

晶种面织构对溶液化学法生长 ZnO 纳米棒的影响

赵娟 靳正国* 刘晓新

(先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室, 天津大学材料学院, 天津 300072)

摘要: 采用化学沉积法, 在 ZnO 晶种面上研究了纳米棒于 70 °C 过饱和硝酸锌/氢氧化钠溶液中的定向生长。通过 sol-gel 法在玻璃基底上引入了 ZnO 的晶种面, 通过热处理温度、冷却方式和拉膜速度改变其织构, 重点考察其对 ZnO 纳米棒生长形态的影响。采用 XRD 和 SEM 分析了不同晶种面以及相应棒晶的生长形态。结果表明, 随热处理温度的提高, 晶种长大, 相应的棒晶直径从 25 nm 增加到 50 nm, 1.5 h 的生长棒长达约 800 nm。300~400 °C 热处理、急冷或低的拉膜速度条件下制备的晶种面具有更高的晶体取向和较少的表面缺陷。从而导致生长面高的成核密度, 使得 ZnO 纳米棒能够在垂直于基底的方向上择优生长。

关键词: ZnO 纳米棒; 晶种面; 溶液化学法; 晶体生长

中图分类号: O641

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)11-1643-06

Influence of Texture of Seed Surface on Growth of ZnO Nanorods by Solution Chemical Method

ZHAO Juan JIN Zheng-Guo* LIU Xiao-Xin

(Key Laboratory for Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract: ZnO nanorods on ZnO-coated seed surfaces were fabricated by chemical deposition method using supersaturated $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{NaOH}$ at 70 °C. ZnO seed surfaces were coated on glass substrates by a sol-gel process, and their texture was dominated by heating temperatures, cooling styles and drawing speeds of coating. The effects of the seed surface on the morphology of resultant nanorods were primarily studied. The orientation and morphology of both the seed surface and corresponding nanorods were analyzed by using XRD and SEM. It is proved that when the seed size increases from 15 nm to 50 nm with temperature, the average diameter of resultant nanorods increase from 25 nm to 50 nm, with a length of 800 nm after 1.5 h. The seed surface prepared by heating at 300~400 °C, fast cooling or drawing at lower speed has better orientation and few surface defects, which leads to higher density of nuclei on the seed surface and thus the preferred crystal growth of ZnO rods perpendicular onto substrates.

Key words: ZnO nanorod; seed surface; solution chemical method; crystal growth

0 引言

纳米 ZnO 是宽禁带、高结合能的 II-VI 族半导体材料, 具有优异的光电性能, 广泛应用于表面消声器^[1]、光子晶体^[2]、发光二极管^[3]、光电探测器^[4]、光电二极管^[5]、变阻器^[6]、传感器^[7]等技术领域。近来, 染料

敏化太阳能电池^[8-10]等新型光伏器件进一步开拓了 ZnO 在该领域中应用的潜力。为了有效提高纳米晶太阳能电池的光电转换效率, 一个重要的途径是在导电基底上构建一种空间取向和长径比优化的半导体纳米棒单晶阵列电极以提高光生电子-空穴的分离效率, 大大减少其复合, 使电子具有极好的输运特

收稿日期: 2005-04-02。收修改稿日期: 2005-07-13。

天津市重点基础研究项目(No.33802311)资助。

*通讯联系人。E-mail: zhgj@tju.edu.cn。

第一作者: 赵娟, 女, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米晶体光伏电池。

性^[11]。迄今为止,已有多种技术在特定基底上成功制备高度取向的 ZnO 纳米棒,例如分子束外延、射频溅射、磁控溅射^[12]、化学气相沉积^[13]、喷雾热解^[14]和脉冲激光沉积^[15]等。但是上述方法有些要求高温高压等严格的制备条件。最近,低成本且低温制备 ZnO 纳米棒的方法如阳极电沉积^[16]、热分解^[17]、配位法等化学法^[18]已相继报道,该类方法可通过调节一些溶液参数改变棒晶生长形态,其中由 Vayssieres^[17,19,20]提出的水热合成法不需任何模板、表面活性剂或是外加场强即可制出取向性好的纳米棒。

