

摘 要

氧化锌(ZnO)是一种宽禁带直接带隙II-VI族的具有纤锌矿结构的半导体功能材料,室温下禁带宽度 E_g 为3.37eV,激子束缚能高达60meV,并具有良好的化学稳定性及优良的抗氧化、耐潮、耐高温性能,使得它成为一种很有前途的紫外光电子器件材料。ZnO纳米材料特别是高度取向排列的ZnO纳米棒阵列,具有独特的电学、光学性能和大比表面积等优点,在发光、催化、压电传感器、气体传感器和太阳能电池等领域都有广阔的应用前景。

在适当的制备工艺和掺杂条件下,ZnO薄膜表现出良好的低阻特征。掺杂Al的ZnO薄膜(ZAO)尤其是c-轴择优取向的ZAO薄膜具有很好的导电特性,而且具有与ITO薄膜相比拟的对可见光的高透过率和高电导,又因其在氢等离子体中的高稳定性等优点,ZAO薄膜已成为替代ITO透明导电薄膜的很有发展前景的材料,在太阳能电池、传感器、压电器件、液晶显示器等领域有广泛的应用。

本论文主要内容以及创新点如下:

1、两步法制备 ZnO 纳米棒及其 PL 发光性能的研究

(1) 第一步利用溶胶凝胶法在玻璃基底上制备一层(002)择优取向、均匀致密的ZnO种子层薄膜。研究了溶液浓度、旋涂工艺、热处理工艺等工艺参数对ZnO薄膜晶体结构和表面形貌的影响。溶胶浓度在0.75M/L、旋涂速度为4500r/min、预处理温度为250℃(10min)然后快速升温至500℃(1h)的后退火工艺,制备的ZnO薄膜(002)择优、晶粒尺寸均匀(50-60nm)、薄膜表面均匀平整度好,薄膜厚度约为40nm。

(2) 第二步利用改进的水热法在种子层基底上生长ZnO纳米棒。我们创新性的在生长液中加入了聚乙烯亚胺(PEI)作为盖帽剂,PEI是一种非极性的阳离子聚合物,有大量的氨基团(-NH₂)组成,对ZnO纳米棒的表面形貌起到了很强的改善作用。研究了生长液浓度、添加剂、生长时间等工艺条件对ZnO纳米棒表面形貌(直径、棒间距、棒的长度等)的影响。在60ml的0.05M生长液中加入5mlPEI,生长3h,得到了(002)高度择优、直径在40nm、长度为2.5μm的垂直于基底生长的纳米棒阵列。我们把PEI对纳米棒表面形貌的作用归因于ZnO的极化特性和PEI在纳米棒各个面上的不同的吸附性,带正电的PEI分子会吸附在纳米棒的侧面,从而抑制纳米棒横向生长。

(3) 研究了PEI、热处理工艺对ZnO纳米棒PL发光性能的影响,并探讨了不同退

火温度下紫外发光和可见光区发光的强度变化以及发光原因。结果表明：在空气中退火，最佳退火温度为350℃，低于350℃时，紫外发光强度随着退火温度的增加而增加，这是由于随着退火温度的升高，O-H和N-H不断蒸发裂解造成的，而且N-H对发光影响非常大。在高于350℃时，紫外发光强度随着退火温度增加而减弱，可见光区发光强度不断增强，这是由于形成不同的本征缺陷造成的。

2、掺杂Al的ZnO(ZAO)薄膜的制备与电学性能的研究

(1) 利用溶胶凝胶法在玻璃基片上制备(002)择优取向、低电阻率的ZAO薄膜。运用XRD、SEM、AFM、四探针测试仪等测量手段对薄膜的结构和电学特性进行了表征。

(2) 通过改善工艺条件(Al^{3+} 掺杂量、退火温度、涂膜层数)来优化ZAO薄膜结构以及薄膜的结构性能与电阻率之间的关系。在溶胶浓度0.75mol/L、掺杂量2at%、镀膜层数为13层、退火温度550℃的工艺参数条件下制备出了(002)取向择优、低电阻率(最低可达 $8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$)的ZAO透明导电薄膜。并研究了各种影响因素的作用机理以及ZAO薄膜的导电机制。

关键字：纳米材料，ZnO薄膜，纳米棒，ZAO薄膜，溶胶凝胶法，水热法

ABSTRACT

Zinc oxide with the hexagonal wurtzite crystal structure is the II–VI group compound semiconductor functional material. It has attracted much attention for its wide direct band gap (3.37 eV) and large exciton binding energy (60 meV) at room temperature, which are higher than some traditional semiconductor materials. Combining the superior chemical stability, anti-oxidation, and resistance to the elevated temperatures properties, ZnO nanomaterial is regarded as one of the most promising materials for fabricating efficient ultraviolet (UV) light emitting. Combining the superior electrical and optoelectronic properties with large surface area and high orientation, ZnO nanomaterials especially in the form of well-aligned nanorod/nanowire arrays show extensive applications in luminescence, catalysts, piezoelectric transducers, gas sensors, and solar cells.

Under proper fabrication condition and doped contents, ZnO exhibits excellent electro-conductive properties. Al-doped ZnO (ZAO) thin films, especially the highly (002)-oriented ZAO films, are emerging as alternative candidates for ITO films recently not only because of their comparable optical and electrical properties to ITO films, but also because of their higher thermal and chemical stability under the exposure to hydrogen plasma. It has been widely used in solar cells, sensors, piezoelectric devices, and panel displays.

The research works and innovations are as follows:

1, Fabrication and the luminescence properties research of the well-aligned ZnO nanorod arrays

(1) The uniform *c*-axis-oriented ZnO thin films were obtained on the glass substrates by a sol-gel technique. We studied the effect of the solution concentration, spin coating condition, and the thermal process (pre-heated and post-annealed temperature) on the structure of ZnO films. The average size of the grains and the thickness of the (002)-preferred oriented ZnO film were 50nm and 40nm, respectively. The best process conditions were as follows: the solution concentration (0.75 mol/L), the spin rate (4500 r/min), the pre-annealed treatment (250 °C for 10 min) and the post-annealed temperature

(500°C for 1 h).

(2) Well aligned ZnO nanorods (nanowires) were synthesized via an improved hydrothermal technique. The polyethyleneimine (PEI), which is a non-polar polymer with a large amount of side amino-groups ($-NH_2$), was innovatively added to the growth solution. The influences of the growth solution concentration, the sort and amount of additive as well as the growth time on the morphologies of the ZnO nanorods (the diameters, size distribution and the length) were studied. The high (002)-oriented ZnO nanorods with the diameters of 40nm and the length of 2.5 μ m were obtained in the 60 ml growth solution of 0.05M with the addition of 5 ml PEI. PEI plays a great effect on the improvement of the morphologies of the ZnO nanorods. We contribute this to the polar nature of ZnO crystal and the selective adsorption of PEI on various facets of ZnO single crystal nanorods. The positively charged PEI molecules should be adsorbed on the lateral facets of the ZnO nanorods due to the electrostatic affinity. Thus, the lateral growth of the nanorods can be largely limited.

(3) The effects of the PEI and the thermal treatments on the PL emission of ZnO nanorod arrays were investigated. The changes of the intensities of the UV emission peak and the visible spectrum as well as the possible reason of the UV luminescence were discussed in details. The results show that the best annealing temperature was 350°C as annealed in the air. The UV emission intensity would increase as increasing the temperature bellow 350°C. This is due to O-H and N-H contained in the samples are decomposed and vaporized, and the influence of the N-H on the PL emission became bigger. The UV emission intensity would decrease with increasing the temperature higher than 350°C, because of the different intrinsic defects formed in different annealing temperature.

2, Fabrication and the electric properties research of the Al doped ZnO (ZAO) thin films

(1) High (002)-oriented ZAO thin films with low resistivities were fabricated on the glass substrates by a sol-gel technique. XRD, SEM, AFM and four point resistivity test system were used to characterize the structure and the resistivity of the ZAO thin films.

(2) The process conditions (such as the Al^{3+} dopant concentration, the annealed

treatment and the thickness of the film) for fabricating the ZAO films were optimized. Moreover, the influences of the structure of the ZAO films on the resistivity were investigated. The (002)-preferred oriented ZAO film with the resistivity as low as 8×10^{-2} $\Omega \cdot \text{cm}$ was obtained by the process conditions as follows: solution concentration (0.3 mol/L), the Al^{3+} dopant concentration (2 at%), the annealed treatment (550 $^{\circ}\text{C}$), and the number of the layers (13 layers). The influences of the processing parameters and electro-conductive mechanism of the ZAO film were studied.

Keywords: nanomaterials, ZnO thin film, nanorods, ZAO thin film, sol-gel technology, hydrothermal technique,

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名： 周劼 日期： 2008.6.18

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解济南大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借鉴；本人授权济南大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

（保密论文在解密后应遵守此规定）

论文作者签名： 周劼 导师签名： 胡广述 日期： 2008.6.18

第一章 绪论

引言

著名的物理学家、诺贝尔奖金获得者Richard Feynman早在1959年就预言“毫无疑问，当我们得以对细微尺度的事物加以操纵的话，将大大扩充我们可能获得物性的范围”。他所指的细微尺度的事物就是现在的纳米材料，加以操纵就是纳米技术的应用。著名科学家钱学森1991年也预言“我认为纳米左右和纳米以下的结构将是下一阶段科技发展的重点，会是一次技术革命，从而将是21世纪又一次产业革命”。今天纳米科技的发展和在各高新领域的应用已逐步印证了科学家们的预言。纳米科学所研究的领域是人类过去从未涉及的非宏观、非微观的中间领域，从而开辟人类认识世界的新层次，也是人们改造自然的能力直接延伸到分子、原子水平，这标志着人类的科学技术进入了一个新时代，即纳米科技时代。以纳米科技为中心的新科技革命必将称为21世纪的主导。在当今科技、信息高速发展的二十一世纪，纳米材料技术以其明显不同于体材料和单个分子的独特性质以及其在电子学、光学、化工、陶瓷、生物和医药等领域的重要价值，引起了世界各国研究者的共同关注^[1]。

纳米材料科学的研究主要分为两个方面：

(1)系统的研究纳米材料的性能、微结构和谱学特征，通过与常规块体材料对比，找出纳米材料的特殊规律，建立描述和表征纳米材料的新概念和新理论，发展和完善纳米材料科学体系。

(2)发展和开发纳米材料的制备方法，开发和研制新型的纳米材料。随着科学技术的发展和人类认识自然的进程，对材料的组成与性能提出更高的要求，在每一个时期新材料的发现和使用都标志了人类支配和改造自然的能力达到了一个新水平。

1.1 纳米技术和纳米材料的概述

1.1.1 纳米技术和纳米材料的基本概念

纳米科学技术是20世纪80年代末期诞生并蓬勃发展的新科技。它的主要内容是在纳米尺度(10^{-9} m)的范围内，认识和改造自然，通过直接操纵和安排原子、分子而创造新物质。纳米材料是纳米科技(Nano-ST)领域研究内涵非常丰富的一门学科分

支。纳米材料(nanomaterials)是指由极细晶粒所组成的,组成材料的结构单元的特征维度尺寸在纳米量级(1-100 nm)的固体材料。随着科学技术的发展,纳米材料的概念无论是在内涵还是在外延上都得到了不同程度的深化和拓展。

在纳米材料发展的初期,纳米材料是指纳米微粒和由它们组成的纳米薄膜和固体。纳米微粒(又称为团簇、纳米粒子和量子点等)是指颗粒尺寸为纳米量级的超细微粒,是研究纳米材料的基础。纳米固体又称为纳米结构材料,它是由纳米微粒聚集而成的复合体、薄膜、多层膜和纤维,基本构成包括它们之间的分界面。从通常的关于微观和宏观的观点来看,这样的系统既不是典型的微观系统,也不是典型的宏观系统,是一种介于微观和宏观之间的领域:介观系统(Mesoscopy)。随着研究的不断深入,纳米材料的概念不断拓宽,内涵不断扩大。目前,从广义讲,纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1-100 nm)或由它们作为基本单元构成的材料。按照维数,纳米材料的结构单元可以分为三类:(i)零维,指在空间三维尺度均在纳米尺度,如纳米尺度颗粒、原子团簇等;(ii)一维,指在空间有两维处于纳米尺度,如纳米棒、纳米线、纳米管等;(iii)二维,指在三维空间中有一维在纳米尺度,如超薄膜,多层膜,超晶格等。随着纳米合成技术的发展和纳米材料研究范围的扩大,除了原有的纳米颗粒、纳米丝、纳米棒和纳米管,还涉及到维孔和介孔材料、有序纳米结构和纳米组装体系。新的纳米材料形式的出现,为系统的研究纳米材料的性能、微结构和谱学特征,寻找纳米材料的特殊规律,建立描述纳米材料的新概念和新理论,发展和完善纳米材料的科学体系,制备新型的、实用的纳米元器件打下了理论基础。

1.1.2 纳米材料的特性与应用

纳米材料的特性是由所组成的微粒的尺寸、相组成和界面这三个方面的相互作用来决定。当构成材料的晶粒尺寸减小到纳米数量级后,其表面结构和晶体结构发生变化,出现了普通大颗粒不具备的特性:即表面界面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应。表面界面效应是指纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随着纳米粒子尺寸的减少而大幅度也增加,材料的表面能及表面张力也随着增加从而引起纳米材料性质的变化。表面界面效应使纳米材料表面的键态严重失配,出现许多活性中心、表面台阶和粗糙度增加,表面出现非化学平衡、非正数配位的化学价,这是纳米材料的化学性质与宏观材料相差很大的原因。当超微颗粒尺寸不断减小,在一定的

条件下, 会引起材料宏观物理、化学性质的变化, 称为小尺寸效应。小尺寸效应使材料的熔点降低、许多金属的超导转变温度提高, 某些超细金属颗粒还具有奇偶效应等。量子效应是指当粒子尺寸下降到某一值时, 金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散的现象。量子效应使纳米材料具有一系列特殊性质: 如高的光学非线性、特异的催化性能和光催化性能等等。近年来, 纳米材料研究的热潮一浪高过一浪的根本原因也即是纳米材料存在着表面界面效应、小尺寸效应及量子尺寸效应等, 这使得纳米材料具有传统材料无法比拟的独特性能和极大的潜在应用价值。

与块体材料相比, 纳米材料的尺寸仅为纳米数量级, 可与电子的德布罗意波长及激子波尔半径相比拟, 其较大的表面积以及纳米材料的表面界面效应、小尺寸效应及量子尺寸效应等使纳米材料表现出块体材料所不具有的崭新的光、电、热、声、磁、力等性质以及极大的潜在应用价值, 决定了纳米结构材料在高密度磁记录材料、单电子设备、纳米电极、光电设备上等领域具有广阔的应用前景。目前纳米材料主要应用以下几个领域: 催化方面、环保领域、医药卫生领域和电子工业产品中的应用等。

1.2 一维ZnO纳米棒(线)的概述

1.2.1 ZnO材料的结构与特性

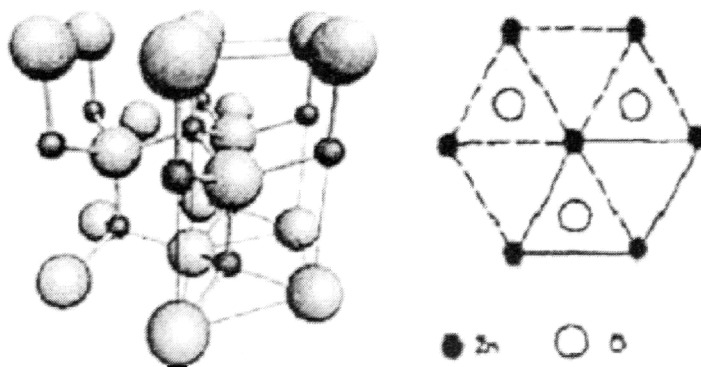


图 1.1 纤锌矿 ZnO 的晶体结构。

氧化锌(ZnO)是一种宽禁带直接带隙 II-VI 族的具有纤锌矿结构的半导体功能材料, 每个锌原子与四个氧原子按四面体排布^[2], 但只占中一半的四面体空隙, 氧原子的排列情况与锌原子相同, 如图 1.1 所示。由于 ZnO 晶格的这种开放性结构, 而 Zn 的离子半径较小(0.060nm), 很易进入间隙位, 再加上晶格中天然存在的氧空位, 因而难以达到完美的化学计量比, 为 n 型极性半导体^[3]。

表 1.1 ZnO 和其它宽禁带半导体材料性能的比较^[4]

Material	Crystal	Lattice Constants		Band Gap	Exciton Binding	Emission Wavelength
	Structure	a (Å)	c (Å)	(eV)	(meV)	(μm)
ZnO	Wurtzite	3.249	5.207	3.37	60	0.397
ZnS	Wurtzite	3.248	6.261	3.80	39	0.92
ZnSe	Zinc blende	5.668	...	2.70	20	0.52
GaN	Wurtzite	3.189	5.185	3.39	21	3.54

ZnO室温下禁带宽度 $E_g=3.37$ eV, 激子束缚能高达60 meV, 如表1.1所示, 这要远高于传统的一些半导体^[5], 比如Si(14.7 meV), ZnS(39 meV), GaN(21 meV), 使得ZnO在室温下研究与控制激子的行为成为可能^[6]。ZnO具有良好的化学稳定性及优良的抗氧化、耐潮、耐高温性能, 使得它成为一种很有前途的紫外光电子器件材料, 极具开发和应用价值。ZnO以其优异性能在半导体氧化物中独占鳌头。纳米ZnO以纳米材料和重要半导体氧化物两方面的完美结合吸引了广大科研工作者, 国际上涌现许多以纳米ZnO为重点的研究小组, 开展了许多有关ZnO纳米材料的研究工作。2001年以来, 在Science上连续刊载了有关特殊形态纳米ZnO的报道^[7,8]。

纳米ZnO是一种氧空位的非化学计量半导体, 具备大比表面积和高浓度氧空位的纳米材料, 表现出很强的界面效应, 使其比体材料及其他金属氧化物材料有更高的导电率、透明性和传输率等^[9], 因而在半导体光电器件的集成和微型化领域占在重要地位。此外, 纳米ZnO能有效地置入一定介质体系或经特殊条件处理, 改变其光谱发射结构并增强可见光(2个量级)和紫外(1个量级)发射度。最近, 利用纳米ZnO的自组装行为获得了一些特殊形态和性质的纳米结构(如纳米棒, 纳米带, 纳米柱等), 并得到ZnO纳米线阵列激光器件。

1.2.2 一维 ZnO 纳米棒(线)的特性与应用

一维纳米材料的特点包括: ①高的比表面积; ②结构均一, 多为单品; ③在各种模板的条件下, 沿着优势取向的方向优先生长, 使材料具有很少的缺陷^[10]。近年来, 随着纳米科学和制备技术的发展, ZnO已被制备出带状^[11,12]、棒形^[13-16]、线型^[17-21]和管状^[22,23]等各种形状。

ZnO是宽禁带半导体材料, 激子束缚能很高, 具有压电效应、无毒等一系列非常

特殊的性质，又因为一维纳米材料良好的几何特性，使得一维ZnO纳米棒或纳米线，特别是高度有序排列的一维ZnO纳米棒或纳米线，在发展新颖的纳米器件中具有很好的应用潜力^[24]，在多种电子和光子纳米器件在发光、光催化剂、表面声学波过滤器、压电变频器、传感器、太阳能电池等技术领域中成为国内外研究的热点^[12,13,25-29]。下面列出几种具有代表性的基于ZnO纳米棒的器件：

(1) 太阳能电池：一维高度有序排列的ZnO一维纳米材料的主要优点是，作为电子传播材料，电子在纳米管中运动受到限制，表现出典型的量子限域效应。在太阳能电池中如果用于做工作电极，有利于电子的传输，减少了电子与界面的复合，提高了总效率。结构的有序导致了电子的传输有序，整体构型的有序，因此可以在宏观力场作用下，实现自组装，制成特殊的器件。

