

籽晶层制备方式对氧化锌纳米棒阵列的影响

周菲迟^{1,2} 袁 龙³ 冯守华³ Martyn A McLachlan² 张佳旗^{*,1,2}

(¹ 吉林大学材料科学与工程学院, 汽车材料教育部重点实验室, 长春 130012)

(² 英国帝国理工学院材料系, 伦敦 SW7 2AZ)

(³ 吉林大学化学学院, 长春 130012)

摘要: 采用 3 种不同的方式制备 ZnO 薄膜籽晶层: 旋涂、喷雾热解和脉冲激光沉积。对于每一种制备方式, 其薄膜的晶体结构、形貌、表面粗糙度等性能分别用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)进行了表征。之后, 通过水热合成方法, 在 3 种籽晶层衬底上制备得到具有不同结构和形貌特征的 ZnO 纳米棒阵列。结果表明, ZnO 纳米棒生长和籽晶层制备方式具有极强的相关性。最后, 对两者相关性的生长机理进行了解释。

关键词: 氧化锌纳米棒阵列; 籽晶层; 水热生长; 脉冲激光沉积

中图分类号: O6614.24*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)09-1655-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.210

Seed-Layer Effect on Highly Oriented ZnO Nanorod Array Fabrication

ZHOU Fei-Chi^{1,2} YUAN Long³ FENG Shou-Hua³ Martyn A McLachlan² ZHANG Jia-Qi^{*,1,2}

(¹College of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Automobile Materials,
Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130012, China)

(²Department of Materials and Centre for Plastic Electronics, Imperial College London, London SW7 2AZ, United Kingdom)

(³College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Vertically aligned ZnO nanorod arrays have been extensively applied to the fabrication of various optoelectronic devices owing to their versatile properties. However, to control and investigate the morphology of nanorods is directly related to device performances. A seeded substrate is favourable for the hydrothermal synthesis of nanorods by lowering the nucleation barrier and restricting the migration of the disordered nucleation. Therefore, varying the seed layer properties is a feasible and effective way to control the nanorod growth. In this paper, three different methods sol-gel, spray pyrolysis and pulse laser deposition (PLD) were employed to the ZnO seed layer preparation. For each preparation method, the crystal structure, morphologies, surface roughness and properties of ZnO seed layers were characterised by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM), respectively. ZnO nanorod arrays with different structures and morphological properties were synthesised on the prepared seed layers by hydrothermal treatment. The ZnO nanorods exhibit strong substrate-dependent properties. Combined with the characteristics of ZnO seed layers, the difference of growth mechanisms for each method is proposed by analyzing the nanorod properties on the seed layers.

Keywords: ZnO nanorod array; seed-layer; hydrothermal growth; pulsed laser deposition

收稿日期: 2018-05-12。收修改稿日期: 2018-06-15。

国家留学基金委(No.201306170006)和吉林大学青年师生交叉学科培育项目资助。

*通信联系人。E-mail: zhangjiaqi@jlu.edu.cn

0 引言

氧化锌(ZnO)作为一种半导体材料,在室温下具有宽的直接带隙(3.37 eV)和大的激子束缚能(60 meV),使得 ZnO 纳米结构在电子学、光子学和光子晶体等领域得到了广泛应用。ZnO 具有多种多样的纳米结构,如纳米线^[1]、纳米管^[2]、纳米花^[3]、介孔^[4]、纳米片^[5]、蜂窝结构^[6]、纳米环^[7]、纳米螺旋桨^[8]等。在众多纳米结构中,ZnO 纳米棒阵列是被最广泛研究的,已被应用于场效应晶体管^[9]、激光器^[10]、气敏传感器^[11]、生物传感器^[12]、发光二极管^[13]、太阳能电池^[14]和纳米发电机^[15]等。ZnO 纳米棒阵列的形貌很大程度上影响了其结构与光电性质,从而进一步影响器件性能。因此,控制纳米棒的生长是本研究的主要出发点。

氧化锌纳米棒具有多种制备方式:高温和真空制备手段,例如气液固生长(VLS)^[16]和化学气相沉积(CVD)^[17]等,由于制备成本的原因不适合工业大范围生产;与之相比,基于溶液的制备方式可以制作成本低廉、更适合大面积制备的器件。电化学沉积法是一种主要的溶液法制备 ZnO 纳米棒技术,它可以有效控制纳米棒的生长^[18],然而高质量的电学均匀导电衬底是必备条件,以保证成核和生长的同步性和均匀性。但是,常用的导电衬底,如氧化铟锡(ITO),却被发现没有足够的电荷转移点^[19]。水热合成,是另一种溶液基纳米棒制备方法,主要通过适当温度下控制金属盐的强力水解,得到固态胶体金属氧化物或氢氧化物^[20]。该方法可应用到多种衬底上,不论导电与否、柔性还是硬性。该方法制备 ZnO 针状纳米结构首次由 Laudise 等^[21]提出,其得到的 ZnO 纳米针在[001]晶向是最快生长方向,而[100]方向生长最慢。近年来,随着 ZnO 纳米结构在光电器件等领域的发展,纳米棒的水热合成由于方法简单、可大面积制备、生长条件可控而吸引了广泛关注。基于该方法生长的 ZnO 纳米棒需要预先沉积一层 ZnO 薄膜作为籽晶层,其目的是提供成核点从而得到类似同质外延的生长^[22]。到目前为止,绝大部分工作聚焦于籽晶层的厚度和粗糙度控制以及水热生长的条件控制等。而籽晶层制备方式对 ZnO 纳米棒阵列生长的影响还缺少相关研究。