ZnO 在 [001] 方向明显的择优取向生长是与其存在 C_{6h} 对称的 ($\bar{1}00$) 非极性面, ($00\bar{1}$) 极性氧基面和 OH 配体的锌四面体 (001) 极性顶面的结构特征^[19]密切相关。其中低对称性的非极性面 ($\bar{1}00$) 表面能低,而两个 [001] 方向的极性面处于高能亚稳态,从而强化了晶体的择优取向生长。Vayssieres^[17,19,20]论述了水溶液环境中 ZnO 纳米棒在基底上的成核与生长,认为控制极性生长面的界面张力是控制晶体生长形状与取向的关键。实际上,多种因素影响界面张力,例如外延面的晶体取向和缺陷等。本文用 sol-gel 法在玻璃基底上引入 ZnO 晶种面,使用 NaOH/Zn(NO₃)₂ 的水溶液,在晶种面上外延沉积了 ZnO 纳米棒,探讨了晶种面的晶体取向和表面缺陷对 ZnO 棒晶成核与生长形态的影响。晶种面生长 ZnO 棒的研究多以铵盐作为复合反应剂^[21],而本工作采用 NaOH 做反应剂,不仅简化了反应体系,而且比使用铵盐的 pH 弱酸性环境,强碱性的溶液更有利于 ZnO 棒晶的生长。

1 实验部分

图 1 为晶种面的制备流程图。首先将适量乙酸锌 ($0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 在室温下溶解于二乙醇胺 ($0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中,将所得溶液在 60°C 下搅拌 30 min 以获得均一透亮的溶液。在室温下将洁净的载玻片垂直浸入溶液并以 $1.2 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, $3.5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, $7.0 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率 (WS) 提拉 3 或 6 次。将提拉好的基底在电炉中 $100\sim 500^\circ\text{C}$ 下热处理 10 min 并以两种方式冷却:一是试样在电炉中自然冷却 (缓冷);另一是将试样从高温炉中取出在空气中冷却 (急冷)。使用前,用去离子水清洗涂层基底,然后将其悬浮于 70°C 下加热搅拌的 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Zn(NO₃)₂ / $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 的水溶液中 1.5 h。制得的薄膜用去离子水清洗并在室温下于空气中晾干。

使用 RIGAKU2500 X 射线衍射仪 (辐射源为 Cu K α , $\lambda=15.4056 \text{ nm}$, 高压 40 kV, 电流 150 mA) 对 ZnO 晶种和纳米棒进行了 XRD 分析;晶种面和纳米棒的表面形貌和断面用 JEOL JSM6700 高分辨场发射扫描电镜 (工作电压为 10 kV) 进行了观察。

