

# 电子能量损失谱确定 ZnO 纳米带的极性

刘 阳<sup>1</sup>, 苏 俊<sup>2</sup>, 张 旗<sup>3</sup>

(1. 武汉工程大学理学院, 湖北 武汉 430074; 2. 华中科技大学光电学院, 湖北 武汉 430074;  
3. 吉林师范大学物理学院, 吉林 四平 136000)

**摘 要:**介绍了电子能量损失谱确定半导体材料极性的一般原理和方法,并用该方法对具有中脊线的 ZnO 纳米薄带进行极性表征.高分辨电子显微分析和电子能量损失谱分析表明 ZnO 纳米带在中脊处存在堆垛层错,沿中脊线指向两个边缘都是 Zn 极性.

**关键词:**ZnO;极性;电子能量损失谱

**中图分类号:**N34

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.09.019

## 0 引 言

纤锌矿结构 ZnO 的每个锌原子与四个氧原子形成四面体配位,属于典型的  $sp^3$  共价键结合.同时 ZnO 也有离子性,其离子性介于共价键和离子键分界线. O 原子层和 Zn 原子层按照...ABABAB...的六角密堆积顺序交替排列,两套密堆积结构沿 c 轴有  $5c/8$  的平移.由于沿 c 轴方向上的结构不对称,  $O^{2-}$  和  $Zn^{2+}$  离子沿着 c 轴方向的堆垛产生了正负电荷的极性面<sup>[1]</sup>:沿  $[000-1]$  方向,成键方向是沿 Zn 原子指向 O 原子,称为 Zn 极性方向,相反,沿  $[000-1]$  方向,成键方向是从 O 原子指向 Zn 原子,称为 O 极性方向.

半导体材料的极性对表面形态、表面稳定性和电子性质起着重要的作用.王中林研究组在这方面做了大量的工作,总结起来,极性控制 ZnO 纳米结构的方式主要有两种:第一种是,Zn 极性面比 O 极性面活跃,这导致了許多特殊形貌的 ZnO 纳米结构的形成,如纳米梳子,纳米悬臂阵列等<sup>[1]</sup>.另一种是,在一平面内外两侧的极性不同,这导致了纳米带的弯曲,从而出现了纳米弹簧<sup>[2]</sup>,纳米环<sup>[3]</sup>等特殊的形貌.

在透射电子显微学中,通常会使用会聚束电子衍射(CBED)来确定半导体材料的极性<sup>[4-5]</sup>.但由于会聚束衍射盘的衬度对入射电子照明区域样品的完整性和厚度比较敏感,使得该方法的使用受到限制<sup>[4]</sup>.并且这种方法除了要求得到很好的衍射图像外,还要进行定量的动力学理论模拟,对比实验和理论模拟中心盘及衍射盘的衬度,才能确

定出样品的极性.2002 年,姜南等人利用 X 射线能谱和原子位置确定的通道增强微分析技术<sup>[6]</sup>,确定了 GaN 的极性,发展了一种新的材料极性确定方法.但由于 EDX 的接受效率相对较低,对轻元素的效果不好.在此基础上,孔翔等人提出利用电子的通道效应,采用电子能量损失谱(EELS)技术来确定半导体材料的极性<sup>[7-8]</sup>.本文将介绍电子能量损失谱来确定极性的一般原理和方法,并对一块具有中脊线的 ZnO 纳米带进行极性分析.

## 1 电子能量损失谱确定极性的原理与方法

当入射电子束在完整晶体样品中传播时,入射电子表示为一组具有相同能量的 Bloch 波.在理想双束,即 Bragg 衍射条件下,电子波函数可以包含两种 Bloch 波,在每个波场中的电子流平行于 Bragg 面传播,但是在垂直平面方向受到调制.由于 Bloch 波之间的相干作用,入射电子流在晶体中的密度分布可表示为<sup>[8]</sup>:

$$\rho(\mathbf{r}, z) |\psi|^2 = 1 - \sin(2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{r} + \varphi_g) \sin(2\pi \Delta k z) \quad (1)$$
式(1)中  $\Delta k$  为两列 Bloch 波的传播矢量差.显然改变衍射矢量  $\mathbf{g}$ ,可以改变入射电子流在晶体内的分布.当入射电子流集中在某一原子面附近,此原子面中的原子的内壳层电子的跃迁几率就会增大使得相应的 X 射线能谱和电子能量损失谱的信号增强.

