

ZnO 纳米线薄膜的合成参数、表面形貌和接触角关系研究*

景蔚萱[†] 王兵 牛玲玲 齐含 蒋庄德 陈路加 周帆

(西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 西安 710049)

(2013年6月19日收到; 2013年7月26日收到修改稿)

水浴法合成 ZnO 纳米线薄膜的工艺参数直接影响其表面形貌, 并使其接触角及润湿性能发生变化. 本文仿真分析了轮廓算数平均偏差、偏斜度、峭度、相关长度等特征参数对随机粗糙表面特性的影响规律; 改变生长时间、种子层溶液和生长液的浓度, 批量制备了表面形貌不同的 ZnO 纳米线薄膜; 提出了取样长度的确定方法, 并基于扫描电镜图像和 Matlab 图像处理算子对 ZnO 纳米线薄膜表面形貌的特征参数进行了提取; 将表面形貌高度和水平方向的特征参数引入 Wenzel 模型, 分析了合成参数、表面形貌特征参数与接触角的影响关系. 结果表明, 合成参数变化时, 选择取样长度 $5.0\ \mu\text{m}$ 为宜; 生长液浓度大于 $0.125\ \text{mol/L}$ 时, ZnO 纳米线之间发生重结晶, 并呈现疏水性; 改变种子层溶液浓度和生长时间, 均得到超亲水表面. 上述结论可用于不同氧化酶、细胞等在 ZnO 纳米线薄膜上的有效吸附及相应传感器测试性能的进一步提高.

关键词: ZnO 纳米线, 水浴合成, 表面形貌, 接触角

PACS: 81.07.Gf, 81.10.Dn, 06.30.Bp, 82.70.Uv

DOI: 10.7498/aps.62.218102

1 引言

ZnO 纳米线具有比表面积大、等电位点高、无毒、生物兼容性强、化学稳定性好、电子转移能力突出等优点, 常用于电化学生物传感器^[1-3]和气体传感器^[4,5]中催化酶的固定以及细胞和蛋白的吸附^[6]. 在 ZnO 纳米线薄膜的合成方法中, 水浴法^[7-9]操作简便、重复性好、成本低, 以及可得到纯度高、内部缺陷少的 ZnO 纳米线, 所以得到了广泛应用. ZnO 纳米线薄膜的润湿性能经常用接触角 (CA) 来表征, CA 不同, 其对氧化酶的固定和吸附能力不同. CA 的主要影响因素包括 ZnO 纳米线薄膜的表面自由能、表面形貌等^[10-13], 而表面形貌又受 ZnO 纳米线合成参数的直接影响. 和实验研究相比较, 仿真分析可快速、方便、低成本地研究随机粗糙表面的特性, 目前已发展出了多种经典算法, 例如快速傅里叶变换 FFT^[14]、自回归移动平

均 ARMA^[15]、有限脉冲响应 FIR^[16] 等, 不足是缺乏 ZnO 纳米线薄膜粗糙表面的相关研究. 众多文献对 Wenzel 模型^[17]和 Cassie-Baxter 模型^[18]的适用性进行了研究, 但缺少与表面形貌高度、水平方向特征参数的结合^[19,20]. 目前合成参数与表面形貌关系的研究存在三点不足: 一是大部分研究均为单个试样制备, 无批量制备参数的分析^[21]; 二是表面形貌特征参数的获得主要基于扫描电镜 (SEM) 的直接测量, 表征参数单一、表征数据不充分^[22-24]; 三是评定表面形貌时的取样长度值不一致. 例如取样长度小于 $8\ \mu\text{m}$ 时, ISO/TC213 国际标准^[25]未提供相应的推荐值, 而国际半导体技术路线图测量部分仅给出了指导性规定^[26,27].

针对上述问题, 本文仿真分析了特征参数对随机粗糙表面特性的影响关系; 基于水浴法在玻璃基底上批量合成了 ZnO 纳米线薄膜; 利用 SEM 图像和 Matlab 图像处理算子提取了 ZnO 纳米线薄膜轮廓的特征参数, 并和仿真结果进行了比较; 建立了

* 国家自然科学基金 (批准号: 51075324, 90923001)、教育部科学研究重大项目 (批准号: 311001) 和长江学者和创新团队发展计划 (批准号: IRT1033) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: wxjing@mail.xjtu.edu.cn

ZnO 纳米线合成参数与表面形貌特征参数、CA 之间的影响关系, 并讨论了 Wenzel 模型的适用性.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

载玻片 (中国深圳市兴鸿联科技有限公司); 丙酮 (C_3H_6O , 中国天津科密欧化学试剂厂); 无水乙醇 (C_2H_5OH , 中国天津科密欧化学试剂厂); 二水醋酸锌 ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 中国天津福晨化学试剂厂); 固体氢氧化钠 ($NaOH$, 中国天津河东区红岩试剂厂); 六水合硝酸锌 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 中国天津福晨化学试剂厂); 六次甲基四胺 ($C_6H_{12}N_4$, 中国天津福晨化学试剂厂). 所有试剂均为分析纯, 未经进一步纯化. 实验用水为去离子水.

SU-8010 型场发射扫描电镜 (日本日立公司); KQ3200DE 型超声波清洗机 (中国上海声彦超声仪

器有限公司); KW-4A 型台式匀胶机 (中国香港鑫有研企业集团有限公司); BII-3 型磁力搅拌器 (中国上海司乐仪器有限公司); FA1004B 型精密天平 (上海佑科仪器仪表有限公司); DZF-6020 型干燥箱 (中国上海恒一科技有限公司); DK-98-IIA 型水浴锅 (中国天津泰斯特有限公司); OCA20 型接触角测量仪 (德国 Dataphysics 公司).

