

ZnO 微纳米结构薄膜的光响应润湿性

刘长松, 秦优陪, 李志文, 浦培中, 王 玲

(青岛理工大学 机械工程学院, 青岛 266033)

摘 要: 利用低温液相技术及氢氟酸的调控作用制备“短棒”、“球形”和“花形”等不同形貌的 ZnO 微纳米结构, 研究这些形貌特征的 ZnO 表面在真空紫外光(VUV)处理后的润湿性变化情况。结果表明, 经 VUV 光照处理后, 3 种不同形貌的 ZnO 表面润湿性均发生从高疏水(接触角 $CA > 120^\circ$)到超亲水的转变($CA \sim 0^\circ$), 其变化速度均经历了一个先快后慢的过程。用十八烷基三甲氧基硅烷对 ZnO 表面进行改性, 使 ZnO 表面覆盖一层自组装单分子膜, 则其疏水性有所增强($CA > 140^\circ$); 此时再经 VUV 光照后, ZnO 表面从高疏水到超亲水的转变进程显著变缓。对各种不同微纳米结构 ZnO 表面进行光润湿性研究, 将有助于实现 ZnO 基质润湿性梯度表面。

关键词: ZnO; 薄膜; 润湿性; 微纳米结构; 自组装单分子膜; 光响应

中图分类号: TN 304.2; O 647.11 文献标识码: A

Photoresponsive wettability of ZnO micro-nanostructure films

LIU Chang-song, QIN You-pei, LI Zhi-wen, PU Pei-zhong, WANG Ling

(School of Mechanical Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China)

Abstract: Several ZnO micro-nano structures with different morphologies, such as rods, spheres and flowers, were prepared by means of low temperature liquid method tailored by hydrofluoric acid. Their vacuum-ultraviolet (VUV) photoresponsive wettabilities were focused. With VUV illumination time aging, the wettabilities of all ZnO micro-nanostructures change from high-hydrophobic (contact angle (CA) $> 120^\circ$) to superhydrophilic ($CA \sim 0^\circ$), and all of the water contact angles change with an uneven velocity: fast firstly, and then slowly. If the surfaces of ZnO micro-nanostructures are modified by *n*-octadecyltrimethoxysilane (ODS), i. e. the surfaces are coated by a self-assembly monolayer, their water contact angles increase ($CA > 140^\circ$). Also, it takes more time to transmit from high-hydrophobic to superhydrophilic for ZnO surfaces under VUV illumination after they are modified by ODS. All of the results can be helpful to realize ZnO-based wettability-gradient surfaces.

Key words: ZnO; thin film; wettability; micro-nanostructure; self-assembly monolayer; photoresponsive

ZnO作为一种重要的宽禁带半导体材料, 已成为近10年来纳米材料领域的一个持续研究热点。人们不仅利用各种技术制备了多种不同形貌的ZnO微纳米结构, 如纳米线(棒)、纳米管、纳米带、微米花球等^[1-4], 而且这些纳米ZnO的光/电性能也是人们关注的一个焦点^[5-7]。最近, 关于ZnO润湿性方面的研究也开始受到关注。国内外学者利用各种技术和方法, 如热解喷

涂法、化学气相沉积、电化学沉积、溶液浸入模板法、气相传输沉积等技术^[8-13]制备了具有超疏水特征的ZnO微/纳米结构薄膜; 经过紫外光(UV)照射后, 这些薄膜表面实现了从疏水到亲水的转变。

利用表面张力可驱动和控制微流体。早在1992年WHITESIDES等^[14]利用扩散控制气相沉积硅烷化试剂的方法, 制备了润湿性梯度变化的表面, 并且观察

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50702029); 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目(教外司留[2006]331号); 山东省教育厅科技计划重大资助项目(J05D08)

收稿日期: 2007-12-03; 修订日期: 2008-03-31

通讯作者: 刘长松, 副教授, 博士; 电话: 0532-85072810; E-mail: csl@qtech.edu.cn; cs_259@hotmail.com

到了表面张力驱动的液滴自发移动。基于光响应产生润湿性转变, ICHIMURA等^[15]获得了引人注目的成果。他们利用一种含有偶氮苯的光敏化合物(CRA-CM)的光控润湿性行为, 将CRA-CM作为微流体流动的支持面, 利用光照强度梯度实现了表面自由能梯度, 从而引导液滴沿着一定方向运动。既然ZnO表面也具有光响应润湿性可变的特性, 因此有望在ZnO基质表面上实现润湿性梯度, 从而实现驱动和控制微流体。

