

文章编号:1001-9014(2004)03-0176-05

# 以 ZnS 为源用化学气相沉积法在硅衬底上 生长 ZnO 纳米颗粒

李宇杰<sup>1</sup>, 石鹏博<sup>1</sup>, 段然<sup>1</sup>, 张伯蕊<sup>1</sup>, 乔永平<sup>1</sup>, 秦国刚<sup>1</sup>, 黄兰<sup>2</sup>

(1. 北京大学 物理学院介观物理国家重点实验室, 北京 100871; 2. 北京大学 化学学院, 北京 100871)

**摘要:**首次以 ZnS 为源, 采用化学气相沉积法在抛光的 Si 单晶片衬底上生长晶态的 ZnO 纳米颗粒, 其形貌、尺寸和密度都与气体流量、衬底温度、生长时间以及有无催化剂等生长条件密切相关. 在没有 Au 催化的条件下, ZnO 颗粒呈圆形颗粒, 直径多在 30-200nm 之间, 密度为  $10^4-10^9 \text{cm}^{-2}$ ; 有 Au 催化的条件下, ZnO 纳米颗粒呈六边形, 平均尺寸明显变小, 在 10-100nm 之间, 而密度显著提高, 为  $10^8-10^{10} \text{cm}^{-2}$ . 所制备的纳米 ZnO 颗粒在 497nm 和 376nm 附近分别有很强和较弱的光致发光.

**关键词:**凝聚态物理; ZnO 纳米颗粒; 化学气相沉积; Si 衬底; 光致发光

**中图分类号:** O47 **文献标识码:** A

## SYNTHESIS OF ZnO NANO-PARTICLES ON Si SUBSTRATES BY CVD METHOD WITH ZnS AS THE SOURCE

LI Yu-Jie<sup>1</sup>, SHI Peng-Bo<sup>1</sup>, DUAN Ran<sup>1</sup>, ZHANG Bo-Rui<sup>1</sup>,  
QIAO Yong-Ping<sup>1</sup>, QIN Guo-Gang<sup>1</sup>, HUANG Lan<sup>2</sup>

(1. College of Physics and State Key Lab for Mesoscopic Physics, Peking University, Beijing 100871, China;

2. College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** Crystalline ZnO nano-particles were synthesized on Si substrate with and without Au catalyst through chemical vapor deposition (CVD) method with ZnS as the source material for the first time. The growth morphology of ZnO particles is strongly affected by the flow rate, the temperature of the Si substrate and the catalyst. Without Au catalyst, the nano-particles are round in shape with the average sizes in the range of 30-200nm and the density of  $10^4-10^9 \text{cm}^{-2}$ . In the presence of Au catalyst, ZnO particles grow into hexagonal shape. The average particle sizes are smaller, in the range of 10-100nm, while the particle density becomes larger, in the order of  $10^8-10^{10} \text{cm}^{-2}$ , than those of the ZnO particles grown without Au. Strong and relatively weak photoluminescence peaks around 497nm and 376nm are found for the as-synthesized ZnO nano-particles.

**Key words:** solid state physics; ZnO nano-particles; CVD; Si substrates; photoluminescence

### 引言

随着光电子和微电子技术的飞速发展,短波长蓝绿激光器已成为半导体激光器研究中的一个热点. GaN 和 ZnSe 等蓝光材料,都可以制成高效率的蓝光二极管和激光器.但由于材料本身性质所限(如 ZnSe)或制备困难(如 GaN),使它们的应用在很大程度上受到制约.氧化锌(ZnO)是直接带隙半导

体,有很高的化学稳定性和热稳定性,其晶体结构、晶格常数和带隙宽度都与 GaN 相似或非常接近.但与 GaN 相比,ZnO 的外延生长对衬底没有苛刻的要求,制备相对容易.室温下 ZnO 材料的带隙为 3.37 eV,束缚激子能高达 60meV<sup>[1]</sup>,激射阈值低,是一种极具应用前景的紫外光、蓝光波段光电材料.