(2) ZnO半导体紫外激光器：一维氧化锌纳米材料是室温下高效激子激光发生器的良好材料，Huang等人^[17]利用ZnO碳热还原以及气相输运沉积技术在蓝宝石上自组装生长了直径为50nm、长度达10 μ m的，(0001)方向的氧化锌纳米线。在室温下用四倍频Nd:YAG激光器对样品进行光抽运，观察到385nm的面发射激光行为，激发阈值仅为40KW/cm²，其线宽小于0.3nm。这种短波长激光器在室温运行，而纳米激光器的面密度也可稳定达到1.1 $\times 10^{10}$ cm⁻²。现在人们已经可以用很多种方法制备出ZnO纳米棒发射激光，包括低温水浴法制备的纳米棒阵列纳米线的化学灵活性和一维特性使其成为理想的微型激光源。这种短波长纳米激光器可能有很多应用，包括光计算、信息存储和微量分析等。

(3) ZnO纳米棒传感器：ZnO纳米棒具有大的比表面积、无毒，具有气体敏感，反应快、成本低、重复性高和可大面积生产等特点，所以ZnO材料被广泛的应用于气敏传感器的研究，具有纳米结构的ZnO材料有望在设计高灵敏度的气敏传感器方面获得突破。可以作为传感器。Wang^[30]等人基于ZnO纳米棒构造了场效应晶体管，通过检测来自晶体管的阈值电压变化和源漏极电流的变化的响应构造了高灵敏度的O₂气敏传感器。随着氧分子被ZnO纳米线吸附通过电子转化为O⁻、O₂⁻、或O₂⁻等氧负离子，引起纳米线表面的电子损耗，当氧分压升高，更多的电子被俘获，从而ZnO纳米线中的载流子浓度开始降低，作为N型半导体其耗尽层开始被拓宽，于是同时使纳米线的导电性下降、阈值电压正移，从而实现了高度灵敏的气敏响应。

(4) ZnO纳米换能器^[30]：纳米器件的功耗非常小，但是由于外界供电，限制了器件体积的缩小。如果器件本身携带一个纳米发电机将扩展纳米器件的应用前景。2007

年,王中林等人报道了利用ZnO的压电效应制备出纳米发电机。他们利用外界的超声波驱动具有压电效应的ZnO纳米棒震动发电,并且可以提供稳定的直流电。单位体积纳米棒输出电的功率高达 $1-4\text{W}/\text{cm}^3$,比微米震动发电机的功率高100倍,这是在现有的装置不成熟、大量的纳米棒没有参与震动发电的情况下取得的,结构经过优化设计之后,发电功率还会继续提高。这种装置可以应用与非常多的领域,比如自我供电的纳米器件、可移植的生物传感器、航空航天远程传感等。

总之,随着一维氧化锌纳米材料研究的进一步深入,其制备方法、表征技术将会有更大的发展,对其结构、机理、性能等方面的研究也将更深入和系统,一维ZnO纳米材料的应用也必将越来越广泛。

1.2.3 一维 ZnO 纳米棒(线)的生长机制

溶液化学法是一个从溶液中生长固相的过程,过饱和溶液中的结晶包括成核与生长两个过程。在纳米棒生长过程中,晶核的形成是至关重要的一步。因为晶核的取向和大小直接影响纳米棒的取向和大小,晶核上位错的多少导致制备得到的纳米棒结晶质量的好坏。把镀有ZnO籽晶层的基片放入溶液中,衬底上的ZnO籽晶层颗粒吸附溶液中的ZnO在其表面形成纳米棒生长需要的晶核,示意图如图1.2(b)所示。

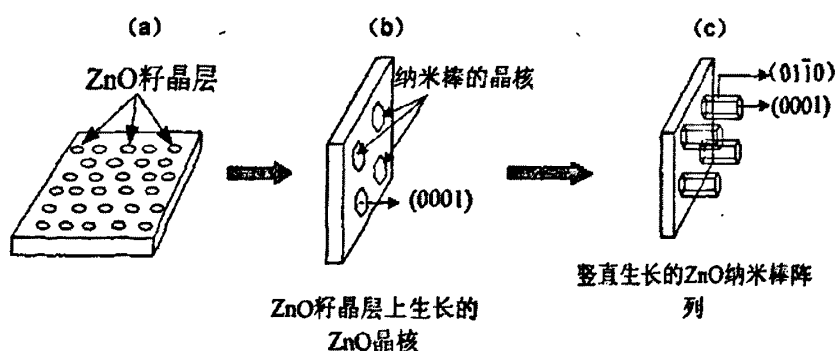


图1.2 ZnO纳米棒生长过程示意图。

在形成ZnO晶核之后,纳米棒的生长有两种生长机制:准平衡态生长和动力学生长。前者主要涉及到降低表面能的过程,制备得到的纳米棒结晶质量好,而后者往往依靠晶格缺陷,位错等生长,得到的纳米棒结晶质量差。Govender等人^[31]已经证明了在没有pH调节的情况下,预先存在的ZnO籽晶层可以快速地生长出结晶质量非常好的

ZnO薄膜,这主要归结于非常慢的动力生长过程,所以可以把这个生长过程看做是个准平衡态生长过程,完全可以应用于纳米棒的制备。在准平衡态生长过程中,纳米棒的生长按照 $\text{Zn}:\text{O}=1:1$ 的比例在纳米棒上堆积生长,在这样一个严格按照化学配比生长的纳米棒中基本没有缺陷存在。

因此,用液相法制备结晶质量优异的ZnO纳米棒关键在于如何找到准平衡态生长条件。在热动力平衡条件下,表面结构不同的氧化锌可以导致各向异性的生长。由于ZnO固有性质,形成的晶核成六角形,表面(0001)面是 Zn^{2+} 极性面,侧面(01 $\bar{1}$ 0)面是非极性面^[32,33]。极性面的表面能高,要经过表面重整以降低表面能,所以极性面的生长速度快。非极性面表面能低,生长速度远远小于极性面生长速度,ZnO纳米棒沿着(0001)方向快速生长(如图1.2(c)所示)。

1.2.4 一维ZnO纳米棒(线)的研究进展

目前,国内外关于纳米ZnO的研究报道很多,日本、美国、德国、韩国等都做了很多工作^[34-39]。1997年,日本和香港的科学家首次在室温下实现了光泵浦条件下的ZnO薄膜紫外激光^[35,40]。此后不久,美国西北大学也报道了ZnO材料通过自形成谐振腔实现受激发光的现象,极大地推动了ZnO材料及其光电器件研究的发展。2001年,Science杂志报道了美国加利福尼亚大学的研究组在利用物理气相沉积方法生长的ZnO纳米线上获得了ZnO材料的受激发射,这些成果极大地鼓舞了人们的研究热情,使ZnO材料成为光电领域国际前沿课题中的热点。现在,很多研究围绕在降低生长液的浓度,来减小棒的直径。Vayssieres等人报道了通过低温水热法在基底上制备出了高度取向的氧化锌纳米棒^[41]。最近,他们又通过降低溶液的浓度,同时保持锌离子和六亚甲基四胺的摩尔比为1:1,使得制备出的氧化锌纳米棒得直径从1-2微米减小到100-200纳米,但随着溶液浓度的降低,纳米棒的取向度变差。新加坡H.Q. Le等人^[42],利用水热法在GaN基底上制备出直径在80-100纳米,长2微米的ZnO单晶纳米棒。最近,Govender^[31]等人在覆盖有 SnO_2 的基底上制备出了高度取向的氧化锌纳米棒,并且在室温下观察到了激光行为。

国内对纳米ZnO的研究开始较晚,关于纳米ZnO的研究报道源于90年代初,但近年来受到国内学者的重视。“863计划”和“攀登计划”等都把纳米ZnO的课题列入其中,促进了国内纳米ZnO研究的较快发展,其中山东大学在1994年用射频偏压溅射法制备了具有紫外光响应的ZnO薄膜^[43];浙江大学国家重点实验室用磁控溅射法首次制备了

单晶的ZnO薄膜^[44]；中国科学技术大学也于1997年在硅衬底上获得了单晶ZnO薄膜^[45]，并用电子束激发在室温测到了紫外发光(阴极射线发光)；南京大学、吉林大学、中科院长春精密机械与物理研究所等单位也开展了用MOCVD方法制备高质量ZnO单晶薄膜的研究。

如前所述，目前对ZnO一维纳米材料的研究主要集中在对其制备方法及光学性能的研究，而在氧化锌纳米棒（线）制备中主要存在着以下三方面的问题：

(1) 结构缺陷的问题

ZnO是一种n型半导体材料，晶格结构中的本征缺陷主要是氧空位。氧化锌表面存在的氧空位，可提供导带中的自由电子，这与氧化锌的电学性质有着直接的关系，使氧化锌具有导电性、压电性和光电效应等特殊功能。氧空位作为一种晶格缺陷，虽然其存在有利于提供自由电子，但是作为一种晶格缺陷，其浓度过高会影响氧化锌的晶体质量和性能。而在催化生长法、脉冲激光沉积法和气相沉积法生长氧化锌纳米线过程中，往往存在着氧和锌的化学计量比失调，从而造成氧源的不足，并因此产生大量氧空位，从而影响ZnO一维纳米材料的应用。

(2) 衬底的问题

在ZnO一维纳米材料的制备中常选用蓝宝石、石英和单晶硅作衬底，其中尤其以蓝宝石衬底居多。氧化锌晶体的生长习性和蓝宝石的结构决定二者的晶格失配较小(室温下仅0.08%)，因此氧化锌容易在(110)晶面的蓝宝石生长。但蓝宝石衬底昂贵。对于石英衬底，除了不能和氧化锌的晶格很好的匹配外，而且也适用于将来制作集成电路器件。硅作为半导体集成电路的主要材料，生长工艺成熟而且易于获得，在硅衬底上直接生长ZnO一维纳米材料，能够为将来材料生长工艺成熟后作为集成电路器件铺平道路。但是也要看到，以硅为衬底，也有其不利的方面。由于ZnO晶体与硅晶体的晶格严重失配，单纯依靠气相沉积法很难直接在衬底上实现大规模的生长。

(3) 生长条件的问题

目前ZnO一维纳米材料生长的常用方法中，催化生长法和气相沉积法需要较高的温度，并且存在着杂质较多和沉积困难等问题；脉冲激光沉积技术对设备要求较高，成本高，同时也易引入杂质；模板法在模板去除方面上存在着问题；微乳液法所得一维纳米材料无序的分布于溶液中，限制了ZnO一维纳米材料作为光电器件的利用。

因此，研究一种设备简单、操作方便，并能制备形貌可控、均匀性好的一维纳米材料的方法和工艺，具有很重要的意义。

1.3 ZAO纳米导电薄膜

1.3.1 ZAO 纳米导电薄膜的特性与应用

掺杂铝氧化锌(Al doped zinc oxide, ZAO)透明导电薄膜具有高的光学禁带宽度, 具有压电、压敏、气敏、光电、透明导电等性能, 并具有良好的透光性, 在可见光范围内透过率高达 90%。控制适当的掺杂浓度和制备工艺, ZAO 薄膜导电性能大幅度提高, 其电阻率可降低到 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 并且薄膜的稳定性也得到提高。ZAO 薄膜是 ITO 薄膜能有力竞争者, 从资源利用、环境保护、生产成本和产品性价比等方面考虑, ZAO 薄膜都要占据明显的优势, 在不久的将来一定会占据透明导电膜系的主导位置。与传统的 ITO 薄膜相比, ZAO 薄膜主要有如下一些明显优势:

- 1) 自然环境中, In/Sn 的储量稀少, 而 Zn/Al 的储量很丰富, 并且廉价。
- 2) In 是一种有毒性的元素, 会对人体和自然环境造成损害, 而 Zn/Al 则没有毒性。
- 3) ZAO 薄膜的光学、电学性能都很优良, 与 ITO 薄膜相当。
- 4) ITO 薄膜在氢气环境下会发生还原反应而变黑, 透光能力降低, 而 ZAO 薄膜抵抗氢还原的能力很强, 在氢气环境中性能很稳定。
- 5) 可以直接使用生产 ITO 薄膜的机械设备生产 ZAO 薄膜, 生产过程并不复杂, 成本也较低。

ZnO 薄膜中掺入 Al, 可使薄膜具有更好的结晶程度和取向性, 更低的电阻率等优点。ZAO 导电薄膜的研究和应用受到广泛的重视。作为一种光电和压电相结合的光电子信息材料, 在光电显示、太阳能电池透明电极、薄膜晶体管、压电转换、以及气敏元件等领域有着广阔的应用前景^[46]:

(1) 液晶显示器

导电薄膜是平板显示器的基础材料, 主要用于液晶显示器。原来一般采用 ITO 和 SnO 作为透明电极, 但是随着对 ZAO 材料研究的深入, ZAO 有望取代前两者的位置。目前 ZAO 薄膜的电学性能完全能达到应用的要求, 并且不污染液晶显示器。此外, 在场致发光显示器(EL)、等离子显示(PD)、有机薄膜显示(OLD)、电视荧光显示(ECD)等平板显示领域里, 低电阻率和高透射率的 ZAO 薄膜将会在底电极部件的制备中被大量采用。

(2) 太阳能电池

在太阳能电池上, 透明导电膜作为减反射层和透明电极使用, 可以提高太阳能的

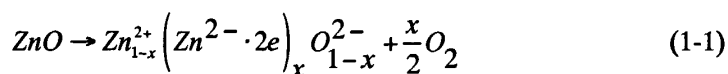
转换效率,如ITO/SiO₂/p-Si太阳能电池的转化效率可达13%~16%,而用ZAO薄膜替代ITO薄膜,不仅可以降低生产成本,而且无毒,稳定性强(特别是在氢等离子体中),对太阳能电池的发展具有重要意义。ZAO薄膜主要是作为太阳能电池的透明电极和窗口材料,因其具有很强的抗高能粒子辐射的能力,特别适用于太空中。

(3) 热镜

用于热镜的透明导电膜,主要是利用其在可见光区的高透射性和对红外光的高反射性,制成寒冷环境下的视窗或太阳能收集器的观测窗,使能量保持在一个封闭的空间里以起到热屏蔽的作用;同时还可以大量节约能源,可以说ZAO薄膜是制造热镜的最佳材料。另外,还能用作汽车、火车、航天器等的视窗玻璃以及陈列窗的制造,其作用不仅可以隔热节能,而且薄膜通电后,还可以收到防雾除霜的效果。

1.3.2 ZAO薄膜的导电机理

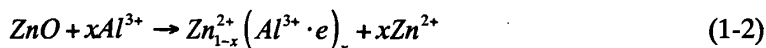
任何晶体在温度高于0K的情况下,都不可能存在理想化的晶体结构。各质点并不是严格按照某种规律性整齐排列,总是或多或少地存在一些缺陷。未掺杂氧化锌薄膜中存在的缺陷主要是点缺陷,即氧缺位或金属锌原子过剩,这些缺陷是ZnO薄膜中载流子的主要来源。氧缺位使薄膜晶体结构中锌与氧的化学计量比大于1:1,此时薄膜中就会存在过剩的正电荷,为了保持电中性,就会在氧缺位周围聚集同样多的电子,由于电子与这此缺陷之间的束缚力非常弱,在常温下就能获得足够高的能量脱离其束缚而成为自由电子,因此这些自由电子并不为哪一个原子所有,而是为整个晶体所共有,在直流电场作用下定向运动而导电,所以此类导电薄膜是N型半导体薄膜^[47]。由以上分析可知氧缺位导电机理可表示如下:



每个氧缺位提供两个导电电子。

为了提高氧化锌薄膜中的载流子浓度及稳定性,可以采取适当的掺杂来实现。作为II~VI族化合物的氧化锌,可以掺入III族元素硼(B),铝(Al),铟(In)或者镓(Ga)来改善导电性,在这些掺杂中,广泛采用的是铝^[48]和镓^[49]的掺杂。掺入Al时,由于铝的离子半径(0.060nm)比锌的离子半径(0.096nm)小,铝原子容易成为替位原子占据锌原子的位置,它们的出现将对氧化锌薄膜的性质产生很大的影响。由于铝原子是三价的,而锌原子是二价的,Al原子趋向于以Al³⁺+3e⁻的方式发生固溶,Al³⁺

离子占据晶格中 Zn^{2+} 的位置，铝的三个价电子中有两个参与同氧的结合，第三个电子不能进入现已饱和的键，它从杂质原子上分离开去，形成一个多余的价电子^[50]，此电子的能级位于能隙中稍低于导带底处，在常温下，此电子就能获得足够的能量从施主能级跃迁到导带上而成为自由电子，在外加电场作用下定向运动而导电^[51]。因此掺入 Al 的结果是增加了净电子，使氧化锌薄膜电导率增加。掺铝后氧化锌薄膜的导电机理可表示如下：



即每个 Al^{3+} 离子对 Zn^{2+} 离子的替换提供一个导电电子。

1.3.3 ZAO 导电膜的研究进展

当前 ZAO 导电膜的研究主要集中在两个方向：其一是在 ZAO 导电膜的形成机理、性能等方面的理论研究，如晶体结构、光电、压电性能的理论分析。其二是对制备过程工艺条件的研究，包括最佳工艺条件的摸索，沉积设备的研究制造，衬底温度、气压、反应气体流量、微波或射频功率对成膜质量的影响，等等。两方面研究的最终目的都是要降低电阻率，提高可见光波段的透射率，制备出稳定的薄膜，找到可靠的工艺条件，最终实现 ZAO 导电膜的大规模工业生产。

国外对 ZAO 导电膜的研究始于 20 世纪 80 年代早期，最早是 Chopra^[52]等人报道的：利用热喷涂的方法制备 ZAO 导电膜，所使用的原料是乙酸锌和少量 AlCl_3 的混合溶液，加热后喷涂在基片上，溶液受热分解，就生成了一层 ZAO 导电膜。在 80 年代中期 Minami^[53]等人将 ZAO、 SnO_2 和 ITO 导电膜置于氢气环境下进行热处理，通过对热处理前后性能的对比，发现：经过热处理之后， SnO_2 和 ITO 导电膜都发生了还原反应，还原出了相应的金属单质，而 ZAO 导电膜则没有发生明显的改变，这就说明：ZAO 导电膜比其它类导电膜具有更好的抗还原能力，这是一个优势。Islam^[54]等人对 ZAO 导电膜作了 XRD 和 XPS 分析，结果发现：ZAO 与 ZnO 的空间点阵结构很相似，但是晶格常数(c,a)比 ZnO 的要大一些，XPS 分析还发现有过量的 Zn 原子存在。Tominaga 等^[55]对 ZAO 薄膜结构作了详细的分析，表明薄膜呈 c-轴取向，(002) 峰的半峰宽值与样品的晶粒尺寸成反比。Kim 等^[56]对 ZAO 薄膜的导电性作了研究，认为 ZAO 薄膜的导电性能优于纯的 ZnO 薄膜，这是 Al^{3+} 替代 Zn^{2+} 形成氧空位和间隙原子的结果。

国内开展透明导电氧化物薄膜的研究工作始于 20 世纪 80 年代末，以 ITO 膜为

主, 而对 ZAO 薄膜的研究始于 20 世纪 90 年代中期, 从国内研究情况来看, 国内的 ZAO 膜还没有达到国外同类产品的水平, 仍需进一步研究。当前, ZAO 薄膜还没有进入大规模的工业化生产, 主要原因在于, 大规模的成膜技术设备还不过关, 工艺的可重复性和可靠性不好, 薄膜的成分和厚度都不均匀, 质量不好, 最佳工艺条件还没有被人们完全掌握。

1.4 本课题研究目的及意义

ZnO 作为一种宽禁带半导体材料, 室温下禁带宽为 3.37 eV, 具有较大的激子结合能(60 meV), 使激子在室温稳定存在, 能够实现高效的室温激子复合发光。纳米 ZnO 特有的量子尺寸效应、界面效应和耦合效应, 具有纳米材料和重要半导体氧化物两方面的完美结合, 使其在紫外激光器、光波导器件、发光元件、表面声波元件、太阳能电池窗口材料、压敏电阻及气体传感器等方面有着广泛的用途, 被称为“第三代半导体材料”。

