

ZnO 超微粒子薄膜表面精细结构 STM 研究

王声乐¹⁾ 潘孝仁

杨海强 庞世瑾

(华东理工大学物理系 上海 200237) (中国科学院北京真空物理实验室 北京 100080)

1995年4月25日收到

STM STUDIES ON FINE STRUCTURE OF ZnO UFP THIN FILM SURFACE

Wang Shengyue, Pan Xiaoren

(Department of Physics, ECUST, Shanghai, 200237)

Yang Haiqiang, Pang Shijin

(Beijing Laboratory of Vacuum Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

Abstract The surface fine structure as tiny as atomic size of ZnO UFP films prepared by the deposition method with DC gas discharge activating reaction has been observed in air by STM, and studied by X-ray diffraction. The growing process and forming mechanism of the films were discussed. Structural models based on these results were given.

Keywords Ultrafine particle, Fine structure, Constant current mode, Columnar structure, Crystal face

摘要 利用扫描隧道显微镜对氧化锌超微粒子薄膜在大气环境中进行了观测分析,获得了其表面具有原子数量级尺寸的构像;同时,结合X射线衍射谱图对其表面精细结构进行了研究和探讨,并由此建立了氧化锌超微粒子薄膜的生长、形成机理模型。

关键词 超微粒子 精细结构 恒流模式 柱状结构 晶面

1 引言

自1982年Binning和Rohrer^[1]发明了扫描隧道显微镜(STM)后,STM被广泛地应用于金属、半导体和生物样品的形貌及结构研究^[2,3],使人类第一次能够实时地观测单个原子在物质表面的排列状态和与表面电子行为有关的物理、化学性质,在表面科学、材料科学、生命科学等领域的研究中发挥着巨大的作用和广阔的应用。STM是一种基于量子隧道效应的高分辨率电子显微镜,它无需使用任何电子光学系统,不存在传统仪器中光波衍射效应的限制,故分辨率可达到原子数量级。另外,STM不仅能在超高真空环境下,而且可以在大气、常温条件下实时地观测,对样品无损。从理论上讲,某些金属、金属氧化物的表面结构可以根据晶体结构推断。但实际上表面结构很复杂,为了达到能量最低,往往要发生重构^[4]。STM图像反映的是表面局域态密度的形貌,就清洁样品表面而言,这些形貌通常正好反映了表面势

1) 王声乐现工作单位淮北市淮北煤炭师范学院物理系 235000

垒的形状。表面势垒的形状与表面原子位置密切相关,因此STM图像直接反映了金属表面的几何形状。近似地说,对表面上电子密度的测量结果可表示为表面的形貌,它揭示了表面原子的实际位置。但就严格而言,在原子水平上,表面上的原子并不是具有明显边界的硬球,当STM的图像对应于表面原子形貌时,STM实际上是测量表面局域态密度的形貌。

超微粒子(*ultrafine particle* 缩写UFP)是指粒径在1~100 nm之间的粒子或粒子的集合。UFP尺寸介于分子与大块固体之间,为微观粒子与宏观物体交界的过渡区域(准零维系统),具有不同于单个原子、分子和一般二维薄膜及三维块材的物理和化学性质,是凝聚态物理、化学化工、材料科学等领域里近年来兴起的重要研究课题。超微粒子将在微电子学、显示记录材料、精细材料、传感器及高温结构材料以至生物学、医学、工程学等领域得到日益广泛的应用。对ZnO UFP薄膜的研究工作,已取得了某些较为成熟的制备方案,初步发现了它们在晶相结构、电子结构等方面的一些奇异的物理、化学性质,并在超微粒子气敏元件方面做了一些工作^[5~7]。为了探明其微观机理,采用XRD, AES, SEM, XPS等技术对ZnO UFP薄膜进行了研究。本文采用高分辨率的STM对其微观结构重新进行了探测,并对实验结果作了分析,从而为深入研究其气敏机理等提供了重要的实验依据。

