

水热法制备氧化锌纳米棒*

刘长友[†] 李焕勇 介万奇

(西北工业大学材料学院, 西安 710072)

摘要: 以 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Zn , CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)和 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 等为原料, 采用水热法和改进的水热法, 在 $180^\circ C$ 制备了氧化锌(ZnO)纳米棒束及纳米棒阵列薄膜. 用 XRD, SEM, FE-SEM 及 HR-TEM 对样品进行了表征. 具有六方纤锌矿结构的 ZnO 纳米棒直径在 $40\sim 80nm$ 左右. 以负离子配位多面体生长基元理论讨论了 ZnO 晶体的生长过程及反应条件对 ZnO 形貌的影响. 样品光致发光谱测试结果表明, 纳米棒束、阵列具有强的紫外光发射峰和不同强度的蓝绿光发射峰.

关键词: 氧化锌; 水热法; 纳米棒; 阵列薄膜; 结构与形貌

PACC: 7280E; 8120

中图分类号: O611.62; O784

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0316-06

1 引言

ZnO 作为新一代宽禁带、直接带隙的多功能 II-VI 族半导体材料, 具有优良的光电、透明导电、压电、气敏、压敏等特性. ZnO 半导体室温带隙为 $3.37eV$, 且束缚激子能高达 $60meV$, 使其在紫外半导体光电子器件方面具有很大的潜在应用价值^[1]. 不仅如此, ZnO 纳米材料更具有优异的光学、电学、化学和生物性能. 近年来报道的 ZnO 纳米线阵列的激光发射现象^[2] 激起了人们合成一维及一维高度有序 ZnO 纳米结构的热情, 使 ZnO 成为材料科学领域的研究热点. 目前, 制备 ZnO 纳米材料的方法很多^[3~6], 不同方法制备 ZnO 纳米材料的机理和最终产品的形貌各有差异, 其中水热法和溶剂热法因具有简单易控的优点而倍受关注. 本文采用水热法和改进的水热法, 制备了 ZnO 纳米棒束及纳米棒阵列, 并就生长过程及影响材料形貌的因素进行了分析讨论.

2 实验

2.1 ZnO 纳米材料的合成

工艺 1: 取 $2mmol Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (分析纯) 溶解于适量的去离子水中, 然后加入一定量 $N_2H_4 \cdot H_2O$ (80%) 得到总体积为 $35mL$ 的混合溶液, 搅拌数分钟后将该液体装入 $45mL$ 带有聚四氟乙烯衬里的反应釜中密封, 于 $180^\circ C$ 保温 $24h$ 后自然冷却至室温. 过滤收集白色沉淀物, 用去离子水反复冲洗沉淀物, 然后在 $50\sim 60^\circ C$ 干燥 $4h$.

工艺 2: 将磨抛好的金属 Zn 片 (99.9999%, $5mm \times 10mm \times 1mm$) 放入 $45mL$ 带有聚四氟乙烯衬里的反应釜中, 再加入 $25mL$ 去离子水, 中和 $10mL N_2H_4 \cdot H_2O$ (80%), 密封, 于 $180^\circ C$ 保温 $36h$ 后自然冷却至室温. 取出 Zn 片, 过滤收集沉淀物, 用去离子水多次冲洗, 然后将 Zn 片和沉淀物在 $50\sim 60^\circ C$ 干燥数小时.

工艺 3: 将 $2mmol Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (分析纯) 溶解于适量的去离子水中, 加入 $4mmol$ 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 加热并搅拌成微乳色液体, 冷却后加入 $5mL N_2H_4 \cdot H_2O$ (80%), 得到总体积为 $35mL$ 的溶液, 再搅拌数分钟后将该液体转移到带有聚四氟乙烯衬里的反应釜中密封, 于 $180^\circ C$ 保温 $24h$ 后自然冷却至室温. 用丙酮过滤收集白色沉淀物, 多次用热的去离子水冲洗, 然后在 $50\sim 60^\circ C$ 干燥.

