

# 图形化 ZnO 纳米杆的生长与表征

田 玉, 涂亚芳, 朱小龙\*, 陈明月, 王 强

(江汉大学 物理与信息工程学院, 湖北 武汉 430056)

**摘要:** 为了得到具有较好紫外发射特性的 ZnO 纳米杆阵列, 以氢气腐蚀过的 GaN 薄膜为衬底, 在较低的温度(105 °C)下采用水浴法制备图形化 ZnO 纳米杆阵列。对制备的样品进行结构和形貌表征, 并通过对比实验研究氢气腐蚀处理的影响。结果表明, 氢气腐蚀过的 GaN 薄膜衬底, 有利于形成致密、均匀、定向排列的 ZnO 六边形图案, 符合螺旋位错驱动的生长机制。

**关键词:** ZnO 纳米杆; GaN 薄膜; 六边形

**中图分类号:** O781 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-0143(2014)03-0052-05

## Growth and Characterization of Graphical ZnO Nanorods

TIAN Yu, TU Yafang, ZHU Xiaolong\*, CHEN Mingyue, WANG Qiang

(School of Physics and Information Engineering, Jianghan University, Wuhan 430056, Hubei, China)

**Abstract:** To obtain ZnO nanorod arrays which have good UV emission characteristics, reports a simple and effective method for fabricating and patterning highly ordered ZnO nanorod arrays on H<sub>2</sub>-decomposed GaN film, using aqueous solution at low temperatures (105 °C). The prepared samples were characterized the microstructure and morphology. The effects of hydrogen corrosion treatment have been studied by comparative experiment. The results show that the H<sub>2</sub>-decomposed GaN film substrate is conducive to the formation of a dense, uniform, hexagonal pattern of oriented ZnO, which is consistent with the screw dislocation growth mechanism.

**Keywords:** ZnO nanorod; GaN film; hexagon

传统的阴极射线管、液晶显示器、等离子体显示器等, 由于其本身一些固有的缺点难以满足人们的要求。相比而言, 场发射平板显示器以其薄型、易拼接、高度集成、低电压、低功耗、寿命长、主动发光、高亮度、高分辨等优点, 越来越受到人们的青睐。为了现场发射平板显示器高清晰、高分辨的要求, 尽可能实现场发射阴极材料的图形化, 以高密度图形化阵列单元作为场发射像素, 最终借助矩阵选址方式达到图像和数字高分辨显示的要求。因此, 场发射阴极材料的图形化生长成为当前研究的热点<sup>[1-6]</sup>。

宽禁带半导体氧化锌(ZnO)具有极低的电子

亲和势, 是一种很有前途的候选场发射阴极材料, 其图形化选区生长已经成为一个重要的研究方向<sup>[1-3, 7-9]</sup>。美国加州大学伯克利分校的杨培东研究小组采用精细模板结合气相运输方法在蓝宝石衬底上生长了图形化且定向均匀一致的 ZnO 纳米线, 研究了其室温下的紫外激光发射, 引起了研究界的广泛关注<sup>[8]</sup>。Fan 等<sup>[9]</sup>在蓝宝石和氮化镓(GaN)衬底上用 Au 作催化剂也成功制备了图形化的 ZnO 纳米线, 发现 GaN 衬底上生长的 ZnO 纳米结构比蓝宝石衬底上生长的同样结构具有更好的定向性和一致性, 这主要是由于 GaN 和蓝宝石相比, 与 ZnO 的晶格失配度更小。目前, 图形

收稿日期: 2014-03-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11304124); 江汉大学高层次人才科研启动经费项目(2013017, 2010014)

作者简介: 田 玉(1979—), 女, 讲师, 博士, 研究方向: 半导体材料与器件。

\*通讯作者: 朱小龙(1976—), 男, 讲师, 博士, 研究方向: 计算物理。E-mail: xlzhu@jhun.edu.cn

化选区生长ZnO纳米结构阵列通常采用催化剂辅助生长图形化和衬底结构图形化两种方式。本文主要采用衬底结构图形化方法合成ZnO纳米杆阵列,并结合水浴法生长工艺,在Ga<sub>2</sub>N薄膜衬底上制备出图形化的ZnO纳米杆阵列,为实现ZnO场发射平板显示器高分辨的要求提供实验基础。