2 实验及工作原理

2.1 实验部分

2.1.1 样品的准备

以导电玻璃为衬底,采用直流气体放电活化反应蒸发沉积法制备样品。薄膜的方块电阻为0.4~40 k Ω /mm²;样品的SEM图片采用英国Cambridge S-250 MK3型扫描电子显微镜取得;样品的XRD谱图用日本Rigaku DMA X/YB型X射线衍射仪获得。

2.1.2 STM实验

采用国产CSTM-9100型扫描隧道显微镜,取恒流模式。加在针尖上的偏压为0.797 V,隧道电流为0.550~0.664 nA,隧道电阻约为10³ M Ω 。实验所用针尖是用直径为0.2 mm的钨丝在一定浓度的氢氧化钠溶液中经电化学腐蚀方法制备的。工作环境为大气条件(温度20 $^{\circ}$ C,湿度60%)。所用仪器设备(计算机、图像处理和系统管理的计算机软件等)均由中国科学院北京真空物理开放实验室合作提供。

2.2 工作原理^[3]

2.2.1 模式的选择

STM工作原理可分为恒高模式^[8]和恒流模式^[9,10]。考虑到所制备的超微粒子薄膜的平整度较高,因此,在测试时选择了恒流模式。在此模式下,保持隧道电流,即针尖和样品间的距离不变,探测的是针尖的高度。在扫描中,遇到位置高的点针尖位置升高;反之,针尖位置则降低。因此针尖的轨迹反映了样品表面的形貌。如图1所示。

2.2.2 隧道电流

对于一维情况,隧道电流

$$I \propto \exp(-2kd) \quad (1)$$

式中 d 为针尖和样品间的距离; k 为 $\sqrt{2m\Phi}/\hbar$; Φ 为有效局域功函数(effective local work function)。对于三维情况,当针尖和样品间的距离大于0.4 nm时,针尖和样品间的作用很微弱,可以用Bardeen^[11]的一级微扰理论来计算隧道电流。在低温下,隧道电流

$$I = \frac{3e}{h} \sum_{u,v} f(E_u) [1 - f(E_v + eU)] |M_{u,v}|^2 \delta(E_u - E_v) \quad (2)$$

式中 $M_{u,v}$ 为隧道矩阵因子(tunneling matrix element); $f(E)$ 为 Fermi 函数; U 为所加的偏压; u, v 分别为针尖和样品的所有能级。文献[11]中 Bardeen 将 $M_{u,v}$ 表达成下式

$$M_{u,v} = \frac{\hbar^2}{2m} \int ds \cdot (\Psi_u^* \nabla \Psi_v - \Psi_v \nabla \Psi_u^*) \quad (3)$$

式中 Ψ_u, Ψ_v 分别为针尖和样品的波函数。积分是对整个势垒(barrier)区域进行的。

Tersoff 和 Hamann^[12]认为,只要针尖的波函数在 Fermi 能级处能近似呈 S 波形式,在低压下,隧道电导就可以表示成

$$\sigma \propto \rho(r_i, E_F) \quad (4)$$

式中 r_i 为针尖的位置; E_F 为 Fermi 能级。

$$\rho(r, E) \equiv \sum_v |\Psi_v(r)|^2 \delta(E_v - E) \quad (5)$$

式中 $\rho(r, E)$ 为样品在位置 r 和能量 E 处的局域电子态密度(local density of state)。

因此,STM 的针尖探测到的实际是样品表面 Fermi 能级处的局域电子态密度,它是样品表面形貌和电子态密度的混合,只有在样品表面电子态密度均匀时,STM 反映的才是真正的表面形貌。

