

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01L 21/20

H01L 33/00

C01G 9/02

B82B 3/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410010859.7

[43] 公开日 2005 年 11 月 16 日

[11] 公开号 CN 1697132A

[22] 申请日 2004.5.12

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

[21] 申请号 200410010859.7

代理人 李恩庆

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理  
研究所

地址 130031 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 吕有明 梁红伟 申德振 张振中  
刘益春 张吉英 范希武

权利要求书 2 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 用射频等离子体辅助制备氧化锌纳  
米管的方法

[57] 摘要

本发明属于半导体材料技术领域，涉及一种利  
用等离子体辅助的分子束外延制备氧化物纳米管的  
方法。先用射频等离子辅助的分子束外延设备，在  
蓝宝石或硅衬底上生长 ZnO 薄层，薄层厚度为 1 ~  
8nm。通过射频等离子辅助的分子束外延设备的流  
量计和漏阀，对气体流量进行检测和控制。打开离  
子捕获阱时只有中性粒子进入生长室，关闭时则等  
离子体进入生长室。由于 ZnO 极性表面与非极性  
表面的稳定性不同，在衬底表面形成初始的 ZnO 纳  
米环，后继 ZnO 沿环生长形成纳米管。本发明利  
用等离子体辅助的分子束外延制备半导体材料，无  
需引入催化剂或模板，即可定向生长出高质量的  
ZnO 纳米管。

ISSN 1008-4274

1、一种用射频等离子体辅助制备氧化锌纳米管的方法，其特征是用等离子体辅助的分子束外延设备，制备出一层超薄ZnO薄膜，薄层ZnO与等离子体作用，在衬底表面形成初始的ZnO纳米环，后继ZnO沿环生长形成纳米管。

2、根据权利要求1所述的用射频等离子体辅助制备氧化锌纳米管的方法，其特征是施加射频电场将氧分子分解成等离子体，并引进生长室，通过射频等离子体源自带的离子捕获阱来使中性分子或原子与带电粒子的分离，等离子体中的离子轰击引起薄层ZnO表面原子再蒸发，薄层ZnO呈现不连续岛状，这些岛与等离子作用向四周扩散，在表面形成纳米环；后续到达衬底的分子和原子束会沿着纳米环的周边生长，最后形成纳米管。

3、根据权利要求2所述的用射频等离子体辅助制备氧化锌纳米管的方法，其特征是在蓝宝石或硅衬底上生长ZnO薄层，薄层厚度为1~8nm；生长ZnO薄层时，通过射频等离子辅助的分子束外延设备的流量计和漏阀，对气体流量进行检测和控制；射频气体源配有离子捕获阱，打开离子捕获阱时只有中性粒子进入生长室，关闭时则等离子体进入生长室。

4、根据权利要求3所述的用射频等离子体辅助制备氧化锌纳米管的方法，其特征是生长时，将清洗好的蓝宝石或硅衬底，用高纯铟粘在钼托表面，置于样品架上，利用机械泵、分子泵和离子泵将生长室背底真空抽至 $10^{-7}$ Pa，衬底温度升到550~750℃之间，去气30~40分钟；关闭离子泵后通入纯度为99.999%的氧气，利用分子泵和漏阀将生长室压力控制在 $1\sim8\times10^{-5}$ Pa，调节射频电源功率到200~500W，获得氧等离子体，并将氧等离子体引进生长室，对衬底表面轰击30~40分钟；将纯度为99.9999%的金属Zn和99.999%氧气作为束源，Zn束源分压强在 $1\sim5\times10^{-4}$ Pa，分别打开离子捕获阱和Zn束源快门，生长出1~5nmZnO；关闭Zn束源快门和离子捕获阱，用等离子体对ZnO进行处理10~30分钟，形成初始纳米环；再打开等离子体捕获阱，实现后继生长。

5、根据权利要求4所述的用射频等离子体辅助制备氧化锌纳米管的方法，其特征是用蓝宝石Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为衬底，将化学处理后的蓝宝石衬底（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）升温至550~750℃之间去气30分钟；在Zn源蒸汽压为 $1\sim5\times10^{-5}$ Pa，氧分压强为 $1\sim8\times10^{-5}$ Pa，衬底温度为550~750℃下，用功率为300W的等离子体处理衬底表面30分钟，打开离子捕获阱生长5nm厚的ZnO后，关闭Zn源和离子捕获阱，用等离子体对ZnO进行处理10~30分钟后进行生长2小时。

---

6、根据权利要求4所述的用射频等离子体辅助制备氧化锌纳米管的方法，其特征是用硅作为衬底，并将衬底升温至550～750℃去气40分钟；在Zn源蒸汽压为 $1\sim 5\times 10^{-4}$  Pa衬底温度为550～750℃下打开离子捕获阱生长5nm厚的ZnO后，关闭Zn源和离子捕获阱，用等离子体对ZnO进行处理30分钟后进行生长2小时。