2.2 实验过程

2.2.1 随机粗糙表面的仿真

随机粗糙表面包括高斯、非高斯和自仿射分形等类型, 并常用一阶 (均值、轮廓算数平均偏差 Ra 、峭度 Ku 和偏斜度 Sk) 和二阶 (自相关函数 ACF、高度 - 高度相关函数 HHCF、相关长度 ζ 、功率谱密度) 统计参数进行表征. 本文着重研究特征参数对非高斯随机粗糙表面特性的影响关系, 其仿真步骤如图 1 所示.

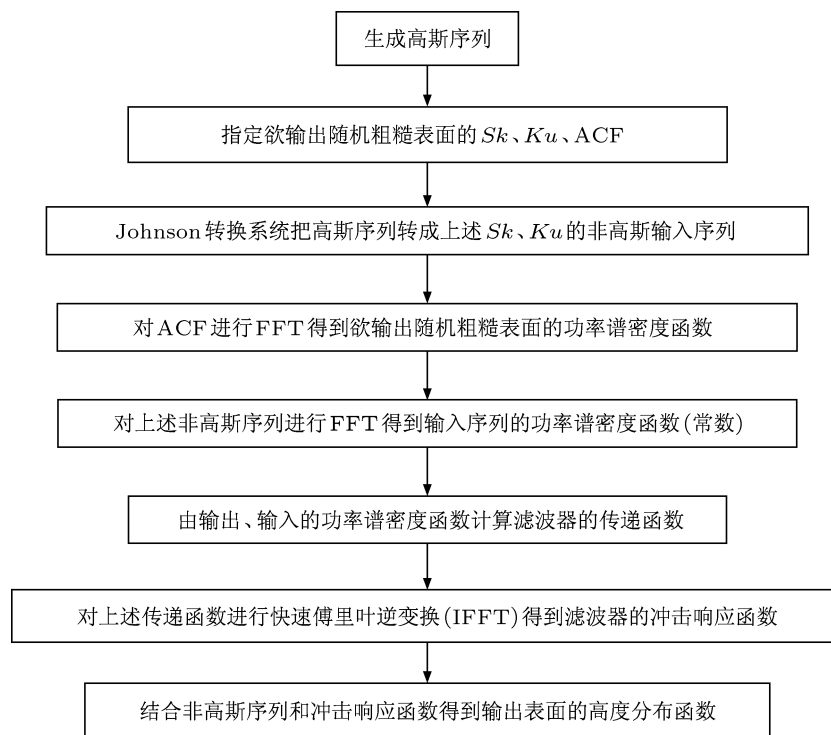


图 1 非高斯随机粗糙表面的仿真步骤

2.2.2 基于水浴法的 ZnO 纳米线薄膜的合成

水浴法合成 ZnO 纳米线薄膜包含三个主要步骤: 种子层基底的制备; 生长液的配制; ZnO 纳米线的生长.

按摩尔比 1:2 称取固体 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 和

$NaOH$, 边搅拌边使其分别溶于无水乙醇; 将上述两种溶液在 60° 条件下混合并搅拌 30 min, 得到种子层溶液; 在清洗过的玻璃基片上滴 1.5 mL 种子层溶液, 于 400 r/min, 1000 r/min 下匀胶, 后在 120° 下烘烤 10 min, 该过程重复三次, 完成种子层基底的

制备. 将一定量的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 混合于去离子水中, 并在磁力搅拌器作用下加热直至溶液呈乳白色, 得到生长溶液. 将种子层基底放入盛有生长溶液的小烧杯中; 将小烧杯封口并放入 90° 恒温水浴锅内; 保持特定时间段后取出玻璃片, 超声清洗 5—10 min, 并在室温下干燥, 得到合成的 ZnO 纳米线薄膜.

2.2.3 ZnO 纳米线薄膜表面形貌的表征

基于 ZnO 纳米线薄膜截面 SEM 图像并结合 Matlab 软件中的滤波、边缘提取、拟合等图像处理算子, 得到 ZnO 纳米线薄膜截面二维轮廓曲线. 建立 Ra 与取样长度的关系, 可得到合理的取样长度 l 值. 在该取样长度内, 从线边缘轮廓中得到 Ra , Sk , Ku 和 ζ , 用于合成参数与表面形貌、CA 影响关系的研究.

2.2.4 ZnO 纳米线薄膜 CA 的测量

在室温下用 OCA20 型接触角测量仪测量 ZnO 纳米线薄膜的 CA. 去离子水滴体积为 $5 \mu\text{L}$, 在每个样品上选择 6 个不同的位置测量 CA; 计算 CA 的均值和均方根值, 用于 ZnO 纳米线薄膜润湿性能表征.

3 结果与讨论

3.1 非高斯随机粗糙表面的仿真

改变特征参数 Ra , Ku , Sk , ζ 的大小, 可得到不同的可视化非高斯随机粗糙表面. 由图 2(a), (b) 可知, Ra 越大则表面越粗糙. 图 2(c) 和 (d) 显示, Sk 大于 0, 则表面凸起较多; Sk 小于 0, 表面凹坑较多. 由图 2(e) 和 (f) 知, 当 Ku 小于 3, 对应的高度分布函数曲线比较平滑, 表面上各个高度值相对于均值的分散范围小, 即表面较光滑; 反之 Ku 大于 3, 则表面较粗糙. 图 2(g) 和 (h) 表明, ζ 值小, 粗糙表面随机性强; 而 ζ 值大, 表面长程有序, 有少量突起. 另外 ACF, HHCF, 功率谱密度等其他特征参数对表面形貌的影响也可用该方法进行仿真分析.