## 1 图形化ZnO纳米杆的生长

### 1.1 材料的制备

图形化ZnO纳米结构的生长主要采用水浴法。生长图形化ZnO纳米结构的衬底是表面长有Ga<sub>2</sub>N薄膜的蓝宝石衬底,由金属有机化学气相沉积(MOCVD)技术制得,在Ga<sub>2</sub>N薄膜生长完毕后,通过氢气腐蚀对Ga<sub>2</sub>N薄膜进行了图形化处理,如图1(a)所示。然后在Ga<sub>2</sub>N薄膜上生长ZnO纳米杆结构。详细实验过程如下:首先将表面生长有Ga<sub>2</sub>N薄膜的图形化蓝宝石衬底放在去离子水里超声清洗5 min后取出,吹干。取等摩尔浓度(0.05 mol/L)的硝酸锌(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)和六亚甲基四胺(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)的混合水溶液80 mL放入反应釜,将表面长有Ga<sub>2</sub>N薄膜的蓝宝石衬底正面朝下浸在混合水溶液中,105 °C下生长2 h,得到的样品立即用流动的去离子水反复清洗,洗去表面残留的多余离子和胺盐,在空气中凉干以备表征测量。

### 1.2 测量方法

对于生长后的样品使用扫描电子显微镜(SEM, FEI, Sirion 200)测试样品的表面形貌,采用XRD衍射仪表征样品的晶体结构,用透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM 2010)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)进一步观察产物的微观形态和晶体结构。为了顺利完成测试,必须对样品做一些处理:首先从硅片上刮下ZnO样品,然后放在无水乙醇中用超声振荡几分钟,这样做的目的是使ZnO纳米结构在无水乙醇中形成悬浊液,再用铜网蘸取少量悬浊液,自然凉干后放入测试系统进行观测。利用氦镉(He-Cd)激光器(20 mW)产生的325 nm光作为激发光源,通过测试样品的光致发光(PL谱)来研究样品的光学性质。

## 2 材料性能表征与生长机制

### 2.1 图形化ZnO样品的结构与形貌

在肉眼观察,蓝宝石衬底上所生成的样品薄膜透明光亮。图1(a)给出了生长在蓝宝石衬

底上的Ga<sub>2</sub>N薄膜经氢气腐蚀后的一个六边形图案的SEM形貌图。从图1(a)中可以清晰地看到, Ga<sub>2</sub>N薄膜上分布的是标准的正六边形,该六边形凹坑有一定的深度,并且边缘处有明显的台阶状分层。这些台阶状的边缘为后续ZnO纳米杆的生长提供了有利的形核点。图1(b)给出了生长在Ga<sub>2</sub>N薄膜衬底上的ZnO产物的低倍SEM形貌图。从图1(b)中可以看到纳米结构的整体形貌:由大量的纳米杆组成的六边形结构分布在Ga<sub>2</sub>N薄膜上,每一个六边形结构由于衬底图形的不同,所形成的六边形结构也略有不同。在六边形之外,则是布满了稀疏的垂直于衬底的ZnO纳米杆。图1(c)是单个由纳米杆组成的典型六边形SEM形貌图,可以清楚地看到纳米杆垂直分布于Ga<sub>2</sub>N薄膜上,尤其是在六边形凹坑的边缘,纳米杆生长稠密,从而组成了标准的六边形纳米杆阵列。另外,在六边形的中心,仍有纳米杆生长在Ga<sub>2</sub>N薄膜上面。图1(d)、图1(e)和图1(f)则是在不同生长条件下获得的纳米杆结构。从图1(d)和图1(e)中可以看出,随着摩尔浓度的增加,获得的ZnO纳米杆直径逐渐变粗,生成的ZnO纳米杆阵列密度增加。从图1(e)和图1(f)中可以看出,随着生长温度的提高和时间的增长, Ga<sub>2</sub>N薄膜上获得的ZnO纳米杆阵列的完整性遭到破坏,纳米杆与纳米杆之间已经没有明显的界限,它们组成了一个几乎封闭的六边形图案。由实验结果可知:采用水浴法生长ZnO纳米结构时,生长条件对纳米结构的影响很大,尤其是生长温度和生长时间,对Ga<sub>2</sub>N薄膜上生成的ZnO纳米结构起着一定的调控作用。因此,要想得到晶体质量较好的ZnO纳米杆组成的六边形图案,合适的生长条件是:生长时间和温度控制在2 h, 105 °C左右。