3 结果与讨论

薄膜结构和性能的差异与薄膜形成过程中的许多因素密切相关。在此,着重就 STM 观测到的薄膜表面精细结构,分析其成膜的过程及机理。

在用直流气体放电活化反应蒸发沉积法制备 ZnO UFP 薄膜时,被加热的锌原子在电场作用下,经过放电区域,被氧化为氧化锌分子后,入射到玻璃基板上,然后被玻璃固体表面的悬挂键所吸住。其中绝大多数分子都与基板表面原子进行能量交换,形成吸附。由于入射时分子沿表面法线方向动能损失掉了,故它只能在表面上作不同方向的表面扩散运动。扩散过程中,单个吸附原子间相互碰撞形成原子对后才能产生凝结,并形成晶核,核再结合其他气相吸附原子,逐渐形成小岛;岛再结合其他气相原子而长大,便形成了 ZnO UFP 薄膜。

3.1 岛的形成和长大

在核进一步长大变成小岛过程中,平行于基体表面方向的生长速度大于垂直方向的生长速度。这是因为核的长大主要是由于基体表面上吸附原子进行扩散迁移并发生碰撞结合,而不是入射蒸发气相原子碰撞结合决定的。这些不断吸附的原子逐渐为核所接纳,而形成多面体小岛,以尽量减少表面自由能。在应用热力学界面能研究核形成时,假定在基体表面上形成的临界核是球帽形,如图2所示。则可得到下式

$$\sigma_0 \cos\theta + \sigma_1 - \sigma_2 = 0, \text{ 即 } \cos\theta = (\sigma_2 - \sigma_1)/\sigma_0 \quad (6)$$

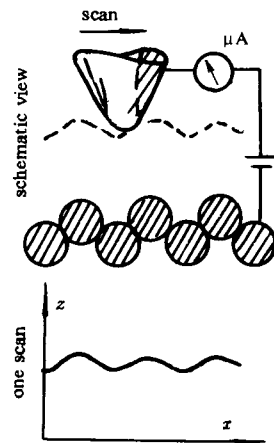


图1 STM 恒流模式原理图
Fig. 1 Schematic diagram of constant current mode

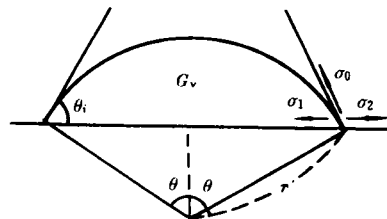


图2 基体表面上形成的冠状核
Fig. 2 Half-globular sharp nucleus on the surface of glass substrate

式中 σ_0 为核与气相界面单位面积的自由能; σ_1 为核与基体表面界面单位面积自由能; σ_2 为基体表面与气相界面单位面积自由能; θ 为核与基体表面的湿润角。而, θ 角应满足 $0 < \theta < \pi/2$, 所以 $\cos \theta < 1$, 则有

$$\sigma_2 - \sigma_1 < \sigma_0 \quad (7)$$

如果已知薄膜和基体不能形成化合物, 由于 $\sigma_1 > 0$, 即使 σ_1 的具体值不知道, 也可以预测它是按三维岛的方式生长的。故式(7)可作为利用宏观物理量预测三维岛生长的条件。

ZnO 薄膜多是多晶结构, 构成薄膜的每一个晶粒都是六方晶结构的纤锌矿结构, 如图3所示。其晶格常数 $a_0 = 0.3243 \text{ nm}$, $c_0 = 0.5195 \text{ nm}$ 。

图4给出微晶的侧面形貌, 图5给出微晶的顶视图。图4为较小范围的 STM 扫描图, 可观察到 ZnO 的具有晶胞尺寸的图像。更小扫描范围的 STM 图见图5。由 XRD 谱图(见图8)可知, 3号样品的晶化程度最高, 是唯一能被观察到晶胞形貌的样品。从图4可以看出, 晶胞是连接生长的。在图5中可以清晰地看到晶胞是类球形的。晶胞的线度约为 0.60 nm , 这与 ZnO 晶体晶胞的晶格常数相吻合。从图4, 5中均可分辨出晶胞沿同一方向成排状生长, 每排之间相隔约 0.24 nm 。

