自催化生长氧化锌纳米柱阵列

袁志好 段月琴 吴扬 别利剑 范守善

(天津理工大学材料学院纳米材料与技术研究中心, 天津 300191; 清华大学清华-富士康纳米科技研究中心, 北京 100084)

E-mail: zhyuan@tsinghua.edu.cn

摘要 报道一种基于有序多孔氧化铝模板纳米掩膜法制备的金属铁和锌纳米点阵列作为催化剂阵列, 通过气相催化生长方法在硅基体上生长氧化锌纳米柱. 初步的研究显示, 该方法制备的氧化锌纳米柱尺寸均一, 取向一致, 呈现高度有序的阵列分布, 纳米柱的直径匹配于所应用的多孔氧化铝掩模板的孔径.

关键词 氧化锌纳米柱 纳米掩膜 自催化 阳极氧化铝

半导体纳米材料(如量子点、量子线和超晶格)因具有许多奇异的光、电、气敏和催化等特性而引起了人们的广泛兴趣^[1-4], 氧化锌是一种重要的宽带隙化合物半导体(3.2 eV), 其纳米尺度的材料在蓝绿光发光二极管和激光器以及化学传感器、压电、光催化和光电转换等领域具有重要的应用价值^[5-8].

纳米材料的性质与其结构、尺寸和聚集状态密切相关, 要研究纳米材料的各种特性, 首先必须制备出尺寸均一、结构可控、高度分散的纳米材料; 要构筑性能优越的纳米器件, 通常还要求在适当的基体上定向集成纳米结构单元, 实现纳米材料的有序生长. 然而, 如何使材料的制备过程具有可控性, 如何有效集成低维纳米材料, 仍是当前材料制备领域难度很大、极富挑战性的课题.

在氧化锌纳米材料的制备研究方面, 人们已发展多种方法(如化学气相沉积、物理气相沉积、气-液-固反应和溶液法等)制备它们的纳米颗粒、纳米线和纳米棒^[6-10]. 然而这些方法制备的氧化锌纳米材料通常是相互缠绕或团聚、随机取向、有较宽的尺寸分布, 所表现出的性质实质上是一个统计平均的性质. 最近有关ZnO纳米材料的控制合成及其阵列体系的组装研究方面已取得重要进展. Zhang等^[11]基于有序多孔氧化铝模板合成方法制备出了有序分布的多晶ZnO纳米线, Jiang等^[12]采用两步溶液反应的方法获得具有超疏水/超亲水开关效应的定向排列的ZnO纳米棒, 而Yang等^[13]利用气-液-固(VLS)生长机制成功地在镀金的硅衬底上生长出了c轴取向的ZnO纳米线阵列体系, 制造出了能发射从蓝光到深紫外光的纳米激光器. 本文将报道一种能在硅基体上可控制生长ZnO纳米柱阵列体系的方法——基于模板纳米掩膜法所制备的金属纳米点作为阵列催化剂, 利用自催化反应机制定位生长ZnO纳米材料. 初步的结果表明, 该方法可在硅衬底上制

备出取向高度一致的ZnO纳米柱阵列.

1 实验

基于掩膜方法制备ZnO纳米柱阵列的过程主要分为两步: 首先采用模板纳米掩膜和电子束蒸发相结合的方法^[14]在硅衬底上沉积出金属的纳米点有序阵列, 电子束蒸发条件为: 真空度 1×10^{-3} Pa, 蒸发源为高纯锌或铁(99.99%), 蒸发时间 20 min. 掩膜的模板选用的是具有高度有序纳米孔结构的通孔氧化铝膜, 它是在 0.3 mol/L草酸溶液和 37 V电压的条件下通过两步阳极腐蚀高纯铝片而获得的^[14-16]. 然后应用所形成的金属锌和铁纳米点阵列作为阵列催化剂, 通过化学气相沉积的方法在硅衬底上生长ZnO纳米材料, 反应气体通过加热石墨和氧化锌混合粉体产生^[6], 并通过氩气载带, 氩气流量为 20 cm³/min (标准状态下), 反应温度 800~950 °C.

利用 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜对在硅片上形成的金属锌、铁和氧化锌纳米柱阵列体系进行形貌观察,并用所配备的能谱仪(Oxford-EDS7421)对样品进行组成分析.

