

文章编号: 1000-5013(2011)04-0405-04

# 铝片衬底上氧化锌纳米结构的水热合成

林煜, 姜琦斐

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

**摘要:** 以氯化锌溶液和氨水为原料, 采用水热合成方法, 在铝片衬底上制备出多种氧化锌纳米结构. X 射线衍射和扫描电镜分析结果表明: 铝衬底上的氧化锌为纤锌矿结构, 所得氧化锌结构包括六边形片状结构叠合而成的花形、棒状、管状结构等. 随着反应时间的增加, 产物中会同时出现大量棒状及管状氧化锌; pH 值对氧化锌纳米结构的尺寸、形貌有较大的影响.

**关键词:** 水热合成法; 氧化锌; 纳米结构; 铝片

**中图分类号:** O 614. 24<sup>+</sup> 1. 62; TB 383

**文献标志码:** A

氧化锌(ZnO)是一种重要的半导体材料, 具有禁带宽度(室温下的禁带宽度为 3. 37 eV)和高的激子束缚能(60 meV)<sup>[1]</sup>. 随着氧化锌尺寸的减小, 纳米结构氧化锌表现出比体材料氧化锌更多优异的性能, 可广泛用于光电器件及染料敏化太阳能电池等领域<sup>[2-6]</sup>. 众所周知, 氧化锌的组成结构、尺寸大小和形貌特征等因素对其性质具有决定性的作用, 实现氧化锌的应用不仅需要充分发挥其本征性质, 还可以通过尺寸和形貌控制对其性质进行调控. 因此, 氧化锌纳米材料形貌控制一直是该材料研究领域的热点. 迄今为止, 人们已采用水热合成法、化学气相反应法、电化学沉积法等制备出棒状、片状、塔状、花形、管状等各种形貌的氧化锌<sup>[7-13]</sup>. 其中, 水热法由于设备简单、产物结晶度好、形貌多样、纯度较高, 因而倍受青睐. 在染料敏化太阳能电池等实际应用中, 氧化锌常需要附着在某种衬底如氧化铟锡(ITO)导电玻璃上, 而各种衬底对其上所形成的氧化锌纳米结构的影响的研究报道却较少<sup>[14-16]</sup>. 本文采用水热法在铝片衬底上合成氧化锌纳米结构, 并对所得样品的形貌和结构进行表征.

## 1 实验部分

### 1.1 氧化锌纳米结构的水热合成

高纯铝(Al)片(纯度为 99. 999%, 质量分数)作为衬底, 先后在丙酮和去离子水中超声清洗, 烘箱中烘干备用. 配置 0. 1 mol · L<sup>-1</sup> 氯化锌(ZnCl<sub>2</sub>)溶液, 取 25 mL 置于高压釜的内胆中, 并逐滴向溶液中滴加浓度为 25% 的氨水, 调节 pH 值为 8~12. 将铝片衬底放入溶液中, 密封后放入 95 °C 烘箱中 3~12 h. 反应结束后, 将衬底取出, 并用去离子水冲洗衬底表面后, 于空气中干燥.

### 1.2 样品的表征

衬底表面的氧化锌纳米结构采用 S-3500N 型扫描电子显微镜(日本日立公司)进行形貌观察, 采用 D8-Advance 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克 AXS 公司)测定晶体结构.

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化锌纳米结构的 XRD 与 SEM 分析

利用 X 射线衍射仪检测可知, 在不同反应时间(*t*)和不同 pH 值条件下, 氧化锌纳米结构的 X 射线

收稿日期: 2010-11-08

通信作者: 林煜(1968-), 男, 副研究员, 主要从事纳米材料及染料敏化太阳能电池的研究. E-mail: linyuyrr@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2009J01251)

衍射(XRD)图谱基本相同. 在 pH 值为 10,反应时间为 6 h 时,Al 片衬底上氧化锌纳米结构的 XRD 图谱,如图 1 所示. 从图 1 可发现,带 \* 号的 2 个峰分别对应于纯铝的(111),(200)衍射峰,其他衍射峰则与标准六方相氧化锌的峰相吻合,没有其他杂质峰出现. 这说明样品为纯的纤锌矿结构氧化锌.

在 pH 值为 10,反应时间为 6 h 时,样品的扫描电子显微镜(SEM)照片如图 2 所示. 从图 2 可发现,在铝片衬底上得到的是大量呈六边形片状的氧化锌结构. 每个片垂直于衬底,厚度约 200~500 nm,宽度超过 1 000 nm,大量片状结构叠合成花朵状.

