

文章编号: 1000-7032(2010)04-0568-05

联合体驱使生长法制备 ZnO 纳米棒及其表征

沈 坚, 周 明*, 李 琛, 张 伟, 吴春霞, 蔡 兰

(江苏大学 光子制造中心, 江苏 镇江 212013)

摘要: 在常压环境下采用联合体驱使生长 (Aggregation-driven growth) 法在镀有 ZnO 纳米薄膜的医用盖玻片衬底和锌箔上制备了不同直径、高取向、密集生长的 ZnO 纳米棒阵列结构, 发现平均直径与生长时间呈线性关系。X 射线衍射 (XRD) 谱图中出现了较强的 (002) 峰, 表明制备的纳米棒阵列具有高度 *c* 轴择优生长取向; 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 和选区电子花样衍射图谱 (SAED) 结果表明我们得到的单根纳米棒为沿 (002) 生长的单晶结构。分析确定盖玻片上的纳米棒阵列是以 ZnO 纳米薄膜缓冲层上的 ZnO 种子颗粒为成核点生长形成的。

关 键 词: 纳米棒; 阵列; ZnO; 水热法

中图分类号: O484.1

PACS: 68.37.Hk; 68.37.Lp

PACC: 8150C; 8110D

文献标识码: A

1 引 言

作为一种拥有高激子束缚能 (60 meV) 的宽禁带 (3.37 eV) 直接半导体氧化物, ZnO 被认为是当今最重要的功能材料之一。其优异的近紫外发光性、透光性、压电等特性在光电领域具有很好的应用前景。自从第一篇有关 ZnO 紫外发光的文献报道以来^[1], 科学界已经就合成纳米 ZnO 的方法做了大量的研究工作。各种不同形貌的 ZnO 因具有不同的光电特性而受到广泛应用^[2~5]。而一维定向生长的 ZnO 纳米阵列更由于其其在电子传输方面的优异性能被认为是制备太阳能电池电极, LED 等光电设备的最佳候选材料。

目前, 合成定向 ZnO 纳米阵列结构的方法很多, 应用较多的是汽-液-固 (VLS) 法^[6]、化学气相沉积 (CVD) 法^[7] 和水热法^[8~11] 等。与 VLS 法及 CVD 法等这些高温、高能耗的蒸发沉积法相比水热法因其低温、低成本的液相沉积技术在纳米阵列制作上体现出其独有的优势。尤其是一种锌盐/氨基水溶液两步法种子生长技术已经得到广泛的探索^[8~12]。本文利用一项新颖的联合体驱使生长技术制备高度取向密集生长的 ZnO 纳

米阵列。该方法通过金属锌箔在 65 °C 的甲酰胺水溶液中自发氧化反应^[13~17] 进而在镀有 ZnO 膜的盖玻片上生长出良好取向单晶 ZnO 纳米杆阵列, 并且分析影响其生长的因素。

2 实 验

室温条件下, 首先将医用盖玻片、锌箔 (99.9%, 厚 0.15 mm) 分别放在丙酮和酒精中超声清洗 10 min 后取出, 用去离子水冲净后自然晾干。然后将医用盖玻片放在磁控溅射镀膜机上镀 ZnO 膜, 溅射电流为 120 mA, 溅射时间为 12 min。然后将溅射后的医用盖玻片平放于 40 × 25 的称量瓶底部 (镀膜面朝上) 并加入甲酰胺水溶液。将锌箔垂直置于称量瓶中, 锌箔与医用盖玻片保持一定距离, 最后盖上称量瓶盖。为保持足够的氧气进入反应体系, 盖子与称量瓶保持一定间隙, 使空气进入瓶中。最后将称量瓶置于水浴中快速加热至 65 °C 后恒温加热。整个生长过程在大气环境中进行。依照表 1 所示的参数制备不同浓度和生长时间的样品。反应结束后将称量瓶冷却至室温然后取出, 用去离子水将盖玻片、锌箔冲洗干净, 自然晾干。