ZnO 纳米棒(线), 具有大的表面积、高度各相异性等特点, 有更加优良的电学、光学性能, 在发光、催化剂、气体传感器以及太阳能电池等领域都有广阔的应用前景。最近, 很多文献报道有关 ZnO 纳米棒的工作, 但在 ZnO 纳米棒的取向度和形貌(直径、密度、以及长度等)控制方面还远远不能达到应用的要求, 如何控制 ZnO 纳米棒的取向和形貌引起了很多研究者的关注。目前, 物理方法制备的 ZnO 纳米棒性能较好, 但这些方法所需设备昂贵、对实验条件要求苛刻、成本高、不适合大批量产业化生产。因此, 寻求行之有效、经济简单的纳米 ZnO 的制备方法, 对于加快纳米 ZnO 的研究开发是非常有必要的。水热法因所需设备简单、沉积温度低(小于 100℃)、成本低、低危险性等优点, 而倍受青睐。本课题拟采用水热合成法制备高度取向、可控形貌的一维 ZnO 纳米棒阵列。

掺杂 Al 的 ZnO 薄膜(ZAO)尤其是 c-轴择优取向的 ZAO 薄膜具有很好的电学特性, 而且具有与 ITO 薄膜相比拟的对可见光的高透过率和高电导, 又因其在氢等离子体中的高稳定性等优点, ZAO 薄膜已成为 ITO 薄膜的替代者, 是值得深入研究的新一代透明导电薄膜材料。

结合本课题研究目的和未来发展方向, 本课题开展了以下工作:

(1) 利用溶胶凝胶法在玻璃基底上制备 ZnO 薄膜。通过优化制备工艺, 制备出制备的(002)择优、晶粒尺寸均匀、薄膜表面均匀平整度好的 ZnO 种子层薄膜, 并

研究溶液浓度、旋涂工艺、热处理温度等工艺参数对薄膜性能的影响。利用 XRD 衍射仪、AFM 来表征薄膜的晶体结构和表面形貌，

(2) 利用水热合成法在 ZnO 种子层基底上生长 ZnO 纳米棒(线)。通过控制生长溶液浓度、添加剂种类及数量、生长时间等工艺条件制备形貌可控(直径、棒间距、长度以及纳米棒的直立性)的 ZnO 纳米棒阵列，并研究纳米棒的生长机制以及添加剂的对纳米棒表面形貌的影响作用机理。利用 XRD 衍射仪、SEM、AFM 来表征 ZnO 纳米棒的晶体结构和表面形貌。

(3) 研究 PEI、热处理工艺对 ZnO 纳米棒 PL 发光性能的影响，并探讨不同退火温度下紫外发光和可见光区发光的强度变化以及紫外发光的原因。

(4) 利用溶胶凝胶法在玻璃基片上制备(002)择优取向、低电阻率的的 ZAO 薄膜。通过改善工艺条件(Al^{3+} 掺杂量、退火温度、涂膜层数)来优化 ZAO 薄膜结构以及薄膜的结构性能与电阻率之间的关系，并研究各种影响因素的作用机理以及 ZAO 薄膜的导电机理。运用 XRD、SEM、AFM、四探针测试仪等测量手段对薄膜的结构和电学特性进行表征。

第二章 实验方案设计与研究方法

2.1 试验所用原料与设备

2.1.1 试验原料

本实验所用化学试剂如表2.1所示。

表2.1 实验所用化学试剂

化学名称	分子式	分子量	纯度	生产厂家
醋酸锌	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	219.5	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙醇胺	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	61.08	分析纯	济南华联医药化工试剂公司
无水乙醇	CH_3COOH	60.05	分析纯	天津市巴斯夫化工有限公司
乙二醇甲醚	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	76.10	分析纯	天津博迪化工有限公司
硝酸锌	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297.49	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
六亚甲基四胺	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	140.19	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
聚乙烯亚胺	$(\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_5)_n$	4500	分析纯	Aldrich
冰乙酸	CH_3COOH	60.05	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
三氯化铝	AlCl_3	133.34	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
丙酮	CH_3COCH_3	58.08	分析纯	莱阳市康德化工有限公司

表2.2 试验所用设备

设备名称	型号	生产厂家
电子天平	JA1003N	上海精密科学仪器有限公司
匀胶机	KW-4A	中国科学院微电子研究所
鼓风干燥箱	DHG-9070A	上海一恒科技有限公司
不锈钢电热板	DB-III A	江苏省金坛市医疗仪器厂
超声波清洗器	KQ218	昆山市超声仪器有限公司
程控快速退火炉	RTP-300	北京东方之星应用物理研究所
恒温磁力搅拌器	HJ-6B	江苏省金坛市医疗仪器厂

2.1.2 试验设备

用仪器设备和所用分析仪器及分析内容分别如表 2.2 和表 2.3 所示：

表 2.3 分析仪器及分析内容

仪器名称	用途
D8-advance 型 X-射线衍射仪	表征薄膜的晶体结构和晶面取向
JSM-6380LA 型 SEM	表征薄膜的表面、断面形貌
美国 DI 公司 NSIV 型 AFM	表征薄膜的表面形貌和表面粗糙度
SDY-4 型四探针测试仪	测量 ZAO 薄膜的电阻率
PL 光谱分析仪	测试在 ZnO 纳米棒的 PL 发光性能

2.2 薄膜制备技术

制备薄膜材料的方法多种多样，目前普遍采用的方法主要有：溅射法(包括射频磁控溅射和离子束溅射)，沉积法(包括脉冲激光沉积(PLD)和金属有机物化学气相沉积(CVD))，溶胶凝胶法(Sol-Gel)等等。现分别简要介绍如下：

2.2.1 射频磁控溅射法

射频磁控溅射法(RF Sputtering)是一种常用的制备薄膜的方法。这种方法利用气体放电产生高速运动的惰性气体离子轰击靶材，使靶材中的原子(或分子)从表面射出然后沉积到衬底上，形成需要的薄膜。这种方法的优点是能够以较低的成本制备实用的大面积薄膜，制膜可采用陶瓷靶材，也可以在氧气气氛中使用金属或合金靶材通过反应溅射获得所需薄膜。其缺点是，在溅射过程中各组分的挥发性差别很大，膜的成分和靶的成分有较大偏差。为了改善薄膜层的质量和均匀性，常常采用高频等离子放电并用磁场加以控制。

2.2.2 脉冲激光沉积法

脉冲激光沉积法(PLD)是二十世纪八十年代，自超短脉冲，大功率激光器的出现发展起来的一种新型薄膜沉积技术，这种方法最先用于制备高温超导薄膜，在铁电体、半导体、铁氧体和耐磨材料等材料的制备中得到广泛应用。该方法是将一束高功率密度的脉冲激光束聚焦到符合化学计量比的大块样品靶上，使靶的表面层(几

十个纳米厚)局部瞬间蒸发,产生含有靶材成分的等离子体羽辉(Plume),将衬底放在羽辉前与靶相对的合适位置处,等离子体羽辉中的物质就沉积在被加热的衬底表面上形成薄膜。由于膜的沉积可在氧气气氛中进行,并且衬底通常加有比较高的温度,所以薄膜一般不再需要后退火处理。

2.2.3 化学气相沉积法

化学气相沉积方法(CVD)的特点是在材料通过气态物质在固体表面利用化学反应生成固体沉积物而获得薄膜,其中又以金属有机物化学气相沉积(MOCVD)用途最广。用金属有机化合物作为参与反应的气体,因而大大低了反应所需的温度。利用MOCVD可以大面积成膜,生长温度低,可控性好,得到的薄膜结构致密,结晶性能良好^[57]。MOCVD方法在制备界面平整,无缺陷的半导体异质结构和超晶格方面取得了巨大的成功。由于制膜技术与半导体集成工艺兼容,它有力的推动了集成铁电学的发展。该方法的缺点是,金属有机源价格昂贵且种类有限,以及纯度,稳定性和毒性方面的一些问题。

2.2.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法(Sol-Gel)是指金属有机或无机化合物经过溶液、溶胶、凝胶而固化,再经热处理而成氧化物或其它化合物固体的方法^[58,59]。值得指出的是,从表2-4可以看出,溶胶-凝胶法与其它方法相比,具有薄膜均匀性好,化学计量比和掺杂容易控制,溶液配制容易,容易在大面积衬底上制备结构、组分、形态和厚度等分布均匀的薄膜,并且工艺过程温度低等优点,近年来,溶胶-凝胶法被广泛应用于半导体氧化物薄膜的制备方面,每年都有大量文章出现。通常来讲,采用溶胶-凝胶法制备薄膜材料主要包括以下几个步骤:

(1) 前驱体溶液的配制:将金属盐和其它有机盐、无机盐按照一定化学计量比,溶于有机溶剂中,并加入催化剂充分搅拌均匀。

(2) 衬底表面液态膜涂覆:利用得到的前驱体溶液在洁净的衬底表面镀膜。镀膜方法有旋转涂膜法、浸渍提拉法、喷涂法等,其中前两种方法最为常用。本论文中的工作全部采用旋转涂膜法制膜。

(3) 液态膜凝胶化:涂有液态膜的衬底材料,继续进行成膜过程的物理化学反应,最后转变成凝胶膜。

(4) 干燥和热处理: 由于凝胶膜中含有大量有机溶剂, 需要通过干燥处理排除。干燥后的凝胶膜进一步热处理才能得到无机氧化物薄膜, 该过程涉及一系列复杂的物理化学变化, 包括残余液体蒸发、有机物分解、薄膜致密化和晶化等。

(5) 采用逐层退火方式, 重复 2、3、4 步骤, 直到膜的厚度达到要求。

2.2.5 水热合成法

水热合成(Hydrothermal)^[60,61]是在密闭容器中, 以水溶液为反应介质, 在高温(水的临界温度附近甚至更高)和高压(溶液的自生压力)的环境中, 使得难溶或不溶的物质溶解且重结晶的一种方法。水热条件下, 离子发应和水解反应可以得到加速和促进, 使一些在常温常压下反应速度很慢的热力学, 在水热条件下可实现快速反应。依据反应类型不同可分为: 氧化、还原、沉淀、合成、水解结晶等。与其他制备方法比较, 水热合成法具有能耗少, 成本低, 环保以及可实现大面积制备的优点, 制备纳米薄膜材料具有其独特的优越性。因而受到国内外研究者的一致关注。

薄膜常用制备方法的比较如表 2.4 所示:

表 2.4 常用制备方法的比较

方法	射频磁控溅射	脉冲激光沉积	溶胶-凝胶法	化学气相沉积	水热合成法
显微结构	好	好	好	很好	好
均匀性	好	好	好	很好	好
化学计量比	较好	好	很好	很好	好
掺杂	困难	困难	容易	容易	困难
厚度控制	容易	容易	困难	容易	困难
附着力	很好	好	好	好	好
重现形	中	较高	高	高	中
前驱体	很容易	很容易	容易	困难	很容易

2.3 形貌表征及结构与性能测试

薄膜材料的结构和结晶程度对薄膜的性能有直接的影响, 因此, 对薄膜的结构和结晶程度的表征很重要。常用的薄膜结构和形貌表征手段主要有 X-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)等等。

2.3.1 X 射线衍射分析

X 射线衍射仪, 由单色 X 射线源、样品台、测角仪、探测器和 X 射线强度测量系统所组成。Cu 靶 X 射线发生器发出的单色 X 射线通过入射 soler 狭缝, 发散狭缝照射样品台, X 射线经试样晶体产生衍射, 衍射线经出射狭缝, 散射 soler 狭缝, 接受狭缝被探测器检测。X 射线管发射的 X 射线照射晶体物质后产生吸收、散射、衍射 X 荧光、俄歇电子和 X 电子。晶体中原子散射的电磁波互相干涉和互相叠加而产生衍射图谱。

XRD 技术是用来分析晶体结构的一种强有力的手段是表征材料结晶性的最直观的方法。只有当光程差 λ 为波长的整数倍时, 相邻晶面的“反射”波才能干涉加强形成衍射线。XRD 技术的基础是布拉格(Bragg)定律:

$$2d_{(hkl)} \sin \theta_{(hkl)} = n\lambda \quad (2-1)$$

其中 n 为衍射级数, hkl 为晶体的晶面指数。 θ_{hkl} 为入射线与晶面夹角; d_{hkl} 为晶面间距, λ 为 X 射线波长。布拉格定律将晶体的晶格参数和衍射光的强度分布联系起来, 使人们可以从衍射强度的分布直观的得到晶体的结构特征。

由于不同的衍射峰对应不同的间距, 所以可以从衍射峰的位置确定晶体的晶格常数。根据 XRD 测量的结果可以对晶粒尺寸进行估算, 按照谢乐 (Scherrer)公式:

$$D = k\lambda/B \cos \theta \quad (2-2)$$

式中 D 是晶粒尺寸的大小, λ 为 X 射线波长, B 为 X 射线衍射峰的半高宽度 (FWHM), 单位为弧度, 其大小为测量值中扣除仪器引起的宽化。 θ 为衍射角, k 为晶体的形状因子通常为 0.9-1。

本实验采用德国布鲁克公司 D8-advance 型 X-射线衍射仪, 使用的是 Cu-K α 靶, $\lambda=1.5418\text{\AA}$, 其管电流和管电压分别为 40 mA 和 35 kV, 测定 ZnO 种子层薄膜、ZnO 纳米棒和 ZAO 薄膜的晶体取向和薄膜结构。

2.3.2 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜(SEM)^[62]可以直观的反映出纳米材料表面形貌。最基本的原理是电子的波粒二相性, 类似于光学成像。扫描电子显微镜由电子枪、聚光镜(最接近样品的聚光镜是物镜)、电子束偏转线圈和信号探测系统等组成。电子束经聚光镜、物镜聚焦到厚样品表面, 最小束斑直径可达到纳米量级。电子进入样品之后经过复杂的

散射过程，产生二次电子、背散射电子、吸收电子、X射线、俄歇电子、阴极发光等信号。利用探测系统采集二次电子、背散射电子。吸收电子等信号可获取样品的结构和表面形貌特征，通过采集X射线光子和俄歇电子可获得样品组分信息，利用阴极射线信号可以探测半导体单晶中的位错等缺陷。SEM图像在纳米材料的文献中一般必备。而且SEM制样简单，对于不导电的样品只需在表面一般蒸镀一层金(约5nm)以增加导电性。

本实验采用的JSM-6380LA扫描电子显微镜(SEM)，通过分析薄膜样品的表面形貌和断面结构SEM图谱，可以很清晰的显示薄膜样品表面的均匀性、致密性以及ZnO纳米棒直立性和有序性，显示纳米棒阵列的直径、长度以及棒间距等一些直观参数。

2.3.3 原子力显微镜

原子力显微镜(AFM)是由于扫描隧道显微镜(STM)在检测样品表面形貌时的局限性而发展起来的，是利用原子、分子间的相互作用力(主要范德瓦尔斯力，价键力，表面张力，万有引力，以及静电力和磁力等)来观察物体表面微观形貌的新型实验技术。AFM的纳米级的探针固定在可灵敏操控的微米级尺度的弹性悬臂上，当针尖很靠近样品时，针尖顶端的原子与样品表面原子间的极微弱的排斥作用力会使悬臂弯曲，偏离原来的位置。根据扫描样品时探针偏离量或其它反馈量重建三维图像，就能间接获得样品表面的形貌图。AFM主要用来观测薄膜样品的表面形貌及表面的粗糙度和表面的颗粒大小，AFM用来表征的表面的粗糙度采用均方根粗糙度，均方根粗糙度就是指原子力显微镜扫描的每个像素点与工作反馈点即零点的距离的均方根，其表达式为：

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{\sum Z_i^2}{N}} \quad (2-3)$$

式中， R_{ms} 为粗糙度的均方根， Z_i 为每个像素点与零点的距离， N 为像素点的总个数。

本实验采用的是美国DI公司NSIV型AFM，主要来表征ZnO种子层薄膜和ZAO薄膜的表面形貌、晶粒大小以及薄膜厚度。

2.3.4 光致发光 PL 谱

光致发光谱是为了研究样品的光激发产生的辐射复合发光特性。这种光发射有

三个相互联系而又有区别的过程：首先是光吸收和因光激发而产生电子-空穴对等非平衡载流子；其次是非平衡载流子的扩散及电子-空穴对的辐射复合；第三是辐射复合发光光子在样品体内的传播和从样品中出射出来。光致发光中最强的带间发射一般发生在样品的表面附近：作为电子激发态的激子辐射复合发光产生的光子在晶体中传输一段距离又可以产生新的激子，这种共振作用是半导体发射过程中传递和输运能量的一种重要形式。

ZnO 材料的光致发光(PL)谱中包含带间跃迁和激子复合(自由激子和束缚激子)发光等谱线，从 PL 谱线对应的光子能量和发射强度可判断其发光原因，以获得 ZnO 中与激子相关本征缺陷的类型、能级及浓度变化等重要信息。

2.3.5 四探针法测试电阻率

ZnO-基导电薄膜的电阻率测量是通过四探针法测量得到。常规直线四探针法的基本原理是^[63]将位于同一直线上的 4 个探针置于一平坦的样品(其尺寸相对于四探针，可被视为无穷大)上，并施加直流电流 I 于外侧的两个探针上，然后在中间两个探针上用高精度数字电压表测量电压 $V_{2,3}$ ，则检测位置的电阻率 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$ 为：

$$\rho = C \times V_{2,3} / I \quad (2-4)$$

其中， C 为四探针的探针系数(cm)，它的大小取决于四根探针的排列方法和针距。

第三章 ZnO 纳米棒(线)薄膜的制备与性能表征

本章通过两步法工艺,首先利用溶胶凝胶法在玻璃基底上制备一层ZnO种子层薄膜,研究了制备工艺参数对ZnO薄膜取向、表面形貌的影响。然后利用水热合成法制备ZnO纳米棒(线)薄膜,研究了ZnO纳米棒(线)薄膜的制备工艺、聚乙烯亚胺对ZnO纳米棒(线)的表面形貌和发光性能的影响,并探讨了相应的作用机理。

3.1 ZnO种子层薄膜的制备与表征

本实验以在玻璃基底上制备具有c-轴择优取向、薄膜晶粒大小均匀、表面平整均匀的纯氧化锌薄膜为目的。为了找出最佳的制备工艺参数,我们采用了以下的实验来分析研究。

3.1.1 ZnO 薄膜的制备工艺过程

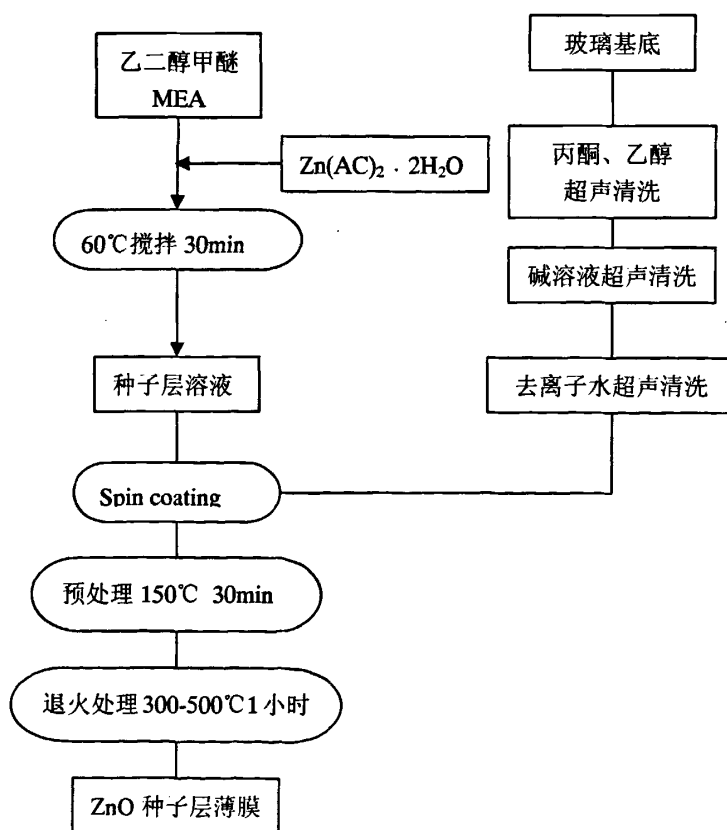
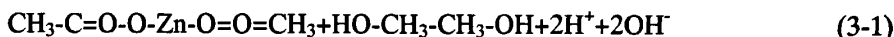
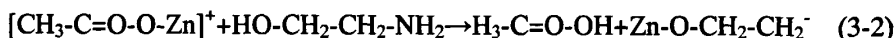


图 3.1 制备 ZnO 种子层的流程图。

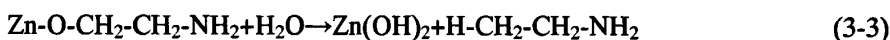
本实验采用溶胶凝胶法在玻璃基底上制备 ZnO 种子层薄膜。选用的溶胶-凝胶体系为：二水合醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)作为前驱体，与 Zn^{2+} 等摩尔的乙醇胺($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)作为稳定剂，乙二醇甲醚($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$)作为溶剂，搅拌、陈化一定时间，形成均匀、透明、稳定的溶胶。形成溶胶发生的一系列反应为^[64]：二水合醋酸锌 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的结晶水通过 $\text{C}=\text{O}$ 键的 O 而键合的，在乙二醇甲醚($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$)溶剂中，它将失去结晶水，转变为：



加入稳定剂乙醇胺(MEA)后，发生如下反应：



而 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2\text{O})$ 遇水会发生水解反应，产生 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ：



由于 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的粒子很细，可悬浮在溶液中而形成稳定的溶胶，溶胶经浓缩后成凝胶。制备 ZnO 种子层薄膜的工艺流程如图 3.1 所示。

3.1.2 种子层溶液浓度对 ZnO 薄膜取向性的影响

在溶胶凝胶形成过程中，溶剂起分散、均化作用。为使溶质充分溶解，首先要求有一定量的溶剂，因而存在一个最大临界浓度。在此浓度下，其他条件相同时，随浓度的减小，由于单位体积内粒子数目减少，导致粒子间碰撞机会减少，聚合速率减慢，从而延长了胶凝时间，在这种情况下形成的凝胶透明度变差。低浓度溶胶的粘度小，不易形成连续薄膜；但浓度过大，因其大的粘度及表面张力易导致膜面的分布不均匀。

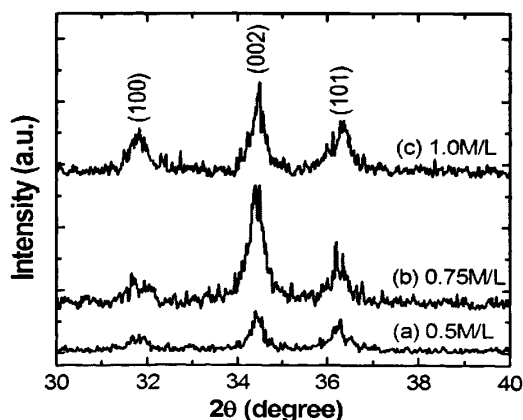


图 3.2 不同溶胶浓度下制备的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱：(a) 0.5M/L, (b) 0.75M/L, (c) 1.0M/L.

