

ZnO 一维纳米结构的形貌调控与亲疏水性研究^{*}

武 祥^{1)†} 蔡 伟²⁾ 曲凤玉¹⁾

1) 哈尔滨师范大学化学化工学院 哈尔滨 150025)

2) 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 哈尔滨 150001)

(2009 年 2 月 20 日收到, 2009 年 3 月 19 日收到修改稿)

分别使用金属、半导体等类型的基片作沉积衬底, 采用气相沉积的方法合成了多种 ZnO 一维纳米结构, 如塔状结构、锥状结构、蘑菇状结构、环状结构等等. 用扫描电镜、透射电镜等对合成产物的形貌和结构进行了研究, 结果发现沉积衬底对合成产物形貌和结构有着重要的影响. 同时对合成塔状纳米结构的生长机理做了系统地分析, 并研究了其相应的亲疏水性能.

关键词: 纳米结构, 气相沉积, 形貌调控, 结构表征

PACC: 8110B, 6146, 6870

1. 引 言

一维纳米材料因其特有的物理和化学性能一直引起人们的广泛关注. 纳米线可以用作制造压电纳米发电机^[1,2]、激光器^[3]和场发射器^[4,5]等微纳器件; 纳米管可作为构建模块制作微流腔^[6]. 同时人们也使用各种各样的制备方法合成了超晶格、异质结和分级纳米结构^[7-10], 这大大拓宽了一维纳米材料的使用范围.

ZnO 作为一种重要的 II-VI 族直接宽禁带半导体化合物, 其禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能为 60 meV. 具有优异的压电性能和生物相容性. 自从 2001 年 Wang 等发现纳米带结构以来^[11], 关于 ZnO 一维纳米结构的研究一直方兴未艾. 到目前为止, 人们已经使用很多制备方法合成了形形色色的 ZnO 结构, 如纳米线^[12]、纳米片^[13]、纳米棒^[14]、纳米环^[15]、纳米钉^[16]、纳米弹簧^[17]、纳米城堡^[18]等等. 然而不同原理和制备方法合成的结构各不相同, 只有得到大量尺寸可控、形貌均匀的一维纳米材料, 才有可能对其各种性能进行系统地研究, 进而把其组装成器件. 本文利用气相沉积的方法合成了多种 ZnO 纳米结构, 分析了衬底对合成产物形貌的影响, 讨论了合成塔状纳米结构的生长机理, 并研究了其相应地亲疏水性能.

2. 实验部分

所用的衬底如 Si 片、Zn 片等首先在丙酮中超声半小时, 然后用去离子水冲洗晾干. 将 ZnS(纯度 99.99% Alfa Aesar) 和 C 粉均匀混合后放在氧化铝瓷舟中, 然后置于管式炉中部. 将整个密闭系统抽真空到 100 Pa 后, 通入高纯氩气, 保持 3 h 以后, 管式炉以 18 °C/min 的速度加热到 900 °C, 氩气流速恒定在 100 cm³/min(SCCM). 接着炉子在 900 °C 保温 2 h, 反应过程中炉内压强保持在 0.05 MPa. 反应结束后, 用 X 射线衍射仪(Rigaku Dmax-rB, CuK α radiation, λ = 0.1542 nm, 40 kV, 100 mA)、场发射扫描显微镜(Hitachi S-4800)、能量散射 X 射线谱(EDX, INCA300)、透射电子显微镜(JEOL-2010F)对合成的产物形貌和结构进行了表征. 用接触角仪(OCA20)对合成产物的润湿性能进行了研究.

3. 结果与分析

大量实验表明: 用钨片作衬底, 合成的产物产量大, 覆盖整个衬底表面, 产物形貌为蘑菇状. 图 1(a) 是低倍扫描电镜照片, 图 1(b) 是图 1(a) 中相应位置处的放大照片, 合成的蘑菇状纳米结构平均直径

^{*} 哈尔滨师范大学博士启动基金(批准号: KGB200802)、国家自然科学基金(批准号: 20871037)、黑龙江省自然科学基金(批准号: B2007-2)和黑龙江省科技厅科研基金(批准号: J11531229)资助的课题.

