

文章编号: 1000-7032(2012)09-1001-05

海胆状 ZnO 纳米线阵列的制备及其光学性能

徐志堃^{1,2}, 赵东旭^{1*}, 孙兰兰¹,
鄂书林¹, 张振中¹, 秦杰明³, 申德振¹

(1. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049;

3. 长春理工大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022)

摘要: 采用一种低成本的有效方法制备出了有序排列的海胆状 ZnO 纳米线阵列。首先利用自组装的方法得到了单层的聚苯乙烯(PS)小球, 以其为模板用水热法在小球表面生长 ZnO 纳米线, 得到了由 PS 小球和 ZnO 纳米线构成的海胆状结构。纳米线的直径均一, 长度可通过水热反应时间进行控制。利用这种方法制备的一维 ZnO 纳米结构在传感器、太阳能电池及光催化领域有潜在的应用价值。

关键词: ZnO; 聚苯乙烯小球; 纳米线; 水热法

中图分类号: O472.4; O484.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20123309.1001

Fabrication and Optical Properties of Urchin-like ZnO Nanowire Arrays

XU Zhi-kun^{1,2}, ZHAO Dong-xu^{1*}, SUN Lan-lan¹,
E Shu-lin¹, ZHANG Zhen-zhong¹, QIN Jie-ming³, SHEN De-zhen¹

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. School of Materials and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

* Corresponding Author, E-mail: dxzhao2000@yahoo.com.cn

Abstract: A low-cost and effective method to fabricate hexagonally patterned urchin-like ZnO nanowire arrays was demonstrated. The ordered monolayer of polystyrene (PS) spheres is obtained by self-assembly, and the monolayer is used as a template to grow ZnO nanowires with complex hierarchical structures via hydrothermal method. The urchin-like ZnO nanowire arrays are composed of PS sphere and ZnO nanowires. The nanowires have uniform diameter, and the length of the nanowires can be controlled by the growth time. This method provides a promising way to fabricate ZnO one-dimensional nanostructures for applications as sensor arrays, solar cells and photocatalysis.

Key words: ZnO; polystyrene sphere; nanowire; hydrothermal

收稿日期: 2012-04-08; 修订日期: 2012-05-24

基金项目: 国家自然科学基金(21101146); 国家“973”计划(2011CB302004)资助项目

作者简介: 徐志堃(1983-), 男, 吉林临江人, 主要从事 ZnO 纳米结构制备及性能的研究。

E-mail: xuzhikun5320754@163.com, Tel: (0431)86176322

1 引 言

ZnO 作为一种宽禁带(3.37 eV)半导体材料,激子束缚能为 60 meV^[1],在发光器件、紫外探测器件等领域有潜在的应用价值^[2-5]。ZnO 纳米结构以其优异的光电性能及丰富多样的纳米形貌引起了人们的关注,成为构筑纳米器件的重要材料之一。人们已经制备出了很多 ZnO 纳米结构,如纳米线、纳米管、纳米棒等,并且得到了广泛的应用^[6-9]。在很多应用领域需要周期排列的纳米结构,因此对 ZnO 纳米结构的生长和排列进行准确的控制在基础研究和实际应用中都具有重要的意义^[10-11]。

在多种制备规则排列纳米线的方法中,以有序排列的单层聚苯乙烯(PS)小球为模板制备纳米线阵列具有成本低廉、制备容易等优点,利用这种方法能够制备出大面积、具有周期性的图形结构。通常,PS 小球模板是利用微米/纳米球通过自组装方式得到的。本文介绍了一种制备有序排列的单层 PS 小球的简单的方法,以其为模板在小球表面生长了规则分布的海胆状 ZnO 纳米线,通过改变反应时间能够得到不同长度的纳米线,并对样品的结构、形貌等性质进行了表征。

2 实 验

2.1 PS 小球模板的制备

将 Si(100)衬底切成 1 cm × 1 cm 的小片,在使用之前,先将 Si 衬底在丙酮、乙醇中分别超声清洗 10 min,然后用标准的 RCA 程序对 Si 衬底进行处理,具体方法如下:将体积比为 1:1:5 的氨水、双氧水和去离子水混合均匀, Si 片放入其中后在 80 °C 煮 1 h,然后取出并用大量去离子水冲洗,得到具有良好亲水性的 Si 衬底表面。用 Alfa Aesar 公司生产的 2.5% 的聚苯乙烯(PS)小球来制备单层模板,小球直径为 500 nm。将含有 PS 小球的溶液滴 2 滴在处理过的 Si 衬底上,然后水平放置 Si 衬底,等待 10 h 后取出,此时能看到在 Si 衬底的中间已经形成了 PS 小球通过自组装得到的单层图案。