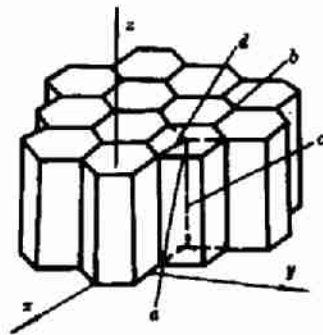


图3 ZnO UFP 微晶的柱状结构模型
Fig. 3 The model of columnar structure of ZnO UFP

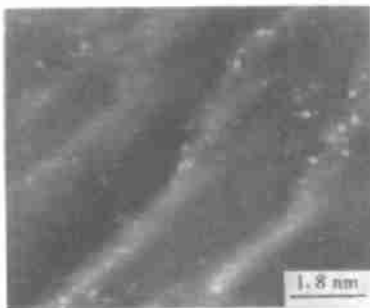


图4 3号样品的 STM 图
Fig. 4 STM image of sample 3



图5 3号样品的 STM 图
Fig. 5 STM image of sample 3

可以推测, 薄膜生长初期在基板上形成许多独立的核。这些核逐渐平行扩展, 同时沿(002)晶面首尾相连, 类似链状, 节点明显。不同的数个晶粒形成长短不等的链, 由相互平行排列的链组成了小岛, 类似珊瑚的柱状结构。其中也有一些不沿(002)方向生长的晶粒, 这说明所制备的 ZnO UFP 薄膜是多晶薄膜, 各微晶之间有不同程度的错向, 但每个微晶粒的确都是单晶, 即所有微晶内部构成都有相同取向或基本相同, 这和 XRD 的结论一致, 如图6~9所示(XRD 谱图)。另外, 由其 XRD 谱图可知, 有很少量的晶粒发生不同程度的位错, 它们主要沿(103)、(011)、(101)、(003)等几个晶面生长, 所占比例较小。它们的 X 射线衍射峰的相对强度比为 $I_{(002)} : I_{(103)} : I_{(011)} : I_{(101)} : I_{(003)} = 100 : 12 : 13 : 12 : 5$ 。