本文分别采用旋涂、脉冲激光沉积与喷雾热解3种不同的籽晶层制备方法,先研究3种籽晶层在结构和形貌上的区别,进而研究3种制备方法对纳米棒生长的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

水合醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.95%),乙醇胺($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 99.95%),乙二醇单甲醚,丙酮,异丙醇,去离子水,冰醋酸,六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),氯化钾(KCl),乌洛托品(HMT, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$),聚乙烯亚胺(PEI, $\text{H}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$)购于 Sigma-Aldrich 公司。

样品的物相结构采用 PANalytical X'Pert PRO diffractometer 型 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司),Cu 靶 $K\alpha$ 辐射源(波长为 0.154 18 nm),管压 40 kV,管流 30 mA,扫描范围 $6^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$;样品表面形貌采用 Leo Gemini 1525 扫描电子显微镜(SEM, Leo 电子显微镜公司)分析,工作电压 5 kV,工作距离 5~7 mm;表面轮廓仪(Veeco DekTak 150)(美国唯易科精密仪器有限公司);Veeco diInnova 型原子力显微镜(AFM, 美国唯易科精密仪器有限公司),悬臂弹簧常数为 $42 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

1.2 实验过程

氧化锌籽晶层制备:所有基片(12 mm×12 mm)都先后用丙酮、异丙醇、去离子水超声清洗各 15 min,之后用氮气枪吹干。

旋涂法:将等物质的量的水合醋酸锌与乙醇胺溶解于乙二醇单甲醚中。分别制备了浓度为 0.1、0.3、0.5、0.75、0.95 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,目的是调控其薄膜厚度。混合溶液 60 $^\circ\text{C}$ 搅拌 1 h。之后使用旋涂法在玻璃衬底上沉积籽晶层薄膜。旋涂参数为先在 500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下转 12 s,再在 3 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下转 30 s。旋涂后,把基片在 300 $^\circ\text{C}$ 的热台上预加热 10 min,其目的是蒸发溶剂和去除有机物。对每个基片,旋涂和预加热步骤按顺序重复 3 次,目的是得到表面均匀的薄膜。为了分解有机副产物和提高结晶度,籽晶层在 450 $^\circ\text{C}$ 的马弗炉中退火 1 h。

脉冲激光沉积:脉冲激光沉积使用波长为 248 nm 的 KrF 脉冲激光器。激光频率 8 Hz,脉冲持续时间 25 ns,束流能量密度 $2.2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$,束斑 0.182 cm^2 。ZnO 靶材是用 99.999%纯度的 ZnO 粉末压片制得。压好的靶材在马弗炉中以 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温 and 降温速率在 1 200 $^\circ\text{C}$ 退火 10 h。脉冲激光沉积时,靶材与基片的距离固定为 50 mm。腔室背景压强为 $4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,沉积时氧分压为 9.975 Pa。靶材自转速率为 $50^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ 。衬底温度为 350 $^\circ\text{C}$ 。薄膜厚度通过脉冲数来

控制。

喷雾热解: 喷雾热解的溶液是浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水合醋酸锌甲醇溶液。在溶液中加入少量醋酸以防止氢氧化锌的沉淀。溶液被喷在基片上,基片放置在 450°C 的热台上。喷雾的束流速率为 $7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。喷嘴与基片的距离固定为 28 cm 。薄膜厚度通过喷涂时间来控制。在沉积后,与旋涂法类似,在 450°C 的马弗炉中退火 1 h 。

ZnO 纳米棒生长: ZnO 纳米棒通过水热合成生长在带有上述籽晶层的基片上。 25 mmol 的六水硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和 0.1 mol 的氯化钾溶于 980 mL 的去离子水中,形成溶液 A。 25 mmol 的 HMT 和 10 mmol 的 PEI 溶于 20 mL 的去离子水中,形成溶液 B。在室温下混合溶液 A 与溶液 B。之后把带籽晶层的基片面朝下放入混合溶液中,悬浮于一固定高度。之后放置于 95°C 的水浴锅中。水热生长时间为 85 min ,之后拿出并迅速用去离子水冲洗^[20]。

2 结果与讨论

2.1 三种方法制备的 ZnO 籽晶层薄膜的 X 射线衍射图分析

三种方法制备的 ZnO 籽晶层薄膜的物相结构和晶粒取向通过室温粉末 X 射线衍射仪确定,样品的 XRD 数据如图 1 所示。其中 ZnO_{sc} 为旋涂法 (spin coating), ZnO_{PLD} 为脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition), ZnO_{sp} 为喷雾热解法 (spray pyrolysis) 制备的 ZnO 籽晶层。图中 3 种籽晶层的厚度均为 90 nm ,衬底为非晶玻璃。样品的衍射峰与 PDF No.76-0704 相对应,为纤锌矿结构。