[†] E-mail: wuxiang05@gmail.com

200 nm ,长度达几微米 .用锌片作衬底 ,产物形貌为锥状结构 ,表面呈凸凹不平的鱼鳞状 ,如图 2(a)所示 .图 2(b)是图 2(a)对应位置处的放大扫描电镜照片 ,这些纳米锥都有一个削尖的头部 ,直径 50 到 100 nm ,长几微米 .改用涂有金溶液的锌片作衬底 ,发现合成产物为塔状纳米结构 ,如图 3 所示 .图 3(a)是低倍扫描电镜形貌 ,可以看出大量球状结构分散在衬底上 .高倍扫描电镜照片清楚地显示了这些结构的细节 .每一个塔都由几个节构成 ,平均长度 4 μm ,如图 3(b)所示 .用涂有 SiO_2 溶液的硅片作衬底 ,合

成了大量的纳米线束 ,每个纳米线有一个锐利的尖部 ,如图 4 所示 .而使用镀有 10 nm 金膜的硅片作衬底 ,则合成了纳米环结构 .图 5(a)是合成产物的低倍形貌 ,发现大量的产物是环状结构 ,纳米环的产量大约 50% .合成纳米环的直径从 150 到 400 nm ,平均直径 300 nm ,厚度几十纳米 .图 5(b)是一个中倍的扫描电镜照片 ,几个纳米环和纳米线互相连接 ,同时也观察到一个纳米环和两个纳米线相连接的情况 ,如图 5(c)所示 .以上结果说明沉积衬底对合成纳米结构产物有着重要的影响 .