在 XRD 谱图中未发现 Zn 晶粒存在, 在 STM 中同样也未发现六角形的晶粒, 这也说明

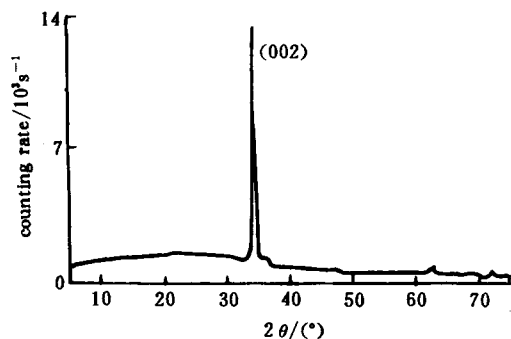


图6 1号样品的 XRD 图

Fig. 6 XRD pattern of sample 1

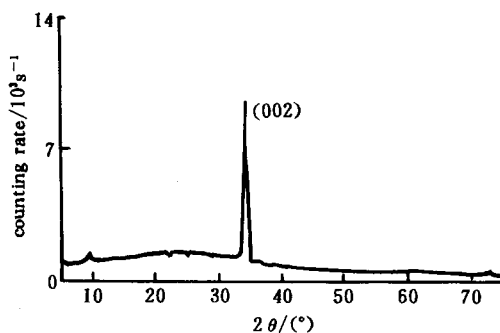


图7 2号样品的 XRD 图

Fig. 7 XRD pattern of sample 2

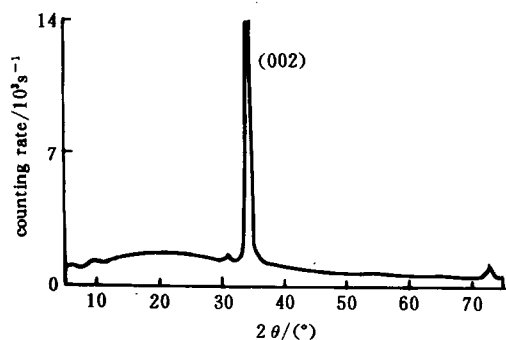


图8 3号样品的 XRD 图

Fig. 8 XRD pattern of sample 3

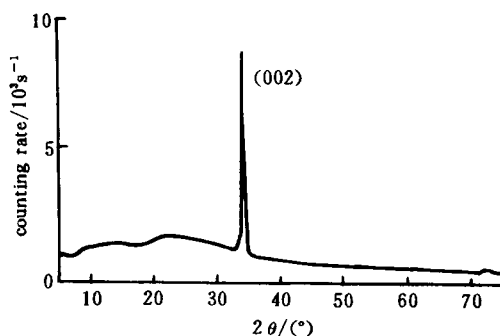


图9 4号样品的 XRD 图

Fig. 9 XRD pattern of sample 4

所制备的薄膜具有较高的晶化程度。

根据晶粒细化引起 X 射线峰宽化的 Scherrer 公式^[14]: $\bar{D} = [k\lambda/(\beta\cos\theta)] \times (180/\pi)$, 可算出样品的平均晶粒大小。式中 k 取 0.89; $\beta = (b - b_0)^{1/2}$, b 为样品衍射峰的半高宽度, b_0 为标准样品同一衍射峰的半高宽度; λ 为 X 射线衍射仪中铜靶的 K_{α} 光波波长, 即 $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$; 2θ 为衍射角。计算得几个典型样品的 D 值, 见表 1。

3.2 连续薄膜的形成

由 STM 观测可知, ZnO 微晶基本呈柱状, 如图 10 所示。每个微晶的中部有明显类似沟渠形的“颈”, 宽度为 19.6 nm, 头尾宽度大致相等, 约为 33.6 nm, 平均宽度为 26.6 nm。结合对 XRD 谱图的理论计算结果, 可以推测: 每个微晶由 3~4 个晶粒相拥, 并排地沿 (002) 晶面生长, 沿生长方向连接的晶粒为 4~5 个。微晶在连接方向之间有明显的分段性的节点, 节点之间连接较紧密, 但也有相距较大的, 跨度为 10.32 nm, 从图片中可以看出。这可能是由于受沿其他走向生长的晶粒的影响。晶粒横向之间排列也较紧凑, 微晶基本上有相同的取向, 相距为 1.29 nm, 最大距离值为颈部处, 约为 3.87~5.16 nm。颈部沟道模型控制是解释超微

表 1 典型样品的粒径计算值

Tab. 1 The particles size of sample

样品号	β/rad	$2\theta/^\circ$	D/nm	\bar{D}/nm
1	1.058	34	7.76	
2	1.265	34	6.49	6.43
3	1.876	34	4.38	
4	1.162	34	7.07	

粒子氧化物半导体气敏机理的重要理论模型之一^[16]。

ZnO UFP 薄膜就是许多这种类似柱状体的微晶聚集在一起构成的。柱体并未按垂直衬底表面而生长,而是近似平行于衬底平面。晶粒的长大和晶界平直化都能减小晶界面积,从而降低晶界能量。其聚集密度可以用 H. K. Pulker^[15]提出的柱体结构模型表达,定义薄膜聚集密度为 $\rho = \text{薄膜中固体部分的体积} / \text{薄膜的总体积}$ 。式中分子即是柱体体积,而分母则是柱体体积和岛与岛之间空隙体积之和。通过分析 ρ 值大小,可以较精确地比较其聚集程度,作为研究其气敏机理和提高气敏性能以及吸附、脱附等现象的重要依据。