因此,为保证薄膜质量,除了要获得稳定的溶胶,还需要确定合适的溶胶浓度。为了考察溶胶浓度对薄膜取向性的影响,我们选取了三个不同浓度的溶胶,在甩胶速度 3500 转/min,前处理温度 250℃,后退火温度为 500℃的工艺下研究溶液浓度对 ZnO 薄膜的影响。

由图 3.2 可以看出,0.75M/L 浓度的溶胶制备的 ZnO 薄膜(002)择优度最高,虽然有(100)、(101)杂峰,但相对强度较弱。当溶液浓度降低时(0.5M/L),薄膜结晶度变差,(002)衍射峰很弱,可能原因是:热处理工艺后,由于溶液浓度太低,基底表面留下的 ZnO 较少,不能形成基本连续的薄膜,薄膜为不连续的岛状分布,薄膜的致密性很差,厚度小。前人也有研究发现,当薄膜厚度很小时,薄膜无定向性。当溶液浓度较高时(1.0M/L),在热处理过程中,可能会由于 ZnO 成核密度太大,从而导致薄膜没有足够的时间和空间使薄膜结构松弛,所以薄膜的(002)定向性差,有杂峰(100)、(101)出现,晶粒均匀度差。

综上,溶胶浓度 0.75M/L 制备的薄膜表面均匀且平整度好、(002)取向择优,因此本实验选用浓度 0.75M/L 的溶胶。

3.1.3 旋涂工艺对 ZnO 薄膜取向性的影响

薄膜的取向性和晶粒尺寸不仅取决于溶液体系和溶液浓度,还取决于旋涂工艺(本实验中特指旋涂速度)。本实验采用了四种不同的旋涂速度来研究旋涂工艺对薄膜质量的影响。在前处理温度 250℃,保温 10 分钟,后退火温度为 500℃,保温 10 分钟的工艺下制备 ZnO 薄膜。如图 3.3 所示,旋涂速度太低时(2500r/min 时),薄膜表面不平整光滑,并可能存在团状颗粒,薄膜的取向性很差,(100)、(101)衍射峰的相对强度很大。随着旋转速度的增加,薄膜表面变得平整光滑,厚度一致性变好,(002)取向择优性变好,当到达 4500r/min,旋涂时间为 30s 时,薄膜的取向性最好,仅有(002)峰,没有其它杂峰的出现。随着旋转速度的进一步增加,薄膜的取向性变差,这是因为旋涂速度太高,会使薄膜与基底表面的粘附性降低,使得溶胶很快的被甩掉,不能形成基本连续的薄膜,薄膜为不连续的岛状分布。

综上,为了得到薄膜均匀平整度好、(002)取向择优的 ZnO 薄膜,本实验采用的旋涂工艺条件为 4500r/min,旋涂时间为 30s。

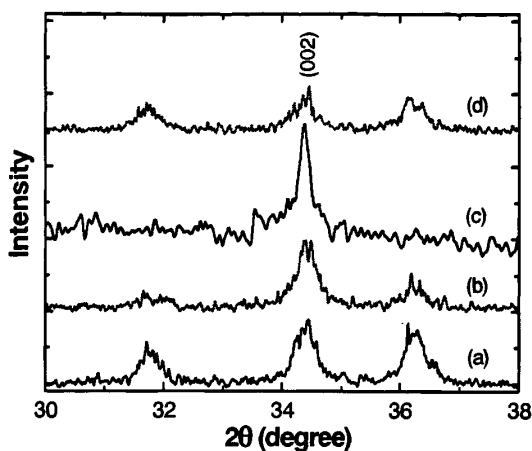


图3.3 不同旋涂工艺条件制备的ZnO薄膜的XRD图: (a)2500r/min, (b)3500r/min, (c)4500r/min, (d)5000r/min, 旋涂时间为30s.

3.1.4 热处理工艺对 ZnO 薄膜取向性的影响

上面两节讨论了溶液浓度和旋涂工艺对薄膜质量的影响,当 0.75M/L 浓度的溶液,匀胶速度为 4500r/min,时间为 30s 时,制备的薄膜表面平整光滑,(002)取向择优。本节来讨论热处理工艺对 ZnO 薄膜结构的影响。金属-有机凝胶在热处理过程中涉及复杂的有机物的燃烧分解与无机相变过程,并伴随着一系列强烈的吸热、放热反应。相关的研究证明,ZnO 纳米薄膜的取向与热处理工艺关系密切。溶胶凝胶法形成 ZnO 薄膜经过无定形态析出(主要是前热处理过程)和转变成晶体(主要是后热处理过程)两个过程。下面分别讨论两个热处理温度对薄膜性能的影响。

前热处理过程是溶胶变成凝胶的过程,伴随有显著的结构变化和化学变化,参与变化的主要物质是胶粒,而溶剂的变化不大。在前处理过程中,中间体 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 会部分分解形成 ZnO,首先生长成晶核,并不断长大成为 ZnO 晶粒;而同时基片上的其他的有机物随着温度的升高也不断挥发掉。其中主要的溶剂乙二醇甲醚的沸点为 119.5℃,副产物醋酸胺的沸点为 222℃。这个过程是 ZnO 薄膜生长过程中的主要影响环节。

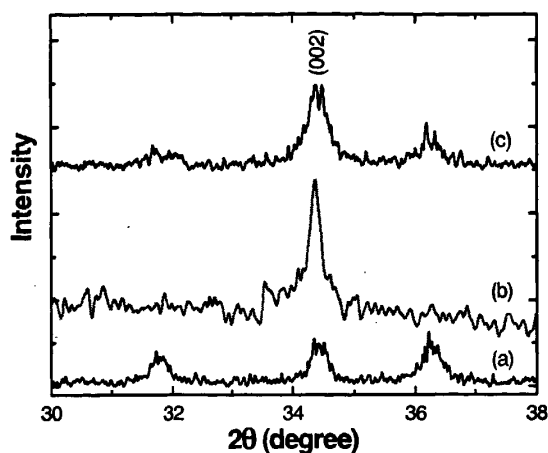


图 3.4 不同前热处理温度制备的 ZnO 薄膜的 XRD 图: (a)200°C, (b)250°C, (c)300°C.

如图 3.4 所示, 前热处理温度低于 250°C 时, 随着温度的升高, (002)衍射峰强度随之增大, 说明随着前热处理温度的升高, 薄膜的取向性增强。前热处理温度为 250°C, (002)取向择优, $2\theta=34.4^\circ$ 的衍射峰最强。当温度升高到 300°C 时, (002)衍射峰强度降低, 取向性变差。我们分析原因如下:

当前热处理温度低时(200°C), 那些异向生长的 ZnO 晶粒由于没法获得足够的能量调整到(002)方向并快速长大, 所以薄膜(002)取向性很差, 晶粒小, 薄膜中出现了异向生长的晶粒。随着热处理温度的提高(250°C), 薄膜中的原子更易扩散、而且 ZnO 沿(002)方向生长时其内应力和表面能最低, 因此 ZnO 晶粒更易调整到(002)方向快速生长, 相应的也就抑制了其它晶面方向的生长, 所以薄膜(002)取向性越来越好, 晶粒也越来越大。而当热处理温度再升高后(300°C), ZnO 薄膜从溶胶向凝胶转化的过程中, 溶剂的蒸发速度过快, 产生的应力变大使薄膜出现缺陷, ZnO 薄膜的结构过于松弛, 虽然更能促进晶粒的长大, 但可能会导致孔隙的生成, 从而影响到晶粒(002)取向, 所以薄膜的(002)取向性又变差。

后热处理过程, 主要是晶粒的长大, 对薄膜的性能和结构有非常重要的作用。我们在 250°C 的前热处理工艺的条件下, 分析了三种不同的后热处理温度对薄膜结构的影响。

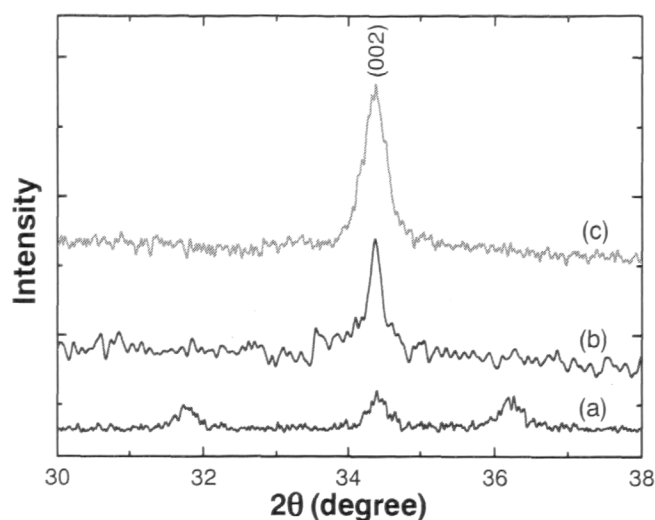


图3.5 不同后热处理工艺制备的ZnO薄膜的XRD图: (a) 480°C, (b) 500°C, (c) 550°C.

如图 3.5 所示, 随着后热处理温度的提高, ZnO 的(002)衍射峰增强, 择优性变好, 这说明 ZnO 的晶粒增大, 非(002)定向性生长的晶粒减少, 但同时由晶体热力学和动力学原理可知, 退火温度越高, 薄膜的晶粒更大。ZnO 种子层薄膜的晶粒大小对 ZnO 纳米棒薄膜的直径有很显著的影响, 为了获得直径较小的 ZnO 纳米棒薄膜, 本实验采用了 500°C 的后退火温度。

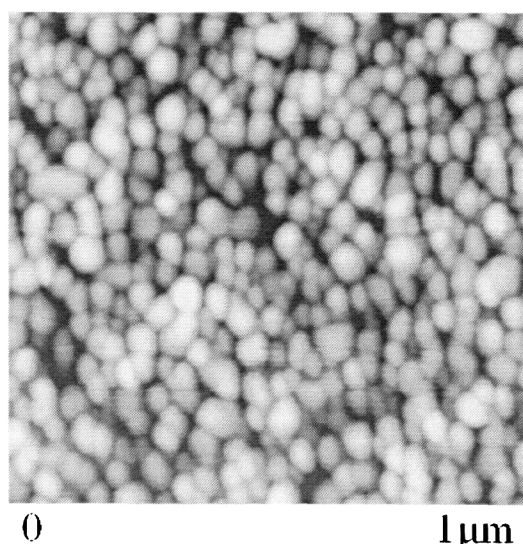


图3.6 最佳工艺条件下制备的ZnO薄膜的AFM表面形貌图。

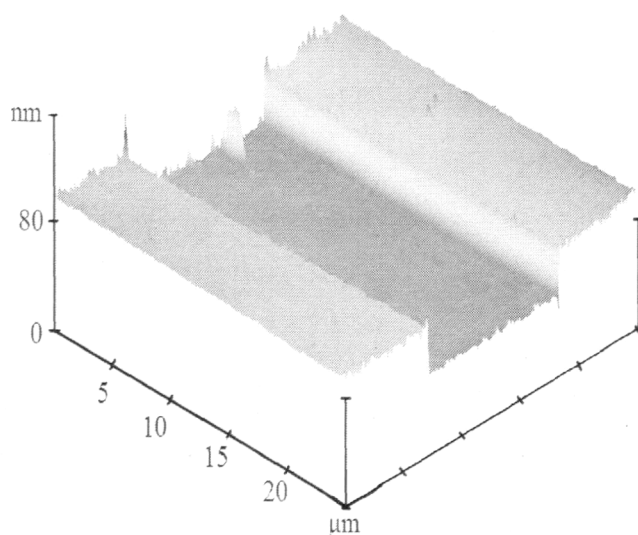


图3.7 最佳工艺条件下制备的ZnO薄膜的AFM断面结构图。

图 3.6 和 3.7 是图 3.5(b)中样品的 AFM 表面形貌和断面结构图,可以清楚的看出,在溶胶浓度为 0.75M/L、旋涂速度为 4500r/min,旋涂时间为 30s、预热处理温度为 250℃(10min),然后快速升温至 500℃(1h)的后退火工艺时,制备的 ZnO 薄膜平整度好、(002)取向择优、晶粒尺寸约为 50nm,薄膜厚度约为 40nm,充分验证了 XRD 的测试结果。

3.2 ZnO 纳米棒的制备与表征

具有可控形貌和高度取向阵列的ZnO纳米棒或纳米线对于新型器件的应用和发展至关重要,但是获得这样的ZnO纳米棒或纳米线(直径小于100nm、可控的棒间距密度、高c-取向性),对研究者来说却是一个挑战。利用水热法生长ZnO纳米棒或纳米线,目前国内外很多研究学者和专家也做了很多工作。例如L. Vayssieres^[41]通过降低生长液的浓度来减小纳米棒的直径,他已经报道了把生长液的浓度降低一个数量级,纳米棒的直径也可以降低一个数量级,但纳米棒的取向性变差。本实验的目的是利用水热法制备形貌可控的、纳米棒直径小、达到一定长度、具有良好紫外发光性能的ZnO纳米棒(线)。通过控制生长液浓度、生长时间、添加剂的数量等工艺参数来得到形貌可控的结晶性能好的ZnO纳米棒(线)。同时研究了聚乙烯亚胺和热处理温度对ZnO纳米棒发光性能的影响。

3.2.1 ZnO纳米棒的制备工艺过程

在本实验中采用六亚甲基四胺(HMT)作为螯合剂。在化学溶液中, HMT分解成甲

醛和氨水,不断释放提供 OH^- ,醋酸锌提供反应过程中的 Zn^{2+} 。 Zn^{2+} 与 NH_3 形成配位体 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$,在高温下 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 脱水形成 ZnO , ZnO 晶粒在基底和溶液的界面处异质成核,然后 ZnO 晶粒生长得到纳米棒。主要的化学反应过程为:



制备工艺流程图如下:

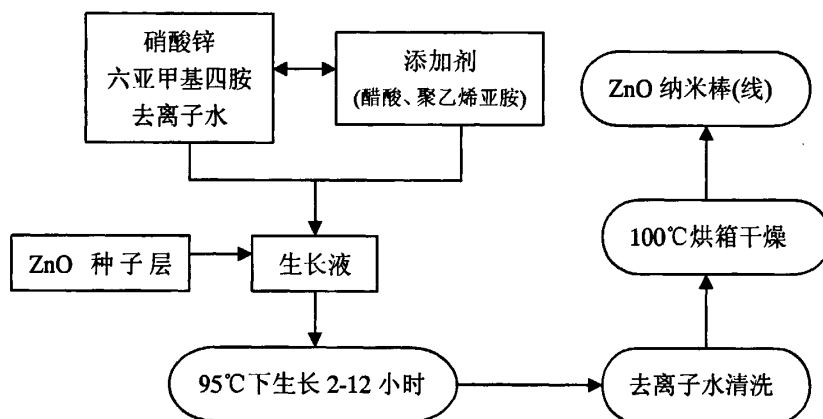


图 3.8 水热法生长 ZnO 纳米棒的工艺流程图。

3.2.2 生长液浓度对 ZnO 纳米棒(线)薄膜形貌的影响

有文献报道分析 ZnO 纳米棒的生长机制,在 2 个小时内,纳米棒主要在长度上变化,直径增加缓慢。所以生长时间为 2 个小时制备的纳米棒的直径反映了晶核的大小。因此我们选用生长时间为 2 个小时,来研究生长液浓度对纳米棒表面形貌的影响。由图 3.9 所示,纳米棒取向性较差,除了(002)衍射峰,还伴随着(100)、(101)、(102)杂峰出现。浓度的变化对取向性的影响很小。图 3.10 所示,纳米棒的直径随着浓度的增大而增大。生长液浓度从 0.1M 降低到 0.05M 时,纳米棒直径从 500nm 降到 300nm。浓度增加表明单位时间内供应的 ZnO 增加,但是晶核的大小不但受到溶液浓度的增加还与衬底等其他因素影响,所以随着浓度增加不成线性增加。为了得到直径较小, c-轴取向择优的的纳米棒,本实验选用 0.05M 的生长液。

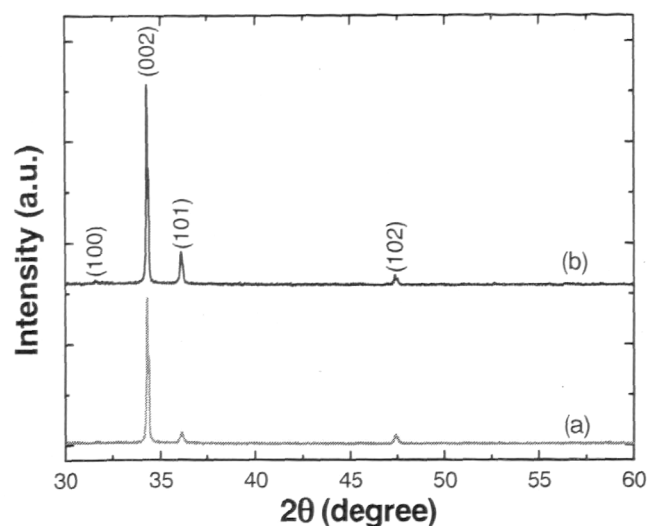


图 3.9 不同生长液浓度下制备的 ZnO 纳米棒薄膜的 XRD 图: (a)0.05M, (b)0.1M.