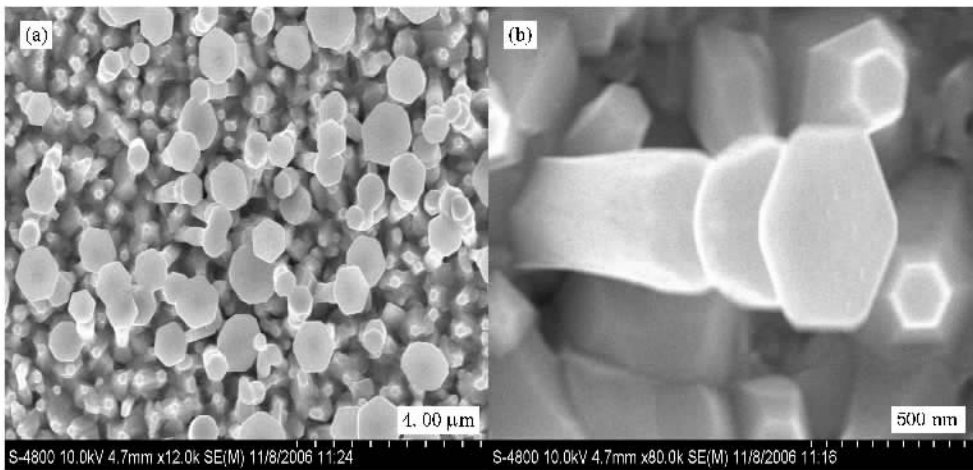


图 1 900 $^{\circ}\text{C}$ 用钨片作衬底合成蘑菇状 ZnO 纳米结构的扫描电镜像

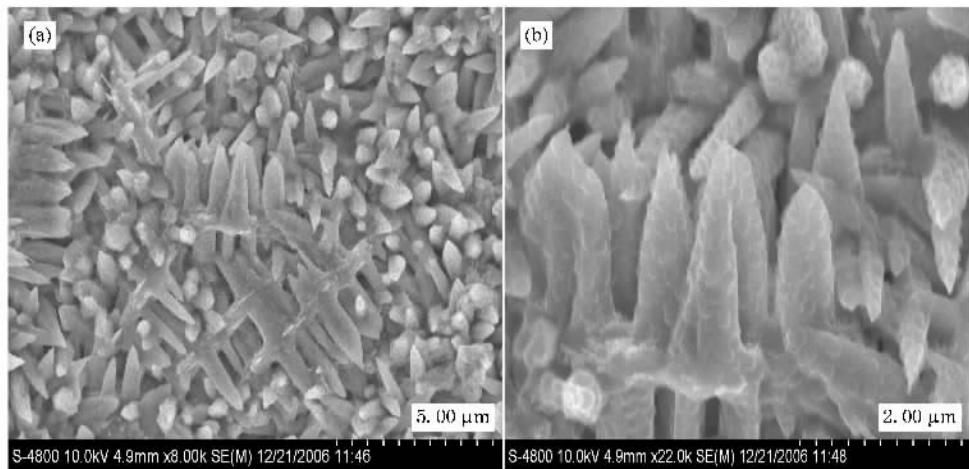


图 2 在 900 $^{\circ}\text{C}$ 用锌片作衬底合成 ZnO 纳米锥状结构的扫描电镜像

随后用透射电镜对合成的 ZnO 塔状结构进行详细地结构分析 ,虽然塔状的纳米棒组装成一个整体 ,通过精心地制备透射试样 ,仍能在透射电镜铜网上发现单个的纳米棒 .图 6(a)是一个纳米塔的顶部透射电镜形貌 ,图 6(b)是塔尖位置的选区电子衍射

花样 ,显示纳米塔沿着 (0001) 方向生长 .图 6(a)中的插图是同一塔尖位置的高分辨电镜形貌 ,测得沿生长方向的晶面间距为 0.52 nm .

