

文章编号: 1000-324X(2007)03-0403-04

## 水热法制备氧化锌阵列及其形貌控制

李必慧, 唐一文, 张新, 姜云, 罗利娟, 贾志勇

(华中师范大学 物理科学与技术学院, 武汉 430079)

**摘要:** 低温条件下, 采用水热法, 通过控制前驱溶液的 pH 值, 在预先镀有 ZnO 纳米膜的导电玻璃衬底上制备了形貌各异的 ZnO 阵列, 用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 和紫外-可见分光光度计等分析手段对 ZnO 纳米棒的结构和形貌进行了表征。同时还对不同形貌阵列的形成机理进行探讨。结果表明, 所制 ZnO 纳米棒为单晶, 沿 *c* 轴择优生长。在 pH 值为 10.5 左右时, 能得到取向性好、直径均匀 ( $d \sim 80\text{nm}$ ) 的 ZnO 纳米棒阵列。光学测试表明, 在可见光区透光率超过 80%, 禁带宽度约为 3.25eV。

**关键词:** 水热法; 氧化锌阵列; pH 值; 形貌

**中图分类号:** O642; O484; O78 **文献标识码:** A

## Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorod Arrays and Their Morphology Control

LI Bi-Hui, TANG Yi-Wen, ZHANG Xin, JIANG Yun, LUO Li-Juan, JIA Zhi-Yong

(College of Physical Science and Technology, Central China Normal University, Wuhan 430079, China)

**Abstract:** By using the hydrothermal method, the ZnO nanorod arrays with different morphologies were synthesized on ZnO nanoparticle-coated transparent conductivity glasses (TCO) at low temperatures by controlling the pH value of precursory solutions. The ZnO nanorod arrays were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) and ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-Vis). Furthermore, the mechanism was primary discussed. The results show that the ZnO nanorod is a single crystal and it grows along *c* axis. When the pH value is about 10.5, the array is well-aligned and the diameter of the nanorod is uniform. Optical characterization shows that the optical transmittance of the film is higher than 80% in the visible wavelength and its band gap is about 3.25eV.

**Key words** hydrothermal; ZnO array; pH value; morphology

### 1 引言

氧化锌是一种具有纤锌矿结构的直接带隙半导体材料。室温下的禁带宽度为 3.37eV, 束缚激子能为 60meV, 室温下易被激发。氧化锌具有稳定性高、毒性小、能阻隔紫外光等优点<sup>[1,2]</sup>。在基底上高度有序生长的 ZnO 纳米材料可制作短波激光器<sup>[3]</sup>和 Grätzel 太阳能电池电极<sup>[4-7]</sup>。目前, 制备 ZnO 纳米阵列的方法很多, 有基于气-液-固生长机理

(VLS)<sup>[8,9]</sup>的方法、化学气相沉积法 (CVD)<sup>[10]</sup>、电化学沉积法<sup>[11]</sup>、湿化学法<sup>[12,13]</sup>、模板法<sup>[14]</sup>等。

其中液相法制备 ZnO 阵列以其低温、廉价, 且反应条件易控等优点得到进一步的发展。Vayssieres 等通过一步法直接在基底上生长出了 ZnO 微米级阵列, 棒的直径达到  $1\mu\text{m}$ <sup>[12]</sup>。近年来, 预先在基底上修饰一层氧化锌颗粒作晶种的方法使 ZnO 阵列得到改善, 有助于生成取向性一致、半径较小的纳米

收稿日期: 2006-06-26, 收到修改稿日期: 2006-09-11

基金项目: 武汉市重大科技攻关项目之纳米专项 (20041003068-09); 教育部留学回国人员启动基金

作者简介: 李必慧 (1981-), 女, 硕士研究生。通讯联系人: 唐一文。E-mail: ywtang@phy.ccnu.edu.cn

棒阵列<sup>[15-17]</sup>. Zhang 等人利用 Vayssieres 的方法在玻璃上制得微米棒, 并研究了反应物浓度和 pH 值对微米棒形貌和结构的影响<sup>[18]</sup>. 本工作采用水热法, 通过控制前驱溶液的 pH 值, 在修饰过 ZnO 颗粒的基底上, 制备出了形貌各异的 ZnO 纳米棒阵列, 且纳米棒直径较小、长径比较大.