样品的物相分析是通过XRD衍射仪来实现的。图2为所得产物的XRD图谱, XRD图中特征峰对应于六方纤锌矿结构的ZnO纳米杆和Ga<sub>2</sub>N薄膜的衍射峰,其中强度较高的衍射峰分别是ZnO和Ga<sub>2</sub>N的(002)衍射峰。从图2中可以看出,它们有较好的C轴取向,并且没有其他材料的衍射峰出现,表明所制备的产物不含其他杂相。另外,用透射电镜对合成的ZnO纳米杆进行详细的结构分析,通过精心地制备透射试样,在透射电镜铜网上发现了单个的纳米杆。

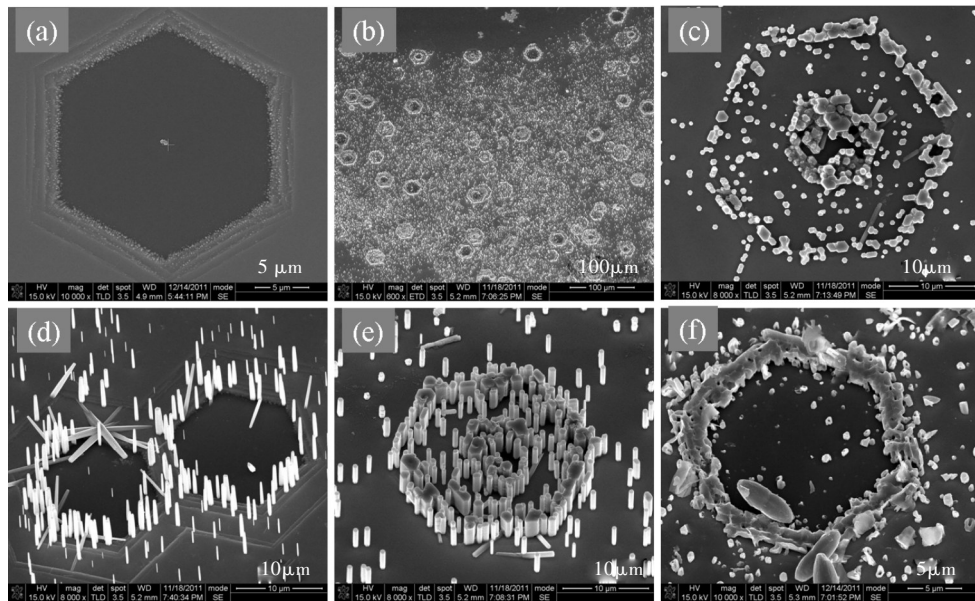


图1 (a) GaN薄膜经过氢气腐蚀后形成的六边形;图1(b) GaN薄膜上生长的ZnO纳米结构;图1(c) ZnO纳米杆组成的单个六边形;图1(d) 0.01mol/L, 105°C, 2h生长条件下获得的单个的典型六边形;图1(e) 0.05mol/L, 105°C, 2h生长条件下获得的单个的典型六边形;图1(f) 0.05mol/L, 125°C, 4h生长条件下获得的单个的典型六边形

Fig. 1 (a) SEM image of a hexagonal pattern obtained by  $H_2$  decomposed; Fig. 1 (b) Top-view of the patterned and aligned ZnO nanorod arrays on the  $H_2$ -decomposed GaN film grown by hydrothermal reaction; Fig. 1 (c) Top-view of ZnO nanorods assembling a hexagonal patter; A hexagonal pattern at different experiments conditions: Fig. 1 (d) 0.01mol/L, 105°C, 2h; Fig. 1 (e) 0.05mol/L, 105°C, 2h; Fig. 1 (f) 0.05mol/L, 125°C, 4h

