

文章编号: 1000-324X(2006)05-1092-05

在二氧化钛修饰的基体上生长氧化锌纳米棒阵列的研究

杨安丽, 崔作林

(青岛科技大学纳米重点实验室, 青岛 266042)

摘 要: 以硝酸锌和六亚甲基四胺为主要原料, 采用简单、低温的水热法在预先用金红石二氧化钛薄膜修饰过的硅基体上生长了高取向性的 ZnO 纳米棒阵列. 运用扫描电子显微镜 (SEM), 透射电子显微镜 (TEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 对产物的结构和形貌进行了表征. 并且讨论了溶液浓度对 ZnO 形貌的影响. 测试结果表明, 在 0.025mol/L 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 水溶液中 70°C 反应 4h 后的 ZnO 纳米棒的平均直径为 100nm, 平均长度为 1 μm , 属于六方纤锌矿结构且沿 *c* 轴择优取向生长. 并且对制备出的 ZnO 纳米棒阵列薄膜进行了室温下的荧光测试, 发现 ZnO 纳米棒阵列膜在 389nm 处具有很强的紫外发射峰, 在 466nm 处有一个比较弱的发射峰.

关 键 词: ZnO 纳米棒阵列; TiO_2 薄膜; 水热法

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

1 引言

氧化锌 (ZnO) 是一种重要的宽禁带半导体功能材料, 其晶体结构为纤维锌矿结构. 室温下能带隙为 3.3eV, 激子束发光, 加上原材料资源丰富、价格便宜, 对环境无毒害的应用前景, 是近年来继 GaN 之后国际上又一研究热点. 最近, Yang^[1] 等人成功地观测到了 ZnO 纳米线阵列的激光发射现象, 更加激起了人们合成一维高度有序 ZnO 纳米结构的热情. 一维氧化锌纳米棒阵列还具有独特的光学、电学及声学性能, 使它在太阳能电池^[2]、光电二极管^[3]及声波过滤器^[4]等方面有广泛的应用前景. 高度取向的氧化锌纳米棒已由条件苛刻的固液法 (VLS)^[5], 化学气相沉积法 (MOCVD)^[6,7], 模板法^[8]及激光烧蚀法^[9]等方法制得, 但由于这些方法要求温度高, 不利于氧化锌纳米棒阵列大规模的应用.

Vayssieres^[10] 采用一种湿化学法在基底上制备出了高度取向的 ZnO 纳米棒, 直径在 200nm 左右. Yang^[11] 等人利用同质外延生长预先在基底上镀上一层 ZnO 溶胶膜, 然后在特定溶液中制备出高度取向的 ZnO 纳米棒阵列. 异质外延生长通常所需的基体比较昂贵, 且多数是绝缘的. 为此, 我们首先在硅基底上修饰一层金红石 TiO_2 薄膜, 然后采用低温水热法在大范围内制备出高取向性的 ZnO 纳米棒阵列, 并讨论了溶液浓度对其形貌的影响. 这种异质外延生长的 ZnO 纳米棒阵列将为制造新的纳米器件提供了有益的思路.

收稿日期: 2005-09-29, 收到修改稿日期: 2005-12-14

基金项目: 山东省自然科学基金 (Z2000F01)

作者简介: 杨安丽 (1982-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 崔作林. E-mail: cuizl@public.qd.sd.cn

2 实验方法

2.1 试剂

实验中所用的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (硝酸锌, 山东瑞星化工有限公司) 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (六亚甲基四胺, 江苏无锡化工厂) 均为分析纯。

2.2 ZnO 纳米棒阵列的制备

2.2.1 TiO_2 溶胶的制备

用量筒分别量取钛酸四丁酯 (CP) 68.07 mL, 溶剂无水乙醇 46.65 mL, 抑制剂二乙醇胺 19.29 mL, 放入三口烧瓶中搅拌 1 h. (钛酸四丁酯: 无水乙醇: 二乙醇胺 = 1:4:1 (摩尔比)). 另用量筒量取无水乙醇 134.01 mL, 去离子水 6.83 mL, 盐酸 (质量浓度为 37%) 0.5 mL 于大烧杯中混合均匀. (去离子水: 盐酸 = 2:0.03 (摩尔比)) 最后将混合液倒入三口烧瓶中, 并强烈搅拌 15 min. 待溶胶陈化 24 h 后, 即可用于镀膜。

2.2.2 TiO_2 薄膜的制备

将硅片用无水乙醇和去离子水洗净, 自然晾干. 采用浸渍-提拉法, 提拉速度为 3.0 cm/min. 具体工艺是: 拉完一层后, 在自然状态下干燥 10 min, 再拉第二层, 拉完后于 750°C 下煅烧, 并保温 1 h.

