

电沉积种子层化学控制生长氧化锌纳米棒和纳米管

刘志锋^{*,1,2} 雅 菁² 鄂 磊²

(¹ 天津大学化工学院, 天津 300072)

(² 天津城市建设学院材料科学与工程系, 天津 300384)

摘要: 采用水溶液法在电沉积的 ZnO 种子层上制备了高度取向的 ZnO 纳米棒阵列, 并通过碱溶液化学腐蚀法获得了 ZnO 纳米管。对 ZnO 纳米棒和纳米管的溶液生长和腐蚀过程进行了分析。结果表明, 种子层的结构和性能对 ZnO 纳米棒有着重要的影响, 在 -700 mV 电位下沉积的种子层薄膜均匀性好, 生长的纳米棒密度大、与基底垂直性好; 碱溶液对纳米棒的腐蚀具有选择性, 通过控制腐蚀液的浓度和时间, 可获得中空的 ZnO 纳米管。

关键词: ZnO; 纳米棒; 纳米管; 水溶液法; 腐蚀

中图分类号: O614.24[†]

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)06-0995-05

Controlled Growth of ZnO Nanorods and Nanotubes by Chemical Method on Electrodeposited Seed Layer

LIU Zhi-Feng^{*,1,2} YA Jing² E Lei²

(¹ School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

(² School of Materials, Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384)

Abstract: Highly oriented ZnO nanorod arrays on electrodeposited ZnO-coated seed layers were fabricated by aqueous solution method. The ZnO nanotube arrays could be obtained after chemical etching of as-prepared nanorod arrays using alkaline solution at low temperature. The growth and etching process of nanorods and nanotubes were also analyzed. The results show that the structure and property of seed layers play important roles on the morphology of ZnO nanorods. The seed layer deposited at -700 mV has evenly distributed crystallites, the density of the resultant nanorods is high and ZnO nanorods stand completely perpendicular onto substrates. There was a selective etching of alkaline solution on nanorods. And, the center hollow ZnO nanotubes could be obtained after chemical etching by controlling the concentration of alkaline and etching time.

Key words: zinc oxide; nanorod; nanotube; aqueous solution method; etching

氧化锌(ZnO)是一种宽禁带 II-VI 族半导体材料, 具有优异的压电和光电特性, 如高的激子束缚能、良好的机电耦合性、较低电子诱生缺陷等。已在发光元件、光波导器、透明导体、表面波元件、微传感器、单色场发射显示材料、高频压电转换器、低压压敏电阻器以及太阳能电池的窗口材料和光阳极材

料等方面具有广泛的应用^[1-4]。

目前, 一维 ZnO 纳米结构以其独特的光学、电学和声学等性质, 成为国内外学者研究的热点, 其关键是如何控制一维纳米 ZnO 的结构以便获得特定的性能及应用。制备高质量一维 ZnO 纳米结构的主要方法有溅射法^[5]、化学气相沉积^[6]、模板法^[7]、水溶

收稿日期: 2009-01-09。收修改稿日期: 2009-04-09。

中国博士后科学基金(No.20080440674)、教育部科学技术研究重点项目(No.208008)、天津市高等学校科技发展基金计划项目(No.20071204)、建设部科技计划项目(No.2007-K1-30)资助。

*通讯联系人。E-mail: tjulzf@163.com

第一作者: 刘志锋, 男, 32 岁, 博士后, 副教授; 研究方向: 功能薄膜材料、新能源材料。

液法^[8,9]等。与其他方法相比,水溶液法设备简单,反应条件温和,无需催化剂,环境友好,是大面积制备一维 ZnO 纳米结构的理想方法之一。传统的水溶液法,通常采用溶胶凝胶工艺制备 ZnO 种子层;然后,再在硝酸锌和六次甲基四铵的水溶液中低温生长^[8,10]。溶胶凝胶工艺过程简单,成本较低,成膜均匀性好,对衬底附着力强,化学剂量比易于控制。但是,薄膜需通过煅烧获得晶化,而煅烧会在一定程度上引起薄膜的部分开裂。电化学沉积技术作为制备半导体薄膜最有竞争力的方法之一,具有反应温度低、薄膜厚度和形貌可控、沉积速率高、设备廉价、环境友好等优点,最重要的是,沉积的薄膜为晶态结构,无需煅烧使其晶化^[11,12]。