3.2 基于水浴法的 ZnO 纳米线薄膜合成

基于水浴法的 ZnO 纳米线薄膜合成参数包括种子层溶液 Zn^{2+} 浓度、生长时间、生长液 Zn^{2+} 浓度、生长温度等. 图 3 给出了生长液浓度为 0.1 mol/L 、种子层浓度 33.3 mmol/L 、生长时间 2.5 h 、生长温度 90°C 时合成的 ZnO 纳米线薄膜表

面形貌的 SEM 图. 由图 3(a) 可看出纳米线顶端呈典型的正六边形, 其直径均匀一致, 并垂直于载玻片表面. 图 3(b) 是该薄膜的截面图, 显示了 ZnO 纳米线的长度及所形成的 2D 轮廓形状.

3.3 ZnO 纳米线薄膜表面形貌的表征

3.3.1 取样长度的确定

基于图 3(b) 的 ZnO 纳米线薄膜截面 SEM 图像, 并结合 Matlab 软件的滤波、线边缘提取、拟合等算子, 得到了 ZnO 纳米线薄膜的线边缘轮廓, 如图 3(b) 中蓝色曲线所示. 要准确、高效地评定表面形貌, 需要选择合适的取样长度. 取样长度太小, 得到的特征参数数值只反映局部表面特性, 偶然性大; 取样长度太大, 则计算量大, 且对表征精度提高并不显著. 本文通过建立取样长度与 Ra 的关系来确定取样长度的大小, 如图 4(a) 所示, 其对应的合成参数为: 生长液浓度 0.075 mol/L , 种子层浓度 33.3 mmol/L , 生长时间 2.5 h , 生长温度为 90°C . 由图 4(a) 知, 取样长度小于 $4 \mu\text{m}$ 时, Ra 随取样长度的增加而增加; 反之 Ra 趋近于常数. 因此选择取样长度为 $4 \mu\text{m}$ 即可准确、高效地得到该组参数对应的 ZnO 纳米线薄膜表面形貌的特性参数. 基于图 4(a) 所给出的方法, 进一步得到了三批合成参数对应的取样长度变化情况, 如图 4(b)—(d) 所示. 当种子层溶液 Zn^{2+} 浓度、生长溶液 Zn^{2+} 浓度和生长时间分别改变时, 取样长度的均值分别为 $4.0000 \mu\text{m}$, $4.4286 \mu\text{m}$ 和 $3.6143 \mu\text{m}$, 方差分别为 $0.1095 \mu\text{m}$, $0.1380 \mu\text{m}$ 和 $0.2193 \mu\text{m}$. 因此本文确定取样长度为 $5 \mu\text{m}$, 用于 ZnO 纳米线薄膜表面形貌特征参数的表征.

3.3.2 ZnO 纳米线薄膜表面形貌特征参数的表征及其与仿真结果的比较

从图 3(b) 中的蓝色曲线中得到 Ra 为 15.0791 nm , Sk 为 0.0034 , Ku 为 $0.0160 (< 3)$, ξ 为 42.1 nm , 故知该轮廓为非高斯曲线, 相应地 ZnO 纳米线薄膜构成非高斯随机粗糙表面, 且其随机性明显. Sk 大于 0, 说明轮廓中凸起居多; Ku 小于 3, 对应的高度分布函数曲线比较平滑, 各个高度值相对于均值的分散范围小, 即实际轮廓较光滑. 图 2(e) 给出了特征参数与上述提取值相同的非高斯随机粗糙表面的仿真结果. 比较图 3(b) 的实际轮廓和图 2(e) 的非高斯随机粗糙表面的仿真结果, 可以看出二者具有明显的一致性.

3.4 合成工艺参数与 ZnO 纳米线薄膜表面形貌和 CA 的影响关系

描述润湿性能的 Wenzel 模型和 Cassie-Baxter

模型都涉及到了粗糙度因子, 其含义为实际接触面积与名义接触面积的比值. 粗糙度因子除了与表面形貌高度参数 Ra 有关外, 还受高度分布特性 Sk , Ku 及水平方向参数 ζ 的影响.