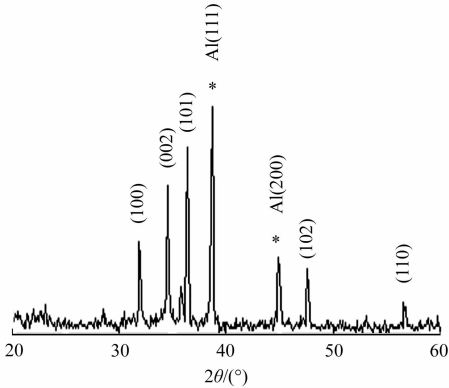


图 1 氧化锌纳米结构的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of ZnO nanostructure

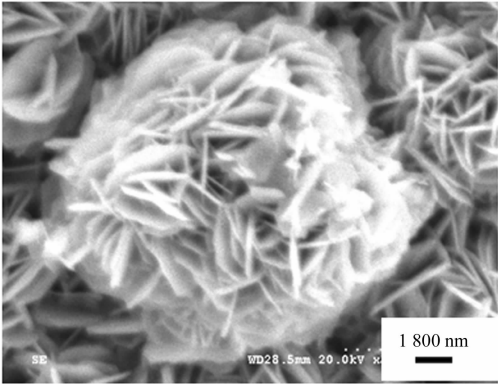


图 2 氧化锌纳米结构的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photograph of ZnO nanostructure

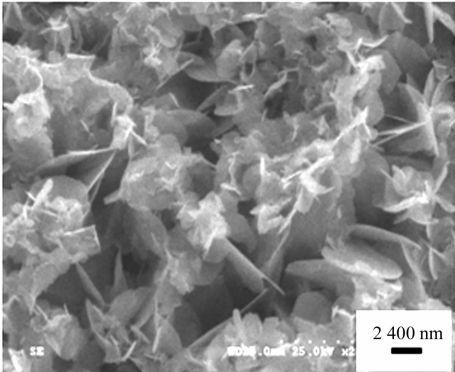
由于氧化锌晶体在 *c* 轴方向有极性,*c* 轴方向的生长速度较快,因此,在水热合成条件下一般易得到棒状的氧化锌纳米结构. 与采用 ITO 导电玻璃或载玻片为衬底时经常得到的氧化锌纳米棒状结构相比<sup>[17-18]</sup>,可以发现 Al 衬底的选择对氧化锌纳米结构的形貌有较大的影响. 这可能是由于铝是两性金属,在碱性条件下会与反应溶液发生反应,使铝衬底表面微观形貌发生变化,从而影响了氧化锌的成核与生长. 也有文献<sup>[15,19]</sup>认为可能:Al 进入到氧化锌的晶格内部,使氧化锌晶体各晶面的能量差异发生改变,导致片状结构的出现. 但其形成机理尚需进一步的研究.

2.2 反应条件对氧化锌纳米结构形貌的影响

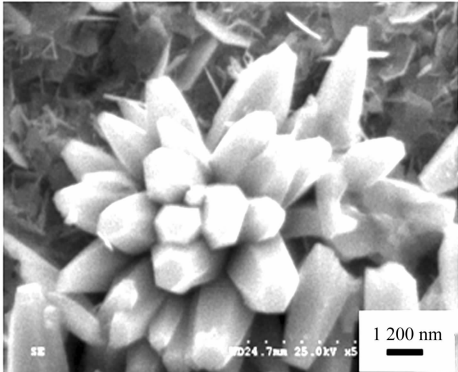
2.2.1 反应时间 在 pH 值为 10 条件下,考察反应时间对氧化锌纳米结构形貌的影响,其扫描电子显微镜(SEM)图如图 3 所示. 与图 2 相比可发现,当反应时间为 3 h 时,在铝片衬底上长出的氧化锌也呈片状结构,但片层厚度相对较薄,且有许多尚未生长完全.

当反应时间延长到 9 h 时,除了有片状结构的氧化锌外,还有大量的六方柱状聚集而成的花状结构. 这由于(001)面是氧化锌各个晶面中 Ehrlich-Schwoebel 势垒最高的晶面,容易俘获沉积原子,所以成核后的氧化锌沿(001)面生长,同时体系产生大量的自由能使体系不稳定. 为了减少表面的自由能,纳米棒将在底部结合,逐渐形成花状结构<sup>[20]</sup>.