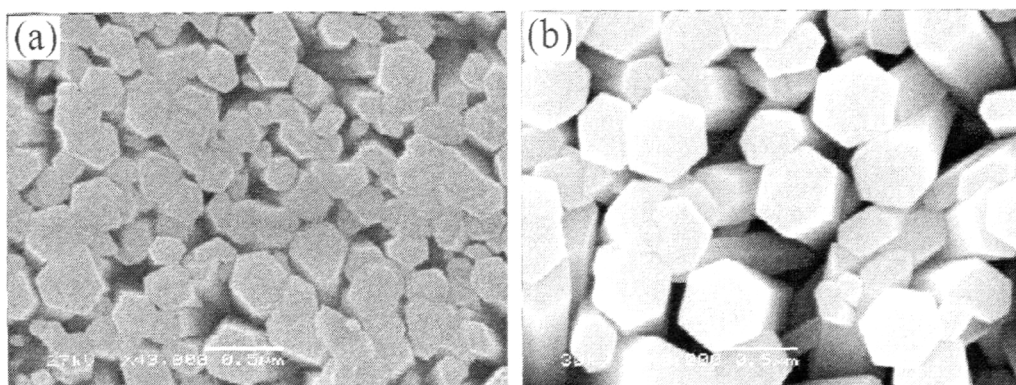


图 3.10 不同生长液浓度得到的 ZnO 纳米棒的表面形貌图: (a)0.05M, (b)0.1M.

3.2.3 醋酸对ZnO纳米棒(线)薄膜形貌的影响

图 3.11 和图 3.12 是不同醋酸量添加到生长液中得到的 ZnO 纳米棒的 XRD、SEM 图。可以看出，醋酸的加入和添加量的改变对纳米棒的表面形貌影响不大，纳米棒的取向性很差，棒间距小，直径变化不大(300-500nm)，而且随着醋酸量的增加，取向性变得更差，纳米棒生长比较杂乱。

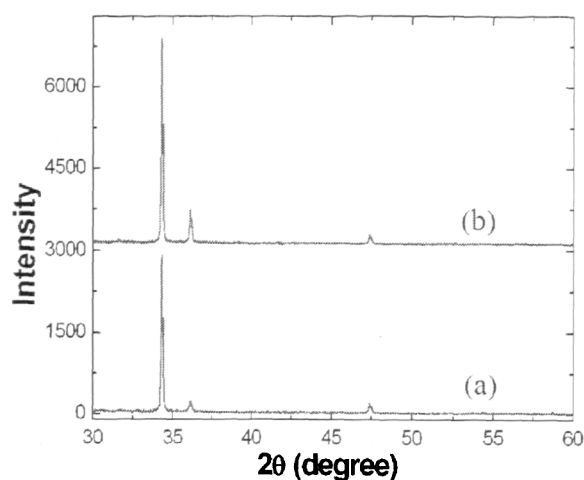


图 3.11 不同 HAC 添加量、0.05M 生长液、生长时间为 2h,制备的 ZnO 纳米棒薄膜的 XRD
图:(a)3ml, (b)5ml.

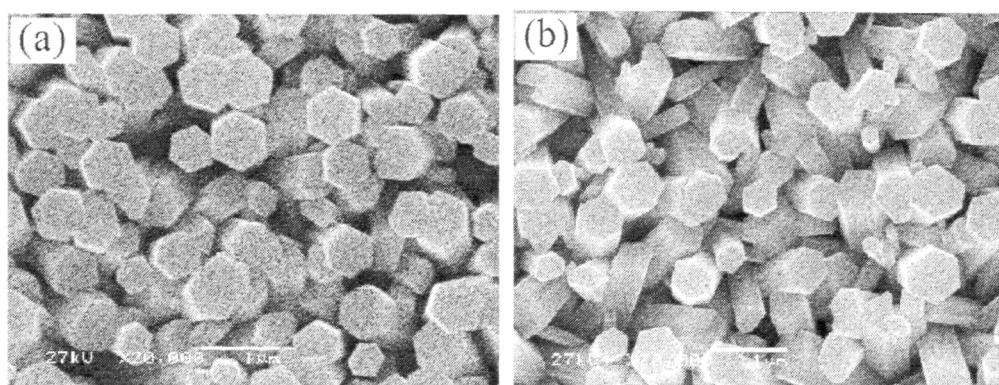


图 3.12 不同 HAC 添加量、0.05M 生长液、生长时间为 2h, 制备的 ZnO 纳米棒薄膜的 SEM
图:(a)3ml, (b)5ml.

3.2.4 聚乙烯亚胺对ZnO纳米棒(线)薄膜形貌的影响

图3.13显示的是分别在生长液中(本论文中生长纳米棒的生长液均为60ml)加入 0ml、3ml和5ml聚乙烯亚胺(PEI), 水热生长2h后得到的ZnO纳米棒的XRD图谱。所有的衍射图谱都表明ZnO典型的纤维锌矿晶体结构, (002)衍射峰很强, 说明纳米棒垂直生长在基底上。比较三个衍射图谱, 在未加入PEI或者少量PEI时, 除了很强的(002)衍射峰外, 还有弱的(101)、(102)杂峰出现, 随着PEI的量增加至5ml, (101)、(102)杂峰完全消失。这可能是由于在纳米棒生长初期不同的过饱和度在纳米棒底部形成的多晶层和不同PEI添加量导致的不同的吸附作用。

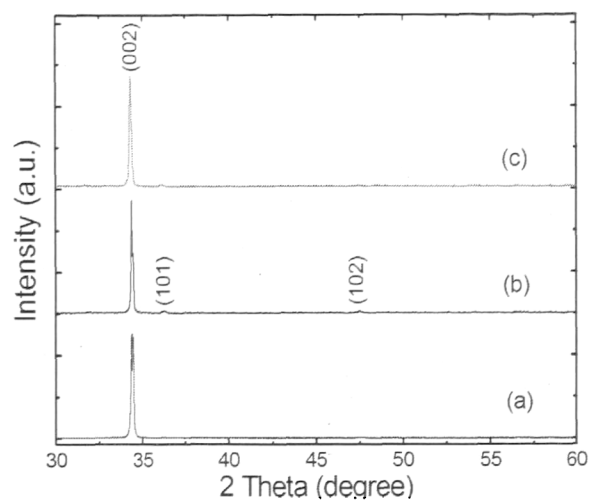


图 3.13 不同 PEI 添加量、0.05M 生长液、生长时间为 2h，制备的 ZnO 纳米棒薄膜的 XRD 图：
(a) 5ml, (b) 3ml, (c) 0ml PEI.

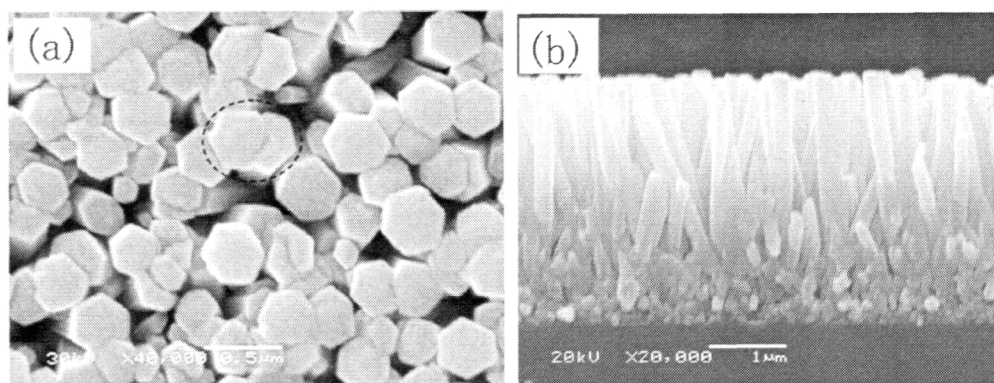


图 3.14 未加入 PEI、0.05M 生长液、生长时间为 2h，制备的 ZnO 纳米棒薄膜的 SEM 图。

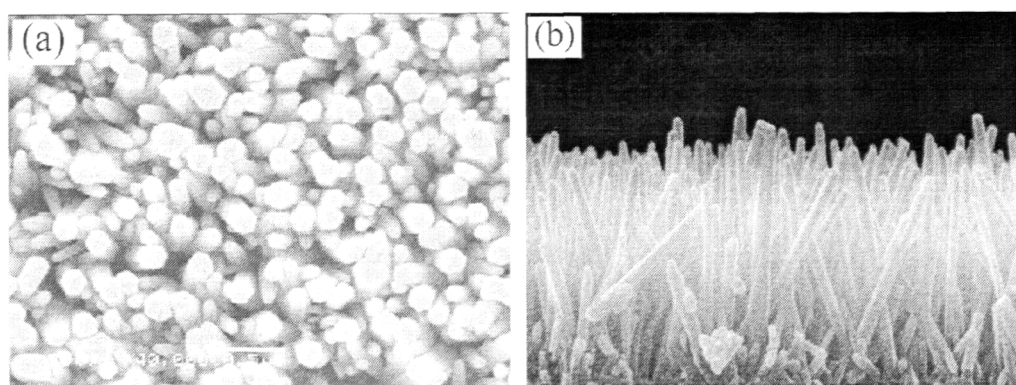


图 3.15 3mlPEI、0.01M 生长液、生长时间为 2h，制备的 ZnO 纳米棒薄膜的 SEM 图。

图 3.14-图 3.17 是不同 PEI 添加量下制备的 ZnO 纳米棒的面和断面 SEM 图，可以看出 ZnO 纳米棒都垂直生长在基底上，和 XRD 的结果很好的吻合。纳米棒的

直径、分布密度随着 PEI 量的不同,而有所改变。当 PEI 的添加量从 0ml 到 3ml 时,纳米棒的直径从 300nm 减小到 200nm,而且棒间距变大。当 PEI 分别增加到 5ml 和 6ml 时,纳米棒的直径进一步降低到 60nm 和 40nm。同时,纳米棒直径均匀性也有很大的改善。在少量 PEI 加入到生长液中时,纳米棒的棒间距很小,甚至一些纳米棒都合在一起,如 3.14(a)中虚线圈标记所示。

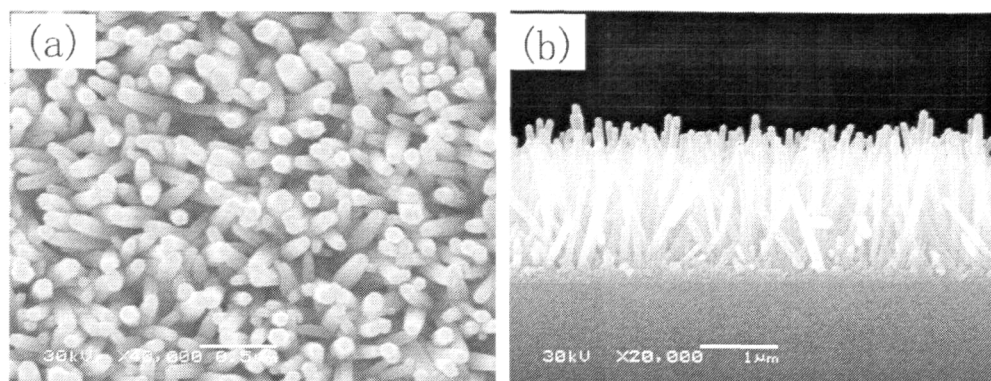


图 3.16 5mlPEI、0.01M 生长液、生长时间为 2h, 制备的 ZnO 纳米棒薄膜的 SEM 图。

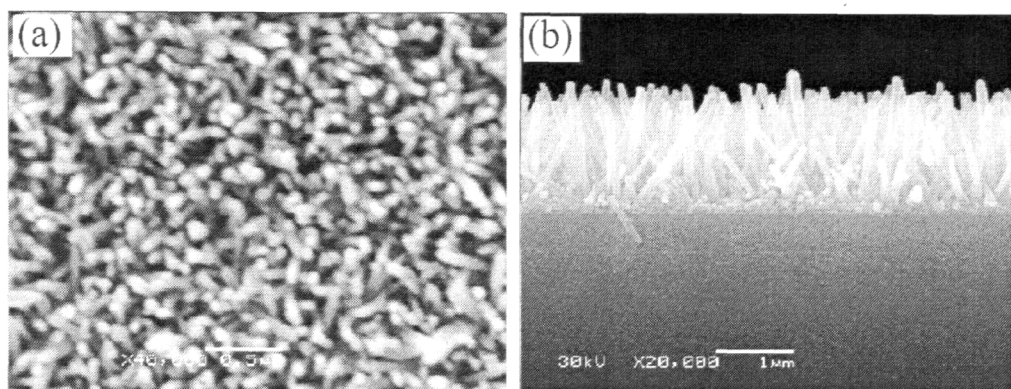


图 3.17 6mlPEI、0.01M 生长液、生长时间为 2h, 制备的 ZnO 纳米棒薄膜的 SEM 图。

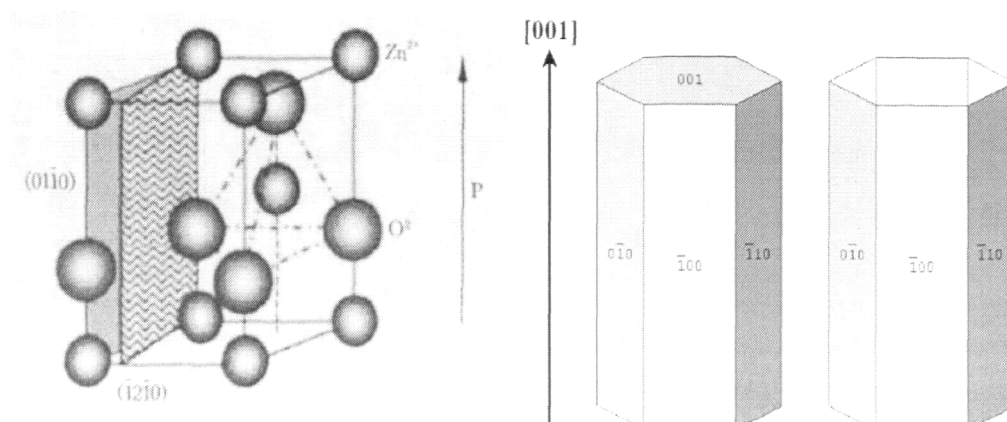


图3.18 六方纤锌矿ZnO的晶体结构示意图。

我们把 PEI 对纳米棒直径的细化作用归因于 ZnO 晶体的极化特性和 PEI 在 ZnO 纳米棒各个面上不同的吸附作用。如图 3.18 所示, ZnO 是一种极化立方晶系纤锌矿结构的晶体, 包括负极化面 $O^{2-}(00\bar{1})$ 面、顶端正极性面 $Zn^{2+}(001)$ 面和非极性侧面 (100) 、 (110) 和 (010) 面。极性面 (001) 面具有最高的表面能, 导致沿着 c -轴方向, 纳米棒有最快的生长速度^[65,66]。PEI($\begin{array}{c} \text{---}[(CH_2)-N-(CH_2)NH]\text{---} \\ | \\ (CH_2)_2NH_2 \end{array}$)是一种非极性的阳离子聚合物, 有大量的氨基团($-NH_2$)组成, 在 pH 值(3~11)范围内, PEI 均可以质子化^[67]。本实验中, 生长液的 pH 值为 9.5, 正好在 PEI 质子化的范围内。同时又因为 ZnO 的零电位点 pH_{PZC} 为 7.2, 纳米棒的侧面均带负电^[68]。因此, 由带电异性, 相互吸引原理, 带正电的 PEI 分子会吸附在纳米棒的侧面, 从而抑制了纳米棒的横向生长^[65,66]。PEI 的吸附作用示意图如图 3.19 所示。这种吸附作用和单体盖帽剂在合成各向异性的纳米材料中的作用很类似^[69], 但是 PEI 比单体盖帽剂在制备小直径、高取向的纳米棒中的作用更强^[33,70]。

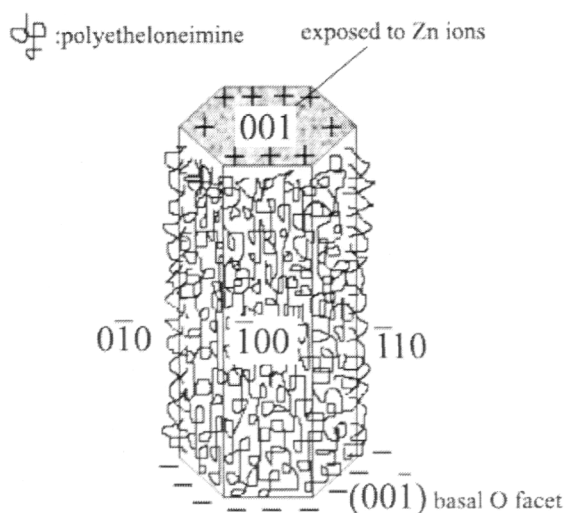


图 3.19 PEI 吸附作用示意图。

为了更好的说明 PEI 的吸附作用对 ZnO 纳米棒直径细化的影响, 我们进行了一个特别的实验。首先把 ZnO 种子层基底放入 0.01M 未加入 PEI 的生长液中生长 2h, 然后把长好的纳米棒取出, 再放入 0.01M 的加入 5ml 的生长液中生长 2h, 得到的样品的 SEM 图如 3.20 所示。纳米棒顶端的直径比底部的直径小很多, 我们把这种纳米棒顶端直径变细的现象称为针尖趋势。这也直观形象的说明了纳米棒的直径因为 PEI 的吸附作用大大的降低了。

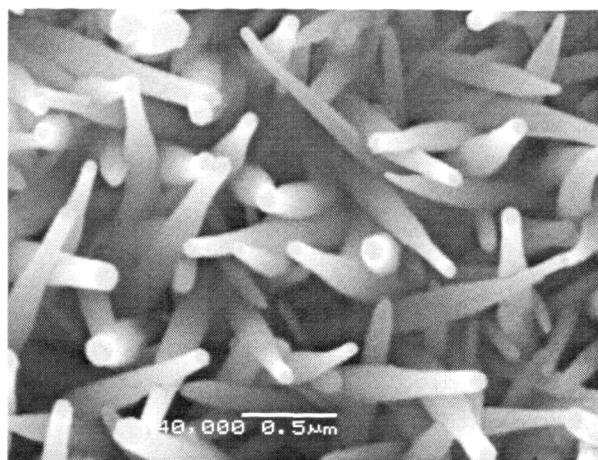


图 3.20 在两种不同生长液中各生长 2h 制备的 ZnO 纳米棒的 SEM 的表面形貌图。

PEI 除了在减小纳米棒直径和增加纳米棒的长度方面有很好的改善作用外, PEI 在优化纳米棒底部的多晶层方面也有很重要的作用。从图 3.14 至图 3.17 的断面 SEM 图中还可以看出, 加入 5mlPEI 时, 多晶层的厚度仅为 100nm, 虽然相同的种子层工艺条件, 在纳米棒的底部多晶层的厚度不同。在未加入 PEI 时, 多晶层的厚度高达 500nm, 是加入 5ml 时多晶层厚度的 5 倍。在本实验中, 种子层的厚度为 50-100nm。种子层薄膜的厚度和生长纳米棒时多晶层的厚度相比, 表明成核和纳米颗粒的生长是在纳米棒形成之前。我们把这种现象归因于异质成核的驱动力问题^[71]。PEI 的加入降低了在初始阶段的溶液的过饱和度, 抑制了非(002)方向的生长速率。事实上, 当 PEI 加入时, 生长完纳米棒后烧杯底的白色沉淀大大的减少。加入 PEI 时, 纳米棒底部是独立的, 未加入 PEI 时, 底部的纳米棒都是融合在一起的。根据这种现象, 我们可以通过进一步优化 PEI 的添加量和控制种子层的取向择优性, 来制备优良表面形貌的 ZnO 纳米棒。