在有关ZnO光控润湿性的研究中, 研究者们大多采用普通紫外光, 由于真空紫外光(VUV)具有更强的能量, 因此与ZnO表面的作用会更强。本文作者采用真空紫外光, 同时利用自组装单分子膜对ZnO表面进行改性, 研究不同ZnO微纳米结构的VUV光响应润湿性, 为ZnO基质润湿性梯度表面做基础性的实验准备。

1 实验

1.1 ZnO 微纳米结构的制备

采用Si(111)作为ZnO沉积的基底。在沉积前, 首先对Si基底进行功能化处理: 将清洗干净的Si片和盛有十八烷基三甲氧基硅烷(结构式: $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_{18}\text{H}_{37}$, 缩写为ODS)的小瓶同时放在一个大的聚四氟乙烯杯中, 然后将这个聚四氟乙烯杯密闭, 放在150℃恒温箱中保温30 min, 完成Si基底的功能化过程^[3]。

采用等摩尔分数的硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)和六次甲基四胺($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)溶液作为制备ZnO微纳米结构的反应剂, 采用氢氟酸溶液作为添加剂。将上述溶液混和、充分搅拌后, 将上述功能化处理的Si片放到存有该混和溶液的密闭容器中, 在95℃恒温箱中保温数小时。最后, 将覆盖ZnO微纳米结构的Si片取出, 用二次去离子水彻底清洗, 用高纯氮气吹干, 以备表面改性和/或表征。

1.2 ZnO 微纳米结构表面的可控润湿性

对上述制备的ZnO微纳米结构进行表面改性, 本研究中采取了两种工艺: 1) VUV光照处理, 把样品放在波长为172 nm的真空紫外光(VUV)下实施光照处理不同时间, 样品室中的真空度为10 Pa, 样品与光源之间的距离为25 mm, 光照强度为10 mW/cm²; 2) ODS处理, 按照Si基底功能化处理的类似工艺(见1.1节, 但此时保温时间为180 min), 使ZnO薄膜样品表面覆盖一层自组装单分子膜ODS, 然后再按照第一种工艺对其进行VUV光照处理。

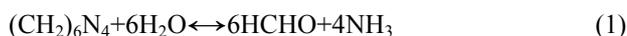
1.3 ZnO 微纳米结构的表征

用扫描电镜(SEM, Hitachi 3500N)对所得样品进行形貌观察, 用接触角测定仪(芬兰KSV公司CAM101)对所得样品进行接触角测量, 以对其润湿性进行表征。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 微纳米结构表面的润湿性

硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)和六次甲基四胺($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)溶液混合, 会发生如下反应:



在没有任何添加剂加入的情况下, 上述反应溶液会生成棒状ZnO(见图1(a))。但当反应溶液中加入HF

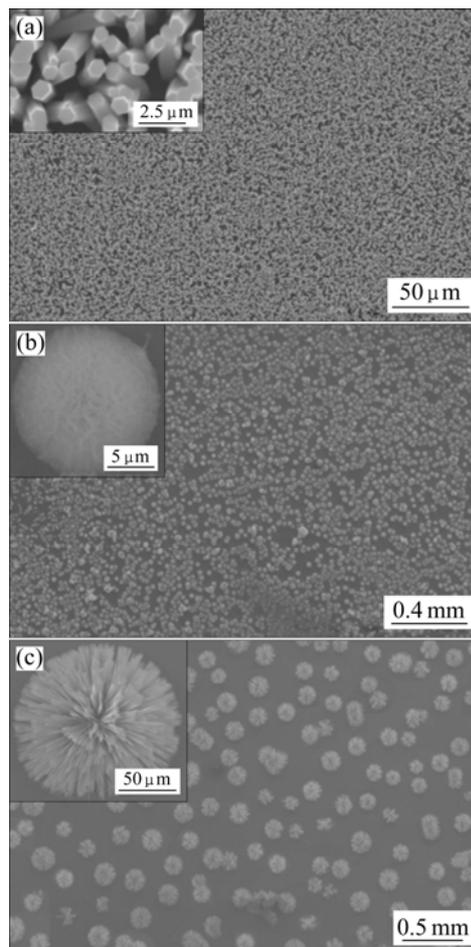


图1 几种ZnO的不同形貌结构

Fig.1 Several microstructures of ZnO: (a) Rods; (b) Spheres; (c) Radiate-like flowers. Insert: Magnification of their corresponding micro-nanostructures