2.2.3 ZnO 纳米棒阵列的制备

把镀有 TiO_2 薄膜的硅片水平放入 100 mL 0.025 mol/L 的硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和 0.025 mol/L 的六亚甲基四胺 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) 的水溶液中, 在 70°C 反应 4 h 后, 等溶液自然冷却后, 把硅片取出用无水乙醇和蒸馏水洗涤并自然晾干以备表征使用。

2.3 ZnO 纳米棒的表征

样品的形貌采用扫描电子显微镜 (JEOL JSM-6700 FESEM, 工作电压 5.0 kV) 和透射电子显微镜 (JEM-2000EX TEM, 工作电压为 160 kV). 样品的结构采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, D/MAX-500, 辐射源 Cu K α).

2.4 ZnO 纳米棒的荧光特性

采用荧光光谱仪 (RF-5301PC, 以 Xe 灯为光源) 在激发波长 $\lambda = 338 \text{ nm}$ 测定 ZnO 纳米棒阵列薄膜的荧光光谱。

3 结果和讨论

3.1 ZnO 纳米棒阵列的表征

图 1(a) 为硅基体上修饰的金红石相 TiO_2 纳米粒子的 SEM 照片. 从图中可以看出 TiO_2 纳米粒子分散均匀, 粒径平均为 15~25 nm. 然后把预先修饰过的硅基体放入 0.025 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 水溶液中 70°C 反应 4 h 后, 取出用蒸馏水洗净晾干, 得到如图 1(b, c) 所示的 SEM 照片. 从图 1(b) 中可以看到 ZnO 纳米棒在大范围内生长的均匀致密, 其密度可达 $3.0 \times 10^{10} / \text{cm}^2$. 从图 1(c) 中可以看出 ZnO 纳米棒顶端为六边形. 对图 1(c) 中的 ZnO 纳米棒进行了统计, ZnO 纳米棒的直径大致分布在 40~50 nm 之间, 其中大多数直径在 100 nm 左右. 通过一系列不同生长时间的实验, 发现随反应时间的增长, ZnO 纳米棒的长度会从 100 nm 增至几微米。

用反应 4h 后得到的有 ZnO 纳米棒的硅片放入无水乙醇中超声, 得到如图 2 所示的单根 ZnO 纳米棒的 TEM 照片. 其直径与长度基本与 SEM 照片吻合. 以纳米棒其中一段做选区电子衍射, 得到的电子衍射如图 2 中插图, 表明所得的 ZnO 纳米棒为单晶, 沿 [0002] 方向生长.

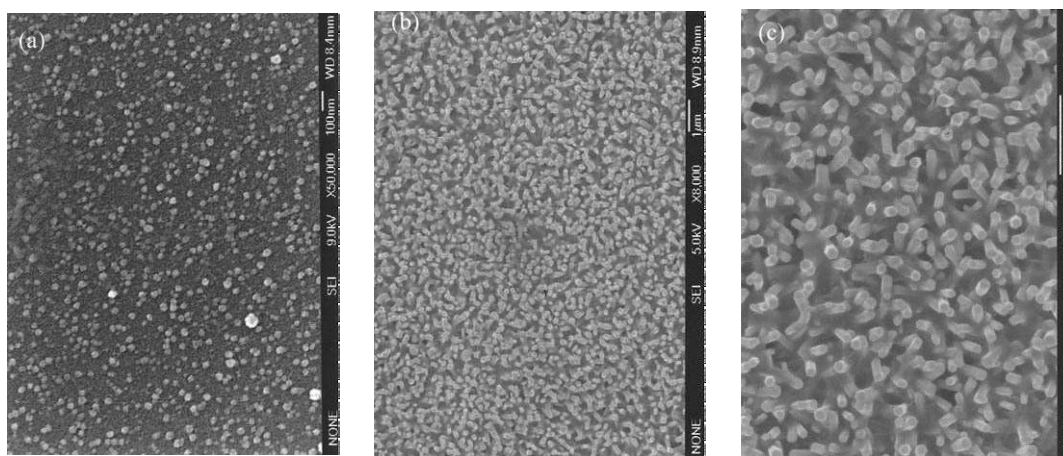


图 1 (a) 硅基体上分散均匀的金红石 TiO_2 纳米粒子薄膜的 SEM 照片; (b,c) 分别为预先修饰一层金红石 TiO_2 薄膜的硅基体上生长的 ZnO 纳米棒阵列的低倍和高倍的 SEM 照片

Fig. 1 (a) SEM image of rutile TiO_2 films that dispersed uniformly on a silicon wafer; (b) a low magnification SEM image and (c) a high magnification SEM image of ZnO nanorod arrays grown on the silicon wafer coated with rutile TiO_2 films