在旋涂法制备的 ZnO_{sc} 籽晶层薄膜中,其 XRD 图出现了一个强的 (002) 晶面衍射峰以及较弱的 (100)、(101) 和 (103) 晶面衍射峰,表明该方法制备的 ZnO_{sc} 存在着择优取向,与文献中的结果一致^[23-24]。由于该方法制备的 ZnO_{sc} 籽晶层生长于无定型态的玻璃衬底上,不存在外延生长的优势取向问题,根据 Fujimura 等^[25]的研究, ZnO_{sc} 籽晶的 c 轴择优取向生长主要是由于其成核与生长过程中的热力学因素所致。(002) 晶面具有最小的自由能势垒,在基底和薄膜的界面容易优先生长,从而形成具有 [002] 择优取向的 ZnO_{sc} 籽晶层薄膜。此外,旋涂法制备的 ZnO_{sc} 薄膜的晶化温度也会影响其择优取向,在 450°C 后加热处理能提高其沿 [002] 取向的程度。(100) 和 (101) 衍射峰的出现表明尽管旋涂法制备的 ZnO_{sc} 籽晶层

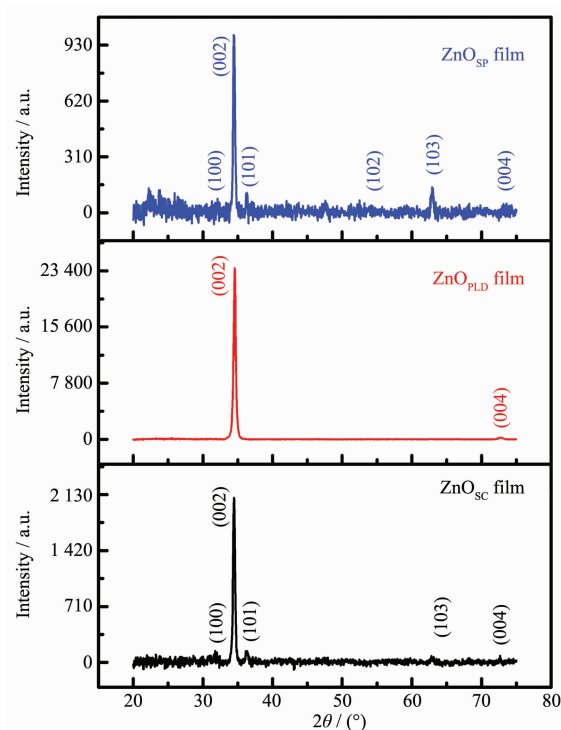


图1 三种不同方法制备的 ZnO 籽晶层的 X 射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction patterns for ZnO seed-layer films prepared via three different methods

具有沿 [002] 晶向取向生长的特点,但是其它衍射峰的出现表明该籽晶层并不是单一取向的,主要是由于该方法需要先将反应物制备成有机相与无机盐的混合溶胶,在高温退火过程中,凝胶中的有机组分在挥发过程中容易形成孔状结构,影响其取向的有序排列。

利用脉冲激光沉积技术制备的 ZnO_{PLD} 籽晶层薄膜具有高度的沿 [002] 方向的取向性,并且出现了弱的 (004) 衍射峰,并无其它衍射峰出现。在 3 种制备方法中, ZnO_{PLD} 籽晶层具有最强的 [002] 取向。因为在脉冲激光沉积中,靶材被激光烧蚀后溅射出具有很高动能的粒子,当粒子到达靶材开始成膜时,高动能能够使其有足够的能量在表面移动到更低表面能的位置,因此有利于形成沿着 [002] 晶向高结晶度的薄膜。

喷雾热解法制备的 ZnO_{sp} 籽晶层薄膜除了一个较强的 (002) 晶面衍射峰以外,还出现 (100)、(101)、(102) 和 (103) 晶面对应的衍射峰,而且由于喷雾液滴尺寸的不确定性,制备的 ZnO_{sp} 薄膜的均匀性较差,取向性也低于旋涂法和 PLD 法制备的 ZnO 薄膜。此外,根据谢乐公式计算 3 种籽晶层 XRD 图中 (002)

表 1 三种方法制备的籽晶层的晶粒尺寸与表面粗糙度

Table 1 Grain size and surface roughness of seed layers fabricated by three methods