后, ZnO的形貌会发生改变。如图1所示, 当HF加入量分别为600和1 000 μL 时, ZnO的形貌分别由短棒变为球形和放射状的花形结构。这些不同形貌的ZnO显示了不同的润湿性, 它们的水接触角分别为 121° 、 135° 和 142° 。ZnO不同的晶面具有不同的表面自由能, 因而会产生不同的润湿行为, 例如自由能最低的(001)面, 它产生的润湿接触角为 95° 左右^[16]。本研究中ZnO微纳米结构的接触角均达到高疏水性($> 120^\circ$) 这显然与此时ZnO具有的微纳米结构有关。由图1(b)和(c)中的插图可以看出, ZnO微米级“球”中含有纳米级的薄片状亚结构, ZnO微米级“花”中含有纳米级的线状亚结构。这种具有二级尺度的阶层结构, 会显著提高材料表面的接触角^[17]。

2.2 ODS 处理后 ZnO 微纳米结构表面的润湿性

当把这 3 种形貌的ZnO分别进行ODS处理后(样品标记为ODS_ZnO), 它们相应的接触角均有不同程度的增大, 分别从 121° 、 135° 、 142° 增大到 144° 、 154° 、 158° 如图 2 所示。ODS是一种终端功能基团为 $-\text{CH}_3$ 、厚度仅为 1.9 nm的自组装单分子膜, 当把ODS覆盖在清洁的、光滑的Si表面上时, ODS的接触角为 107° 左右^[18]。但在本研究中当把ODS覆盖在ZnO微纳米结构上时, ODS的接触角却至少为 144° , 这说明ZnO微纳米结构具有的粗糙、阶层特征, 可以显著增强表面的疏水性。尤其球形和花形结构跟短棒结构相比, 具有明显的阶层结构, 从而使球形和花形ODS_ZnO表面显示了超疏水特征。

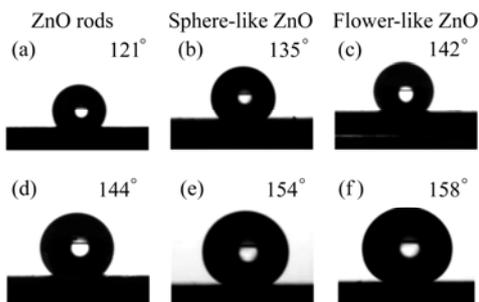


图 2 ODS 处理前后, 不同形貌结构 ZnO 表面上水滴的光学照片

Fig.2 Optical graphs of water drop on different micro-nanostructural ZnO films: (a), (b), (c) Before ODS treatment; (d), (e), (f) After ODS treatment

2.3 VUV 光响应润湿性

ZnO 样品(未经 ODS 处理)实施 VUV 光照处理不同时间后的润湿性变化情况如图 3 中的虚曲线所示。

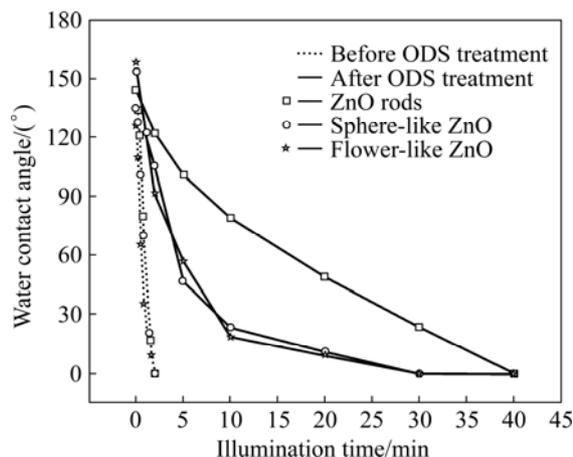


图 3 ZnO 微纳米结构表面接触角随 VUV 光照时间的变化
Fig.3 Changes of water contact angle of ZnO micro-nanostructural surface under VUV illumination with different light intensities

由图可以看出, 3 种形貌结构的ZnO在VUV作用 2 min 后, 其润湿性均从高疏水性(接触角 $CA > 120^\circ$)变为超亲水性($CA \sim 0^\circ$)。ZnO之所以具有光响应润湿可变特性, 这与它自身的半导体特性有关。ZnO表面在VUV光照射下会产生电子-空穴对, 一些空穴能够与晶格中的氧发生反应而在表面产生氧空位。尽管水与氧都会吸附这些氧空位, 但从动力学上讲, 这些氧空位更容易被水中的 $-\text{OH}$ 吸附^[9], 因此ZnO表面在VUV光照下会逐渐显示亲水性。