2.2 分析与表征

所制样品的 X 射线双晶衍射 (XRD) 测试在日本理学 D/max-3C X 射线衍射仪上进行, 采用 $CuK\alpha$ 靶 ($\lambda = 0.1548nm$), 扫描速率为 $0.02^\circ/s$, 2θ 测量范围为 $20\sim 70^\circ$; 样品的微观形貌分析采用 Hitachi S-570 扫描电镜、JSM 6700F 场发射扫描电镜及 JEM-2010 高分辨率透射电镜. 室温光致发光谱 (PL) 在 Hitachi F-4500 光致发光谱仪上进行测试.

3 结果与讨论

3.1 结构与形貌

图 1 是所制样品的 XRD 图谱, 该图谱与 JCPDS 卡片号 36-1451 一致, 表明产品均为纤锌矿结构

* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 50336040)

[†] 通信作者. Email: cyliugj2005@mail.nwpu.edu.cn

2006-12-15 收到

的 ZnO, 衍射图中没有其他杂质相, 表明获得的产品全为 ZnO.

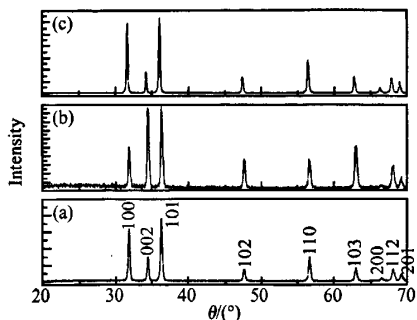


图 1 ZnO 样品的 XRD 图谱 (a) 工艺 1; (b) 工艺 2; (c) 工艺 3

Fig. 1 XRD spectra of ZnO samples (a) Procedure 1; (b) Procedure 2; (c) Procedure 3

图 2 是由工艺 1 制备的 ZnO 样品的 SEM 形貌图像. 在图 2(a)中可以看到 ZnO 呈球状, 其直径在

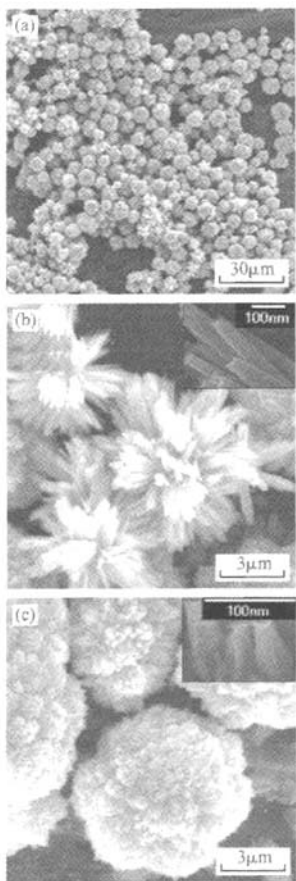


图 2 ZnO 样品的 SEM 图像(工艺 1)

Fig. 2 SEM images of ZnO sample (Procedure 1)

4~6 μm. 图 2(b), (c) 是这种结构的放大图, 我们分别形象地称之为花状和菜花状. 插图是在 JSM 6700F 场发射扫描电镜上拍摄的形貌图. 由图中可观察到纳米棒直径为 40nm 左右, 其顶端呈锥台状.