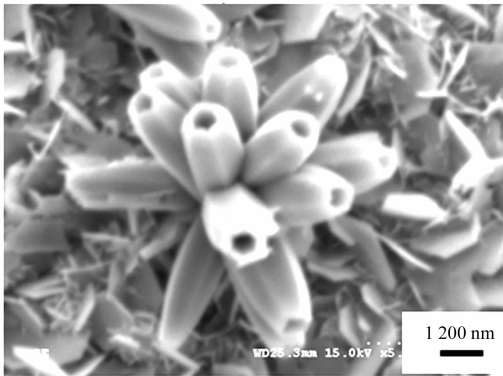
当反应时间为 12 h 时,有许多六方柱状的氧化锌棒变成管状结构. 这可能是由于六方纤锌矿氧化锌晶体的(001)晶面是高表面能的极性面,易吸引氢氧根离子发生腐蚀,从而导致纳米管的出现.



(a) *t* = 3 h



(b) *t* = 9 h



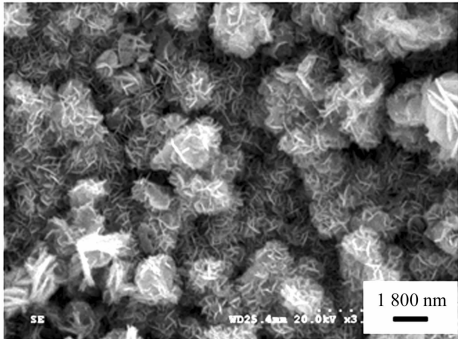
(c)  $t=12\text{ h}$

图 3 不同反应时间所得氧化锌纳米结构的 SEM 照片

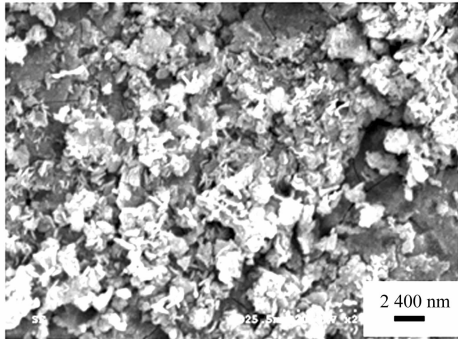
Fig. 3 SEM photographs of ZnO nanostructures prepared from different reaction time

2.2.2 pH 值 在反应时间为 6 h 时,考察 pH 值对氧化锌纳米结构形貌的影响,其扫描电子显微镜 (SEM)图如图 4 所示.从图 4 可知,当 pH 值为 8 时,所生成的氧化锌形貌为由许多薄片聚集成的球状.

与图 2 相比,所形成的氧化锌片状的厚度减薄、宽度变小.这是由于当 pH 值较小时,成核速度较快,而生长速度较慢而引起的.当 pH 值为 12 时,形成的氧化锌聚集成泥状.这是由于 pH 值过大,使得氧化锌的生成速度太快,导致一层氧化锌膜直接沉积在衬底上的缘故.



(a) pH=8



(b) pH=12

图 4 不同 pH 值所得氧化锌纳米结构的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of ZnO nanostructures prepared with different pH value

### 3 结论

采用水热合成方法,通过有效控制反应时间及 pH 值,在铝片衬底上制备的多种氧化锌纳米结构.通过 X 射线衍射和扫描电镜分析,可以得到以下几个结论.

- (1) 铝衬底上的氧化锌为纤锌矿结构,所得氧化锌结构包括六边形片状结构叠合而成的花形、棒状、管状结构等.
- (2) 当 pH 值为 10 时,所得氧化锌为大量六边形片状结构叠合而成的花形结构;随着反应时间的增加,产物中会同时出现大量棒状及管状氧化锌.
- (3) pH 值的大小对氧化锌纳米结构的尺寸、形貌有较大的影响.

#### 参考文献:

[1] ANTHONT S P,LEE J I,KIM J K. Tuning optical band gap of vertically aligned ZnO nanowire arrays grown by homoepitaxial electrodeposition[J]. Appl Phys Lett,2007,90(10):103-107.

[2] TAKANEZAWA K,HIROTA K,WEI Qing-shuo,et al. Efficient charge collection with ZnO nanorod array in hybrid photovoltaic devices[J]. J Phys Chem: C,2007,111(19):7218-7223.