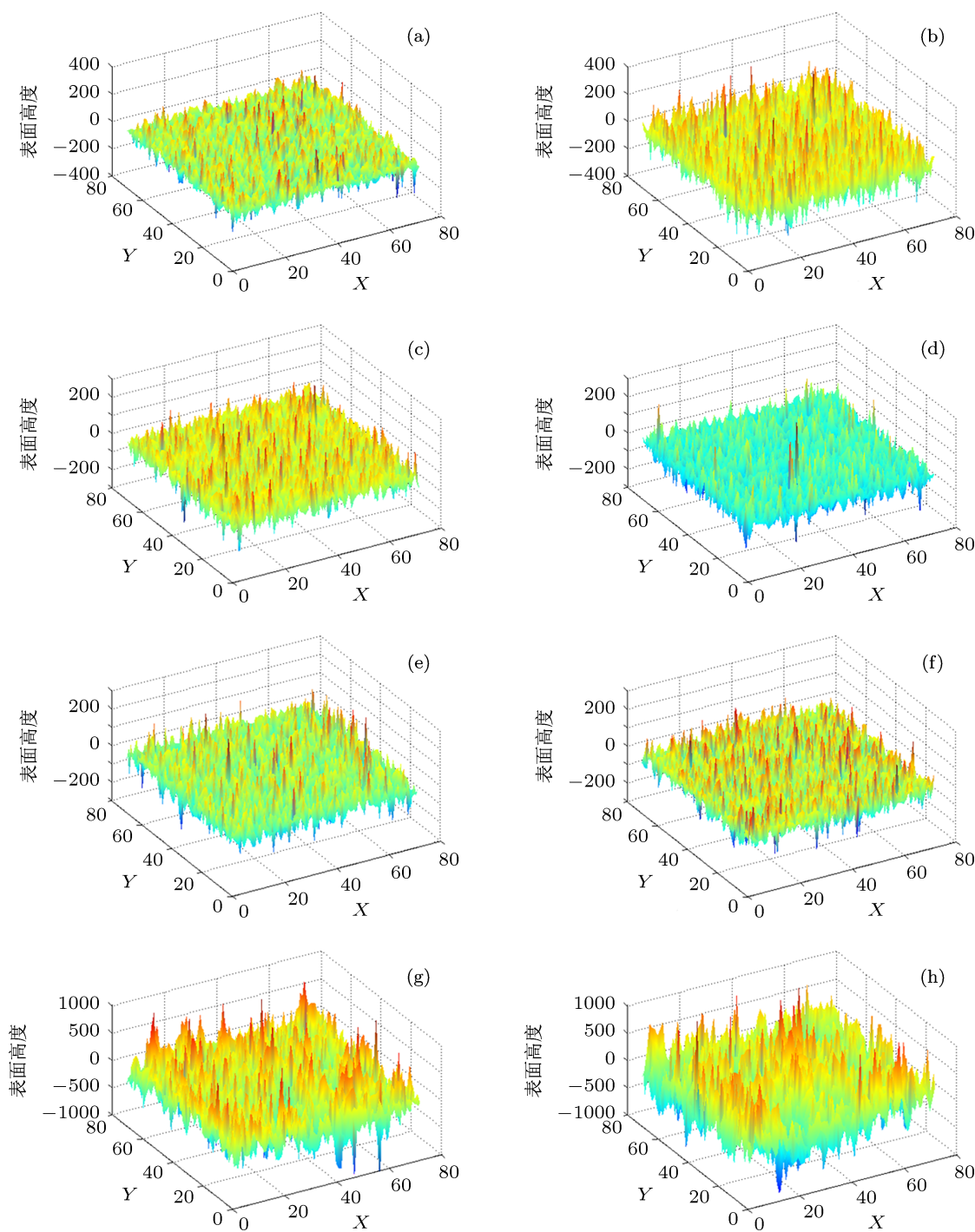


图2 特征参数与非高斯随机粗糙表面形貌关系的仿真 (a) $Ra = 15 \text{ nm}$, $Sk = 0$, $Ku = 1$; (b) $Ra = 20 \text{ nm}$, $Sk = 0$, $Ku = 1$; (c) $Ra = 15.0791 \text{ nm}$, $Sk = 0.1$, $Ku = 0.0034$; (d) $Ra = 15.0791 \text{ nm}$, $Sk = -0.1$, $Ku = 0.0034$; (e) $Ra = 15.0791 \text{ nm}$, $Sk = 0.0034$, $Ku = 0.0160$; (f) $Ra = 15.0791 \text{ nm}$, $Sk = 0.0034$, $Ku = 4$; (g) $\zeta = 10$; (h) $\zeta = 30$