在 Bragg 衍射条件下,厚度平均的电子束流密度在单胞中不是均匀分布,而是局域在某些特殊的原子面上.在 Bragg 条件  $\mathbf{g}$  附近,厚度平均的

电子束流密度可表示为<sup>[9]</sup>：

$$I(r)=1-\frac{1-\cos(2\pi t')}{2\pi t'}\sin[2\pi(gr+\varphi)] \quad (2)$$

式(2)中  $t'=t/\xi_g$ ,  $t$  为样品厚度,  $\xi_g$  为消光距离,  $r$  为原子平面坐标,  $\varphi$  为晶体非中心对称性产生的相移(约为 0.023 5 rad). 我们分别计算了在 Bragg 条件下, 样品厚度  $t=0.4\xi_g$  (根据电子能量损失谱的零损失峰可以确定),  $g=(0002)$  和  $g=(000-2)$ ,  $\varphi=0$  和  $\varphi=0.023\ 5$  rad 时厚度平均的电子束流密度分布, 结果如图 1 所示.

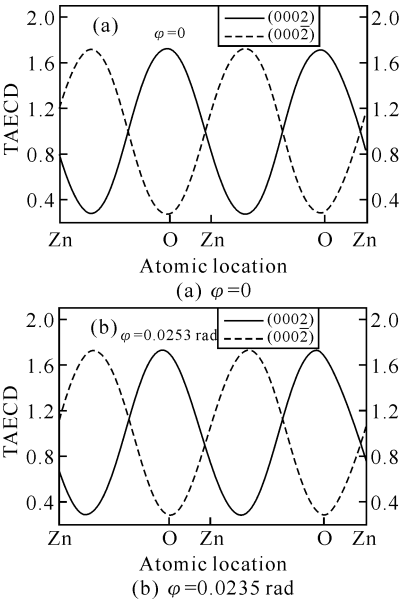


图 1 样品厚度为  $0.4\xi_{0002}$ ,  $g=(0002)$  和  $(000-2)$  时单胞的厚度平均电子流密度计算结果  
Fig. 1 The thickness-averaged electron current density (TAECD) at the thickness of  $0.4\xi_{0002}$ ,  $g=(0002)$  and  $(000-2)$ ,

当  $\varphi=0$  时, 在  $g=(0002)$  条件下, 密度的最大值在 O 的原子面上; 相反, 在  $g=(000-2)$  条件下, 密度的最小值也在 O 的原子面上, 而在两个条件下, Zn 原子面上的密度分布基本相等. 也就是说当 Zn-L 的跃迁几率相等时,  $(0002)$  方向的 O-K 跃迁几率相比  $(000-2)$  方向的几率要高很多. 当收取 EELS 谱时, 在正带轴附近沿着  $(0002)$  菊池线逐渐偏离正带轴, 假定菊池线与透射斑和右边的衍射斑正好相切时为  $g=g^*$ , 而与左边的衍射斑相切时假定为  $g=-g^*$ . 在过焦的衍射模式下, 分别在  $g=g^*$  和  $-g^*$  时收取 EELS 谱, 将 O-K 吸收边和 Zn-L 吸收边同时收到一张谱中. 利用 Zn-L 吸收边进行归一化, 比较两种条件下 O-K 吸收边的不同. 对应相同的区域,  $(0002)$  布拉格条件下的 O 和 Zn 峰的比值要高于在  $(000-2)$  条件下的比值. 按照极性理论, 若  $g=g^*$  时的 O-K 峰值高, 则

$g^*$  就对应  $(0002)$  极性面; 反之, 若  $g=-g^*$  时 O-K 峰值高, 则  $g^*$  就对应  $(00\bar{2})$  极性面.  
当晶体非中心对称性产生的相移  $\varphi=0.023\ 5$  rad 时, 如图 1(b) 所示, 两个 Bragg 条件下的电子束流密度波相位有所偏移, Zn 原子面的位置也在两列波的振幅中心位置处有所偏移, 但是密度的最大值和最小值仍然对应 O 原子面的位置. 相位的偏移并不影响在  $(0002)$  方向和  $(000-2)$  方向 O-K 跃迁峰的对比. 也就是说, 晶体非中心对称产生的微小相移对于 EELS 方法在极性上的应用影响不大.