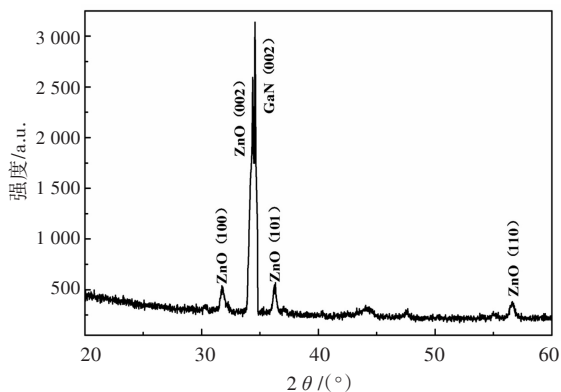


图2 GaN薄膜上图形化ZnO纳米杆阵列的XRD图谱  
Fig. 2 XRD pattern of ZnO nanorod arrays on  $H_2$ -decomposed GaN film

图3是图形化ZnO纳米杆阵列中单根纳米杆的高分辨透射电镜形貌图,其中的插图是单根纳米杆的透射电镜图。从图3可以看出,单根纳米杆是沿着[0001]方向生长的,并显示出较清晰排列的原子图像,且原子排列间距约为0.26 nm,对应于六方纤锌矿结构ZnO的(0001)面的面间距,表明所获得的纳米杆为单晶结构;ZnO纳米杆的择优生长方向为[0001]方向。

## 2.2 未经氢气处理的GaN薄膜上ZnO纳米结构

为了探明图形化纳米杆阵列形成的原因,笔

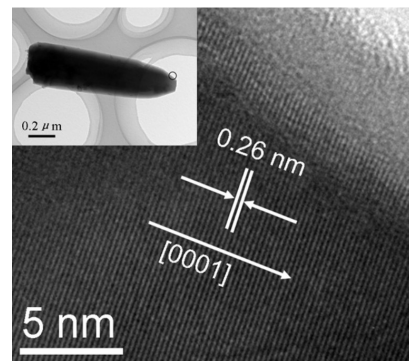
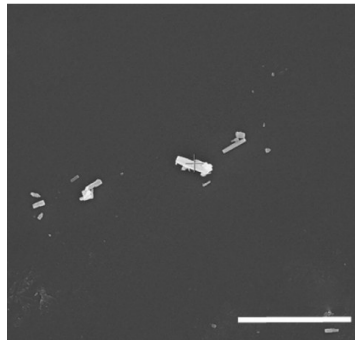


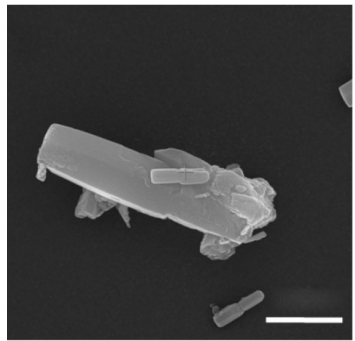
图3 单根纳米杆的高分辨透射电镜图(插图是ZnO纳米杆的透射电镜图)  
Fig. 3 HRTEM image of a single ZnO nanorod (inset is a TEM image of corresponding single ZnO nanorod)

者还做了另外一个实验:直接采用未经氢气处理的GaN薄膜做衬底,利用生长ZnO纳米杆的相同实验条件进行重复。该实验用来验证衬底图形化本身是否对该阵列的图形化生长有影响。图4给出了未经氢气处理的GaN薄膜上合成出的ZnO样品形貌。实验表明:用未经氢气处理的GaN薄膜做衬底,合成的纳米杆很少,产物形貌为无定向的ZnO纳米杆。其中图4(a)是所得样品的低倍扫描电镜图。从图4中可以看出,合成的纳米杆直径约600 nm,长约2.7 μm。因此,在GaN薄膜没