样品的结构性质采用日本理学公司的 D/max-

收稿日期: 2009-01-25; 修订日期: 2009-06-24

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (50975129); 江苏省科技支撑计划 (BE2008110) 资助项目

作者简介: 沈坚 (1982 -), 男, 江苏无锡人, 主要从事染料敏化太阳能电池的制备和光学性能的研究。

E-mail: walznic@sina.com

* : 通讯联系人; E-mail: zm_laser@126.com

表 1 不同生长条件下得到的 A-H 样品的制备参数

Table 1 The preparation parameters of ZnO at different condition

| 样品 | 衬底 | 反应温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 反应时间 (h) | 甲酰胺浓度 (V/V) |
|----|-------|--------------------------------|-------------|--------------------|
| A | 医用盖玻片 | 65 | 6 | 5% |
| B | 医用盖玻片 | 65 | 6 | 10% |
| C | 医用盖玻片 | 65 | 12 | 5% |
| D | 医用盖玻片 | 65 | 12 | 10% |
| E | 医用盖玻片 | 65 | 24 | 5% |
| F | 医用盖玻片 | 65 | 24 | 10% |
| G | 锌箔 | 65 | 24 | 5% |
| H | 锌箔 | 65 | 24 | 10% |

RA 型旋转 Cu 靶 12 kW 的 X 射线衍射仪测试 样品的表面形貌和尺寸分别通过日本电子公司 (JEOL) 的 JSM-7001F 型热场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 和 JEM-2100 (HR) 型高分辨透射电子显微镜 (TEM) 来表征。

3 结果与讨论

3.1 ZnO 纳米棒的结构与表征

图 1 中的 (a ~ f) 分别为样品 A ~ F 的放大 2 万倍的 SEM 图片, 插图为单根纳米棒形貌图。从图中看出我们得到的 ZnO 纳米棒几乎垂直于衬底生长。样品中的 ZnO 纳米棒直径从 80 ~ 200 nm 不等, 其顶端均呈现正六边形结构。随着反应时间延长, 相同甲酰胺浓度下得到样品的纳米棒的直径逐渐增大。图 1 (a)、(c) 和 (e) 分别为样品 A、C 和 E 的 SEM 图片, 从图中看出其平均直径分别为 80, 100, 120 nm。图 1 (b)、(d) 和 (f) 分别为样品 B、D 和 F 的 SEM 图片, 其平均直径分别为 120, 140, 200 nm, 两组数据均表明随着反应时间延长, 相同甲酰胺浓度下得到样品的纳米棒的直径逐渐增大。盖玻片上 ZnO 纳米棒的平均直径与时间 (6, 12, 24 h) 的数值关系如图 2 (a) 所示。平均直径随着反应时间延长大致成线性增长。通过该线性关系我们可以简单地预设反应时