## 2 实验

实验所用药品醋酸锌 ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 乙二醇胺 ( $(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})$ ), 六亚甲基四胺 ( $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ), 硝酸锌 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 和无水乙醇, 均为分析纯.

### 2.1 ZnO 膜的制备

胶体的制备: 将醋酸锌与乙二醇胺以 5: 6(摩尔比) 溶于无水乙醇中,  $60^\circ\text{C}$  恒温搅拌 30min, 得到无色透明胶体.

将导电玻片 (TCO: 普通玻璃表面有一层掺 F 的  $\text{SnO}_2$  薄膜, 日本 Asahi 公司) 洗干净, 用提拉机在上述胶体中提拉 (约  $24\text{cm}/\text{min}$ ), 室温下空气中晾干后, 再将其置于马弗炉中,  $500^\circ\text{C}$  退火 30min, 冷却至室温, 导电玻片上即得到一层致密、均匀的 ZnO 膜, ZnO 粒径约 10nm.

### 2.2 ZnO 阵列的制备

取  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  溶于去离子水, 向其中加入  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  配成 60mL 溶液, 使  $\text{Zn}^{2+}$  与  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  浓度均为  $0.1\text{mol}/\text{L}$ , 磁力搅拌下, 用氨水调节溶液 pH 值至 8.6、9.0 和 10.5(分别编号为 1、2 和 3#). 将 ZnO 膜导电玻片置于 3 个聚四氟乙烯反应釜内, 分别倒入上述前驱溶液, 在  $95^\circ\text{C}$  时反应 4h, 降温至室温后取出玻片, 在 ZnO 致密膜上即覆盖一层 ZnO 阵列膜(三种前驱溶液对应的阵列膜编号分别为 1、2 和 3#), 用去离子水冲洗掉玻片表面的白色沉淀和多余的离子.

### 2.3 ZnO 阵列的表征

利用 X 射线衍射仪 (德国, Bruker D8) 确定薄膜的晶体结构; 采用高分辨扫描电镜 (日本 JEOL, JSM-6700F) 观察样品表面形貌; 将导电玻片上刮下来的 ZnO 阵列膜, 分散在无乙醇中超声, 在透射电镜 (日本 JEOL, JEM-2100, JSM-2010) 下观察. 用 UV-2550 紫外-可见光分光光度计 (日本, Shimadzu 公司) 测量光吸收.

## 3 结果和讨论

利用 X 射线衍射仪记录了三种不同 pH 值条件下制备得到的薄膜的 XRD 图谱, 结果发现 XRD 图

谱基本相同, 图 1 给出了 2\* 样的结果. 图中除 \* 标示的峰为 TCO 的反射峰外,  $2\theta$  为  $34.42^\circ$ 、 $36.2^\circ$  和  $62.7^\circ$  的峰分别对应于晶格常数为  $a=0.3245\text{nm}$ 、 $c=0.5206\text{nm}$  的六方 ZnO 晶体的 (002)、(101)、(103) 晶面的反射, 峰位与标准图谱 (JCPDS Card No.75-0576) 一致, 表明 ZnO 晶体为纤锌矿结构, 并且具有明显的 [002] 择优取向.

图 2(a)、2(b) 和 2(c) 分别为样品 1、2 和 3\* 的 SEM 图像. 由图可见, 三种阵列形貌不同, 但均生长致密均匀. 2(a) 中纳米棒显示螺旋向上生长, 棒平均直径较大, 上细下粗, 顶部呈尖状, 取向性好; 2(b) 中纳米棒具有光滑的表面, 平均直径较小 ( $30\sim 70\text{nm}$ ), 顶部呈正六边形, 也是上细下粗; 2(c) 中纳米棒表面光滑, 呈大小均匀的六棱柱结构, 直径约  $80\text{nm}$ , 取向性好.

