

超微粒氧化锌薄膜的制备及表面 STM 观测

王 巍 戴建明 谢敬波 王春瑞 王声乐 潘孝仁

(淮北煤炭师范学院物理系, 淮北 235000) (华东理工大学)

摘 要 作者在大气、常温环境条件下,对采用直流气体放电活化反应蒸发沉积法制备的超微粒氧化锌薄膜的表面构象进行了扫描隧道显微镜观察,获得了一些用传统电子显微镜所难以观察到的新现象,并结合工艺条件对其构象作了一定程序的解释,提出了热处理对其表面构象的影响。

关键词 扫描隧道显微镜 超微粒子 表面 择优生长

Preparation and STM Observation of ZnO UFP Thin Films

Wang Wei Dai Jianming Xie Jingbo Wang Chunrui Wang Shenyue

(Department of Physics, Huaibei Coal Industry Teachers College, Huaibei 235000)

Pan Xiaoren

(East China University of Science and Technology)

Abstract The images of ZnO UFP (Ultrafine Particles) thin film prepared by dc discharge activation reaction evaporation technique were observed by STM in atmosphere. Some results which were very difficult to be obtained by TEM had been discovered. The authors explained its mechanism combined with processing conditions, and the effect of heat treatment on its morphology had been discussed.

Key Words Scanning tunneling microscope (STM) Ultrafine particles (UFP) Surface Growth of preferred orientation

0 引言

1983 年 Binnig 和 Rohrer 发明的扫描隧道显微镜 (STM)^[1,2], 由于其极高的空间分辨率 ($dX/Y \sim 0.1\text{nm}, dZ \sim 0.01\text{nm}$), 能得到常规技术在“平均过程”中失掉的超微观信息。近年来研究表明, 颗粒实现超微粒子 (Ultrafine particles, UFP) 化, 不仅晶相结构、电子结构与大块体材不同, 其热学、电学、磁学和光学性质也会出现许多奇异性。同时, 超微粒子薄膜的比表面增加, 与表面状态有关的吸附、催化、扩散、粒子运输的物理化学性质也与宏观固体显著不同, 从而被认为是催化剂、气敏材料、传感器件的发展新方向。但据现有报导, 对超微粒金属氧化物薄膜的 STM 研究仍是个空缺, 为此笔者利用 STM

技术在大气中常温条件下, 对采用直流气体放电活化反应蒸发沉积法制备的氧化锌薄膜进行了研究。

1 实验

实验使用的仪器为中科院北京真空物理实验室提供的 CSTM-9100 扫描隧道显微镜。所用的钨针尖是用 0.2mm 直径的钨丝经 NaOH 溶液中的电化学腐蚀方法制得 (插入深度 2mm ~ 3mm, 腐蚀时间 7min, 腐蚀时间采用自动切断电源装置)。针尖上的偏置电压 $V_{\text{bias}} = 0.797\text{V}$, 隧道电流 $I_t = 0.55\text{nA}$, 隧道电阻约为 10^{-3}M , 制备的针尖在 5000 \times 的光学显微镜下观察。

样品制备见文献 [3], 基体使用导电玻璃, 部分样品经过适当的热处理。

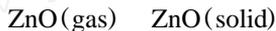
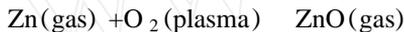
2 实验结果与讨论

所制薄膜样品的工艺参数列表如下:

附表 ZnOUPF 薄膜典型样品制备工艺参数

编 号	氧气分压 (Pa)	基底温度 ()	放电电压 (V)	舟源温度 ()	蒸镀时间 (min)	热处理
1 #	20.0	260	600	1100	10	200 ,5h
2 #	16.0	230	600	1000	20	200 ,5h
3 #	12.0	200	550	900	8	200 ,5h
4 #	10.6	280	400	800	5	未处理

ZnOUPF 的形成过程如下:



考虑到 STM 测试时对电导率的要求,在蒸镀时,选择较高的基底温度(280)。据以往研究表明^[4],基底温度在 320 以上时,所制备的 ZnOUPF 薄膜的电导率较高,而低于 180 时,ZnOUPF 薄膜的电导率则较低。综合其它各种指标,选用了(200 ~ 280) 之间。以下就关键性的工艺参数对 ZnOUPF 薄膜生长过程的影响加以讨论。

