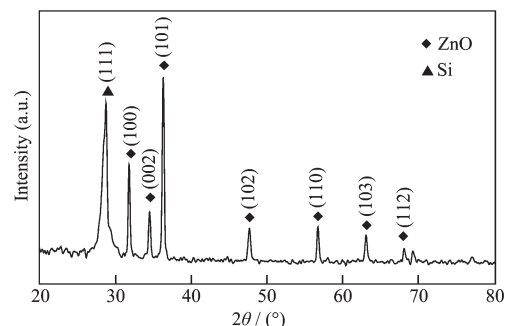


图 3 硅片上锥形 ZnO 纳米带的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of cone-like ZnO nanobelts on Si substrate

2.3 TEM 分析

为了进一步确定以锌膜为源 700 $^{\circ}\text{C}$ 反应 10 min 所得产物的微结构, 对样品进行了 TEM 分析, 结果见图 4。图 4(a) 为单根锥形 ZnO 纳米带的 TEM 照片, 纳米带的长度约为 2.5 μm , 纳米带根部的宽度为 400 nm, 且由根部向顶部生长方向上纳米带的宽度逐渐变小, 顶部的宽度约为 150 nm, 这与 SEM

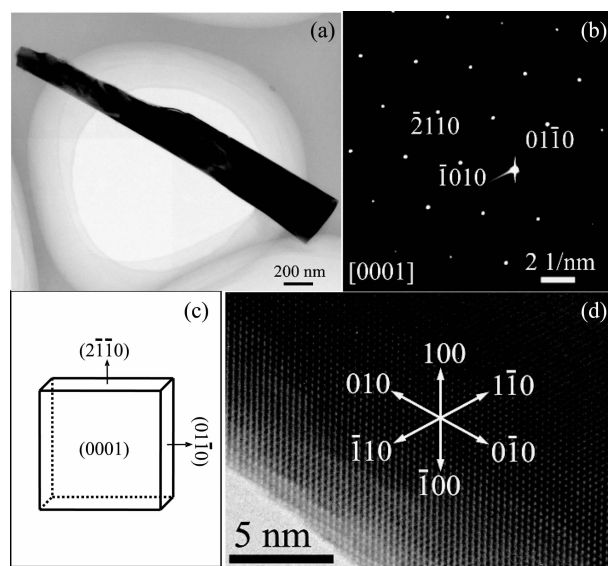


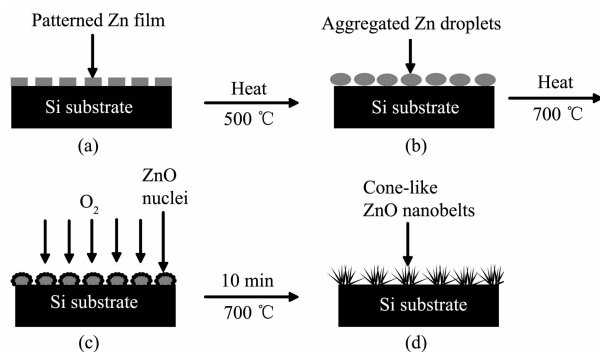
图 4 (a) 锥形 ZnO 纳米带的 TEM 照片; (b) SAED 照片; (c) ZnO 纳米带的结构模型和 (d) HRTEM 照片

Fig.4 (a) TEM image; (b) SAED; (c) Structural model and (d) HRTEM image of an individual cone-like ZnO nanobelt

[图 1(d)]观察到的结果一致。图 4(b)为纳米带相应的选区电子衍射图,归属为六方相结构的[0001]晶带轴的衍射。图 4(c)为纳米带的晶面结构模型,纳米带的上下面为(0001),边面为 $\{0\bar{1}10\}$ 和 $\{2\bar{1}10\}$,从图可以看出纳米带沿 $[2\bar{1}10]$ 生长。图 4(d)为其 HRTEM 照片,图中观察到纳米带的晶面面间距为 0.28 nm,对应于纤锌矿结构 ZnO 的(100)晶面的面间距。选区电子衍射和 HRTEM 说明以锌膜为源在硅片上生长的纳米带为单晶结构,沿 $[2\bar{1}10]$ 方向取向生长。