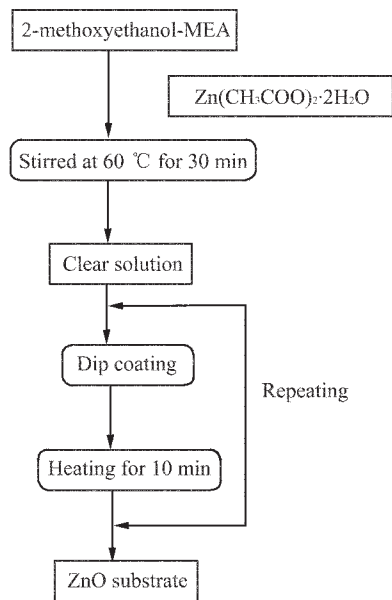


图 1 晶种面的制备流程图

Fig.1 Flow chart showing the procedure for preparation of seed surfaces

2 结果与讨论

2.1 不同热处理温度下晶种面对纳米棒形态的影响

图 2 是 ZnO 晶种面和生长的纳米棒随热处理温度变化的 XRD 衍射图,其中热处理温度是 $100\sim 500^\circ\text{C}$,拉膜速度是 $3.5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$,涂层为拉膜-热处理-急冷循环重复 3 次制得。从 (a) 图中可看出凸起的背景是由玻璃基底引起。热处理温度在 300°C 以下无衍射峰,表明此时晶粒为无定形。热处理温度为 300°C 时基底显现出 (002) 面峰,且峰高按温度 $500^\circ\text{C} < 300^\circ\text{C} < 400^\circ\text{C}$ 的顺序变强, 400°C 时晶种面有最大程度的择优取向。(b) 图显示了生长的纳米棒在 300°C 以下 (002) 面峰强随热处理温度的升高而变大,说明晶体取向随热处理温度的升高而变强,而 300°C 以上其峰强随热处理温度的升高而降低,故 300°C 下的热处理给予棒晶的最佳择优生长。

醋酸锌的热分解温度为 240°C ^[22],由醋酸锌和二乙醇胺溶液制得的 ZnO 在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ ^[23] 开始结晶,因此 300°C 以下 ZnO 尚未结晶完全。 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 范

围,晶种面沿(002)极性面的取向程度随温度的升高而增加,这可从两个方面加以解释:在给定温度下,聚集态体系应趋于自由能降低,体现为棒的择优取向;而完成择优取向要通过离子的迁移、重排,这一过程的动力由提高温度来实现,以达到能量最低态。而当热处理温度过高时(500 °C),晶粒长大,破坏了单向的晶体生长,导致 c 轴取向程度降低(如图 2(b)所示)。

图 3 为 ZnO 晶种和生长的纳米棒随热处理温度变化的 SEM 照片,其工艺条件与图 2 的样品制备条件相同。从(a)图中看出 100 °C 下热处理的晶种面

较光滑,200 °C 热处理出现了浅的像沟壑的缺陷,300 °C 以上表面又呈现光滑。同时晶粒逐渐清晰且尺寸增大,其在 300 °C、400 °C、500 °C 下的平均直径分别约为 15 nm、25 nm、50 nm。从图 3(b)、(c)可看出 100 °C 时,生长的纳米棒晶丛生;200 °C 时,棒倒伏;300~400 °C 时,棒垂直于基底站立;500 °C 时,棒再次倾斜。形态的不同可以这样解释:热处理温度为 100 °C,晶种面为非晶态,溶剂的排除处于初期,获得的是光滑的表面,导致基底的成核密度低。表现为在小的区域上多晶孪生成核,生长的纳米棒呈丛状。热处理温度为 200 °C,晶种面的取向程度增加,但是

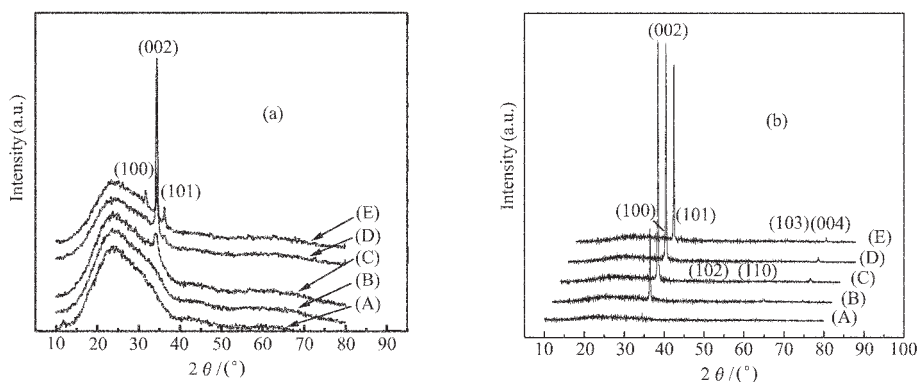


图 2 不同热处理温度下 ZnO 外延面(a)和生长的纳米棒(b)的 XRD 图(横坐标偏移量为 2°)

Fig.2 XRD patterns of ZnO seed surface(a) and ZnO nanorods(b) (The seed surface was prepared by repeating the dip coating-heat treatment-fast cooling process 3 times. The heating temperatures are 100 °C (A), 200 °C (B), 300 °C (C), 400 °C (D), 500 °C (E), and WS is $3.5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Offset= 2°)