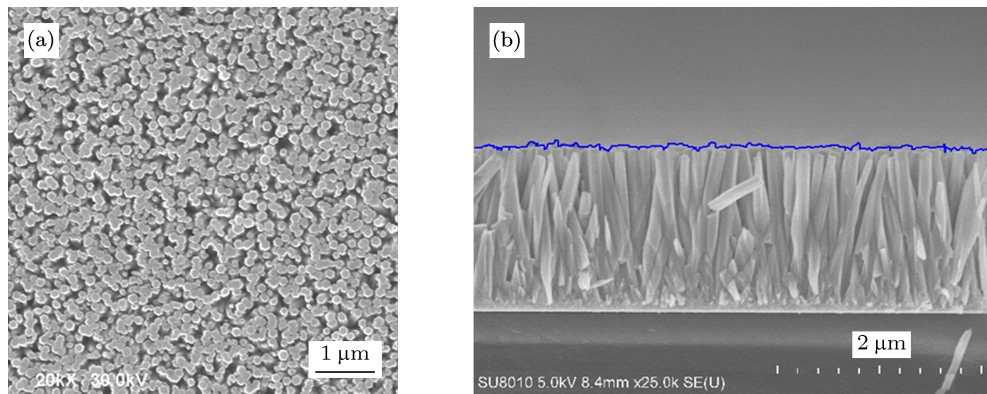


图3 (a) ZnO 纳米线薄膜表面形貌的 SEM 俯视图; (b) ZnO 纳米线薄膜表面 SEM 截面图

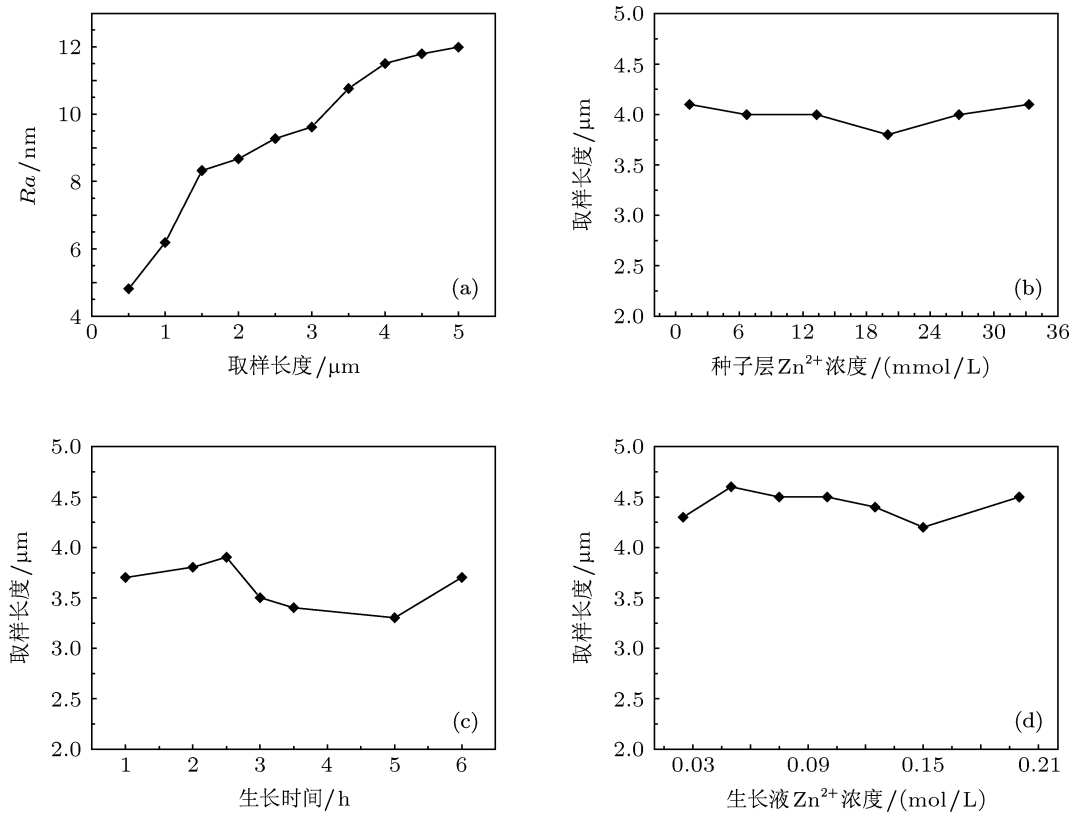


图4 (a) 取样长度的确定; (b) 种子层浓度变化时的取样长度; (c) 生长时间变化时的取样长度; (d) 生长液浓度变化时的取样长度

3.4.1 种子层溶液浓度对 ZnO 纳米线薄膜表面形貌和 CA 的影响关系

第一批合成参数中, 生长时间 2.5 h、生长液 Zn²⁺ 浓度 0.075 mol/L、生长温度 90 °C 保持不变. 由图 5(a) 可知, 在 ZnO 纳米线薄膜表面始终保持亲水性的同时, CA 的变化近似正弦规律, 而 Ra, ζ 的变化均逐渐减小. 种子层浓度低, ZnO 纳米线呈六边形结构、直径大且密度小, 表面长程有序, 故 Ra, ζ 比较大, 如图 5(c) 所示, 薄膜呈现亲水性; 当种子层溶液浓度增加到 26.7 mmol/L 时, ZnO 纳米

线呈针尖状、直径小, 纳米线之间粘附作用强, 方向随机, 纳米线簇与簇之间形成了空气气隙, 如图 5(d) 所示, 此时不但 ζ 较小, 而且增加了去离子水与 ZnO 纳米线侧面的接触面积, 故薄膜表现为超亲水性, 且 CA 小于 10°.

图 5(b) 表明 Sk 在零值上、下波动, 对应 ZnO 纳米线薄膜上凸起居多 (Sk > 0) 和凹坑居多 (Sk < 0) 的转换; 而 Ku 均小于 3, 表明高度分散范围小, 表面一直较光滑, 且呈现非高斯随机粗糙表面的特性.

3.4.2 生长时间对 ZnO 纳米线薄膜表面形貌和 CA 的影响关系

第二批合成参数中,种子层溶液和生长液 Zn^{2+} 浓度、生长温度分别为 33.3 mmol/L, 0.075 mol/L, 90 °C 并保持恒定. 图 6(a) 表明当生长时间只有 1 h 时, CA 明显偏小, 薄膜呈现较强的亲水性; 当生长时间大于 2 h, CA 基本不变. 生长时间短, 则 ZnO 纳米线直径小、方向随机性强, 如图 6(c) 所示, 故其 Ra 和 ζ 值均较小, 导致 ZnO 纳米线薄膜表面活性高、与去离子水接触面大, 使得 CA 偏小. 当生长时间为 5 h 时, Ra 和 ζ 值都相对较大, 这是由于少数

ZnO 纳米线突起, 使得 Ra 显著增大, 同时表面显现长程有序的特点, 如图 6(d) 所示, 导致 CA 变化不明显, 符合 Nosonovsky^[28] 的观点, 即 Wenzel 模型仅适用于均匀粗糙表面.

图 6(b) 表明 Sk 在 1 h 和 6 h 时小于零, 表面上凹坑居多, 这是因为 1 h 时 ZnO 纳米线较短且细, 其方向随机性强, 容易形成凹坑; 而 6 h 后单根 ZnO 纳米线长度显著增加, 挠度变小, 纳米线之间粘附作用增加, 簇与簇之间容易形成凹坑. Ku 一直小于 3, 说明高度分布函数曲线比较平滑, 表面上各点高度值分散范围小, 表面比较光滑.