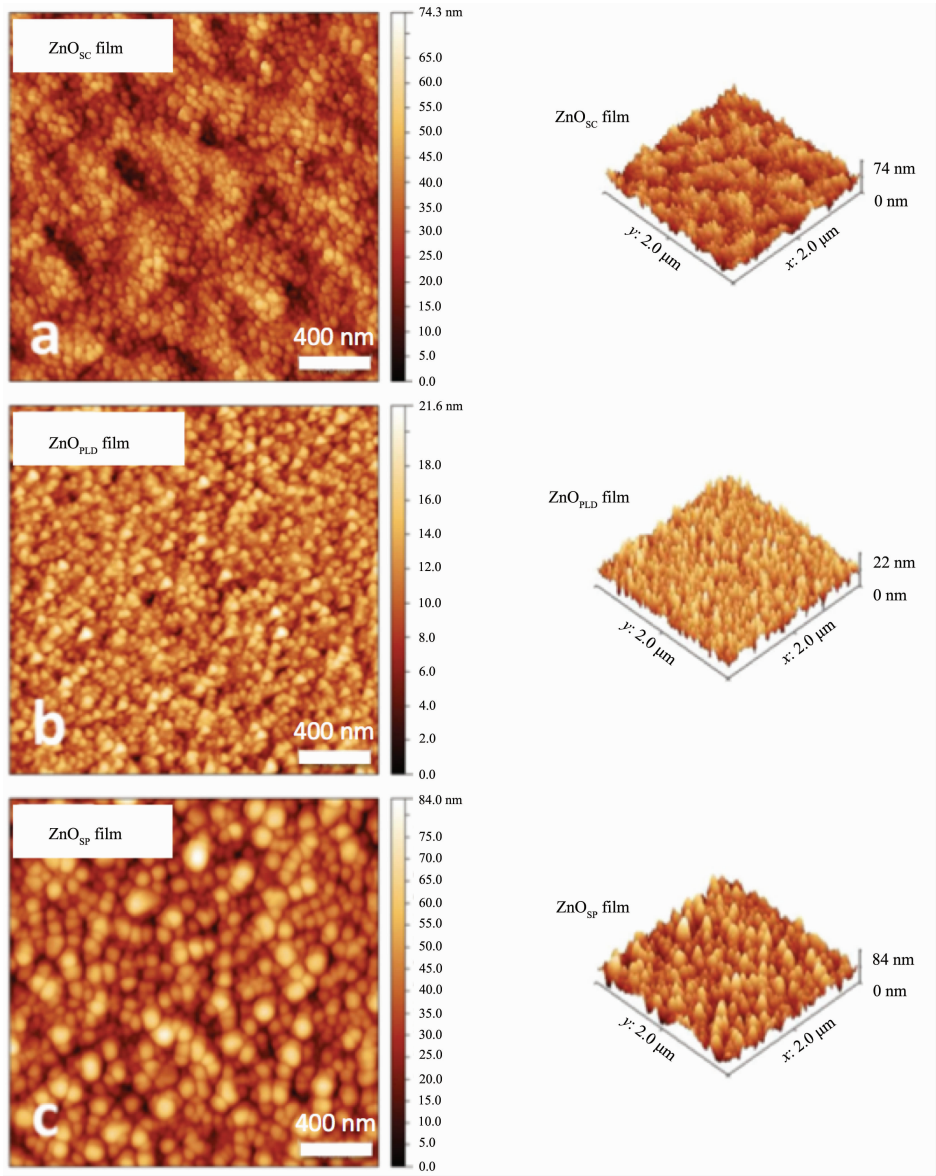
	ZnO _{sc}	ZnO _{PLD}	ZnO _{SP}
Grain size / nm (estimated from the peak of (002) plane of XRD)	36.2	30.8	41.6
Grain size / nm (measured from SEM images)	43.9±7.4	—	62.3±14.2
RMS roughness / nm (measured from AFM images)	8.5±0.4	3.0±0.5	11.0±1.0

衍射峰半峰宽所对应的晶粒尺寸(表 1)。表 1 表明喷雾热解法得到的薄膜有最大的粒径(41.6 nm),旋涂法次之(36.2 nm),脉冲激光沉积的薄膜的粒径最小(30.8 nm)。除了制备方式的横向对比,也分别研究了 3 种籽晶层的厚度对其 XRD 图的影响,结果列于补

充图 1~3 及补充表 1~3(Supporting Information)。在 3 种籽晶层中,随着厚度的增加,通过谢乐公式得到的晶粒尺寸都增大。

2.2 不同方法制备的 ZnO 薄膜的形貌分析

图 2 是 3 种方式制备的 ZnO 籽晶层的二维和



(a) ZnO_{sc} film, (b) ZnO_{PLD} film and (c) ZnO_{SP} film

图 2 三种方法制备的 ZnO 籽晶层薄膜的 AFM 图

Fig.2 AFM graphs of ZnO seed-layer films prepared via three methods

三维 AFM 图。对于旋涂法得到的籽晶层 ZnO_{sc} , 在二维平面内(图 2a), 籽晶层显示出近似圆形的纳米颗粒。二维平面角度的纳米尺寸颗粒随着厚度的增加而增加(补充图 4)。而从三维图像来看(图 2d), 籽晶层的晶粒呈现垂直于基片的圆柱状, 与文献中通过 XRD 确认薄膜呈 c 轴取向相符合^[26]。 ZnO_{sc} 层表面粗糙度随着薄膜厚度增加而发生变化(补充表 4): 在 30~90 nm 范围内, 表面粗糙度随厚度增加而明显增加; 而在 90~190 nm 范围内, 表面粗糙度没有明显变化。然而, AFM 得到的粒径大小与 XRD 和 SEM 得到的有些许差别, 可能是由于 AFM 测量二维平面内的粒径大小受到 AFM 针尖和展宽效应的影响。