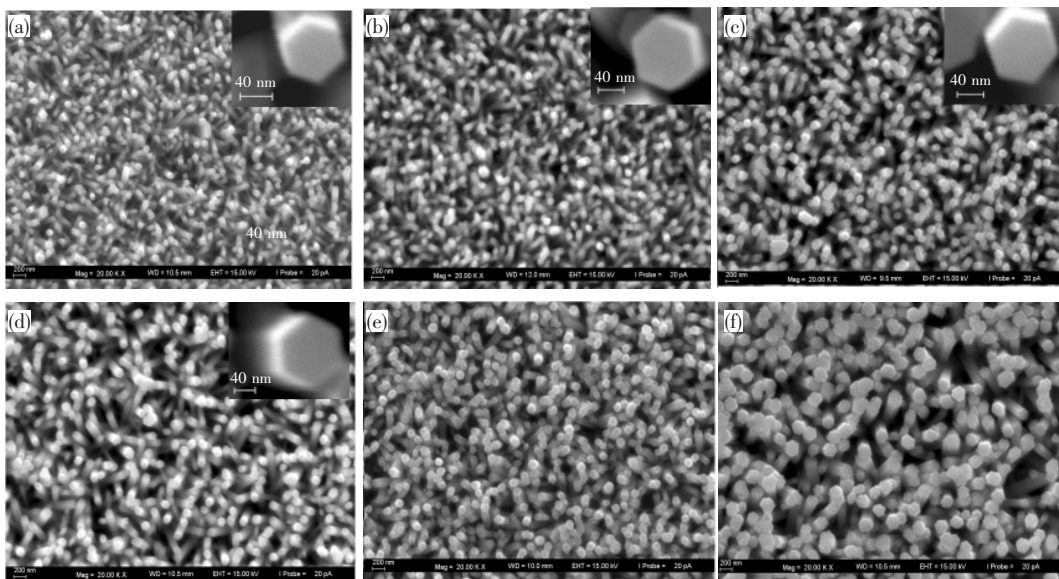


图 1 盖玻片上 ZnO 纳米棒阵列的 SEM 图片。(a) 和 (b) 分别为反应温度 65 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 6 h、甲酰胺浓度 5% 和 10%。(c) 和 (d) 分别为反应温度 65 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 12 h、甲酰胺浓度 5% 和 10%; (e) 和 (f) 分别为反应温度 65 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 24 h、甲酰胺浓度 5% 和 10%。

Fig. 1 Morphology of ZnO nanorods on cover glass under different conditions. (a) 65 $^{\circ}\text{C}$, 6 h, 5%; (b) 65 $^{\circ}\text{C}$, 6 h, 10%; (c) 65 $^{\circ}\text{C}$, 12 h, 5%; (d) 65 $^{\circ}\text{C}$, 12 h, 10%; (e) 65 $^{\circ}\text{C}$, 24 h, 5%; (f) 65 $^{\circ}\text{C}$, 24 h, 10%.

间来控制并预测盖玻片上纳米棒的直径。

由于锌和 ZnO 晶体都均为六边形结构 (其晶格常数分别为 $a = 0.2665$, $c = 0.4947$ nm 和 $a = 0.3249$, $c = 0.5206$ nm), 锌箔上较容易通过异质

形核形成 ZnO 种子颗粒^[15]。在甲酰胺水溶液中这些种子颗粒进一步生长形成纳米棒阵列。而 ZnO 晶体与盖玻片存在较大的晶格失配, ZnO 纳米棒很难在盖玻片上形核生长。因此通过在盖玻

片上预先溅射 ZnO 纳米薄膜缓冲层通过联合体驱使生长进而得到 ZnO 纳米棒阵列。在同一反应体系中,由于锌箔异质形核生长的种子密度比盖玻片上的低,所以经过相同反应时间后锌箔上的纳米棒直径较盖玻片的大很多。图 3(a)、(b)分别为样品 G 和 H 的 ZnO 纳米棒阵列的 2 万倍 SEM 形貌图(样品 G 和 H 分别对应样品 E 和 F 在同一个反应体系)。

