

PLD 法合成 $Mg_xZn_{1-x}O$ 纳米柱阵列*

顾修全 朱丽萍[†] 叶志镇 何海平 张银珠 赵炳辉

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 使用脉冲激光沉积法(PLD)在 Si(100)衬底上无催化生长出了 $Mg_xZn_{1-x}O$ 纳米柱阵列. 扫描电镜结果发现: 在较大的范围内, 直径为 30~50nm、长度约为 60nm 均匀分布的纳米柱阵列生长在一层厚度约为 70nm 的纳米晶薄膜上. XRD 结果中的(002)峰和 PL 谱中的带边发射峰相对于纯 ZnO 薄膜都发生了不同程度的偏移, 表明了 Mg 组分的掺入改变了 ZnO 的晶格常数和带隙宽度. 分析了 $Mg_xZn_{1-x}O$ 纳米柱的生长机制.

关键词: PLD; ZnO; 能带工程; 纳米材料

PACC: 6855; 8115H; 7280

中图分类号: TN305

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0329-04

1 前言

ZnO 作为一种宽带隙(室温带隙宽度为 3.37eV)半导体光电材料, 具有较大的激子束缚能(60meV), 在紫外光发光二极管(LED)、激光器以及紫外光探测器等领域具有重要的应用价值^[1~3]. ZnO 的禁带宽度可以通过掺入 Mg 元素或形成三元超晶格合金使带隙调节到 4.65eV, 同时晶体结构与能带类型不发生改变^[4~6]. 近年来, $Mg_xZn_{1-x}O$ 一维材料由于在光电纳米器件领域的重要地位而备受关注^[7~10]. 以往, ZnO 基纳米材料多采用气相输运方法制备, 但这种方法比较难于控制生长参数与掺杂比例, 因而在合成一维异质结以及量子阱结构材料方面受到了限制. 脉冲激光沉积法(PLD)已被广泛地用来制备 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜与 ZnO/ $Mg_xZn_{1-x}O$ 异质结构^[11~14], 具有重复性好、掺杂元素可控等优点, 然而却很少有利用该方法合成一维材料如 $Mg_xZn_{1-x}O$ 纳米线等的报道. 仅 Lorenz 等人^[15]报道了在高氧气压(25~200mbar), 采用金作催化剂的条件下使用 PLD 法合成 $Mg_xZn_{1-x}O$ 纳米线. 本实验中我们使用 PLD 法以 $Mg_{0.15}Zn_{0.85}O$ 陶瓷作为靶材, 首次在较低氧压下(1Pa)不使用任何催化剂生长出纳米 $Mg_xZn_{1-x}O$ 柱阵列, 并分析其生长机理.

2 实验

本文使用 $Mg_{0.15}Zn_{0.85}O$ 陶瓷靶材通过脉冲激

光沉积法将样品生长在 Si(100)衬底上. 靶材是将高纯 ZnO 与 MgO(99.99%)粉末以摩尔比 85:15 混合并球磨均匀, 在 1200℃ 高温下烧结 2h 而成. 本设备采用德国 Lambda Physik 公司生产的 COMPex 102 型 KrF 准分子激光器, 脉冲波长为 248nm. Si 衬底清洗用标准的清洗工艺, 在放入样品室之前用 5% 的 HF 溶液腐蚀 2min 以除去表面形成的氧化层. 沉积前先将真空室抽至 4.0×10^{-4} Pa, 然后将衬底温度升高到 600℃, 在沉积过程中保持氧压为 1Pa, 激光频率为 3Hz, 能量为 300mJ, 沉积时间持续为 30min.

使用型号为 SIRION FEI 配备能谱仪的场发射扫描电镜观测样品的形貌结构与组分含量; 采用 Thermo ARL SCINTAG X' TRA X 射线衍射仪($CuK\alpha, \lambda = 0.154056nm$)对样品的结构特性进行测量; 使用 PL 谱仪(He-Cd 激光器, 激发光 $\lambda = 325nm$)和紫外可见分光光度计测量其光学特性.