对于脉冲激光沉积方式得到的籽晶层 ZnO_{PLD} , 二维平面内(图 2b), 显示出粒径很小的纳米颗粒。而二维平面角度的纳米尺寸颗粒在 30~90 nm 范围内也随着厚度的增加而增加(补充图 6)。特别对于 30 nm 厚度的薄膜, 其形貌呈现均匀分布的岛状结构, 其粗糙度非常低。由于薄膜生长是在非晶衬底表面, 在初始阶段, 粒子间的相互作用大于粒子与衬底之间的作用。因此在这一阶段为岛状生长模式^[27]。在这种模式中, 最开始生长的一层作为成核点, 当更多入射粒子来到表面, 逐渐形成离散的岛, 再之后岛与岛之间逐渐相连, 最终薄膜完全相连, 并且开始一层层生长。30 nm 的薄膜为岛状生长的初始阶段, 而当厚度增加到 60 和 90 nm, 晶粒尺寸变大。而在 90~190 nm 厚度区间内, 晶粒尺寸没有明显变化。

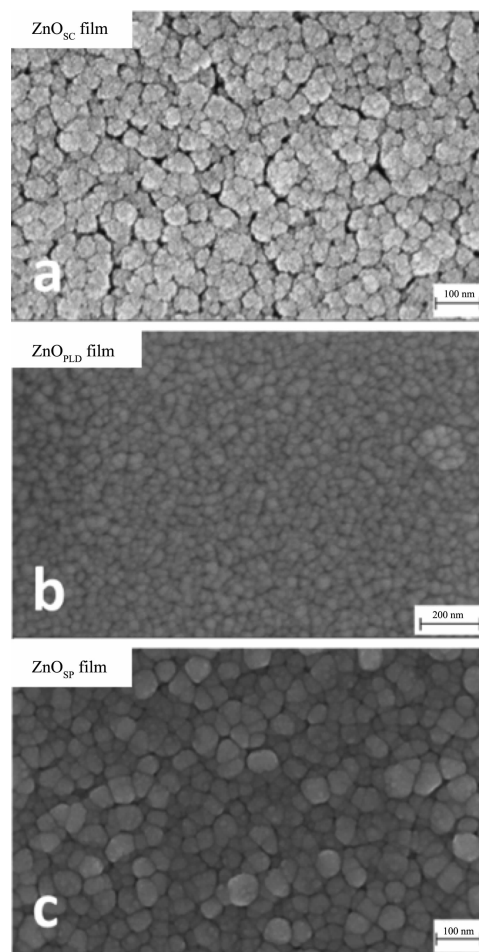
对于喷雾热解方式得到的籽晶层 ZnO_{sp} , 其二维平面内(图 2c)显示出为较大的纳米颗粒, 与旋涂法得到的薄膜相类似。然而, ZnO_{sp} 的粒径分布更不均匀, 归因于二者生长机制的不同。而 ZnO_{sp} 的粒径也随着厚度的增大而增大(补充图 8)。

通过 AFM 数据我们也可以得到薄膜的均方差(RMS)的表面粗糙度。对于 3 种制备方式, 其表面粗糙度都随着厚度的增加而增加(补充图(5,7,9))。而当横向对比时, 以 90 nm 厚度为例(表 1), 喷雾热解方式具有最大的 RMS 粗糙度(11.0 nm), 旋涂法次之(8.5 nm), 而激光脉冲沉积方式具有最平整的表面(3.0 nm)。

籽晶层的 SEM 形貌如图 3 所示(以 90 nm 厚度薄膜为例)。其结果与 AFM 所得结果相似。旋涂法得到的薄膜看起来具有最多的空隙, 与旋涂后在去除溶剂和结晶过程中薄膜的收缩有关。而喷雾热解的薄膜较致密, 但是粒径尺寸较大、表面粗糙、尺寸分

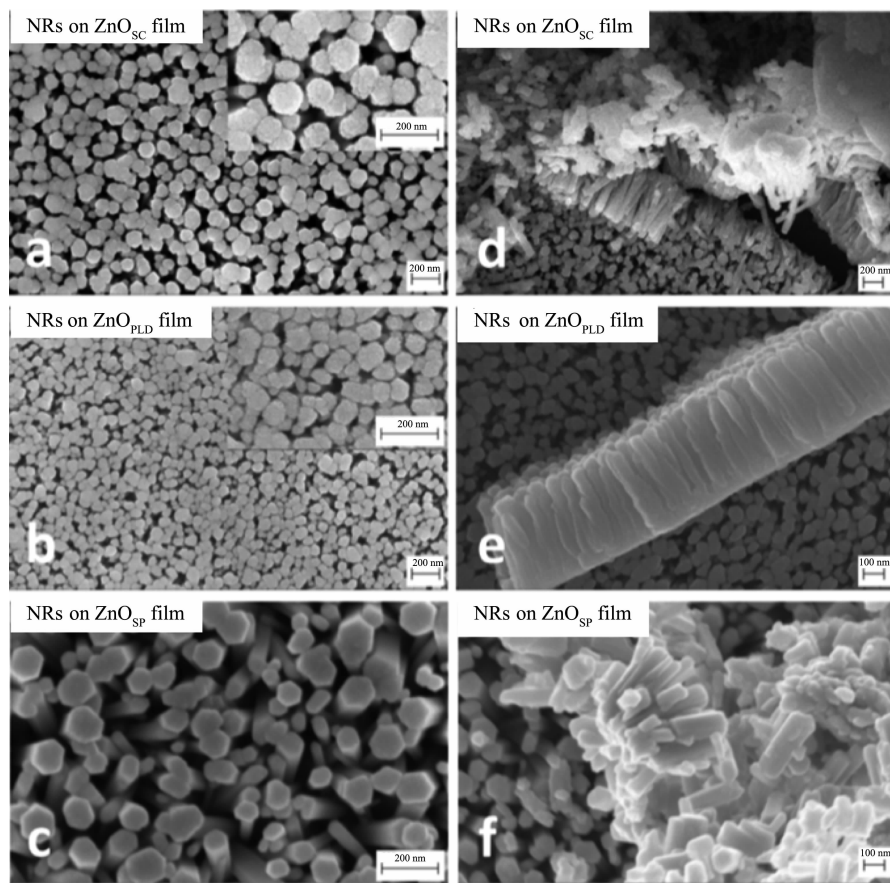
布也较大, 与文献报道结果类似^[28-29]。与前两者相比, 脉冲激光沉积所得薄膜最为致密、平整、均一。通过 SEM 图像计算得到籽晶层的粒径大小(表 1): ZnO_{sp} 最大, 为 (62.3 ± 14.23) nm; ZnO_{sc} 平均粒径为 (43.9 ± 7.4) nm; 而 ZnO_{PLD} 粒径太小, 难以用 SEM 准确分辨。此外, 通过 SEM 研究了厚度对 3 种籽晶层形貌的影响, 详见补充图 10~12, 结果显示, 3 种籽晶层在俯视角度的籽晶层粒径大小也都随着厚度的增加而增加。由此可见, SEM 与 XRD 得到的 3 种方式籽晶层粒径大小虽数值有差别, 但比较的结果相一致, 数值的差别是二者测量机制的不同导致的; SEM 表征的是薄膜的俯视图二维面内尺寸; 而 XRD 表征的是垂直于薄膜的方向的粒径尺寸。