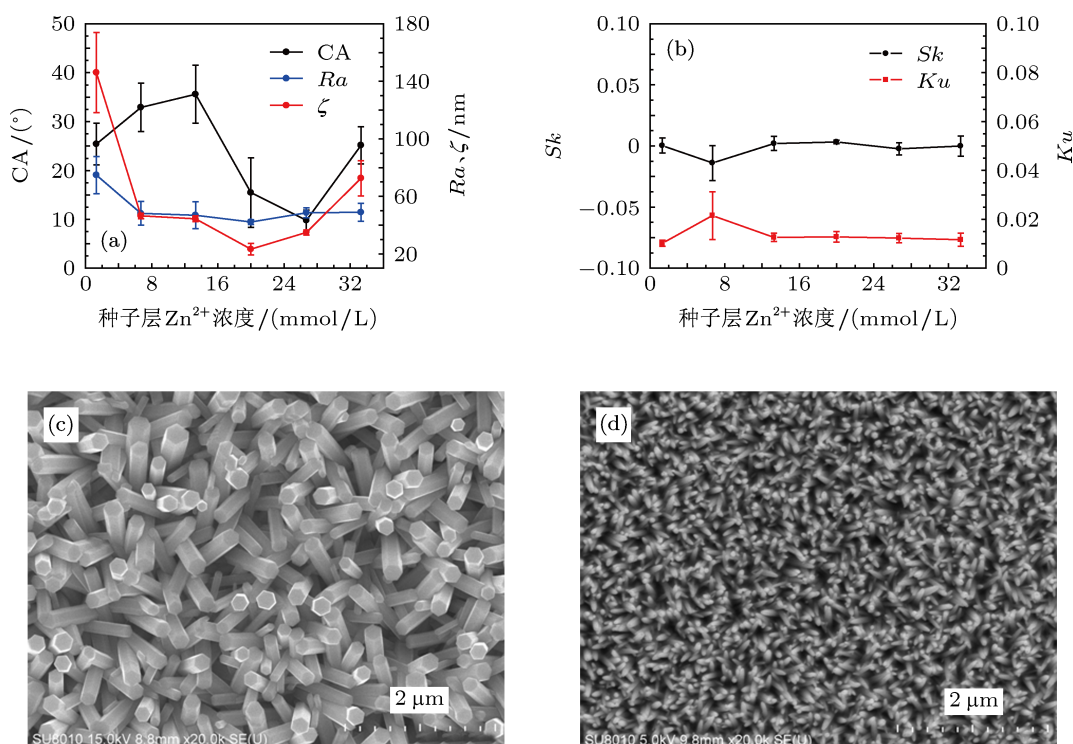


图 5 (a) 种子层溶液浓度与 CA, Ra , ζ 的关系; (b) 种子层溶液浓度引起的 Sk , Ku 变化关系; (c) 浓度为 1.3 mmol/L 时 ZnO 纳米线图; (d) 浓度为 26.7 mmol/L 时 ZnO 纳米线图

3.4.3 生长液浓度对 ZnO 纳米线薄膜表面形貌和 CA 的影响关系

第三批合成参数中, 设定种子层溶液 Zn^{2+} 浓度 33.3 mmol/L、生长时间 2.5 h、生长温度 90 °C 不变. 图 7(a) 显示生长液浓度从 0 mol/L 变化到 0.1 mol/L 时, ZnO 纳米线薄膜表面表现为亲水性, 且 Ra 逐渐减小, 粗糙度因子也变小, 使得 CA 变大, 表面亲水性变弱; 当生长液浓度大于 0.1 mol/L 时, 表面呈现疏水性, 且随着浓度的增加, Ra 增加, CA 变大, 疏水性变强, 符合 Wenzel 模型. 原因是当生长液浓度较低时, ZnO 纳米线具有典型的正六边形结构, 薄膜由众多单根 ZnO 纳米线构成, 且纳米线

之间排列紧密, 方向性好, 如图 3(a) 所示. 而当生长液浓度达到 0.125 mol/L 时, ZnO 纳米线之间发生重结晶, 如图 7(c) 和 (d) 薄膜的俯视图和横截面图所示. 此时薄膜表面不再呈现单根 ZnO 纳米线的特征, 而是表现出正六边形相互重叠交错的 ZnO 纳米表面形貌, 其表面自由能低、无间隙, 因而表现为疏水性. 另外图 7(a) 还表明, ζ 一直为单调增加, 且和 CA 明显呈相关关系, 是 CA 的另一个敏感参数. ζ 越小, ZnO 纳米线薄膜粗糙表面随机性强, 参见图 3(b) 所示的截面轮廓, 薄膜表面呈现亲水性; 反之 ζ 越大, 表面随机性弱, 如图 7(d) 所示的截面轮廓, 表现为疏水性; ζ 在重结晶 (0.125 mol/L) 后