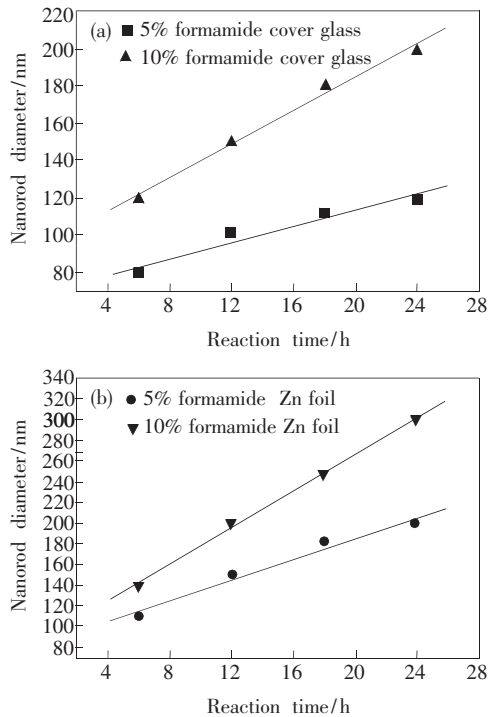


图 2 盖玻片和锌箔上 ZnO 纳米棒平均直径与时间的数值关系

Fig. 2 Linear relationship of ZnO nanorod diameter to reaction time

由图可知 ZnO 纳米棒阵列顶面呈完美的正六边形结构且垂直于锌箔,其平均直径分别达到 200 nm 和 300 nm,明显大于相同反应体系中样品 E 和 F 上的纳米棒直径。在其他样品的反应体系中也出现相同结果。锌箔上纳米棒平均直径与反应时间的关系如图 2(b) 所示,可以看出两者大致呈线性关系。同样通过预设反应时间可以预测锌箔上 ZnO 纳米棒直径。

样品 F 和 H 的 ZnO 纳米阵列 X 射线衍射谱图如图 4 所示。图 4(a) 是样品 H 的 X 射线衍射谱图,图 4(b) 是样品 F 的 X 射线衍射谱图。由图可知,我们得到的 ZnO 纳米阵列是六方纤维矿结构。X 射线衍射峰在 34.6° 有很强的(002)纤

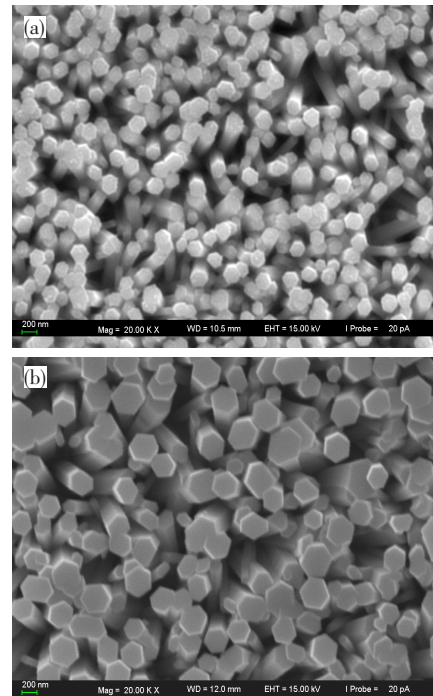


图 3 锌箔上 ZnO 纳米棒阵列的 SEM 图片 (a) 和 (b) 分别为反应温度 65 °C、反应时间 24 h、甲酰胺浓度 5% 和 10%。

Fig. 3 Morphology of ZnO nanorods on Zn foils under different conditions: (a) 65 °C 24 h 5% (b) 65 °C 24 h 10%.

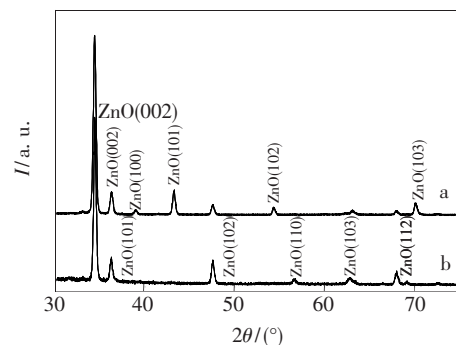


图 4 ZnO 纳米棒阵列的 XRD 谱图

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of ZnO nanorods

维锌矿衍射峰(其对应的半峰全宽分别为 0.327° 和 0.318°),该峰表明衬底上有高度 c 轴取向的大面积纳米棒阵列和较好的结晶质量,而其他 ZnO 峰相对都比较弱,这与我们的 SEM 观察结果是相一致的。

图 5(a) 是样品 F 单根纳米棒的透射电镜(TEM)和选区电子衍射花样图(SAED)。从图中可以看出衬底上的单根纳米棒的直径约 200 nm,长度 4 μm 左右,这与我们在 SEM 图中看到的结