图 3 为 JSM 6700F 场发射扫描电镜拍摄的样品(工艺 3)形貌图. 在低放大倍数下观察(如图 3(a)所示), ZnO 呈棒束状. 图 3(b), (c) 分别给出了棒束的放大图. 从图 3(b)可以看到, ZnO 纳米棒呈六面

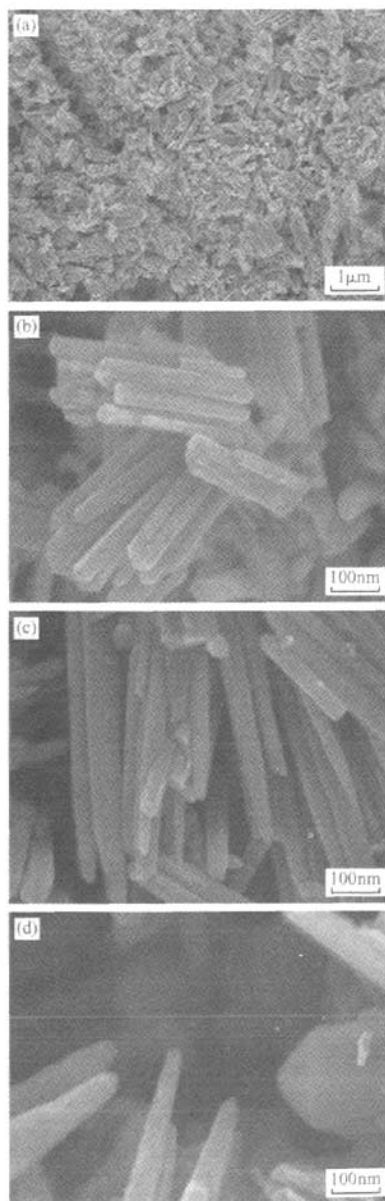


图 3 ZnO 样品的 FE-SEM 图像(工艺 3)

Fig. 3 FE-SEM images of ZnO sample (Procedure 3)

柱状,直径为 50nm 左右,其顶端为锥状,多个纳米棒几乎平行的交叉生长在一起形成棒束.图 3(c)是较长纳米棒束的图像,可观察到六面柱状纳米棒顶端逐渐变细,其顶端的放大图示于图 3(d).从图 3(d)中可明显地看到,直径逐渐变细的纳米棒顶端呈现尖锐的锥状.

图 4 是工艺 2 样品(片子)的 SEM 图像.由图 4(a)可见,ZnO 呈突起的片状,Zn 片表面腐蚀严重,在反应釜的 ZnO 残片可以证明 Zn 与 H_2O 发生了反应.图 4(b),(c)给出了 ZnO 薄膜表面的形貌.在图 4(b)中,薄膜表面凹凸不平,ZnO 颗粒大小不一,且形貌各异.在图 4(c)中,薄膜表面较平整的区域,出现了 ZnO 纳米棒阵列,但纳米棒的疏密程度不同,纳米棒的生长方向也略有不同.

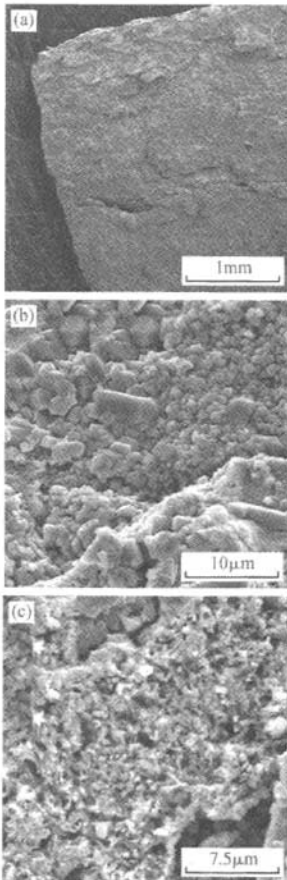


图 4 ZnO 样品的 SEM 图像(工艺 2,片子)

Fig. 4 SEM images of ZnO sample (Procedure 2, wafer)

图 5 是在 JSM 6700F 场发射扫描电镜下观察到的工艺 2 样品(碎片)的形貌图.图 5(a)示出了碎片的整体形貌,呈不规则状,在亮度均匀的区域观测

到了图 5(b),(c),(d)所示的图像.在图 5(b)中,可观察到,ZnO 晶须阵列生长在磨抛好的 Zn 片表面,晶须直径在 100~300nm 左右,六方棒状晶须的顶端为缩小的平面,平面的下部显露了锥面.大多数棒状晶须垂直于 Zn 片表面整齐地排列成平面,但仍有少数晶须稍偏离垂直方向生长.图 5(c),(d)是在光滑的 Zn 片表面生长的 ZnO 纳米棒阵列薄膜形