图11(a)示出 ZnO UFP 较大扫描范围的 STM 图,其中岛与岛之间的列宽度为38 nm,行宽度为61 nm,呈多孔性结构,岛与岛之间呈规则有序的分立状排列,见示意图12。

图11(b)、(c)示出较小扫描范围的 STM 图像。图11(d)示出对图11(c)的较小范围 STM 图。图11(e)示出图11(b)的峰尖部分更小范围扫描图,图中类似冰峰状的细晶丝是离衬底最高的位置,晶丝的最小直径约0.61nm。这些极精细结构可能是由于气相原子凝聚为固相时,

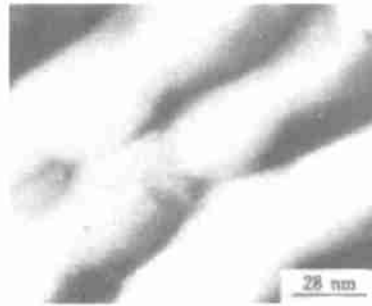


图10 4号样品的 STM 图像
Fig. 10 STM image of sample 4

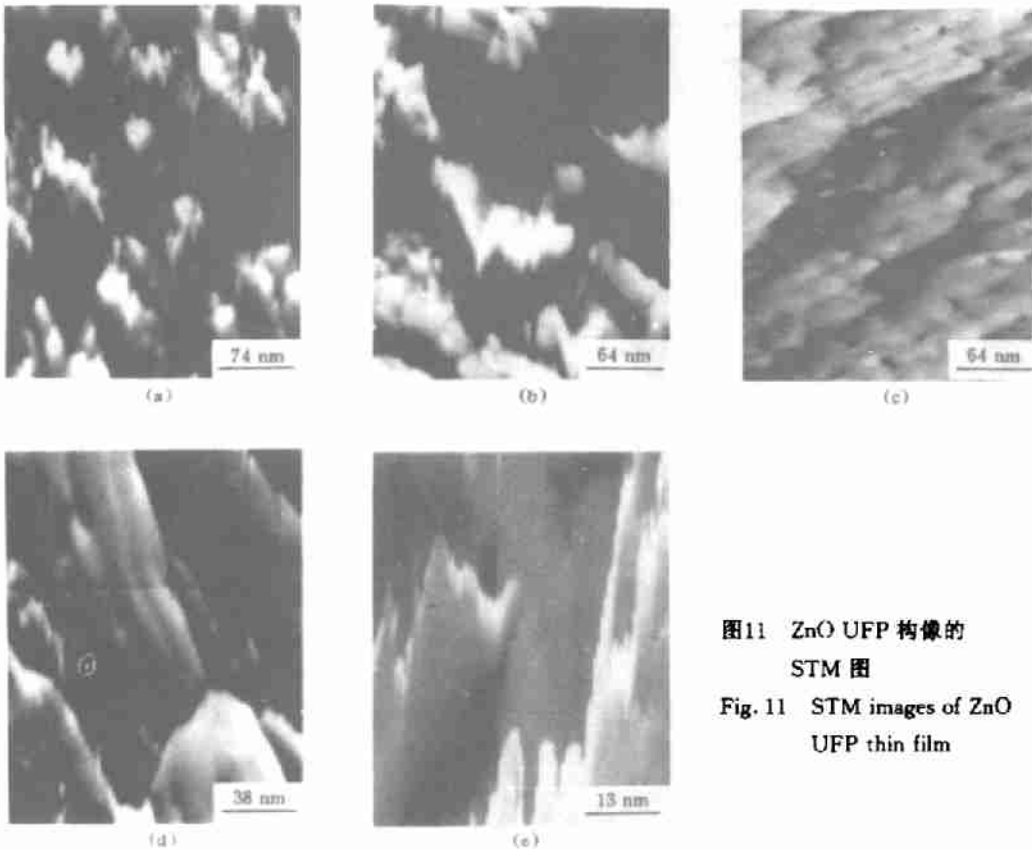


图11 ZnO UFP 构像的 STM 图
Fig. 11 STM images of ZnO UFP thin film

最后蒸发上来的氧化锌原子被尖端处优先接收所致。最细的晶丝(0.61 nm)可由单个晶胞构成(ZnO 晶胞: $a_0=0.3243$ nm, $c_0=0.5195$ nm)。