目前,ZnO 薄膜及纳米棒、纳米线、纳米带等低维量子结构通常采用气相输运法(PVT)<sup>[2]</sup>和化学气

收稿日期:2003-06-04,修回日期:2004-02-24

基金项目:国家自然科学基金重点项目(90201037)

作者简介:李宇杰(1975-),女,四川遂宁人,北京大学博士后,博士,主要从事硅基纳米材料的研究.

Received date: 2003-06-04, revised date: 2004-02-24

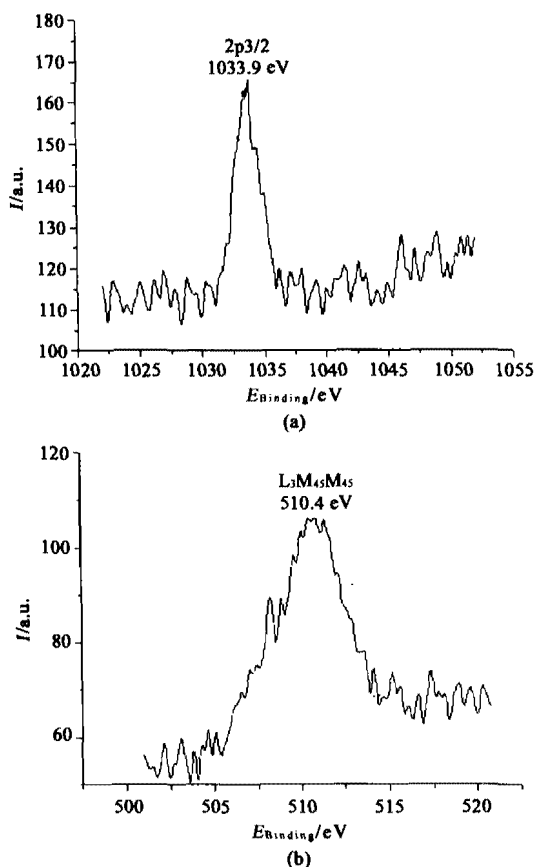


图1 典型实测样品中 Zn 的 XPS 谱和 AES 谱( $I$  为强度,  $E_{Binding}$  为键能) (a) Zn 的 XPS 谱 (b) Zn 的 AES 谱

Fig. 1 Typical XPS and AES spectra of Zn measured ( $I$  for intensity,  $E_{Binding}$  for binding energy) (a) A XPS spectrum of Zn (b) An AES spectrum of Zn

相沉积 (CVD)<sup>[3]</sup> 等方法制备. 其中 CVD 法, 设备简单, 反应室对通  $O_2$  反应过程没有限制, 控制灵活. 文献上 ZnO 纳米颗粒则一般采用化学方法在溶液中合成<sup>[4,5]</sup>. Cherrey 等人<sup>[4]</sup> 首先在四氢呋喃溶液中利用活化的 NaH 还原锌盐得到 Zn 纳米颗粒, 然后氧化成 ZnO 纳米颗粒. 在一定温度的  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  溶液中加入碱性溶液可以获得 ZnO 纳米颗粒的悬浮液<sup>[5]</sup>. 在溶液中合成 ZnO 纳米颗粒条件温和, 比较容易控制, 但制备得到的多为分散体系, 难以与一定的衬底材料相结合. 而在硅衬底上直接生长一定分布和密度的 ZnO 纳米颗粒可应用于硅基量子点器件的研制. 本文首次报道采用 ZnS 为源物质, 在 Si 衬底上通过 CVD 法直接生长出分离状态的 ZnO 纳米颗粒, 重点研究了其生长条件、形貌、生长机理和光致发光.