3.2.5 生长时间对 ZnO 纳米棒(线)薄膜形貌的影响

比较图 3.14-图 3.17, ZnO 纳米棒的断面结构图还可以看出, 同时生长 2h, 未加入 PEI 时, 纳米棒的长度可达 $2.5\mu\text{m}$, 但加入 5mlPEI 时, 长度仅为 $1.5\mu\text{m}$ 。同样的生长时间下, 纳米棒的长度变小。这是因为 PEI 可以络合 Zn^{2+} 离子, 从而降低了溶液中 Zn^{2+} 离子的浓度。这与 Vayssieres 等人曾经报道过的未加入 PEI 时, 降低 Zn^{2+} 离子的浓度, 生长速率随着减低^[41]是一致的。但是长度变小, 这对 ZnO 纳米棒的实际应用是一个制约。为了得到理想的纳米棒长度, 我们进行了延长生长时间的实验。由图 3.21 可以看出, 纳米棒的长度随着生长时间的延长而变大。在 5mlPEI 加入的生长液样品中, 延长

生长时间至4h时，纳米棒的长度即可达到 $2.5\mu\text{m}$ 。当生长时间继续延长时，纳米棒长度可到数十微米。由于纳米线长度太长和所受重力作用，纳米线不再垂直于基底生长，而是会弯曲，形成盘旋的纳米线，如图3.21(d)和(e)所示，但纳米棒直径大小几乎不变，这也更好的说明的PEI的吸附作用。我们把这个归因于PEI的络合作用。PEI通过 $-\text{NH}_2$ 基团络合 Zn^{2+} 离子，降低 Zn^{2+} 离子的浓度。PEI的加入降低了溶液中自由锌离子的浓度，导致了沿c-轴方向的生长速率变慢，但耗尽的 Zn^{2+} 离子在生长过程中可以从络合物中慢慢的释放出来。这也说明在单一的溶液中，单纯的延长生长时间可以得到足够长的纳米线。图3.22显示了高倍率和低倍率的在0.05M生长液中添加5mlPEI生长时间为24h制备的纳米棒的SEM图，棒的长度长达数 $10\mu\text{m}$ ，但棒的直径和生长2h得到的纳米棒的直径差不多(60nm)，一般的，未加入PEI时，纳米棒的直径随着生长时间的延长而变大。

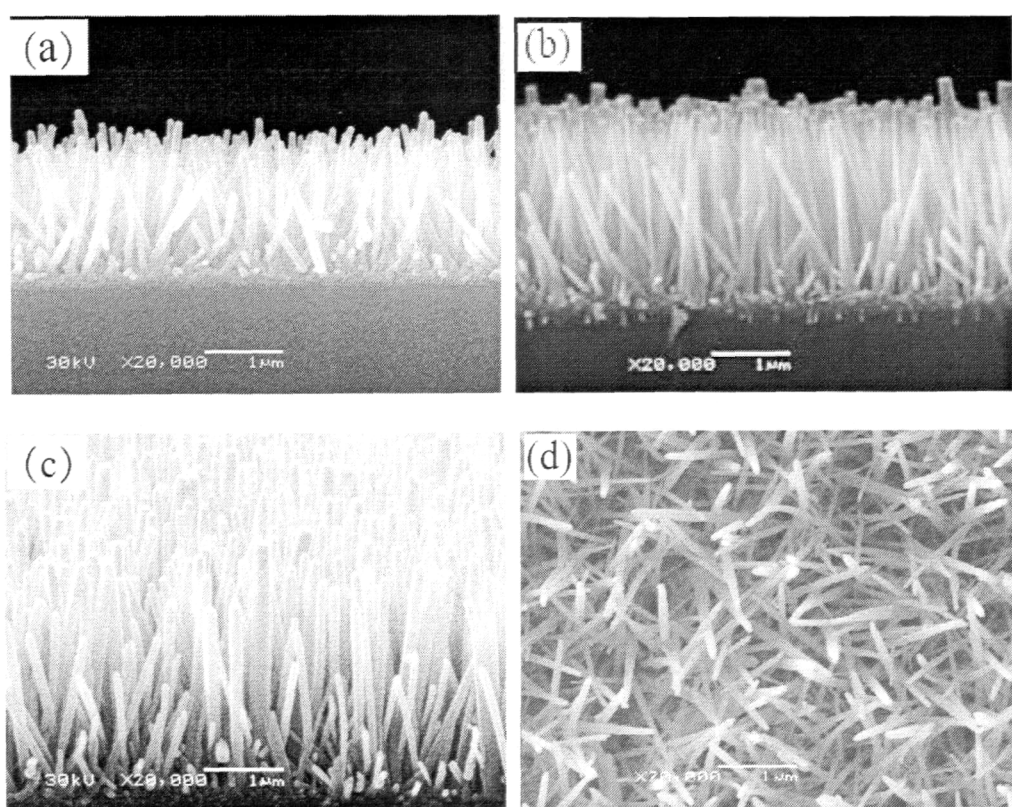


图 3.21 不同生长时间下 ZnO 纳米棒的 SEM 断面结构图。(a)2h, (b)3h, (c)4h, (d)12h.

生长到一定时间后，溶液中的反应物质逐渐减少，造成纳米棒长度增长速率减低。综合考虑纳米棒的直立性和长度，本实验选择生长时间为3h时，得到的ZnO纳米棒阵列最优。

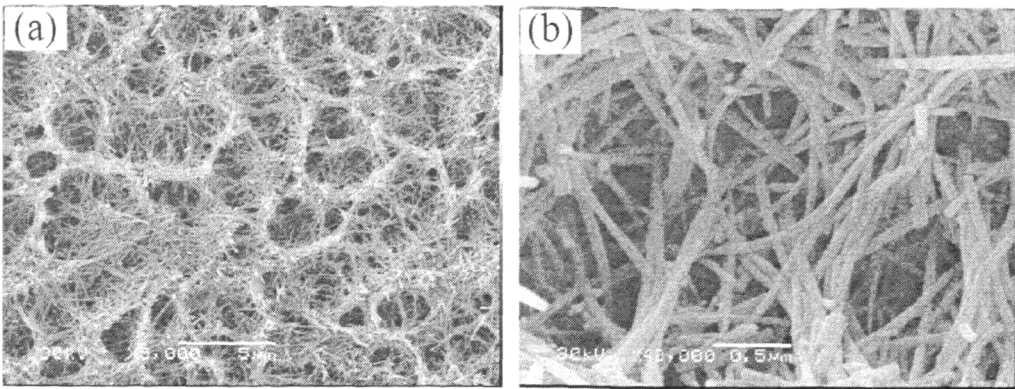


图3.22 生长24小时得到的ZnO纳米线的SEM表面形貌图。

3.3 PEI 对 ZnO 纳米棒发光性能的影响

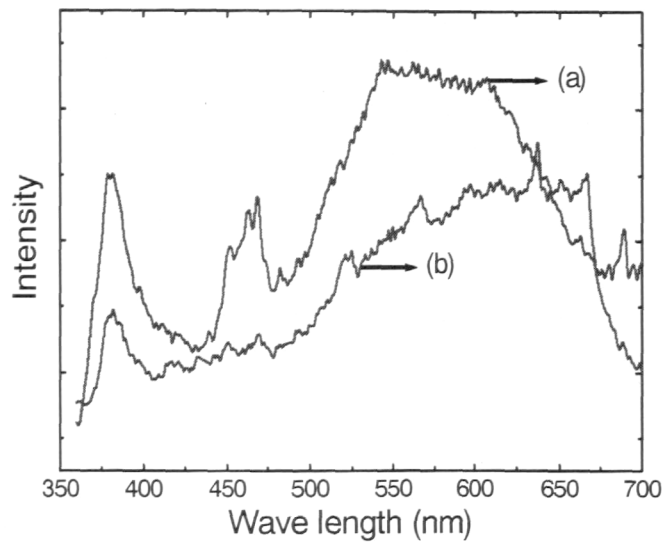


图 3.23 PEI 对 ZnO 纳米棒发光性能的影响：(a)5mlPEI，(b)未加入 PEI.

图 3.23 是未经过任何热处理工艺的两种 PEI 添加量的纳米棒 PL 图，可以看出加入 PEI 时比未加入 PEI 时，紫外发光峰(378nm 附近)和可见光区发光强度大。有文献报道称，采用两步法制备 ZnO 纳米棒，其中第二步是在水溶液中进行，根据所使用的反应醋酸锌 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和六亚甲基四胺 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 水溶液，在反应过程中有 O-H 和 N-H 会吸附在纳米棒表面或者在纳米棒表面或者在体内形成基团，对发光形成影响^[6]。阳离子聚合剂聚乙烯亚胺是由很多侧氨基团组成(-NH₃)，会吸附在纳米棒的表面，因此对发光有很大的影响。

3.4 热处理工艺对 ZnO 纳米棒(线)薄膜发光性能的影响

空气中不同温度下退火样品的 PL 谱如图 3.24 所示。尽管退火温度不同，但紫外峰位置始终在 378nm 附近，并没有随着退火温度的改变而改变，但发光强度却发生明显变化。在低于 350℃时，紫外发光强度随着退火温度升高而升高，并且在 350℃达到最大值；当高于 350℃时，随着退火温度升高而降低。可见光区发光却与之相反，可见光区发光强度和峰位随着退火温度不同都发生变化。在低于 350℃时，可见光区发光强度随着退火温度升高而逐渐减弱并且在 350℃达到最小值；当高于 350℃时，随着退火温度升高，可见光区发光逐渐增强，500℃时有橘红光和绿光发光峰。同时还注意到，随着紫外光增强或者减弱，可见光区发光随之减弱或者增强，这是一个此消彼长的过程，说明两者之间存在一定的联系。

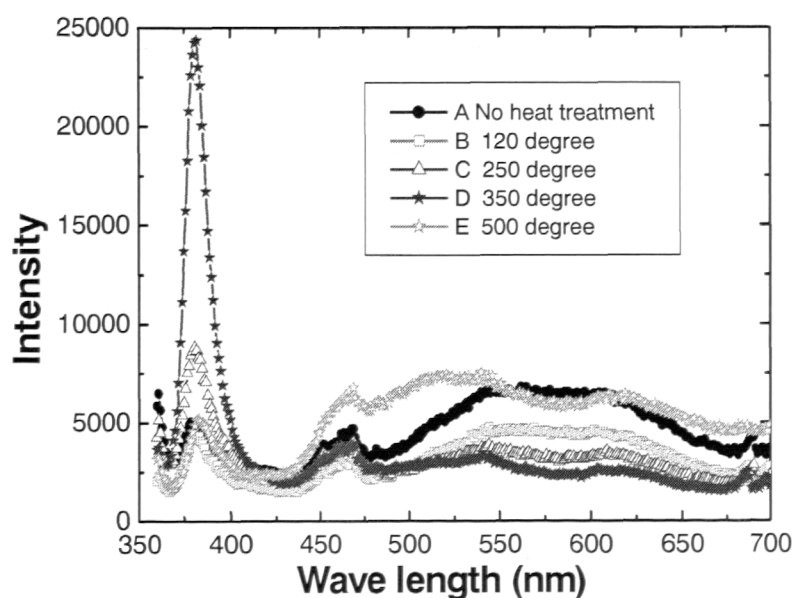


图 3.24 不同热处理工艺下得到的 ZnO 纳米棒的 PL 发光图。

有文献知，所以 ZnO 纳米棒中的化学基团对发光的影响是不一样的，O-H 对发光的影响要远小于 N-H。两步法制备的 ZnO 纳米棒是退火温度在室温~250℃之间失去的 H₂O 和 O-H，在 250℃~400℃失去的 N-H。从 PL 图 3.24 也可以看出，从室温到 250℃退火下发光几乎没有什么变化，说明 O-H 对发光影响不大，在退火从 250℃-400℃，随着退火温度的升高，紫外发光峰迅速增加，造成这一现象的原因一

一方面是温度升高使纳米棒结晶质量变好,另一方面是 N-H 裂解使发光增强。PEI 的加入,增加了吸附在纳米棒侧面的 N-H,对纳米棒紫外发光性能起到了很好的增强作用。低于 350℃退火时,随着退火温度的增加,紫外峰强度明显升高主要是由 N-H 基团不断裂解造成。在高于 350℃时,随着温度继续升高,紫外峰强度逐渐降低,可见光区强度增强,这是由于纳米棒中形成氧填隙和氧空位导致的^[72]。一般认为可见光区发光是由缺陷或者杂质引起的,杂质和缺陷会对晶体质量造成影响,最终影响紫外发光强度。

3.5 小结

本实验采用改进的两步法制备高度取向的 ZnO 纳米棒,并研究了它的发光性能。所得结论如下:

(1) 利用溶胶凝胶法在玻璃基底上制备一层(002)择优取向、均匀致密的 ZnO 种子层薄膜。溶胶浓度在 0.75M/L、旋涂速度为 4500r/min、预热处理温度为 250℃(10min)然后快速升温至 500℃(1h)的后退火工艺,制备的 ZnO 薄膜(002)择优、晶粒尺寸均匀(50-60nm)、薄膜表面均匀平整度好,薄膜厚度为 40nm。

(2) 利用改进的水热法制备 ZnO 纳米棒。通过在 0.05M 的 60ml 生长液中加入 5ml 聚乙烯亚胺(PEI),95℃水热环境下生长 3h,得到了(002)高度择优、直径在 40nm、长度为 2.5μm 的垂直于基底生长的纳米棒阵列。我们把这个归因于 ZnO 的极化特性和 PEI 在纳米棒不同面上的吸附作用。PEI 是一种非极性的阳离子聚合物,有大量的氨基团(-NH₂)组成,带正电的 PEI 分子会吸附在纳米棒的侧面,对纳米棒的表面形貌有很强的改善作用。

(3) 热处理工艺对 ZnO 纳米棒 PL 发光性能有很大的影响。结果表明:在空气中退火,最佳退火温度为 350℃,低于 350℃时,紫外发光强度随着退火温度的增加而增加,这是由于随着退火温度的升高, O-H 和 N-H 不断蒸发裂解造成的,而且 N-H 对发光影响非常大。在高于 350℃时,紫外发光强度随着退火温度增加而减弱,可见光区发光强度不断增强,这是由于形成不同的本征缺陷造成的。

第四章 ZAO薄膜的制备与性能表征

ZnO是一种宽禁带宽为3.37eV、高的激子键合能(60meV)的n型半导体。ZnO薄膜天然存在锌间隙与氧空位,呈n型半导体。 Zn^{2+} 离子半径(四配位)是 0.60\AA , Al^{3+} 离子半径是 0.53\AA ,两者的离子半径差不多,故 Al^{3+} 易掺入ZnO薄膜中,薄膜的晶格畸变较小,在适当的制备工艺和掺杂条件下,ZnO薄膜表现出良好的低阻特征。掺杂Al的ZnO薄膜(ZAO)尤其是c轴择优取向的ZAO薄膜具有很好的电学特性,且储量丰富,易于制造、成本低廉、无毒,并具有热稳定性和化学稳定性好的优点。ZAO薄膜在太阳能电池、传感器、压电器件、液晶显示器等领域有广泛的应用。

4.1 ZAO 薄膜的制备

本实验的目的是制备(002)择优、低电阻率、均一致密的 ZAO 薄膜。掺杂 Al^{3+} 离子的浓度、镀膜层数、热处理温度等工艺参数对薄膜的(002)取向性、表面形貌、电阻率有很大的影响。本实验就分别研究以上工艺参数对薄膜质量和性能的影响,得出一个最佳的工艺参数,获得我们所需的薄膜。

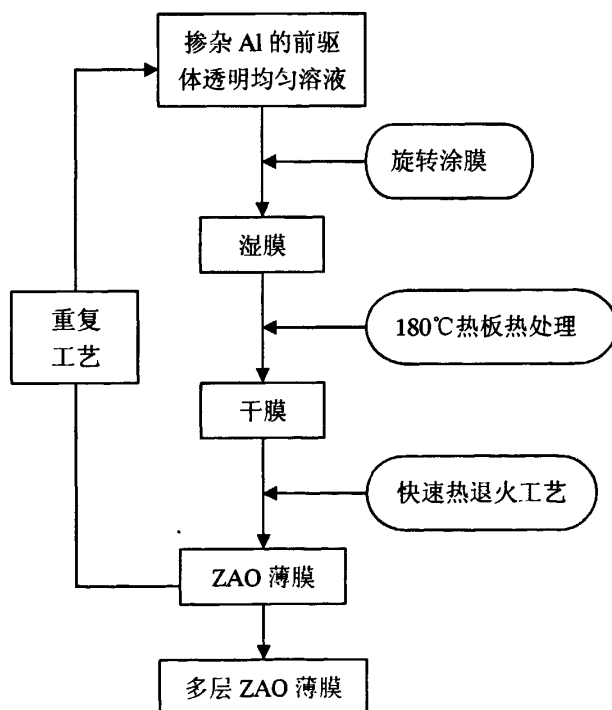


图 4.1 ZAO 薄膜的制备工艺流程图。

本实验是在玻璃基底上用溶胶凝胶法制备 ZAO 薄膜，制备流程与第三章制备 ZnO 种子层薄膜的流程相似。首先配置不同 Al 掺杂量的均匀、透明前躯体溶液，静置陈化 12 小时后待用，然后旋转涂膜，制备得到预定厚度的 ZAO 薄膜。制备工艺流程图如图 4.1 所示。

4.2 Al³⁺掺杂浓度对 ZAO 薄膜结构与性能的影响

c-轴择优取向的 ZAO 薄膜，有更好的导电性能。ZAO 薄膜电阻率的变化是由于 Al³⁺在 Zn²⁺位置取代了一个额外自由载流子的缘故，ZAO 薄膜的导电机制是通过氧空位和掺杂来增加载流子浓度来降低电阻率，掺杂量明显的影响薄膜电阻率^[73]。则本小节的实验目的就是优化 Al³⁺的浓度，制备出(002)择优的低电阻率 ZAO 薄膜。我们选用了四种不同 Al³⁺掺杂浓度(1at%、2at%、3at%和 5at%)，在溶胶浓度为 0.3M/L，甩胶速度为 3500 转/min，前处理温度 250℃，后退火温度 550℃的工艺条件下，研究了 Al³⁺对前 5 层薄膜的取向性和电阻率的影响。

4.2.1 Al³⁺掺杂浓度对 ZAO 薄膜取向的影响

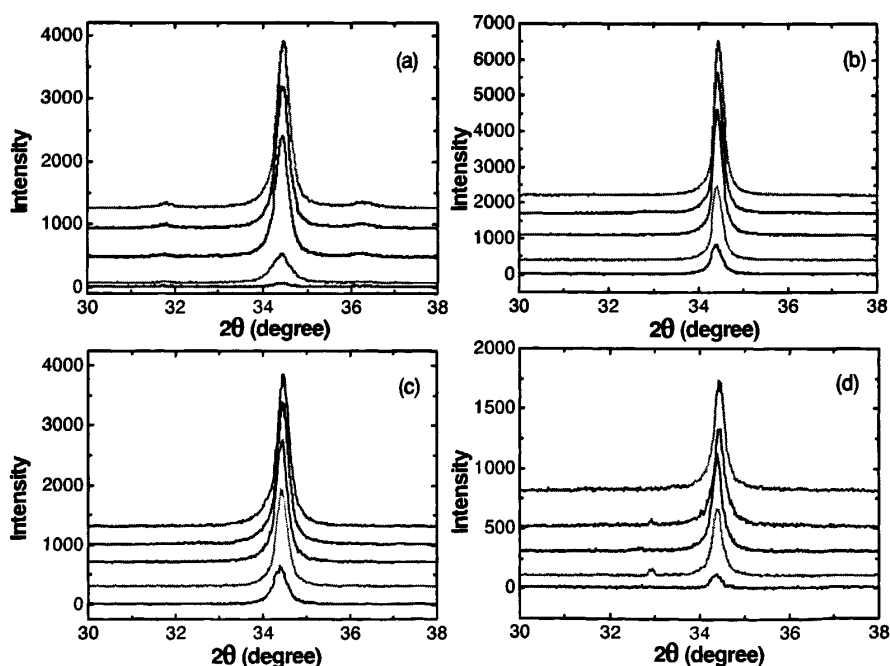


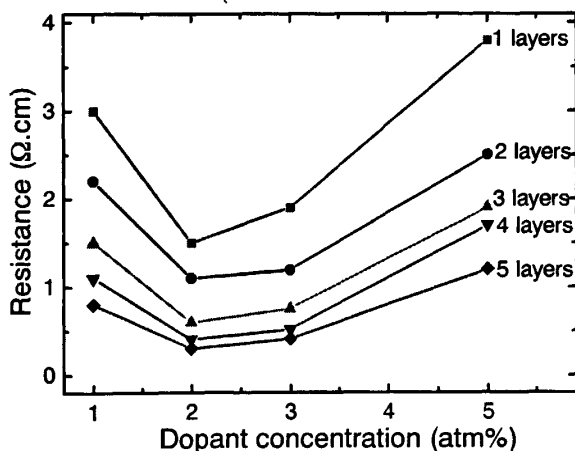
图 4.2 不同 Al³⁺掺杂浓度制备的 ZAO 薄膜的 XRD 图: (a) 1at%, (b) 2at%, (c) 3at%, (d) 5at%