3 结果与讨论

图 1 分别显示了样品在 50000 倍、200000 倍下的扫描电镜表面图像以及断面扫描图像. 可以发现: 纳米柱阵列在较大的范围内均匀地分布在纳米晶薄膜上, 柱的尺寸比较一致, 直径为 30~50nm, 其中的一些纳米柱会在生长的过程中结合到一起形成较大的柱. 扫描电镜断面图像反映了衬底上面呈明显的 2 层结构, 即一层 76.2nm 厚的薄膜与其上面的一层 58nm 厚的纳米柱阵列, 且层与层之间的界面比较明显.

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:50532060)

[†] 通信作者. Email: zlp1@zjucm.zju.edu.cn

2006-12-04 收到, 2006-12-15 定稿

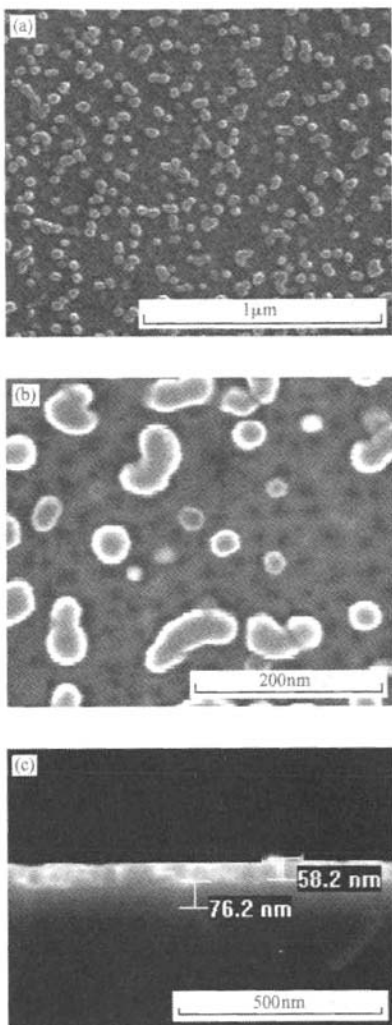


图 1 样品分别在 50000 倍(a)和 200000 倍(b)放大倍数下的扫描电镜表面图像及 100000 倍(c)的断面图像

Fig.1 Surface images at the multiple of 50000 (a) and 200000 (b) and cross-sectional image (c) of the samples observed by scanning electron microscope

当激光聚焦于靶材上,可以在局部区域产生较高的温度使得 ZnO 熔化并汽化,然后气态的 ZnO 又在激光的辐射下离化形成等离子体羽辉.由于采用无催化法生长,而且纳米柱阵列生长在一层薄膜上,所以纳米柱的形成机制可能为 V-S 模式^[16].Sun 等人^[16]提出 ZnO 缓冲层在为随后的纳米棒生长提供高密度的形核中心.因此我们认为,初始阶段形成的纳米晶薄膜层为纳米柱的形成提供了一定密度的形核中心,然后羽辉中的 Zn 离子在氧气的输运下于薄膜上的形核中心处生长成纳米柱.纳米柱下面的薄膜层的表面形态对其形成至关重要.它不仅提

供必要的形核中心,还可能会起到“自催化”作用,加速纳米柱沿着纵向的生长速率.

我们对样品进行能谱(EDX)测试以了解样品的组分与含量.从图 2 中可以很明显地发现 Mg 元素的存在,而且 Mg 元素的原子百分含量为 26.3%,说明样品中掺入了大量的 Mg 元素.这个值稍高于靶材中 Mg 的含量,这是由于 ZnO 的饱和蒸气压高于 MgO,造成沉积在高温衬底上的样品在生长过程中相比 Zn 元素更多的 Mg 元素从薄膜中“解吸附”^[17].