本工作将电沉积技术引入水溶液法生长一维 ZnO 纳米结构种子层的制备中,首先采用阴极电化学沉积技术在氧化铟锡(ITO)导电玻璃上制备 ZnO 种子层,然后采用水溶液法控制生长高度取向的一维 ZnO 纳米棒阵列,最后通过碱溶液腐蚀法获得 ZnO 纳米管阵列,研究工艺参数对纳米棒和纳米管阵列的影响,并对纳米棒和纳米管的生长和腐蚀过程进行探讨。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

实验所用试剂包括:硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, A.R., 天津市亚太龙兴化工有限公司),六次甲基四铵($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, HMT, A.R., 天津大学科威公司),氢氧化钾(KOH, A.R., 天津大学科威公司),丙酮(CH_3COCH_3 , A.R., 天津江天化工技术有限公司),异丙醇($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, A.R., 天津江天化工技术有限公司),无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, A.R., 天津江天化工技术有限公司)和去离子水。

实验采用 ITO 导电玻璃(深圳南玻集团,方块电阻为 $10 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)为衬底。处理方法:分别用丙酮、异丙醇和无水乙醇超声清洗 15 min,干燥后备用。

1.2 ZnO 种子层的制备

实验采用标准三电极电化学沉积系统。以 ITO 透明导电玻璃作阴极(沉积面积为 $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$), $1.5 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 的 Pt 片为对电极,饱和 Ag/AgCl 电极(vs Ag/AgCl_{sat})为参比电极。以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液为沉积液,在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴温度下,采用恒电位方式沉积 ZnO 薄膜,相关的数据被记录到与恒电位相连的计算机系统中。60 s 后将沉积出的 ZnO 薄膜

在去离子水中清洗、干燥,得 ZnO 种子层薄膜。

1.3 ZnO 纳米棒阵列的制备

配制浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸锌和六次甲基四铵组成的生长溶液,其中硝酸锌和六次甲基四铵的物质的量的比为 1:1,搅拌均匀。将覆盖 ZnO 种子层的 ITO 导电玻璃放入装有生长液的密封烧杯中,于 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中生长 4 h。最后合成的薄膜用去离子水清洗,空气中晾干。

1.4 ZnO 纳米管阵列的制备

将上述制备的 ZnO 纳米棒阵列放入浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中,于 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中处理一定时间。最后将样品用去离子水清洗,空气中干燥,得 ZnO 纳米管阵列。

1.5 测试与表征

采用荷兰 PHILIPS XL-30 环境扫描电子显微镜(ESEM,加速电压 25 kV)观察薄膜的表面形貌。使用日本 Rigaku D/max-2500 型多晶 X 射线衍射(XRD)仪,使用 Cu $K\alpha$ 射线,衍射光束经 Ni 滤波片滤波,波长 $\lambda=0.15418 \text{ nm}$,扫描区间 $20^\circ \sim 70^\circ$,扫描速率为 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,靶电压为 30 kV,电流为 100 mA,对薄膜的晶体结构进行分析。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 纳米棒阵列

水溶液法生长 ZnO 纳米棒主要是基于溶液中的固相形成机理,其过程包括成核和生长两个步骤。由于 ZnO 和基底间的界面能比 ZnO 和水溶液间的界面能小,所以晶核倾向于在较低过饱和度下在基底表面形成(即异质成核),而不是在溶液中形成(即均匀成核)。又因为成核点与溶液离子间的界面张力取决于成核点与析出相结构的匹配程度,所以当晶核与析出相具有相同的晶体结构时,二者最匹配,它们之间的势垒也就达到最低^[9,10]。故本实验中 ZnO 的生长是在预先沉积了 ZnO 种子层的基底上进行,由于种子层和溶液离子是相同的物质,所以 ZnO 可以在涂覆 ZnO 种子层的基底上迅速成核、生长。在反应过程中,硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)作为锌源,提供 Zn^{2+} ,六次甲基四铵(HMT)提供 OH^- 。同时,HMT 还用来作为 pH 值缓冲剂,因为它与水存在着水解反应平衡,生成的 NH_3 参与溶液 pH 值的调节。经测量,室温下 HMT 水溶液的 pH 值约为 5.3,但在加热的条件下,溶液的 pH 值会略有升高,然后基本保持不变,这表明加热条件有利于水解的进行,但是它的