图 2(d) 是与 2(b) 图对应的 ZnO 阵列的截面扫

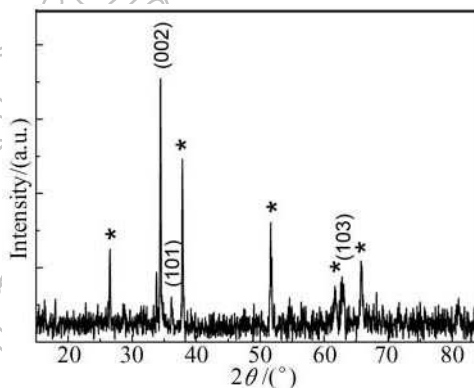


图 1 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD pattern of the ZnO film

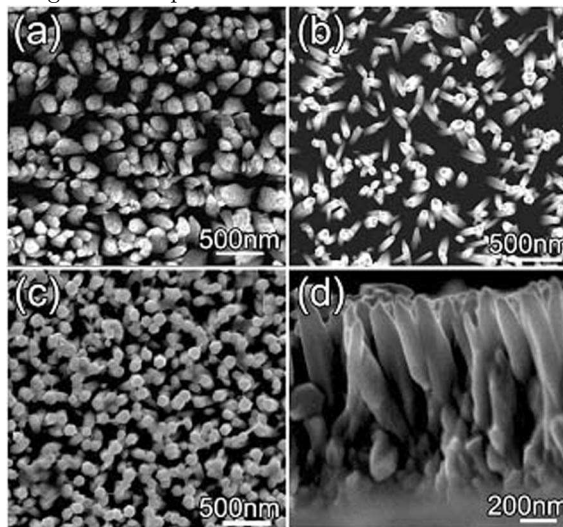


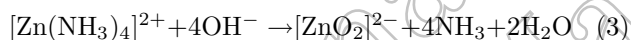
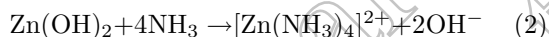
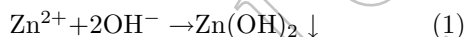
图 2 不同条件下生长的 ZnO 阵列的正面 ((a) pH=8.6, (b) pH=9, (c) pH=10.5) 和截面 SEM 图 ((d) pH=9)  
Fig. 2 SEM images of ZnO array prepared in different conditions((a) pH=8.6, (b) pH=9, (c) pH=10.5) and its cross-section SEM image ((d) pH=9)

描图像, 纳米棒垂直 TCO 基底定向生长, 取向基一致, 呈阵列形式, 并且棒与棒之间分立有序. 在靠近玻璃的部分, 可以看到一些颗粒, 这即是用提拉法制备的 ZnO 纳米颗粒, 在阵列生长中作为晶种, 它不仅可减少水热生成的 ZnO 层与导电玻片间的晶格失配, 起到缓冲层的作用, 同时, ZnO 作籽晶有利于 ZnO 纳米棒的定向生长<sup>[19]</sup>. 图中纳米棒的长度约 1 $\mu$ m.

图 3 所示是样品 2\* 的 TEM 图像, 由图可见, 纳米棒一端比另一端稍粗, 这与图 2(b) 和 2(d) 的 SEM 形貌相对应. 在图 3(a) 中任选一根纳米棒作选区电子衍射, 其结果如图 3(b) 所示, 图中衍射斑点明锐, 可见纳米棒呈单晶, 并可标定为六角 ZnO 结构, 这与 XRD 结果相符. 图 3(c) 是该纳米棒的 HRTEM 图像, 显示纳米棒晶化程度好, 沿 *c* 轴向生长.

由上述实验结果可知, 水热处理前用氨水调节溶液的 pH 值对生成的 ZnO 阵列形貌有很大影响. 氨水在整个过程中不仅提供碱性环境, 传输 Zn<sup>2+</sup>, 同时也作配位剂, 与 Zn<sup>2+</sup> 形成配合物<sup>[20]</sup>.

加氨水前, 溶液 pH 值约 6.5, 溶液中只有极少许 Zn(OH)<sub>2</sub>, 随着氨水的加入, 溶液中反应按 (1) 进行, 白色沉淀不断增多. 当溶液中 Zn<sup>2+</sup> 反应完全后, Zn(OH)<sub>2</sub> 溶于氨水中, 按反应 (2) 进行.