## 1 实验

反应和生长过程在水平石英反应管中进行. 源

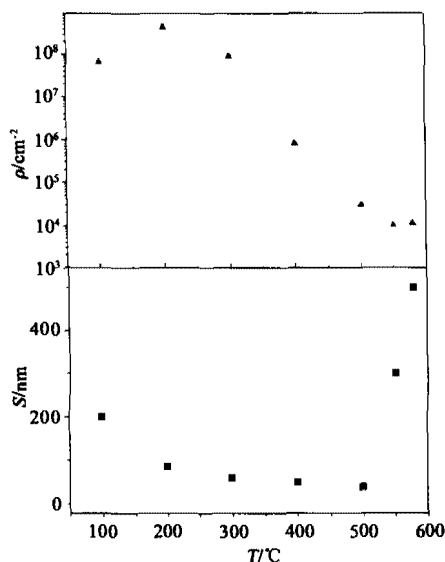


图2 生长时间 3 小时, Ar 气流量 0. 1L/min,  $O_2$  流量 0. 01L/min 时, ZnO 颗粒的密度  $\rho$  和平均尺寸  $S$  随衬底温度  $T$  的变化

Fig. 2 The variation of the densities  $\rho$  and the average size  $S$  of ZnO particles with substrate temperatures  $T$  recorded for samples grown for 3 hours with Ar supplied at the rate of 0. 1L/min and  $O_2$  of 0. 01L/min

物质 ZnS 放在石英舟中, 其温度保持在  $600^\circ\text{C}$  左右, 反应管内通入一定比例的 Ar 和  $O_2$  的混合气体, 在气流的下游处放置抛光的单晶 Si 片作为衬底.

生长后, 采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 和俄歇电子能谱 (AES) (VG ESCALABS) 测量衬底表面及生长颗粒的成分, 并用场发射扫描电镜 (FESEM) (AMARY 1910) 和原子力显微镜 (AFM) (Nanoscope IIIa) 观察纳米颗粒的生长形貌. 产物的结晶性能由 X 射线衍射 (Shimadzu XRD-6000) 确定. 生长后样品的光致发光光谱由 He-Cd 激光器 325nm 线作为激发光源测得.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 成分分析

生长态样品表面的光电子能谱和俄歇能谱, 如图 1 所示, 采用  $AlK_{\alpha,2}$  线 (能量为 1486. 6eV) 在  $5 \times 10^{-6}$  Pa, CAE (Constant Analyser Energy) 模式下测得, 穿透能量 (pass energy) 为 50eV. Zn 的  $2p_{3/2}$  (XPS) 峰位在 1033. 9eV,  $L_3M_{45}M_{45}$  (AES) 峰位在 510. 4eV. 修正俄歇参数的计算公式为:

$$\begin{aligned} \text{修正的俄歇参数} &= (2p_{3/2})_{\text{键能}} + (L_3M_{45}M_{45})_{\text{动能}} \\ &= (2p_{3/2})_{\text{键能}} + [\text{入射 X 射线能量} - (L_3M_{45}M_{45})_{\text{键能}}] \end{aligned} \quad (1)$$

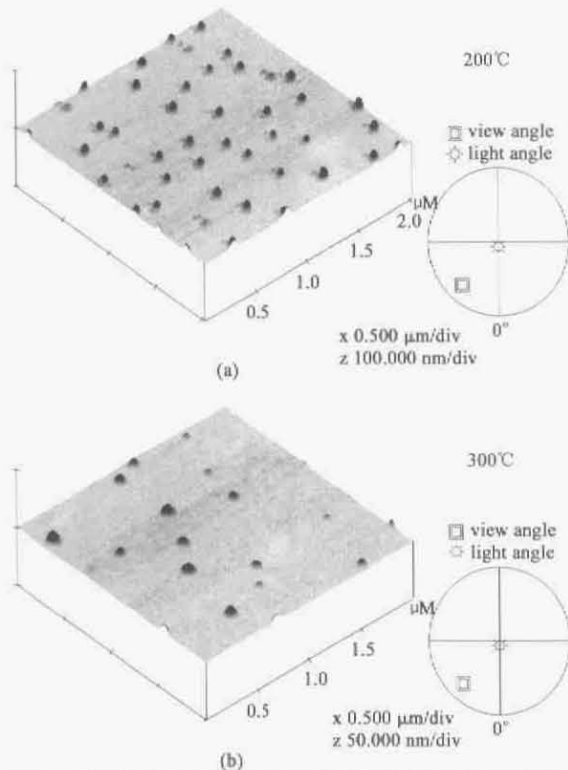


图3 无催化剂条件下,衬底温度分别为(a)200℃和(b)300℃时 ZnO 颗粒的典型生长形貌(AFM)

Fig.3 AFM images for ZnO nano-particles grown without catalysts at substrate temperatures of (a) 200℃. and (b) 300℃.