图 4.2 是不同 Al^{3+} 掺杂浓度制备的 ZAO 薄膜的 XRD 图。对照 JCPDS 卡片发现, ZAO 与 ZnO 的衍射峰位一致, 在 ZAO 的衍射图谱中没有出现 Al_2O_3 的衍射峰, 铝的掺杂没有改变 ZnO 薄膜的晶体结构, 这是由于掺杂的 Al^{3+} 只是取代了晶格中的 Zn^{2+} 的位置, 微量的 Al_2O_3 已经固溶在 ZnO 晶格中。掺杂浓度为 1at% 时, 有 (100)、(101) 衍射峰出现, 取向性较差, 随着 Al^{3+} 的掺杂量的增大, (002) 取向性变好, 掺杂浓度为 2at% 时, (002) 择优度最好, (002) 衍射峰强度最大。 Al^{3+} 掺杂量进一步增大时, (002) 衍射峰强度变弱。这表明随着 Al^{3+} 掺杂的增大, 薄膜的结晶性变差, 可能是 Zn^{2+} 与 Al^{3+} 离子尺寸不同引起的应力 and 晶界处掺杂物质的离析引起的。从表 4.1 半峰宽的变化也可以看出, 掺杂浓度为 2at% 时, 晶粒大, 而且各层晶粒大小均匀。

表 4.1 不同 Al^{3+} 掺杂浓度制备的 ZAO 薄膜的前 5 层的半峰宽变化

半峰宽	1 层	2 层	3 层	4 层	5 层
1at%	0.261	0.282	0.269	0.260	0.271
2at%	0.282	0.237	0.253	0.269	0.256
3at%	0.233	0.189	0.177	0.199	0.182
5at%	0.215	0.229	0.245	0.295	0.289

4.2.2 Al^{3+} 掺杂浓度对 ZAO 薄膜电阻率的影响



4.3 ZAO 薄膜电阻率随 Al^{3+} 掺杂量变化的折线图。

图 4.3 为 ZAO 薄膜电阻率随 Al^{3+} 掺杂量变化的曲线图,从图中可以看出掺杂量明显地影响薄膜的电阻率:当掺杂量从 1at% 增加到 2at% 时,薄膜的电阻率降低。而掺杂量从 2at% 增加到 3% 时,薄膜的电阻率有所增大,但不明显。当掺杂量从 3at% 增加到 5at% 时,薄膜电阻率显著增加。对照图 4.2 的 XRD 图也可看出, c-轴取向择优、(002)衍射峰强度的薄膜,电阻率较低。

分析电阻率变化的原因如下:随着杂质浓度的增加,更多的杂质原子占据 ZnO 中格点空位,使得载流子浓度增加。另外, Al^{3+} 填补了晶格空位,减小了空位对自由载流子的散射,从而导致迁移率增加。基于以上两个原因,在一定的掺杂范围内,薄膜的电阻率降低。然而,由于在 ZnO 晶格中格点空位是有限的,达到一定的掺杂浓度后,格点位置被杂质原子占据达到饱和, Al^{3+} 的离子半径(0.053nm)比 Zn^{2+} 的离子半径(0.060nm)小,因此,过量的 Al^{3+} 在 ZnO 晶格中形成间隙式杂质,使晶格结构畸变。杂质浓度过高引起离子杂质散射和间隙杂质散射开始增加,使薄膜的电阻率变大。另外过量的 Al^{3+} 可能在晶界处以 Al_2O_3 的形式增加晶界势垒,减小了载流子的迁移率。这样,当掺杂浓度达到一定值(ZnO 晶格中 Zn 的格点位置被杂质原子占据达到饱和)后,迁移率由于散射和晶界势垒的提高而降低。所以浓度过高会导致电导率下降。

4.3 热处理温度对 ZAO 薄膜结构与性能的影响

在溶胶凝胶法制备 ZAO 薄膜过程中,热处理温度会直接影响着薄膜的晶体结构,进而对薄膜的导电性能产生显著的影响^[74]。

4.3.1 热处理温度对 ZAO 薄膜取向的影响

如图 4.4 所示为 7 层 ZAO 薄膜在不同退火温度下的 XRD 图。较低退火温度时,随着退火温度的升高,薄膜的结晶性和取向性变好,(002)衍射峰强度变大。在 550℃ 热处理时,薄膜的结晶性最好,(002)择优度最高。随着退火温度进一步增加,出现(100)、(101)衍射杂峰,(002)择优性变差。

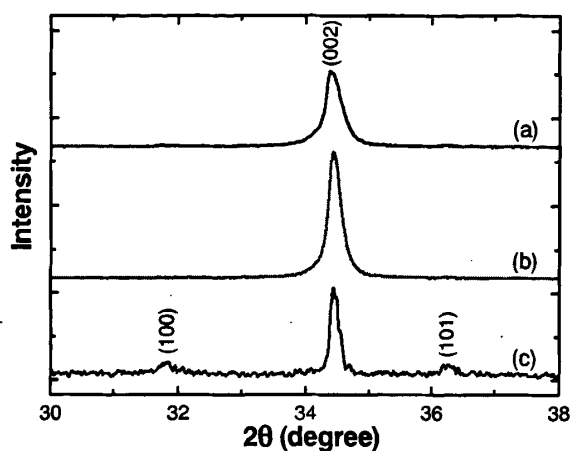


图 4.4 不同退火温度制备的 ZAO 薄膜的 XRD 图: (a)530℃, (b)550℃, (c)570℃.

4.3.2 热处理温度对 ZAO 薄膜电阻率的影响

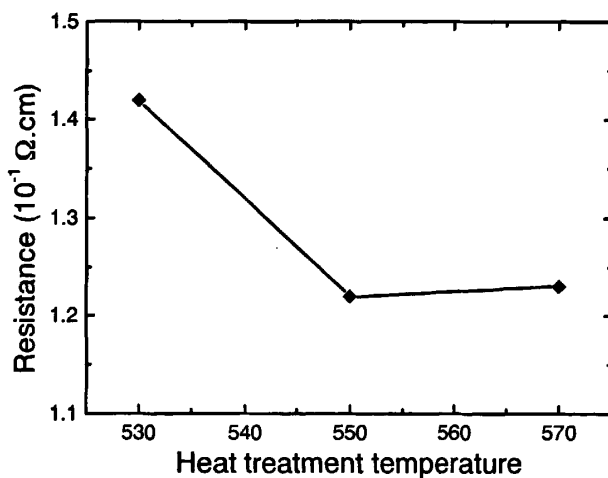


图 4.5 ZAO 薄膜电阻率随热处理温度变化的折线图。

图 4.5 为 ZAO 薄膜电阻率随热处理温度的变化曲线。可以看出薄膜的电阻率随退火温度的提高呈下降趋势，超过一定温度后(550℃)，电阻率的下降趋于平缓，并略呈回升趋势。当热处理温度为 550℃时，薄膜电阻率最低。这是由于较高的退火温度提供了较大的晶粒生长所需能量，有利于晶粒充分生长，薄膜的结晶程度逐渐

增加,而结晶程度的提高会导致载流子迁移率增大,同时退火温度的提高会引起薄膜中氧空位浓度的增加,因此就提高了薄膜中的载流子浓度,从而降低了薄膜的电阻率。但随着退火温度的进一步提高,又会使晶粒粗大,同时加速了薄膜表面原子的迁移导致晶粒的取向变差。另外,当退火温度过高时,Al原子与O原子的氧化反应比较充分,从而增加了薄膜中的 Al_2O_3 的含量,担负替位功能的Al原子数目相对减少,使晶体内载流子数目浓度降低,从而导电性下降^[75]。

4.4 薄膜厚度(镀膜层数)对 ZAO 薄膜结构与性能的影响

除了 Al^{3+} 掺杂量与退火温度对ZAO薄膜的晶体结构和电学性能有较大的影响之外,薄膜的厚度(本论文主要指镀膜层数引起的薄膜厚度)也对其结构和性能有很大的影响^[76]。图4.6显示了不同镀膜层数的ZAO薄膜的XRD图谱,可以看出随着镀膜层数的增加,(002)衍射峰强度增大,半峰宽变窄,说明ZAO薄膜的取向性和结晶性变好。

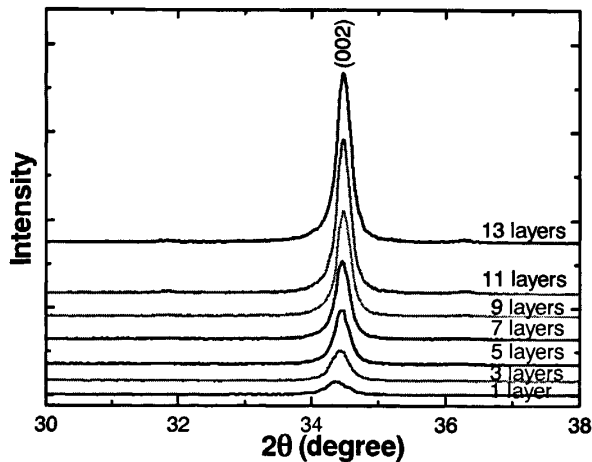


图 4.6 不同镀膜层数的 ZAO 薄膜的 XRD 图。

从 AFM 图 4.7 中也可很清晰的看出,薄膜的粗糙度随着薄膜的层数增加而逐渐变小,第一层 ZAO 薄膜的粗糙度很大(31.838nm),第四层降到了 5.540nm,第九层粗糙度仅为 2.805nm。粗糙度的变化说明薄膜的均匀性、平整性逐渐变好。一层的 ZAO 薄膜粗糙度较大的原因可能是薄膜为不连续的岛状薄膜,随着薄膜层数的增加,薄膜的致密性不断增加。

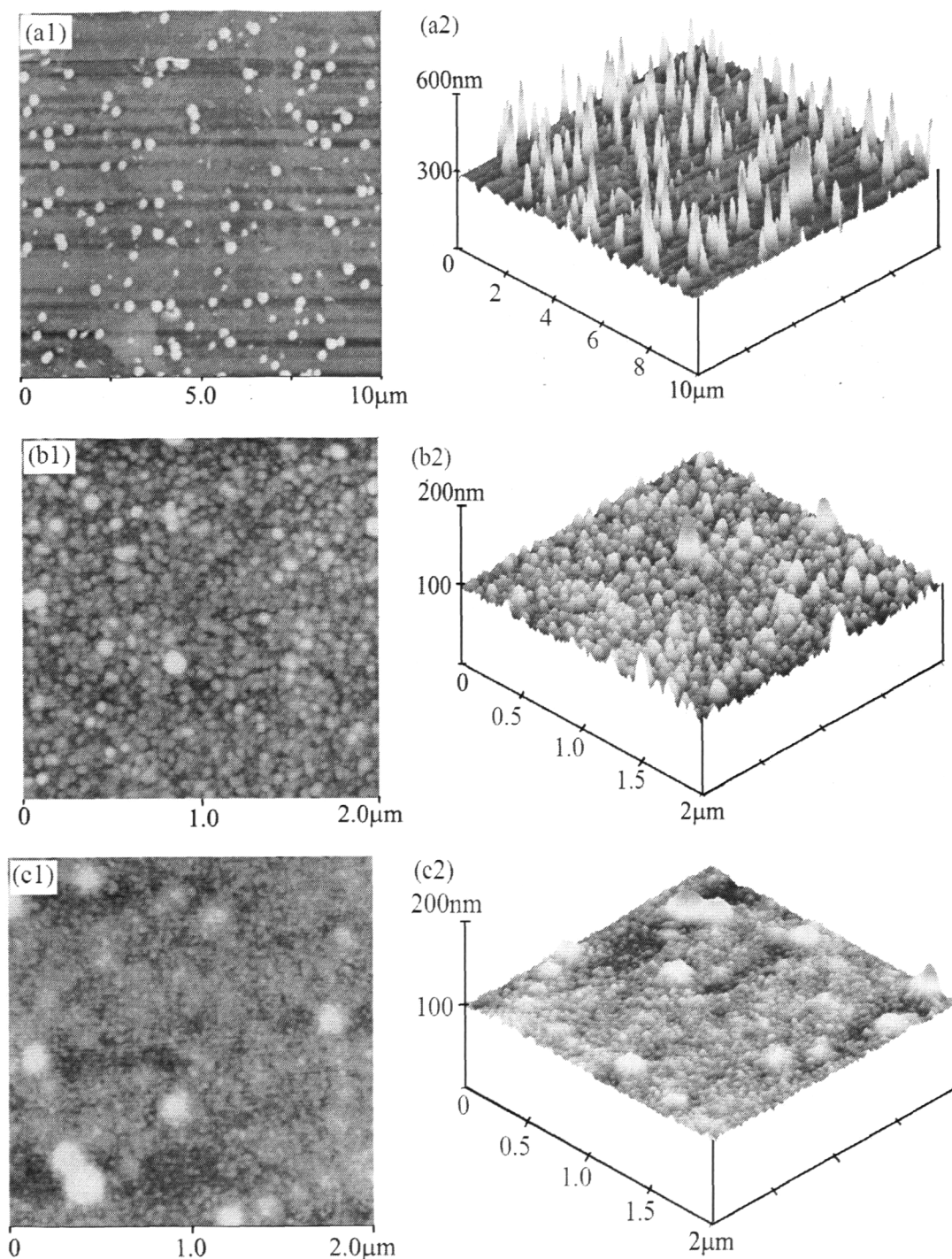


图 4.7 不同镀膜层数的 ZAO 薄膜的 AFM 的一维和三维图: (a) 1 层, (b) 5 层, (c) 9 层.

薄膜电阻率随薄膜厚度的变化关系如图 4.8 所示, 可以看到随着薄膜厚度的增加, 电阻率逐渐降低。涂膜层数小于 5 层时, 薄膜厚度不足 300nm, 随着薄膜厚度的增加, 电阻率急剧下降; 涂膜层数大于 9 层后, 薄膜电阻率呈缓慢下降趋势。可能是薄膜小于 5 层时, 不能形成基本连续的薄膜, 薄膜为不连续的岛状分布, 导致薄膜电阻率很大。但当薄膜厚度继续增加时, 薄膜结构变得完整, 缺陷减少, 薄膜

的致密度也随之增加,其电阻率相应的降低。当镀膜层数为 13 层时,ZAO 薄膜的电阻率最低可达 $8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

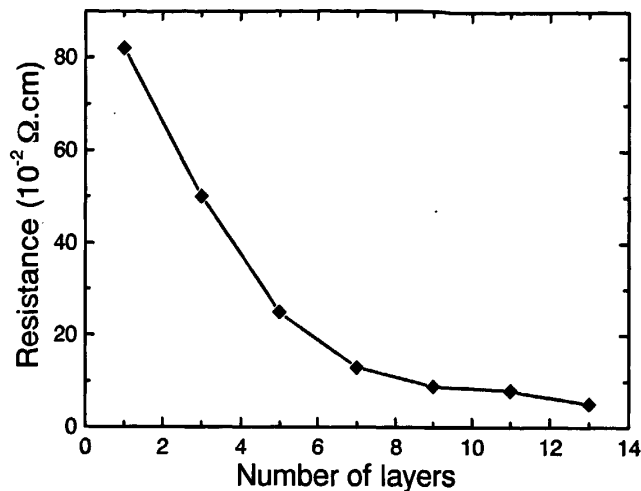


图 4.8 镀膜层数与 ZAO 薄膜电阻的变化曲线。

本实验制备的 ZAO 薄膜的电阻率($10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$)与一些物理方法制备的 ZAO 薄膜的电阻率($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)相比,电阻率较大。分析原因可能是 Al^{3+} 在薄膜中的分散性不够均匀。ZAO 薄膜的 AFM 表面形貌图 4.7 很好的说明我们的分析。图中较大的球状颗粒,是由非均匀成核导致的。具有较高表面能的晶核生长速度较快,会吞噬周围生长速度较慢的晶粒,而形成大的晶粒。分散在 ZAO 膜中的 ZnO 晶体是导致薄膜电阻率较大的原因。通过改善溶液的均匀性和薄膜的致密性以及择优取向性,能进一步降低 ZAO 薄膜的电阻率,这是以后工作的重点。

从图 4.7(a)中,我们也有一个很好的意外收获。由于非均匀成核导致的 1 层 ZAO 薄膜中有很多棒状生长的颗粒(约为 40nm),这些大的颗粒具有很大的表面能,在外界提供能量较低的情况下可以优先生长。出于这一点考虑,我们可以把它作为水热生长 ZnO 纳米棒的种子层薄膜,这样就可以制备出棒间距大、直径小且均匀、(002) 高度择优的的纳米棒阵列。该研究结果为未来在导电基底上直接生长高取向 ZnO 纳米棒阵列薄膜奠定了良好基础。这也是以后工作的重点。

4.5 小结

本章对溶胶-凝胶法制备 ZnO:Al 透明导电薄膜(ZAO)进行了较为全面的研究,得出的主要结论如下:

(1)采用溶胶-凝胶工艺在载玻片上成功地制备出(002)取向择优、低电阻率的 ZAO 透明导电薄膜。薄膜的电阻率最低可达 $8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 这种性能的透明导电膜在太阳能电池透明光电极和光电子器件等领域具有广泛的应用。

(2)研究了 Al^{3+} 掺杂量、退火温度、涂膜层数等工艺参数对薄膜电阻率的影响。得出制备 ZAO 薄膜的最佳工艺条件为: 溶胶浓度 0.3mol/L、掺杂量 2at%、镀膜层数为 13 层、退火温度 550℃。

(3)掺杂量、退火温度、涂膜层数对 ZAO 薄膜的电学性能均有不同程度的影响。增加掺杂量和提高退火温度都能降低薄膜的电阻率,但过多的掺杂和过高的退火温度反而会增加电阻率。薄膜厚度的增加会导致薄膜电阻率的显著降低,但到达一定厚度时,电阻率变化变得不明显。

(4)由于制备的 ZAO 薄膜均匀性、致密性还有待于进一步提高,分散在 ZAO 膜中 ZnO 晶体对载流子的运动起阻碍作用,导致 ZAO 膜的电阻率较大,进一步增加溶液的均匀性,将可以进一步降低 ZAO 薄膜的电阻率。

(5)非均匀成核导致的 1 层 ZAO 薄膜中有很多棒状生长的颗粒(约为 40nm), 这些大的颗粒具有很大的表面能,在外界提供能量较低的情况下可以优先生长。这为下一步制备棒间距大、直径小且均匀、(002)高度择优的 ZnO 纳米棒阵列提供了一个很好的切入点。

第五章 结论与展望

本论文采用改进的两步法制备了高度择优取向的 ZnO 纳米棒,并研究了不同退火温度下 ZnO 纳米棒的 PL 发光性能。

1、利用溶胶凝胶法在玻璃基底上制备一层(002)择优取向、均匀致密的ZnO种子层薄膜。溶液浓度、旋涂工艺、热处理工艺等工艺参数对ZnO薄膜晶体结构和表面形貌有很大的影响。获得最佳制备ZnO种子层薄膜的工艺:溶胶浓度为0.75M/L、旋涂速度为4500r/min、预热处理温度为250℃(10min)然后快速升温至500℃(1h)的后退火工艺,制备的ZnO薄膜(002)择优、晶粒尺寸均匀(50-60nm)、薄膜表面均匀平整度好,薄膜厚度为40nm,为下一步获得(002)取向高度择优、直径小于100nm的ZnO纳米棒阵列提供了很好的基础。