## 用射频等离子体辅助制备氧化锌纳米管的方法

### 技术领域

本发明属于半导体材料技术领域，涉及制备氧化锌纳米管，具体地说是一种用射频等离子体辅助制备氧化锌纳米管的方法。

### 背景技术

近年来，低维半导体材料由于具有独特的电子结构和物理化学性质成为当前研究领域中国际前沿课题中的热点，特别是自1991年日本NEC公司的Iijima发现碳纳米管(CNT)并能够批量生产以来(Nature, 1991, 354: 56)，世界上许多科研人员都致力于这种新型材料的性能及应用方面的研究。目前，一般采用模板或催化剂的方法制备碳纳米管，采用上述方法不可避免地存在纯净的纳米管的提取问题。而且由于碳纳米管的热稳定性较氧化物低，使得它在某些条件下的应用受到了限制。因此，氧化物纳米管可能成为替代碳纳米管的一种新型材料。

在诸多氧化物中，ZnO是一种宽禁带的半导体材料，已经在气体探测、光催化、压电等方面显示出了优势。1997年ZnO室温紫外受激发射的首次发现，更使其成为当前光电领域中国际前沿课题中的热点(Science, 1997, 276: 895)。国内外关于ZnO材料的研究工作正在迅速开展，已经有了高质量ZnO单晶薄膜的报导，并取得了一系列的成果。在低维ZnO研究方面，量子点、纳米线、纳米针、纳米柱、纳米带等都已经被制备。虽然ZnO纳米管也有报道，但由于是直接沉积而不是外延生长，表现出排列方向的无序性。这些ZnO纳米管一般采用Zn/ZnO混合热蒸发或ZnS氧化的方法制备。由于受制备方法的制约，所生成的产物中还有其它形态的成份，如纳米柱、纳米带及纳米颗粒等。

等离子体由于具有很高的活性，可以降低生长温度，提高生长质量，减少热损伤及热失配，这种方法已经在ZnO薄膜材料的制备中取得了成功。等离子体中含有中性原子、带有正负电的离子及没有离化的分子等。在生长ZnO薄膜中，氧原子是反应剂，而带电粒子由于能量比较高，会对薄膜带来损伤，可以通过在离子捕获阱上施加偏转电压的方法加以剔除。将氧等离子体引进生长室，可以降低生长压力及温度，便于设备自身配备的实时监测系统在高真空下发挥作用。

ZnO是一种极性半导体材料，具有六角形纤锌矿结构。它的离子和结构可以描述为在空间群为 $P6_{3}mc$ 的氧原子与锌原子的六角密堆形结构。它的六角柱

形的表面（Zn极性的（001）或氧极性的（00 $\bar{1}$ 面））与侧面（100）的稳定性是不同的（Chemistry of Materials, 2001, 13: 4395）。L. Vayssieres等人通过熟化氧化锌微米柱，已经成功地制备出了氧化锌微米管（引文同上）。这个实验证了ZnO的极性面之间稳定性的关系。但是由于采用化学方法制备微米管，尺寸较大，显示不出与薄膜材料或体单晶的差别。众所周知，当物体的尺寸到达纳米尺寸后，会表现出一些奇异的特性，电学、光学等方面会与体材料不同。对碳纳米管特性的测量结果已经证实了这一点。

迄今为止，还没有发现不使用模板或催化剂制备ZnO纳米管的报道。

### 发明内容

本发明利用等离子体的高活性来增加Zn与O原子的迁移能力，实现表面的重构，通过控制生长条件，实现小尺寸（纳米）管状结构的生长，目的是提供一种用射频等离子体辅助制备重复性优、可控性好的ZnO纳米管的方法。

本发明利用等离子体辅助的分子束外延（P-MBE）技术，先在失配较大的衬底上制备出一层超薄ZnO薄膜；接着薄层ZnO与等离子体作用，由于ZnO极性表面与非极性表面的稳定性不同，在衬底表面形成初始的ZnO纳米环，后继ZnO沿环生长形成纳米管。

为了使ZnO沿纳米环生长形成纳米管，施加射频电场将氧分子分解成等离子体再引进生长室。通过射频等离子体源自带的离子捕获阱来实现中性分子或原子与带电粒子的分离。等离子体能够增加薄膜表面原子的表面迁移能力，同时等离子体中离子的轰击也会引起表面原子再蒸发，这样，用等离子体辅助的分子束外延（P-MBE）先生长一薄层ZnO。由于膜很薄且与常规衬底（蓝宝石或硅）失配较大，膜会呈现不连续岛状。接着这薄层ZnO与等离子体作用，由于ZnO极性表面与非极性表面的稳定性不同，这些岛与等离子体作用时，这些岛会向四周扩散，同时会将表面轰击形成纳米环。后续到达衬底的分子（原子）束会沿着环的周边生长，最后形成纳米管。