其中 $(2p_{3/2})_{\text{键能}}$ 即为 $2p_{3/2}$ (XPS)峰位所对应的能量值, $(L_{345}M_{45})_{\text{键能}}$ 即为 $L_{345}M_{45}$ (AES)峰位所对应的能量值.根据式(1)计算可得 Zn 元素的修正俄歇参数为 2010.1.对照标准图谱可知,生长后 Si 衬底表面的主要成分为 ZnO.全谱测量显示,在仪器测量灵敏度范围内,衬底表面除了 Zn、O 和 Si(有催化剂时还有 Au)以外,没有发现杂质元素.

## 2.2 纳米 ZnO 颗粒的生长形态

### 2.2.1 无催化剂条件下的生长形态

在无催化剂情况下,考察 ZnO 在 Si 片表面的生长形态.保持其它生长参数相同,将衬底温度由 100℃ 逐渐升高至 580℃(500℃ 以下温度间隔为 100℃)考察衬底温度对 ZnO 生长的影响.以 Ar 气流量为 0.1L/min,  $O_2$  气流量为 0.01L/min,生长 3 小时为例,ZnO 颗粒的密度和平均尺寸随衬底温度的变化情况示于图 2.若衬底温度在 500℃ ~ 580℃ 之间, Si 衬底表面生长的 ZnO 颗粒密度很低,只有约  $10^4 \text{ cm}^{-2}$ ,平均尺寸为几百纳米,远大于衬底温度较低时 ZnO 颗粒的尺寸.而且在这一衬底温度范围内,纳米 ZnO 的平均尺寸随衬底温度的降低而迅速减小.衬底温度在 200℃ ~ 500℃ 之间,随着衬底温

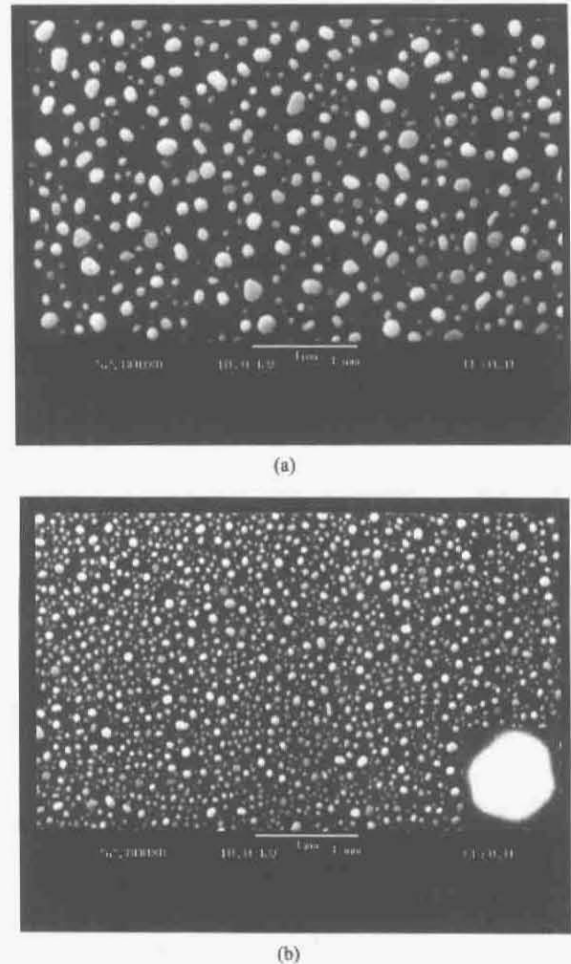


图4 不同 Au 膜厚度条件下 Si 衬底表面生长的 ZnO 颗粒典型形貌(FESEM),放大倍数均为 52,800 倍.(a) Au 膜为 2nm;(b) Au 膜为 6nm,图中插入部分为单个 ZnO 纳米颗粒的放大图