基于上述实验观察和分析 ,对塔状 ZnO 纳米结构的生长机理分析如下 .塔状的 ZnO 纳米结构只能

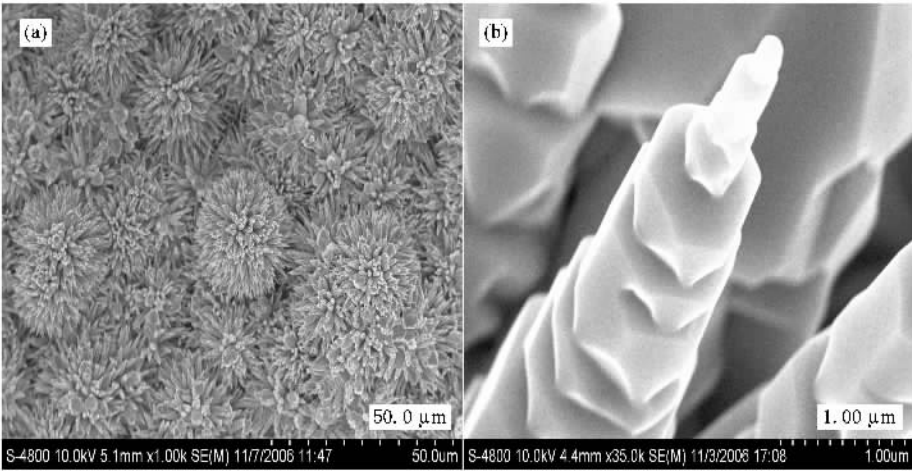


图 3 ZnO 纳米塔状结构的扫描电镜像

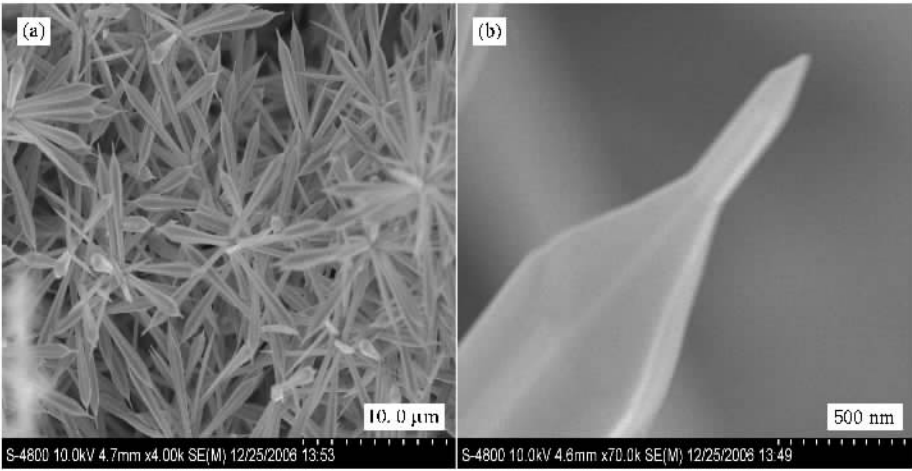


图 4 在涂有 SiO₂ 纳米球的 Si 衬底上合成的 ZnO 纳米线的扫描电镜像

在较高的生长温度下才能观察到(500 ℃左右),这个温度高于 Zn 金属的熔点 419 ℃. 在这个温度 ,由于石英管内残余的氧气 ,Zn 片表面最先被氧化形成一层 ZnO 薄膜. ZnO 的熔点是 1975 ℃ ,因此 ,在 ZnO 薄膜下的金属 Zn 能够升华成气体从 ZnO 的气孔中溢出 ,伴随着碳热还原 ZnS 产生的 Zn 蒸气 ,在 Zn 片上方存在大量的 Zn 蒸气. 不同浓度的 Zn 蒸气能够在 Zn 片表面凝聚成不同尺寸的 Zn 球.

其实 ,在高于锌熔点的温度 ,金属锌微米球的表面可能是不平滑的. 从晶体生长的角度看 ,晶体的形貌被各个晶面取向的相对生长率所控制. Bravais-Friedel 定律认为晶体沿着高指数面比沿着低指数面生长的速率更快^[19]. 对于纤锌矿结构的锌晶体来说 ,沿 $[0001]$ $[100]$ 和 $[101]$ 方向的生长率比沿着

其他方向的生长率慢 ,因此在锌微米球的表面容易形成一些被 (0001) $(10\bar{1}0)$ 和 $(10\bar{1}1)$ 包围的面. 由于锌和氧化锌相似的纤锌矿结构 ,通过氧化一些相似晶面指数地锌面能够快速地向外延伸生长 ,导致多面体氧化锌核的形成. 锌和氧化锌大的晶格失配导致氧化锌核表面气孔的产生 ,朝向锌核的内部 ,气孔从大到小分布. 因为越接近锌核 ,更多的锌挥发出来 ,这样 ,就形成一些塔状的锌棒 ,接着被氧化成氧化锌. 由于锌棒的直径从外到内越来越粗 ,形成的氧化锌棒也呈现相似地形状. 一般来说 ,高指数晶面有相对高的表面能 ,因此它们是不稳定的 ,仅有一些低指数面存在于最后的形貌中 ,这是形成塔状纳米结构一个可能的原因. 在图 3 (b) 中 ,每一个 ZnO 棒有一个平的端部 ,底部有六个规则的锥状角 ,这进一步说