2、在ZnO种子层基底上利用改进的水热法制备ZnO纳米棒。生长液浓度、添加剂的数量、生长时间等工艺条件对ZnO纳米棒表面形貌(直径、棒间距、棒的长度等)有不同程度的影响作用。通过在生长液中加入聚乙烯亚胺(PEI),大大改善了ZnO纳米棒的表面形貌,获得了预期的结果。分析了PEI对ZnO纳米棒的生长作用机理。我们把PEI对纳米棒直径的细化作用归因于ZnO的极化特性和PEI在纳米棒不同面上的吸附作用。PEI是一种非极性的阳离子聚合物,有大量的氨基团($-\text{NH}_2$)组成,带正电的PEI分子会吸附在纳米棒的侧面,抑制纳米棒横向生长。在60ml的0.05M生长液中加入5mlPEI,生长3h,得到了(002)高度择优、直径在40nm、长度为2.5 μm 的垂直于基底生长的纳米棒阵列。

3、PEI的加入和热处理温度对ZnO纳米棒PL发光性能有很大的影响,探讨了不同退火温度下紫外发光和可见光区发光的强度变化以及紫外发光的原因。结果表明:在空气中退火,最佳退火温度为350℃,低于350℃时,紫外发光强度随着退火温度的增加而增加,这是由于随着退火温度的升高,O-H和N-H不断蒸发裂解造成的,而且N-H对发光影响非常大。在高于350℃时,紫外发光强度随着退火温度增加而减弱,可见光区发光强度不断增强,这是由于形成不同的本征缺陷造成的。

4、采用溶胶-凝胶工艺在载玻片上成功地制备出(002)取向择优、低电阻率的ZAO透明导电薄膜。结果表明:在溶胶浓度0.3mol/L、掺杂量2at%、镀膜层数为13层、退火温度550℃的工艺条件下,制备的薄膜的电阻率最低可达 $8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

Al^{3+} 掺杂量、退火温度、涂膜层数等工艺参数对 ZAO 薄膜的晶体结构、表面形貌和电阻率均有不同程度的影响。增加掺杂量和提高退火温度都能降低薄膜的电阻率，但过多的掺杂和过高的退火温度反而会增加电阻率。薄膜厚度的增加会导致薄膜电阻率的显著降低，但到达一定厚度时，电阻率变化变得不明显。

5、与一些物理方法制备的ZAO的电阻率比较，本论文制备的ZAO薄膜的电阻率较大，这是由于制备的ZAO薄膜均匀性、致密性还有待于进一步提高，分散在ZAO膜中ZnO晶体对载流子的运动起阻碍作用，导致ZAO膜的电阻率较大，进一步增加溶液的均匀性，将可以进一步降低ZAO薄膜的电阻率。这是下一步工作的重点。

6、非均匀成核导致的1层ZAO薄膜中有很多棒状生长的颗粒(约为40nm)，这些大的颗粒具有很大的表面能，在外界提供能量较低的情况下可以优先生长。这为下一步制备棒间距大、直径小且均匀、(002)高度择优的的ZnO纳米棒阵列提供了一个很好的发展空间和平台。

参考文献

- [1] 张立德, 牟季美, 纳米材料和纳米结构, 北京: 科学出版社, 2001
- [2] Huang M H, Mao S, Feick H, Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers, *Science*, 2001,292:1897-1899
- [3] Boemare C, Monteiro T, Soares M J, *et al.* Photoluminescence Studies in ZnO Samples, *Physics B*, 2001,308:985-988
- [4] Yamada Y, Mishima T, Matsomoto Y, *et al.* Highly stable ZnO thin films by atomic layer deposition [J], *Phys. Rev. B.*, 1995,52:2289-2295
- [5] Yoshie I, Yoshiki S, Takeshi S, *et al.* Preparation of zinc oxide nanorods using pulsed laser ablation in water media at high temperature, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006,300:612-615
- [6] 吴莉莉, 纳米氧化锌的制备及其光学性能研究: [博士学位论文]. 山东: 山东大学, 2005
- [7] Takeuchi M, Moue K, Yoshino Y, *et al.* Improvement of thickness distribution and crystallinity of ZnO thin films prepared by radio frequency planer magnetron sputtering [J], *Vacuum*, 1998,51(4):565-569
- [8] Polly T A, Carter W B, Poker D B, Deposition of zinc oxide thin films by combustion CVD [J], *Thin Solid Films*, 1999,357(2):132-136
- [9] Jose J, Khadar M, Role of grain boundaries on the electrical conductivity of nanophase zinc oxide [J], *Mater. Sci. Eng. A*, 2001,304-306: 810-813
- [10] Kong Y C, Yu D P, Zhang B, *et al.* Ultraviolet-emitting ZnO Nanowires Sythesized by a Physical Vapor Deposition Approach [J], *Applied Physics Letter*, 2001,78(4):407-409
- [11] Kong X Y, Wang Z L, Spontaneous Polarization-Induced Nanohelices, Nanosprings, and Nanorings of Piezoelectric Nanobelts, *Nano Lett.*, 2003,3:1625-1631
- [12] Wang Z L, Nanobelts, Nanowires, and Nanodisketes of Semiconducting Oxides-From Materials to Nanodevices, *Adv. Mater.*, 2003,15:432-436
- [13] Gun L, Ji Y L, Xu H B, *et al.* Regularly Sharped Single-Crystalline ZnO Nanorods with Wurtzite Structure, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002,124:14864-14865
- [14] Liu B, Zeng H C, Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm,

- J. Am. Chem. Soc., 2003,125:4430-4431
- [15] Wu J J, Liu S C, Low Temperature Growth of Well-Aligned ZnO Nanorods by Chemical Vapor Deposition, Adv. Mater., 2002,14:215-218
- [16] Li J Y, Chen X L, Li H, *et al.* Fabrication of Zinc Oxide Nanorods, J. Cryst. Growth, 2001,233:5-7
- [17] Huang M H, Wu Y, Feick H *et al.* Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport, Adv. Mater., 2001,13:113-116
- [18] Yang P, Yan H, Mao S, *et al.* Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties, Adv. Funct. Mater., 2002,12:323-331
- [19] Lyu S C, Zhang Y, Ruh H, *et al.* Low Temperature Growth and Photoluminescence of Well-Aligned Zinc Oxide Nanowires, Chem. Phys. Lett. 2002,363:134-138
- [20] Li Y, Zhang G S, Zhang L D, Fabrication of Highly Ordered ZnO Nanowires Arrays in Anodic Alumina Membranes, J. Mater. Res. 2000,15:2305-2308
- [21] Kong X Y, Ding Y, Yang R, *et al.* Single-Crystal Nanowires Formed by Epitaxial Self-Coiling of Polar Nanobelts, Science, 2004,303:1348-1351
- [22] Zhang J, Sun L D, Liao C S, *et al.* A Simple Route towards Tubular ZnO, Chem Commun., 2002, 262-263
- [23] Hu Q, Li Q, Meng X M *et al.* Thermal Reduction Route to the Fabrication of Coaxial Zn/ZnO Nanocables and ZnO Nanotubes, Chem. Mater., 2003,15:305-308
- [24] Kong B H, Cho H K, Formation of vertically aligned ZnO nanorods on ZnO templates with the preferred orientation through thermal evaporation, Journal of Crystal Growth, 2006,289:370-375
- [25] Zhao A W, Luo T, Chen L Y, *et al.* Synthesis of ordered ZnO nanorods film on zinc-coated Si substrate and their photoluminescence property, Materials Chemistry and Physics, 2006,99:50-53
- [26] Bai F F, He P, Jia Z J, *et al.* Size-controlled preparation of monodispersed ZnO nanorods, Materials Letters, 2005,59:1687-1690
- [27] Arnold M S, Avouris P h, Pan Z W, *et al.* Field-effect transistors based on single semiconducting oxide nanobelts[J], Journal of Physical Chemistry B, 2003,107(3):659
- [28] Jeong W J, Kim S K, Park G C, Preparation and characteristic of ZnO thin film with high and

- low resistivity for an application of solar cell, *Thin Solid Films*, 2006,506-507:180-183
- [29] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L, Nanobelts of Semiconducting Oxides, *Science*, 2001,291:1947-1949
- [30] Wang Z L, Song J H, Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays, *Science*, 2006,312:242-245
- [31] Govender K, Boyle D S, OBrien P, *et al.* Room-Temperature Lasing Observed from ZnO Nanocolumns Grown by Aqueous Solution Deposition, *Adv. Mater*, 2002,14:1221-1224
- [32] Guo M, Diao P, Cai S M, Hydrothermal growth of perpendicularly oriented ZnO nanorod array film and its photoelectrochemical properties, *Appl. Surf. Sci.* 2005,249:71-75
- [33] Kong X Y, Wang Z L, Polar-surface dominated ZnO nanobelts and the electrostatic energy induced nanohelices, nanosprings, and nanospirals, *Appl. Phys. Lett.* 2004,84(6):974-977
- [34] Ohtomo A, Kawasaki M, Sakurai Y, *et al.* Room temperature ultraviolet laser emission from ZnO nanocrystal thin films grown by laser MBE [J], *Mat. Sci. & Eng.*, 1998,B54:24-28
- [35] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, *et al.* Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films [J], *Appl. Phys. Lett.*, 1998,72(27):3270-3272
- [36] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, *et al.* High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers [J], *Appl. Phys. Lett.*, 1998,73(8):1038
- [37] Cao H, Ling Y, Xu J Y, *et al.* Photon statistics of random lasers with resonant feedback [J], *Phys. Rev. Lett.* 2001,86:4524
- [38] Yu P, Tang Z K, Wong G K L, *et al.* Ultraviolet spontaneous and stimulated emission from ZnO microcrystallite thin films at room temperature [J], *Sol. Sta. Comm.* 1997,103(8):459
- [39] Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H, *et al.* Ultraviolet excitonic laser action at room temperature in ZnO nanocrystalline epitaxial films [J], *Mater Sci Forum*, 1998,264-268:1459-1462
- [40] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, *et al.* Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J], *Appl. Phys. Lett.*, 1997,70(17):2230
- [41] Vayssieres L, Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from Aqueous solutions, *Adv. Mater.* 2003,15(5):464
- [42] Le H Q, Chua S J, Koh Y W, *et al.* Growth of single crystal ZnO nanorods on GaN using an aqueous solution method, *Appl. Phys. Lett.* 2005,87:101908

- [43] 张德恒, 用射频偏压溅射制备的具有快速紫外光响应的 ZnO 薄膜, 半导体学报[J], 1995, 16(10): 779-782
- [44] 李剑光, 叶志镇. 第五届全国固体薄膜学术会议论文集[C], 1997, 256-257
- [45] Z X Fu et al. The effect of Zn buffer layer on growth and luminescence of ZnO films deposited on Si substrates[J]. J.Cryst.Growth., 193 (1998): 316-320
- [46] 陆峰, 徐成海, 闻立时, AZO 薄膜的研究现状及发展趋势, 真空与低温, 2001,7(3):125-129
- [47] 余俊. 溅射法制备 ZAO 透明导电薄膜及其光电性能的研究: [硕士学位论文].武汉: 武汉理工大学, 2004
- [48] Ma J, Ji F, Electrical and optical properties of ZnO:Al Films prepared by an Evaporation Method, Thin solid films, 1996,279:213
- [49] Lee J H, Park B O, Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method. Thin solid films, 2003,426:94-99
- [50] 马瑾, 赵俊卿, 有机材料衬底 ITO 透明导电膜的结构和导电特性研究, 半导体学报, 1998,19(11): 841-845
- [51] 陈猛, 白雪冬, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 和 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 透明导电薄膜的结构及其导电机制, 半导体学报, 2000,21(4):394-399
- [52] Chopra K L, Major S, Pandya D K, Transparent Conductors-A Status Review [J]. Thin Solid Films, 1983,102:1-46
- [53] Minami T, Sato H, Nanto H, *et al.* Heat Treatment in Hydrogen Gas and Plasma for Transparent Conducting Oxide Films such as ZnO, SnO_2 , and Indium Tin Oxide [J]. Thin Solid Films, 1989,176:277-282
- [54] Islam M N, Ghosh T B, Chopra K L, *et al.* XPS and X-ray Diffraction Studies of Aluminum-Doped Zinc Oxide Transparent Conducting Films [J]. Thin Solid Films, 1996,280:20-25
- [55] Tominaga K, Kataoka M, Transparent ZnO:Al films prepared by co-sputtering of ZnO:Al with either a Zn or an Al target [J]. Thin Solid Films, 1996, 291:84-87
- [56] Kim K H, Park K C. Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering [J]. J Appl Phys, 1997,81(12):7764-7772
- [57] 赵佰军, 杜国同, 声表面波器件用(110)取向 ZnO 薄膜的 MOCVD 生长, 高等学校化学学

- 报, 2003,24(10):1750-1752
- [58] Yi G G, Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films by sol-gel processing, structural, optical, and electro-optical properties[J]. *J Appl Phys*, 1998,64(5):2717
- [59] Ozer N, *et al.* Preparation and optical characterization of sol-gel deposited $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$ films[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000,19(1):157
- [60] 高恩勤, 张莉, 杨迈之等, 水热法合成纳米 TiO_2 及其在 Gratzel 电池中的应用, 物理化学学报, 2001,17(2):177
- [61] Wang Y Q, Hao Y Z, Cheng H M, *et al.* The Photoelectrochemistry of Transition Metal-ion-doped TiO_2 Nanocrystalline Electrodes and Higher Solar Cell Conversion Efficiency Based on Zn^{2+} doped TiO_2 Electrodes, *J. Mater. Sci.*, 1999, 34(2):1
- [62] 杨淑珍, 无机非金属材料测试实验.武汉:武汉工业大学出版社, 1990
- [63] 孙以材, 半导体测试技术.北京:冶金工业出版社, 1984
- [64] 巩锋, 溶胶-凝胶法制备 AZO 薄膜及性能研究: [硕士学位论文]. 北京:北京工业大学, 2003
- [65] Wu J J, Wen H. I, Tseng C H, *et al.* Well-aligned ZnO nanorods via hydrogen treatment of ZnO films, *Advance Functional Materials*, 2004,14(8):806-810
- [66] Li W J, Shi E W, Zhong W Z, *et al.* Growth mechanism and growth habit of oxide crystals, *J. Crystal Growth* 1999,203:186-196
- [67] öztekin N, Alemdar A, Güngör N, *et al.* Adsorption of polyethyleneimine from aqueous solutions on bentonite clays, *Mater. Lett.* 2002,55:73-76
- [68] Degen A, Kosec M, Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000,20:667-673
- [69] Yang Z, Liu Q H, Yang L, The effects of addition of citric acid on the morphologies of ZnO nanorods, *Mater. Res. Bull.* 2006,42:221-227
- [70] Xu L F, Guo Y, *et al.* Morphological Control of ZnO Nanostructures by Electrodposition, *J. Phys. Chem. B* 2005,109:13519-13522
- [71] Li Q C, Kumar V, Li Y, *et al.* Fabrication of ZnO Nanorods and Nanotubes in Aqueous Solutions, *Chem. Mater.* 2005,17:1001-1006
- [72] Liu M, Kitai A H, Maschenr P, Point defects and luminescence in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese [J]. *J. Luminescence* 1992,54:35-42
- [73] 范志新, 孙以材, 陈玖琳, 氧化物半导体透明导电薄膜的最佳掺杂含量理论计算, 半导

体学报, 22(11):1382-1386

- [74] Bandyopadhyay S, Paul G K, Roy R, Study of structural and electrical properties of grain-boundary modified ZnO films prepared by sol-gel technique. *Materials Chemistry and Physics*, 2002(74):83-91
- [75] 倪星元, 吴永刚, RF 反应溅射条件对 ZnO 透明导电薄膜的影响[J], *材料科学与工程*, 1998, 16 (2) :43-45
- [76] Schuler T, Aegerter M. A, Optical, electrical and structural properties of sol-gel ZnO:Al coatings. *Thin Solid Films*, 1999,(351):125-131

致 谢

感谢我的导师胡广达教授。胡老师学识渊博、治学严谨、平易近人、幽默风趣,特别是对科学研究实事求是、精益求精的精神让我感动,更让我受益匪浅。导师崇高的人格魅力、对事业孜孜不倦的追求和忘我的工作热情、对生活积极乐观的态度是我毕生学习的榜样。三年的求学生涯中,从治学到做人、从生活到学习,胡老师都给了我无以回报的厚爱、精心的指导和鞭策,我将永远铭记在心。在论文完成之际,我谨向胡老师致以最衷心的感谢和最崇高的敬意。

感谢我的副导师武卫兵博士。武老师深广渊博的学识,谦虚严谨的治学态度,为科学不辞辛劳的奉献精神,细致认真的做事风格,博大宽广的胸怀,使我受益匪浅、受益终生。本论文的完成饱含着武老师付出的一片心血、凝聚着老师对学生的无限关爱。谨向尊敬的武老师表示最衷心的感谢,并致以崇高的敬意。

感谢实验室吴海涛老师和杨长红老师,在本课题的理论和实验操作方面以及在生活学习上给与的帮助、启发与指导,在此致以最诚挚的感谢!

感谢材料学院杨中喜和王英姿老师,以及山东建筑大学范素华教授、王志刚老师、张伟和张丰庆同学在实验测试过程中的热心支持与帮助,在此向他们表示衷心的感谢。

感谢战志超、师姐丁彦霞、师兄王丕龙、师弟崔守刚、温峥和王玺、师妹闫静、焦立立和陈雪梅在实验工作与学习过程中给予的关心、鼓励、帮助与支持!

感谢济南大学材料学院的各位领导和老师在学习和工作的各个方面给予的关心、支持和帮助!感谢济南大学研究生处的各位领导和老师在各方面的关心和帮助!

特别感谢我的父母和亲人,多年来他们对我的求学生涯给予了无私的帮助和莫大的支持,感谢他们给予我的无私无尽的爱!

周 影

2008 年 6 月

攻读硕士学位论文期间取得的成果

一、发表的学术论文

- 1, **Ying Zhou**, Weibing Wu, Guangda Hu, Haitao Wu, and Shougang Cui, Hydrothermal synthesis of ZnO nanorod arrays with the addition of polyethyleneimine. Materials Research Bulletin 43 (2008) 2113-2118. (SCI, IF=1.38)
- 2, **Ying Zhou**, Guangda Hu, Suhua Fan, Weibing Wu, Jing Yan, Changhong Yang, and Xi Wang, Preparation and ferroelectric properties of predominantly (100)-oriented $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ferroelectric thin film on Pt(111)/ TiO_2 /SiO₂/Si(100) substrate. J. Mater. Sci: Mater. Electron. Accepted: 31 January 2008. (SCI, IF=1.03)
DOI 10.1007/s10854-008-9636-y
- 3, Weibing Wu, Guangda Hu, Shougang Cui, **Ying Zhou**, and Haitao Wu, Epitaxy of Vertical ZnO Nanorod Arrays on Highly (001)-Orientated ZnO Seed Monolayer by a Hydrothermal Route, Crystal Growth @ Design, In Revision (SCI, IF=4.3)
- 4, Shougang Cui, Weibing Wu, Guangda Hu, **Ying Zhou**, and Zheng Wen, Direct Synthesis of ZnO Nanorod Arrays from the Urea Solutions, Applied Surface Science, Submitted (SCI)
- 5, Jing Yan, Guangda Hu, Zongming Liu, Suhua Fan, **Ying Zhou**, Changhong Yang, and Weibing Wu, Enhanced ferroelectric properties of predominantly (100)-oriented $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates, J. Appl. Phys. 103, (2008) 056109. (SCI)

二、获得奖励

Ying Zhou, Weibing Wu, Guangda Hu, and Shougang Cui, Fabrication Well-aligned ZnO Nanorod Arrays Via Hydrothermal Synthesis with Polyethyleneimine, 获济南大学材料学院材料创新设计大赛优秀论文奖。