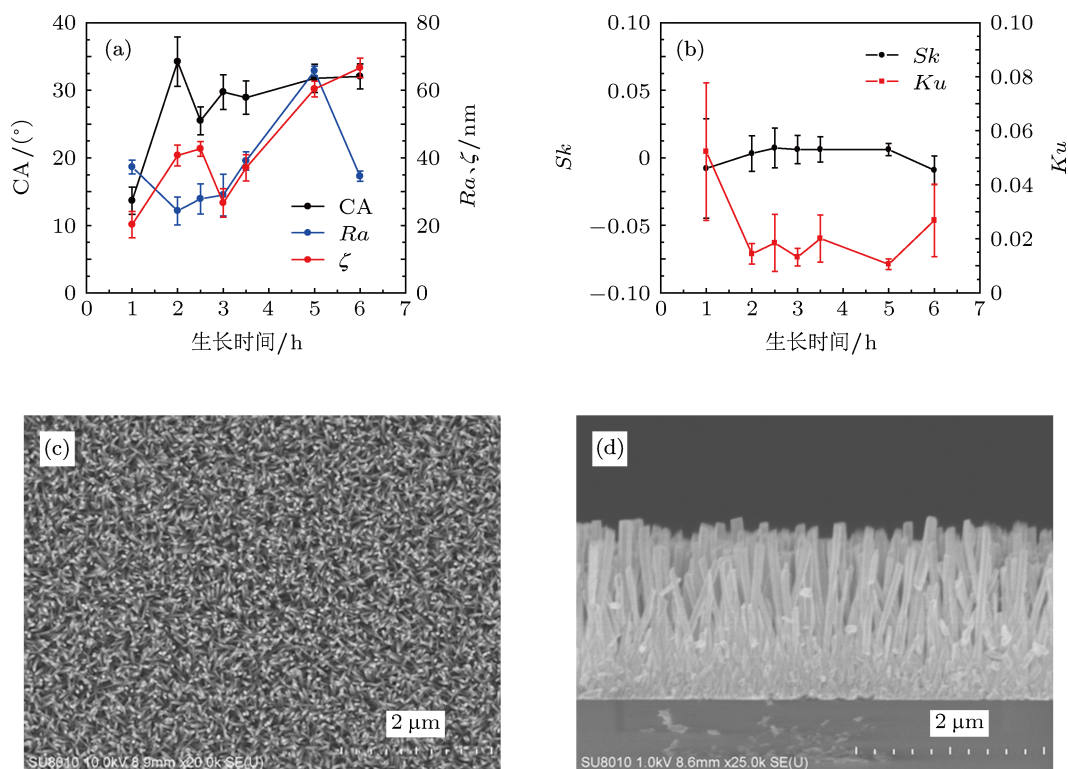


图6 (a) 生长时间与 CA, Ra, ζ 的关系; (b) 生长时间引起的 Sk, Ku 变化关系; (c) 生长时间为 1 h 时 ZnO 纳米线图; (d) 生长时间为 5 h 时 ZnO 纳米线截面图

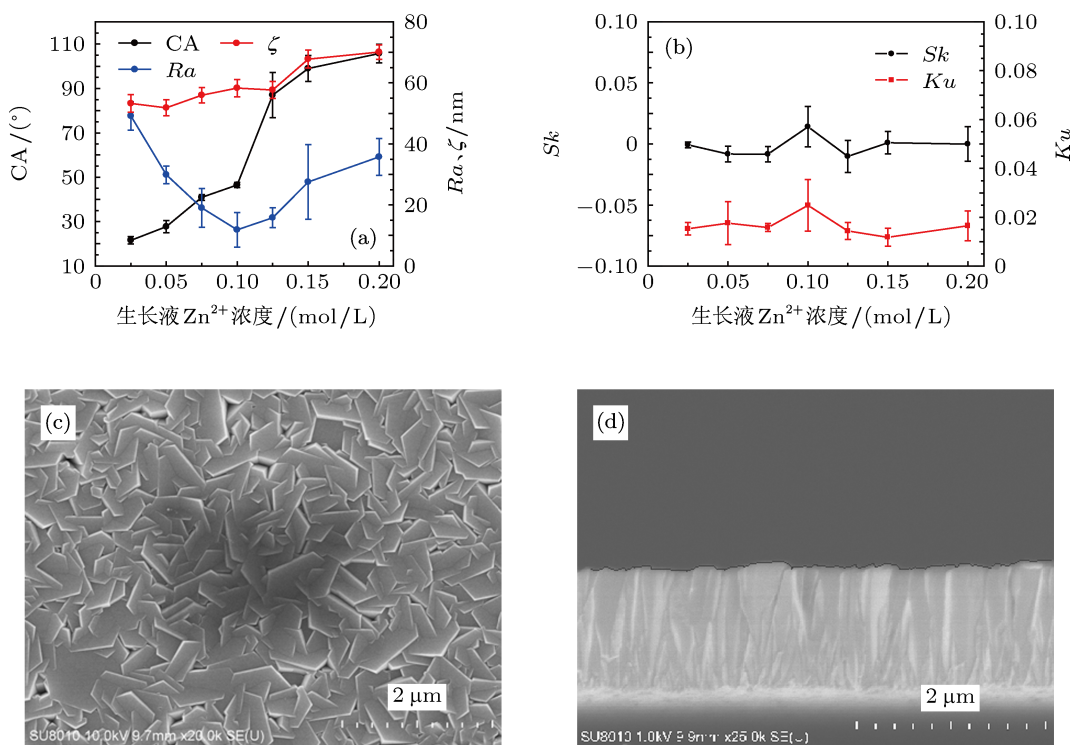


图7 (a) 生长液浓度与 CA, Ra, ζ 的关系; (b) 生长液浓度引起的 Sk, Ku 变化关系; (c) ZnO 纳米线重结晶俯视图; (d) ZnO 纳米线重结晶截面图

有一个阶跃,说明 ZnO 六边形结构直径增大,表面形貌长程有序的特点增强.由图 7(b)可知,当生长液浓度变化时, Sk 在零附近小幅波动,大于零时凸起居多,小于零时凹坑居多; Ku 一直小于 3 且小幅波动,体现了非高斯表面的特征.

4 结论

本文仿真分析了特征参数 Ra , Sk , Ku 和 ζ 对非高斯随机粗糙表面特性的影响关系,和实际表征结果相比较,该方法准确、便捷、成本低;改变生长时间、种子层溶液和生长液浓度等合成参数,在玻璃基底上批量制备了表面形貌不同的 ZnO 纳米线薄膜;基于 SEM 图像和 Matlab 图像处理算子对 ZnO 纳米线薄膜的表面形貌进行了提取和表征,提出了取样长度的确定方法,并确定了取样长度为

5 μm ;建立了合成工艺参数与 ZnO 纳米线薄膜表面形貌高度方向特征参数 Ra , Sk , Ku 以及水平方向特征参数 ζ 与 CA 的影响关系.结果表明,种子层浓度低, ZnO 纳米线呈正六边形,种子层浓度增高,纳米线呈现针尖状且相互黏附,使得 ZnO 纳米线薄膜呈现亲水性;改变生长时间均可得到亲水性的 ZnO 纳米线薄膜,生长时间增加使得纳米线之间黏附作用增强,表面相关性突出,此时 CA 的变化不符合 Wenzel 模型;改变生长液浓度, ZnO 纳米线薄膜先呈现亲水性,后疏水性,原因是纳米线之间发生了重结晶,表面形貌发生了显著地改变,对应的生长液浓度为 0.125 mol/L;只有当 ZnO 纳米线排列紧凑且形成均匀薄膜时,其表面形貌特征参数与接触角之间关系才适用于 Wenzel 模型.上述研究结果可以控制和改善 ZnO 纳米线薄膜的润湿性能,进而提高相应电化学、生物传感器的测试性能.