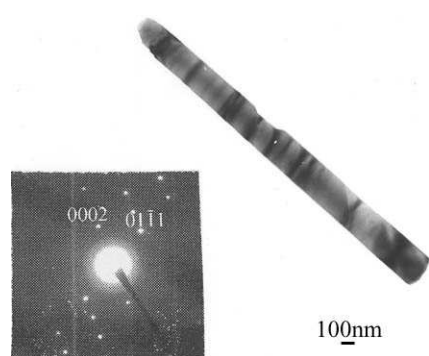


图 2 单根 ZnO 纳米棒的 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of a single ZnO nanorod

The inset is the corresponding electron diffraction

图 3 是预先修饰一层 TiO_2 薄膜的硅基体上生长的 ZnO 纳米棒阵列的 XRD 图谱. 分析可知, 衍射曲线中除来自 2θ 为 30° 、 47° 附近的基体硅片 Si 的衍射峰及在 $2\theta=36.3^\circ$ 、 63.0° 、 69.7° 附近的金红石 TiO_2 峰外, 还有在 $2\theta=31.7^\circ$ 、 34.4° 、 36.2° 、 47.5° 、 56.6° 、 62.8° 、 67.9° 附近出现的 ZnO 的衍射峰. 且 ZnO 为六方纤锌矿结构. 其晶格常数为: $a=0.3249\text{nm}$, $c=0.5206\text{nm}$. 对于六方 ZnO, 通常是 (100) 和 (101) 面衍射峰最强 (JCPDS 36-1451). 而本文制得的 ZnO 纳米棒阵列 (101) 面的衍射峰最强, 主要是因为金红石 TiO_2 的 (101) 面与 ZnO 的 (101) 面重叠所致. (002) 面的衍射峰的增强说明了 ZnO 纳米棒沿 [0002] 择优取向生长.

3.2 ZnO 纳米棒阵列的荧光特性

图 4 为室温下测得的在反应浓度为 0.025mol/L 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 水溶液中 70°C 反应 4h 后所得的 ZnO 纳米棒阵列膜的光致发光光谱. ZnO 薄膜的光致发光峰主要有 380nm 左右的紫外发射峰和 510nm 左右的绿光发射峰. 其中, 当薄膜中氧空位含量较高, 即生长的薄膜缺陷较多时, 后者才会出现. 由图 4 可看出, 所制备的 ZnO 纳米棒阵列在 389nm

附近有一个强的紫外发射峰, 这主要是由于自由激子的带间跃迁复合产生的. 同时在 466nm 左右出现了一个比较弱的发射峰, 其发光机理不十分清楚, 可能与结构中的缺陷有关. 由于没有出现 510nm 的发射峰, 说明我们制备得到的 ZnO 纳米棒阵列薄膜的质量较好, 有良好的紫外发光性能.

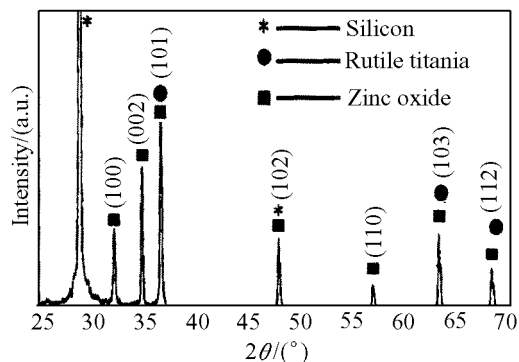


图 3 预先修饰一层金红石 TiO_2 薄膜的硅基体上生长的 ZnO 纳米棒阵列的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of ZnO nanorod arrays grown on a silicon wafer coated with rutile TiO_2 films

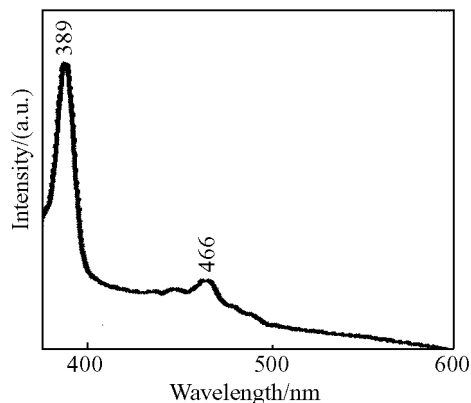


图 4 室温下 ZnO 纳米棒阵列的荧光光谱图

Fig. 4 Room-temperature photoluminescence spectrum of ZnO nanorod array film

3.3 溶液浓度对 ZnO 形貌的影响

图 5 是不同溶液浓度下生长的 ZnO 的 SEM 照片. 当溶液浓度减少十倍 (0.0025mol/L) 时, 则可得到针状的 ZnO 纳米棒 (如图 5(a) 所示), 其细的一端直径大约为 60nm , 粗的一端直径大约为 150nm , 长度大约为 $2\mu\text{m}$. 而当溶液的浓度增加十倍 (0.25mol/L) 时, 烧杯中很快出现大量的白色沉淀, 在硅的基体上则不能得到一维的 ZnO 纳米棒, 将沉淀用蒸馏水离心洗涤, 如图 5(b) 所示, 得到的 ZnO 粒子发生严重团聚. 这可能与 ZnO 在不同的 pH 值下的生长习性^[12] 有关, 在弱酸或中性溶液中晶粒呈长柱状, 一头呈尖锥状, 一头为平面. 随溶液碱度的增加, 晶粒变为短柱状甚至粒状.