2 结果与讨论

图 1 是两步阳极氧化腐蚀法制备的多孔氧化铝膜的扫描电子显微镜照片. 由图可见, 阳极腐蚀法可获得具有高度有序阵列孔分布的多孔氧化铝模板, 孔的形状近似六角形, 孔的尺寸高度一致. 孔的大小与腐蚀电压密切相关, 在 0.3 mol/L 草酸溶液和 37 V电压的腐蚀条件下孔径约为 50 nm, 经过在磷酸溶液的通孔处理后孔径扩展至 55~60 nm.

图 2(a)和 2(b)分别是模板纳米掩膜法制备的金属铁和锌纳米点阵列体系的场发射扫描电子显微镜照片. 由图可见, 基于有序多孔氧化铝掩膜所制备的金

图 1 阳极腐蚀法制备的多孔氧化铝模板
37 V, 0.3 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 17

图 2 基于模板纳米掩膜法制备的金属纳米点阵列
(a) 铁纳米点阵列; (b) 锌纳米点阵列

属铁和锌纳米点基本保持了原有的多孔氧化铝模板的高度有序阵列结构, 纳米点的尺寸与模板的孔径接近, 约为 50~55 nm, 比模板的孔径略小。众所周知, 一些金属纳米粒子(如 Au, Fe, Zn, Co, Ni 等)是生长(准)一维纳米材料的常用催化剂^[17,18], 因此, 上述通过模板纳米掩膜技术在硅衬底上构筑的金属铁和锌纳米点有序阵列也应具有同样的催化作用, 可作为催化剂阵列生长纳米管(线、柱)阵列体系。

图 3 和图 4 是基于金属铁和锌纳米点催化剂阵列所生长的典型的 ZnO 纳米材料场发射扫描电子显微镜照片和相应的电子能量色散谱(EDS)。由图可见, 在这两个纳米点催化剂阵列上所生长的 ZnO 均为纳米柱结构, 纳米柱的直径约为 60~70 nm, 比纳米点

的尺寸略大, 进一步比较铁和锌纳米点所生长的氧化锌纳米柱可以看出: 锌纳米点生长的氧化锌纳米柱, 大小均匀, 取向高度有序, 基本保持了锌纳米点所具有的周期性阵列结构, 相应的 EDS 分析显示锌和氧的比例基本符合氧化锌的化学组成(参见图 4(b)); 而在铁纳米点上所生长的氧化锌纳米柱其有序度明显不如前者, 部分纳米柱有分叉现象, 相应的 EDS 分析显示其组分富锌(参见图 3(b))。

图 3 在金属铁纳米点阵列上生长的氧化锌纳米柱阵列
(a) FE-SEM; (b) EDS

Yang 等^[6,13]曾报道: ZnO 和石墨的混合粉体在高温下产生的一氧化碳和 Zn 蒸气, 在适当的金属催化剂存在时, 可通过 VLS 反应生长氧化锌纳米线。在金属铁纳米点阵列上生长的氧化锌纳米柱也是基于这一反应机理, 在高温下铁和锌可以形成合金液滴, 当合金液滴中锌达到过饱和时, 锌则在固液界面上析出, 并与一氧化碳反应形成氧化锌纳米线, 由于该过程容易造成所生长的氧化锌纳米线欠氧^[7], 从而使其 EDS 谱图显示富锌。然而在锌纳米点作为阵列催化剂的情况下, 其氧化锌纳米柱的形成很可能是基于一种“自催化”机制。一方面, 阵列中锌纳米点在有氧物质的气氛下很容易转化成氧化锌纳米点, 这些氧化锌纳米点可作为种子晶粒; 另一方面, ZnO 和石墨混合粉体在高温下形成的一氧化碳和 Zn 蒸气在 Ar 气的载带下输运到沉积区, 并可在气相发生反应生成 ZnO, 气相中的 ZnO 可沉积到 ZnO 种子晶粒上, 通

图4 在金属锌纳米点阵列上生长的氧化锌纳米柱阵列
(a) FE-SEM; (b) EDS

过自催化外延生长出偏爱 c 轴取向的ZnO纳米线^[19],从而获得了垂直于基体的有序氧化锌纳米柱阵列。

值得进一步说明的是,由于作为掩膜模板的多孔氧化铝的孔径依据所选择的腐蚀电压和电解质的不同可在5~200 nm范围内可调^[20~23],而掩膜法所制备的金属锌纳米点的尺寸取决于掩模板的孔径,自催化生长的氧化锌纳米柱直径又主要依赖于金属锌纳米点的大小,这就意味着基于上述所发展的模板纳米掩膜和自催化生长相结合的方法,有望能按照人们的意愿在硅片上够筑具有可调纳米柱尺寸的氧化锌纳米材料阵列体系,这种具有可调尺寸的纳米材料阵列体系的获得不仅将为研究各种基本量子效应与尺寸之间的关系提供了便利,也为开发一些具有新颖光、电、敏感和催化特性的新型纳米器件奠定基础。