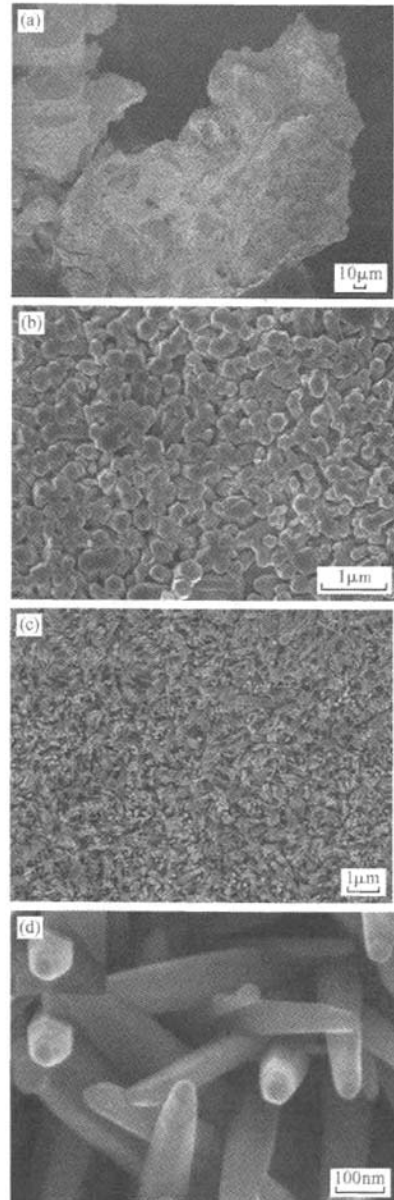


图 5 ZnO 样品的 SEM 图像(工艺 2,碎片)

Fig. 5 SEM images of ZnO sample (Procedure 2, fragments)

貌. 在图 5(c) 中可观察到, ZnO 纳米棒密集杂乱地生长在 Zn 片表面. 图 5(d) 是图 5(c) 的局部放大图像, 从图中可以看出, 纳米棒的直径在 40~80nm 左右, 纳米棒呈六面柱状, 顶端为锥状.

图 6 是由工艺 1 制备的花状、菜花状 ZnO 中“花瓣”的高分辨率透射电镜图. 图示面间距为 0.52nm, 表明 ZnO 纳米棒生长方向为 [0001], 纳米棒的轴向生长方向与极轴 c 轴一致. 图 6 中左下角的选区电子衍射花样表明, ZnO 为完整的单晶体. 进一步的电镜分析也表明, 另两样品的轴向生长方向也为 c 轴. 这一晶体结构信息有助于下文分析其生长过程.

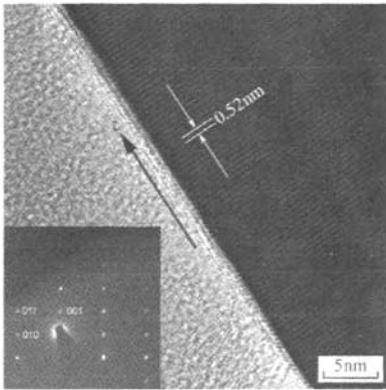
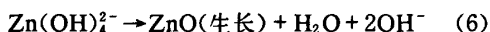
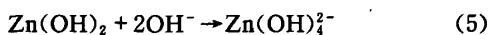
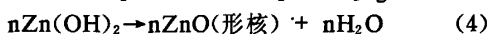
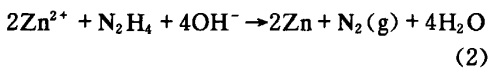
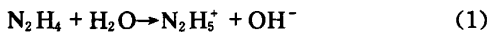