果是一致的,插图中的 SAED 表明样品为 c 轴择优生长的单晶纤维矿结构。图 5(b) 的 HRTEM 中,相邻两个晶格的面间距为 0.26 nm,表明 ZnO 纳米棒沿(002)方向生长。

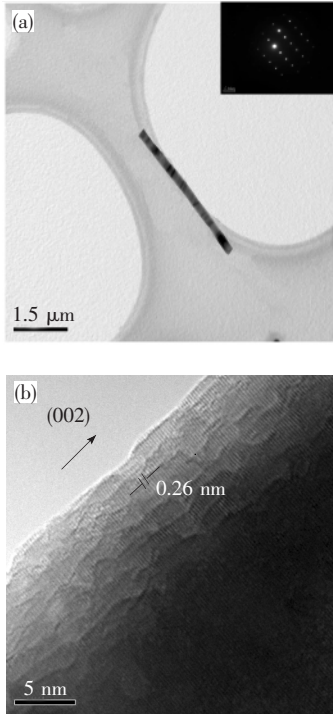


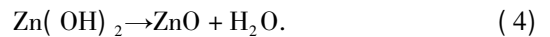
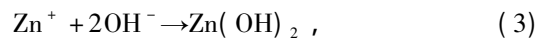
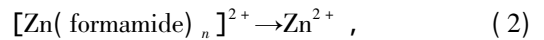
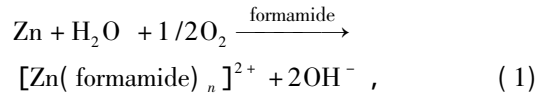
图 5 样品 F 单根 ZnO 纳米棒的 TEM,SAED,HRTEM 图。(a) 单根 ZnO 纳米棒的 TEM 和 SAED 图; (b) 单根 ZnO 纳米棒的 HRTEM 图。

Fig. 5 TEM image of a single nanorod and its SAED,HR-TEM of sample F (a) TEM of a single nanorod and its SAED; (b) HR-TEM image of a single nanorod.

3.2 ZnO 纳米棒的生长机理

由于金属锌在水中会产生钝化作用,因此通过自发氧化溶解氧的过程非常缓慢^[7]。通过向水

溶液添加甲酰胺可以使自发氧化过程得到加速。锌离子以锌-甲酰胺联合体 $[\text{Zn}(\text{formamide})_n]^{2+}$ 的形式溶解到甲酰胺水溶液。在 65 °C 水浴加热条件下,锌-甲酰胺联合体经过热分解生成 Zn^{2+} 并向溶液扩散从而为盖玻片上的种子颗粒提供锌源。 Zn^{2+} 与 OH^- 反应形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 随后脱水生成 ZnO,随着时间的延长盖玻片上形成 ZnO 纳米棒。整个生长反应过程如下:



在相同浓度的甲酰胺水溶液中随着反应时间增加锌-甲酰胺联合体不断生成并分解 Zn^{2+} 最后形成 ZnO,由此得到的 ZnO 纳米棒直径也随反应时间不断增大。由此可见反应时间是影响 ZnO 纳米棒直径的重要因素。

4 结 论

通过联合体驱使生长法,在普通大气环境下在镀有 ZnO 纳米薄膜的玻璃上我们得到了垂直衬底生长的大面积 ZnO 纳米棒阵列。SEM、HR-TEM 及 XRD 表明纳米棒为六方纤维矿结构,(002) 取向生长明显,棒直径 80 ~ 200 nm,长度微米量级。我们发现在相同甲酰胺浓度下随着反应时间增加纳米棒直径不断增大,在相同反应体系中锌箔上纳米棒的平均直径较盖玻片上的大。我们用简单设备制得的高结晶度定向生长 ZnO 纳米棒阵列对研究染料敏化太阳能电池有重要意义。

参 考 文 献:

- [1] Huang M H, Mao S, Feick H, *et al.* Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. *Science*, 2001, **292**(5523): 1897-1899.
- [2] Ma S F, Liang J, Wang L H, *et al.* Study on preparation and photoluminescence property of ZnO hexagonal nanotubes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1): 182-185 (in Chinese).
- [3] Park W, Kim J S, Yi G C, *et al.* Fabrication and electrical characteristics of high-performance ZnO nanorod field-effect transistors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(21): 5052-5054.
- [4] Zhu Y W, Zhang H Z, Sun X C, *et al.* Efficient field emission from ZnO nanoneedle arrays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **83**(1): 144-146.
- [5] Xu H T, Ning Y H, Liang J Q, *et al.* The structural and optical properties of ZnO nano-spheres synthesized via solvother-

- mal method [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3): 513-518 (in Chinese).
- [6] Kong Y C, Yu D P, Zhang B, *et al.* Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(4): 407-409.
- [7] Yuan H T, Zhang Y, Gu J H, *et al.* A study on the in-situ growth of highly oriented ZnO whisker [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2004, **53**(2): 646-650 (in Chinese).
- [8] Vayssieres L, Keis K, Hagfeldt A, *et al.* Three-dimensional array of highly oriented crystalline ZnO microtubes [J]. *Chemistry Materials*, 2001, **13**(12): 4395-4398.
- [9] Vayssieres L, Keis K, Lindquist S E, *et al.* Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**(17): 3350-3352.
- [10] Vayssieres L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions [J]. *Advanced Materials*, 2003, **15**(5): 464-466.
- [11] Tian Z R, Voigt J A, Liu J, *et al.* Biomimetic arrays of oriented helical ZnO nanorods and columns [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(44): 12954-12955.
- [12] Greene L E, Law M, Goldberger J, *et al.* Low temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, **42**: 3031-3034.
- [13] Yu H, Zhang Z, Han M Y, *et al.* A general low-temperature route for large-scale fabrication of highly oriented ZnO nanorod/nanotube arrays [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(8): 2378-2379.
- [14] Zhang Z, Sun H, Shao X, *et al.* Three-dimensionally oriented aggregation of a few hundred nanoparticles into monocryalline architectures [J]. *Advanced Materials*, 2005, **17**(1): 42-47.
- [15] Zhang Z, Yu H, Shao X, *et al.* Near-room-temperature production of diameter-tunable ZnO nanorod arrays through natural oxidation of zinc metal [J]. *Chem. a European Journal*, 2005, **11**(10): 3149-3154.
- [16] Zhang Z, Shao X, Yu H, *et al.* Morphosynthesis and ornamentation of 3D dendritic nanoarchitectures [J]. *Chem. Materials*, 2005, **17**(2): 332-336.
- [17] Zhang Z, Yu H, Wang Y B, *et al.* Aggregation-driven growth of well-oriented ZnO nanorod arrays [J]. *Nanotechnology*, 2006, **17**(12): 2994-2997.

Preparation and Characterization of Well-aligned ZnO Nanorods by Aggregation-driven Growth

SHEN Jian, ZHOU Ming, LI Chen, WU Chun-xia, ZHANG Wei, CAI Lan
(Center for Photon Fabrication Science and Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Well-aligned ZnO nanorods with different diameters were synthesized on ZnO film coated cover glass substrates and Zn foil via aggregation-driven growth method at ambient pressure. The average diameter of ZnO nanorods increased proportionally with the increase of the time. The presence of the strong (002) diffraction peak in the XRD patterns indicated that the ZnO nanorods exhibited (002) preferred orientation and good crystal quality. HRTEM and SAED results showed that the ZnO nanorods are single-crystal. The nanorods on cover glass grew along the ZnO nanoparticles on ZnO film.

Key words: nanorod; array; ZnO; hydrothermal method

CLC number: O484.1

PACS: 68.37.Hk; 68.37.Lp

PACC: 8150C; 8110D

Document code: A