2 具有中脊线 ZnO 纳米带的结构分析

本文中的 ZnO 纳米带采用 CVD 方法在氧化硅表面沉积而成, 其原材料主要为 Zn 粉, 同时掺杂有少量 Sn 粉. 图 2a 是在氧化硅表面直接观察获得的 SEM 形貌像, 纳米带状产物的产量极高. 纳米带宽度一般约为 300~400 nm, 厚度约为几十纳米, 而长度大部分都在 10  $\mu\text{m}$  以上. 图 2b 是单根纳米带的低倍 TEM 像, 从图中可以清晰可见在纳米带的正中有一条中脊线贯穿整个长度方向. 透过 ZnO 纳米带可以清晰地看见其覆盖的碳支撑膜, 表明纳米带的厚度很薄. 通过电子能量损失谱的零损失峰可以估算出纳米带的厚度一般在 15~30 nm.

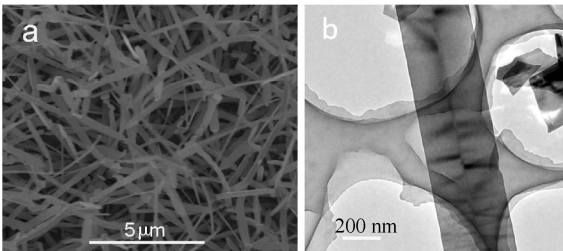


图 2 (a) ZnO 纳米带低倍 SEM 像;  
(b) 单根 ZnO 纳米带低倍 TEM 像  
Fig. 2 (a) SEM image of ZnO nanobelts,  
(b) TEM image of a single ZnO nanobelt

对单根纳米带进一步进行高分辨像和电子衍射分析, 如图 3 所示. 图 3a 是一根 ZnO 纳米带顶部的低倍 TEM 像, 在纳米带的正中间有明显的中脊线, 在其下部边缘、上部边缘和中脊线上分别选取小块区域 A、B、C、D (白色方框标记) 进行高分辨分析. 图 3b 是在  $[2\bar{1}10]$  带轴下的电子衍射结果. 需要说明的是在纳米带上部和下部区域, 同一带轴基本保持不变, 表明整根纳米带在结构上非常均一. 图 3c 和 d 分别是下部边缘 A 处和上部边缘 B 处的 HRTEM 像, 两张图中晶格条纹像完全一致, 两个相互垂直的晶面的面间距分别为 0.526 nm 和 0.280 nm, 分别对应于 ZnO 的  $(0001)$  和  $(01\bar{1}0)$  晶面. 结合电子衍射和高分辨图像可以看

出,ZnO 纳米带的[0001]方向正好与上部和下部的边缘相垂直.图 e 和 f 分别是中脊线上 C 和 D 处的 HRTEM 像,实际上“中脊线”应称之为“中脊带”,因为它有一定的宽度,包括上下两根中脊线 A 和 B 之间宽约 20 nm 的区域.从 HRTEM 图中可以看出,不同于 ZnO 纳米结构中经常出现的孪晶结构,中脊线 A 和 B 两端的带轴相同,即整个纳米带的晶体结构相同.而在中脊线处有明显的层错,如图中 A 处白色折线所示,即纳米带通过在中脊线处的大约两个原子晶面的层错来过渡.图 f 是在纳米带顶部的中脊线位置的 HRTEM 像,图中既可看到中脊线位置的层错结构,也有中脊线顶部的晶格扭曲.