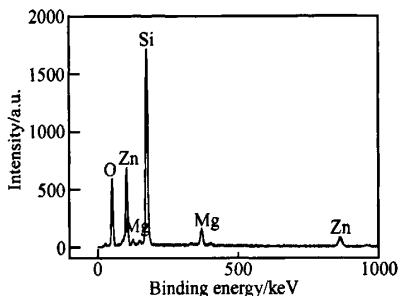


图 2 样品的能谱测试结果

Fig.2 Result of samples by EDX measurement

图 3 为本实验生长出的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 纳米柱阵列与纯 ZnO 薄膜的 XRD 结果的比较.从结果中可以看出,我们制备得到的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 纳米柱阵列除了(002)峰以外没有发现其他的衍射峰,显示出较好的 *c* 轴取向性,而且没有发生 MgO 相的分离. $Mg_xZn_{1-x}O$ (002)峰相对于 ZnO(002)峰向高角度偏移了 0.26° ,这是由于 Mg 取代了 Zn 的位置使得晶格常数减小的缘故.

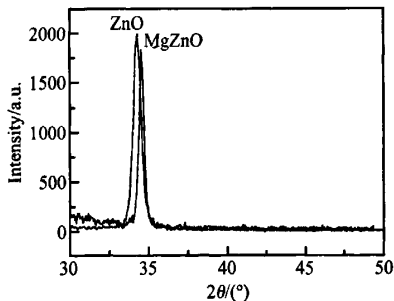


图 3 $Mg_xZn_{1-x}O$ 纳米柱阵列与纯 ZnO 薄膜的 XRD 结果比较

Fig.3 Comparison of the XRD results of $Mg_xZn_{1-x}O$ nanorods arrays and pure ZnO thin films

图 4 为 $Mg_xZn_{1-x}O$ 纳米柱阵列与纯 ZnO 薄膜 PL 谱结果的比较.可以发现, $Mg_xZn_{1-x}O$ 纳米柱阵列具有较强的近带边发射,而在 2.4eV 附近则

几乎观察不到由氧空位等缺陷引起的深能级发射峰,显示出所生长的纳米柱阵列具有较好的晶体质量.此外,纳米柱阵列的近带边发射峰相对于纯 ZnO 薄膜蓝移了约 250meV.这个结果与前面能谱测试结果一致.

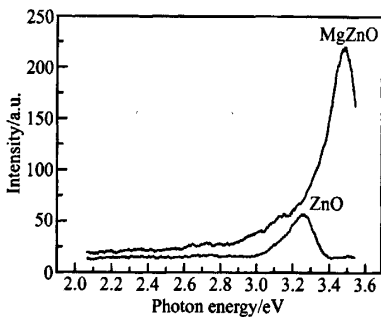


图 4 $Mg_xZn_{1-x}O$ 纳米柱阵列与纯 ZnO 薄膜的 PL 谱结果比较

Fig. 4 Comparison of the PL spectra results of $Mg_xZn_{1-x}O$ nanorods arrays and pure ZnO thin films

4 结论

本文采用 PLD 方法在不使用催化剂的条件下合成了 $Mg_xZn_{1-x}O$ 纳米柱阵列.能谱测试结果表明了样品中的 Mg 含量为 26.3%.XRD 与 PL 谱测试结果则进一步证实了 Mg 处于取代 Zn 的位置.扫描电镜结果发现,纳米柱阵列生长在一层纳米晶薄膜上面.本文认为纳米柱的生长机制为 V-S 模式,纳米晶薄膜层的表面形态可能对纳米柱的生长有着重要的影响.