pH 在一定温度下会保持不变,证明了 HMT 有 pH 缓冲作用,它的这些特性使其适于提供一个温和的弱酸性环境,有利于锌离子溶液体系的稳定^[10]。根据上述分析,整个体系的化学变化过程为: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 HMT 的水溶液被加热后,HMT 分解产生氨气,氨气极易溶于水并产生大量的 OH^- 离子,于是溶液中形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,并沉积在表面,随后发生脱水,缩聚成核。整个过程可表示为:

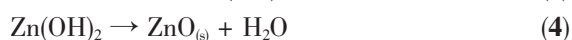
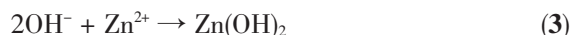


图1 为在-700 mV 电位下沉积的种子层上生长的 ZnO 晶体的 X 射线衍射图。从图中可以看出,所得样品的晶体结构为六方纤锌矿,与标准卡片(PDF No. 65-3411)对比,(002)衍射峰变为第一强峰,并且由于相对强度很大,图中已经分辨不出标准卡片中最强的(100)和(101)衍射峰,表明晶体结构是沿 c 轴高度取向。其原因可能为:由于 ZnO 的(001)基面是极性面,具有相对较高的表面能,在水溶液体系中该晶面的生长速率是最快的^[8-10],故随着生长时间的延长最终形成沿 c 轴择优取向向外延生长的 ZnO 纳米棒。

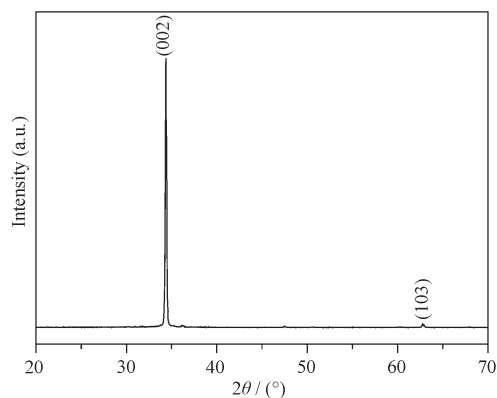
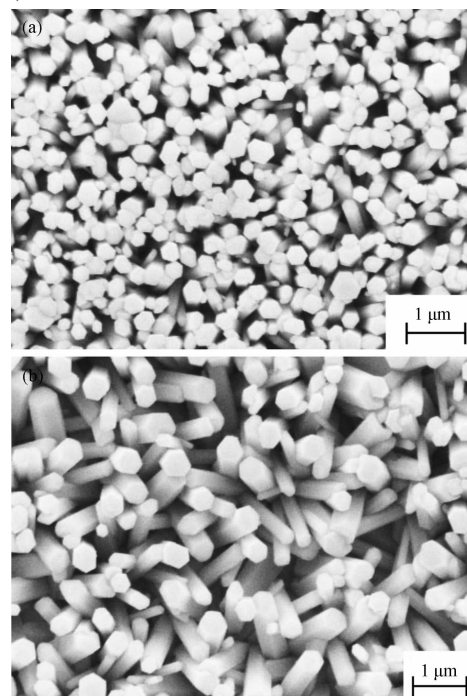


图1 ZnO 纳米棒的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the ZnO nanorods grown on ZnO seed layer deposited at -700 mV

种子层的结构和性能对溶液法生长 ZnO 纳米棒有着重要的影响。图2 为不同电沉积种子层上水溶液生长的 ZnO 纳米棒阵列的 SEM 照片。从图中可以看出,在-700 mV 电位下沉积的种子层上生长的 ZnO 纳米棒较为均匀,密度较大,与基底垂直性好;而在-1 100 mV 电位下沉积的种子层上,ZnO 纳米棒密度变小,倾斜性较大。其原因为:在阴极电化学沉积反应制备 ZnO 种子层的过程中,薄膜的形貌