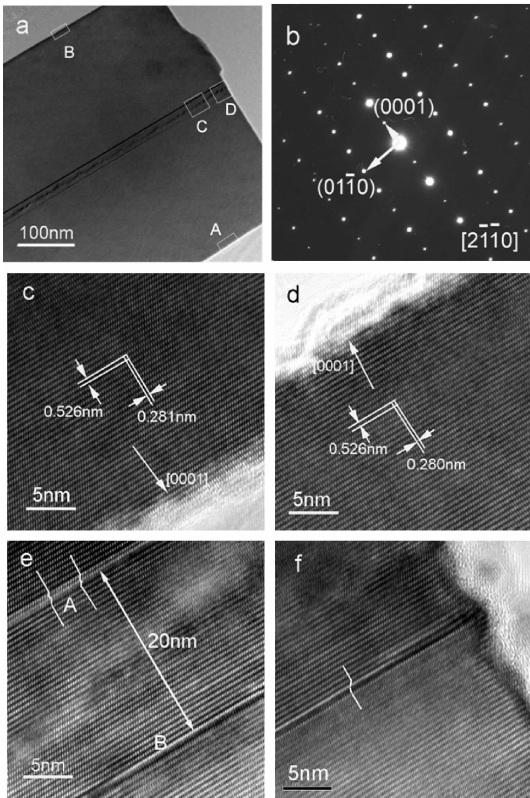


图 3 (a) 单根 ZnO 纳米带低倍 TEM 像;(b)对应的 SAED 谱;(c)、(d)、(e)和(f)分别为 ZnO 纳米带下部“A”处、上部“B”处、中脊线“C”处及纳米带顶部“D”处对应的 HRTEM 像

Fig. 3 (a) TEM image of a single ZnO nanobelt, (b) Corresponding SAED pattern, (c-f) Corresponding HRTEM images from the depositions at the figure 4a marked by A,B,C and D

3 具有中脊线 ZnO 纳米带的极性分析

图 4 所示分别为图 3a 中 ZnO 纳米带左上边缘(L)和右下边缘(R)两个位置处  $g=g^*$  和  $-g^*$  时的电子能量损失谱.将 O-K 吸收边和 Zn-L 吸收边同时收到一张谱中,利用 Zn L 吸收边进行归一

化,来比较两种条件下 O-K 吸收边的不同.图中左上边缘 L 处  $g=-g^*$  时的 O-K 吸收边更高,表明  $g^*$  对应 ZnO 的(000 $\bar{2}$ )极性面,而  $-g^*$  的方向则对应(0002)极性面,表明左边缘处垂直向外是(0002)极性面,亦即向外是 Zn 极性面.而在右下边缘 R 处,  $g=g^*$  时 O-K 吸收边更高,表明向右的  $g^*$  方向对应的就是(0002)极性面,亦即右边缘处向外也是 Zn 极性面.这样,整个纳米带在中脊带处指向两个边缘的都是 Zn 极性,而在中脊带处以氧极性对氧极性的方式相连接.也就是说,在生长形成过程中,ZnO 纳米带在宽度方向上的向外生长都是沿着 Zn 极性生长.

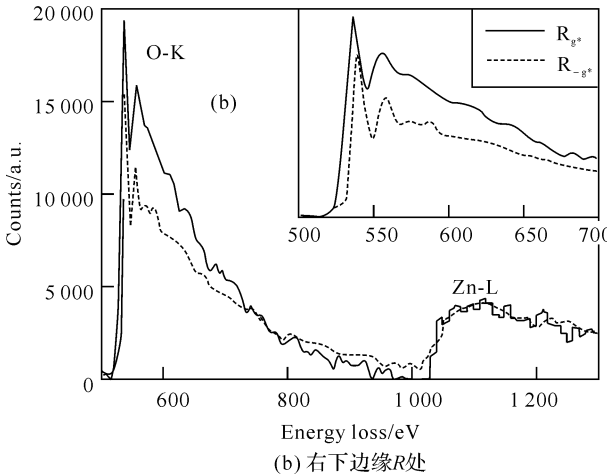
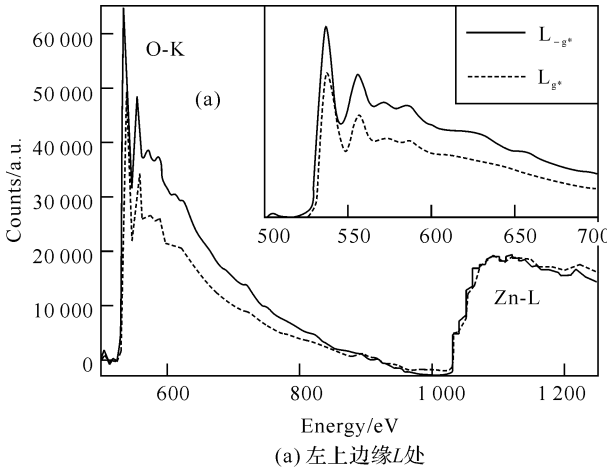