图 6 ZnO 纳米棒 HR-TEM 像(插图选区电子衍射像)

Fig. 6 HR-TEM images of ZnO nanorods (inset: the corresponding SAED pattern)

3.2 生长过程分析

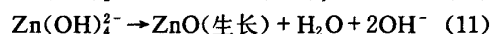
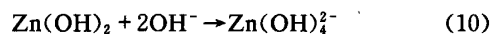
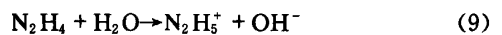
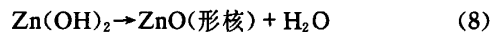
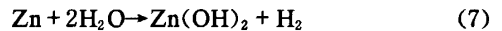
比较图 2(工艺 1)和图 3(工艺 3)的样品形貌图, 可以发现它们具有明显的差别, 我们认为这是由于它们的生长机制不同造成的. 在文献[9, 10]中用负离子配位多面体生长基元理论模型详细讨论了 ZnO 晶体的生长过程及反应条件对 ZnO 形貌的影响. 对于工艺 1 制备的 ZnO 纳米棒, 其生长过程可由下列反应说明:



其中 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 被认为是生长基元. 但是在工艺 3 中, 由于 CTAB 为阳离子表面活性剂, 其在水溶液中以离子形式存在, 十六烷基三甲基铵阳离子 (CTA^+) 与生长基元的负极面通过静电作用形成离

子对^[11]. 离子对的一端为长链烷基, 另一端为生长基元的正极面. 生长基元以这种形式的离子对存在, 使生长基元的正极面与 ZnO 晶体的负极面因偶极作用使负极面的生长速率明显增大. 根据负离子配位多面体生长基元模型, 正极面因晶体内部结构特点决定了其生长速率很大. 因此在实验条件下, 正极面与负极面均因生长速率大而消失, 使晶须体呈两端尖锥状. 另外, 在 ZnO 形核时, 由于表面活性剂降低了气泡的表面自由能, 使 Zn 游离在溶液中, 并且 CTAB 还可以吸附在游离的 Zn 颗粒表面, 这使得 Zn 颗粒的团聚显著减弱, 导致了较为分散的晶核出现, 所以得到了较少团聚的束状晶体. 此外, CTAB 在新生的 ZnO 表面成膜, 也起着阻碍晶体团聚的作用.

在工艺 2 中, 我们使用金属 Zn 片探索制备了 ZnO 纳米棒. 其生长基元的形成和晶体的生长可能是通过如下反应进行的:



新生的独立晶核吸附在 Zn 片的表面, 因此可以独立生长成单个的 ZnO 纳米棒. 相对于工艺 1, 3 而言, 工艺 2 中由于没有 Zn 颗粒的出现, 因此没有团聚的 ZnO 晶核出现, 所以也就不会出现团聚的纳米棒——花状和束状结构. 这一实验结果同时说明我们在工艺 1, 3 中所讨论的生长过程是合理的.

对于工艺 2 值得注意的是, Zn 表面的状态不同, ZnO 的形貌也不同. 在表面平整处容易出现表面较平整的形貌单一的 ZnO 阵列薄膜. 这可能与 Zn 表面的自由能有关. 在表面平整处, Zn 参与反应的速率及 ZnO 的形核和生长大致情况是相同的, 因此容易出现平整的形貌单一的 ZnO 阵列薄膜. 而在表面粗糙处, 特别是在凸起和凹陷处, 具有比平面高的自由能, 该处 Zn 参与反应的速率与其他位置处相比, 具有较快的反应速率. 另外, 在粗糙表面上 ZnO 形核点是不均匀的, 所以在粗糙表面 ZnO 形貌各异且大小不一.