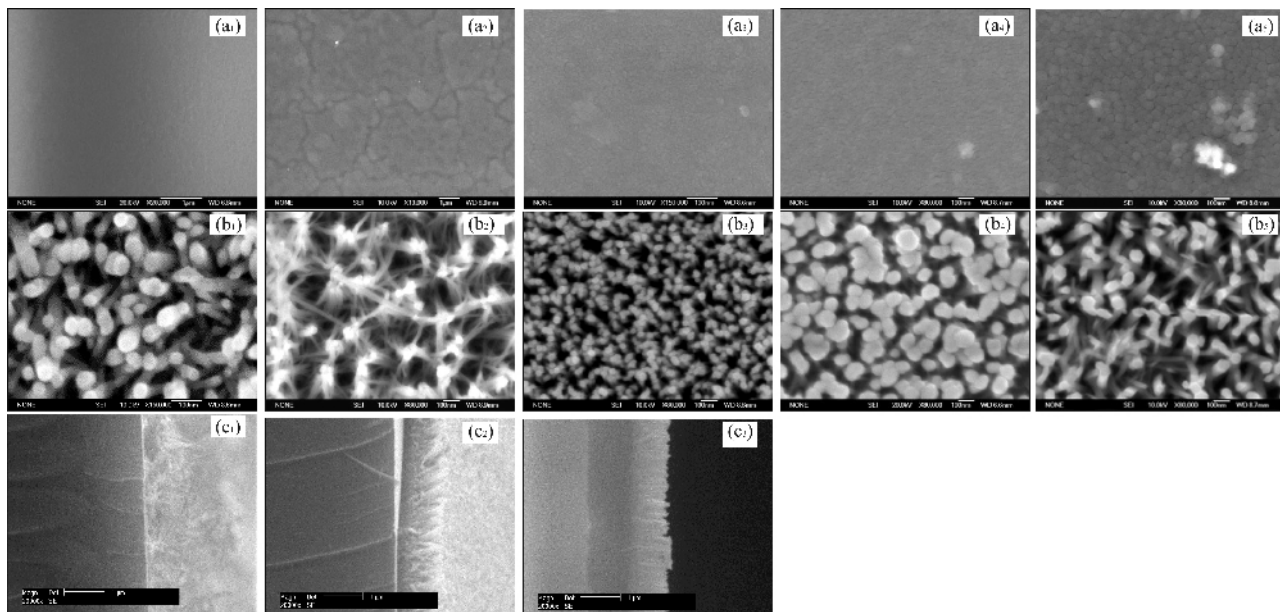


图 3 不同热处理温度下 ZnO 晶种面(a)和生长的纳米棒(b)的 SEM 照片

Fig.3 SEM photographs of ZnO seed surfaces(a) and ZnO nanorods (b,c) (The seed surface was prepared by repeating the dip coating-heat treatment-fast cooling process 3 times. WS is $3.5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, and annealing temperatures are 100 °C (a₁), 200 °C (a₂), 300 °C (a₃), 400 °C (a₄), 500 °C (a₅). The cross sections of (b₁)~(b₃) are (c₁)~(c₃).

溶剂的挥发分解显著,产生裂纹状的缺陷。使得成核密度并未提高,生成的棒相互倒伏。热处理温度在 300 ℃ 以上,基底上的颗粒结晶、重排和取向,并使表面裂纹状缺陷愈合。此时晶种面晶粒的择优取向和缺陷的降低明显提高了成核密度,促进晶体沿取向轴的生长,产生了垂直于基底的致密纳米棒阵列。热处理温度为 500 ℃,晶种面上晶粒的长大导致取向程度降低,使得成核密度再次减少,棒的生长倾斜。同时从图 3(b), (c) 可看出纳米棒的直径在 100~500 ℃ 下分别约为 30 nm, 25 nm, 25 nm, 25 nm 和 50 nm, 棒长为 800 nm。对照晶种的晶粒尺寸,棒晶的直径有相应增大的变化趋势。