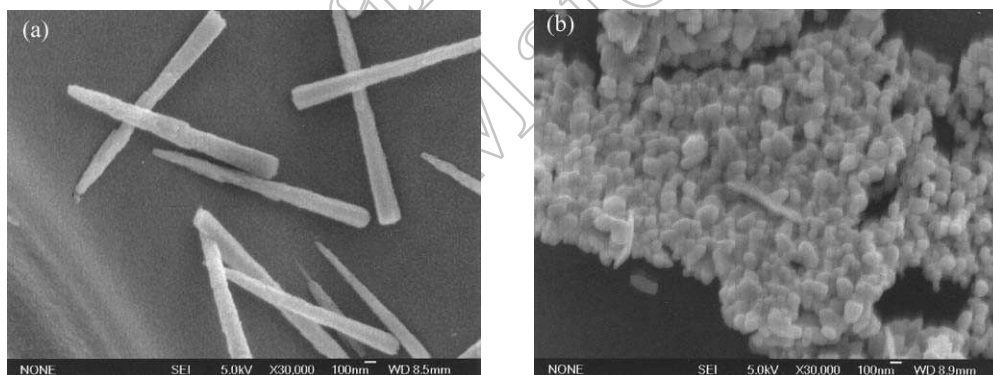


图 5 不同溶液浓度下生长的 ZnO 的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of ZnO grown in the solution with different concentration

(a) 0.0025mol/L ; (b) 0.25mol/L

4 结论

采用预先在硅基底上镀一层金红石 TiO_2 薄膜, 在 0.025mol/L 的水溶液中制备出高取向性的 ZnO 纳米棒阵列. 测试结果表明, ZnO 纳米棒为单晶, 属于六方晶系, 具有沿 (002) 晶面择优生长的特征, 其直径大约为 100nm , 长度约为 $1\mu\text{m}$. 且该阵列薄膜具有良好的紫外光致发光性能, 为制备 ZnO 紫外激光器等纳米器件提供了一条简单可能的途径.

参考文献

- [1] Huang M, Mao S, Feick H, *et al.* *Science*, 2001, **292**: 1897–1899.
- [2] Grangvist C G. *Thin Solid Films*, 1990, **193/194**: 730–741.
- [3] Saito N, Haneda H, Sekiguchi T, *et al.* *Adv. Mater.*, 2002, **14**: 418–421.
- [4] Emanetoglu N W, Gorla C, Lu Y. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 1999, **2**: 247–252.
- [5] Hang M, Wu Y, Feick H, *et al.* *Adv. Mater.*, 2001, **13**: 113–116.
- [6] El-Yadouni A, Boudrioua A, Loulergue J C, *et al.* *Optical Material.*, 2005, **27**: 1391–1395.
- [7] Park W I, Yi G, Kim M, *et al.* *Adv. Mater.*, 2002, **14**: 1841–1843.
- [8] Li Y, Meng G W, Zhang L D. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**: 2011–2013.
- [9] Sun Y, Fuge G M, Ashfold M N R. *Chemical Physics Letters*, 2004, **396**: 21–26.
- [10] Vayssiers L. *Adv. Mater.*, 2003, **15**: 464–466.
- [11] Greene L E, Law M, Goldberger J, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**: 3031–3034.
- [12] 王步国, 仲维卓, 施尔畏, 等. 人工晶体学报 (Journal of synthetic crystals), 1997, **26**: 103–107.

ZnO Nanorod Arrays Grown on the Substrate Coated with TiO_2 Films

YANG An-Li, CUI Zuo-Lin

(Key Laboratory of Nanomaterials, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: ZnO nanorod arrays were obtained on a silicon wafer coated with rutile TiO_2 thin films by a hydrothermal method. They were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), and selected area electron diffraction (SAED). The effect of the concentration of the solution was also investigated. The results reveal ZnO nanorods prepared in mixture of 0.025mol/L of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ at 70°C for 4h are about 100nm in average diameter and about $1\mu\text{m}$ in length, which possess wurtzite structure with a c -axis growth orientation. The room temperature photoluminescence of the as-prepared ZnO films exhibits a strong UV emission at about 389nm and a weak emission at about 466nm .

Key words ZnO nanorod arrays; TiO_2 films; hydrothermal