图 4 为在同样水热生长条件下 3 种方式沉积的 ZnO 籽晶层上生长的 ZnO 纳米棒阵列的扫描电镜图。图 4(a,d)表明 ZnO_{sc} 籽晶层上纳米棒的生长较



(a) ZnO_{sc} film, (b) ZnO_{PLD} film and (c) ZnO_{sp} film

图 3 三种方法制备的 ZnO 籽晶层的扫描电镜图
Fig.3 SEM images of ZnO seed-layers prepared via three different methods



(a, d) NRs on ZnO_{sc} film, (b, e) NRs on ZnO_{PLD} film and (c, f) NRs on ZnO_{sp} film

图 4 由 3 种籽晶层生长的 ZnO 纳米棒阵列的扫描电镜图(顶视图和侧视图)

Fig.4 Top and cross-section views of SEM graphs of ZnO nanorod arrays grown on three different seed-layers

为均匀,平均直径为 (98 ± 26) nm,长度为 (470 ± 5) nm,面密度较小,为 $108 \text{ rob} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ 。

对于 ZnO_{PLD} 籽晶层上生长的纳米棒(图 4(b, e)),其排列非常规整,平均直径为 (62 ± 18) nm,长度为 (401 ± 32) nm,并且具有较高的面密度 $229 \text{ rob} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ 。从截面图中可以看到,其纳米棒生长极少偏离 c 轴取向。非常致密的纳米棒阵列可能来源于高度 c 轴结晶、粒径较小和表面平整的 ZnO_{PLD} 薄膜,后者提供了更多的纳米棒生长成核点并在一定程度上阻碍了无序成核点的迁移。因此,其面密度远远高于 ZnO_{sc} 籽晶层的纳米棒,并且相应的有更规整的排列。

由于 ZnO_{sp} 籽晶层较高的表面粗糙度以及不均匀的粒径分布, ZnO_{sp} 籽晶层的纳米棒的排列规整度最差(图 4(c, f))。在这种粗糙并且更少 $[002]$ 晶向的籽晶层上,纳米棒生长容易偏离 c 轴方向。并且在生长过程中,角度倾斜的纳米棒会与周围的纳米棒相遇从而可能停止生长,角度倾斜越大其生长越容易被抑制。此外,如果纳米棒是从 2 个大晶粒中间夹着

的小晶粒上生长,其生长也可能被抑制,从而使得纳米棒长度分布很大。因此,喷雾热解籽晶层对应的纳米棒在三者中长度最小,为 (261 ± 95) nm,面密度也最小,为 $97 \text{ rob} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ 。并且,由于大的晶粒上生长的纳米棒直径也会越大,粒径分布不均匀的 ZnO_{sp} 籽晶层得到的纳米棒的直径分布也不均匀,为 (91 ± 42) nm。

3 种纳米棒的统计数据列于表 2。 ZnO_{sp} 的纳米棒竖直排列最不均匀、表面起伏度最高;而 ZnO_{PLD} 的纳米棒竖直排列程度最好、并且最致密和均匀。 ZnO_{sp} 与 ZnO_{PLD} 的纳米棒的长度都小于 ZnO_{sc} 的纳米棒。前者是由于表面粗糙并且粒径不够均一的籽晶层导致了生长的抑制;后者是由于过于致密、粒径小且均一的籽晶使得单位面积上可生长纳米棒的点过多,从而在反应物浓度不变的情况下导致了较慢的生长速率。因此,3 种纳米棒阵列的区别本质上来源于 3 种不同方法制备的籽晶层的结晶取向以及表面粗糙度。籽晶层对纳米棒的影响的示意图见图 5。