本发明先用射频等离子辅助的分子束外延设备，在蓝宝石或硅衬底上生长ZnO薄层，薄层厚度为1~8nm。生长ZnO薄层时，通过射频等离子辅助的分子束外延设备的流量计和漏阀，对气体流量进行检测和控制。射频气体源配有离子捕获阱，打开离子捕获阱时只有中性粒子进入生长室，关闭时则等离子体进入生长室。固态锌源的生长温度误差控制在0.1%之内。用射频等离子辅助的分子束外延设备生长ZnO薄层，是一种成熟技术，普通的技术人员都能做到。生长操作由计算机编程自动完成，该操作程序也很易实现。

生长时，将清洗好的衬底用高纯铟粘在钼托表面，置于样品架上，利用机械泵、分子泵和离子泵将生长室背底真空抽至 $10^{-7}$ Pa，衬底温度升到550~750℃之间，去气30~40分钟。关闭离子泵后通入纯度为99.999%的氧气，利用分子泵和漏阀将生长室压力控制在 $1\sim 8\times 10^{-3}$ Pa，调节射频电源功率到200~500W，获得氧等离子体，并将氧等离子体引进生长室，对衬底表面轰击30~40分钟，以除掉衬底表面污染物及在衬底上形成表面为氧原子的新鲜表面。

然后，将纯度为99.9999%的金属Zn和99.999%氧气作为束源，Zn束源分压强在 $1\sim 5\times 10^{-4}$ Pa，打开离子捕获阱，再打开Zn束源快门，生长出 $1\sim 8\text{nm}$ 厚的ZnO。之后，关闭Zn束源快门和离子捕获阱，用等离子体对ZnO进行处理10~30分钟，形成初始纳米环。

最后，再打开等离子体捕获阱，实现后继生长。

本发明利用等离子体辅助的分子束外延制备半导体材料，具有其它生长方法无法比拟的优势。无需引入催化剂或模板，即可定向生长出高质量的ZnO纳米管。根据ZnO极性面与非极性面稳定性关系，直接通过调节等离子体中离子与ZnO的作用，不借助于模板或催化剂，得到了高纯的ZnO纳米管，无其它杂质及形态，如颗粒及纳米柱等。因此，用这种方法制备出的ZnO纳米管可以作为一种接近理想的科学的研究材料，避免了其它产物对其性质的干扰。

### 具体实施方式

实施本发明时，将英国V.G.公司生产的V80H型分子束外延设备安装一个射频等离子体源产生器（英国牛津公司生产的HD25型），采用99.9999%的高纯锌和99.999%高纯氧气作为源材料，氧气通过射频（13.56 MHz）等离子体源激活，利用流量计和漏阀对气体流量进行检测和控制。为实现激活的离子与原子分离，射频气体源配有静电离子捕获阱（EIT），工作电压为500V。开EIT则只能中性原子或分子进入生长室，而关EIT则离子与中性原子共同进入。

#### 实施例一 在蓝宝石衬底上生长ZnO纳米管

生长ZnO纳米管时，将清洗好的蓝宝石Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>衬底用高纯铟粘在钼托表面，置于样品架上。用机械泵、分子泵和离子泵将生长室背底真空抽至 $10^{-7}$ Pa以下，将化学处理后的蓝宝石衬底（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）升温至750℃之间去气30分钟。在Zn源蒸汽压为 $4\times 10^{-4}$ Pa，氧分压强为 $6\times 10^{-3}$ Pa，衬底温度在550℃下用功率为300W的等离子体处理衬底表面30分钟以得到新鲜的表面。打开离子捕获阱生长5nm厚

的ZnO后，关闭Zn源和离子捕获阱，用等离子体对ZnO进行处理30分钟后，开EIT进行2小时ZnO的生长。

利用本发明，在蓝宝石衬底上制备出高质量的ZnO纳米管。X射线衍射测量表明已经在蓝宝石衬底上生长出具有择优取向为（002）方向的ZnO纳米管，X射线双晶衍射结果给出ZnO（002）衍射峰半宽度仅为0.39°；高分辨场发射扫描电子显微镜显示出整个外延片上均匀分布着纳米管，面密度为 $8 \times 10^8$ 个/cm<sup>2</sup>。单个纳米管高为500纳米，直径为120纳米，壁厚为25纳米。室温光致发光谱表明获得了较强紫外自由激子发射，且出现了量子尺寸效应引起的发光峰蓝移现象。

### 实施例二 在硅衬底上生长ZnO纳米管

先用机械泵、分子泵和离子泵将生长室背底真空抽至低于10<sup>-7</sup>Pa，将化学处理后的硅衬底（Si）升温至750℃去气40分钟。在Zn源蒸汽压为 $5 \times 10^{-4}$  Pa，衬底温度为550℃下开离子捕获阱生长5nm厚的ZnO后，关闭Zn源和离子捕获阱，用等离子体对ZnO进行处理30分钟后，开EIT生长2小时ZnO。

利用本发明实现了在硅（111）衬底上的ZnO纳米管生长。在XRD衍射谱中，只有（001）的衍射峰可以被观察到。而高分辨场发射显微镜显示所得纳米管为择优垂直生长，生长方向与硅衬底的法线方向夹角为±30°度为100纳米，纳米管的外径在10~100纳米之间。