溶液的 pH=9.0 时, 悬浮有大量白色 Zn(OH)<sub>2</sub> 颗粒及部分 [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, 在密封体系恒温时, [Zn-

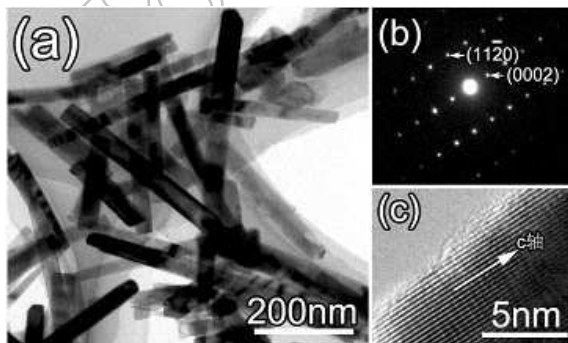


图 3 ZnO 纳米棒 (pH=9) 的 TEM 形貌图 (a), 单根纳米棒的 SAED 图 (b) 和与图 (b) 对应的 HRTEM 图 (c)

Fig. 3 TEM image of ZnO nanorods (a), SAED pattern of single nanorod (b) and HRTEM image (c) corresponding to (b)

(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 又会经反应 (3) 生成 [ZnO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, [ZnO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> 按反应 (4) 生成 ZnO 微晶, 这些微晶在预先制得的 ZnO 晶粒上成核, 由于 ZnO 沿 *c* 轴较快生长<sup>[21]</sup>, 所以晶粒沿 *c* 轴方向逐渐长高. 随着溶液中 [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 的减少, Zn(OH)<sub>2</sub> 不断溶解以补充其浓度, 使反应得以进行. 由于溶液中氨水的浓度很小, 方程 (3) 的反应速率很大, ZnO 晶体生长速度较快, 因此纳米棒在生长方向直径不均匀 (如图 2(b) 所示).

3# 溶液的配制是在 2# 溶液基础上继续滴加氨水, pH 值达到 10.5 时, Zn(OH)<sub>2</sub> 基本反应完全 (见方程 (2)), 此时溶液变澄清, 溶液中有大量的锌氨络离子. 由于在此 pH 值下, 氨水的浓度较大, 因此反应 (3) 进行的比较缓慢, 从而减小了 [ZnO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> 的生成速率, 因此 ZnO 晶体生长缓慢, 结晶完全, 纳米棒直径均匀.

以 1# 前驱溶液 (pH=8.6) 制得的纳米棒能明显看到六边形的结构花纹, 且六边形逐渐减小, 这可能是纳米棒螺旋生长所致, 当螺旋在 *c*(0001) 面运动一周时, *c*(0001) 面就升高一个台阶高度, 但具体生长过程还有待于进一步研究.

当前驱溶液的 pH 值进一步增大 (pH>10.5) 时, 实验表明不会有阵列生成, 甚至修饰在导电玻片上 ZnO 颗粒也溶解了, 这是因为溶液中氨水的浓度太大, 使得方程 (3) 向逆反应方向进行. Zn<sup>2+</sup> 最终完全以锌氨络合物形式存在.

以 TCO 作参比, 测量样品 1、2、3\* 的紫外-可见吸收, 测量结果表明三种样品的吸收谱无显著的差别. 图 4 给出了样品 2\* 的紫外-可见吸收谱. 由朗伯-比尔定律  $A = -\lg T$  (其中,  $A$  为吸光度,  $T$  为透射比) 计算表明, 在 500~800nm 的波长范围