在工艺 2, 降低 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度、缩短保温时间的实验中, 未观察到被剥掉掉的 ZnO 薄膜. 表明通过控制 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度、保温时间可以控制 ZnO 薄膜的形貌. 这为进一步探索和优化阵列薄膜制备工艺提供了重要线索.

3.3 发致发光谱

图 7 给出了所制 ZnO 样品室温下在 Hitachi F-4500 发致发光谱仪上测试的发致发光谱. 采用

150W 的氙灯为光源, 激发光和放射光的狭缝宽度均为 10nm, 激发波长在 300nm. 由图 7 可见, ZnO 样品的光致发光有三个主要的特征: 峰位在 388.4~410nm 附近的很强的紫光发射带, 位于 450~490nm 附近的较弱的蓝光发射带, 位于 524nm 附近的较弱的绿光发射带. 紫光发射是由激子辐射复合产生的^[12,13], 而在蓝绿可见发光的机制上还没有统一的认识, 通常认为是与 O 空位、Zn 空位有关^[12~14].

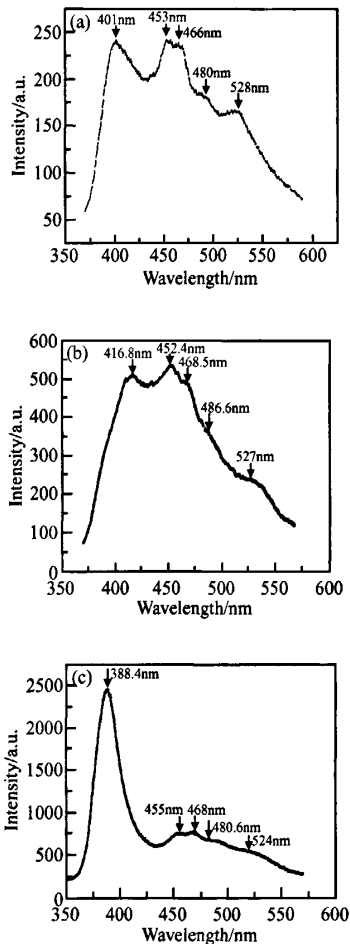


图 7 ZnO 样品的室温致发光光谱 (a) 工艺 1; (b) 工艺 2; (c) 工艺 3

Fig. 7 Room-temperature PL spectra of the as-synthesized ZnO samples (a) Procedure 1; (b) Procedure 2; (c) Procedure 3

比较光致发光谱中紫外近带边发射峰和深能级蓝绿色发光峰的强度是判断 ZnO 薄膜质量的一种常用方法. 如果制备的 ZnO 质量不高, 激子的寿命将由于杂质和缺陷的散射作用而减小, 在室温下的光致发光中自由激子的发光将减弱, 而这时样品的

光致发光谱将以深能级的发光为主. 如果制备的 ZnO 质量高, 在室温下的光致发光将主要以自由激子发光为主, 深能级的发光较弱. 由图 7(c) 可见, ZnO 的紫外发射峰很强而蓝绿光发射峰很弱, 这表明所制备的 ZnO 薄膜是高质量的.

4 结论

本文以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Zn, CTAB 和 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等为原料, 采用水热法和改进的水热法, 在 180°C 恒温不同时间, 成功地制备了花状、菜花状、束状的 ZnO 纳米棒及纳米棒阵列薄膜. 分析认为: (1) 花状、菜花状、束状团聚的特征, 是由 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的还原性造成的, 因为其导致体系中 Zn 颗粒出现并发生团聚. (2) 阳离子表面活性剂 CTAB 改变了 Zn 颗粒的团聚性能和生长基元的存在形式, 使制备的样品具有束状特征. (3) 缩短反应时间和 Zn 片平整的表面状态有利于制备出高质量的 ZnO 阵列薄膜. 致发光谱测试结果表明, 所制 ZnO 样品具有强的紫光发射峰和不同强度的蓝绿光发射峰.