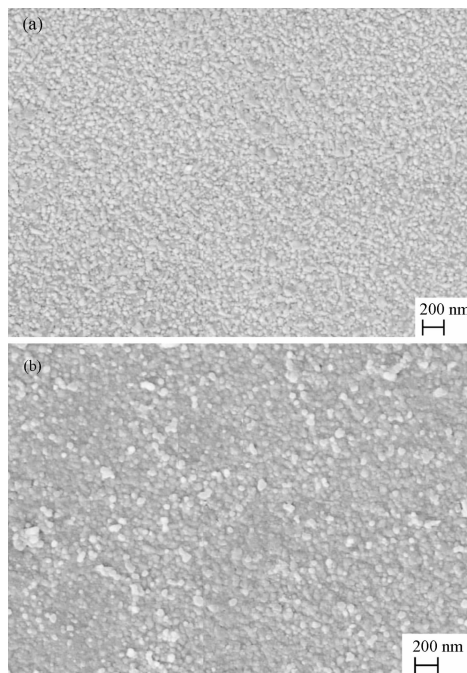
和性能与工艺参数(如沉积电位、沉积液浓度、沉积时间等)密切相关^[12]。图3 为不同沉积电位下 ZnO 种



(a) -700 mV; (b) -1 100 mV

图2 不同晶种层上 ZnO 纳米棒的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of ZnO nanorods with different seed layers



(a) -700 mV; (b) -1 100 mV

图3 不同沉积电位下 ZnO 种子层的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of ZnO seed layer films with different deposition potentials

子层薄膜的 SEM 照片。

从图中可以看出,在 -700 mV 电位下,薄膜均匀性好,缺陷少;而在 $-1\ 100\text{ mV}$ 电位下,薄膜出现了异常大晶粒。Vayssieres 等^[9]指出从水溶液中制备 ZnO 纳米晶的形状与取向性与界面张力密切相关,而界面张力又受种子层晶粒的取向性及表面缺陷的影响。在 $-1\ 100\text{ mV}$ 电位下,种子层薄膜的均匀性较 -700 mV 电位下差,一定表面缺陷的存在使得 ZnO 纳米棒的垂直性变差。

2.2 ZnO 纳米管阵列

作为一种氧化物,ZnO 能够与 OH^- 发生化学反应($\text{ZnO} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$),产物为可溶性的盐^[13]。故利用一定浓度的碱溶液对上述纳米棒进行处理即可得到 ZnO 纳米管阵列。图 4 给出了采用浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液,于 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中处理 60 min 后的 ZnO 纳米管的 SEM 照片。从图中可以看出,经过碱液腐蚀后,可以形成中空纳米管阵列。从纳米管的形貌可以推断,整个腐蚀过程具有选择性,仅仅发生在纳米棒的中部。其原因可能是六方纤锌矿结构的 ZnO 晶体有 2 个极性面,即(001)和 $(\bar{0}\bar{0}\bar{1})$ 面,这 2 个极性面表面能比较大,而且处于亚稳定状态。而平行于 c 轴的非极性面是稳定的晶面,具有非常低的表面能。极性面(纳米棒的上表面)的腐蚀速率比非极性面(纳米棒的侧表面)要快得多^[13]。这样通过一定浓度的碱液选择性腐蚀 ZnO 纳米棒可以得到 ZnO 纳米管。

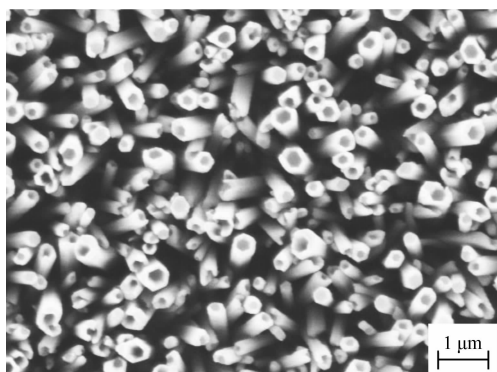


图 4 ZnO 纳米管阵列的 SEM 照片

Fig.4 SEM image of ZnO nanotube arrays

随着腐蚀时间的延长,腐蚀的深度逐渐加深,中空纳米管也越来越明显,但是当腐蚀时间过长,如在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中处理 ZnO 纳米棒 120 min 后,纳米管除了中部被腐蚀外,棒壁也开始被腐蚀(如图 5(b)所示),故只有严格控制腐蚀液的浓度和时间,才能获得中空的 ZnO 纳米管。