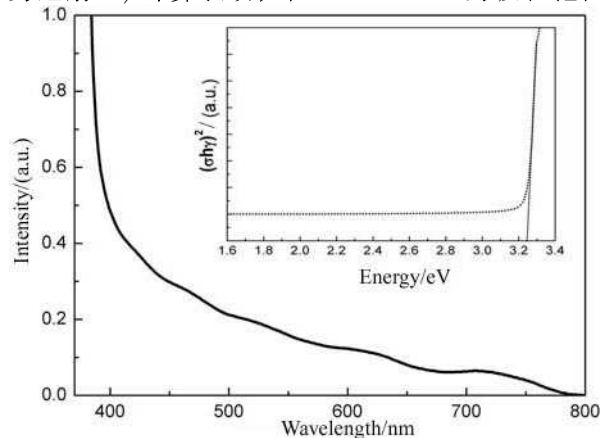


图 4 ZnO 阵列的紫外-可见吸收谱和带隙的确定  
Fig. 4 UV-Vis absorption of the ZnO nanorod array  
Inset shows the determination of energy gap

内,透光度超过 80%. 对于直接带隙半导体,吸收系数  $\sigma$  满足方程  $(\sigma h\gamma)^2 = A(h\gamma - E_g)$ , 其中  $\sigma$  为吸收系数,  $h\gamma$  是光子能量,  $E_g$  为直接带宽,  $A$  为与材料有关的常数. 把样品的吸收光谱中的数据进行处理并作  $(\sigma h\gamma)^2 - h\gamma$  的关系曲线(图 4 插图), 可以求得对应的纳米 ZnO 阵列膜的禁带宽度  $E_g = 3.25\text{eV}$ , 这个值与 ZnO 块体材料的带隙基本一致.

## 4 结论

通过水热法在预先镀有纳米 ZnO 颗粒的导电玻片上, 制备出 ZnO 纳米棒阵列, 且纳米棒为单晶, 沿  $c$  轴择优生长. pH 值对 ZnO 阵列形貌的影响很大. 实验表明, 在用氨水调节 pH 值时, 恰好使溶液中的  $\text{Zn}^{2+}$  络合, 得到的阵列取向性好、直径均匀、长径比较高. 光学测试结果表明, ZnO 阵列薄膜在可见光区透过率高, 适合作 Grätzel 电池的半导体窗口材料.

## 参考文献

- [1] Mahalingam T, John V S, Sebastian P J. *Mater. Res. Bull.*, 2003, **38**: 269-277.
- [2] Ismail B, Abaab M A, Rezig B. *Thin Solid Films*, 2001, **383**: 92-94.
- [3] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. *Science*, 2001, **292**: 1897-1899.
- [4] Chan H B, Aksyuk V A, Kleiman R N, et al. *Science*, 2001, **291**: 1941-1944.
- [5] Law M, Greene L E, Johnson J C, et al. *Nature Material*, 2005, **4**: 455-459.
- [6] Baxter J B, Aydil E S. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**: 053114.
- [7] Gao Y F, Nagai M. *Langmuir*, 2006, **22**: 3936-3940.
- [8] Huang M H, Wu Y, Feick H, et al. *Advance Material*, 2001, **13**: 113-116.
- [9] He J H, Hsu J H, Wang C H, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**: 50-53.
- [10] Kar S, Pal B N, Chaudhuri S, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**: 4605-4611.
- [11] Xu L, Guo Y, Liao Q, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**: 13519-13522.
- [12] Vayssieres L, Keis K, Lindquist S-E, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**: 3350-3352.
- [13] Wu X D, Zheng L J, Wu D. *Langmuir*, 2005, **21**: 2665-2667.
- [14] HSU W P J, Tian Z R, Simmons N C, et al. *Nano Lett.*, 2005, **5**: 83-86.
- [15] Zhang H, Yang D R, Ma X Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**: 17055-17059.
- [16] Li Q C, Kumar V, Li Y, et al. *Chem. Mater.*, 2005, **17**: 1001-1006.
- [17] Zhang L L, Guo C X, Chen J G, et al. *Chin. Phys.*, 2005, **14**: 586-591.
- [18] 刘晓新, 靳正国, 王惠, 等 (LIU Xiao-Xin, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (4): 999-1004.
- [19] 刘红霞, 周圣明, 李抒智, 等. 物理学报, 2006, **55** (3): 1398-1401.
- [20] Fang Y P, Pang Q, Wen X G, et al. *Small*, 2006, **2**: 612-615.
- [21] Li W J, Shi E W, Zhong W Z, et al. *J. Cryst. Growth*, 1999, **203**: 186-196.