图 3 所示为ODS处理后的ZnO表面再实施VUV光照后润湿性的变化(见图中的实曲线)。可以看出, 当 ZnO表面覆盖有ODS后, VUV光照下ZnO表面从疏水到亲水的变化进程明显变缓。ODS覆盖在ZnO表面, 会直接阻碍了VUV与ZnO表面之间的作用, 从而延缓 ZnO表面的光响应速度。但是从图 4 可以看出, 光滑 Si基底上的ODS在VUV作用下在 1 min内即变为超亲水。显然, 覆盖在ZnO表面上的ODS的直接阻碍作用使其润湿性变化速度明显变缓的作用是非常有限的。导致这个进程明显变缓的主要原因可能在于: ODS作为一种硅烷, 在VUV作用下 $\text{C}-\text{H}$ 键会不断被裂解; $\text{C}-\text{H}$ 键被裂解后会生成 H_2O 和 CO_2 , 由此在ZnO表面造成了一个微环境气氛, 从而影响VUV与ZnO表面之间的作用; 而ZnO微纳米结构的二级尺度特征, 又强化了 this 效应。

从图 3 还可以看出, 在疏水变为亲水的过程中, 3 种形貌的 ZnO 均显示了一个先快后慢的变化趋势。在前 10 min, 接触角迅速变小; 而在 10 min 后, 接触角

- [4] 刘长松, 王玲, 李志文, 许桢, 黄继华. 氢氟酸对微纳米 ZnO的形貌及其润湿性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(10): 1690-1694.
LIU Chang-song, WANG Ling, LI Zhi-wen, XU Zhen, HUANG Ji-hua. Hydrofluoric acid-controlled morphology and wettability of ZnO micro-nano structures[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2007, 17(10): 1690-1694.
- [5] HUANG M H, MAO S, FEICK H, YAN H, WU Y, KIND H, WEBER E, RUSSO R, YANG P. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers[J]. Science, 2001, 292: 1897-1899.
- [6] WANG Z L, SONG J H. Piezoelectric Nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays[J]. Science, 2006, 312: 242-246.
- [7] WANG Z L, Piezoelectric nanostructures: from growth phenomena to electric nanogenerators[J]. MRS Bulletin, 2007, 32(2): 109-116.
- [8] 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 216-221.
JIANG Lei, FENG Lin. Biomimetic intelligent nanostructural interface materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 216-221.
- [9] SUN R D, NAKAJIMA A, FUJISHIMA A, WATANABE T, HASHIMOTO K. Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and TiO₂ thin films[J]. J Phys Chem B, 2001, 105: 1984-1990.
- [10] LIU H, FENG L, ZHAI J, JIANG L, ZHU D B. Reversible wettability of a chemical vapor deposition prepared ZnO films between superhydrophobicity and superhydrophilicity[J]. Langmuir, 2004, 20: 5659-5661.
- [11] LI M, ZHAI J, LIU H, SONG Y L, JIANG L, ZHU D B. Electrochemical deposition of conductive superhydrophobic zinc oxide thin films[J]. J Phys Chem B, 2003, 107: 9954-9957.
- [12] LI Y, CAI W P, DUAN G T, CAO B Q, SUN F Q, LU F. Superhydrophobicity of 2D ZnO ordered pore arrays formed by solution-dipping template method[J]. J Colloid and Interface Science, 2005, 287: 634-639.
- [13] MENG X Q, ZHAO D X, ZHANG Y, SHEN D Z, LU Y M, DONG L, XIAO Z Y, LIU Y C, FAN X W. Wettability conversion on ZnO nanowire arrays surface modified by oxygen plasma treatment and annealing[J]. Chemical Physics Letters, 2005, 413: 450-453.
- [14] CHAUDHURY M K, WHITESIDES G M. How to make water run uphill[J]. Science, 1992, 256: 1539-1541.
- [15] ICHIMURA K, OH S K, NAKAGAWA M. Light-driven motion of liquids on a photoresponsive surface[J]. Science, 2000, 288: 1624-1626.
- [16] YIN S, SATO T. Mild solution synthesis of zinc oxide films with superhydrophobicity and superhydrophilicity[J]. J Mater Chem, 2005, 15: 4584-4587.
- [17] 郑黎俊, 乌学东, 楼增, 吴旦. 表面微细结构制备超疏水表面[J]. 科学通报, 2004, 49(17): 1691-1699.
ZHENG Li-jun, WU Xue-dong, LOU Zeng, WU Dan. Fabrication of superhydrophobic surfaces using superfine microstructures[J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(17): 1691-1699.
- [18] SUGIMURA H, HOZUMI A, KAMEYAMA T, TAKAI O. Organosilane self-assembled monolayers formed at the vapor/solid interface[J]. Surface and Interface Analysis, 2002, 34: 550-554.

(编辑 何学锋)