Fig.4 FESEM images for ZnO nano-particles grown on Si substrates coated by Au films with thickness of (a)2nm and (b)6nm. The inset of (b) is an enlarged ZnO nano-particle

度的升高,ZnO 颗粒的密度在  $10^5 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$  的数量级范围内很快降低,平均尺寸变化较小,尺寸范围均在 30nm ~ 100nm 之间.衬底温度为 200℃ 时,ZnO 颗粒的密度最大.图 3(a)和(b)分别是无催化剂条件下,衬底温度为 200℃ 和 300℃ 时 ZnO 纳米颗粒的典型形貌.衬底温度为 200℃ ~ 500℃ 时,ZnO 纳米颗粒在衬底上的分布十分均匀,且同一条件下生长的纳米颗粒直径大小也十分均匀.继续降低衬底温度,ZnO 颗粒的平均尺寸增大而密度降低.此时 ZnO 颗粒的尺寸极不均匀,局部区域出现大于 2μm,甚至 5μm 的大颗粒.

生长时间和气体流量对 ZnO 颗粒的生长也有明显影响.生长时间越长,ZnO 颗粒的尺寸越大,同时密度也有一定程度的增加.在衬底温度和生

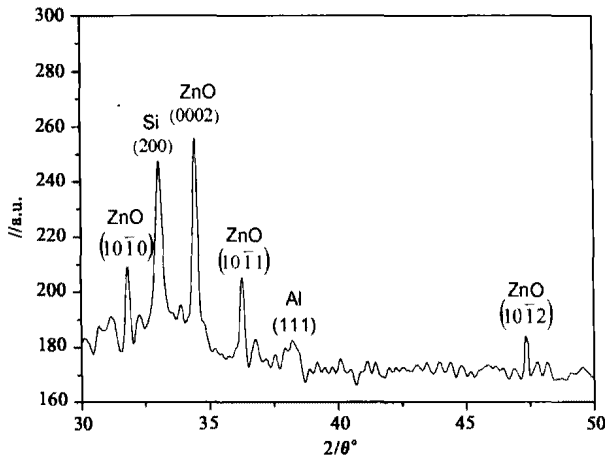


图5 ZnO 纳米颗粒的典型 X 射线衍射图谱( $I$  为强度)  
Fig. 5 A typical x-ray diffraction spectrum of ZnO nanoparticles ( $I$  for intensity)

长时间相同的条件下,增大气体流量,发现 ZnO 颗粒尺寸的均匀程度有明显改善,颗粒密度也随之增大。

在没有催化剂的情况下,不论采用何种生长条件,在 AFM 和 SEM 下观察,生长出来的 ZnO 颗粒多呈圆形,没有明显的棱角。

### 2.2.2 有 Au 催化剂条件下的生长形态

用热蒸发法在 Si 衬底表面蒸镀一层 Au 作为催化剂,然后生长 ZnO. Au 层的微观结构由蒸镀的时间长短来控制. FESEM 的观察结果显示,蒸 Au 时间为 2s 和 10s 时,衬底表面 Au 铺展成厚度分别为约 2nm 和约 6nm 的不连续膜,出现类似“龟裂”的微观结构,每个分裂小块的尺寸在 30 ~ 100nm 之间. 当蒸镀时间延长到 30s 时, Au 膜已形成连续的膜,厚度约为 20nm. Au 膜的微观结构与 Si 衬底的晶体取向无关。

2.2.1 节中已经指出,在没有 Au 存在的条件下,若衬底温度很高,接近源温(600℃)时,衬底上生长的 ZnO 颗粒密度很低;而在 100 ~ 300℃ 的衬底温度范围内,可以生长出较高密度的 ZnO 纳米颗粒. 但在有 Au 膜存在的条件下,情况则完全不同. 衬底温度在 100 ~ 200℃ 的范围内时,衬底表面基本没有 ZnO 的生长. 将衬底温度升高至 300 ~ 580℃,却发现衬底上生长出密度为  $10^8 \sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$ , 尺寸范围在 10 ~ 100nm 之间的 ZnO 颗粒. 这可能是因为有 Au 存在的条件下,衬底温度接近源温时,衬底表面局部地区会首先形成 Zn-Si-Au 的低熔点共熔物,成为 ZnO 的生长核心;而没有 Au 时,低的衬底温度更有利于 ZnO 在 Si 衬底上沉积. 有 Au 存在时,随着衬