参考文献

- [1] Sun X W, Kwok H S. Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition. *J Appl Phys*, 1999, 86(1): 408
- [2] Shin J W, Lee J Y, Kim T W, et al. Growth mechanism of thin film columnar structures in zinc oxide on p-type silicon substrate. *Appl Phys Lett*, 2006, 88, 091911
- [3] Yuldashev Sh U, Panin G N, Kang T W, et al. Electrical and optical properties of ZnO thin films grown on Si substrates. *J Appl Phys*, 2006, 100, 013704
- [4] Shan F K, Kim B I, Liu G X, et al. Blueshift of near band edge emission in Mg doped ZnO thin films and aging. *J Appl Phys*, 2004, 95(9): 4772
- [5] Muthukumar S, Zhong J, Chen Y, et al. Growth and structural analysis of metalorganic chemical vapor deposited (11 $\bar{2}$) $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 < x < 0.33$) films on (01 $\bar{1}$ 2) R-plane Al_2O_3 substrates. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(5): 742
- [6] Tanaka H, Fujita S, Fujita S, et al. Fabrication of wide-band-gap $Mg_xZn_{1-x}O$ quasi-ternary alloys by molecular-beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2005, 86, 192911
- [7] Zhu Y W, Zhang H Z, Sun X C, et al. Efficient field emission from ZnO nanoneedle arrays. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(1): 144
- [8] Heo Y W, Abernathy C, Pruessner K, et al. Structure and optical properties of cored wurtzite (Zn,Mg)O heteroepitaxial nanowires. *Appl Phys Lett*, 2004, 96(6): 3424
- [9] Su Xin, Zhang Zhengjun, Zhu Minmin, et al. Melting and optical properties of ZnO nanorods. *Appl Phys Lett*, 2006, 88, 061913
- [10] Zhang Yanfeng, Russo R E, Mao S S, et al. Quantum efficiency of ZnO nanowire nanolaser. *Appl Phys Lett*, 2005, 87, 043106
- [11] Bhattacharya P, Das R R, Katiyar R S, et al. Fabrication of stable wide-band-gap ZnO/MgO multilayer thin film. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(10): 2010
- [12] Maemoto T, Ichiba N, Sasa S, et al. Growth of ZnO/ $Zn_{1-x}Mg_xO$ film by pulsed laser ablation. *Thin Solid Films*, 2005, 486: 174
- [13] Ohtomo A, Tsukazaki A. Pulsed laser deposition of thin films and superlattices based on ZnO. *Semicond Sci Technol*, 2005, 20: S1
- [14] Zhang Y Z, He J H, Ye Z Z, et al. Structural and photoluminescence properties of $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ thin films grown on Si substrate by pulsed laser deposition. *Thin Solid Film*, 2004, 458: 161
- [15] Lorenz M, Kaidashev E M, Rahm A, et al. $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 < x < 0.2$) nanowire arrays on sapphire grown by high-pressure pulsed-laser deposition. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 143113
- [16] Sun Y, Fuge G M, Ashfold Michael N R. Growth mechanism for ZnO nanorods formed y pulsed laser deposition. *Superlattices and Microstructures*, 2006, 39: 33
- [17] Kang J H, Park Y R, Kim K J. Spectroscopic ellipsometry study of $Zn_{1-x}Mg_xO$ thin films deposited on $Al_2O_3(0001)$. *Solid State Commun*, 2000, 115: 127

Mg_xZn_{1-x}O Nanorod Arrays Synthesized by Pulsed-Laser Deposition *

Gu Xiuquan, Zhu Liping[†], Ye Zhizhen, He Haiping, Zhang Yinzhu, and Zhao Binghui

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Mg_xZn_{1-x}O nanorod arrays were synthesized on Si(100) substrates using a catalyst-free pulsed-laser deposition (PLD) method for the first time. The results of scanning electron microscopy indicate that the nanorods arrays of about 30~50nm in diameter and 60nm in length are grown on a nanocrystalline ZnO film with a thickness of ~70nm. Both the (002) peak in XRD and the near band emission in PL spectra are shifted by a certain extent comparing with that of pure ZnO thin film, indicating that the substitution of Zn sites by Mg atoms changes the crystal lattice constants and band gap of ZnO. The mechanism of the nanorods growth was also discussed.

Key word: PLD; ZnO; band gap engineering; nano-material

PACC: 6855; 8115H; 7280

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0329-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.50532060)

[†] Corresponding author. Email: zlp1@zjuem.zju.edu.cn

Received 4 December 2006, revised manuscript received 15 December 2006