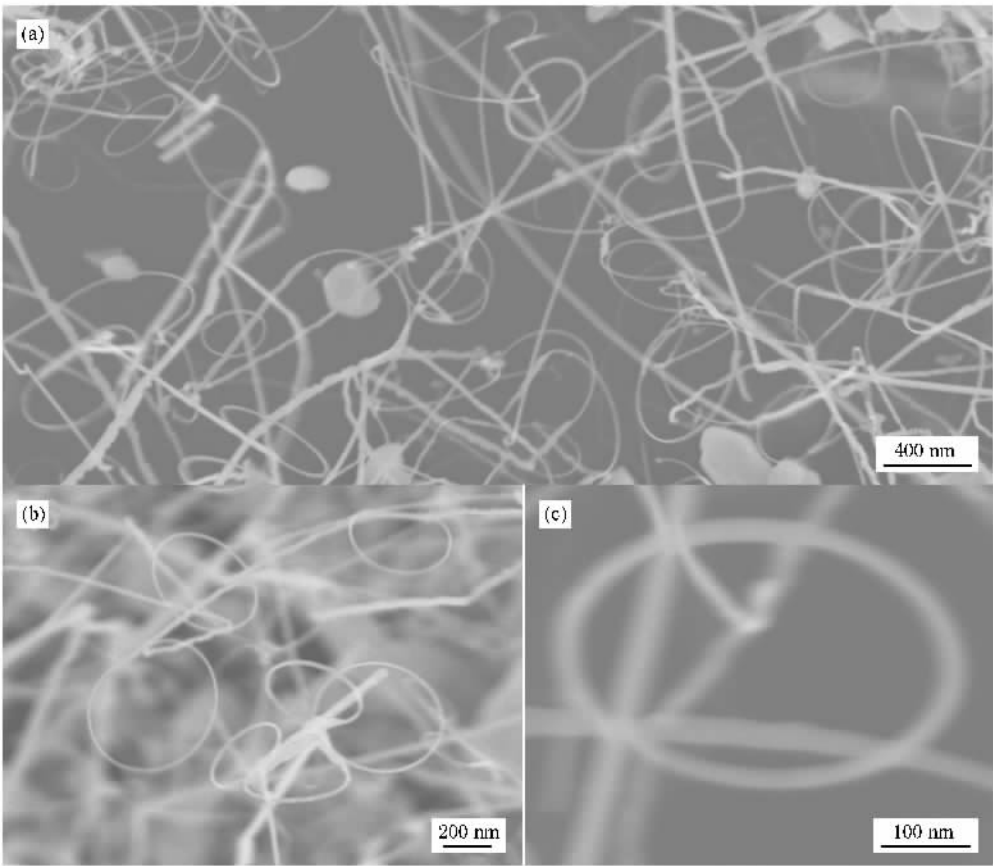


图 5 用镀有 10 nm 金膜的硅片作衬底合成的 ZnO 纳米环的扫描电镜像

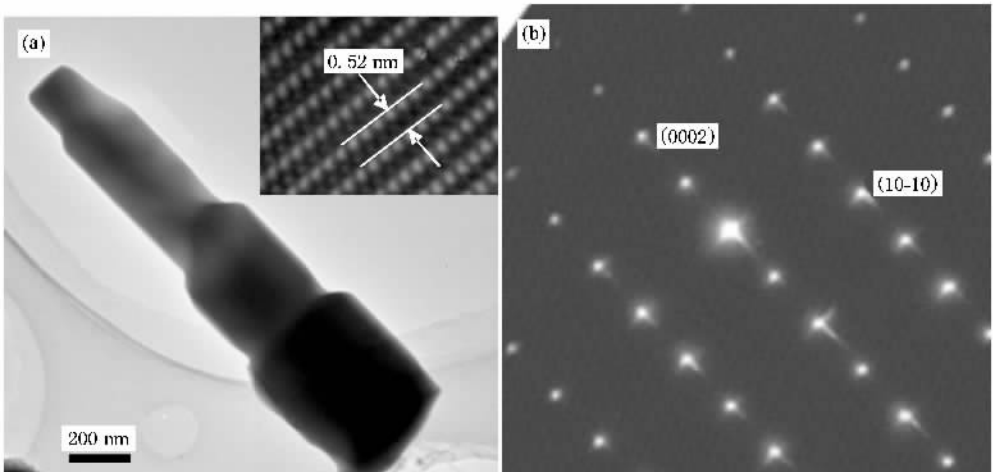


图 6 ZnO 纳米塔状结构的透射电镜像和选区电子衍射花样

明塔状 ZnO 纳米棒的主干不是由于气相 ZnO 核子产生的,而是内部锥形的 Zn 棒氧化形成的.图 7 是整个生长过程的示意图.