2.1 工艺对形貌影响的 STM 观察

2.1.1 氧气分压的影响

图 1 是四个典型的 ZnOUPF 样品的 STM 大范围扫描形貌图,扫描宽度为 390nm ×312nm 。

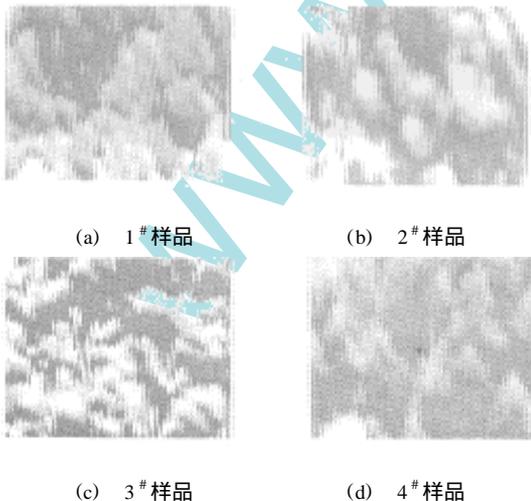


图 1 样品的 STM 图

如图 1 所示。首先观察到,氧气分压越低,粒子表面的山峰越陡峭,纵向高度越深,形成的空隙越大,而且空隙的形态由弯曲的山谷状向变球形的体形态变化,空隙的空间体积有较大的增大。这是因为当氧气分压较低时,锌原子的平均自由程较大,加上电场的作用,容易形成尖端的优先吸附联结。而当氧气分压较高时,等离子流较大,粘附性较好,易于进入“峡谷”中,形成棒状或珊瑚状结构,但同时蒸发粒子的平均自由程缩短,从而降低了沉积速率和凝结几率。同时,发现随着氧气分压的降低,颗粒粒径变小。由此可见,氧分压略低(10.6Pa ~ 12.0Pa)时,对增大比表面极有利,对提高气敏性质有益。

2.1.2 放电电压的影响

放电电压的控制,主要目的是控制等离子流流量、流速,它和氧分压通过协调共同起作用。由图 1 可推测,从提高其比表面的角度看,放电电压过高时,大颗粒间的排列太密集;而放电电压过低时,虽然形成的空隙空间体积较大,但颗粒的聚集太严重,以致颗粒的粒径较大。所以,从更精细的尺寸来考虑,更最大限度地增加粒子的比表面角度来说,放电电压应选择 550V 的直流电压较合适。

2.1.3 舟源温度的影响

主要是控制锌原子由固相到气相的气化速度。舟温越高,锌原子流量越大,如果此时的氧等离子不足,以致蒸发上来的锌原子不能充分被氧化成氧化锌分子,则极易形成碎

富集。在图 1(d) 样品中,可以发现其粒子基本上呈均匀棒状,粒子间界较清晰,这与蒸镀中有充足的锌原子可被氧化成氧化锌分子有关。结合其 X 射线衍射谱图图 2 可知,3 号样品的晶化程度最好。所以,舟源温度选择 900 左右对蒸镀高晶化程度的 ZnOUPF 薄膜较理想。

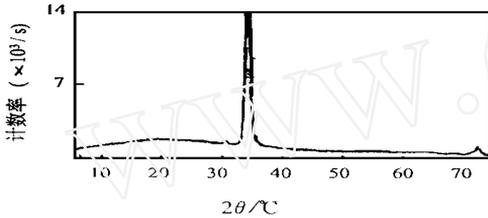


图 2 3# 样品的 XRD 谱图

2.1.4 基底温度的影响

基底温度对薄膜生长中的粘附系数、徙动速率等有一定的影响。故在镀膜中,基底都加一定的温度。这是因为,在一定的基底温度下,粒子的迁移速率增大,出现显著的岛与岛之间的扩散,外来原子进入基底晶格,产生晶面扩散。如图 1,其中 4 号样品的岛的底部形成的晶粒较多,岛的宽度较大;而 3 号样品则明显显示晶粒在垂直于生长方向上的扩散能力较小。但同样,基底温度也不能过高,否则会降低外来原子的凝结系数,使它们易于脱附。所以,为了既最大地增大粒子的比表面,又尽量降低岛的尺寸,基底温度选择在 (230 ~ 280) 范围内较理想。

2.2 热处理的影响

现观察经 200、5h 热处理前后的 ZnOUPF 薄膜的小范围扫描范围图(图 3)。图 3(a) (158nm × 158nm) 是未经热处理的 4 号样品的 STM 图象,其晶粒较疏松地均匀分布,呈棒状,表面有一定起伏,晶粒间沟渠清晰;而热处理后的 4 号样品图 3(b) (209nm × 209nm) 则发生沟渠变小现象,晶粒间界明显不清,晶粒边界间出现部分熔融状的重叠,且粒子长大聚集严重,以致薄膜致密。原因可能

是热处理促使其由小尺寸转为较大尺寸的粒子,从而减小表面能量。

这与 SEM 中观察到的热处理可致使超微粒子薄膜发生致密现象及 XRD 谱图中发现的晶粒的长大相吻合,是对以往有关分析的进一步证实。故热处理过程能促使超微粒子向更加聚集化长大的趋势发展。

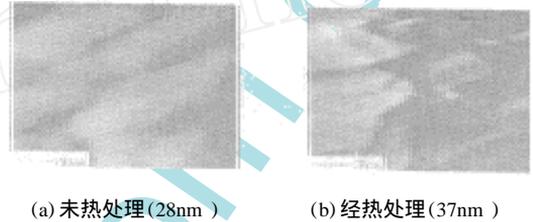


图 3 4# 样品的 STM 图

2.3 ZnOUPF 的特征构象

在 ZnOUPF 的 STM 观察中,对其粒子进行了各种范围的扫描,就总体而言,其形貌有如下特征:

(1) 晶粒存在明显的择优生长,见图 3(a)。其晶粒构象类似棒状,首尾紧密相连,呈规则性的近程有序条状生长,生长方向基本一致。

(2) 大范围的扫描观察图 1 发现,晶粒的生长呈“珊瑚”或“石林”形态,然后,或呈薄片的集合状,或呈柱体的集合状。由此可推测该种超微粒子薄膜是呈岛状形式 (Volmer-Weber 形式) 形成和生长的^[5]。

(3) 每个团聚后的颗粒,由数目大致相同的晶粒构成,它们相拥地平行生长成岛状或团簇状,岛与岛之间有一定的间隔,由此构成所谓的“孔状结构”。这是超微粒子薄膜的理想结构,也是其具有气敏特异性功能的重要原因之一,是所期望看到的构象。

(4) 观察中发现,热处理对表面晶粒的取向有促进作用,即热处理过程能促使超微粒薄膜的非晶态向有序化过渡的精细化过程。图 4 是较大范围的两个热处理前后的薄膜样品的 STM 图。

3 结论

本文成功地在大气、常温下利用高分辨 (下转第 23 页)

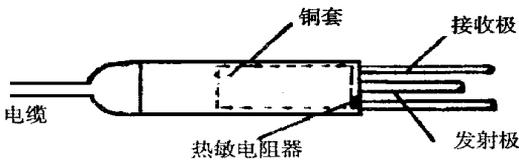


图 5 射频传感器探头

别为 0、5%、10%、15% 的四种标准样品进行测量的结果列于表 1。表中 T 、 W 分别表示介质温度和样品油含水量,测试结果用百分数表示。对表 1 中测量结果的算术平均值 \bar{x} ; 残差 m ; 非线性误差 x ; 均方根误差; 算术平均值误差 \bar{x} 进行计算,其值列于表 2。由表中计算结果可见,最大非线性误差为 0.5%。

表 1 实验数据表

W	T/					
	15	20	25	30	35	40
0	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.03
5 %	4.98	5.01	4.97	5.02	5.04	5.03
10 %	9.95	10.01	10.03	9.96	10.02	10.04
15 %	15.02	14.94	15.03	15.02	14.96	15.08

4 结束语

含水重油的介电常数随含水率变化,而射频电容传感器敏感探头对被测介质的介电

常数敏感,因此,通过电容器敏感探头可将重油的含水率转换为探头的电容量,使电容传感器输出一个和含水率相应的电信号,由此测出重油的含水率。实践证明,该传感器具有测量精度高、重复性好、体积小、响应快等特点。该传感器同样可用于其它油品低含水率测量。

表 2 误差计算表

W	\bar{x}	x	\bar{x}	m	f
0	0.0117	0.0179	0.0080	0.03	0.0020
5 %	5.0083	0.0297	0.0133	0.04	0.0027
10 %	10.0017	0.0377	0.0169	0.05	0.0033
15 %	15.0083	0.0553	0.0247	0.08	0.0053

参考文献

- 1 李顺松,白猛. 含水重油对闪速炉炉况的影响. 有色冶炼,1991,4:22
- 2 孙克辉,杨欣荣,凌玉华,等. 含水重油电介质的极化机理研究. 中国有色金属学报,1997,7 (Sup3): 90
- 3 陆国强,郑之受,武俊青,等. 智能化射频原油含水率测量仪. 计量技术,1990,8:19

作者简介

孙克辉,男,1968 年生。1991 年毕业于中南工业大学应用物理专业,获理学学士。现在该校任教,工业自动化专业硕士,讲师。主要从事智能仪器仪表开发和水分测量传感器的研究。

收稿日期:1998-06-04

(上接第 20 页)



(a) 未热处理 (65nm) (b) 经热处理 (65nm)

图 4 4# 样品的 STM 图

率 STM 清晰地观察了 ZnOUPF 薄膜的表面结构。结果表明,该种超微粒子薄膜为岛状生长,具有多孔性结构,可作为建立其气敏机理模型更进一步的实验依据;热处理对晶粒的聚合及有序化生长过程有促进作用;同时,第一次用直观图象方式观察到了用 XRD 谱图所揭示的其择优生长构象,呈现了

ZnOUPF 薄膜的岛状生长及其晶粒的形状。部分工艺参数对薄膜形貌的影响机理在此得以解释。

参考文献

- 1 BinningG,RohrerH.IBMJResDevelo p,1986,30:355
- 2 BinningG,RohrerH.RevModPh ys,1987,56:615
- 3 王声乐. 真空科学与技术学报,1995,15 (4):215 ~ 220, 108 ~ 110
- 4 赵大春,潘孝仁. 华东理工大学学报,1994,20 (1):70
- 5 杨邦朝,王文生. 薄膜物理与技术. 电子科技大学出版社,1994.148 ~ 149

作者简介

王巍,女,1964 年生。毕业于华东理工大学物理系,硕士学位。现淮北煤师院物理系讲师,目前从事纳米材料研究。已发表专题学术论文 4 篇。

收稿日期:1998-06-24