2.2 ZnO 纳米线的制备

将表面有单层 PS 小球的 Si 衬底放入磁控溅射生长室,通过磁控溅射的方法在 PS 小球表面制备一层 ZnO 薄膜,磁控溅射使用的靶材为自制的

ZnO 陶瓷靶。ZnO 陶瓷靶是 99.99% 的高纯 ZnO 粉末经几个小时的仔细研磨、高压压制、1 300 °C 高温煅烧 12 h 得到的。当反应腔室的真空度达到 1×10^{-3} Pa 后,通入高纯的氩气和氧气,流量分别为 30 mL/min 和 10 mL/min,调节板阀使反应腔室的真空度恒定在 1 Pa,装有衬底的托盘转速为 20 r/min,用 100 W 的射频功率在室温下生长 40 min。利用水热法制备 ZnO 纳米线,配制乙酸锌和六次甲基四胺的水溶液,浓度均为 10 mmol/L,然后将 Si 衬底和溶液一同放入反应釜中密封,在 90 °C 条件下放置 12 h 后取出,用大量去离子水反复冲洗,烘干保存。

2.3 样品的表征

样品的结构性通过 Bruker 公司的 X 射线衍射测试系统来表征,样品的表面形貌由 Hitachi S-4800 型号的场发射扫描电子显微镜测得,样品的光致发光(PL)谱由波长为 325 nm 的 He-Cd 激光器作为激发源测得。

3 结果与讨论

图 1 所示为通过自组装方式在 Si 衬底表面得到的有序排列的单层 PS 小球的 SEM 图,从图中可以看出,PS 小球排列很规则,呈现六方密堆的蜂窝形结构,说明形成了单层 PS 小球模板。图 2 为在 PS 小球模板上制备 ZnO 薄膜及 ZnO 纳米线得到的样品的 SEM 图。从图 2(a)中可以看出,

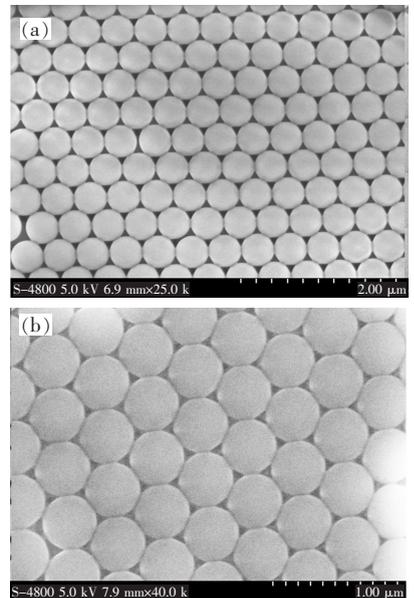


图 1 有序排列的单层 PS 小球 SEM 图

Fig. 1 SEM micrographs of ordered monolayer of PS spheres

ZnO 颗粒沉积到了 PS 小球表面, 颗粒直径为 20 ~ 50 nm, 颗粒尺寸较为均匀。而随后通过水热反应得到的 ZnO 纳米线覆盖在 PS 小球表面, 形成了海胆状的纳米线阵列。为了系统研究反应条件对 ZnO 纳米结构形貌的影响, 我们对一系列样品进行了表征, 如图 2 所示。图 2(b) 所示为水热反应时间为 1 h 的样品的 SEM, 在 PS 小球表面出现了较大的 ZnO 颗粒, 这可能是水热生长 ZnO 纳米线的初始成核阶段。随着水热反应时间的延长, 能够看到有 ZnO 纳米线生成, 但是较为稀疏,

纳米线的长度也较短, 如图 2(c)、(d) 所示。继续延长生长时间, ZnO 纳米线的长度不断增加, 完全覆盖了 PS 小球的表面, 形成了海胆状的纳米结构, 如图 2(e) 所示。如果继续延长水热反应时间, ZnO 纳米线的长度会继续增加, 连接成为网络结构, 最后我们已经无法看到 PS 小球的排列图案, 如图 2(f) 所示。因此, 制备海胆状的纳米结构关键在于控制水热反应的时间。从图中可以看到, 在生长 ZnO 纳米线的过程中, PS 小球依然保持着初始的排列结构, 没有在水热溶液中进行形