最后我们用接触角仪研究了 ZnO 塔状纳米结构亲疏水性能.结果表明被 ZnO 纳米结构修饰的锌

片表现出良好的疏水性能,水接触角为 128° ,如图 8 所示.而用其他方法像溅射热裂解生长的 ZnO 薄膜的接触角仅 109° ^[20].众所周知,固态衬底的可润湿性主要由其表面自由能和表面几何结构决定.一般来说,疏水表面材料拥有低的表面自由能和大的表

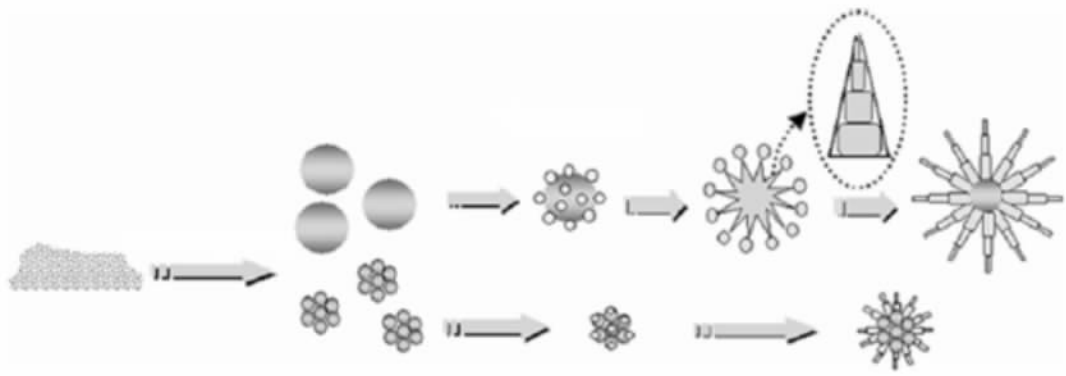


图 7 ZnO 纳米塔的生长示意图

面粗糙度^[21, 22]. 以前对聚吡咯材料可湿性的研究表明虽然被低表面自由能的氟化物所修饰,其接触角

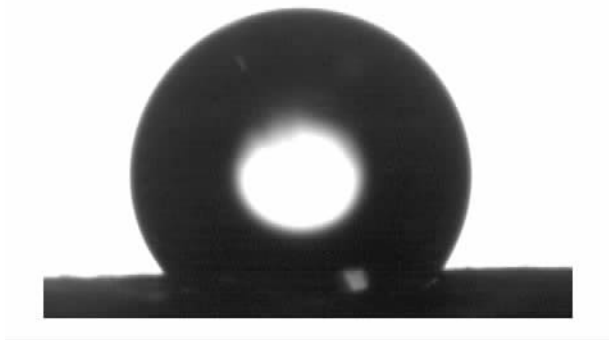


图 8 塔状 ZnO 纳米结构的接触角

也仅达到 110° ^[23],但是合成的 ZnO 微纳结构表面的接触角能达到 128° ,在锌片表面这种分级的微纳结构能捕获更多的空气,使锌片表面的疏水性能得到显著的提高.

4. 结 论

使用硅片、锌片等作沉积衬底,用气相沉积的方法合成了多种形貌的 ZnO 纳米结构,研究了衬底对合成纳米材料形貌和结构的影响.重点研究了塔状纳米结构的形成机理和相应的亲疏水性能.合成的塔状 ZnO 纳米结构接触角能达到 128° ,具有疏水性能,在光催化领域具有潜在的应用价值.