2.2 不同冷却方式下晶种面对纳米棒形态的影响

图 4 是 ZnO 晶种面和生长的纳米棒在不同冷却方式下的 XRD 衍射图。晶种面热处理温度是 300 ℃, 拉膜速度是 $3.5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, 涂层为拉膜-热处理-冷却循环重复 3 和 6 次制得。从图 4 可以看出, 无论是 3 次还是 6 次, 急冷的晶种面上 (002) 面的相对峰强比缓冷的要大。基于外延面晶粒取向特征的连续性, 生长的纳米棒与晶种面有同样的取向变化趋势。图 5 是 ZnO 晶种面和生长的纳米棒在不同冷却方式下的 SEM 照片, 其工艺条件与图 4 的样品制备条件相同。从图 5 看出, 急冷制得的晶种面上的微晶分布均匀, 缺陷少, 相应制得的棒晶密度高, 垂

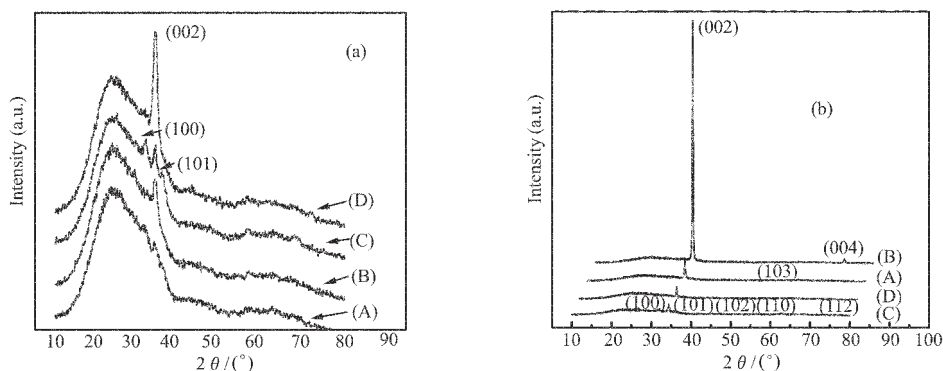


图 4 不同冷却方式下 ZnO 晶种面(a)和生长的纳米棒(b)的 XRD 图(横坐标偏移量为 2°)

Fig.4 XRD patterns of ZnO seed surface (a) and ZnO nanorods (b) (The seed surface was prepared by the dip coating ($WS=3.5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$)- heat treatment(300 ℃)-cooling process. (A)-repeating the process 3 times with slow cooling, (B)-repeating the process 3 times with fast cooling, (C)-repeating the process 6 times with slow cooling, (D)-repeating the process 6 times with fast cooling. Offset=2°)