- [1] Dar G H, Umar A, Zaidi S A, Baskoutas S, Kim S H, Abaker M, Al-Hajry A, AL-Sayari S A 2011 *Science of Advanced Materials* **3** 901
- [2] Zhao Z, Lei W, Zhang X, Wang B, Jiang H 2010 *Sensors* **10** 1216
- [3] Li D Z, Zhu R 2013 *Chin. Phys. B* **22** 018502
- [4] Wei A, Wang Z, Pan L H, Li W W, Xiong L, Dong X C, Huang W 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 080702
- [5] Chang S J, Weng W Y, Hsu C L, Hsueh T J 2010 *Nano Communication Networks* **1** 283
- [6] Ciofani G, Genchi G G, Mattoli V 2012 *Materials Science and Engineering C* **32** 341
- [7] Song Z M, Zhao D X, Guo Z, Li B H, Zhang Z Z, Shen D Z 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 0252901 (in Chinese) [宋志明, 赵东旭, 郭振, 李炳辉, 张振中, 申德振 2012 物理学报 **61** 0252901]
- [8] Zheng Z K, Duanmu Q D, Zhao G X, Wang L D, Shen D Z 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 017804
- [9] Chen X M, Ji Y, Gao X Y, Zhao X W 2012 *Chin. Phys. B* **21** 116801
- [10] Yang Y H, Li Z Y, Wang B, Wang C X, Chen D H, Yang G W 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 5441
- [11] Feng X J, Feng L, Jin M H, Zhai J, Jiang L, Zhu D B 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 62
- [12] Lü J G, Huang K, Chen X M, Zhu J B, Meng F M, Song X P, Sun Z Q 2010 *Applied Surface Science* **256** 4720
- [13] Gong M G, Xu X L, Yang Z, Liu Y S, Liu L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 056701
- [14] Reizer R 2010 *Wear* **271** 539
- [15] Watson W, Spedding T A 1982 *Wear* **83** 215
- [16] Hu Y Z, Tonder K 1992 *Mach Tools Manufact* **32** 83
- [17] Wenzel R N 1936 *Industrial and Engineering Chemistry* **28** 988
- [18] Cassie A B D, Baxter S 1944 *Transactions of the Faraday Society* **40** 546
- [19] McHale G 2007 *Langmuir* **23** 8200
- [20] Nosonovsky M, Bhushan B 2008 *Langmuir* **24** 1525
- [21] Sun H, Zhang Q F, Wu J L 2006 *Acta Phys. Sin.* **56** 3479 (in Chinese) [孙晖, 张琦锋, 吴锦雷 2006 物理学报 **56** 3479]
- [22] He Y, Jiang C Y, Yin H X, Chen J, Yuan W Z 2011 *Journal of Colloid and Interface Science* **364** 219
- [23] Youssef S, Combette P, Podlecki J, Al-Asmar R, Foucaran A 2009 *Cryst. Growth Des.* **9** 1088
- [24] Yan J F, You T G, Zhang Z Y, Tian J X, Yun J N, Zhao W 2012 *Chin. Phys. B* **21** 098001
- [25] ISO 4287:1997, *Geometrical Product Specifications (GPS)—Surface texture: Profile method—Terms, definitions and surface texture parameters*
- [26] 2001 Edition Metrology. *The International Technology Roadmap for Semiconductors* The Semiconductor Industry Association, <http://public.itrs.net/> [2013-6-19]
- [27] 2003 Edition Metrology. *The International Technology Roadmap for Semiconductors* The Semiconductor Industry Association, <http://public.itrs.net/> [2013-6-19]
- [28] Nosonovsky M 2007 *Langmuir* **23** 9919

Relationships between synthesizing parameters, morphology, and contact angles of ZnO nanowire films*

Jing Wei-Xuan[†] Wang Bing Niu Ling-Ling Qi Han
Jiang Zhuang-De Chen Lu-Jia Zhou Fan

(State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering at Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 19 June 2013; revised manuscript received 26 July 2013)

Abstract

Synthesizing parameters in the hydrothermal method can affect directly the morphology and the contact angles of ZnO nanowires films, and thus the controllable wettability. In this paper effects of characteristic parameters on the properties of random rough surfaces are simulated, including arithmetical mean deviation of the profile, skewness, kurtosis and correlation length. Batches of ZnO nanowires films with varied morphology were synthesized in different concentrations of seed layer solution and growth solution, as well as growth time spans. Sampling length was determined and characteristic parameters of the profiles of ZnO nanowires films were extracted based on SEM micrographs and specific operators of Matlab software. With vertical and lateral parameters of the morphology introduced into Wenzel model, relationships between synthesizing parameters, morphology, and contact angles of ZnO nanowires films were established. It is concluded that the sampling length was determined to be 5 μm , crystallization between ZnO nanowires occurred as the concentration of growth solution was larger than 0.125 mol/L, resulting in hydrophobic ZnO nanowires films; different concentrations of seed layer solution and growth time spans led to hydrophilic ZnO nanowire films. These results can be used to immobilize various enzymes on ZnO nanowires films and further to improve the property of ZnO nanowires-based bio-sensors.

Keywords: ZnO nanowire, hydrothermal synthesis, surface morphology, contact angle

PACS: 81.07.Gf, 81.10.Dn, 06.30.Bp, 82.70.Uv

DOI: 10.7498/aps.62.218102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51075324, 90923001), the Key Program of the Ministry of Education of China (Grant No. 311001) and the Program of Chang Jiang Scholars and Innovative Research Team in University, China (Grant No. IRT1033).

[†] Corresponding author. E-mail: wxjing@mail.xjtu.edu.cn