有经过氢气处理时,得不到图形化ZnO纳米结构阵列。这个实验充分表明了Ga<sub>2</sub>N薄膜衬底本身的特征决定了图形化ZnO纳米结构的生长,对该图形化结构的出现起着至关重要的作用。而生长的时间、温度以及配制溶液的摩尔浓度则对形成图形化纳米杆的密度、直径甚至杆的完整性起到调控作用。



(a) 低倍ZnO纳米杆结构



(b) 高倍单根ZnO纳米杆

图4 在未经氢气处理的Ga<sub>2</sub>N薄膜上生长的ZnO纳米杆结构

Fig. 4 SEM images of ZnO nanorods growing on GaN film without H<sub>2</sub> decomposition

### 2.3 图形化ZnO纳米杆的形成机制

综合图形化ZnO纳米结构形态的分析,以及ZnO纳米杆生长的各种影响因素,对图形化ZnO纳米结构的形成过程进行如下分析。一般来说,气-液-固(VLS)和气-固(VS)机制是解释晶体生长过程的两个基本理论。VLS过程主要是依靠催化剂的作用,VS过程相对简单,反应生成物直接凝结成固相而形成微/纳米材料。而螺旋位错驱使的生长机制<sup>[10-11]</sup>和氧化物辅助生长模型是另外两个解释ZnO纳米结构形成的理论。螺旋位错驱使的生长机制主要指:晶体在生长的过程中会出现一些弯曲的凹角(例如晶格缺陷处),从而使晶体分子优先在凹角处堆积。另外,位错不会因为

晶体的连续生长而消失,于是随着晶体的生长,位错不断成螺旋上升,形成螺旋。氧化物辅助生长模型则是利用氧化物辅助生长方法来制备纳米结构,在制备过程中不需要催化剂。对于该实验所得的图形化ZnO纳米杆阵列进行实验分析,其主要是归于位错驱使生长机制。Ga<sub>2</sub>N薄膜在生长完毕后,在1050℃时经过氢气腐蚀,薄膜表面会形成一些六边形的图案和许多小的位错点。这些经过腐蚀后得到的六边形凹坑边缘由于表面能比较高,很容易吸附分子集团,因此,ZnO首先会在六边形的边缘处形核、聚集,随着时间的增长而逐渐演化成六边形纳米杆阵列,并且组成这个图形化阵列的纳米杆形貌会随着反应溶液的浓度、生长时间以及温度等影响因素变化。而对于那些没有一定排列的纳米杆,则主要是一些小的位错点驱使ZnO在该处形核,逐渐生长成纳米杆。但由于这些位错没有一定的排列性,因此得到的纳米杆也只是一些离散分布的垂直于Ga<sub>2</sub>N薄膜的纳米杆,没有形成规则图案。图形化ZnO纳米杆阵列的生长示意图如图5所示。

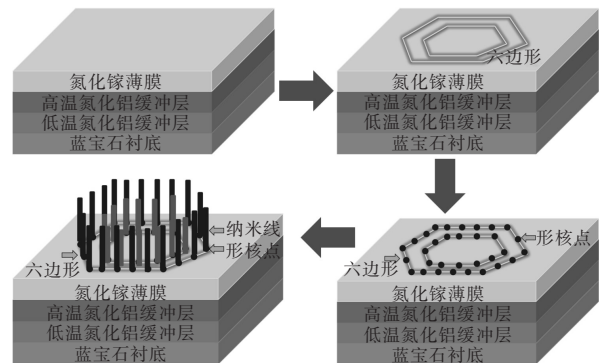


图5 Ga<sub>2</sub>N薄膜上生长的图形化ZnO纳米杆结构的生长示意图

Fig. 5 Schema of fabrication of patterned ZnO nanorod arrays on H<sub>2</sub>-decomposed GaN film

### 2.4 图形化ZnO纳米杆的PL谱

图6是ZnO图形化阵列的PL测试结果。由图中可以看出,在383nm附近有一个较强的紫外(UV)发射峰;在中心波长约为520nm的地方有一个弱的宽广的绿光发射峰。ZnO的紫外发射峰是由于近带边激子复合发光造成的<sup>[12]</sup>。可见光发射峰应属于深能级(DL)发射,深能级发射与结构缺陷和杂质相关。此处笔者认为绿光发射峰与ZnO中的氧空位有关<sup>[13]</sup>。这种具有较强紫外光发射的图形化ZnO纳米杆阵列在光电子器件领域可