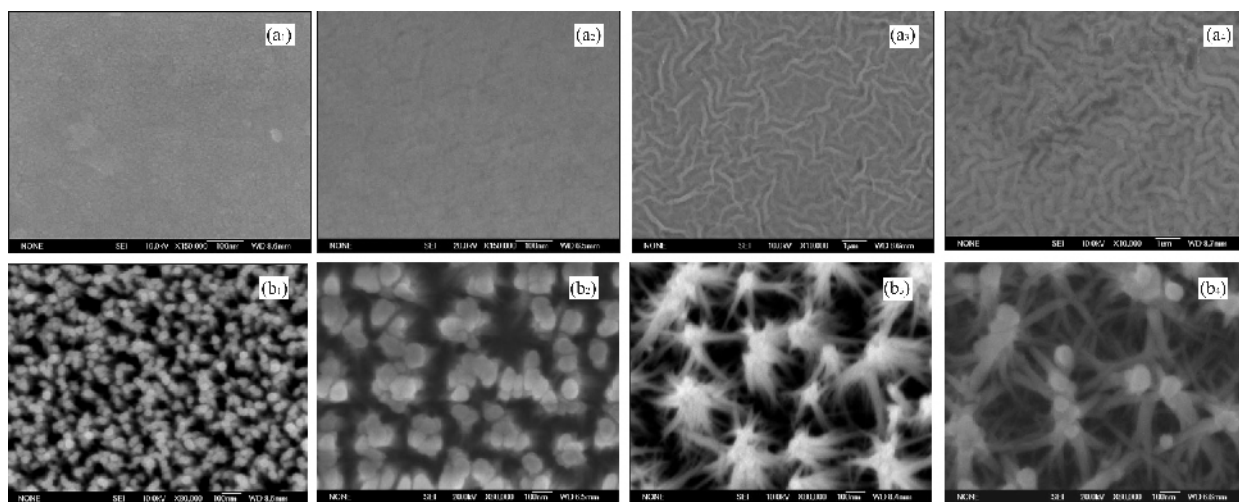


图 5 不同冷却方式下 ZnO 外延面(a)和生长的纳米棒(b)的 SEM 照片

Fig.5 SEM photographs of ZnO seed surface (a) and ZnO nanorods (b) (The seed surface was prepared by the dip coating ($WS=3.5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$)- heat treatment(300 ℃)-cooling process. (a₁)-repeating the process 3 times with fast cooling, (a₂)-repeating the process 6 times with fast cooling, (a₃)-repeating the process 3 times with slow cooling, (a₄)-repeating the process 6 times with slow cooling.)

直于基底站立;而缓冷制得的晶种面上形成条纹状弯曲畴晶,相应制得的棒晶有不同程度的弯曲倾斜。上述结果表明,急冷方式下,晶种面能够保持 300 ℃ 下高的[001]取向和低的表面缺陷(如上述图 3(a₃)所示),导致较高的成核密度,使得 ZnO 棒在生长时簇拥垂直站立。而缓冷时,在高[001]取向的限制下,晶种面上的离子有足够的时间沿非极性面二维聚合,导致了条纹状畴晶的产生(图 5(a))。条纹畴晶的形成应与高度取向纳晶的表面能降低相关,这一过程部分地破坏了其沿(002)面的择优取向和晶种面的均匀一致性,导致成核密度较低,使得棒晶的生长呈相互倾斜的形态。

2.3 不同拉膜速度下晶种面对纳米棒形态的影响

图 6 示出 ZnO 晶种面和棒晶的 XRD 衍射图。晶种面的制备条件分别为 1.2 cm·min⁻¹ 拉膜速度下 5 次,3.5 cm·min⁻¹ 下 3 次,7.0 cm·min⁻¹ 下 2 次,热处理温度为 300 ℃,急冷。次数的改变是为维持相近

的晶种面厚度。由图可以看出,晶种面的(002)峰强随拉膜速度的降低而增大。这是因为拉膜速度低,每次成膜薄,生成的晶种面更致密,缺陷少,导致晶种面择优取向得到改善(图 6),成核密度和棒晶阵列生长的均一性得到提高。

3 结 论

在 Zn(NO₃)₂/NaOH 溶液体系下,ZnO 晶种面的织构对纳米棒的生长具有明显的影响。纳米棒生长形态主要依赖于由晶种面取向和表面缺陷所制约的成核密度。热处理温度在 300 ℃ 以下,晶种面尚未结晶完全,取向差,表面缺陷多,成核密度低,纳米棒呈倒伏状;在 300~400 ℃,晶种面取向度高,表面缺陷少,导致成核密度高,棒生长直立;在 500 ℃ 以上,晶粒长大,使取向和成核密度再次降低,纳米棒相互倾斜。同时,晶种尺寸随热处理温度的提高变大,相应生长的棒径从 25 nm 增加到 50 nm。急冷方式有助于晶种面保持高温下的高取向态,而低拉膜速度使得晶种面均一致密,二者均导致在晶种面上高的成核密度,使得 ZnO 纳米棒在簇拥的状态下,于垂直基底的方向上一维生长。

参考文献:

- [1] Emanettoglu N W, Gorla C, Lio Y, et al. *Mater. Sci. Semi-con. Process*, **1999**,**2**:247~252
- [2] Chen Y, Bagnall D, Yao T. *Mater. Sci. Eng. B.*, **2000**,**75**:190~198
- [3] Saito N, Haneda H, Sekiguchi T, et al. *Adv. Mater.*, **2002**, **14**:418~420
- [4] Liang S, Sheng H, Liu Y, et al. *J. Cryst. Growth*, **2001**,**225**:110~113
- [5] Lee J Y, Choi Y S, Kim J H, et al. *Thin Solid Films*, **2002**, **403**:553~557
- [6] Lin Y, Zhang Z, Tang Z, et al. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **1999**,**9**:205~209
- [7] Golego N, Studenikin S A, Cocivera M. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**:1592~1594
- [8] Tennakone K, Kumara G R R A, Kottegoda I R M, et al. *Chem. Commun.*, **1999**:15~17
- [9] Rensmo H, Keis K, Lindstrom H, et al. *J. Phys. Chem.*, **1997**,**101**(14):2598~2601
- [10] Keis K, Vayssieres L, Lindquist S-E, et al. *Nanostruct. Mater.*, **1999**,**12**(1~4):487~490
- [11] BeeMann N, Vayssieres L, Lindquist S-E, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**:2456~2461

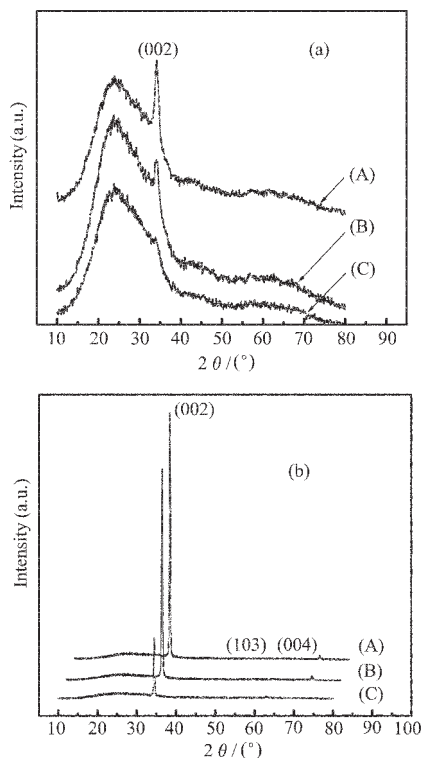


图 6 不同拉膜速度下 ZnO 晶种面(a)和生长的纳米棒(b)的 XRD 图(横坐标偏移量为 2°)

Fig.6 XRD patterns of ZnO seed surface(a) and ZnO nanorods(b) (The seed surface was prepared by repeating the dip-coating at WS of 1.2 cm·min⁻¹ (A), 3.5 cm·min⁻¹ (B) and 7.0 cm·min⁻¹ (C) 5, 3, 2 times, respectively. The heat-treatment is at 300 ℃ and in fast cooling style. Offset=2°)

- [12]Izaki M, Ohmi T. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**:L53~L55
- [13]Haga K, Katahira F, Watanabe H. *Thin Solid Films*, **1999**,
343~344:145~147
- [14]Ambia M G, Islam M N, Hakim M O. *J. Mater. Sci.*, **1994**,
29:6575~6580
- [15]Choi J H, Tabata T, Kawai T. *J. Cryst. Growth*, **2001**,**226**:
493~500
- [16]Izaki M, Ohmi T. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**,**68**:2439
- [17]Vayssieres L. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**:464~466
- [18]Yamabi S, Imai H. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**:3773~3778
- [19]Vayssieres L, Keis K, Lindquist S-E, et al. *Chem. Mater.*,
2001,**13**:4395~4398
- [20]Vayssieres L, Keis K, Lindquist S-E, et al. *J. Phys. Chem. B.*, **2001**,**105**:3350~3352
- [21]Feng X J, Feng L, Jin M H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,
126:62~63
- [22]Liu T Q, Skurai O, Mizutani N, et al. *J. Mater. Sci.*, **1986**,
21:3698~3702
- [23]Ohyama M, Kozuka H, Yoko T, et al. *J. Ceram. Soc. Jpn.*,
1996,**104**:296~300