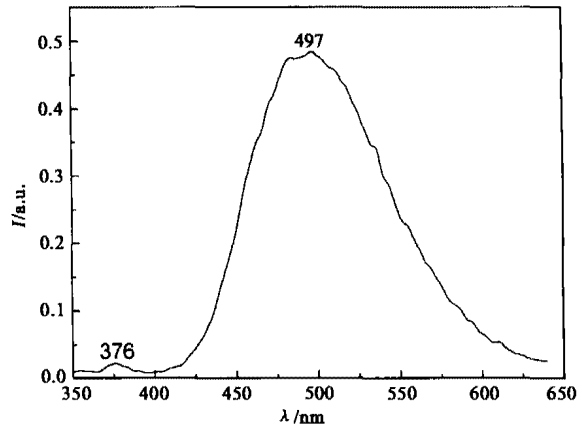


图6 ZnO 纳米颗粒的光致发光谱( $I$  为强度,  $\lambda$  为波长)  
Fig. 6 A photoluminescence spectrum of ZnO nanoparticles ( $I$  for intensity, and  $\lambda$  for wavelength)

底温度的升高, ZnO 纳米颗粒的密度逐渐增大,平均尺寸逐渐减小。

当 Au 膜为不连续膜时, Au 膜越厚, ZnO 颗粒的平均尺寸越小而密度越大. 图 4(a) 和 (b) 是衬底温度为 500℃, Au 膜厚度分别为 2nm 和 6nm 时, ZnO 纳米颗粒的典型生长形貌. 当 Au 膜成为连续膜时,生长后观察样品表面,发现 ZnO 不再是纳米尺寸的颗粒,而呈现出尺寸在 1 $\mu\text{m}$  左右、形状不规则的块状结构,这可能是由于生长初期连续 Au 膜上形成 Zn-Si-Au 低熔点共熔物的面积较大造成的。

与 2.2.1 节中的结果相比较, Au 的催化作用主要体现在当其它生长条件相同时,有 Au 存在的条件下, ZnO 纳米颗粒的密度显著提高. 没有 Au 催化时, Si 表面生长的 ZnO 颗粒多呈圆形;而有 Au 催化时, ZnO 颗粒的形状呈六角形,这表明此时生长出来的纳米 ZnO 晶粒,其 c 轴大体上垂直于衬底表面且生长速度各向异性。

### 2.3 ZnO 颗粒的结晶性能

利用 X 射线衍射仪测量 ZnO 颗粒的晶体学结构特征,发现不论生长过程中有无催化剂,生长所得的 ZnO 颗粒均为纤锌矿 ZnO 结构. 典型的 X 射线衍射图谱如图 5 所示. 各衍射峰的密勒指数均标示在图中. 除了 Si 衬底 (Si (200)) 和 Al 样品架 (Al (111)) 的衍射峰以外,其他各衍射峰均与纤锌矿 ZnO 晶体的 (10 $\bar{1}$ 0)、(0002)、(10 $\bar{1}$ 1) 和 (10 $\bar{1}$ 2) 衍射峰相对应. 由衍射图谱可知 ZnO 的晶体常数为  $a_0 = 0.325 \text{nm}$ ,  $c_0 = 0.520 \text{nm}$ , 也与纤锌矿 ZnO 体晶的晶体常数值一致。

### 2.4 ZnO 颗粒的光致发光

利用 He-Cd 激光器(325nm)作为激发光源测量室温下纳米 ZnO 颗粒的光致发光谱,激发功率约为  $1.5\text{KW}/\text{cm}^2$ ,结果如图 6 所示. 376nm 处的荧光峰位对应于近带边发射,但其半峰宽(FWHM)为 40nm,而不是一个尖峰. 这可能是激发功率太低造成的. 样品在 497nm 处有很强的绿光发射,半峰宽约为 100nm. Vanheusden 等人<sup>[6]</sup>曾指出 ZnO 光致发光中单电离氧空位俘获的电子与价带空穴复合发光绿光. Zhang<sup>[7]</sup>等人也认为他们测量得到的 500nm 附近的 ZnO 光致发光是氧空位所致. 因此有理由认为本文测量得到的 497nm 附近的荧光也很可能与氧空位有关.