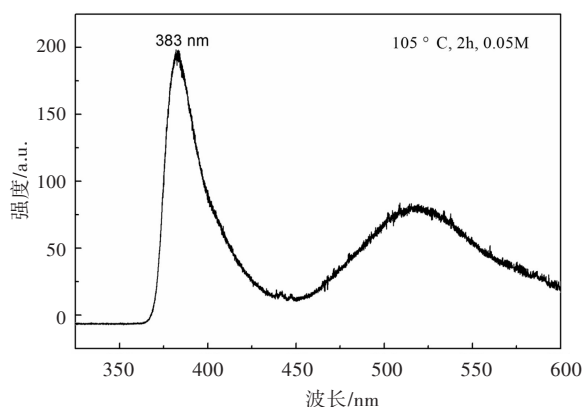


图6 GaN薄膜上生长的ZnO纳米杆的PL谱  
Fig. 6 PL spectrum of patterned ZnO nanorod arrays growing on H<sub>2</sub>-decomposed GaN film

以作为候选发射阴极材料。

### 3 结语

以氢气腐蚀过的GaN薄膜为衬底,在较低的温度(105℃)下采用水浴方法合成了由ZnO纳米杆阵列组成的六边形图案。用这种氢气腐蚀过的GaN薄膜为衬底,有利于形成致密、均匀、定向排列的六边形图案,这是和衬底本身具有的六边形凹坑紧密联系的。研究表明,ZnO纳米杆为具有六方纤锌矿的单晶结构,每根沿着[0001]的方向生长。另外,组成六边形图案的ZnO纳米杆显示出较好的紫外发射特性,在光电子器件领域有潜在的应用价值。

#### 参考文献(References)

- [1] KUO S Y, LIN H I. Fabrication and characterization of hexagonally patterned quasi-1D ZnO nanowire arrays [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9(1):75.
- [2] ZHANG Y A, WU C X, ZHENG Y, et al. Synthesis and efficient field emission characteristics of patterned ZnO nanowires [J]. *Journal of Semiconductors*, 2012, 33(2):023001-023005.
- [3] WANG X D, SUMMERS C J, WANG Z L. Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods

for nano-optoelectronics and nanosensor arrays [J]. *Nano Letters*, 2004, 4(3):423-426.

- [4] LI C, ZHANG Y, COLE M T, et al. Hot electron field emission via individually transistor-ballasted carbon nanotube arrays [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(4):3236-3242.
- [5] 林志贤,郭太良,张永爱,等.基于图形化生长纳米氧化锌场致发射阴极阵列的研究[J].*光学学报*, 2010, 30(6):1739-1744.
- [6] 崔春娟,张军,刘林,等.场致发射阴极材料的研究进展[J].*材料导报*, 2009, 23(6):36-39.
- [7] LIN M S, CHEN C C, WANG W C, et al. Fabrication of the selective-growth ZnO nanorods with a hole-array pattern on a p-type GaN: Mg layer through a chemical bath deposition process [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(24):7398-7402.
- [8] HUANG M H, MAO S, FEICK H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. *Science*, 2001, 292(5523):1897-1899.
- [9] FAN H J, FLEISCHER F, LEE W, et al. Patterned growth of aligned ZnO nanowire arrays on sapphire and GaN layers [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2004, 36(1/2/3):95-105.
- [10] MORIN S A, JIN S. Screw dislocation-driven epitaxial solution growth of ZnO nanowires seeded by dislocations in GaN substrates [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(9):3459-3463.
- [11] MENG F, MORIN S A, FORTICAUX A, et al. Screw dislocation driven growth of nanomaterials [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(7):1616-1626.
- [12] KONG Y C, YU D P, ZHANG B, et al. Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(4):407-409.
- [13] FONOBEROV V A, BALANDIN A A. Origin of ultraviolet photoluminescence in ZnO quantum dots: confined excitons versus surface-bound impurity exciton complexes [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(24):5971-5973.

(责任编辑:曾婷)