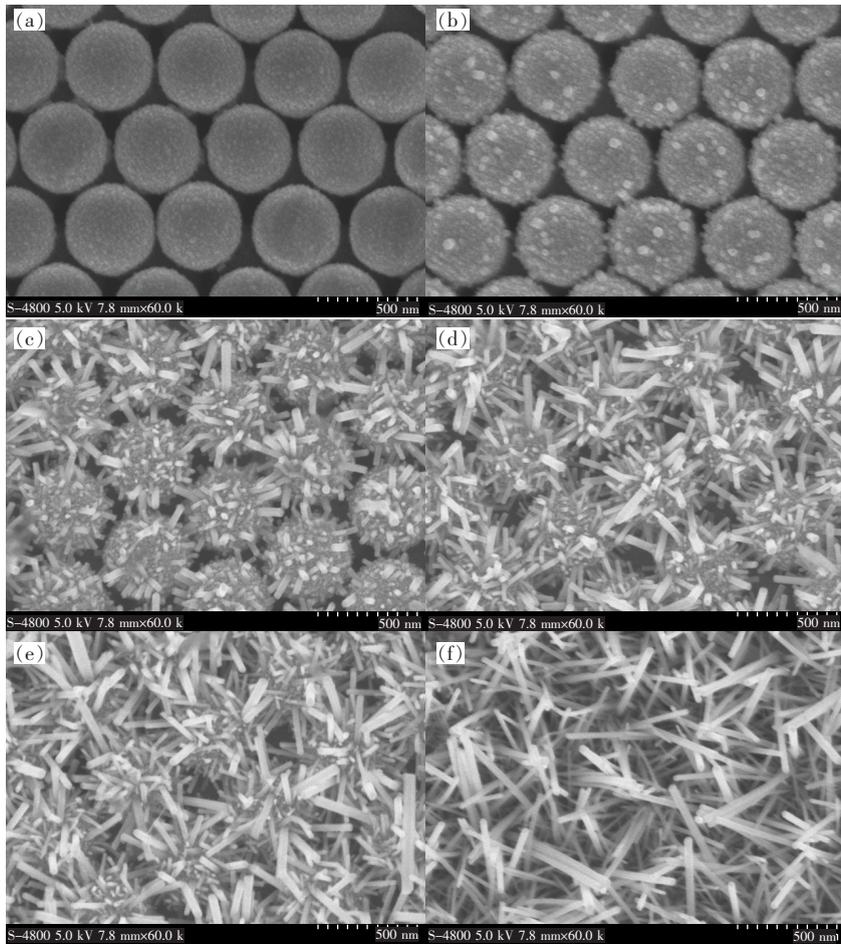


图 2 在有序排列的单层 PS 小球上生长 ZnO 纳米线的 SEM 图

Fig. 2 SEM micrographs of ZnO nanowire arrays on ordered monolayer of PS spheres

变或者脱落。

图 3 所示为 PS 小球上生长 ZnO 纳米线的 XRD 谱。从图中可以看出, 样品在 34.45° 处出现了 ZnO 的 (002) 衍射峰, 说明所制备的 ZnO 纳米线为六方纤锌矿结构, 但是由于纳米线呈现辐射状排列, 所以取向性不是很好。图 4 为 ZnO 纳米线的 PL 谱, 从图中我们能够看到位于 375 nm 处的紫外发光峰, 这是来自于 ZnO 的带边跃迁。

通过对比典型的平面 Si 衬底上的 ZnO 纳米线阵列和海胆状的 ZnO 纳米线阵列的反射谱(图 5), 我们研究了海胆状 ZnO 纳米结构对光反射的影响。从图 5 可以看出, 二者在 380 nm 处的反射率迅速下降, 这对应于 ZnO 的带边吸收。但是海胆状的 ZnO 纳米线阵列在整个光谱范围内的反射率低于普通的 ZnO 纳米线阵列, 这可能是由于规则排列的球形结构会增加光的吸收所导致。这

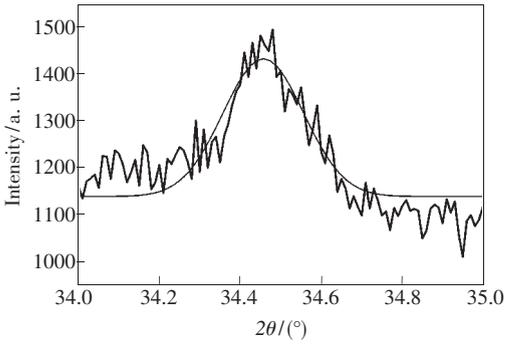


图 3 在有序排列的单层 PS 小球上生长 ZnO 纳米线的 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of ZnO nanowire arrays on ordered monolayer of PS spheres

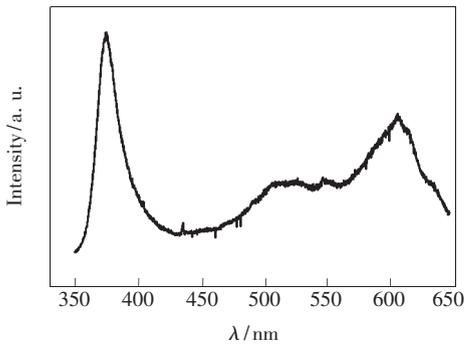


图 4 在有序排列的单层 PS 小球上生长 ZnO 纳米线的 PL 图

Fig. 4 Photoluminescence spectrum of ZnO nanowire arrays on ordered monolayer of PS spheres