### 3 结论

本文以 ZnS 为源,采用化学气相沉积法在抛光的 Si 单晶衬底上生长出一定密度、均匀分布的 ZnO 纳米颗粒. ZnO 纳米颗粒的尺寸、形貌和密度都与生长参数和有无 Au 催化剂等条件密切相关. 在没有催化剂时,若衬底温度在 500 ~ 580℃ 之间, ZnO 颗粒尺寸大而密度低. 衬底温度在 200 ~ 500℃ 之间,可以得到分布及尺寸都很均匀的 ZnO 纳米颗粒,且随着衬底温度的升高, ZnO 颗粒的平均尺寸变化不大,而密度很快降低. 衬底温度低于 200℃ 时, ZnO 颗粒尺寸变得很不均匀,平均尺寸增大而密度降低. 生长时间和气体流量对 ZnO 的生长也有明显影响. 生长时间越长, ZnO 颗粒尺寸和密度也越大. 加大气体流量可以增大 ZnO 颗粒的密度,同时改善其尺寸均匀性. 在 Si 片表面蒸发淀积一层 Au 膜作为催化剂,然后生长 ZnO,发现 Au 膜为不连续膜时, Au 膜越厚, ZnO 颗粒的尺寸越小而密度越大. 这与纳米材料在催化条件下进行的气-液-固三相共存的生长过程有关. 有 Au 催化剂存在的条件下,衬底温度在 300 ~ 580℃ 时,生长出密度为  $10^8 \sim 10^{10}\text{cm}^{-2}$ ,尺寸范围在 10 ~ 100nm 之间的 ZnO 颗粒,而衬底温度过

低时,几乎没有 ZnO 生长. 没有 Au 存在的条件下, ZnO 多呈圆形颗粒,而在 Au 催化条件下生长的 ZnO 颗粒则呈现出六边形的形状,表明此时 ZnO 颗粒的 c 轴大体上垂直于衬底表面且生长速度是各向异性的. Hd-Cd 激光器激发条件下,纳米 ZnO 颗粒在 376nm 和 497nm 处有较强的荧光发射. 以 Si 作为衬底生长彼此分离的 ZnO 纳米颗粒可能用于研制硅基光电子和微电子集成的纳米器件.

致谢 本文工作得到北京大学物理系章培老师在光致发光测量方面给予的大力支持,特此表示感谢.

### REFERENCES

- [1] Wegscheider W, Pfeiffer L N, Dignam M M, *et al.* Lasing from excitons in quantum wires [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**: 4071—4074.
- [2] Huang M H, Mao S, Feick H, *et al.* Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. *Science*, 2001, **292**: 1897—1899.
- [3] Zhang J, Yu W, Zhang L. Fabrication of semiconducting ZnO nanobelts using a halide source and their photoluminescence properties [J]. *Phys. Lett. A*, 2002, **299**: 276—281.
- [4] Cherrey S I, Tillement O, Dubois J M, *et al.* Synthesis and characterization of nano-sized nickel( II ), copper( I ) and zinc( II ) oxide nanoparticles [J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2002, **338**: 70—75.
- [5] Van Dijken A, Meulenkaamp E A, Vanmaekelbvrigh D, *et al.* Influence of adsorbed oxygen on the emission properties of nanocrystalline ZnO particles [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**: 4355—4360.
- [6] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, *et al.* Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**: 7983—7990.
- [7] Zhang X T, Liu Y C, Zhang L G, *et al.* Structure and optically pumped lasing from nanocrystalline ZnO thin films prepared by thermal oxidation of ZnS thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**: 3293—3298.