2.4 生长机理分析

目前,关于一维 ZnO 纳米结构的生长主要有两种广泛被接受的机理,即气-液-固(V-L-S)^[19-20]和气-固(V-L)^[21-22]生长机理,这两种机理的基本要求是生长 1D ZnO 纳米结构的原料要气化。通常的气-液-固生长机理还需要外加 Au, Fe, Ni 等催化剂,纳米线/棒的顶端有合金液滴存在。在本实验中,没有使用金属催化剂,原料金属 Zn 也没有气化,并且在纳米带的顶端未发现 Zn 颗粒,基于我们课题组^[23]提出的拓展的自催化 V-L-S 生长机理,提出了锥形 ZnO 纳米带的生长机理。700 °C 下,锌膜(m.p.=419.53 °C)熔融形成液态锌, Zn 液滴与氧反应形成 ZnO, ZnO 原位生长出锥形 ZnO 纳米带,其生长过程示意图见图 5。具有一定图案锌膜的硅片[5(a)]在氮气气氛加热过程中,当温度升高到 500 °C 时, Zn 膜表面上 Zn 首先聚集形成 Zn 液滴[5(b)],当温度升高到 700 °C 时, Zn 液滴与通入的氧气反应在 Zn 液滴的表面形成 ZnO 晶核[5(c)],当 Zn 液滴中 ZnO 含量达到饱和时, ZnO 纳米带就从 Zn 液滴中长出。随着反应的进



(a) Si wafer covered with patterned zinc film; (b) Formation of Zn liquid droplets on Si wafer; (c) Growth of ZnO nanobelts starts from the Zn droplets; (d) Patterned ZnO nanobelts

图 5 锌膜为源制备锥形 ZnO 纳米带的生长机理示意图

Fig.5 Schematic illustration of the growth mechanism of the cone-like ZnO nanobelts prepared on the patterned Zn film

行, Zn 不断从 Zn 膜中扩散进入 Zn 液滴, 然后被氧气氧化形成 ZnO, 以维持 ZnO 纳米带的继续生长, 最终得到具有一定长度和宽度的 ZnO 纳米带[5(d)]。在这一生长过程中, Zn 是通过固-液-固(S-L-S)方式形成 ZnO 纳米带, 氧是通过气-液-固(V-L-S)的方式形成 ZnO 纳米带, 所以我们认为 ZnO 纳米带的形成是 Zn 的 S-L-S 和氧的 V-L-S 共同作用的结果。这一生长机理中 ZnO 纳米带的宽度主要取决于液滴的大小。

另外, 通过 SEM 和 TEM 发现沿纳米带的长度方向宽度有所减小, 形成锥形结构。这些现象仅用上述 S-L-S 生长机理很难完全解释。基于杨^[23]等提出的 1D GaN 纳米线的生长机理, 我们认为除过上述生长机理外, 可能还存在另一种生长机理-表面扩散机理。即在纳米带的生长过程中, Zn 液滴被氧化生长出纳米带, 同时它周围单质 Zn 表面的 Zn 也会被氧化形成 ZnO, 这些 ZnO 分子通过表面向 Zn 液滴扩散, 进而扩散到纳米带的表面和根部参与纳米带的生长, 这样纳米带的根部宽度比顶部的大, 而且随着反应的发生, 表面扩散生长的时间必然增加, 最终导致纳米带根部的宽度增加。通过以上分析, 我们认为 Zn 被氧化原位生长出 ZnO 纳米带, 生长的锥形纳米带是 S-L-S 和表面扩散两种生长机理协同作用的结果。

2.5 发光特性

室温下测试了波长为 300 nm 的光激发锥形 ZnO 纳米带的发光光谱, 结果见图 6。从图中观察到发光峰位于 395 nm 较强的紫外光发光, 此外, 在可见区还观察到发光峰位于 510 nm 很强的蓝绿光发光峰。根据先前人们的工作, 395 nm 左右的紫外发光是由于激子复合产生的 ZnO 宽带隙带边的发

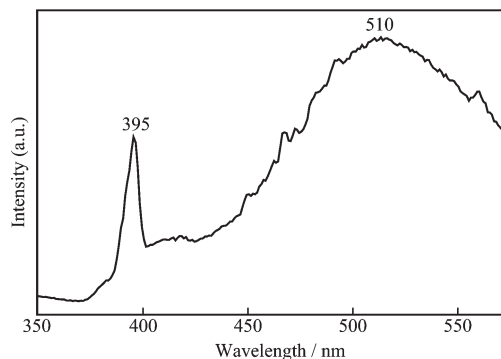


图 6 图案的锌膜为源制备锥形纳米带的 PL 图

Fig.6 Photoluminescence spectrum of the cone-like ZnO nanobelt prepared on the patterned Zn film