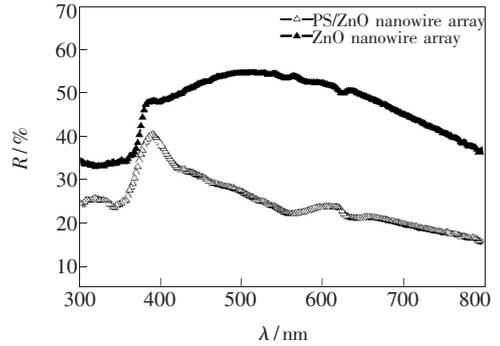


图 5 在 Si 衬底和在有序排列 PS 小球上制备的 ZnO 纳米线阵列反射谱

Fig. 5 Reflectance spectra of ZnO nanowire arrays fabricated on a Si substrate and an ordered monolayer of PS spheres

种对光吸收增强的性质在太阳能电池、光催化及传感器等领域具有潜在的应用价值。

4 结 论

采用一种低成本的有效方法制备出了海胆状的 ZnO 纳米线阵列。在制备过程中以有序排列的单层 PS 小球为模板,用水热法在 PS 小球表面生长 ZnO 纳米线。海胆结构是以 PS 小球为核, ZnO 纳米线为壳形成的。通过这种方法制备的 ZnO 纳米线阵列能够加强对光的吸收,在太阳能电池、传感器、光催化等领域有潜在的应用前景。

参 考 文 献:

- [1] Look D C, Reynolds D C, Sizelove J R, *et al.* Electrical properties of bulk ZnO [J]. *Solid State Commun.*, 1998, 105 (6):399-401.
- [2] Soci C, Zhang A, Xiang B, *et al.* ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain [J]. *Nano Lett.*, 2007, 7 (4):1003-1009.
- [3] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, *et al.* Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70(17):2230-2232.
- [4] Chu S, Wang G P, Zhou W H, *et al.* Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(8):506-510.
- [5] Peng S M, Su Y K, Ji L W, *et al.* ZnO nanobridge array UV photodetectors [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114(7):3204-3208.
- [6] Hwang J O, Lee D H, Kim J Y, *et al.* Vertical ZnO nanowires/graphene hybrids for transparent and flexible field emission [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(10):3432-3437.
- [7] Guo L, Zhao D X, Zhang Z Z, *et al.* Effects of annealing treatment on ZnO nanowires used for ultraviolet detector [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(8):844-847 (in Chinese).
- [8] Li D, Haneda H. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis [J]. *Chemosphere*, 2003, 51 (2):129-137.
- [9] Tian Z R, Voigt J A, Liu J, *et al.* Complex and oriented ZnO nanostructures [J]. *Nat. Mater.*, 2003, 2(12):821-826.

- [10] Liu D F, Xiang Y J, Wu X C, *et al.* Periodic ZnO nanorod arrays defined by polystyrene microsphere self-assembled monolayers [J]. *Nano Lett.*, 2006, 6(10):2375-2378.
- [11] Wang X D, Summers C J, Wang Z L. Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays [J]. *Nano Lett.*, 2004, 4(3):423-426.

《中国光学》征稿启事

《中国光学》,双月刊,A4开本;刊号:ISSN 2095-1531/CN22-1400/04;国内外公开发行,邮发代号:国内12-140,国外BM6782。

- ★中国科技核心期刊
- ★中国光学学会会刊
- ★中国学术期刊(光盘版)源期刊
- ★万方数字化期刊全文数据库源期刊
- ★中国科技期刊数据库源期刊
- ★美国《化学文摘》(CA)源期刊
- ★美国乌利希国际期刊指南(Ulrich LPD)源期刊
- ★俄罗斯《文摘杂志》(AJ)源期刊
- ★波兰《哥白尼索引》(IC)源期刊

报道内容:基础光学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、光学工艺、现代光学仪器与光学测试、光学在其他领域的应用等。

发稿类型:学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究简报;对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告;以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。

欢迎投稿、荐稿,洽谈合作。

主管单位:中国科学院

主办单位:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

编辑出版:《中国光学》编辑部

投稿网址:<http://www.chineseoptics.net.cn>

邮件地址:chineseoptics@ciomp.ac.cn, zgghx@126.com

联系电话:(0431)86176852; (0431)84627061 **传 真:**(0431)84613409

编辑部地址:长春市东南湖大路3888号(130033)

《中国光学》编辑部