图 4 ZnO 纳米带沿着(0002)菊池线在  $g=g^*$  和  $-g^*$ ,比较 ZnO 能量损失谱的结果

Fig. 4 Comparison of the O-K edge EELS acquired at  $g=(0002)$  and  $(000-2)$  Bragg conditions, the inset is a magnified O-K edge

4 讨 论

因为 ZnO 纳米带两个侧边都是 Zn 极性,由此产生一个问题,即极性是如何在纳米带内部反转的.王中林等人详细研究了半导体纳米线和纳米带的点缺陷<sup>[10]</sup>,发现点缺陷主要包括空位、双晶、

层错以及插入原子层. 从前面的电子衍射和高分辨图像中可以看出我们所研究的纳米带显然不是由孪晶和双晶组成, 而层错虽然出现在 HRTEM 像中, 但层错并不能引起 ZnO 极性的反转. 文献指出<sup>[10]</sup>, 在 In 催化生长 ZnO 纳米带时会在纳米带的中脊位置插入一个 In 原子层, 这个 In 原子层和 O 原子以不同方式结合可以分别形成“头对头”和“尾对尾”反转畴界. 同样, 在生长 ZnO 纳米带时引入了 SnO 气氛, 在中脊线上若有 Sn 原子的聚集, 它同样会形成反转畴界.

5 结 语

本文介绍了采用电子能量损失谱来确定半导体材料极性的一般原理和方法, 并对具有中脊线的 ZnO 纳米薄带进行了极性表征, 发现 ZnO 纳米带在中脊处指向两个边缘都是 Zn 极性, 而在中脊带处以氧极性对氧极性的方式相连接. 结果表明在 ZnO 纳米带生长形成过程中, 在宽度方向都是沿着 Zn 极性向外生长.

参考文献:

[1] Wang Z L, Kong X Y, Zuo J M. Induced growth of asymmetric nanocantilever arrays on polar surfaces [J]. Phys Rev Lett, 2003, 91: 1-4.  
[2] Kong X Y, Wang Z L. Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings, and nanorings of

piezoelectric nanobelts [J]. Nano Lett, 2003, 3 (12): 1625-1631.  
[3] Kong X Y, Ding Y, Yang R, et al. Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar nanobelts [J]. Science, 2004, 303: 1348-1351.  
[4] Ponce F A, Bour D P, Young W Y, et al. Determination of lattice polarity for growth of GaN bulk single crystals and epitaxial layers [J]. Appl Phys Lett, 1996, 69: 337-339.  
[5] Daudin B, Rouviere J L, Arlery M. Polarity determination of GaN films by ion channeling and convergent beam electron diffraction [J]. Appl Phys Lett, 1996, 69: 2480-2482.  
[6] Jiang N, Eustis T J, Cai J. Polarity determination by atomic location by channeling-enhanced microanalysis [J]. Appl Phys Lett, 2002, 80: 389-391.  
[7] Kong X, Hu G Q, Duan X F, et al. Polarity determination for GaN thin films by electron energy-loss spectroscopy [J]. Appl Phys Lett, 2002, 81: 1990-1992.  
[8] 叶恒强, 王元明. 透射电子显微学进展[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 174-194.  
[9] Wang Y, Xu Q Y, Du X L, et al. Determination of the polarity of ZnO thin films by electron energy-loss spectroscopy [J]. Phys Lett, 2004, 320: 322-326.  
[10] Ding Y, Wang Z L. Structure analysis of nanowires and nanobelts by transmission electron microscopy [J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 12280-12291.

Polarity of ZnO nanobelt determined by electron energy-loss spectroscopy

LIU Yang ,SU Jun ,ZHANG Qi

(1. School of Science, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;  
2. School of Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;  
3. School of Physics, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

**Abstract:** The general principle and technique of polarity determination using electron energy-loss spectroscopy were introduced, and the polarity of ZnO nanobelt with a midline was investigated. Examinations of high-resolution transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy show that there exist stacking faults at the midline and the nanobelts are Zn terminated at both sides.

**Key words:** ZnO; Polarity; election; energy-loss spectroscopy

本文编辑: 龚晓宁