射^[24];510 nm 很强的发光是由于 ZnO 纳米带表面上离子化氧空位中的电子与价带中光激发的空穴之间的复合^[25-27]。以上结果表明,以图案的锌膜为源制备的锥形纳米带由于尺寸较大,纳米带表面氧缺陷增多,所以在可见区发光较强。

3 结 论

通过光刻制备出了具有图案的锌膜,采用原位生长法在锌膜的表面上生长出了具有图案的锥形 ZnO 纳米带阵列。研究了这种原位生长纳米带的过程,提出了 Zn 的固-液-固和氧的气-液-固协同作用生长 ZnO 纳米带的机理。该方法不同于目前制备一维纳米材料的主要方法-气相传输冷凝法,它不需要将 Zn 或 ZnO 蒸发,而是通过单质 Zn 的表面氧化原位生长出锥形 ZnO 纳米带,所以制备温度低,且不需要较低的压力。该方法设备简单,操作方便,可望应用于其他氧化物纳米结构阵列的制备。此外,发现生长的 ZnO 纳米带阵列具有优良的发光特性,还有锥形 ZnO 纳米带阵列直接生长在单晶硅片上,所以这种纳米带阵列可望在 ZnO 纳米器件的研制与集成方面得到应用。

参考文献:

- [1] Gao S Y, Zhang H J, Wang X M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(32):15847-15852
- [2] HU Han-Mei(胡寒梅), DENG Chong-Hai(邓崇海), ZHANG Ke-Hua(张克华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(3):495-498
- [3] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. *Science*, **2001**,**291**(5510): 1947-1949
- [4] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. *Science*, **2001**,**292**(5523): 1897-1899
- [5] Wang Z L. *J. Phys.: Condens Mater.*, **2004**,**16** (25):R829-R858
- [6] Fan Z Y, Wang D W, Chang P C, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**85**(24):5923-5925
- [7] Wan Q, Li Q H, Chen Y J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**84** (18):3654-3656
- [8] Kang B S, Ren F, Heo Y W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **86**(11):112105-112108
- [9] Fan Z Y, Lu J G. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**,**86** (3):032111-032113
- [10] Park W I, Kim J S, Yi G C, et al. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**(11): 1393-1397
- [11] Wang Z L, Song J H. *Science*, **2006**,**312**(14):242-245
- [12] He J H, Hsu J H, Wang C W, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(1):50-53
- [13] Greyson E C, Babayan Y, Odom T W. *Adv. Mater.*, **2004**,**16** (15):1348-1352
- [14] Wang X D, Summers C J, Wang Z L. *Nano Lett.*, **2004**,**4**(3): 423-426
- [15] Yang P D, Yan H Q, Mao S, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2002**,**12**(5):323-331
- [16] Huang Y, Yu K, Zhu Z Q. *Curr. Appl. Phys.*, **2007**,**7**(6):702-706
- [17] Zhang N, Yua K, Zhang Y S, et al. *Curr. Appl. Phys.*, **2009**, **9**(1):34-38
- [18] Shim E L, Bae J, Yoo E, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2010**, **49**(11):115001-115005
- [19] Greyson E C, Babayan Y, Odom T W. *Adv. Mater.*, **2004**,**16** (15):1348-1352
- [20] Gao P X, Wang Z L. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**(23):7534-7537
- [21] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. *Science*, **2001**,**291**(9):1947-1949
- [22] Lee G H, Jeon H D, Lee W J, et al. *J. Cryst. Growth*, **2005**, **277**(1/2/3/4):1-5
- [23] ZHANG Rui-Gang(张瑞刚), YANG He-Qing(杨合情), DONG Hong-Xing(董红星), et al. *Sci. China Series B(Zhongguo Kexue B: Huaxue)*, **2008**,**38**(3):205-217
- [24] Khan A, Jadwisieniczak W M, Kordesch M K. *Physica E*, **2006**,**33**(2):331-335
- [25] Du G H, Xu F, Yuan Z Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**,**88** (24):243101-243103
- [26] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, et al. *J. Appl. Phys.*, **1996**,**79**(10):7983-7990
- [27] LI Li(李丽), YANG He-Qing(杨合情), YU Jie(余杰), et al. *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2008**,**66**(3):335-342