[3] WANG Geng,CHEN Da,ZHANG Hao,et al. Tunable photocurrent spectrum in well-oriented zinc oxide nanorod

arrays with enhanced photocatalytic activity[J]. J Phys Chem: C, 2008, 112(24):8850-8855.

[4] ARNOLD M S, AVOURIS P, PAN Zheng-wei, et al. Field-effect transistors based on single semiconducting oxide nanobelts[J]. J Phys Chem: B, 2003, 107(3):659-663.

[5] HUANG M H, MAO S, FEICK H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers[J]. Science, 2001, 292(5523):1897-1899.

[6] PRADHAN B, BATABYAL S K, PAL A. Vertically aligned ZnO nanowire arrays in Rose Bengal-based dye-sensitized solar cells[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2007, 91(9):769-773.

[7] 冯怡, 袁忠勇. ZnO 纳米结构制备及其器件研究[J]. 中国科技论文在线, 2009, 4(3):157-169.

[8] 孔祥荣, 刘琳, 邱晨, 等. 氧化锌纳米棒的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(3):105-108.

[9] HU J Q, BANDO Y. Growth and optical properties of single-crystal tubular ZnO whiskers[J]. Appl Phys Lett, 2003, 82(9):1401-1403.

[10] WANG Zhou, QIAN Xue-feng, YIN Jie, et al. Large-scale fabrication of tower-like, flower-like, and tube-like ZnO arrays by a simple chemical solution route[J]. Langmuir, 2004, 20(8):3441-3448.

[11] YU Qing-jiang, FU Wu-you, YU Cui-ling, et al. Fabrication and optical properties of large-scale ZnO nanotube bundles via a simple solution route[J]. J Phys Chem: C, 2007, 111(47):17521-17526.

[12] BAI Wei, YU Ke, ZHANG Qiu-xiang, et al. Large-scale synthesis of ZnO flower-like and brush pen-like nanostructures by a hydrothermal decomposition route[J]. Mater Lett, 2007, 61(16):3469-3472.

[13] XU Feng, LU Yi-nong, XIE Yan, et al. Controllable morphology evolution of electrodeposited ZnO nano/micro-scale structures in aqueous solution[J]. Mater and Design, 2009, 30(5):1704-1711.

[14] LIU Jin-ping, HUANG Xin-tang, LI Yuan-yan, et al. Vertically aligned 1D ZnO nanostructures on bulk alloy substrates: Direct solution synthesis, photoluminescence, and field emission[J]. J Phys Chem: C, 2007, 111(13):4990-4997.

[15] CHENG Ji-peng, ZHANG Xiao-bin, LUO Zhi-qiang. Oriented growth of ZnO nanostructures on Si and Al substrates[J]. Surf & Coatings Tech, 2008, 202(19):4681-4686.

[16] 李必慧, 唐一文, 张新, 等. 水热法制备氧化锌阵列及其形貌控制[J]. 无机材料学报, 2007, 22(3):403-406.

[17] 余可, 靳正国, 刘晓新, 等. 氨水溶液制备 ZnO 纳米晶阵列的研究[J]. 无机化学学报, 2006, 22(11):2065-2069.

[18] POLSONGKRAM D, CHAMNINOK P, PUKIRD S, et al. Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method[J]. Physica: B, 2008, 403(19/20):3713-3717.

[19] CHEN Jiang-tao, WANG Jun, ZHUO Ren-fu, et al. The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process[J]. Appl Surf Sci, 2009, 255(7):3959-3964.

[20] 曹志峰, 段好伟, 徐宝龙, 等. ZnO 花状微结构合成研究[J]. 材料导报, 2007, 21(9):130-131.

# Hydrothermal Prepared of ZnO Nanostructures on Al Substrates

LIN Yu, JIANG Qi-fei

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

**Abstract:** By using zinc chloride and ammonia as precursors, a hydrothermal process has been adopted to prepare ZnO nanostructures on Al substrates. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) results indicate that ZnO nanostructures grown on Al substrate crystallize in a wurtzite structure, and ZnO flower-like structures consisted of hexagonal nanosheets, rod-like structures, tube-like structures are obtained. As the increase of the reaction time, a great deal of rod-like and tube-like ZnO are obtained. The sizes and morphologies of the resulting ZnO nanostructures are influenced obviously by pH.

**Keywords:** hydrothermal process; ZnO; nanostructures; Al substrate

(责任编辑: 黄晓楠      英文审校: 熊兴泉)