此外,籽晶层与纳米棒阵列组成的双层结构也

表 2 三种籽晶层生长的纳米棒阵列的半径、长度和单位面积的密度

Table 2 Diameter, length and areal density of nanorod arrays fabricated on three different seed layers

	ZnO _{sc}	ZnO _{PLD}	ZnO _{sp}
Diameter / nm	98±26	62±18	91±42
Length / nm	470±52	401±32	261±95
Aareal density / (rod·μm ⁻²)	108	229	97

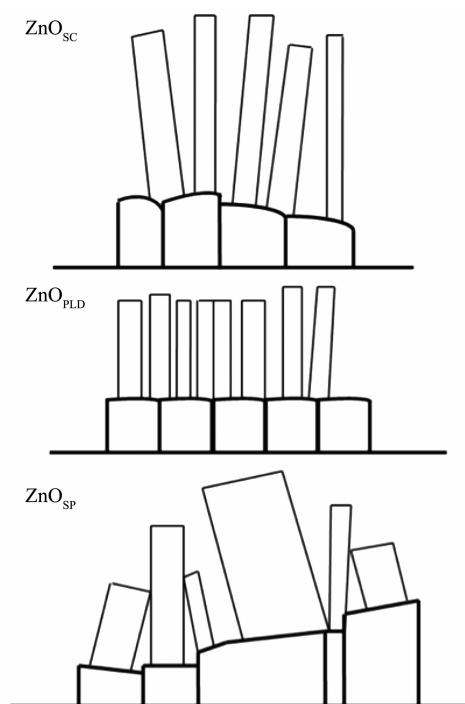


图 5 不同类型籽晶层的 ZnO 纳米棒阵列生长机理

Fig.5 Growth mechanism of ZnO nanorod array grown on different seed-layers

用 XRD 进行了表征(补充图 13~15)。不论是哪种籽晶层,双层结构的(002)晶面衍射峰相比只有籽晶层的情况都极大增强,表明 3 种纳米棒都具有高度[002]取向以及较高的结晶度。然而,在三者中 ZnO_{sp}的双层结构表现出最弱的[002]取向特征,与其较弱[002]取向的籽晶层和竖直排列不好的纳米棒有关;与之形成明显对比的是 ZnO_{PLD}的双层结构,其具有最强的(002)取向特征。

为了更好的理解其生长机制,在没有籽晶层的情况下,即直接在玻璃衬底上进行水热生长,SEM 图像如图 6 所示。可以看到,在很大范围内都没有观察到纳米棒的生长,且在玻璃衬底上发现了大量六边形纳米片,与文献报道的不同,文献中在没有籽晶层的情况下,虽然取向非常混乱,仍然可以形成纳米棒^[30-31]。实验结果与文献的区别应该在于本文中纳米棒生长中额外使用了 KCl 作为添加剂。对纳米棒形

成来说,其生长机制来自于[002]方向有各方向中最快生长速率。在生长界面处,Zn(OH)₄²⁻生长单元会脱水形成 ZnO。在(002)晶面,生长单元最易反应,因此导致了[002]方向的快速生长^[32]。然而,在本实验中,添加剂 KCl 中的 Cl⁻可能起到钝化剂的作用,即在 Zn-终止层的(001)极性面补偿了 Zn²⁺阳离子^[33]。因此,沿[002]方向的纳米棒生长被抑制,从而生长变成了纳米片。可是,如果在纳米棒生长前先沉积一层籽晶层,能够提供显著增多的成核点,从而在很大程度上提高了纳米棒生长的机会。

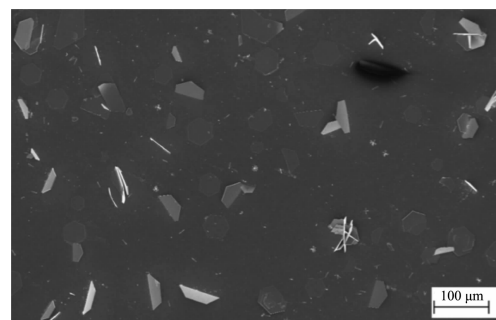


图 6 没有籽晶层的玻璃衬底上生长的片状 ZnO 的扫描电镜图

Fig.6 SEM of ZnO plates grown on glass substrate without any seed-layers

3 结 论

本文阐述了籽晶层制备方式对籽晶层及在其上生长的纳米棒的影响。旋涂法、脉冲激光沉积、喷雾热解得到的籽晶层薄膜的形貌和结构有显著区别。旋涂法得到的薄膜相比另外两者更易形成裂缝,这是由于旋涂法是先涂膜,再加热使得前驱体分解并结晶形成氧化物。此过程中薄膜收缩易形成裂缝。而脉冲激光沉积和喷雾热解都是添加原料与结晶过程同时进行,所以所制备的薄膜更加致密。虽然两者薄膜都致密,但是喷雾热解法得到的薄膜的粒径更大、粒径分布也更大、表面粗糙度更高。这是由于喷雾热解法中,前驱体分解和溶剂蒸发是与氧化物结晶同时进行的。较复杂的结晶环境使得薄膜的均匀性不易控制。而脉冲激光沉积在薄膜形成过程中,薄