3 结论

基于有序多孔氧化铝模板纳米掩膜技术所制备的金属纳米点阵列和自催化反应机制,我们初步研究出了能有效组装氧化锌纳米材料的方法,该方法有望能在硅基上高度取向生长出具有可调尺寸的氧化锌纳米柱阵列体系,并有可能与现行半导体工艺相兼容,具有诱人的发展前景。

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/04tb0093>

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:20171027)和天津市自然科学基金(批准号:023617311)资助项目。

参 考 文 献

- 1 Routkevitch D, Tager A A, Haruyama J, et al. Nonlithographic nano-wire arrays: fabrication, physics and device application. IEEE Trans Elec Devices, 1996, 43: 1646~1657[DOI]
- 2 Hoyer P, Könenkamp R. Photoconduction in porous TiO₂ sensitized by PbS quantum dots. Appl Phys Lett, 1995, 66(3): 349~351[DOI]
- 3 Martin C R. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach. Science, 1994, 266: 1961~1966
- 4 Huang Y, Duan X F, Wei Q Q, et al. Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks. Science, 2001, 291: 630~633[DOI]
- 5 Studenikin S A, Gelego N, Cocivera M. Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution. J Appl Phys, 1998, 83(4): 2104~2111[DOI]
- 6 Huang M H, Wu Y, Feick H, et al. Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. Adv Mater, 2001, 13(2): 113~116[DOI]
- 7 Wang Y W, Zhang L D, Wang G Z, et al. Catalytic growth of semiconducting zinc oxide nanowires and their photoluminescence properties. Journal of Crystal Growth, 2002, 234: 171~175[DOI]
- 8 Kuroyanagi A. Properties of aluminum-doped ZnO thin films grown by electron beam evaporation. Jpn J Appl Phys, 1989, 28(2): 219~222[DOI]
- 9 Matsuoka M, Hoshi Y, Naoe M. Reactive synthesis of well-oriented zinc-oxide films by means of the facing targets sputtering method. J Appl Phys, 1988, 63(6): 2098~2103[DOI]
- 10 Pacholski C, Kornowski A, Weller H. Self-assembly of ZnO: from nanodots to nanorods. Angew Chem Int Ed, 2002, 41(7): 1188~1191[DOI]
- 11 Li Y, Meng G W, Zhang L D, et al. Ordered semiconductor ZnO nanowire arrays and their photoluminescence properties. Appl Phys Lett, 2000, 76(15): 2011~2013[DOI]
- 12 Feng X J, Feng L, Jin M H, et al. Reversible super-hydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films. J Am Chem Soc, 2004, 126: 62~63
- 13 Huang M H, Mao S, Feick H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. Science, 2001, 292: 1897~1899[DOI]
- 14 Masuda H, Sotoh M. Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask. Jpn J Appl Phys: Part 2, 1996, 35: L126~L129[DOI]
- 15 Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. Science, 1995, 268: 1466~1468
- 16 Yuan Z H, Huang H, Dang H Y, et al. Field emission property of highly-ordered monodispersed carbon nanotube array. Appl Phys Lett, 2001, 78: 3127~3129[DOI]
- 17 Lieber C M. One-dimensional nanostructures: chemistry, physics & applications. Solid State Comm, 1998, 107(11): 607~616[DOI]
- 18 Lee S T, Wang N, Lee C S. Semiconductor nanowires: synthesis, structure and properties. Mater Sci Eng A, 2000, 286: 16~23[DOI]
- 19 Wu J J, Liu S C. Low-temperature growth of well-Aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition. Adv Mater, 2002, 14(3): 215~218[DOI]
- 20 O'Sullivan J P, Wood G C. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminum. Proc R Soc London A, 1970, 317: 511~543
- 21 Yuan Z H, Huang H, Fan S S. Regular alumina nanopillar arrays. Adv Mater, 2002, 14: 303~306[DOI]
- 22 Masuda H, Fumio K. Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution. J Electrochem Soc, 1997, 144(5): L127~L130
- 23 Li A P, Müller F, Birner A, et al. Hexagonal pore arrays with a 50~420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. J Appl Phys, 1998, 84(11): 6023~6026[DOI]

(2004-05-24 收稿, 2004-12-01 收修稿稿)