参考文献

- [1] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, 2001, 292(5523): 1897
- [2] Johnson J C, Yan H Q, Schaller R D, et al. Single nanowire lasers. *J Phys Chem B*, 2001, 105(46): 11387
- [3] Sun Xiaochen, Zhang Hongzhou, Xu Jun, et al. Shape controllable synthesis of ZnO nanorod arrays via vapor phase growth. *Solid State Commun*, 2004, 129(12): 803
- [4] Hung Chihhsien, Whang Whatzong. Low-temperature solution approach toward highly aligned ZnO nanotip arrays. *J Cryst Growth*, 2004, 268(1/2): 242
- [5] Wang Y C, Leu I C, Hon M H. Preparation and characterization of nanosized ZnO arrays by electrophoretic deposition. *J Cryst Growth*, 2002, 237~239(1~4): 564
- [6] Gao Puxian, Wang Zhonglin. Self-assembled nanowire-nanoribbon junction arrays of ZnO. *J Phys Chem B*, 2002, 106(49): 12653
- [7] Zhang Hui, Ma Xiangyang, Xu Jin, et al. Arrays of ZnO nanowires fabricated by a simple chemical solution route. *Nanotechnology*, 2003, 14(4): 423
- [8] Park W I, Yi G C. Electroluminescence in n-ZnO nanorod arrays vertically grown on p-GaN. *Advanced Materials*, 2004, 16(1): 87
- [9] Liu Changyou, Li Huanyong, Jie Wanqi. Synthesis of cauliflower-like ZnO through hydrothermal methods. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(11): 1753 (in Chinese) [刘长友, 李焕勇, 介万奇. 水热法制备菜花状氧化锌. *功能材料*, 2005, 36(11): 1753]
- [10] Liu Changyou, Li Huanyong, Jie Wanqi. Synthesis of flower-like and cauliflower-like ZnO through hydrothermal methods. *Journal of Xi'an Institute of Technology*, 2005, 24(2): 144

- [11] Sun X M, Chen X, Deng Z X, et al. A CTAB-assisted hydrothermal orientation growth of ZnO nanorods. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 78(1): 99
- [12] Dai L, Chen X L, Wang W J, et al. Growth and luminescence characterization of large-scale zinc oxide nanowires. *J Phys Condens Matter*, 2003, 15(13): 2221
- [13] Wu J J, Liu S C. Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition. *Advanced Materials*, 2002, 14(3): 215
- [14] Fu Zhuxi, Lin Bixia, Liao Guihong, et al. The effect of Zn buffer layer on growth and luminescence of ZnO films deposited on Si substrates. *J Cryst Growth*, 1998, 193(3): 316

Synthesis of ZnO Nanorods and Nanorod Arrays Through Hydrothermal Methods*

Liu Changyou[†], Li Huanyong, and Jie Wanqi

(College of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The ZnO nanorod clusters and arrays respectively have been prepared via simple hydrothermal method and CTAB-assisted hydrothermal method at 180°C by using zinc salts, metal zinc, hydrazine hydrate ($N_2H_4 \cdot H_2O$) and so on. The microstructures of the as-synthesized samples have been studied by means of X-ray diffraction, scanning electron microscope, field-emission scanning electron microscope and high-resolution transmission electron microscopes. The mean sizes of as-grown nanorods, which possess hexagonal structure, are about 40~80nm in diameter. The formation of ZnO nanorod clusters or arrays and the importance of $N_2H_4 \cdot H_2O$ are discussed with growth unit model of anion coordination polyhedra. Room-temperature photoluminescence spectra of as-grown samples show a strong UV emission, as well as various intensity blue-green emissions.

Key words: zinc oxide; hydrothermal method; nanorods; nanorod arrays; morphology and structure

PACC: 7280E; 8120

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0316-06

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50336040)

[†] Corresponding author. Email: cyliugj2005@mail.nwpu.edu.cn

Received 15 December 2006