膜结晶的界面处只有入射粒子的溅射,而没有大量副产物和溶剂的去除,从而其薄膜的均匀性更好。脉冲激光沉积薄膜表面平整并且[002]晶向高度有序的另一原因,是其入射粒子的高动能使粒子有足够的能量在表面移动到使薄膜表面能最小的位置。

对于纳米棒的水热生长,我们证明了籽晶层对纳米棒生长的重要性:在没有籽晶层存在的情况下,水热合成没有生成纳米棒,而是纳米片。而籽晶层的存在能够提供显著增多的成核点,从而使得纳米棒的合成更易进行。3种籽晶层中,由于喷雾热解法的籽晶层粒径分布较大、薄膜取向性不够好以及表面粗糙度较高,其籽晶层上生长的纳米棒排列最混乱。由于脉冲激光沉积的籽晶层结晶取向最好、晶粒小且均匀以及表面非常平整,其籽晶层上生长的纳米棒排列最为整齐、棒的面密度最高。而旋涂法的籽晶层上的纳米棒的长度最长,这是由于喷雾热解与其相比有更高的粗糙度和晶粒无序性,从而对纳米棒的生长造成抑制;而脉冲激光沉积薄膜由于粒径小并且表面平整,因此具有非常多的成核点,在反应物浓度不变的情况下,各纳米棒的生长速率就会变慢。因此,本质上讲,籽晶层的晶体取向、表面粗糙度和粒径是影响纳米棒生长的重要因素。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

- [1] Law M, Greene L E, Johnson J C, et al. *Nat. Mater.*, **2005**,**4**: 455-459
- [2] Yang J H, Zheng J H, Zhai H J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**,**475**:741-744
- [3] Jiang C Y, Sun X W, Lo G Q, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **90**:263501
- [4] Tian J, Zhang Q, Uchaker E, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2013**,**6**:3542-3547
- [5] Zi M, Zhu M, Chen L, et al. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**:7965-7970
- [6] Li C, Yu Z S, Fang S M, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2008**,**19**: 599-603
- [7] Kong X Y, Ding Y, Yang R, et al. *Science*, **2004**,**303**:1348-1351
- [8] Gao P X, Wang Z L. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**84**:2883-2885
- [9] Ng H T, Han J, Yamada T, et al. *Nano Lett.*, **2004**,**4**:1247-1252
- [10] Chu S, Wang G P, Zhou W H, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2011**, **6**:506-510
- [11] Xu J Q, Han J J, Zhang Y, et al. *Sens. Actuators, B*, **2008**, **132**:334-339
- [12] LI Xiao-Rong(李小荣), BAI Yu-Hui(白玉惠), XU Jing-Juan(徐静娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**:2047-2056
- [13](a) Na J H, Kitamura M, Arita M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**,**95**:253303
(b) Faria J, Campbell A, McLachlan M A. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**,**25**:4657-4663
- [14](a) Shoaee S, Briscoe J, Durrant J R, et al. *Adv. Mater.*, **2014**, **26**:263-268
(b) Steiger P, Zhang J Q, Harrabi K, et al. *Thin Solid Films*, **2018**,**645**:417-423
- [15] Wang Z L, Song J H. *Science*, **2006**,**312**:242-246
- [16] Wu C X, Zhou M, Zhang S G, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2013**,**13**:6978-6982
- [17] Hirate T, Sasaki S, Li W C, et al. *Thin Solid Films*, **2005**, **487**:35-39
- [18] Guo M, Yang C Y, Zhang M, et al. *Electrochim. Acta*, **2008**, **53**:4633-4641
- [19] Armstrong N R, Carter C, Donley C, et al. *Thin Solid Films*, **2003**,**445**:342-352
- [20] SONG Xu-Chun(宋旭春), XU Zhu-De(徐铸德), CHEN Wei-Xiang(陈卫祥), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2004**,**20**:186-190
- [21] Laudise R A, Ballman A A. *J. Phys. Chem.*, **1960**,**64**:688-691
- [22](a) Vayssieres L. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**:464-466
(b) Downing J M, Ryan M P, McLachlan M A. *Thin Solid Films*, **2013**,**539**:18-22
- [23] Ilıcın S, Caglar Y, Caglar M. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **2008**,**10**:2578-2583
- [24] Raoufi D, Raoufi T. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**,**255**:5812-5817
- [25] Fujihara S, Sasaki C, Kimura T. *Appl. Surf. Sci.*, **2001**,**180**: 341-350
- [26] Xu L H, Li X Y, Chen Y L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**, **257**:4031-4037
- [27] Kumar R, Kumar G, Umar A. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2014**, **14**:1911-1930
- [28] Peiro A M, Ravirajan P, Govender K, et al. *J. Mater. Chem.*, **2006**,**16**:2088-2096
- [29] Lehraki N, Aida M S, Abed S, et al. *Current Applied Physics*, **2012**,**12**:1283-1287
- [30] Kenanakis G, Vernardou D, Koudoumas E, et al. *J. Cryst. Growth*, **2009**,**311**:4799-4804
- [31] Zou X W, Fan H Q, Tian Y M, et al. *Mater. Lett.*, **2013**,**107**: 269-272
- [32] Li W J, Shi E W, Zhong W Z, et al. *J. Cryst. Growth*, **1999**, **203**:186-196
- [33] Liu J, Xu L L, Wei B, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**:1283-1286