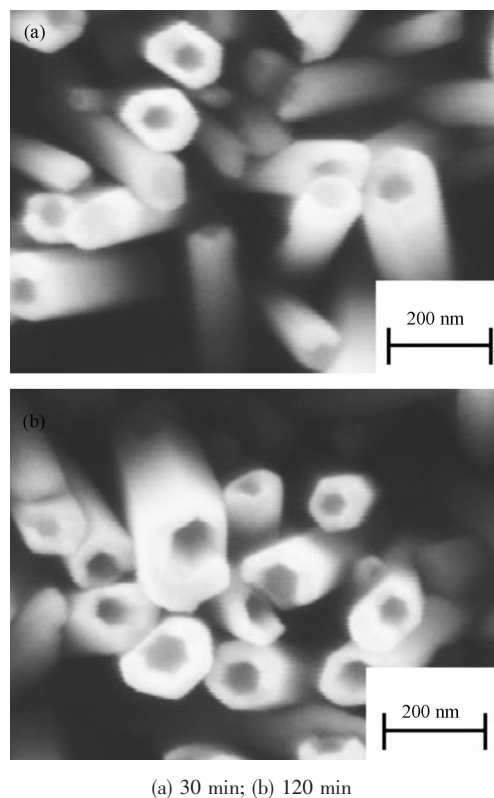


图 5 不同腐蚀时间下 ZnO 纳米管的 SEM 照片
Fig.5 SEM images of ZnO nanotube arrays at different etching times

3 结 论

实验采用阴极电沉积技术在 ITO 导电玻璃基底上制备了 ZnO 种子层;然后,通过水溶液法在该种子层上生长了沿 c 轴取向的 ZnO 纳米棒阵列;最后,通过氢氧化钾溶液化学腐蚀法获得了 ZnO 纳米管。种子层的结构和性能对 ZnO 纳米棒有着重要的影响,在 -700 mV 电位下沉积的种子层薄膜均匀性好、缺陷少,生长的 ZnO 纳米棒较为均匀,与基底垂直性好。氢氧化钾溶液对 ZnO 纳米棒的腐蚀具有选择性,通过严格控制腐蚀液的浓度和时间,可获得中空的 ZnO 纳米管。

参考文献:

- [1] Ramamoorthy K, Arivanandhan M, Sankaranarayanan K, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**,**85**:257~262
- [2] Water W, Chu S Y. *Mater. Lett.*, **2002**,**55**:67~72
- [3] Munizer P, Elena B, Emil R. *Microelectr. Eng.*, **2000**,**52**: 425~431
- [4] Kashyout A B, Soliman M, Gamal M E, et al. *Mater. Chem.*

- Phys.*, **2005**,**90**:230~233
- [5] Zayer N K, Greerf R, Rogers K, et al. *Thin Solid Films*, **1999**,**352**:179~184
- [6] Gorla C R, Emanetoglu N W, Liang S, et al. *J. Appl. Phys.*, **1999**,**85**:2595~2602
- [7] Fang Z B, Wang Y Y, Peng X P, et al. *Mater. Lett.*, **2003**, **57**:4187~4190
- [8] Govendre K, Boyle D S, OBrien P, et al. *Adv. Mater.*, **2002**, **14**:1221~1224
- [9] Vayssieres L, Keis K, Lindquist S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**:3350~3352
- [10] Liu X X, Jin Z G, Bu S J, et al. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**:3994~3999
- [11] Liu Z F, Jin Z G, Li W, et al. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**:810~814
- [12] Liu Z F, Jin Z G, Qiu J J, et al. *Semicon. Sci. Technol.*, **2006**,**21**:60~67
- [13] She G W, Zhang X H, Shi W S, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**,**92**:053111~053113