[1] Wang Z L , Song J H 2006 *Science* **312** 242

[2] Qin Y , Wang X D , Wang Z L 2008 *Nature* **451** 809

[3] Huang M H , Mao S , Feick H , Yan H Q , Wu Y Y , Kind H , Weber E , Russo R , Yang P D 2001 *Science* **292** 1897

[4] Lu F , Cai W P , Zhang Y G . , Li Y , Sun F Q , Sung H H , Sung O C 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 13385

[5] Wan Q , Yu K , Wang T H , Lin C L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2253

[6] Chen Y J , Zhu C L , Xiao G 2008 *Sens. Actu. B* **129** 639

[7] Gao P X , Ding Y , Mai W , Hughes W L , Lao C S , Wang Z L 2005 *Science* **309** 1700

[8] Wu X , Jiang P , Ding Y , Cai W , Xie S S , Wang Z L 2007 *Adv. Mater.* **19** 2319

[9] Wu X , Jiang P , Cai W , Bai X D , Gao P , Xie S S 2008 *Adv. Eng. Mater.* **10** 476

[10] Zhou J , Liu J , Wang X D , Song J H , Tummala R , Xu N S , Wang Z L 2007 *Small* **3** 622

[11] Pan Z W , Da Z R , Wang Z L 2001 *Science* **291** 1947

[12] Liu R B , Pan A L , Wang F F , Zou B S 2007 *Chin. Phys. Lett.* **16** 1129

[13] Wang C , Wang F F , Fu X Q , Wang T H 2007 *Chin. Phys. Lett.* **16** 3545

[14] Xiao S , Su X R , Li C , Han Y B , Fang G J , Wang Q Q 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1291

[15] Hughes W L , Wang Z L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 43106

[16] Lao J Y , Huang J Y , Wang D Z , Ren Z F 2003 *Nano. Lett.* **3** 235

[17] Gao P X , Wang Z L 2005 *Small* **1** 945

[18] Wang X D , Song J H , Wang Z L 2006 *Chem. Phys. Lett.* **424** 86

[19] Donnay J D , Harker H D 1937 *Am. Mineral.* **22** 446

[20] Sun R D , Nakajima A , Fujishima A , Watanabe T , Hashimoto K 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 1984

[21] Feng X J , Jiang L 2006 *Adv. Mater.* **18** 3063

[22] Gao X F , Jiang L 2004 *Nature* **432** 36

[23] Mecerreyes D , Alvaro V , Cantero I , Bengoetxea M , Calvo P A , Grande H , Rodriguez J , Pomposo J A 2002 *Adv. Mater.* **14** 749

Tailoring the morphology and wettability of ZnO one-dimensional nanostructures^{*}

Wu Xiang^{1)†} Cai Wei²⁾ Qu Feng-Yu¹⁾

1) *College of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China*

2) *School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*

(Received 20 February 2009 ; revised manuscript received 19 March 2009)

Abstract

Diverse one-dimensional (1D) nanostructures of ZnO , such as tower-like , conical , mushroom-like and ring-like , have been synthesized through vapor phase deposition method using metals and semiconductors as the substrates. SEM and TEM are used to characterize the morphologies and microstructures of as-synthesized products. Results indicate that the substrates have important effect on the morphology and structure of as-synthesized products. The growth mechanism of as-grown tower-like nanostructure is explained and the corresponding wettability is studied.

Keywords : nanostructures , vapor deposition , morphology control , structured characterization

PACC : 8110B , 6146 , 6870

^{*} Project supported by the Doctor Start-up Fund of Harbin Normal University (Grant No. KGB200802) , the National Nature Science foundation of China (Grant No. 20871037) , Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (Grant No. B2007-2) and the Science Technology and Research Project of Education Bureau , Heilongjiang Province (Grant No. 11531229)

[†] E-mail : wuxiang05@gmail.com