3.3 针尖的排列重构作用

据文献[16]报道,用 STM 观察纳米固体钨和铜表面的结构时,发现原样品纳米钨的晶粒为球形或变球形的无序排列。在经过 STM 扫描以后,扫描区域内几乎所有的晶粒都开始快速运动,最后形成链状且呈平行排列,并认为这是由于纳米固体的晶界浓度很高,其多余的能量通过重新组合,形成一个新的能量更低的紧边界。这种构形包含许多紧束缚链状结构。在本实验中,可能会有此因素的作用。不过,从以往的 XRD 谱图中,都清楚地知道所有用此法制备的 ZnO UFP 薄膜均呈现沿(002)晶面的择优生长,且(002)晶面上生长的微晶占绝对优势。

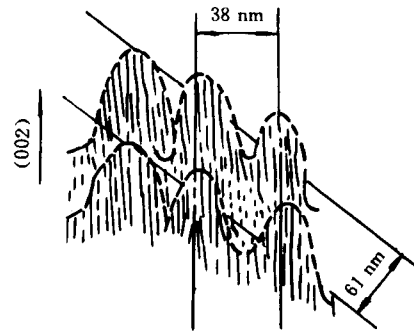


图12 ZnO UFP 岛状生长形式示意图
Fig. 12 The growing diagram of island (Volmer Weber)

4 结论

(1) ZnO UFP 为岛状生长。晶胞之间连接形成柱状的链,长短不同的链构成岛结构。

(2) 每个微晶由数个晶胞按柱状结构通过有序的累积构成,微晶又集聚成岛,岛与岛之间呈分立状。

(3) ZnO UFP 薄膜系多孔性的网状结构薄膜,从而有效地增加了薄膜的比表面,增强了吸附能力,可使其气敏性能发生显著的提高。

参 考 文 献

- 1 Binning G, Rohrer H *et al.* Appl Phys Lett, 1982; 40: 188
- 2 张兆祥, 井藤浩志, 市ノ川竹男. 真空科学与技术, 1993; 13(1): 49~55
- 3 杨新菊, 张胜, 陈虞峰等. 真空科学与技术, 1994; 14(5): 336~340
- 4 白春礼. 扫描隧道显微技术及其应用. 上海: 上海科学技术出版社, : 133
- 5 赵大春, 潘孝仁. 华东化工学院学报, 1993; 19(3): 383
- 6 文全胜, 潘孝仁. 上海市真空学会第五届学术年会论文集, 97~102
- 7 杨青, 朱以华, 潘孝仁. 华东理工大学学报, 1994; 20(1): 75~78
- 8 Binning G, Rohrer H. Rev Mod Phys, 1987; 56: 616
- 9 Binning G, Rohrer H, Gerber C *et al.* Phys Rev Lett, 1983; 50: 120
- 10 Binning G, Rohrer H. IBM J Res Develop, 1986; 30: 355
- 11 Bardeen J. Phys Rev Lett, 1961; 6: 57
- 12 Tersoff J *et al.* Phys Rev, 1985; B31: 2
- 13 Sack W *et al.* J Vac Sci Technol, 1991; B9(2): 448
- 14 李树棠. 晶体 X 射线衍射学基础. 北京: 冶金出版社, 1990: 169
- 15 Pulker H K. Thin Solid Film, 1971; 9: 57~66
- 16 王广厚. 物理学进展, 1993; 13: 277